

Modelado de la transferencia de masa y reacciones
en biorreactores anaerobios tubulares para la
conversión de almidón no alimentario en bioetanol

Tesis que presenta
Guillermo Benítez-Olivares

Para obtener el grado
Maestro en Ciencias (Energía y Medio Ambiente)



Universidad Autónoma Metropolitana

Unidad Iztapalapa

División de Ciencias Básicas e Ingeniería

Casa abierta al tiempo

Posgrado en Energía y Medio Ambiente

MODELADO DE LA TRANSFERENCIA DE MASA Y
REACCIONES EN BIORREACTORES ANAEROBIOS
TUBULARES PARA LA CONVERSIÓN DE ALMIDÓN NO
ALIMENTARIO EN BIOETANOL

TESIS

Que para obtener el grado de

MAESTRO EN CIENCIAS
(ENERGÍA Y MEDIO AMBIENTE)

PRESENTA:

I.E. Guillermo Benítez-Olivares

Codirector:

Dr. Francisco José Valdés-Parada

Codirector:

Dr. Jesús Gerardo Saucedo-Castañeda

Vo. Bo.
F. Valdés
23/Mar/2015

Vo. Bo.
J. Saucedo
Gerardo Saucedo
23/Marzo/2015

México D.F., 23 de marzo de 2015



Universidad Autónoma Metropolitana

Unidad Iztapalapa

División de Ciencias Básicas e Ingeniería

Posgrado en Energía y Medio Ambiente

**MODELADO DE LA TRANSFERENCIA DE MASA Y
REACCIONES EN BIORREACTORES ANAEROBIOS
TUBULARES PARA LA CONVERSIÓN DE ALMIDÓN NO
ALIMENTARIO EN BIOETANOL**

TESIS

Que para obtener el grado de

**MAESTRO EN CIENCIAS
(ENERGÍA Y MEDIO AMBIENTE)**

PRESENTA:

I.E. Guillermo Benítez-Olivares

Codirector:

Dr. Francisco José Valdés-Parada

Codirector:

Dr. Jesús Gerardo Saucedo-Castañeda

México D.F., 28 de mayo 2015

*La voluntad, es lo que mueve a conquistar
los sueños del corazón.*

Tlazohcamati Tajtli, tlazohcamati Nantli.

Agradecimientos

La Maestría en Ciencias (Energía y Medio Ambiente) de la Universidad Autónoma Metropolitana Unidad Iztapalapa, pertenece al Padrón Nacional de Posgrados de Calidad del CONACyT y cuenta con apoyo del mismo Consejo con el convenio 003893; por lo que agradece la beca recibida, a través del convenio No. (CVU/Becario): 500995/303577 para el desarrollo de esta tesis.

Agradecimientos personales

*A*gradezco a todo y a todos los que de alguna manera compartieron su camino con el mío durante la realización de este proyecto.

- A Alma que siempre me ha dado su apoyo incondicional creyendo en mí y por la fuerza que motiva en mí.
- A mis padres porque apoyan con el corazón en el camino que he elegido.
- Al Dr. Francisco por su guía, su entusiasmo y su apoyo durante todo este tiempo.
- Al Dr. Gerardo por su conocimiento y por haber creído en la realización de este proyecto.
- A todos aquellos que directa o indirectamente contribuyeron con sus comentarios y acciones para mejorar la investigación.

Comité tutorial

Co-director:

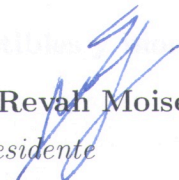
Dr. Francisco José Valdés-Parada. Departamento de Ingeniería de Procesos e Hidráulica. División de Ciencias Básicas e Ingeniería. Universidad Autónoma Metropolitana, Unidad Iztapalapa.

Co-director:

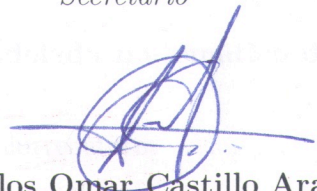
Dr. Jesús Gerardo Saucedo-Castañeda. Departamento de Biotecnología. División de Ciencias Biológicas y de la Salud. Universidad Autónoma Metropolitana, Unidad Iztapalapa.

El jurado designado por la
Comisión Académica del Posgrado en Energía y Medio Ambiente
de la Unidad Iztapalapa, aprobó la tesis que presentó
GUILLERMO BENÍTEZ OLIVARES
El día **28** de **mayo** del año **2015**

Miembros del Jurado


Dr. Sergio Revah Moiseev
Presidente


Dr. José Enrique Botello Álvarez
Secretario


Dr. Carlos Omar Castillo Araiza
Vocal

El jurado designado por la
Comisión Académica del Posgrado en Energía y Medio Ambiente
de la Unidad Iztapalapa, aprobó la tesis que presentó
GUILLERMO BENÍTEZ OLIVARES
El día **28** de **mayo** del año **2015**

Miembros del Jurado

Dr. Sergio Revah Moiseev
Presidente

Dr. José Enrique Botello Álvarez
Secretario

Dr. Carlos Omar Castillo Araiza
Vocal

Índice general

Resumen	1
Abstract	3
Introducción	5
1. Revisión bibliográfica de biocombustibles y biorreactores	8
1.1. Biocombustibles	9
1.1.1. Tipos de biocombustibles	10
1.2. Biocombustibles de primera generación	12
1.2.1. Producción de bioetanol de primera generación	14
1.2.2. Tecnologías de obtención de bioetanol por medio del almidón no alimentario	21
1.2.3. Diseño de reactores biológicos	24
1.3. Resumen	31
2. Revisión bibliográfica del modelado matemático de biorreactores tubulares de lecho empacado	33
2.1. Modelos matemáticos para biorreactores	34
2.1.1. Modelos de dispersión axial.	35
2.1.2. Modelos para crecimiento celular en geometría cilíndrica.	38
2.1.3. Modelos para crecimiento celular en geometría esférica.	40
2.2. Modelos basados en el crecimiento de la biomasa	46
2.2.1. Crecimiento celular en biopelículas	49
2.3. Análisis industrial (dinámico y de perturbación)	50
2.4. Resumen de ventajas y desventajas en los modelos	52
3. Pregunta de investigación y objetivos	54
3.1. Pregunta de investigación	54
3.2. Objetivo general	54

3.2.1. Objetivos particulares	54
4. Metodología	55
4.1. Objetivo particular 1	56
4.1.1. Resultado del promedio en la escala microscópica del sistema	58
4.2. Objetivo particular 2	59
4.2.1. Resultado del promedio en la escala intermedia del sistema	60
4.3. Objetivo particular 3	62
4.4. Objetivo particular 4	62
5. Análisis en la escala microscópica	63
5.1. Planteamiento del problema	64
5.1.1. Ecuación promedio en la fase- β	65
5.2. Cerradura de no equilibrio	68
5.2.1. Cerradura en la fase- β	69
5.3. Equilibrio local másico	73
5.4. Solución del problema de cerradura	78
5.5. Resultados	82
5.6. Resumen del capítulo	91
6. Análisis en la escala intermedia	93
6.1. Planteamiento del problema	93
6.1.1. Ecuación promedio en la región- κ	96
6.1.2. Transporte convectivo	97
6.2. Cerradura de no equilibrio	99
6.3. Equilibrio local másico	105
6.4. Solución del problema de cerradura	108
6.5. Resultados	113
6.6. Resumen del capítulo	120
7. Análisis en la escala macroscópica	122
7.1. Planteamiento del problema	122
7.2. Planteamiento del problema de cerradura	126
7.3. Análisis paramétrico	130
7.4. Comparación con datos experimentales	135
7.4.1. Descripción del sistema experimental	135
7.4.2. Ecuaciones macroscópicas del modelo	136
7.4.3. Condiciones anidadas de los escalamientos	138

7.4.4. Requerimientos del modelo	139
7.5. Resumen del capítulo	148
Conclusiones	149
Perspectivas del proyecto	152
Referencias	163
A. Modelos biológicos	164
A.1. Análisis de gases	170
B. Solución de problemas de cerradura por funciones de Green	176
B.1. Solución del problema de cerradura en la escala microscópica	176
B.2. Solución del problema de cerradura en la escala intermedia	180
C. Análisis de órdenes de magnitud de los modelos equilibrio	185
C.1. Relación de equilibrio en la escala microscópica	185
C.2. Estimados de órdenes de magnitud y restricciones en la escala microscópica . . .	186
C.3. Relación de equilibrio en la escala intermedia	199
C.4. Estimados de órdenes de magnitud y restricciones de escala en la escala intermedia	200

Resumen

Los biorreactores de lecho empacado son sistemas versátiles para la producción de biocombustibles. En particular, los equipos para la producción de bioetanol a partir de almidón no alimentario involucran dos etapas, la hidrólisis y la fermentación, las cuales ocurren durante la fase aerobia y anaerobia respectivamente. A pesar de que la tecnología de este tipo de sistemas ha ido aumentando, al grado de contar actualmente con sistemas de cuarta generación, los biorreactores de primera generación aún son ampliamente usados pues marcan un punto de referencia para otro tipo de equipos. Más aún, el contar con modelos confiables para simular este tipo de sistemas constituye una herramienta valiosa tanto en el diseño de equipos como en su control y optimización, así como en el diseño de experimentos.

Motivados por lo anterior, en nuestro grupo de trabajo hemos iniciado una investigación dedicada a desarrollar modelos matemáticos en los diversos niveles de escala involucrados en el biorreactor. Dada la naturaleza jerárquica del sistema, se han identificado diversos niveles de escala que van desde el interior de las fibras del bagazo donde ocurre la reacción (escala microscópica), hasta el biorreactor mismo donde se monitorean los diferentes productos obtenidos de dicha reacción (escala macroscópica). En específico, en este trabajo el interés está dirigido a la etapa anaerobia de la operación, pues es cuando se comienza a dar el proceso fermentativo y, por tanto, la producción de bioetanol.

A lo largo de esta investigación, se deducen las ecuaciones de medio efectivo y se calculan los coeficientes asociados en cada nivel. En la escala microscópica, se obtuvieron las relaciones adimensionales de la difusividad, dando lugar a una ecuación promedio que describe la acumulación, difusión y reacción para dicha escala. Con base en lo obtenido, se propuso el escalamiento intermedio donde se tomó en cuenta la contribución de la convección. Con ello, se obtuvieron relaciones de difusividad anidadas al escalamiento anterior, dando lugar a una ecuación de transporte de acumulación, convección, dispersión y reacción.

Para obtener el modelo que aplique en la escala macroscópica, se tomó un promedio en la sección transversal del sistema, dando lugar a un modelo de tipo dispersión axial, que toma en cuenta toda la información obtenida de las escalas previas. Aunado a ello, se han llevado a cabo los análisis paramétricos correspondientes, donde se observa la relación entre las diferentes

escalas del biorreactor para las fases aerobia y anaerobia. Una vez obtenidas estas relaciones, se propone el análisis para evaluar la concentración a la salida del biorreactor que permite determinar por medio de la relación estequiométrica de la fermentación alcohólica, el consumo de almidón y la producción de bioetanol. Se realizó una comparación con datos experimentales de la producción de bioetanol y con modelos biológicos usados en la práctica. Finalmente, se obtuvo para el presente trabajo un máximo error relativo de 8.51 % contra 9.50 % para los modelos biológicos.

Los modelos presentados durante el presente trabajo, pretenden apoyar a la implementación de los sistemas experimentales. Lo anterior, se puede expresar como una forma de visualizar con anticipación los perfiles de transferencia de masa y reacción biológica, ya que se pueden realizar simulaciones numéricas para observar el comportamiento del sistema a estudiar. Esto último, mejora la comprensión de los modelos y genera certidumbre al proponer un sistema experimental para la producción de bioetanol.

Abstract

Packed bed bioreactors are versatile systems for the production of biofuels. In particular, equipment for the production of bioethanol from non-food starch involve two stages, hydrolysis and fermentation, which occur during the aerobic and anaerobic respectively. Although the technology of this type of systems has increased, up to fourth generation systems, first generation bioreactors are still widely used as a reference for other equipment. Moreover, the availability of reliable models to simulate such systems is a valuable tool in equipment desingn, control, optimization and design of experiments.

Motivated by the above, our work group has initiated a research aimed to develop mathematical models at various levels of scale involved in the bioreactor. Given the hierarchical nature of the system we identified various scale levels ranging from inside bagasse fibers wherein the reaction (microscopic scale) occurs, to the bioreactor where the various products obtained from this reaction are monitored (macroscopic scale). Specifically, in this work the interest is directed to the anaerobic stage of the operation, since it is when the fermentation process takes place and, therefore, the production of bioethanol.

Throughout this investigation, the average effective equations are derived and associated coefficients are calculated in each level. At the microscopic scale, the dimensionless ratios diffusivities is obtained, resulting in an equation describing the average accumulation, diffusion and reaction to this scale. These effective medium equations become the starting point for the derivation of the model at an intermediate level of scale in which convection is taken into account, resulting in an transport equation involving accumulation, convection, diffusion and reaction.

For the analisys in the macroscopic scale, an average is taken over the cross section of the system, leading to an axial dispersion model, which takes into account all the information obtained from previous scales. Besides this, we carry out the parametric analyse, where the relationship between different scales of the bioreactor is observed during the aerobic and anaerobic stages. Once obtained these relationships, we suggest to evaluate the concentration at the outlet of the biorreactor for determining by the stoichiometric ratio of the alcoholic fermentation, starch consumption an the production of bioethanol. A comparison

with experimental data for bioethanol production and biological models used in practice was performed. Finally, for this work a maximum relative error of 8.51 % is obtained against 9.50 % for the biological models.

The models presented in this work are intended to support the implementation of the experimental systems. The above, can be expressed as a form of see ahead profiles of biological mass transfer and reaction, because it can be performed numerical simulations to observe the behavior of the system to study. The latter, enhances the understanding of modeling and generates certainty by proposing an experimental system for the production of bioethanol.

Introducción

En la actualidad, para satisfacer las necesidades energéticas, se utilizan combustibles provenientes de fuentes fósiles en mayor proporción que las fuentes alternativas de generación de energía. De acuerdo con Nebel *y col.* (1999), los combustibles fósiles generan una gran cantidad de dióxido de carbono (alrededor de 3 kg de CO₂ por cada kg de combustible) por unidad de energía liberada, lo cual es la causa principal del cambio climático debido a los gases de efecto invernadero (GEI). De las tres principales fuentes fósiles que se utilizan en México (SENER, 2013), el carbón es el que más produce dióxido de carbono, seguido por el petróleo y finalmente el gas natural.

De acuerdo al marco actual que vive el país acerca de la reforma energética, es necesario tomar en cuenta que existe un mandato legal declarado por el Poder Ejecutivo Federal, en el que se exige generar el 35 % de la electricidad a partir de energías no fósiles para 2024 (SENER, 2013). México dispone de un potencial renovable indiscutible, con una amplia gama de recursos (eólico, solar, hídrico, geotérmico y biomasa). Pensando en lo anterior, deben ser impulsadas las diferentes tecnologías sustentables para su aprovechamiento. De tal modo que estos recursos puedan ayudar en la diversificación de la matriz energética y en una medida económica, la reducción de importaciones de energéticos.

Motivado por lo anterior, en este trabajo se estudia una alternativa energética, la cual es el uso de biocombustibles provenientes de almidones residuales de uso no alimentario (Hazell y Pachauri, 2009), que provienen de fuentes renovables. Los biocombustibles pueden ser producidos a partir de la biomasa de productos agrícolas y forestales, así como de desperdicios industriales y/o municipales (Castells, 2012a). Según la naturaleza de la biomasa y el tipo de combustible deseado, se pueden utilizar diferentes métodos para obtener biocombustibles, como son, *mecánicos* (astillado, trituración, compactación), *termoquímicos* (combustión, pirólisis y gasificación), *biotecnológicos* (fermentación y digestión microbiana anaerobia) y *extractivos* (Michelena y Martín, 2008).

Siguiendo la línea de producción de los biocombustibles, los métodos utilizados a lo largo de su desarrollo han sido acoplados a sistemas de experimentación para demostrar que método es con el que se obtiene un mayor rendimiento de la biomasa (Michelena y Martín, 2008). Dentro de estos estudios experimentales, la fermentación en estado sólido (FES) tiene una serie de ventajas sobre los procesos convencionales de fermentación sumergida Barrios-González *y col.* (1988). Las ventajas se ven reflejadas en términos económicos para la obtención de productos de alto valor agregado (Castillo *y col.*, 2000), tales como etanol, enzimas, antibióticos, hongos comestibles, ácidos orgánicos, aminoácidos, pigmentos, metabolitos secundarios, etc. (Holker *y col.*, 2004; Pandey *y col.*, 1988; Pandey, 1994; Pandey *y col.*, 1999; Vandenberghe *y col.*, 2000). Esta ventaja se le atribuye a los bajos niveles de humedad y a la disminución del volumen del medio por unidad de peso de sustrato, además de esto, se obtiene una alta productividad, ya que los volúmenes de fermentación son menores a los sistemas sumergidos y el tratamiento del efluente se reduce (Aguilar *y col.*, 2001).

Los procesos de fermentación en estado sólido pueden convertirse, si se superan problemas de control de procesos y de escalamiento, en la base de importantes nuevas industrias para la obtención de proteínas y otras sustancias. Especialmente para el desarrollo de agroindustrias rurales de pequeña escala, intensivas en mano de obra y en países en vías de desarrollo (Carrizales y Jaffe, 1986). El diseño de biorreactores para la fermentación en medio sólido ha avanzado lentamente en la última década debido a problemas de operación, fenómenos de transporte y escalamiento (Ruíz-Leza *y col.*, 2006). De acuerdo con Barrios-González *y col.* (1988), se han desarrollado modelos de sistemas en medio sólido, buscando cuantificar las variables que permitan optimizar al bioproceso; sin embargo, aún no han sido aplicados para la construcción de biorreactores a escala industrial (Mitchell *y col.*, 2003).

El trabajo centra su atención en las variables que permitan comprender y modelar al proceso, buscando dar solución a los problemas de fenómenos de transporte y escalamiento que han limitado la explotación de este tipo de tecnología. Se describirá por medio del método del promedio volumétrico (Whitaker, 1999a), la transmisión de la información esencial de las escalas menores del sistema hacia las mayores. Durante el presente trabajo se utilizan los datos experimentales disponibles de Saucedo-Castañeda (1991), a partir de los cuales, se busca determinar los parámetros de aplicación de este tipo de sistemas. Finalmente, se obtendrá un modelo general del biorreactor que obtiene bioetanol por medio de la conversión de almidón no alimentario para apoyar trabajos y aplicaciones futuras.

Para obtener dicho modelo general, en el Capítulo 5 se busca predecir la transferencia de masa y reacción en la escala microscópica del biorreactor. Se estudiará el proceso de difusión y reacción en el bagazo, el cual se considera como un medio poroso impermeable. El propósito de hacer el promediado en esta escala del sistema, es describir el transporte de masa y reacción en

este nivel de escala, como un nuevo medio continuo. El modelo resultante, servirá como punto de partida para desarrollar otro modelo para la escala intermedia del sistema, el cual, toma en cuenta las características esenciales obtenidas en esta.

Durante el Capítulo 6, se busca realizar el promedio en la escala intermedia del sistema. Lo anterior, se desarrolla al obtener las características esenciales del mismo, junto con las de la escala anterior y con ello poder describir al bagazo de caña junto con la atmósfera gaseosa que lo rodea como un nuevo medio continuo.

El modelo de la escala macroscópica, se describirá a durante el Capítulo 7, donde se busca predecir la transferencia de masa y reacción basada en las características esenciales de las escalas anteriores. Se estudiará el proceso de difusión y reacción en el biorreactor tomando en cuenta el modelo de dispersión axial. Una vez obtenido el modelo de dispersión axial del sistema, se busca predecir los coeficientes efectivos de transporte para el biorreactor.

Finalmente, al resolver el modelo se observa una disminución en el error relativo porcentual para la metodología del presente trabajo y la contribución de determinar el rango de valores donde se encuentra el coeficiente de dispersión \mathcal{D} de todo el biorreactor. Aunado a ello, de la relación estequiométrica de generación de CO_2 proveniente de una fuente de glucosa, se puede determinar la producción de bioetanol proveniente de almidones residuales de uso no alimentario.

Capítulo 1

Revisión bibliográfica de biocombustibles y biorreactores

En este capítulo, se describen los tipos de biocombustibles y su tecnología de obtención. Se mencionan las ventajas y desventajas que se han encontrado a lo largo de su desarrollo como alternativa energética. Se aborda, desde el punto de vista experimental, el diseño de biorreactores de lecho empacado para la obtención de biocombustibles. Se mencionan los rendimientos que se han obtenido con este tipo de biorreactores con sus ventajas y desventajas. El capítulo se organiza como sigue:

- Biocombustibles
 - Tipos de biocombustibles
 - Procesos de obtención
- Biocombustibles de primera generación
 - Producción de bioetanol de primera generación.
 - Tecnología de obtención de bioetanol a través de almidones residuales.
 - Diseño de reactores biológicos.
 - Biorreactor tubular (o columna) de lecho empacado.

El material de este capítulo, permite delimitar el presente trabajo para justificar la utilización del biorreactor de lecho empacado para la obtención de bioetanol de primera generación. Se define la alternativa de trabajo que permite involucrar la idea de por qué es apropiado desarrollar un modelo matemático de este tipo de biorreactores.

1.1. Biocombustibles

Los biocombustibles son producidos a partir de biomasa y tienen una menor emisión de gases de efecto invernadero respecto a los combustibles fósiles (Sempere y Tello, 2008). Además, constituyen una alternativa respecto a los combustibles fósiles, principalmente en aplicaciones de transporte o calefacción. Se tiene que los biocombustibles pueden ser producidos a partir de productos agrícolas y forestales, así como de desperdicios industriales y/o municipales. Existen dos principales biocombustibles líquidos que son: el bioetanol y el biodiesel (IICA, 2007).

El bioetanol corresponde a un destilado líquido producido de la fermentación de los azúcares de plantas ricas en azúcar y de cereales (caña de azúcar, maíz, remolacha, yuca, trigo, sorgo, etc.) y cuyo proceso de producción se esquematiza en la Figura 1.1. En el proceso se obtiene ETBE (etil terc-butil éter) el cual es miscible para los fines prácticos que conviene. Por ello, el bioetanol puede ser usado en forma pura en vehículos especialmente adaptados o mezclado con gasolina. Mezclas de bioetanol con gasolina de hasta un 10 %, no requieren modificaciones a los motores. Las mezclas de 5 % o 10 % de bioetanol en la gasolina se denominan E5 y E10, respectivamente (Dufey *y col.*, 2006).

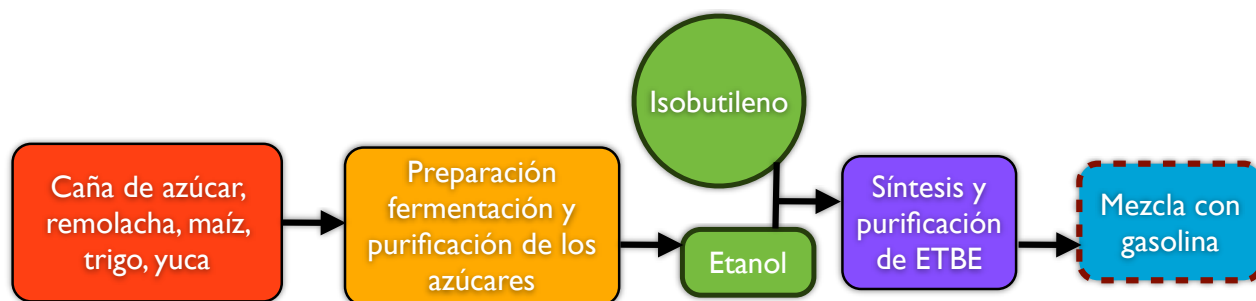


Figura 1.1. Proceso de producción de bioetanol

El biodiesel o aceite vegetal metilester (VOME por sus siglas en inglés) se produce de la reacción de aceite vegetal con etanol o bioetanol ante un catalizador para producir alquil-éster y glicerina, la cual es luego removida como se muestra en la Figura 1.2. El aceite se produce a partir de oleaginosas o árboles tales como girasol, soya, palma, cocotero o jatrofa o incluso a partir de grasas animales como sebo y aceite para cocinar ya usado. De forma similar al bioetanol, el biodiesel se puede usar de forma pura en vehículos especialmente adaptados o mezclado con diésel para automóviles. Una mezcla de 5 % de biodiesel se denomina como B5 (Hernández *y col.*, 2009).

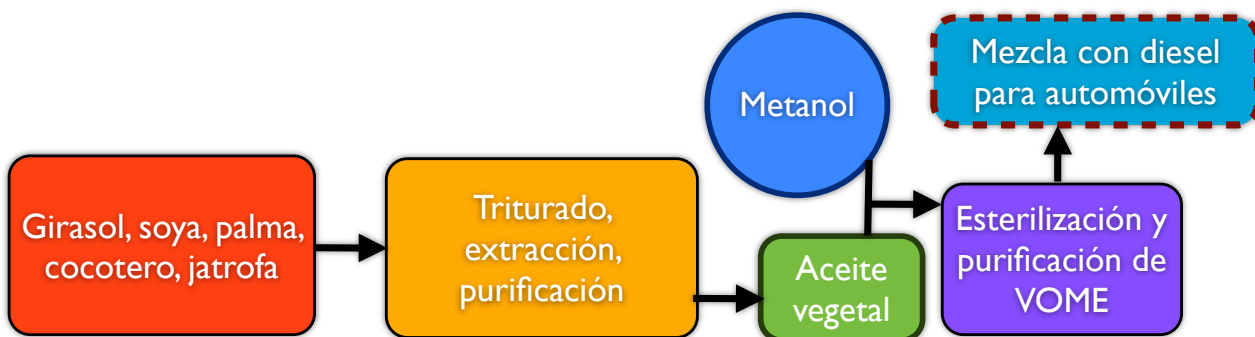


Figura 1.2. Proceso de producción de biodiesel

1.1.1. Tipos de biocombustibles

En base a la materia prima, los biocombustibles pueden clasificarse en las siguientes generaciones de acuerdo con BIOPACT (2007b) como sigue,

- **Primera generación:** La materia prima es de procedencia agrícola. Se utilizan las partes alimenticias de las plantas con alto contenido en almidón, azúcares y aceites. Algunas de estas materias son la caña de azúcar, los granos de maíz, y diversos aceites: de semilla de girasol, de soya, de palma, de ricino, de semilla de algodón, de coco y de cacahuate. También se pueden utilizar grasas animales, aceites de desecho doméstico y desperdicios sólidos orgánicos (Naik *y col.*, 2010).

En cuanto a la tecnología, para la producción de biocombustibles de primera generación se recurre a la fermentación (azúcares y carbohidratos), transesterificación (aceites y grasas) y la digestión anaerobia para los desperdicios orgánicos. A partir de los azúcares se obtiene etanol, metanol y n-butano; de los aceites resulta el biodiesel; y la mezcla de metano y dióxido carbono de los desperdicios orgánicos se obtiene el biogás. Las ventajas de los biocombustibles de primera generación son su facilidad de procesamiento y sus bajas emisiones de gases de efecto invernadero (Puertas, 2011).

Con respecto a este último aspecto existen opiniones encontradas. Algunos estudios sostienen que la materia prima que se usa en la producción de biocombustibles (especialmente en el caso del maíz) se obtiene mediante agricultura intensiva, con un alto uso de fertilizantes, pesticidas y maquinaria, aspectos que reducen sus ventajas ambientales (Smeets *y col.*, 2009). Este proceso requiere además del uso de combustibles fósiles (carbón y petróleo) tanto durante las fases de producción, como en el transporte, desde y hacia las plantas de procesamiento. Otra de las desventajas señaladas es que se requieren grandes extensiones de tierra para producir caña de azúcar, maíz y otras materias primas del etanol, lo que lleva a la destrucción de bosques para generar áreas cultivables (ONU, 2008).

- **Segunda generación:** Se producen a partir de materias primas que no son fuentes alimenticias, para lo cual se utilizan tecnologías que todavía están en etapas de investigación y desarrollo y con costos de producción aún muy elevados (ONU, 2008). A diferencia de los de primera generación, el bioetanol se puede producir a partir de celulosa. El proceso consiste en convertir la celulosa (que puede provenir de pastos perennes, restos de cosechas, tallos de maíz, bagazo de caña, árboles de rápido crecimiento, residuos orgánicos municipales y de casi cualquier otro material orgánico) en azúcares, para lo cual se utilizan enzimas de alta tecnología y se fermentan los azúcares (Pérez, 2001).
- **Tercera generación:** Se pueden producir biocombustibles como el biodiesel y el hidrógeno a partir de algas con un alto contenido de lípidos (aceites), para lo cual existen especies y tecnologías apropiadas (Flory, 2006). El aceite extraído de las algas se puede transformar en biodiesel mediante el proceso de transesterificación. Se estima que con las tecnologías actuales de una hectárea de algas anualmente se pueden obtener más de 20,000 litros de biocombustible, rendimiento que seguirá mejorando conforme se perfeccionen las tecnologías (Puertas, 2011). De la fracción biodegradable de las algas también se pueden obtener almidones, los cuales pueden convertirse en etanol. Algunas algas poseen un gran valor nutricional como fertilizante para cultivos y cumplen con las normas de agricultura orgánica que se han establecido (IICA, 2007).
- **Cuarta generación:** La biotecnología y la genética son fundamentales para el desarrollo de estos biocombustibles; los cuales se basan en el uso de cultivos energéticos especialmente diseñados o adaptados (a través de técnicas avanzadas de genética molecular, genómica y el diseño tradicional de cultivos transgénicos, etc.) para obtener materias primas más eficientes para su conversión en biocombustibles y sus derivados. Por ejemplo, la utilización de eucaliptos y álamos con bajo contenido de lignina y cultivos de la primera generación con alto contenido de azúcar o de aceite y/o tolerantes a sequía (maíz, algodón, colza, etc.). Otros experimentos genómicos se desarrollan para contribuir a los cultivos que tienen condiciones de mayor aridez y con ello, se busca aumentar el rendimiento de la biomasa para estos cultivos energéticos (BIOPACT, 2007b). Del mismo modo existen desarrollos tendientes a aumentar el rendimiento en biomasa de los cultivos energéticos, los cuales constituyen algunos ejemplos de la amplia gama de posibilidades que presenta la cuarta generación de biocombustibles (Flory, 2006). Otros ejemplos detallados por BIOPACT (2007a) incluyen al sorgo con bajo contenido de lignina, al maíz con enzimas incorporadas para la conversión de biomasa en combustibles, al sorgo con capacidad para crecer en suelos ácidos y así como investigaciones para describir la secuencia del genoma de especies de palma aceitera (Pérez, 2001). Esto último permitirá que estos cultivos resulten más

apropiados para la producción de biocombustibles; sin embargo, aún se encuentran en etapas de desarrollo y por lo tanto se tiene poca información experimental al respecto.

1.2. Biocombustibles de primera generación

Durante los últimos años, existe un renovado interés en los biocombustibles que se ve reflejado en una rápida expansión de su mercado global (Dufey *y col.*, 2006). El desarrollo de los biocombustibles se debe a

- El actual alto precio de los combustibles en México
- Oportunidades para lograr una mayor seguridad energética
- Ahorro de divisas a través de menores importaciones de petróleo

Sin embargo, lo que es nuevo en este interés, es que presenta una opción seria para reemplazar parcialmente al petróleo como combustible para el transporte, ya que se supone una reducción en la cantidad de emisiones de gases de efecto invernadero (Nebel *y col.*, 1999). De acuerdo con EIA (2014), en Estados Unidos, las emisiones de dióxido de carbono (CO_2) por la quema de gasolinas combinadas con bioetanol ayudó a reducir estas emisiones en un 9.98 %. Esto ayudaría a combatir el problema del calentamiento global y les permitiría cumplir con los compromisos asumidos en el protocolo de Kioto¹.

El motivo de utilizar biocombustibles de primera generación recae en el hecho de que esta tecnología ya se encuentra bien desarrollada y disponible para todos los países. Los biocombustibles de primera generación representan una opción seria para competir con el petróleo dentro del sistema de transporte en comparación con los biocombustibles de segunda y de tercera generación que aún sus tecnologías de obtención se encuentran en fase de desarrollo experimental (Puertas, 2011).

Existe una serie de cultivos agrícolas tradicionales que permiten la obtención de bioetanol de primera generación para su utilización como biocombustible. Entre ellos, la remolacha y la caña de azúcar, son los que más se utilizan para estos fines. Existen otros tipos de cultivos como los cereales o el maíz, que también poseen un potencial elevado para la transformación hacia los biocombustibles (Castells, 2012b). En la Tabla 1.1, se listan los rendimientos de los diferentes tipos de cultivos que son utilizados para la producción de bioetanol.

El bioetanol, respecto a otros, es la forma más usada de biocombustible para el transporte en el mundo. Esto se debe a una de sus notables ventajas que es la mejora en el *octanaje*. Una

¹Es un protocolo de la Convención Marco de las Naciones Unidas sobre el Cambio Climático (CMNUCC) y un acuerdo internacional que tiene por objetivo reducir las emisiones de seis gases de efecto invernadero que causan el calentamiento global: dióxido de carbono [CO_2], gas metano [CH_4] y óxido nitroso [N_2O], además de tres gases industriales fluorados: Hidrofluorocarbonos [HFC], Perfluorocarbonos [PFC] y Hexafluoruro de azufre [SF_6]

Tabla 1.1. Rendimientos de bioetanol para diferentes cultivos.

Cultivo	Productividad $\left[\frac{\text{ton}}{\text{ha}}\right]$	Obtención de bioetanol $\left[\frac{\text{litros}}{\text{ha}}\right]$
Remolacha azucarera	60	6,000
Sorgo azucarero (tallos)	90	6,000
Sorgo azucarero (grano)	35	3,000
Trigo	2.5	877
Maíz	10	3,700
Caña de azúcar	50	3,500
Madera	20	3,200
Residuos de poda	2.3 - 4	700 - 1,200
Papa (tubérculo)	62.5	5,000

mezcla de etanol del 10 % en volumen (E10), que se llama gasohol, puede aumentar el número de octano de dos a tres puntos, proporcionando un valor añadido a las gasolinas de medio a bajo número de octano (Castells, 2012b). En México, comercialmente se consumen dos tipos de gasolina, la *magna*, de 87 octanos y la *premium* con 92 octanos; usar un octanaje menor en los motores de combustión interna da lugar a una pérdida de potencia, rendimiento y se incrementa la temperatura de la cámara de combustión (Flórez, 2010). Sin embargo, aunque exista una mejora en el cuidado del motor, el precio de la gasolina a principios de 2015 Pemex Premium de MX\$14.53 contra MX\$13.76 Pemex Magna (SENER, 2015), promueve que el consumidor mexicano promedio consuma esta última, dejando a un lado los beneficios que pueda implicar hacia el vehículo.

El bioetanol puede utilizarse también, para mezclas E15, las cuales contienen un 15 % de bioetanol y el resto de gasolina. También existe la E85, la cual es una mezcla del 85 % de bioetanol y el restante 15 % es de gasolina. El E85 se utiliza en los vehículos con opción flexible de combustibles o FFV (por sus siglas en inglés *Flexi Fuel Vehicle*)². Este tipo de tecnología está suficientemente desarrollada para permitir una introducción gradual de los biocombustibles en cualquier país (EIA, 2013). Dentro del mismo marco, se tiene que la distribución de los biocombustibles puede ser fácilmente acomodada en la infraestructura que existe para transportar y distribuir combustibles fósiles (Kotz *y col.*, 2005).

Todos los factores anteriores indican que los biocombustibles pueden representar un importante desafío para la industria petrolera y explican el rápido incremento en su producción y uso global en los últimos años (EIA, 2013). Como ejemplo de crecimiento en la producción de bioetanol, de acuerdo con EIA (2014), Estados Unidos, estima su producción como se describe en la Tabla 1.2, permitiendo notar como esta tecnología ha ido creciendo en los últimos años.

²La principal diferencia entre los vehículos regulares y los FFV es un pequeño sistema que se instala en los FFV y permite a los motores adaptarse a cualquier tipo de mezcla de combustible. La principal ventaja de los FFV es que los motores pueden operar por gasolina regular en el caso de los biocombustibles no estén disponibles o que no sean económicamente competitivos.

Tabla 1.2. Producción de bioetanol en Estados Unidos*

Año	Producción	Importación	Intercambios	Consumo
1990	0.75	-	-	0.75
2000	1.62	1.62	-0.03	1.65
2007	6.52	0.44	0.07	6.89
2008	9.31	0.53	0.16	9.68
2009	10.94	0.20	0.10	11.04
2010	13.30	-0.38	0.06	12.86
2011	13.93	-1.02	0.01	12.89
2012	13.30	-0.25	0.10	12.95

*Mil millones de galones por año.

En 2012, alrededor de 134 millones de galones de gasolina (3,190 millones de barriles) fueron consumidos en los Estados Unidos, los cuales contenían cerca de 13 mil millones de galones de bioetanol, que representan el 10 % del volumen de la gasolina consumida (EIA, 2013). La mayor parte de la gasolina que se vende ahora en Estados Unidos tiene algo de bioetanol en la mezcla, la cantidad exacta varía según la región. Se tomó en cuenta el caso en particular de Estados Unidos, porque cuenta con los registros suficientes para realizar el análisis previo (EIA, 2014). En general, para otros países de acuerdo con OCDE-FAO (2014), el bioetanol no excede de un 10 % en volumen (mezcla tipo E10). El contenido energético de bioetanol es aproximadamente 33 % menos que la gasolina regular (EIA, 2014), aunque esto varía dependiendo de la cantidad de desnaturizante que se añade al momento de la fabricación de bioetanol. De este modo, el kilometraje del vehículo puede disminuir hasta en un 3.3 % al utilizar E10. Todos los vehículos de gasolina pueden utilizar E10, pero en la actualidad se necesita un vehículo ligero, modelo 2001 o superior para utilizar E15 y un vehículo tipo FFV para poder utilizar gasolina con un contenido de bioetanol mayor que E15 (EIA, 2014).

Finalmente, se tiene que la utilización del bioetanol representa una mejoría en el cuidado del motor a pesar de la disminución en la eficiencia del mismo (EIA, 2014). Sin embargo, el punto en general que se plantea es que la utilización de bioetanol de primera generación, impacta de manera significativa en el ambiente, por la reducción en la emisión de gases de efecto invernadero (Jiménez, 2001) y éste se puede adaptar a los sistemas de distribución convencionales reduciendo los gastos al comenzar su implementación (Kotz *y col.*, 2005).

1.2.1. Producción de bioetanol de primera generación

Para la producción de bioetanol de primera generación (también conocido como etanol convencional), se emplea biomasa rica en azúcares (caña de azúcar, remolacha azucarera) o biomasa amilácea (maíz, trigo, yuca) (Puertas, 2011), cuyo almidón en cada caso debe ser convertido en azúcares (sacarificado) antes de la fermentación, como se describe en la Figura

1.3.

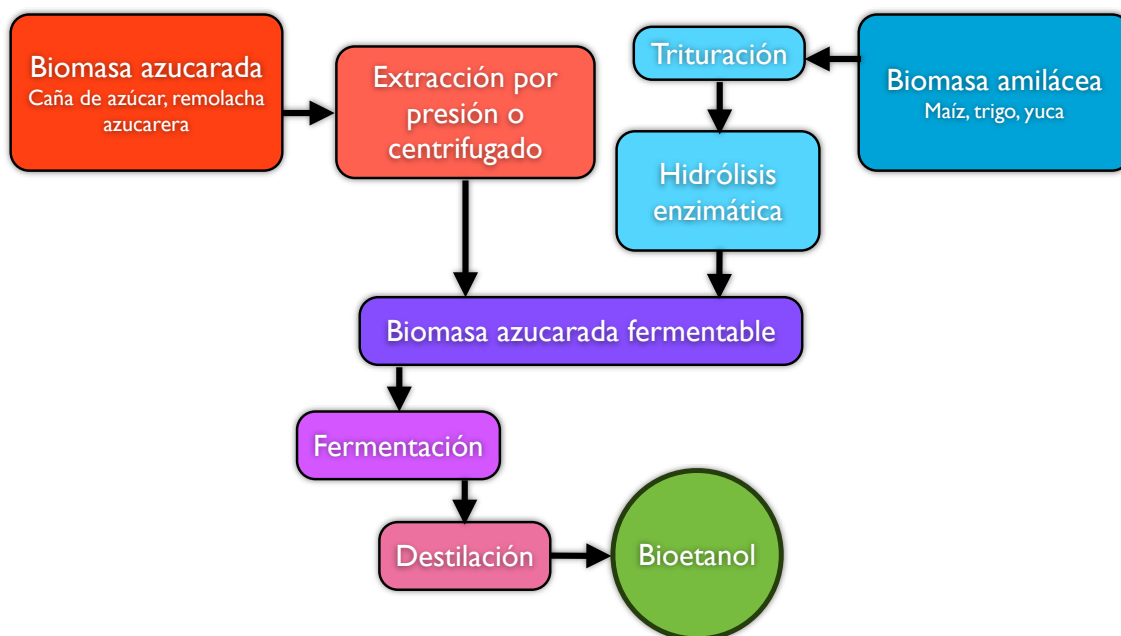


Figura 1.3. Proceso de producción para el bioetanol de primera generación.

La biomasa rica en azúcares entra en el proceso de extracción, en el cual existen 2 vías para el proceso, con agua es llamado *maceración*³ y con jugo se llama *imbibición*⁴, después de cualquiera de estos procesos, se obtienen azúcares que ya son fermentables. Por otro lado, para la biomasa amilácea, primero pasa por un proceso de trituración (o molienda) que puede ser por vía húmeda o vía seca. Pasando el proceso de trituración, la biomasa amilácea pasa por una hidrólisis enzimática extracelular⁵ para obtener azúcares fermentables (Puertas, 2011).

El proceso de transformación de estos azúcares se lleva a cabo por *levaduras* y se le conoce como *fermentación alcohólica*. Esta fermentación es una bioreacción que permite degradar azúcares en alcohol y dióxido de carbono (Vázquez y Acosta, 2007). El paso previo a la obtención de bioetanol, como para cualquier alcohol, es la destilación. El bioetanol obtenido se le denomina *bioetanol hidratado*, el cual puede ser deshidratado para obtener *bioetanol anhidrido*.

Para determinar los rendimientos de la biomasa que se utiliza para la producción de bioetanol de primera generación, se realizó un análisis energético (Castells, 2012b). En este análisis se obtuvo un rendimiento dado en la cantidad de litros de bioetanol producido por tonelada de biomasa mostrado en la Figura 1.4. Al observar el rendimiento de los diferentes cultivos, la biomasa amilácea es la de más alto rendimiento respecto de la biomasa azucarada.

³Este es un proceso que se aplica paralelo a la imbibición y que tiene la misma finalidad (aumentar la extracción)

⁴Este proceso consiste en agregar agua al bagazo antes de su paso por el molino final. La imbibición aumenta la extracción de sacarosa en aproximadamente un 15% (Aguilar-Rivera, 2007).

⁵Existen dos tipos de sistemas enzimáticos extracelulares: los que producen hidrolasas que degradan la celulosa (celulasas) y la hemicelulosa (hemicelulasas) y los que despolimerizan la lignina por reacciones de oxidación (peroxidasas)

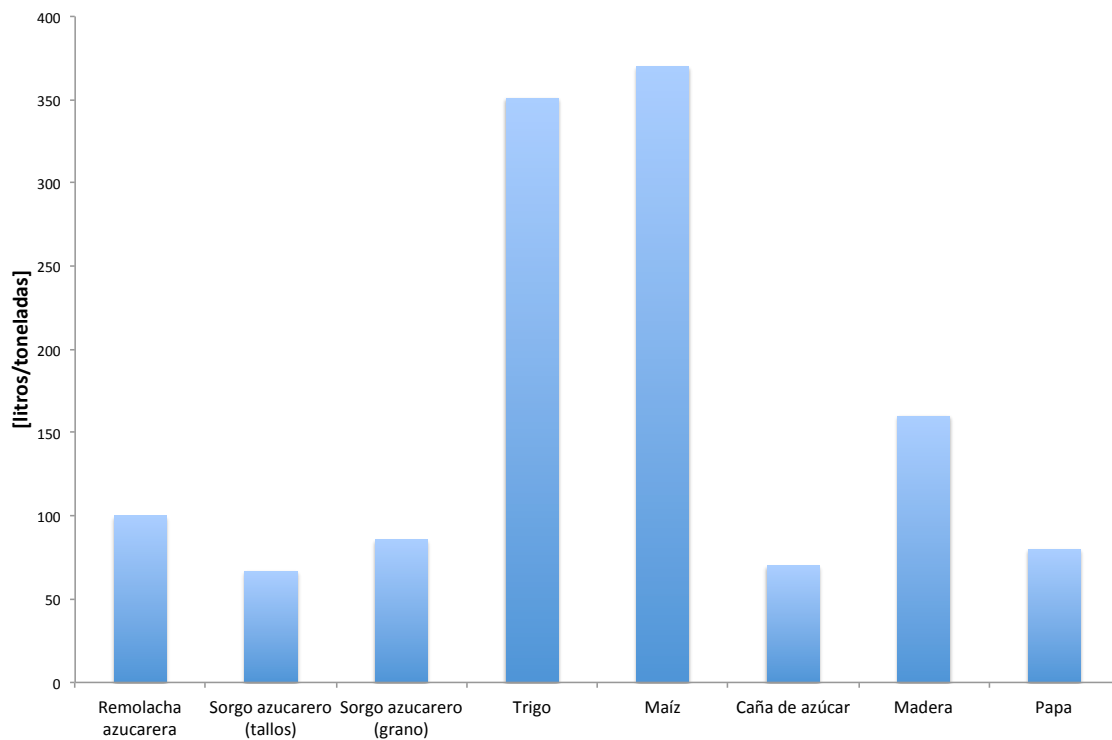


Figura 1.4. Rendimientos de bioetanol para diferentes cultivos.

Debido a la diversidad de cultivos para la fabricación de bioetanol de primera generación, de acuerdo con Guerrero (2010), es importante mencionar que los cultivos más adecuados para la producción de bioetanol son los que:

- No compiten contra la alimentación.
- Sus requerimientos de tierra, agua y aportes de agroquímicos son reducidos.⁶
- Su viabilidad económica y costos de producción son aceptables.⁷
- Tienen flexibilidad⁸ durante su producción.

Al buscar un cultivo que cumpla con todas o la mayoría de las características mencionadas en los puntos anteriores, es necesario tomar en cuenta la situación de estos cultivos en México. De acuerdo con Dufey *y col.* (2006), los cultivos que más se utilizan para la producción de bioetanol en México y en el mundo, y por ello se conoce más sobre su tecnología de obtención, son el maíz y la caña de azúcar, por ello se limitará el análisis para estos dos.

y lacasas) (Pérez *y col.*, 2002).

⁶Los costos y utilización de sistemas de plantación y riego han sido optimizados para la producción agrícola.

⁷La materia prima representa, típicamente, entre 60 % y 70 % del costo final del bioetanol y la búsqueda de alternativas de bajo costo es fundamental.

⁸La existencia de coproductos y subproductos, de valor alimenticio, industrial o energético, es importante en la medida en que se pueda disponer de estas fuentes con valor económico.



Figura 1.5. Principales estados productores de caña de azúcar en México.

De acuerdo con la SENER (2012), la producción de maíz en México ha decaído desde que se adoptó el TLC⁹ en 1994, debido a una falta de apoyo en la producción interna del cultivo. Por los acuerdos arancelarios de dicho tratado, actualmente, este cultivo es importado en su mayoría, México ocupa el segundo lugar mundial en importaciones de maíz (USDA, 2014). De acuerdo con el SIAP (2013), no existe un desarrollo adecuado para su producción dentro del país, lo que genera precios variantes, elevados por las competencias globales del producto. Mientras esta serie de problemas persista, en México, no será una opción recomendable la obtención de bioetanol de primera generación a través del maíz, pues no se invertiría en la compra de un producto alimentario de primera necesidad para ser convertido en biocombustible.

Por otro lado, en México, la industria azucarera es una de las más importantes, debido a su relevancia económica y social en el campo; durante el año 2012 se obtuvo un volumen de caña de azúcar de 44,131,570 toneladas (SAGARPA, 2012). Los estados productores de caña de azúcar en México se muestran en la Figura 1.5. La producción industrializada de la caña de azúcar, permite pensar en este cultivo, como una opción viable para la obtención de bioetanol de primera generación.

⁹Es el acuerdo comercial regional y bilateral que amplió el mercado de bienes y servicios entre México, Estados Unidos y Canadá.

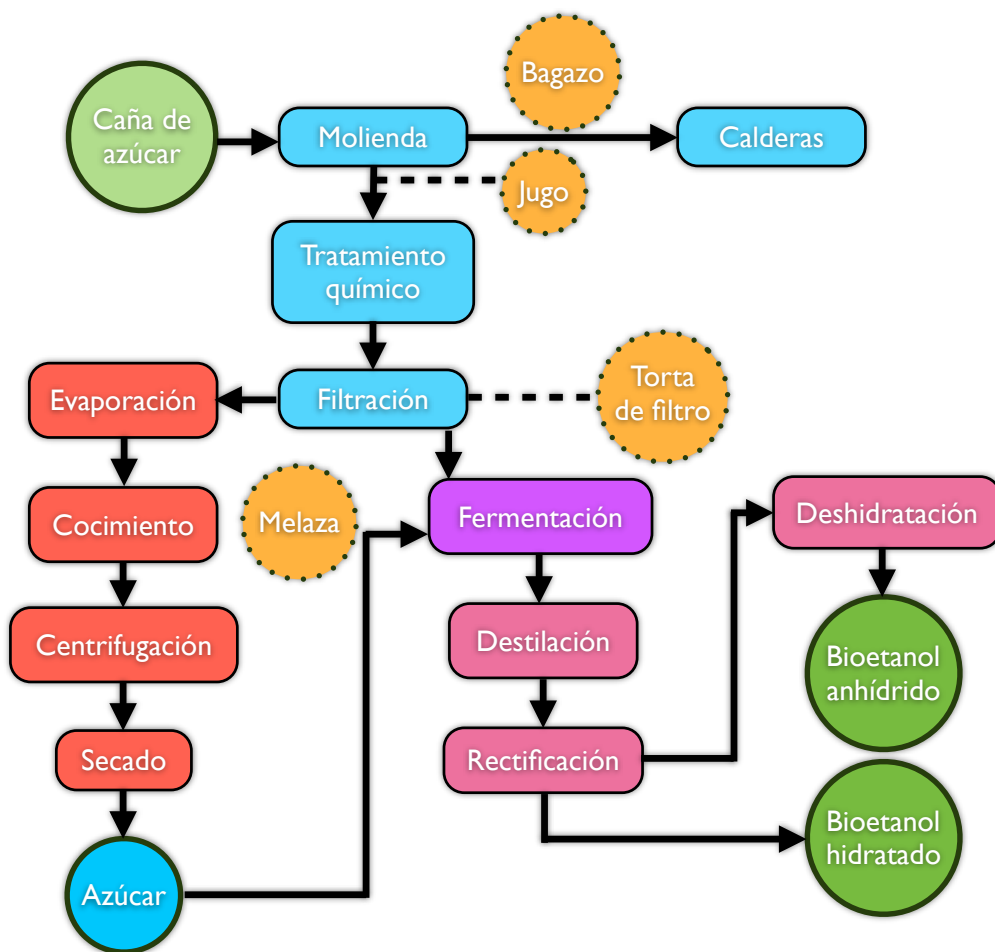


Figura 1.6. Producción de azúcar y bioetanol a partir de la caña de azúcar.

Para el aprovechamiento de los coproductos, la producción de bioetanol de primera generación a partir de caña de azúcar se realiza generalmente en unidades agroindustriales que producen también azúcar (Dufey *et al.*, 2006). Al organizar el complejo industrial de esta forma, se da origen a estos coproductos y subproductos, de valor alimenticio, industrial y energético, mostrados en la Figura 1.6. Al principio del proceso después de la molienda, se obtiene *jugo de caña*, al finalizar el proceso de obtención de azúcar se obtiene *melaza* (o miel de caña), los cuales conjuntamente, pueden componer productos fermentables que pueden utilizarse en el mismo proceso fermentativo (Ganduglia, 2009). Otro de los coproductos es la *torta de filtro* (o cachaza) y es uno de los principales residuos de la industria azucarera, produciéndose de 30 a 50 kg por tonelada de materia prima procesada, lo cual representa entre 3 y 5% de la caña molida (Nemerow y Dasgupta, 1998).

De acuerdo con Subba (1983), la torta de filtro es un residuo con alto contenido de humedad, por ello la mayoría de las centrales tienen problemas de almacenamiento, transporte y manejo. Uno de sus usos es de tipo agrícola, donde se emplea como fertilizante para la mejora de algunas

propiedades físicas del suelo como el pH y manejo de suelos afectados por sales. También se utiliza para la alimentación animal (Nemerow y Dasgupta, 1998).

Otro coproducto importante dentro del proceso es el *bagazo de caña*, que se obtiene después de la primera molienda (molinos acanalados), que mediante presión, se extrae el jugo de la caña, saliendo el bagazo con aproximadamente 50 % de fibra leñosa. Cada molino está equipado con una turbina de alta presión (Ruiz, 2000). En el molino se agrega agua, generalmente caliente, o jugo diluido para extraer al máximo la sacarosa que contiene el material fibroso (bagazo). Una vez extraído el jugo se tamiza para eliminar el bagazo, el cual se conduce a una bagacera para el secado y luego a las calderas como combustible, produciendo el vapor de alta presión que se emplea en las turbinas de los molinos. En resumen, el principal combustible empleado para generar el vapor necesario para la fabricación de azúcar a partir de caña es el residuo fibroso (bagazo) resultante de la extracción del jugo. En algunas fábricas donde existe la posibilidad de desmedular bagazo para la entrega de fibra a la producción de papel, coexisten junto al bagazo, médula y mezclas de bagazo y médula en diferentes proporciones, como combustible disponible (Nemerow y Dasgupta, 1998).

A pesar de ser la opción viable en el país, se debe pensar en que la industria azucarera está destinada para los productos refinados del azúcar y endulzantes (Dufey *y col.*, 2006). Tomando en cuenta lo anterior, solamente se pueden utilizar ciertas partes del proceso para la obtención del bioetanol de primera generación. Uno de ellos es el bagazo, que regularmente se utiliza para la fabricación de papel y cartón comprimido (CVCA, 2009), mientras que la médula (obtenida del bagazo desmedulado), no encuentra ninguna utilización apreciable, excepto para su uso como componente de la alimentación animal en México y otros países (Nemerow y Dasgupta, 1998). Una forma de emplear la médula es como soporte inerte, ya que poseen una superficie específica y alto poder de unión, así como bajos efectos de drenaje, formando de este modo un material excelente para la absorción de soluciones nutritivas, teniendo un rendimiento de hasta 4-5 veces su peso (Diez *y col.*, 2010).

Por otro lado, de acuerdo con Dufey *y col.* (2006), los cultivos que más se utilizan para la producción de bioetanol en México y en el mundo, son el maíz y la caña de azúcar, pero ambos son de grado alimentario. Según Castells (2012b) y al observar la Figura 1.4, la biomasa amilácea es de más alto rendimiento respecto a la biomasa azucarada y si se toma en cuenta los principios de producción de bioetanol de Guerrero (2010), se debe responder la siguiente pregunta: ¿Qué tipo de biomasa amilácea (con alto contenido de almidón) debe utilizarse para la producción de bioetanol de primera generación y que no compita contra la alimentación?

Una opción seria, de acuerdo con Lin *y col.* (2013), es la utilización de los residuos sólidos urbanos (RSU), principalmente los residuos de los alimentos o desechos alimentarios (RA), que pueden ser definidos como *el fin de la producción de los procesos industriales alimentarios que*

no han sido reciclados o utilizados para otros propósitos. Los RA pueden ser convertidos, a través de la fermentación de las azúcares según Charusiri y Vitidsant (2003) y Patel *y col.* (2006), en productos valiosos tales como productos químicos de especialidad, precursores de biocombustibles y monómeros biodegradables¹⁰. Los procesos de fermentación también se pueden emplear para la producción de polímeros de origen biológico, ya sea a través de la síntesis de monómeros, como son: ácido láctico, ácido succínico, o por medio de la producción directa de polímeros biodegradables como: polihidroxialcanoatos, celulosa bacteriana (Wolf *y col.*, 2005).

Las fermentaciones de hidrolizados de RA podrían también utilizarse para la producción de aceite de una sola célula (single-cell oil, SCO) utilizando diversos organismos oleaginosos, donde la composición de ácidos grasos de SCO depende del microorganismo seleccionado (Meng *y col.*, 2009). De acuerdo con Koutinas y Papanikolaou (2011), el SCO producido por muchas cepas de levadura, podría ser utilizado como un sustituto de los aceites vegetales debido a su composición de ácidos grasos o como materia prima para la producción de biodiesel (Carlsson, 2009). Otra aplicación potencial es la producción de productos oleoquímicos, ya sea como materias primas de usos múltiples o en casos específicos materias primas *multifunción*, la cuales incluyen aceites que contienen ácidos grasos comunes (por ejemplo oleico y linoleico) en comparación con el caso de materias primas específicas que contienen ácidos grasos no comunes con propiedades especiales derivados de su estructura molecular única (Kulkarni y Dalai, 2006).

La Tabla 1.3 resume el potencial para la producción de biocombustibles, productos químicos importantes y biopolímeros de RA. Los datos se basan en los rendimientos de la fuente de carbono (principalmente equivalentes de glucosa) para la producción de compuestos seleccionados utilizando rendimientos de conversión de 90% del valor teórico (excepto ácido láctico y ácido succínico). Por ejemplo, la producción mundial de etanol es de aproximadamente 31 millones de toneladas¹¹, para lo cual se requieren 61.26 millones de toneladas de almidón contenido en los desechos, si se piensa en satisfacer las necesidades de producción de etanol por medio de la conversión de almidón no alimentario, se necesita tal cantidad de RA. Pensando en el análisis anterior y recordando las fibras de bagazo de caña sobrantes de la molienda, se justifica utilizar como soporte inerte a las fibras del bagazo y a los residuos alimentarios como la fuente de almidón para la obtención de bioetanol de primera generación. Para llevar a cabo esta transformación, existen tecnologías de fermentación conocidas como *Fermentación en Estado Sólido* (FES) y *Fermentación Líquida* (FL) (Barrios-González *y col.*, 1988). Los diferentes procesos de fermentación que se logran por medio de estas tecnologías, se describen con detalle en la sección 1.2.2.

¹⁰ Ácido succínico, fumárico, málico, 3-hidroxipropiónico, glutámico e itacónico

¹¹ World Biofuels: FAPRI-ISU 2011 Agricultural Outlook.

Tabla 1.3. Requerimientos de fuentes de carbono para la producción fermentativa de diversos productos químicos

Producto	Aplicaciones industriales	Producción mundial ^a [10 ⁶ ton]	Rendimiento ^{a,b} [kg kg ⁻¹ glucosa]	Requerimiento de glucosa [10 ⁶ ton]	Cantidad de RA requeridos
Etanol	Solvente, desinfectante; síntesis química, biocombustible	31 ^c	0.46	67.39	61.26x10 ⁶ ton de almidón ^d contenido en los desechos
1,3-propilenglicol	Aplicaciones poliméricas	0.08	0.54 ^e	0.15	0.148x10 ⁶ ton de glicerol crudo o 1.48x10 ⁶ ton de aceite de cocina de desecho
Ácido láctico	Aditivo para comidas y bebidas, producción de ácido poliláctico	0.15	0.95 ^f	0.16	0.319x10 ⁶ ton de pan de desecho (en promedio, 45% de contenido de almidón)
Ácido succínico	Molécula de formación para la producción de 1,4-butanodiol, polibutileno	0.02	1.16	0.01	27x10 ⁶ kg de desecho de pan (basado en el rendimiento de conversión de 0.55 g de ácido succínico por g de pan) ^d
Ácido fumárico	Acidulante para comidas y bebidas y como molécula de de formación para la producción de 1,4-butanodiol	0.01	1.16	0.01	0.21x10 ⁶ ton de pan de desecho (en promedio, 45% de contenido de almidón) ^d
PHB	Generación de polímeros, aplicaciones médicas y obtención de monómeros como plataforma química	0.4 ^g	0.43	0.93	1.879x10 ⁶ ton de pan de desecho (en promedio, 45% de contenido de almidón) ^d

^aTomado de Patel *y col.* (2006), ^b90 % de rendimiento de conversión teórica, ^cutilización de almidón y sacarosa como fuentes de carbón, ^dsuposición de conversión de almidón a glucosa con rendimiento de 1.1, ^ela fuente de carbón es glicerol, ^fel 95 % de rendimiento de conversión debe ser factible para ácido láctico en el futuro, ^gproyección global y capacidad para el año 2013 Chanprateep (2010).

1.2.2. Tecnologías de obtención de bioetanol por medio del almidón no alimentario

Los procesos de transformación de la biomasa amilácea, se pueden llevar a cabo por *levaduras*, primero debe existir un proceso amilolítico (convertir las cadenas complejas de carbono de los carbohidratos, en cadenas de carbono de azúcares simples) y después pasa a la transformación de esos azúcares simples en etanol. A este proceso se le denomina *fermentación* y existen diferentes sistemas de fermentación para el aprovechamiento de estas fuentes, *Fermentación en Estado Sólido* (FES) y *Fermentación Líquida* (FL) (Barrios-González *y col.*, 1988).

Fermentación Líquida (FL)

La Fermentación Líquida es un cultivo de células microbianas, las cuales se encuentran dispersas de forma homogénea, en donde hay por lo menos la misma concentración de agua y de sustrato sólido (nutrientes) en el proceso; es decir, que hay una solución (Rodríguez-Couto y Toca-Herrera, 2006). Normalmente, este tipo de fermentación está dirigida a la producción de enzimas y metabolitos de alto valor agregado (García *y col.*, 2006). El desarrollo de esta técnica permite el cultivo de organismos aeróbicos en condiciones homogéneas con una densidad moderada de la biomasa y simplifica el estudio de la fisiología de los organismos (Plascencia, 2009).

En este sistema de fermentación, la principal desventaja es satisfacer la demanda de oxígeno de los microorganismos. El problema de la transferencia del O_2 hacia los microorganismos, es su baja solubilidad en el agua y al tener una capa de agua mayor, más tarda en llegar a alimentar a la célula. Al utilizar levaduras para la producción de bioetanol, la homogeneidad se vuelve una limitante para el proceso (Barrios-González *y col.*, 1988). Sin embargo, de acuerdo con Plascencia (2009), en estos sistemas, la agitación mecánica permite aumentar la transferencia de masa de tres formas básicas:

1. Suministrar el oxígeno (gas) en burbujas más pequeñas incrementando el área interfacial gas-líquido.
2. Incrementar el tiempo de contacto de líquido con las burbujas de oxígeno.
3. Disminuir el espesor de la capa estacionaria del líquido al aumentar la turbulencia del cultivo.

Por otro lado, la agitación mecánica mantiene el cultivo homogéneo e influye en la dispersión de la biomasa y la transferencia de calor (Henzler y Schedel, 1991). Debido a la agitación, los productos metabólicos y el calor se dispersan fácilmente y por lo tanto, no son factores que limiten el crecimiento de los microorganismos (Barrios-González *y col.*, 1988).

Fermentación en Estado Sólido (FES)

La Fermentación en Estado Sólido se define como un cultivo de microorganismos adheridos a un soporte sólido poroso y humedecido, en el cual el medio líquido está impregnado en un soporte poroso con una interfase gaseosa (Plascencia, 2009). Las bacterias, levaduras y hongos son los microorganismos que pueden crecer en fermentación sólida, pero la mayoría de las investigaciones se llevan a cabo con hongos filamentosos (Holker *y col.*, 2004). Esto último se debe a que el crecimiento en forma de micelio y su tolerancia a baja actividad de agua y

condiciones de alta osmolaridad hacen que los hongos sean la microflora natural más adecuada para la fermentación sólida (Acero *y col.*, 2008). En un proceso de FES, generalmente no se requiere agregar agua si el sustrato tiene un contenido alto de humedad (Pandey *y col.*, 1999).

De acuerdo con Doelle *y col.* (1992), los procesos FES tienen las siguientes ventajas:

- Los medios de cultivo son simples, generalmente subproductos agrícolas que presentan un alto contenido de los nutrientes necesarios.
- La baja actividad del agua es de gran ayuda para evitar las contaminaciones, especialmente de bacterias y levaduras.
- La aireación forzada es facilitada por la porosidad del soporte, lo que permite una alta transferencia de oxígeno al microorganismo.
- El proceso de recuperación es simplificado. Algunos productos son utilizados integralmente como alimento animal, productos para el control biológico, etc.

y las desventajas:

- Su aplicación se limita a microorganismos que crecen en bajos contenidos de humedad.
- La extracción del calor metabólico puede ser un problema, sobre todo cuando se trabaja a gran escala y no se controla el proceso.
- La naturaleza sólida del sustrato interfiere con la medición de los parámetros de la fermentación, tales como el pH, la temperatura, el contenido de humedad y la concentración de sustrato y productos.
- Algunos aspectos ingenieriles como el diseño de reactores y el escalamiento están poco caracterizados.
- El tiempo de fermentación es mayor debido a que generalmente se utilizan microorganismos que presentan bajas velocidades específicas de crecimiento.

En general, las condiciones ambientales, son las que limitan el desarrollo de los microorganismos (Pandey *y col.*, 1999). Los elementos como la humedad, la actividad del agua, el pH, la temperatura, la concentración y disponibilidad del sustrato, la aireación, el tamaño de partículas y la forma de inoculación afectan significativamente el crecimiento y la formación de productos.

Comparación de tecnologías

De acuerdo con Barrios-González *y col.* (1988), se reportó un mayor rendimiento y productividad en Fermentación en Estado Sólido con respecto a la Fermentación Líquida. Las

ventajas se ven reflejadas en términos económicos, sobre todo en la obtención de productos de alto valor agregado (Castillo *y col.*, 2000), tales como etanol, enzimas, antibióticos, hongos comestibles, ácidos orgánicos, aminoácidos, pigmentos, metabolitos secundarios, etc. (Holker *y col.*, 2004; Pandey *y col.*, 1988; Pandey, 1994; Pandey *y col.*, 1999; Vandenberghe *y col.*, 2000).

En su mayoría, esta ventaja se le atribuye a los bajos niveles de humedad y a la disminución del volumen del medio por unidad de peso de sustrato, además de esto, se obtiene una alta productividad, ya que los volúmenes de fermentación son menores a los sistemas sumergidos y el tratamiento del efluente también es menor (Aguilar *y col.*, 2001). Debido a sus ventajas, respecto de la Fermentación Líquida, el estudio centrará su atención en esta tecnología de obtención.

Aplicaciones Industriales de la FES

La FES ha sido aplicada en procesos industriales a gran escala, principalmente en Japón (Lagarda, 1990). La producción tradicional de koji, antes manufacturado en charolas pequeñas de madera o bambú, ha cambiado gradualmente a procesos más sofisticados: fermentaciones de lecho fijo del tamaño de una habitación, procesos de tambor giratorio y cámaras de acero automáticas con microprocesadores, sensores electrónicos y agitación, carga y descarga servo-mecánica. La escala usual en las fabricas de sake o miso es alrededor de 1 ó 2 toneladas métricas por lote (Raimbault, 1998).

Kumar y Lonsane (1987) reportaron la producción de pectinasas a escala intermedia. Raimbault (1998) reporta que en Francia, una nueva empresa fue creada para comercializar un proceso de producción de pectinasa a partir de pulpa de remolacha. La producción de queso Roquefort en Francia está siendo modernizada con mejoras mecánicas en el acondicionamiento de los quesos, la producción de las esporas de hongos, y el control de las condiciones ambientales. En Europa y Estados Unidos se ha modernizado el escalamiento del proceso para preparar composta que anteriormente se usaba en la producción a pequeña escala de hongos comestibles (Raimbault, 1998).

1.2.3. Diseño de reactores biológicos

Se puede definir a los reactores biológicos, como el equipo donde se realiza un proceso de cultivo (conocido también como *fermentador*) (Nielsen y Villadsen, 1994). Esta fermentación, como se mencionó en la Sección 1.2.2, puede ser por estado sólido o líquido. Para el diseño de un biorreactor, se debe buscar la homogeneidad entre los componentes del sistema y las condiciones adecuadas para facilitar el crecimiento microbiano del que se obtiene el producto deseado (Ruíz-Leza *y col.*, 2006). Las características de diseño para un biorreactor, dependen

del tipo de fermentación que se desea utilizar, de acuerdo con Mitchell *y col.* (1992), dichas características son:

1. El tanque debe diseñarse para que funcione asépticamente durante numerosos días, para evitar la aparición de contaminantes en las operaciones de bioprocesos de larga duración.
2. Debe permitir una mayor área de contacto entre las fases biótica y abiótica del sistema, es decir, se debe proporcionar un sistema adecuado de aireación y agitación para cubrir las necesidades metabólicas de los microorganismos.
3. El consumo de energía debe de ser el mínimo posible.
4. El sistema debe tener entradas para la adición de nutrientes y el control de pH.
5. El crecimiento microbiano es generalmente exotérmico, por lo que, el biorreactor debe facilitar la transferencia de calor, del medio hacia las células y viceversa, a medida que se produce el crecimiento celular, además de mantener estable la temperatura deseada.
6. Mantener las células uniformemente distribuidas en todo el volumen de cultivo.
7. Suministrar oxígeno a una velocidad tal que satisfaga el metabolismo celular.
8. El diseño debe ser tal que permita mantener el cultivo puro; una vez que todo el sistema ha sido esterilizado y posteriormente inoculado con el microorganismo deseado.

En los estudios generales de la cinética de las reacciones químicas de acuerdo con Levenspiel y Barreiro (2001), los reactores deben ser optimizados para obtener la máxima concentración de productos. En el caso particular de los biorreactores, se busca obtener rendimientos máximos de biomasa microbiana y/o metabolitos en tiempos mínimos y con menores costos de producción (Nielsen y Villadsen, 1994).

Como se justificó en la Sección 1.2.2, se utilizará la Fermentación en Estado Sólido. De acuerdo con Levenspiel y Barreiro (2001), existen diferentes tipos de reactores que permiten desarrollar este proceso de cultivo, los cuales pueden ser clasificados en dos categorías:

1. Escala laboratorio: Este tipo de biorreactores utilizan desde pequeñas cantidades de medio sólido hasta pocos kilogramos. Para esta categoría existen muchos diseños de biorreactores, los cuales llegan a ser muy sofisticados (Denbigh y Turner, 1990).
2. Escala piloto e industrial: En este tipo de biorreactores se utilizan cantidades de kilogramos hasta toneladas de medio sólido. En esta categoría hay poca diversidad de biorreactores, ya que su principal limitante es la operación en condiciones estériles (Mitchell *y col.*, 2003).

Dentro de estas dos categorías, existen diferentes tipos de biorreactores, los cuales permiten observar de diferentes maneras a los fenómenos de transporte que afectan el diseño de los sistemas fermentativos (Ruíz-Leza *y col.*, 2006). Las ventajas y desventajas de los biorreactores para la FES se describen en la Tabla 1.4.

Tabla 1.4. Tipos de biorreactores para la Fermentación en Estado Sólido

Escala laboratorio		
Biorreactor	Ventajas	Desventajas
Columna	Económico, fácil montaje, monitoreo y control de humedad, temperatura, biomasa y CO ₂ . Conexión en forma continua de varias columnas.	Canales preferenciales de O ₂ , dificultad en la toma de muestra y problemas en la eliminación de calor.
Columna Estéril	Control de humedad y temperatura. Sistema de esterilización previo a la inoculación y toma de muestra. Mayor aireación y mezclado de sustrato.	Formación de gradientes de concentración de O ₂ y nutrientes.
Zymotis	Su diseño facilita la transferencia de calor	Problemas de asepsia en el proceso. Mayor compactación de la cama de sustrato.
Tambor horizontal	Mayor aireación y mezclado de sustrato. Existen varios diseños con modificaciones que mejoran la remoción del calor.	Daño de estructura micelial. Dificultad en el control de temperatura y humedad. Poco volumen utilizado en el tambor.
Growtek	Facilidad en la toma de muestra. Mayor contacto entre el medio de cultivo y el soporte sólido. Menor acumulación en la cama de sustrato.	No cuenta con un sistema de aireación. Sólo se puede manejar una sola carga de 400 ml de medio líquido por fermentación.
Proceso Continuo	Menor tiempo de residencia. Mejor mezclado y crecimiento fúngico. Mayor asepsia	Transferencia no homogénea de calor. Aglomeración de células por rompimiento micelial.
Columna-Charola	Económico. Alta transferencia de O ₂ y aireación. Mayor transferencia de nutrientes. Fácil remoción de temperaturas elevadas.	Primer prototipo. Optimizar la cantidad y tamaño de charolas en el volumen del cilindro.

Escala piloto e industrial		
Biorreactor	Ventajas	Desventajas
Biocon	Automatizado en el control de las variables de estudio del crecimiento microbiano. Altos niveles de asepsia. Equipo compacto	Dificultad en la toma de muestra. Rápida generación de calor exotérmico por crecimiento microbiano.
Lecho Fluidizado	Operación de forma continua. Menor aglomeración del sustrato. Incremento en la transferencia de O ₂ y humedad. Variedad de configuraciones de soportes.	Formación de altos esfuerzos cortantes que pueden afectar a los microorganismos y rendimiento del producto.

El diseño de reactores biológicos enfoca su desarrollo hacia el escalamiento ascendente, el cual es un procedimiento donde se diseña un sistema a escala piloto o industrial, en base a resultados obtenidos con sistemas modelo a escala laboratorio (Nielsen y Villadsen, 1994). El escalamiento es el paso crucial en el desarrollo de un proceso. Determina si dicho proceso operará

de una manera viable a escala comercial. Rara vez el ejercicio del escalamiento logra el mismo desempeño global a escala piloto o industrial, del que se logra en el laboratorio (Mitchell *y col.*, 2003).

En el caso de la Fermentación en Estado Sólido, la limitante para su escalamiento es el monitoreo de la fermentación (Robinson *y col.*, 2001). Por ejemplo, la medición directa de la biomasa y la medición de los cambios de velocidad de crecimiento debido a variaciones en la temperatura, son dos factores que limitan el escalamiento de este tipo de sistemas (Mitchell *y col.*, 2003). Sin embargo, el consumo de oxígeno y la producción de dióxido de carbono, son dos actividades metabólicas que pueden usarse para estimar la velocidad de síntesis de biomasa (Aguilar *y col.*, 2001). Por ello, de acuerdo a la Tabla 1.4, se elige el biorreactor tipo *columna*, pues su ventaja está en el monitoreo y control de la producción de CO₂.

Biorreactor de columna

Un biorreactor tipo columna, se llena con un medio previamente inoculado¹² y se coloca en un baño de agua, a temperatura constante se pueden poner varios biorreactores en el sistema como se muestra en la Figura 1.7. De acuerdo con Fogler (2001), la deducción de la ecuación de diseño de un reactor catalítico de lecho empacado (o PBR, *Packed Bed Reactor*), es análoga al desarrollo de la ecuación de diseño de un reactor de tipo columna. Esta deducción, junto con otras más de los diseños experimentales, se describirán con detalle en el Capítulo 2.

Las columnas de fermentación del equipo, están conectadas a un panel de válvulas de aireación que, a su vez, están conectadas a una cromatógrafo de gases (ver Figura 1.7) para monitorear la producción de CO₂, resultado de la respiración del microorganismo y de sus reacciones metabólicas (Aguilar *y col.*, 2001). La demanda de oxígeno se cubre por medio de aeración forzada utilizando aire comprimido regulado por medio de las válvulas de precisión con sistemas de regulación de presión para evitar la compactación excesiva del lecho.

La geometría y diseño de las columnas permite que sea un equipo barato, debido a que son elaboradas a base de vidrio, por lo que la remoción del calor exotérmico de la fermentación se lleva a cabo de manera eficiente (Tiscareño y Lechuga, 2008). Por otro lado, requiere de poca cantidad de medio de cultivo y la fácil adaptación del equipo a sistemas más rudimentarios en cuanto a equipamiento y cuantificación de productos, lo vuelve práctico. Sin embargo, para llevar a cabo las lecturas de los parámetros cinéticos durante la fermentación, es necesario sacrificar una columna completa, ya que el diseño de la misma no permite tomar muestras (Durand, 2003; Iliuta *y col.*, 2005).

¹²Se ha introducido artificialmente una levadura que crecerá y se reproducirá (Ruíz-Leza *y col.*, 2006).

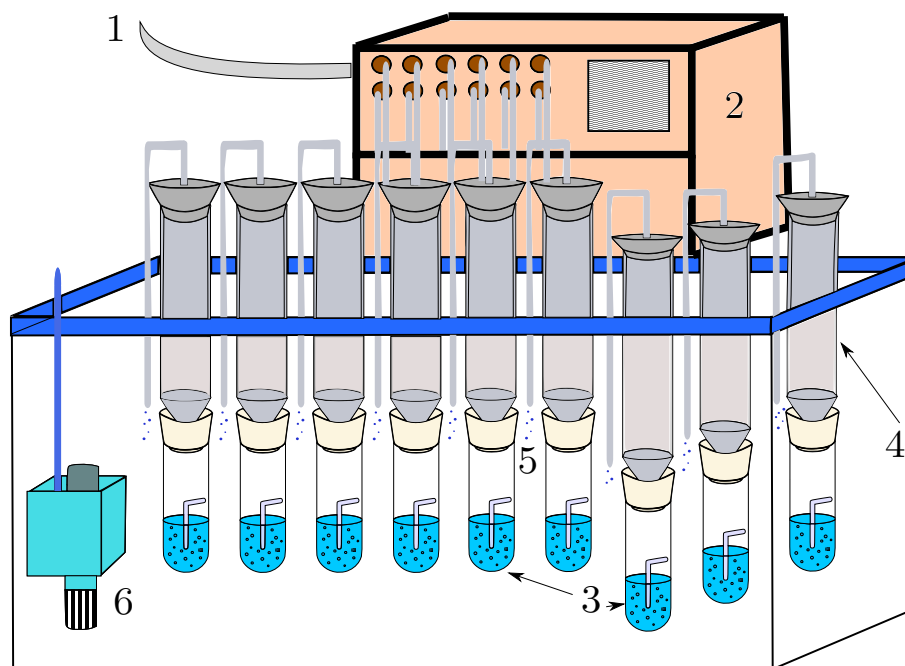


Figura 1.7. Biorreactor tipo columna de FES para la producción de bioetanol.

- 1: Suministro de aire; 2: Panel de válvulas de aireación; 3: Humidificador de aire;
4: Columna de fermentación; 5: Tubos de burbujeo; 6: Control de la temperatura del agua.

Sistemas experimentales para la producción de bioetanol en biorreactores tubulares (o columna) de lecho empacado.

Los equipos tubulares (o de columna), es conveniente utilizarlos en las primeras etapas del desarrollo de un bioproceso. Son adecuados para estudios de caracterización y optimización de la composición del medio de cultivo, y para cuantificar los datos necesarios para llevar a cabo el cálculo de parámetros cinéticos (Frenken *y col.*, 2005). Como se había mencionado, los datos que se necesitan para estimar la velocidad de síntesis de biomasa, son el consumo de oxígeno y la producción de dióxido de carbono (Aguilar *y col.*, 2001). Por ello Saucedo-Castañeda *y col.* (1992), desarrollaron un modelo experimental, en un sistema de Fermentación de Estado Sólido para la producción de bioetanol como se muestra en la Figura 1.8.

Este equipo describe la producción de biomasa y de bioetanol, a partir de una base de almidón, donde es posible medir el consumo de oxígeno y la producción de CO₂. Para el proceso de fermentación en este sistema, se utilizó la levadura amilolítica *Schwanniomyces castellii*, la cual es una alternativa a la levadura *Saccharomyces cerevisiae*, que se utiliza convencionalmente para la obtención de bioetanol (Lonsane *y col.*, 1992; Mot y Verachter, 1990).

Al realizarse el experimento con la levadura *Schwanniomyces castellii*, se determinó la conversión del almidón en bioetanol y biomasa por medio de un Fermentador en Estado Sólido

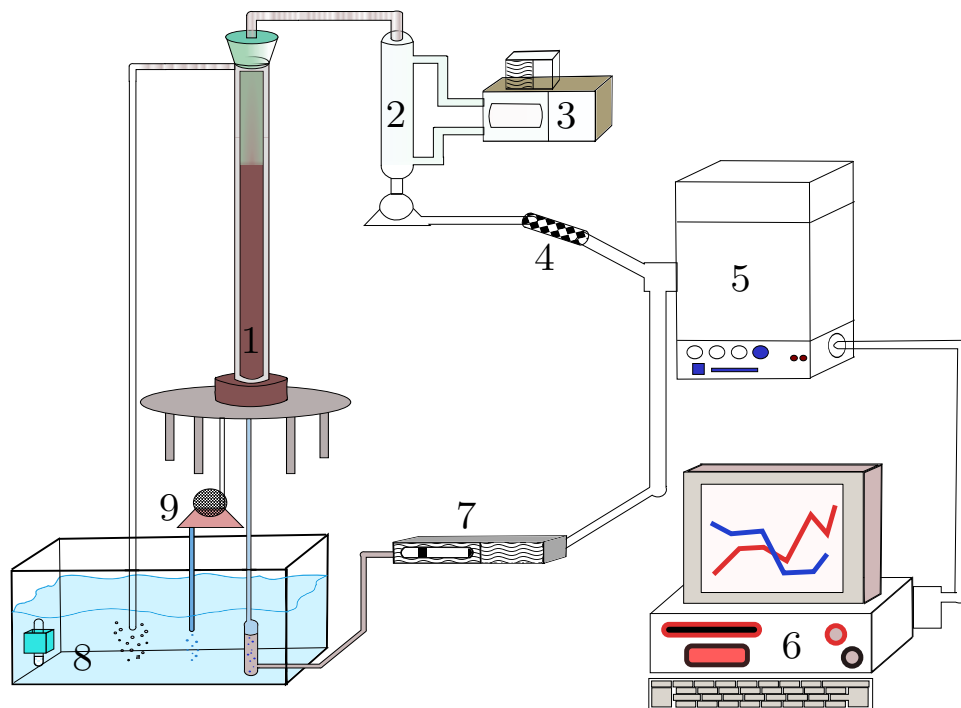


Figura 1.8. Desarrollo experimental para el análisis de gases en la producción de bioetanol propuesto por Saucedo-Castañeda *y col.* (1992). 1: Fermentador de columna; 2: Condensador; 3: Sistema de baño de agua fría; 4: Columna de gel-sílica; 5: Cromatógrafo de gases; 6: Computadora (registro de datos); 7: Bomba de aire; 8: Control de la temperatura de agua.

como se muestra en la Tabla 1.5. En términos generales, el experimento duró 30 horas, con una fase *aerobia* de 10 horas y una *anaerobia* de las 20 horas restantes. En la fase aerobia, la levadura se reproduce (por la presencia de O_2), y por su capacidad amilolítica, convierte las moléculas complejas de almidón, en sus constituyentes más simples, como la glucosa, maltosa e isomaltosa (Rojo-Rubio *y col.*, 2007). En la fase anaerobia (ausencia de O_2), comienza el proceso de transformación de los azúcares (fermentación) obtenidos en la fase anterior, en biomasa y bioetanol. Al lector interesado en conocer con más detalle las ventajas de usar este microorganismo, se le recomienda revisar el trabajo y bibliografía de Saucedo-Castañeda (1991).

Con este tipo de biorreactor tubular de lecho empacado, se pueden obtener los rendimientos de biomasa y bioetanol obtenidos a partir del almidón contenido en los residuos alimentarios. Con los datos obtenidos de la experimentación, es posible mostrar las producciones en las fases aerobia y anaerobia como se muestra en la Figura 1.9. Se observa, que la producción de bioetanol se inicia al final de la fase aerobia (llamada también fase de transición). Sin embargo, no se formó bioetanol, sino hasta las 12 horas con 6.1 [mg/g MSI*] . La concentración de la producción de bioetanol aumentó progresivamente en la fase anaerobia, llegando hasta una concentración de 89.3 [mg/g MSI*] . Estos datos ayudan a delimitar el sistema de estudio, pues el interés general de este trabajo está centrado en la producción de bioetanol, por lo tanto, el análisis

Tabla 1.5. Conversión de almidón en bioetanol y biomasa en un FES*.

Fermentación	Especie química	Cantidad [g]	Rendimiento
Total	Carbohidratos iniciales presentes	29.6	100 ^a
	Carbohidratos consumidos	27.5	92.9 ^a
	Biomasa producida	1.6	0.06 ^b
	Bioetanol formado	8.9	57.8 ^c
Fase aerobia	Carbohidratos consumidos	11.8	40 ^a
	Biomasa producida	3.4	0.29 ^b
	Bioetanol formado (transición)	0.6	9.1 ^c
Fase anaerobia	Carbohidratos consumidos	15.7	52.9 ^a
	Biomasa producida	-1.7	-0.11 ^b
	Bioetanol formado	8.3	94.4 ^c

*Calculados en una base seca de 100g de masa inicial de fermentación de sólidos.

^aCalculados como porcentaje del calculado inicialmente.

^bCalculados en g de biomasa producida por g de carbohidratos consumidos.

^cCalculados como $100 * (\text{g de bioetanol producidos por g de carbohidratos consumidos}) / 0.56$ (Stewart *y col.*, 1984) .

estará enfocado en la fase anaerobia del sistema, es decir, donde comienza la producción de bioetanol.

Se busca escalar a nivel industrial este sistema experimental, por las ventajas descritas de la Fermentación en Estado Sólido sobre la Fermentación Líquida en la Sección 1.2.2. Por otro lado, otra ventaja de este sistema experimental es que puede eliminar la necesidad de preparar grandes cantidades de inóculo para la fermentación industrial (Saucedo-Castañeda *y col.*, 1992). Por ello, es necesario desarrollar criterios de escalamiento bien fundamentados de los sistemas de Fermentación en Estado Sólido que producen bioetanol a partir del almidón contenido en los residuos alimentarios (RA).

La información disponible sobre tales estrategias de escalamiento es escasa. Se han usado enfoques empíricos debido al desconocimiento del efecto que tienen el diseño y la operación de los biorreactores sobre el desempeño de la FES (Oostra *y col.*, 2000). Entre las estrategias de escalamiento usadas hasta ahora en los sistemas FES, vale la pena mencionar las siguientes: los balances macroscópicos de calor y agua, y la técnica de disminución de escala (Kumar y Lonsane, 1987). De estas estrategias se han desarrollado modelos matemáticos, de los que se puede obtener información importante, pero aún escasa para escalar los sistemas a la industria (Mitchell *y col.*, 2003). Por ello, en el presente trabajo se plantea una alternativa de modelado para este tipo de sistemas usando el método del promedio volumétrico (Whitaker, 1999a), el cuál se describirá con detalle en el Capítulo 2, junto con las otras estrategias de escalamiento, para obtener, si es posible, la información necesaria para escalar este tipo de sistemas experimentales a la industria.

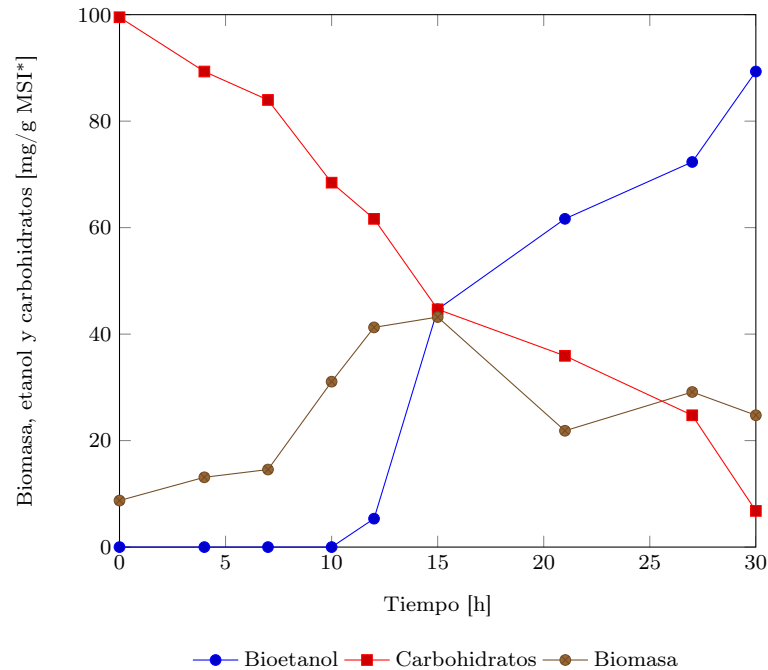


Figura 1.9. Concentraciones durante las fases aerobia (de 0 a 11 horas) y anaerobia (de 11 a 30 horas) de biomasa, etanol y carbohidratos en [mg/g MSI*].

1.3. Resumen

En este capítulo se presentaron algunas generalidades acerca de biocombustibles, centrandó la atención en el bioetanol. El bioetanol se produce a partir de biomasa y tiene la potencialidad de convertirse en un sustituto paulatino de las gasolinas por su miscibilidad (Dufey *et al.*, 2006). Para ello, ya se han desarrollado vehículos (los FFV), que pueden operar con mezclas de bioetanol mayores a 15 % (E15) o bien hasta 85 % (E85). Las mezclas del 5 % (E5) y 10 % (E10), pueden utilizarse en vehículos con motores de modelo 2001 en adelante. Se tiene aún la desventaja del rendimiento en los motores a gasolina; sin embargo, se compensa por la elevación de octanaje que otorga la mezcla de bioetanol en las gasolinas (Hernández *et al.*, 2009).

La tecnología de obtención de bioetanol es variada, pues existen de primera, segunda, tercera y cuarta generación. Sin embargo, en este trabajo el interés se centra en el bioetanol de primera generación, pues su tecnología se encuentra bien desarrollada y disponible para todos los países. El bioetanol obtenido por tecnologías de segunda, tercera y cuarta generación, se encuentran aún en desarrollo y en general, no están disponibles como el bioetanol de primera generación (Dufey *et al.*, 2006).

Existen diferentes formas de producir bioetanol de primera generación, por medio de la utilización de azúcar de caña (o remolacha) o por el uso del almidón de maíz, trigo, papa o yuca (Puertas, 2011). En el mundo, la tecnología más desarrollada para la obtención de

bioetanol es por medio del almidón del maíz y por el azúcar de caña. Por otro lado, la caña de azúcar tiene un mercado mayor, pero aún insuficiente para la producción de bioetanol de primera generación.

De acuerdo con Lin *y col.* (2013), la utilización de los residuos sólidos urbanos (RSU), principalmente los residuos de los alimentos o desechos alimentarios (RA), como fuente de carbohidratos, es una opción seria. Los RA pueden ser convertidos, a través de la fermentación de las azúcares según Charusiri y Vitidsant (2003) y Patel *y col.* (2006), en productos valiosos principalmente bioetanol.

Los procesos de obtención de bioetanol a partir del almidón suministrado por los RA, se pueden hacer por diferentes vías, la Fermentación Líquida (FL) y la Fermentación en Estado Sólido (FES) (Barrios-González *y col.*, 1988). Existen ventajas económicas de la FES sobre la FL, esto debido a los productos de alto valor agregado que se obtienen de la FES (Castillo *y col.*, 2000). Por ello, en este trabajo se elige a la tecnología de FES, para la cual existen diferentes tipos de biorreactores (Ruíz-Leza *y col.*, 2006). Dentro de estos diferentes tipos de biorreactores se seleccionó al tubular (o columna), pues es en este tipo de sistemas donde se permite un monitoreo del consumo de oxígeno y formación de CO₂, ya que estas actividades metabólicas se pueden utilizar para estimar la velocidad de síntesis de la biomasa y la producción de metabolitos (Aguilar *y col.*, 2001).

Para un monitoreo más adecuado de la producción del consumo de oxígeno y la producción de CO₂, Saucedo-Castañeda (1991) diseñó un sistema experimental que describe la producción de la biomasa y del bioetanol a partir de almidón. Se busca el escalamiento de este sistema por las ventajas de los productos de alto valor agregado que ofrece esta tecnología (en este caso el bioetanol). El escalamiento de los sistemas FES se ha visto frenado, porque la información de la operación de los biorreactores es escasa (Mitchell *y col.*, 2004). Durante el resto de la tesis se buscará, por medio de las estrategias conocidas de escalamiento de biorreactores, utilizando el promedio volumétrico (Whitaker, 1999a).

Capítulo 2

Revisión bibliográfica del modelado matemático de biorreactores tubulares de lecho empacado

En este capítulo, se describirán los modelos matemáticos de biorreactores tubulares de lecho empacado (BTLE), que existen para la obtención de biocombustibles de primera generación. Estos modelos permiten describir los bioprocesos involucrados y con ello las variables que determinan la construcción de los biorreactores. Se analizarán las ventajas y desventajas de este tipo de modelos y como se han ido obteniendo a lo largo del tiempo. El capítulo está organizado como sigue:

- Modelos matemáticos para biorreactores.
 - Modelos de dispersión axial.
 - Modelos para crecimiento celular en geometría cilíndrica.
 - Modelos para crecimiento celular en geometría esférica.
 - Modelos basados en el crecimiento de la biomasa.
- Análisis dinámico y de perturbación
 - Desarrollo industrial
 - Ventajas y desventajas

Se planea hacer una revisión de los modelos desarrollados para el reactor (BTLE), y una conclusión de las simplificaciones propuestas por cada uno de los autores que en ellos han trabajado. Al final, se describirán las formas en las que estos modelos se han integrado a la industria, con un análisis dinámico y de perturbación, describiendo qué modelos aplican para

cada uno de los sistemas a revisar, para terminar el capítulo describiendo al método del promedio volumétrico y su uso en los sistemas de escalas múltiples.

2.1. Modelos matemáticos para biorreactores

De acuerdo con Himmelblau y Bischoff (1992), el análisis matemático y la simulación de procesos, ayudan a entender el comportamiento cuantitativo del sistema de estudio, en este caso en particular, el análisis matemático ayudará a entender al sistema biológico y a predecir el desarrollo en general del biorreactor. En el Capítulo 1, se mostraron la gran variedad de aplicaciones de la FES y en un caso en particular, en biorreactores de lecho empacado (BTLE). Algunas de las ventajas de los BTLE, se ven reflejadas en el tiempo de retención, reutilización del sistema biocatalítico, alta eficiencia y conversiones, fácil operación y bajos costos (Klesser *y col.*, 1990).

A pesar del amplio uso que han tenido estos reactores en la FES (Beg y Hassan, 1985b, 1987; Young y Carty, 1969), son relativamente pocos los trabajos que se presentan en cuanto al desarrollo de modelos matemáticos que puedan caracterizar el comportamiento de los mismos para elaborar una simulación del proceso en sí (Elmalah y Grasmick, 1985; Mitchell *y col.*, 2004). Estos modelos y simulaciones, pueden ayudar en la puesta en marcha y finalización de la operación del reactor, ya que podrían ayudar a describir la dinámica y las características de control del mismo o estimar los tiempos requeridos para alcanzar nuevos estados estables cuando se presenta un cambio o una perturbación (Hassan *y col.*, 1995).

Los modelos matemáticos para reactores en el área de catálisis química, se originaron décadas antes que los que corresponden a los bioprocesos (Carberry y Wendel, 1963). Para estos modelos, se consideró en un inicio, difusión y velocidades de reacción de cero y primer orden, debido a que se obtenían soluciones aparentemente simples para los problemas matemáticos. Estas metodologías, se aplicaron para los modelos matemáticos de los biorreactores; sin embargo, su limitante fue, que sólo eran válidos para concentraciones de sustrato muy altas o muy bajas (Skowlun y Kimse, 1989).

Para poder describir a la variedad de modelos que existen para simular estos procesos Rittman (1982), han agrupado estos modelos en *empíricos*¹ y *semiempíricos*² o también llamados *fenomenológicos*, que se basan completamente en los fenómenos de transporte y en las leyes de conservación de masa y energía. Dada esta variedad, se describirán a continuación los diferentes tipos de modelos que se han desarrollado para el reactor BTLE, mostrando sus ecuaciones de diseño, las cinéticas estudiadas y algunas evaluaciones de desempeño de

¹Determinados a partir de técnicas de regresión ya que utilizan las observaciones directas o los resultados de experimentos del fenómeno estudiado (Himmelblau y Bischoff, 1992).

²Son modelos que incorporan aproximaciones empíricas a las ecuaciones fenomenológicas (Rittman, 1982).

los modelos, según los resultados obtenidos.

2.1.1. Modelos de dispersión axial.

Los primeros modelos que trabajaron bajo las consideraciones de difusión y velocidades de reacción de cero y primer orden, introdujeron el *modelo de dispersión axial* para reactores de biopelícula, operando en reactores de flujo pistón (RFP) (Beg y Hassan, 1985b,a, 1987; Hassan y Beg, 1987; Hassan *y col.*, 1995; Caicedo, 1996). Sin embargo, se retomó el modelado de este tipo de sistemas para contar con ecuaciones más generales de la operación, funcionamiento y aplicación de los modelos de dispersión axial (Bales y Acai, 1999). De acuerdo con Elmalah y Grasmick (1985), los primeros modelos se desarrollaron bajo consideraciones de reactor de flujo pistón (o RFP), reactores continuos de tanque agitado (o RCTA) (Jennings *y col.*, 1976), y cinéticas de reacción de orden cero y primer orden (Mulcahy *y col.*, 1980). Sin embargo, la cinética de reacción para situaciones prácticas sigue la ecuación de velocidad desarrollada por *Michaelis Menten*, con o sin inhibición por sustrato (Levenspiel y Barreiro, 2001). El estudio que se desarrolla para tres clases de cinética con inhibición, se atribuye a Hassan y Beg (1987), quienes estudiaron los siguientes mecanismos de inhibición:

1. Inhibición no competitiva: Donde el grado de inhibición no se ve afectado por las concentraciones de sustrato.
2. Inhibición competitiva: Donde el grado de inhibición depende de la cantidad de sustrato que esté presente. Usualmente el grado de inhibición se reduce a medida que la concertación de sustrato aumenta.
3. Inhibición por sustrato: Donde el grado de inhibición puede verse incrementado por concentraciones de sustrato elevadas.

Para obtener los modelos matemáticos, se utilizaron las siguientes consideraciones o restricciones:

- La biomasa es homogénea, es decir, que el lecho empacado de microorganismos actúa como un conjunto, para formar un biopelícula en la cual el sustrato se difunde.
- La biopelícula se considera adherida a una superficie.
- Solamente existe un sustrato limitante.
- La transferencia del sustrato se da dentro de la biopelícula por difusión.

Hassan y Beg (1987) realizaron un balance de masa alrededor de un elemento diferencial dentro y fuera de la biopelícula, de acuerdo con las anteriores consideraciones. La ecuación resultante para la biopelícula es:

$$\frac{\partial s}{\partial t} = D_e \frac{\partial^2 s}{\partial y^2} - r \quad (2.1)$$

Con las condiciones a la frontera dadas por:

$$y = 0 \longrightarrow D_e \left. \frac{\partial s}{\partial y} \right|_{y=0} = -k_1(s - s|_{y=0}) \quad (2.2)$$

$$y = L_e \longrightarrow \left. \frac{\partial s}{\partial y} \right|_{y=L_e} = 0 \quad (2.3)$$

Donde s : es la concentración de sustrato dentro de la biopelícula [mg L^{-1}], t : es el tiempo [s], D_e : es el coeficiente de dispersión [$\text{cm}^2 \text{s}^{-1}$], y : es la coordenada para la biopelícula [cm] y k_1 : es el coeficiente de transferencia de masa [$\text{cm}\cdot\text{s}^{-1}$]. Para la fase externa del fluido el comportamiento se caracteriza por un modelo de dispersión axial, a través de un modelo de flujo pistón (Bird *y col.*, 2007), el cual se presenta de la siguiente manera

$$\varepsilon \frac{\partial s}{\partial t} = D_e \frac{\partial^2 s}{\partial z^2} - u \frac{\partial s}{\partial z} - k_1 \alpha (s - s|_{y=0}) \quad (2.4)$$

Con las condiciones a la frontera dadas por:

$$z = 0 \longrightarrow D_e \left. \frac{\partial s}{\partial z} \right|_{z=0^+} = u(s|_{z=0^-} - s|_{z=0^+}) \quad (2.5)$$

$$z = L \longrightarrow \left. \frac{\partial s}{\partial z} \right|_{z=L} = 0 \quad (2.6)$$

Donde ε : es la fracción vacía del reactor, z : es la coordenada axial del reactor [cm], u : es la componente axial de la velocidad [$\text{cm}\cdot\text{s}^{-1}$], α : es el área superficial de la biopelícula por unidad de volumen de lecho [cm^{-1}] y L : es la longitud del reactor [cm].

Posteriormente Skowlun y Kimse (1989), propusieron dos tipos de modelos de reactor. En el primero se considera que la biomasa es homogénea, es decir, que el lecho empacado de microorganismos actúa conjuntamente para una biopelícula, el cual tiene un espesor constante, y se desprecia el efecto de difusión dentro del mismo. El segundo modelo supone que el espesor de la capa de biopelícula es dependiente de la concentración de sustrato que contiene. Esto con el fin de solucionar el problema del perfil de concentraciones de sustrato dentro del reactor. Para estos casos, los autores consideraron innecesario el uso de modelos limitados por difusión, basados en el hecho de que:

- La biopelícula sólo es activa en un intervalo pequeño de espesor 70 a 100 (μm).
- En su mayoría, las reacciones biológicas tienen velocidades bajas de reacción.

El modelo que se propuso en coordenadas Cartesianas, se describe como sigue:

$$D_f \frac{d^2 s}{dz^2} = \frac{K_x s}{K_s + s} \quad (2.7)$$

Con las condiciones a la frontera dadas por:

$$z = L \longrightarrow \frac{dC}{dz} = 0 \quad (2.8)$$

$$z = L + \delta \longrightarrow s = s_S \quad (2.9)$$

Donde D_f : es la difusividad del sustrato en la biopelícula, s : es la concentración del sustrato, z : es la coordenada de la longitud en el *bio-pellet*³, L : es el espesor medio del soporte de la biopelícula, δ : es el espesor activo de la biopelícula, K_s : es la constante de afinidad de Monod (Levenspiel y Barreiro, 2001) y K_x se define como una relación de la velocidad máxima de crecimiento respecto de la concentración de microorganismos en la biopelícula. $K_x = \frac{\mu X_f}{Y}$; donde μ : es la velocidad máxima de crecimiento, X_f : es la concentración de microorganismos en la biopelícula y Y : es el factor de rendimiento sustrato-producto.

Dentro de los modelos con biopelícula homogénea, para obtener la velocidad de reacción para un bio-pellet limitado por difusión, de acuerdo a una cinética tipo Monod, cinéticas de cero y primer orden, concentraciones bajas y altas de sustrato, Skowlun y Kimse (1989) proponen una geometría de bio-pellet homogénea. El bio-pellet forma la biopelícula y sólo se toma en cuenta al colocar en forma adimensional la ecuación (2.7), ya que se hace necesario minimizar el efecto de la velocidad de reacción de acuerdo a la geometría. Para su cálculo se emplea una longitud característica V_s propuesta por Petersen (1965); Routhertorm (1969), la cual va a variar dependiendo si el bio-pellet se considera plano, cilíndrico o esférico de acuerdo con la siguiente ecuación:

$$V_s = \frac{(L + \delta)^n - L^n}{n(L + \delta)^{n-1}} \quad (2.10)$$

V_s se define como el volumen de biopelícula activo por unidad de área superficial y $n=1, 2$ o 3 , para geometrías Cartesianas, cilíndricas y esféricas, respectivamente. Los autores suponen conocida la concentración de sustrato en la superficie, con lo que obtienen la velocidad de reacción para un bio-pellet limitado por difusión. Aunado a ello, consideran resistencia difusional

³Son partículas suspendidas en el lecho empacado, que tienen la función de retener partículas, parecido a los catalizadores en los reactores químicos (Levenspiel y Barreiro, 2001)

entre la fase de lecho y la biopelícula, esto suponiendo concentración de sustrato en la superficie desconocida. Por último, desarrollan el modelo para una aproximación homogénea, es decir, para el caso en el cual se supone constante el espesor de la biopelícula, con valor de $100 \mu\text{m}$. Al resolver los modelos con biopelícula homogénea de Skowlun y Kimse (1989) y Hassan y Beg (1987) se obtiene que, para concentraciones bajas de sustrato, la capa activa de la biopelícula depende de la concentración de sustrato en el lecho del fluido. Aunado a ello, por debajo de una concentración mínima de sustrato no hay crecimiento de la biopelícula, por lo que Rittman y Carty (1980, 1981), reportaron la necesidad de utilizar el modelo de la longitud característica propuesto por Skowlun y Kimse (1989). Sin embargo, cabe señalar que los modelos sólo son válidos para concentraciones bajas de sustrato y para reacciones biológicas con velocidades bajas de reacción.

2.1.2. Modelos para crecimiento celular en geometría cilíndrica.

Los modelos para crecimiento celular empacado se originan de acuerdo a aplicaciones de la teoría de reacción y difusión a los datos de crecimiento y fermentación obtenidos para *Saccharomyces cerevisiae* inmovilizada en una membrana de alginato. Para ello, Hannoun y Stephanopoulos (1990), bajo la suposición de velocidad y de metabolismo constantes, obtuvieron expresiones analíticas y valores que determinan los flujos de glucosa y etanol a través de la membrana. Sin embargo, estos trabajos se compararon con datos medios para células en suspensión y se encontraron diferencias importantes. En estos modelos, para satisfacer la suposición de velocidad constante, se realizó el experimento bajo condiciones anaeróbicas y altas concentraciones de glucosa. Sin embargo, Hannoun y Stephanopoulos (1990) notaron que, bajo condiciones aeróbicas, debido a la baja solubilidad del oxígeno y su consumo, los gradientes de oxígeno a través de la membrana y la simplificación de velocidad constante no eran del todo válidas.

Para resolver este problema, se planteó un modelo metabólico que tiene en cuenta ecuaciones de velocidad de crecimiento, producción de etanol, consumo de glucosa y oxígeno (Hannoun y Stephanopoulos, 1990). Este modelo se aplicó para simular la fermentación del microorganismo inmovilizado en alginato y en el análisis del microorganismo inmovilizado en un reactor de lecho empacado en operación en estado estacionario y transitorio. Las suposiciones del modelo son:

- Se adiciona al modelo un término para considerar la inhibición por etanol de tipo lineal, debido a que las limitaciones de transporte difusional logran una acumulación significativa de etanol en la parte interna de la matriz de alginato.
- La producción de etanol se supone proporcional a la velocidad de consumo de glucosa.
- La utilización de oxígeno se supone idéntica a la velocidad para células suspendidas,

haciendo la salvedad de que para las células inmovilizadas el consumo de glucosa es más rápido que para células libres.

Por datos experimentales obtenidos bajo condiciones aeróbicas se demuestra que la velocidad de consumo de glucosa decrece con la concentración de oxígeno disuelto y asintóticamente se aproxima a la velocidad mínima a altas concentraciones de oxígeno disuelto. La expresión que describe el consumo de glucosa en el modelo es como sigue

$$\alpha = \left[\alpha_1 - \frac{\alpha_2 O_2}{K_{L,\alpha} + O_2} \right] \left[\frac{s}{K_s + s} \right] \quad (2.11)$$

El modelo obtenido queda de la forma

$$\mu = \left[\frac{\mu_G}{1 + pO_2} - \frac{\mu_R O_2}{K_{L,\mu} + O_2} \right] \left[\frac{s}{K_s + s} \right] \left[1 - \frac{e}{e_m} \right] \quad (2.12)$$

$$\alpha = \left[\alpha_1 - \frac{\alpha_2 O_2}{K_{L,\alpha} + O_2} \right] \left[\frac{s}{K_s + s} \right] \quad (2.13)$$

$$\theta = \left[\frac{\theta_m O_2}{K_{L,O_2} + O_2} \right] \left[\frac{s}{K_s + s} \right] \left[1 - \frac{e}{e_m} \right] \quad (2.14)$$

Donde α : es velocidad específica de consumo de glucosa [h^{-1}], K_s : es la constante de Michaelis para sustrato, K_L : constante de Michaelis para oxígeno, pO_2 : es la presión parcial de oxígeno, O_2 : es la concentración de oxígeno disuelto, s : es la concentración de glucosa [g/L], e : concentración de etanol, e_m : es la concentración de etanol límite para crecimiento celular, θ : es la velocidad específica de consumo de oxígeno [L/g·h], μ : es la tasa específica de crecimiento [h^{-1}] y p : es la medida del efecto Pasteur⁴ en el modelo. Las ecuaciones diferenciales parciales para el estado transitorio, describen la relación y difusión en la membrana de alginato de calcio, utilizando las correspondientes condiciones a la frontera.

Este modelo se utilizó además para el análisis en un BTLE con células inmovilizadas, obteniendo resultados acerca del diseño y operación de dichos sistemas para transformaciones bioquímicas. Obviando difusión axial y radial, en una operación con número de Péclet elevado, el balance de masa para cualquiera de los tres componentes se puede escribir como:

$$\frac{\partial s}{\partial t} = - \frac{U}{A(1 - \varepsilon)} \frac{\partial s}{\partial r} \quad (2.15)$$

Donde U : es la velocidad de flujo volumétrico, ε : es la fracción de volumen ocupada por los pellets, D_e : son los coeficientes de difusión (g: glucosa, e: etanol, o: oxígeno) y R : es el radio

⁴Es un efecto de inhibición de la fermentación alcohólica debido a la participación de oxígeno (O_2), en otras palabras, las levaduras aumentan su tasa de crecimiento a medida que disminuyen o cesan su producción de alcohol (Krebs, 1972).

de biocatalizador. Con condiciones a la frontera e iniciales, definidas por las concentraciones de las corrientes límite:

$$s(0, t) = s(z, 0) = s_{\text{Alimentación}} \quad (2.16)$$

Esta ecuación se usó acoplada a la de reacción y difusión a través de la membrana y se evaluó de acuerdo al método de diferencias finitas (Nagle *y col.*, 2005). El comportamiento del reactor se evaluó con base en la productividad de etanol, concentración final de etanol y etanol remanente, obteniendo resultados satisfactorios con el modelo empleado. El trabajo realizado por Beg *y col.* (1995), incluye en el modelo el efecto de activadores en la tecnología de catalizador-enzima que pueden alterar la velocidad de reacción de diferentes maneras. Dentro del mismo trabajo se estudian varios casos para la activación de la enzima y sus respectivas expresiones para la velocidad de reacción. Las ecuaciones que describen el comportamiento en un reactor de lecho empacado para la biopelícula y la fase externa de fluido son las mismas que las expuestas en su anterior trabajo Beg y Hassan (1987), con la salvedad de las diferentes formas de cinética de reacción dependiendo del mecanismo de activación de la enzima.

2.1.3. Modelos para crecimiento celular en geometría esférica.

Uno de los primeros trabajos que no considera la biopelícula homogénea, sino los soportes de pellets como un empaque heterogéneo, es el de Gencer y Mutharasan (1980). Este trabajo se realizó, con el fin de simular la velocidad de cambio en el peso de las células inmovilizadas por unidad de volumen del fermentador y la capacidad de retención para diferentes soportes de inmovilización. Se realizaron los balances de masa en un reactor tubular empacado, a través de una sección transversal de una columna empacada, obteniendo la siguiente ecuación:

$$\frac{\partial}{\partial t}(\sigma + \varepsilon C) + U \frac{\partial C}{\partial Z} = 0 \quad (2.17)$$

Donde ε : es la porosidad del lecho, s : es la concentración de células en la suspensión [g/L], σ : es el peso de células entrampadas por unidad de volumen del fermentador, U : es la velocidad superficial de las células [m/s], Z : distancia desde la entrada hasta un determinado tiempo [m]. Se le atribuye a Beg *y col.* (1995), el análisis de un reactor no isotérmico, en el cual se llevan a cabo los siguientes fenómenos de transporte:

- Transferencia de sustrato y calor desde el lecho del fluido hasta la superficie del biocatalizador inmovilizado.
- Transferencia de calor de la fuente a la pared del reactor.
- Difusión simultánea y reacción del sustrato dentro del biocatalizador.

Estos investigadores analizaron un reactor empacado con bio-pellet (o enzima encapsulada) de forma esférica. El modelado se hizo en términos de parámetros adimensionales de cinética y transporte. El estudio demostró que las partículas de biocatalizador pueden ser consideradas isotérmicas. Para realizar el modelo matemático, supusieron las siguientes simplificaciones:

- Operación bajo condiciones isotérmicas.
- La resistencia de la membrana a cualquier proceso de transporte es insignificante.
- La reacción entre sustrato y la enzima sigue la cinética de Michaelis-Menten sin inhibición de producto y sustrato.
- La actividad enzimática es uniforme a través de la partícula.
- La distribución de las partículas del biocatalizador es uniforme a lo largo del biorreactor.
- La caída de presión a través del reactor, el gradiente de concentración radial en el lecho del fluido y otros efectos mecánicos, son insignificantes.
- Todas las propiedades físicas y de transporte se hacen constantes, excepto las constantes de velocidad.

Con las simplificaciones asumidas, el balance diferencial de masa para sustrato en estado transitorio, tanto en la partícula de enzima inmovilizada como en el lecho de fluido, de acuerdo con Bird *y col.* (2007), da como resultado las siguientes ecuaciones

$$\frac{\partial s_p}{\partial t} = D_p \left[\frac{\partial^2 s_p}{\partial r^2} + \frac{n \partial s_p}{r \partial r} \right] - \frac{k_c c_e s_p}{s_p + k_m} \quad (2.18)$$

$$\varepsilon \frac{\partial c_b}{\partial t} = D_{ax} \varepsilon \frac{\partial^2 c_b}{\partial z^2} + u \frac{\partial c_b}{\partial z} - (1 - \varepsilon) \frac{n + 1}{R} K_L (c_b - c_r|_{r=R}) \quad (2.19)$$

el balance de energía en estado transitorio para la partícula de enzima inmovilizada es

$$\rho_P c_{PP} \frac{\partial T_P}{\partial t} = K_P \left[\frac{\partial^2 T_P}{\partial r^2} + \frac{n \partial T_P}{r \partial r} \right] + \frac{k_P C_R C_P}{C_P + k_m} - (\Delta H) \quad (2.20)$$

Donde, s_p : concentración de sustrato dentro de la partícula [g/L], c_b : es la concentración de sustrato en el lecho del fluido [g], c_{PP} : capacidad calorífica para la solución de enzima, C : es la concentración adimensional (E : enzima, P : sustrato), D_P : coeficiente de difusión en la partícula de biocatalizador, D_{ax} : coeficiente de dispersión axial, r : coordenada adimensional de la partícula esférica, R : radio de la partícula esférica, ε : fracción vacía de lecho (0.4), T_P : temperatura adimensional para la solución de enzima [°K], ρ_P : densidad solución de enzima, K_L : coeficiente de transferencia de masa externa, K_P : conductividad térmica intraparticular, k_m : es la constante de Michaelis-Menten y k_P : constante de velocidad de reacción de enzima.

El modelo descrito para bio-pellets esféricos, se soluciona por el método de colocación ortogonal y el procedimiento de solución se describe por Hassan y Beg (1987) y Finlayson (1972). El modelo se soluciona con ecuaciones de Michaelis-Menten convertida a orden cero y primer orden, es decir, $k_m \gg C_P$ y $k_m \ll C_P$ respectivamente. En estos trabajos se tuvo en cuenta para la elaboración del modelo el crecimiento celular y la utilización del sustrato, combinados con los procesos de reacción y difusión involucrados. Sin embargo, son pocos los trabajos que consideran la posibilidad de salida de biomasa del soporte y se ha demostrado experimentalmente, que se presentan casos en los cuales ésta decrece debido a este fenómeno de salida (o escape) (Webb, 1989).

Laca *y col.* (1988), consideraron en su modelo para sustrato, producto y células, procesos de difusión, reacción, crecimiento celular y posible escape de las células del soporte. En este trabajo, tuvieron en cuenta con dos tipos de modelos, el de difusión de poros y el homogéneo, con el fin de simular la evolución del sustrato y las células, incluyendo su difusión interna y externa.

El concepto de difusividad celular adoptado por Quirós *y col.* (1995), considera el cambio de posición de las células, ajustado a una ley de tipo Fick (Bird *y col.*, 2007), incluye un amplio número de fenómenos como convención, sedimentación, efectos inerciales y movilidad celular. Debido a esto, los modelos desarrollados no solo tienen en cuenta el consumo de sustrato y formación de biomasa sino que también la difusión de sustrato de la fase líquida a la esfera y la difusión de biomasa de la esfera a la fase líquida. El modelo se puede aplicar a métodos de inmovilización como entrapamiento, agregación y contención.

Con el fin de estudiar la evolución de la concentración de sustrato y biomasa dentro del soporte, se usan dos formas de modelamiento: *modelo de difusión de poro* (Froment y Bischoff, 1990; Caicedo *y col.*, 1987; Bird *y col.*, 2007) y *modelo homogéneo* (Froment y Bischoff, 1990; Conde y Boyacá, 1994). La diferencia básica entre los dos es que el primero considera que el soporte es una estructura heterogénea en la que los poros están distribuidos, siendo la parte interna de estos poros donde el soluto se localiza. Existe difusión tanto de sustrato como biomasa desde la parte exterior a la interior del soporte, a través del líquido contenido en los poros. El segundo modelo supone que el soporte es un medio continuo a través del cual existe el proceso de difusión. Las ecuaciones correspondientes a los dos modelos se presentan a continuación.

Modelo de difusión de poro

El balance de masa dentro del soporte queda como sigue

$$\frac{\partial C_{px}}{\partial t} = r_x + \frac{1}{r^2} \frac{\partial}{\partial r} \left(r^2 D_{px} \frac{\partial C_{px}}{\partial r} \right) \longrightarrow \text{Biomasa (x)} \quad (2.21)$$

$$\frac{\partial C_{ps}}{\partial t} = -r_s + \frac{1}{r^2} \frac{\partial}{\partial r} \left(r^2 D_{ps} \frac{\partial C_{ps}}{\partial r} \right) \longrightarrow \text{Sustrato (s)} \quad (2.22)$$

Donde r_j : es la velocidad de reacción de los componentes x o s dentro de los poros, C_{pj} : es la difusividad del componente j dentro de los poros y r las coordenadas radiales del soporte esférico. Aunado a ello, el balance de masa dentro del reactor se describe como sigue

$$\frac{dC_{bx}}{dt} = -\frac{3}{R} \frac{(1 - \varepsilon_L)}{\varepsilon_L} \varepsilon_l D_{px} \left. \frac{\partial C_{px}}{\partial r} \right|_{r=R} + r_x \longrightarrow \text{Biomasa (x)} \quad (2.23)$$

$$\frac{dC_{bs}}{dt} = -\frac{3}{R} \frac{(1 - \varepsilon_L)}{\varepsilon_L} \varepsilon_l D_{ps} \left. \frac{\partial C_{ps}}{\partial r} \right|_{r=R} - r_s \longrightarrow \text{Sustrato (s)} \quad (2.24)$$

Donde R : es el radio promedio de las partículas esféricas [m], C_{bj} : es la concentración del componente j en el medio líquido [g/L], ε_L : es la porosidad del lecho empacado, ε_l : es la porosidad de la partícula y r_j : es la velocidad de reacción del componente j en el medio líquido [L/g·h].

Modelo homogéneo

El balance de masa dentro del soporte queda como sigue

$$\frac{\partial C_x}{\partial t} = r_x + \frac{1}{r^2} \frac{\partial}{\partial r} \left(r^2 D_x \frac{\partial C_x}{\partial r} \right) \longrightarrow \text{Biomasa (x)} \quad (2.25)$$

$$\frac{\partial C_s}{\partial t} = -r_s + \frac{1}{r^2} \frac{\partial}{\partial r} \left(r^2 D_s \frac{\partial C_s}{\partial r} \right) \longrightarrow \text{Sustrato (s)} \quad (2.26)$$

Donde r_j : es la velocidad de reacción del componente j dentro del soporte, C_j : es la concentración del componente j en el soporte y D_j es la difusividad efectiva del componente j en el soporte. Aunado a ello, el balance de masa dentro del reactor se describe como sigue

$$\frac{\partial C_x}{\partial t} = -\frac{3}{R} \frac{(1 - \varepsilon_L)}{\varepsilon_L} \varepsilon_l D_x \left. \frac{\partial C_x}{\partial r} \right|_{r=R} + r_x \longrightarrow \text{Biomasa (x)} \quad (2.27)$$

$$\frac{\partial C_s}{\partial t} = -\frac{3}{R} \frac{(1 - \varepsilon_L)}{\varepsilon_L} \varepsilon_l D_s \left. \frac{\partial C_s}{\partial r} \right|_{r=R} - r_s \longrightarrow \text{Sustrato (s)} \quad (2.28)$$

Donde R : es el radio promedio de las partículas esféricas, C_j : es la concentración del componente j en el medio líquido, ε_L : es la porosidad del lecho empacado, ε_l : es la porosidad de la partícula

y r_j : es la velocidad de reacción del componente j en el medio líquido. Aunado a ello, se impone la condición inicial y las condiciones a la frontera de la siguiente manera

$$t = 0 \longrightarrow C_i(0) = C_{in} \quad (2.29)$$

$$r = 0 \longrightarrow \frac{\partial C}{\partial r} = 0 \quad (2.30)$$

$$r = R \longrightarrow C_j = C_{bj} \quad (2.31)$$

La segunda condición a la frontera en $r = R$, se debe tomar en cuenta que el sustrato depende de la existencia o no de la agitación externa alrededor de la partícula como función de una turbulencia externa local. Por ello, se presentan dos casos. El primero, cuando la concentración de sustrato en los poros de la superficie del soporte, es la misma que en el medio líquido (Ecuación 2.32). La segunda, cuando la concentración de sustrato no es la misma que en el medio líquido (Ecuación 2.33).

$$r = R \longrightarrow C_j = C_{bj} \quad (2.32)$$

$$r = R \longrightarrow \frac{\partial C_j}{\partial r} = K_j(C_{bj} - C_j(R)) \quad (2.33)$$

Donde

$$K_j = \frac{k_j}{D_{pj}} \quad K_j = \frac{k_j}{D_j} \quad (2.34)$$

Cualquiera de las condiciones, depende del modelo a usar, donde k_j es el coeficiente de transferencia en la parte externa de la película. El modelo presentado, se aplica en vías de inmovilización conocida (Webb, 1989), considerando una cinética de Monod del tipo

$$r_x = \frac{\mu_{\max} c_{px} c_{ps}}{c_{ps} + k_s} \quad r_{ss} = \frac{r_x}{Y_{\frac{x}{s}}} \quad (2.35)$$

En los modelos de Bales y Acai (1999), se logró una simulación de un BTLE con células de *Saccharomyces cerevisiae*, inmovilizadas en alginato de calcio, teniendo en cuenta un sistema modelo de la hidrólisis de sacarosa. El objetivo de dicho trabajo, fue desarrollar un modelo matemático que describiera el funcionamiento de los reactores con células inmovilizadas, en los cuales, se consideró la cinética de reacción y la influencia en la resistencia debida a la transferencia de masa, es decir, la influencia del coeficiente de difusión tanto interna como externa y la dispersión axial.

El modelo matemático se basó, en el balance de materia para el sustrato, en la corriente de fluido y el balance de materia para el sustrato en la partícula. La ecuación escogida para la

velocidad de reacción expresa fue inhibición por sustrato. El conjunto de ecuaciones diferenciales parciales se resolvió a partir de un método de colocación ortogonal y se analizaron los efectos de los coeficientes de difusión interna y externa con respecto a la concentración adimensional de sustrato. Para lo anterior, los autores supusieron una serie de simplificaciones desarrollando un modelo básico como sigue

- Se considera la presencia de un único sustrato en la corriente de fluido.
- Velocidad de flujo constante a través del reactor.
- Las partículas del lecho empacado se suponen homogéneas de forma esférica y el coeficiente de difusión efectiva constante.
- Se considera actividad de la enzima invertasa⁵.
- La sección transversal del reactor y el espacio vacío del lecho son constantes.
- No se considera dispersión radial.
- Temperatura constante a lo largo del reactor.

Con lo anterior, el balance de masa para el sustrato en el fluido y en la partícula se expresa de acuerdo a las dos siguientes ecuaciones propuestas por Froment y Bischoff (1990),

$$D_L \frac{\partial^2 c_s}{\partial z^2} = \varepsilon \nu \left(\frac{\partial c_s}{\partial z} \right) + \varepsilon \left(\frac{\partial c_s}{\partial z} \right) + k_m a_m (c_s - c_{sp}^*) \quad (2.36)$$

$$P \frac{\partial c_{sp}}{\partial t} - R_s = D_e \left(\frac{\partial^2 c_{sp}}{\partial r^2} + \frac{2 \partial c_{sp}}{r \partial r} \right) \quad (2.37)$$

Donde ε : es el espacio vacío en el lecho, ν : es la velocidad intersticial, k_m : coeficiente de transferencia de masa externo (o difusión externa), a_m : es el área específica del biocatalizador, c_s : es la concentración de sustrato en el líquido, c_{sp}^* : es la concentración de sustrato en la superficie de la partícula, c_{sp} : es la concentración de sustrato en el seno de la partícula, P : es la porosidad de la partícula, D_L : es el coeficiente de dispersión axial, R_s : es la velocidad de la reacción descrita como sigue

$$R_s = \frac{V_m c_{sp}}{k_m + c_{sp} + k_s c_{sp}^2} \quad (2.38)$$

Para la solución del modelo, habrá que describir las condiciones iniciales y las condiciones a la frontera para cada caso, es decir, para el sustrato en el fluido (Ecuación 2.36) y para el sustrato

⁵Conocida también como sacarasa, es una enzima que convierte la sacarosa (azúcar común) en glucosa y fructosa (Nielsen y Villadsen, 1994).

en la partícula (Ecuación 2.37). Para el sustrato en el fluido se tiene que

$$t = 0 \longrightarrow c_s(z, 0) = 0 \quad (2.39)$$

$$z = 0 \longrightarrow \varepsilon\nu(c_s - c_{s0}) = D_L \frac{\partial c_s}{\partial z} \quad (2.40)$$

$$z = L \longrightarrow \frac{\partial c_s}{\partial z} = 0 \quad (2.41)$$

y para el sustrato en la partícula

$$t = 0 \longrightarrow c_{sp}(0, R_p) = 0 \quad (2.42)$$

$$r = 0 \longrightarrow \frac{\partial c_{sp}}{\partial r} = 0 \quad (2.43)$$

$$r = R_p \longrightarrow k_m(c_s - c_{sp}^*) = D_e \frac{\partial c_{sp}}{\partial r} \quad (2.44)$$

En un trabajo en específico realizado por Alcazar-González *y col.* (1997), con empaque biológico esférico, se obtuvo que al comparar los resultados experimentales con los resultados con los obtenidos en la solución del modelo matemático, se pudo observar que el modelo propuesto y el método de solución son confiables, de acuerdo a los análisis de error aceptables que se presentan en el mismo trabajo.

2.2. Modelos basados en el crecimiento de la biomasa

Los modelos matemáticos que se basan en el crecimiento o decrecimiento de la biomasa, pueden ser divididos en categorías basadas en dos supuestos. El primero se relaciona con la distribución de la biomasa. Si las células son homogéneas, el modelo se denomina como *no segregado* o *no estructurado*. Por otro lado, los modelos *segregados* o *estructurados*, toman en cuenta el hecho de que la biomasa puede encontrarse en diferentes estados fisiológicos. Este último tiene relación con los procesos que ocurren dentro y alrededor del microorganismo (Mitchell *y col.*, 1999).

En la simulación de procesos biológicos, los modelos no estructurados, como la ecuación logística, modelos de crecimiento lineal y exponencial son ampliamente utilizados para describir la relación entre la biomasa, su tasa de crecimiento y la actividad celular, pues la conformación del proceso celular se considera como una caja negra (Smits *y col.*, 1996). Las cinéticas más comunes para el modelado de sistemas biológicos son las siguientes:

Crecimiento lineal

$$\frac{dX}{dt} = \alpha_x \quad (2.45)$$

donde X es la biomasa⁶ y α_x es una constante.

Crecimiento exponencial

$$\frac{dX}{dt} = \mu_{\max} X \quad (2.46)$$

donde μ_{\max} representa la máxima velocidad específica de crecimiento.

Ecuación logística

$$\frac{dX}{dt} = \mu_{\max} X \left(1 - \frac{X}{X_{\max}} \right) \quad (2.47)$$

donde X_{\max} representa la cantidad máxima de biomasa. Los modelos logísticos consideran una limitación para el crecimiento, por ello, han sido utilizados en cultivos de FES. La forma integral del modelo logístico tiene la siguiente forma

$$X = \frac{X_{\max}}{1 + \left[\left(\frac{X_{\max} - X_0}{X_0} \right) e^{-\mu_{\max} t} \right]} \quad (2.48)$$

donde t es el tiempo de operación del biorreactor, X es la concentración de la biomasa en función del tiempo, X_{\max} es la concentración máxima de la biomasa, X_0 es el valor residual de la biomasa y μ_{\max} es la máxima tasa de consumo de biomasa. El modelo logístico de la ecuación (2.48), no considera explícitamente las limitaciones por sustrato o problemas difusionales y sus parámetros deben ser determinados para cada nuevo sistema (Flickinger y Drew, 1999; Mitchell y col., 1999).

Por otro lado, el modelo de Pirt para el consumo de sustrato descrito en la ecuación (2.49), ha sido ampliamente utilizado para describir el crecimiento en sistemas de FES, el cual, relaciona a la biomasa con la actividad respiratoria del organismo (Najafpour, 2006). El supuesto es que

⁶Para sistemas biológicos se denota con X a la biomasa, en este caso la nomenclatura del presente trabajo utiliza de manera general S para definir al sustrato y X a la biomasa.

la actividad respiratoria, es proporcional a la tasa de crecimiento y una parte de la respiración se mantiene presente, conocida como respiración por mantenimiento (Smits *y col.*, 1996).

$$-\frac{dS}{dt} = \frac{1}{Y_{X/S}} \frac{dX}{dt} + m_s X \quad (2.49)$$

donde $Y_{X/S}$ es el rendimiento estequiométrico del crecimiento microbiano y se define como la relación entre el producto obtenido y el sustrato consumido (usualmente la fuente de carbono y energía) y m_s es el coeficiente de mantenimiento. X y S representan la concentración de biomasa y sustrato respectivamente. En la práctica, para el cálculo del $Y_{X/S}$ se emplea la expresión $Y_{X/S} = -\frac{\Delta X}{\Delta S}$. En algunos casos, a parte del sustrato consumido, se considera la formación de producto, descrito por el modelo de Luedeking-Piret para la formación de producto descrita en la ecuación (2.50)

$$-\frac{dP}{dt} = \alpha_p \frac{dX}{dt} + \beta_p X \quad (2.50)$$

donde P es el producto formado; α_p y β_p son los coeficientes de los rendimientos del producto. A partir de las ecuaciones (2.49) y (2.50), se arreglan los términos y se integran de acuerdo con Soto *y col.* (2002), para llegar a las siguientes expresiones

$$S(X) = S_0 - \frac{1}{Y_{X/S}}(X - X_0) - m_s \frac{X_{\max}}{\mu_{\max}} \ln \left(\frac{X_{\max} - X_0}{X_{\max} - X} \right) \quad (2.51)$$

$$P(X) = P_0 + \alpha_p(X - X_0) - \beta_p \frac{X_{\max}}{\mu_{\max}} \ln \left(\frac{X_{\max} - X_0}{X_{\max} - X} \right) \quad (2.52)$$

Los coeficientes involucrados, se calculan ajustando los datos experimentales disponibles de la biomasa X contra el tiempo t , a partir de la ecuación logística descrita en (2.48). Paso seguido, se realiza una regresión lineal para obtener los coeficientes $Y_{X/S}$, m_s , α_p y β_p , dando lugar a la siguiente expresión general para consumo de sustrato y formación de producto

$$Y(X_i) = a_0 - a_1 X_1 - a_2 X_2 \quad i = S, P \quad (2.53)$$

donde las variables X_1 y X_2 están definidas por las siguientes relaciones

$$X_1 = X - X_0 \quad X_2 = \ln \left(\frac{X_{\max} - X_0}{X_{\max} - X} \right) \quad (2.54)$$

y los coeficientes a_0 , a_1 y a_2 se definen de acuerdo al modelo de producción o consumo que se

dese utilizar, es decir, si es para consumo de sustrato se tiene que los coeficientes son

$$a_0 = S_0 \qquad a_1 = \frac{1}{Y_{X/S}} \qquad a_2 = m_s \frac{X_{\max}}{\mu_{\max}} \qquad (2.55)$$

y si es para la formación de producto se tiene que

$$a_0 = P_0 \qquad a_1 = \alpha_p \qquad a_2 = \beta_p \frac{X_{\max}}{\mu_{\max}} \qquad (2.56)$$

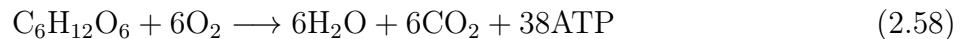
Otra manera de modelar el crecimiento de la biomasa es la ecuación de Monod, en donde el crecimiento decae una vez que el o los sustratos limitantes comienzan a agotarse. Una cinética Monod de crecimiento se describe de la siguiente manera

$$\frac{dX}{dt} = \mu_{\max} X \left(\frac{C_s}{K_s + C_s} \right) \qquad (2.57)$$

donde el término de K_s corresponde a una constante de saturación para el sustrato limitante denotado por C_s . Dada la naturaleza del presente problema de FES se planea utilizar el modelo logístico junto con el modelo de Pirt para describir la producción y consumo de la biomasa y su relación con la actividad respiratoria (Ver Apéndice A).

2.2.1. Crecimiento celular en biopelículas

En el trabajo de Wood y Whitaker (1999), se desarrolló una ecuación macroscópica para el crecimiento celular a partir de la ecuación microscópica de transporte de masa y la formación de producto. En este trabajo se utilizó el método del promedio volumétrico Whitaker (1999b), para desarrollar la representación macroscópica considerando cuidadosamente los flujos de especies químicas que pertenecen al crecimiento celular. Estas especies químicas se pueden relacionar por la ecuación de la respiración celular (Campbell y Reece, 2007), descrita en (2.58) como se muestra



El modelo que describen Wood y Whitaker (1999), se considera *estructurado*, ya que toma en cuenta el hecho de que la biomasa se encuentra en diferentes estados fisiológicos y la relación con los procesos que ocurren dentro y alrededor del microorganismo. A parte de ello, se incluye el transporte de las especies químicas en la escala microscópica. El modelo de crecimiento macroscópico resultante, es similar en forma a los modelos publicados anteriormente (Ramkrishna *y col.*, 1967; Domach *y col.*, 1984; Steinmeyer y Shuler, 1989; Schaff *y col.*, 1997), estos modelos en general no toman en cuenta el transporte de masa que se produce en la

escala microscópica. Desde el punto de vista de estos autores, en las biopelículas, los efectos del transporte de masa no se deben despreciar. El objetivo específico de este trabajo fue desarrollar una ecuación del crecimiento celular por unidad de volumen, como una función de tiempo y espacio a partir de las consideraciones fundamentales de transporte de masa y la reacción intercelular. La ecuación resultante se describe en (7.95) como sigue

$$\frac{\partial n_c}{\partial t} = n_c \left[(1 - \Lambda) \overline{\mu M} \left(\frac{\{C_A\}}{\{C_A\} + \alpha_1 K_A} \right) \left(\frac{\{C_B\}}{\{C_B\} + K_{eq,B} K_B} \right) \right] \quad (2.59)$$

donde $\{C_A\}$ y $\{C_B\}$ son las concentraciones promedio de las especies químicas de consumo y formación, K_A y K_B son las constantes de saturación promedio para la reacción intercelular de la especie A y de la especie B respectivamente; $K_{eq,B}$ es el coeficiente de equilibrio de fases para la especie B ; α_1 es la relación de equilibrio para la especie A ; Λ es el coeficiente de crecimiento celular empírico; $\overline{\mu M}$ es la tasa máxima de consumo de sustrato dada en t^{-1} ; n_c es la relación celular de la biomasa.

2.3. Análisis industrial (dinámico y de perturbación)

Existen aplicaciones a nivel industria como los trabajos realizados para el tratamiento de aguas residuales (Young y Carty, 1969), remoción de amoníaco por Haug y Carty (1972) y otros modelos que desde hace décadas, siguen vigentes hasta la fecha (Beg y Hassan, 1985b, 1987). Sin embargo, de acuerdo con Montane y Sangrá (1988), los procesos industriales no están exentos de perturbaciones en los parámetros de aplicación. Para la simplificación del modelado de estas perturbaciones, Guota y Chand (1990) iniciaron estudios de análisis dinámicos en los BTLE, con ellos los autores se dispusieron a describir la posible respuesta dinámica del sistema de acuerdo con las siguientes suposiciones

- No existe influencia del lecho empacado en la reacción a excepción de su contribución en el mezclado axial.
- No existen gradientes de temperatura (radiales o longitudinales).
- Existe un equilibrio dinámico entre las células que crecen y aquellas que se consideran salen, es decir, las concentraciones de las células activas permanecen constantes.

Al resolver las ecuaciones de balance obtenidas por estas simplificaciones, Guota y Chand (1990) lograron determinar los cambios de la concentración en la salida y la productividad, basados en las perturbaciones o alteraciones en la concentración de azúcar inicial y en la velocidad de flujo de alimentación. En un análisis hidrodinámico de un BTLE, para una

industria cervecera, se realizó a cargo de Sarraut *y col.* (1994), quienes realizaron aproximaciones clásicas en el biorreactor y se enfocaron en el análisis de la distribución de tiempos de residencia (o DTR⁷) con el fin de aplicarlo desde un punto de vista para el control del proceso.

El análisis de DTR se usa ampliamente en el estudio de reactores químicos (Fogler, 2001); sin embargo, es muy poco lo que se ha aplicado en sistemas biológicos. En este tipo de sistemas se deben considerar modelos de flujo no ideales, debido a la existencia de mezclado radial incompleto y presencia de regiones estancadas. Se utiliza la DTR, como impulso de respuesta del sistema y a través de éste, encontrar el modelo lineal del sistema dinámico.

El análisis de perturbación debido a concentración y temperatura en un reactor de lecho empacado biológico fue realizado igualmente por Hassan *y col.* (1995). Este análisis se efectúa para cinéticas de cero y primer orden, así como para Michaelis-Menten. Las ecuaciones se resuelven por el método de colocación ortogonal. Para este análisis se tuvieron en cuenta los fenómenos de transporte de agua y sustancias dentro del reactor y el transporte de gases que toma parte en el proceso biológico.

Sin embargo, lo que ocurre dentro del lecho es común para todos los reactores. El sustrato es llevado hacia la biopelícula de diferentes formas, pero dentro del mismo sustrato, *el nutriente*⁸ debe ser transportado en forma soluble hacia los microorganismos, donde se lleva a cabo la reacción, y los productos de la reacción ser conducidos hacia la parte exterior nuevamente. En el modelo que los autores plantean, el sustrato se transporta desde el lecho del fluido hasta la capa externa y de esta hacia el interior de la biopelícula por difusión, seguida de reacción dentro del mismo. Las simplificaciones que se hicieron en el modelo al respecto fueron:

- La biopelícula es homogénea y de geometría plana.
- Solo existe presencia de un solo sustrato.
- El flujo dentro del lecho se aproxima al modelo de dispersión axial.

Las ecuaciones de balance desarrolladas, tanto para el lecho de fluido como para la fase de la biopelícula, son las mismas del trabajo de Hassan y Beg (1987), con la modificación de que la

⁷Es el tiempo que una burbuja pasa en el reactor (Fogler, 2001).

⁸La mayoría de las veces O₂ (Nielsen y Villadsen, 1994).

concentración de sustrato para análisis de perturbación varía de manera triangular de la forma:

$$t \leq t_{\text{inic}} \longrightarrow s|_{z=0^-} = s_i \quad (2.60)$$

$$t_{\text{inic}} \leq t \leq t_{\text{prom}} \longrightarrow s|_{z=0^-} = \frac{h_i t}{t_{\text{prom}} - t_{\text{inic}}} + \frac{1 - h_i t}{t_{\text{prom}} - t_{\text{inic}}} \quad (2.61)$$

$$t_{\text{prom}} \leq t \leq t_{\text{max}} \longrightarrow s|_{z=0^-} = \frac{h_i t}{t_{\text{prom}} - t_{\text{inic}}} + \frac{1 - h_i t_{\text{prom}} + h_t}{t_{\text{prom}} - t_{\text{inic}}} \quad (2.62)$$

$$t_{\text{max}} \leq t \leq t_{\text{final}} \longrightarrow s|_{z=0^-} = s_i \quad (2.63)$$

De igual manera, realizaron la consecuente variación para la perturbación triangular de la temperatura, describiéndola a través de las apropiadas relaciones matemáticas.

2.4. Resumen de ventajas y desventajas en los modelos

Si bien a lo largo del capítulo se han mostrado los diferentes tipos de modelos que existen para el reactor tubular de lecho empacado (BTLE), se han enumerado una serie de suposiciones (como en cualquier modelo), para cada uno de ellos. Estas suposiciones, en algunos casos, han limitado el conocimiento de variables y parámetros necesarios para la implementación de estos sistemas a nivel industrial.

En el caso de los *modelos con biopelícula homogénea*, se mostraron una serie de ventajas al momento de su implementación. Se mostró, a grandes rasgos, que para concentraciones bajas de sustrato, se tiene que, las aproximaciones de los modelos de primer orden, pueden usarse para obtener la concentración de salida. Para concentraciones altas de sustrato se tiene que, se pueden utilizar aproximaciones de homogeneidad. Para cualquiera de estos casos, se pueden encontrar soluciones a los problemas propuestos para determinar la concentración a la salida, ya que finalmente son mas simples de resolver y el tiempo consumido por los análisis computacionales es menor. Sin embargo, para este tipo de modelos, la limitante es que deben ser necesariamente sistemas con muy altas o bajas concentraciones de sustrato para que se puedan cumplir las suposiciones de homogeneidad y reacciones de primer orden con velocidades bajas de reacción respectivamente.

Dada la problemática de los modelos con biopelícula homogénea, se desarrolló el *modelo para crecimiento celular empacado*. En casos particulares, se aplicó para la fermentación de microorganismos con levaduras, obteniendo resultados satisfactorios, pues las cinéticas de reacción que dependen del mecanismo de la activación de la enzima y permiten describir la velocidad de dicha cinética. El problema en general de este modelo, se plantea en el mismo momento en que pretende describir la velocidad de reacción, ya que esta se toma como constante al igual que el metabolismo. Esto genera una variedad del primer modelo, salvo que la diferencia

respecto al primero como ya se había descrito, se basa en que en este tipo de modelos se puede trabajar con una cinética de reacción más compleja.

Más adelante, se presentaron los *modelos con empaque biológico esférico*, pues en este tipo de modelos su principal objetivo es tomar en cuenta el consumo de sustrato y formación de biomasa. Aunado a ello, se toman en cuenta la difusión de sustrato de la fase líquida a la esfera y la difusión de biomasa de la esfera a la fase líquida. Estas consideraciones, lo vuelven un modelo que cumple con las características y soluciones de los datos obtenidos durante las experimentaciones, permitiendo llegar a los ajustes experimentales de formas satisfactorias en los casos de fermentación en estado sólido para reactores tubulares de lecho empacado (Gencer y Mutharasan, 1980; Beg y Hassan, 1987; Hassan *y col.*, 1995; Bales y Acai, 1999). La desventaja que se le puede marcar a este modelo, es que se necesita desarrollar una serie de simplificaciones para cada modelo en particular, es decir, cada sistema es diferente por las consideraciones iniciales de la difusión dentro y fuera del soporte. Aunado a ello, es necesario tomar en cuenta si existe o no agitación externa, ya que con ello, el término convectivo de la ecuación puede ser o no despreciado y cambiar las tendencias esperadas por el modelo en sí.

En el *análisis industrial dinámico y de perturbación*, se mostró que cada sistema implementado a la industria tiene tendencias a la perturbación, por lo tanto se recurren a modelos simples como los *modelos con biopelícula homogénea*. Estos sistemas, son confiables, aunque en gran medida, están diseñados para las funciones más básicas de los biorreactores, que son cálculos matemáticos relativamente sencillos, con cinéticas de primer orden y homogeneidad en el medio. Cabe mencionar que muchos casos no son así, pues la realidad nos hace recordar que los sistemas bajo este tipo de circunstancias, sólo ocurren en estados ideales o estacionarios. Por ello, falta definir qué parámetros son fundamentales para apoyar a la implementación de modelos más generales.

La propuesta para comparar con el análisis biológico en el presente trabajo es el modelo logístico apoyado con el modelo de Pirt para consumo de sustrato y el modelo de Ludeking y Piret para la formación de productos. Estos últimos han sido ampliamente utilizados para describir el crecimiento en sistemas de FES, pues relaciona la biomasa con la actividad respiratoria del organismo (Najafpour, 2006). Sin embargo, la limitante es que estos modelos no consideran las limitaciones por sustrato ni problemas de difusión y sus parámetros deben ser determinados para cada sistema en el que se vaya a implementar, por ello la razón de buscar un modelo más general.

Capítulo 3

Pregunta de investigación y objetivos

3.1. Pregunta de investigación

- ¿Considerando las características esenciales de las diferentes escalas del sistema, es posible modelar matemáticamente la transferencia de masa y reacción para la conversión de almidón no alimentario en bioetanol?

3.2. Objetivo general

Desarrollar, solucionar y validar modelos de transferencia de masa con reacción biológica para la conversión de almidón no alimentario en bioetanol.

3.2.1. Objetivos particulares

1. Aplicar el método del promedio volumétrico a las ecuaciones que modelan al sistema experimental para pasar de la escala microscópica a la escala intermedia del sistema.
2. Aplicar el método del promedio volumétrico para pasar de la escala intermedia a la escala macroscópica.
3. Realizar el análisis paramétrico de las variables del sistema.
4. Comparar las predicciones teóricas con los datos experimentales disponibles y modelos existentes para la producción de bioetanol.

Capítulo 4

Metodología

Lo que se busca a través del modelado matemático para biorreactores, es mejorar la comprensión de fenómenos de transferencia de masa y reacción biológica para apoyar a los diseños experimentales y que éstos tengan una mayor certidumbre al momento de su implementación. La ausencia de un modelo matemático adecuado, limita la explotación de las tecnologías de obtención de productos de alto valor agregado (en este caso en particular el bioetanol) en los biorreactores de fermentación en estado sólido. En resumen, los principales problemas de los modelos matemáticos descritos en el Capítulo 2, son:

- Las cinéticas de reacción no siempre pueden ser representadas como función de la concentración de biomasa, sustrato y productos simultáneamente. En ocasiones se recurre a ecuaciones en función de una sola variable.
- Existen mediciones que no se pueden realizar a ciertas escalas
- La ausencia de información en las escalas mas pequeñas del sistema, limitan el conocimiento de todos los procesos que lo influyen.

En general, los problemas de fenómenos de transporte no resueltos, limitan el escalamiento y explotación de esta tecnología. Estos problemas podrían resolverse, con la alternativa propuesta del método del promedio volumétrico (Whitaker, 1999a). Este método, se utiliza para estudiar sistemas de escalas múltiples y permite desarrollar modelos promedio del sistema que no desprecian términos que podrían ser importantes para el diseño experimental. Cabe mencionar, que se busca un modelo matemático que describa la transferencia de masa y reacción dentro del biorreactor, que contenga la información esencial de las diferentes escalas del mismo, para ello se seleccionó un sistema de estudio como se describe en la Figura 4.1. En la escala microscópica del sistema se tomará en cuenta el interior del bagazo de caña compuesto de dos fases. En la primera fase se consideran los compartimentos del bagazo donde ocurre la reacción, ya que ahí

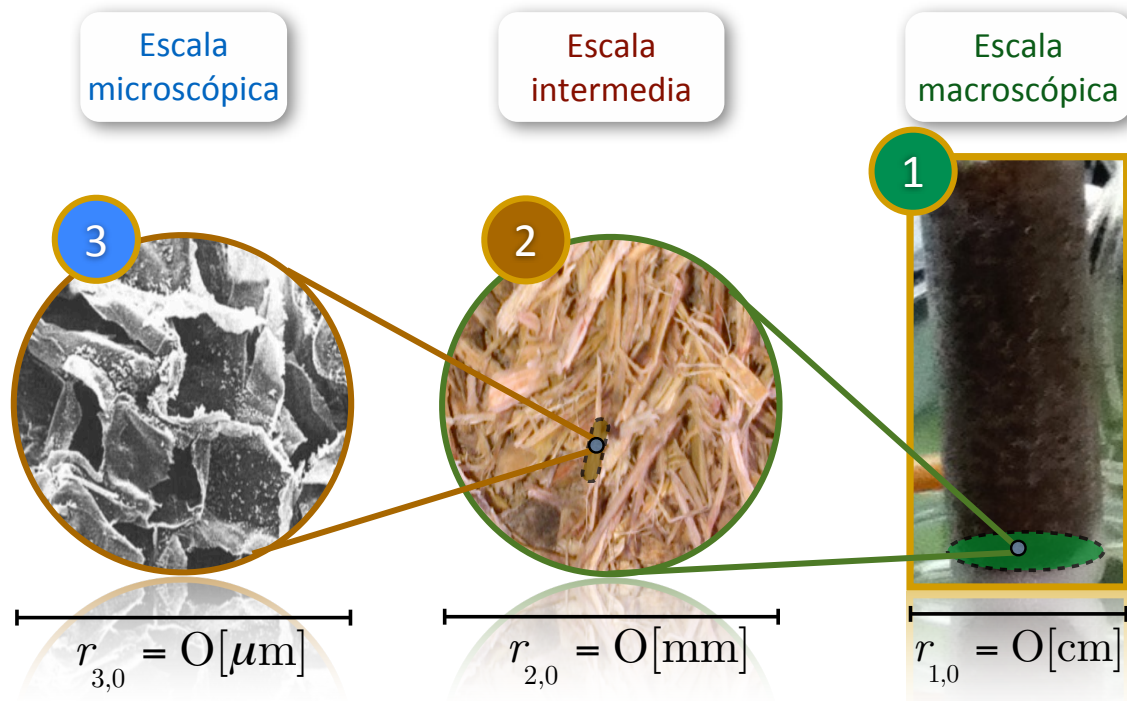


Figura 4.1. Longitudes de escala características de un biorreactor tubular de lecho empacado con bagazo.

las levaduras transforman el almidón en bioetanol. La segunda fase es el resto del bagazo que se considera impermeable en este caso.

La escala intermedia del sistema se compone de dos regiones, el bagazo (compuesto de las fases mencionadas anteriormente) y de la atmósfera gaseosa. En la atmósfera gaseosa es donde ocurre el transporte de oxígeno y CO_2 . Finalmente la escala macroscópica, es el biorreactor tubular de lecho empacado (BTLE) que contiene al bagazo de caña y la atmósfera gaseosa como un medio continuo. A continuación se describirá brevemente la metodología que se usará para cumplir cada objetivo particular.

4.1. Objetivo particular 1

Aplicar el método del promedio volumétrico a las ecuaciones que modelan al sistema experimental para pasar de la escala microscópica a la escala intermedia.

El propósito de hacer el promedio en la escala microscópica del sistema, es poder describir al bagazo de caña como un nuevo medio continuo¹. Para ello, se parte de las ecuaciones que gobiernan el transporte y reacción en la escala microscópica y mediante un *proceso de*

¹Se describe como una porción de materia formada por un conjunto infinito de partículas estudiado desde el punto de vista macroscópico, es decir, sin considerar las posibles discontinuidades existentes en el nivel microscópico, que en este caso, son consideradas a través del método del promedio volumétrico (Fung, 1994).

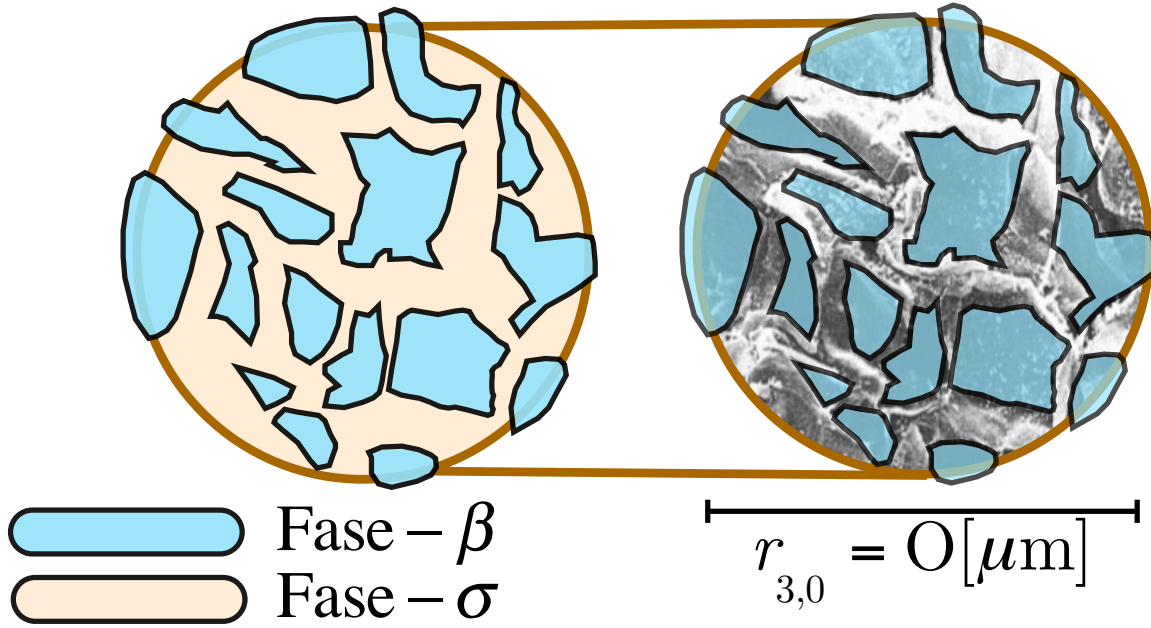


Figura 4.2. Muestra representativa del medio poroso dentro del biorreactor; bagazo de caña visto como un sistema de dos fases con difusión y reacción (Saucedo-Castañeda *y col.*, 1992).

*escalamiento*², obtener un modelo válido para esta escala.

La fase continua de la Figura 4.2 es el bagazo, y se denota como fase- σ y los compartimentos en el mismo son la fase fluida o fase- β , en esta fase es donde ocurre la reacción. La ecuación de transporte y las condiciones a la frontera para la concentración de la especie A^3 en el proceso de difusión y reacción que ocurren en el medio poroso, están dadas por las siguientes ecuaciones, tanto para la fase- β como para la fase- σ

$$\frac{\partial c_{A\beta}}{\partial t} = \nabla \cdot (\mathcal{D}_{A\beta} \nabla c_{A\beta}) + R^1 c_{A\beta} \text{ en la fase-}\beta \quad (4.1)$$

$$\frac{\partial c_{A\sigma}}{\partial t} = \nabla \cdot (\mathcal{D}_{A\sigma} \nabla c_{A\sigma}) \text{ en la fase-}\sigma \quad (4.2)$$

$$-\mathbf{n}_{\beta\sigma} \cdot \mathcal{D}_{A\beta} \nabla c_{A\beta} = k (c_{A\beta} - K_{\text{eq}} c_{A\sigma}) \text{ en la interfase } \mathcal{A}_{\beta\sigma} \quad (4.3)$$

$$-\mathbf{n}_{\sigma\beta} \cdot \mathcal{D}_{A\sigma} \nabla c_{A\sigma} = -\mathbf{n}_{\sigma\beta} \cdot \mathcal{D}_{A\beta} \nabla c_{A\beta} \text{ en la interfase } \mathcal{A}_{\beta\sigma} \quad (4.4)$$

Donde K_{eq} : es la constante de equilibrio entre las fases β y σ ; k : es el coeficiente de película y R^1 : corresponde a un coeficiente de reacción que se determinará más adelante en el Capítulo 7. La condición a la frontera en la interfase $\mathcal{A}_{\beta\sigma}$ en la ecuación (4.3) representa un salto en la concentración y la condición a la frontera en la interfase $\mathcal{A}_{\beta\sigma}$ de la ecuación (4.4) representa continuidad en el flux de masa.

²El cual involucra un proceso de promediado y el uso de suposiciones y restricciones de escala aceptables (Wood y Whitaker, 1999).

³En este caso, la especie química se considera un producto

4.1.1. Resultado del promedio en la escala microscópica del sistema

Al realizar el objetivo particular 1 y aplicar el método del promedio volumétrico a las ecuaciones que modelan al sistema experimental para pasar de la escala microscópica a la escala intermedia del sistema, se obtiene la siguiente expresión (ver Capítulo 5)

$$\underbrace{(K_{\text{eq}}\varepsilon_{\beta} + \varepsilon_{\sigma}) \frac{\partial \{C\}_{\beta\sigma}}{\partial t}}_{\text{Acumulación}} = \underbrace{\nabla \cdot [\mathbf{D}_{\text{eff}\beta\sigma} \cdot \nabla \{C\}_{\beta\sigma}]}_{\text{Difusión}} + \underbrace{R^1 K_{\text{eq}}\varepsilon_{\beta} \{C\}_{\beta\sigma}}_{\text{Reacción}} \quad (4.5)$$

El resultado obtenido, es un modelo similar al obtenido en el trabajo previo de Ochoa *y col.* (1986), en el cual se obtiene una ecuación general de un modelo cerrado para la difusión y reacción. Al obtener el modelo que describe al bagazo de caña como un nuevo continuo, se puede desarrollar otro modelo para la siguiente escala del sistema que tome en cuenta las características esenciales obtenidas en esta. La ecuación (4.5), describe al nuevo continuo, el cual tiene términos de acumulación, difusión y reacción lo cual se considerará como una nueva región- κ en la siguiente escala de estudio. El modelo obtenido corresponde a un *modelo de equilibrio* para la difusión y la reacción en un sistema heterogéneo, para ello, se definió una concentración de equilibrio que se relaciona con un *promedio espacial ponderado*, dado por la siguiente relación

$$\{C\}_{\beta\sigma} = \frac{1}{K_{\text{eq}}} \varepsilon_{\beta} \langle c_{A\beta} \rangle^{\beta} + \varepsilon_{\sigma} \langle c_{A\sigma} \rangle^{\sigma} \quad (4.6)$$

donde la concentración promedio $\{C\}_{\beta\sigma}$ está ligada al *principio de equilibrio local másico*. Dicho principio, implica que una sola concentración promedio puede utilizarse para describir el transporte en ambas fases. El coeficiente efectivo de difusividad, puede calcularse al obtener la solución de un problema de cerradura. Aunado a ello, la restricción de escala que modela al sistema es

$$\ell_{\beta,\sigma} < r_{3,0} < L_3 \quad (4.7)$$

es decir, que la longitud característica descrita para la escala microscópica en la Figura 4.2, es mayor que la longitud característica de los compartimentos en el bagazo. Aunado a ello, se obtiene que en este modelo, el transporte difusivo es mucho mayor que el transporte reactivo, por lo que el proceso es controlado por la reacción.

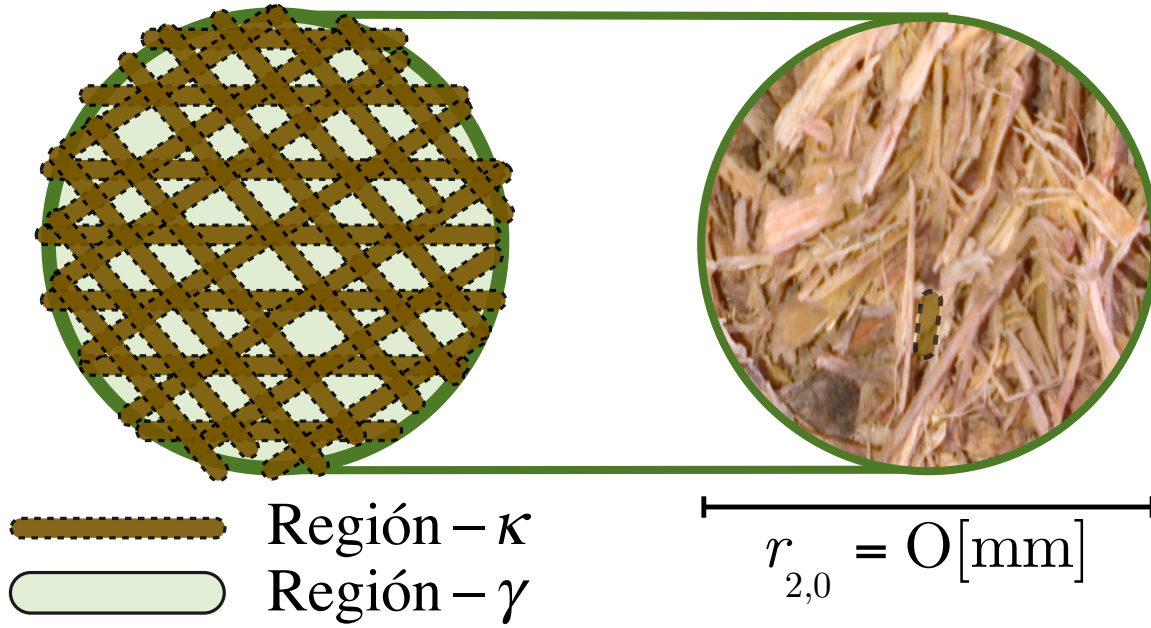


Figura 4.3. Muestra representativa del bagazo de caña dentro del biorreactor; bagazo de caña y atmósfera gaseosa, vista como un sistema de dos regiones con difusión, reacción y convección.

4.2. Objetivo particular 2

Aplicar el método del promedio volumétrico para pasar de la escala intermedia a la macroescala.

El propósito de hacer el promedio en la segunda escala del sistema, es obtener las características esenciales del mismo y con ello poder describir al bagazo de caña junto con la atmósfera gaseosa que lo rodea como un nuevo medio continuo (Fung, 1994). El modelo resultante será el punto de partida para desarrollar otro modelo para la última escala del sistema que tome en cuenta las características esenciales de las dos escalas anteriores.

La región sólida continua de la Figura 4.3 es el bagazo, denominado región- κ es en esta región donde ocurre la reacción y contiene toda la información esencial de la escala microscópica. Lo que se encuentra alrededor del bagazo, se considera la región gaseosa (atmósfera gaseosa) o región- γ . La ecuación de transporte y las condiciones a la frontera para la concentración de la especie A en el proceso de difusión, reacción y convección que ocurren en el medio poroso, están dadas por las siguientes ecuaciones, tanto para la región- κ como para la región- γ . Como se desea conservar la información esencial de la escala microscópica, se plantean los siguientes cambios de variable sobre la ecuación (4.5), para simplificar y mantener una nomenclatura reducida

$$c_{A\kappa} = \{C\}_{\beta\sigma} \quad \mathcal{D}_{A\kappa} = D_{\text{eff}} \quad (4.8)$$

$$\varepsilon_{\beta\sigma} = (K_{\text{eq}}\varepsilon_{\beta} + \varepsilon_{\sigma}) \quad R_{\beta\sigma} = R^1 K_{\text{eq}}\varepsilon_{\beta} \quad (4.9)$$

Al igualar la difusividad efectiva $\mathcal{D}_{A\kappa} = D_{\text{eff}}$, se acepta la isotropía del transporte en la escala microscópica como se describió en la sección anterior. Con ello, las ecuaciones del sistema y sus condiciones a la frontera están dadas por las siguientes expresiones:

$$\frac{\partial c_{A\gamma}}{\partial t} + \nabla \cdot (c_{A\gamma} \mathbf{v}_\gamma) = \nabla \cdot (\mathcal{D}_{A\gamma} \nabla c_{A\gamma}) \quad \text{en la región } -\gamma \quad (4.10)$$

$$\varepsilon_{\beta\sigma} \frac{\partial c_{A\kappa}}{\partial t} = \nabla \cdot (\mathcal{D}_{A\kappa} \nabla c_{A\kappa}) + R_{\beta\sigma} c_{A\kappa} \quad \text{en la región } -\kappa \quad (4.11)$$

$$-\mathbf{n}_{\gamma\kappa} \cdot \mathcal{D}_{A\gamma} \nabla c_{A\gamma} = -\mathbf{n}_{\gamma\kappa} \cdot \mathcal{D}_{A\kappa} \nabla c_{A\kappa} \quad \text{en la inter-región } \mathcal{A}_{\gamma\kappa} \quad (4.12)$$

$$-\mathbf{n}_{\kappa\gamma} \cdot \mathcal{D}_{A\kappa} \nabla c_{A\kappa} = k_{\gamma\kappa} (c_{A\kappa} - K_{\text{eq}}^{\gamma\kappa} c_{A\gamma}) \quad \text{en la inter-región } \mathcal{A}_{\gamma\kappa} \quad (4.13)$$

Donde $K_{\text{eq}}^{\gamma\kappa}$: es la constante de equilibrio entre las regiones κ y γ ; $k_{\gamma\kappa}$: es la permeabilidad que existe entre el bagazo de caña y la atmósfera gaseosa, $R_{\beta\sigma}$: corresponde al coeficiente de reacción que se estableció en el modelo de la escala microscópica. La condición a la frontera en la superficie divisoria $\mathcal{A}_{\gamma\kappa}$ de la ecuación (4.12) representa continuidad en el flux de masa y la condición a la frontera en la inter-región $\mathcal{A}_{\gamma\kappa}$ de la ecuación (4.13) representa un salto en la concentración.

4.2.1. Resultado del promedio en la escala intermedia del sistema

Al aplicar el método del promedio volumétrico para pasar de la escala intermedia a la escala macroscópica del sistema, se obtiene la siguiente expresión (ver Capítulo 6)

$$\underbrace{\left(\varepsilon_\kappa \varepsilon_{\beta\sigma} + \frac{\varepsilon_\gamma}{K_{\text{eq}}^{\gamma\kappa}} \right) \frac{\partial \{C\}_{\gamma\kappa}}{\partial t}}_{\text{Acumulación}} + \underbrace{\frac{\varepsilon_\gamma}{K_{\text{eq}}^{\gamma\kappa}} \langle \mathbf{v}_\gamma \rangle^\gamma \cdot \nabla \{C\}_{\gamma\kappa}}_{\text{Convección}} = \underbrace{\mathbf{D}_{\gamma\kappa}^* : \nabla \nabla \{C\}_{\gamma\kappa}}_{\text{Dispersión total}} + \underbrace{R_{\beta\sigma} \varepsilon_\kappa \{C\}_{\gamma\kappa}}_{\text{Reacción}} \quad (4.14)$$

El modelo obtenido corresponde a un *modelo de equilibrio* para la difusión, la reacción y la convección en un sistema heterogéneo, para ello, se definió una concentración de equilibrio que se relaciona con un *promedio espacial ponderado*, dado por la siguiente relación

$$\{C\}_{\gamma\kappa} = \varepsilon_\kappa \langle c_{A\kappa} \rangle^\kappa + K_{\text{eq}}^{\gamma\kappa} \varepsilon_\gamma \langle c_{A\gamma} \rangle^\gamma \quad (4.15)$$

donde la concentración promedio $\{C\}_{\gamma\kappa}$ está ligada al *principio de equilibrio local másico*. Dicho principio, implica que una sola concentración promedio puede utilizarse para describir el transporte en ambas fases. El coeficiente de dispersión, puede calcularse al obtener la solución de un problema de cerradura como se detalla en el Capítulo 7. Aunado a ello, la restricción de escala que modela al sistema es

$$\ell_\gamma, \ell_\kappa < r_{2,0} < L_2 \quad (4.16)$$

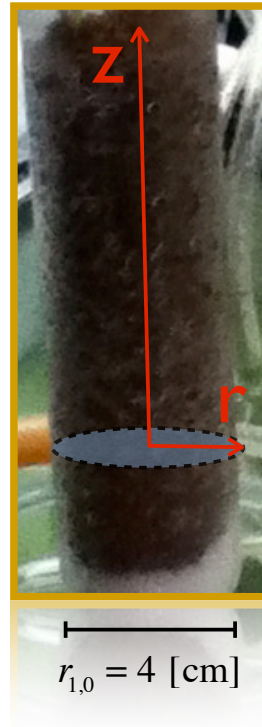


Figura 4.4. Características que modelan a la escala macroscópica

es decir, que la longitud característica descrita para la escala intermedia en la Figura 4.3, es mayor que la longitud característica de los espacios que existen entre el bagazo. Aunado a ello, se obtiene que en este modelo, el transporte dispersivo es mucho mayor que el transporte reactivo, por lo que el proceso es controlado por la reacción.

Una vez obtenida la ecuación de transporte para la escala intermedia del sistema, se propone promediar la ecuación (4.14) en la sección transversal del biorreactor como se muestra en la Figura 4.4, dando lugar a la siguiente expresión (ver Capítulo 7)

$$\underbrace{\varepsilon \frac{\partial \langle C \rangle}{\partial t}}_{\text{Acumulación macroscópica}} + \underbrace{\langle v_z \rangle \frac{\partial \langle C \rangle}{\partial z}}_{\text{Convección macroscópica}} = \underbrace{D_m^* \frac{\partial^2 \langle C \rangle}{\partial z^2}}_{\text{Dispersión macroscópica}} + \underbrace{K \langle C \rangle}_{\text{Reacción macroscópica}} \quad (4.17)$$

Al realizar lo anterior, se permite comparar con los modelos de dispersión axial que normalmente se utilizan para diseñar este tipo de sistemas.

4.3. Objetivo particular 3

Resolver numéricamente las ecuaciones promediadas del biorreactor tomando en cuenta las dimensiones y condiciones experimentales.

Hasta este punto, se ha obtenido una ecuación de transporte para la masa y la reacción dentro del biorreactor que contiene las características esenciales del sistema. Tomando en cuenta lo anterior, el modelo teórico obtenido, se comparará con los datos experimentales disponibles, ya que estos predicen el sistema en particular de Saucedo-Castañeda (1991). Para ello, se utilizará el resolvidor numérico Comsol Multyphysics[®] 4.4, con las características de las condiciones y dimensiones experimentales. Como primer paso se busca adimensionalizar la ecuación (4.17) y una vez obtenidas las variables, se realizará el análisis paramétrico. Lo anterior da paso a realizar el análisis dimensional con los datos experimentales disponibles.

4.4. Objetivo particular 4

Comparar las predicciones teóricas con los datos experimentales disponibles.

Al realizar el análisis paramétrico en las diferentes escalas (ver conclusiones Capítulos 5 y 6), se encontraron las siguientes relaciones que favorecen la dispersión en el sistema de estudio

- La relación de difusividades en la escala microscópica debe ser $\xi \geq 10$.
- La relación permeabilidad-difusión en la escala microscópica debe ser $\alpha'_\beta \leq 1$.
- Los números de Péclet de partícula en la escala intermedia deben ser $Pe_p \leq 10$.
- La relación de difusividades de la escala intermedia debe ser $\chi \geq 10$.
- La relación permeabilidad-difusión en la escala intermedia debe ser $\alpha'_\kappa \leq 1$.

Con lo anterior, se puede dar lugar a un modelo de dispersión axial con las características y medidas del diseño experimental. Una vez obtenido esto, el modelo teórico obtenido, se comparará gráficamente con los datos experimentales disponibles y los modelos utilizados comunmente para este tipo de sistemas y se calculará el error relativo entre los mismos. Al ser un modelo predictivo el obtenido en el presente trabajo, se busca que se pueda implementar para otros sistemas experimentales y que sirva como referencia para trabajos o aplicaciones futuras.

Capítulo 5

Análisis en la escala microscópica

En este capítulo se desarrollará un modelo de medio efectivo para estudiar la transferencia de masa y reacción en la escala microscópica del biorreactor (ver Figura 4.1), para ello, se llevará a cabo el primer escalamiento al nivel del bagazo de caña, el cual, en este caso, se considera como la escala representativa más pequeña del mismo. Se estudiará el proceso de difusión y reacción en el bagazo, el cual se considera como un medio poroso impermeable. Como se mencionó en la metodología, se utilizará como referencia el trabajo de Saucedo-Castañeda (1991) para describir lo que sucede en las diferentes escalas del sistema; sin embargo, el objetivo final es obtener un modelo general. En la Figura 5.1, se muestra una micrografía de un bagazo de caña, el cual tiene una longitud $L_3=1$ mm, de donde se toma una muestra representativa de radio $r_{3,0}$, donde se aplicará el método del promedio volumétrico para obtener una ecuación que describa el proceso de difusión y reacción en el medio descrito. El capítulo se organiza como sigue:

- Promediado de las ecuaciones microscópicas para obtener modelos no cerrados de cada fase.
- Planteamiento del problema de cerradura.
 - Obtención de modelos de no equilibrio no cerrados.
- Suposición de equilibrio local másico.
- Planteamiento del modelo cerrado de equilibrio.
 - Obtención de los problemas y variables de cerradura de equilibrio.
- Suposiciones para el planteamiento de la solución del problema de cerradura de equilibrio.

El propósito de hacer el promediado en esta escala del sistema, es describir el transporte de masa y reacción en este nivel de escala, como un nuevo medio continuo¹. El modelo resultante,

¹Un medio continuo se describe como una porción de materia formada por un conjunto infinito de partículas estudiado desde el punto de vista macroscópico, es decir, sin considerar las posibles discontinuidades existentes en el

servirá como punto de partida para desarrollar otro modelo para la siguiente escala del sistema. El modelo de la escala 2 (ver Figura 4.1) se describirá a detalle en el Capítulo 6, en tanto, se comenzará a desarrollar el modelo que describe a la escala microscópica del sistema.

5.1. Planteamiento del problema

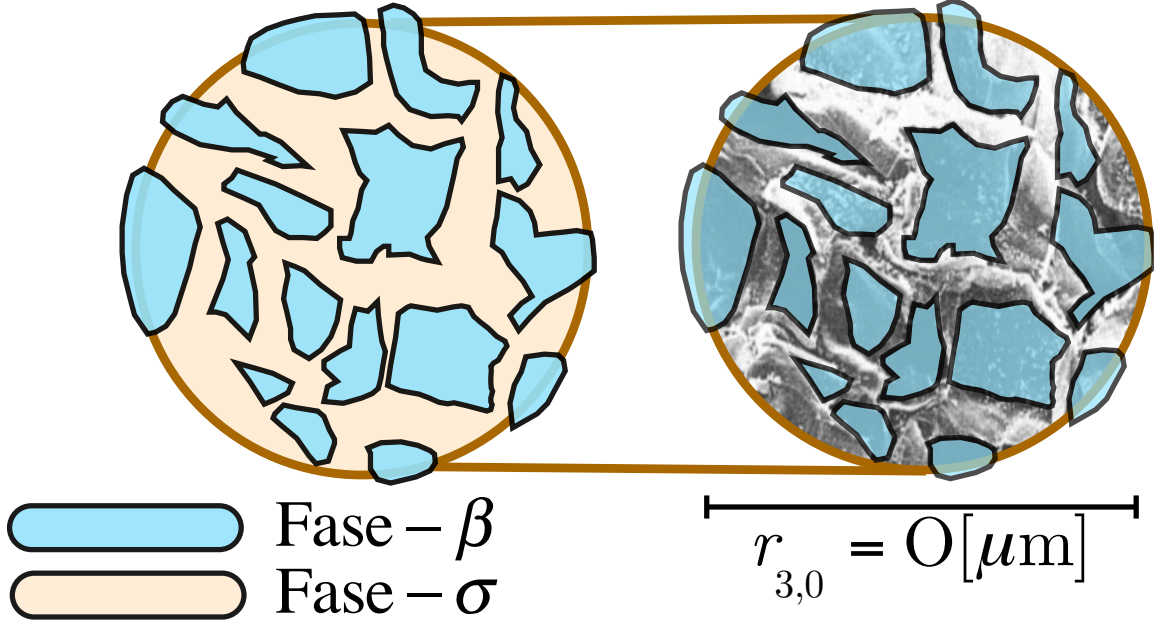


Figura 5.1. Muestra representativa del medio poroso dentro del biorreactor; bagazo de caña visto como un sistema de dos fases con difusión y reacción (Saucedo-Castañeda *y col.*, 1992).

La fase sólida continua de la Figura 5.1 es el bagazo, denominado fase- σ y los huecos en el mismo son la fase fluida o fase- β , en esta fase es donde ocurre la reacción. Las ecuaciones de transporte y las condiciones a la frontera para la concentración de la especie A en el proceso de difusión y reacción que ocurren en el medio poroso, están dadas por las siguientes ecuaciones

$$\frac{\partial c_{A\beta}}{\partial t} = \nabla \cdot (\mathcal{D}_{A\beta} \nabla c_{A\beta}) + R^1 c_{A\beta} \text{ en la fase-}\beta \quad (5.1)$$

$$\frac{\partial c_{A\sigma}}{\partial t} = \nabla \cdot (\mathcal{D}_{A\sigma} \nabla c_{A\sigma}) \text{ en la fase-}\sigma \quad (5.2)$$

$$-\mathbf{n}_{\beta\sigma} \cdot \mathcal{D}_{A\beta} \nabla c_{A\beta} = k (c_{A\beta} - K_{eq} c_{A\sigma}) \text{ en la interfase } \mathcal{A}_{\beta\sigma} \quad (5.3)$$

$$-\mathbf{n}_{\sigma\beta} \cdot \mathcal{D}_{A\sigma} \nabla c_{A\sigma} = -\mathbf{n}_{\sigma\beta} \cdot \mathcal{D}_{A\beta} \nabla c_{A\beta} \text{ en la interfase } \mathcal{A}_{\beta\sigma} \quad (5.4)$$

Donde K_{eq} : es la constante de equilibrio entre las fases β y σ ; k : es la permeabilidad de la membrana celular y R^1 : corresponde a un coeficiente de reacción que se determinará más nivel microscópico, que para este caso, son consideradas a través del método del promedio volumétrico (Fung, 1994).

adelante en el Capítulo 7. La especie química² A , es el CO_2 , por lo tanto la reacción corresponde a la producción del mismo. La condición a la frontera en la interfase $\mathcal{A}_{\beta\sigma}$ de la ecuación (5.3) representa un salto en la concentración y la condición a la frontera en la interfase $\mathcal{A}_{\beta\sigma}$ de la ecuación (5.4) representa continuidad en el flux de masa. Por último, el vector unitario normal a la superficie $\mathcal{A}_{\beta\sigma}$ se denota como sigue

$$\mathbf{n}_{\beta\sigma} = -\mathbf{n}_{\sigma\beta} \text{ en la interfase } \mathcal{A}_{\beta\sigma} \quad (5.5)$$

De acuerdo a Whitaker (1999a), la definición de promedio de fase o promedio superficial, está dada por

$$\langle c_{Ai} \rangle = \frac{1}{V} \int_{\mathcal{V}_i} c_{Ai} dV \quad \text{Donde } i = \beta, \sigma \quad (5.6)$$

mientras que la concentración intrínseca promedio, que es la representación preferida en la práctica, está definida como:

$$\langle c_{Ai} \rangle = \varepsilon_i \langle c_{Ai} \rangle^i \quad \text{Donde } i = \beta, \sigma \quad (5.7)$$

donde ε_i con $i = \beta, \sigma$, es la fracción volumétrica de la fase β ó σ , respectivamente, con ello, se define a la concentración intrínseca promedio como sigue

$$\langle c_{Ai} \rangle^i = \frac{1}{V_i} \int_{\mathcal{V}_i} c_{Ai} dV \quad \text{Donde } i = \beta, \sigma \quad (5.8)$$

5.1.1. Ecuación promedio en la fase- β

Analizando las ecuaciones (5.1) y (5.2), se observa que la fase- β es la que tiene el término de reacción, por ello se trabajará sobre ella y al final de esta subsección, se desarrollará un análogo para la fase- σ . Para obtener una ecuación promedio en la fase- β , primero habrá que considerar que el medio poroso es rígido y homogéneo y el término de la reacción R^1 , es constante en la región de promediado. Al aplicar el promedio superficial de la ecuación (5.6) en (5.1) se obtiene la siguiente expresión

$$\frac{\partial \langle c_{A\beta} \rangle}{\partial t} = \langle \nabla \cdot (\mathcal{D}_{A\beta} \nabla c_{A\beta}) \rangle + R^1 \langle c_{A\beta} \rangle \quad (5.9)$$

²Esta discusión se retoma en el Capítulo 7, ya que al utilizar el modelo con los datos experimentales, éste se describe en torno a las especies químicas medidas a la salida del biorreactor.

Usando el teorema del promedio espacial (Howes y Whitaker, 1985), en la ecuación (5.9) se obtiene lo siguiente

$$\frac{\partial \langle c_{A\beta} \rangle}{\partial t} = \nabla \cdot \langle \mathcal{D}_{A\beta} \nabla c_{A\beta} \rangle + \frac{1}{V} \int_{\mathcal{A}_{\beta\sigma}} \mathbf{n}_{\beta\sigma} \cdot \mathcal{D}_{A\beta} \nabla c_{A\beta} dA + R^1 \langle c_{A\beta} \rangle \quad (5.10)$$

Suponiendo que las variaciones espaciales del coeficiente de difusión molecular $\mathcal{D}_{A\beta}$ pueden despreciarse dentro de la región de promediado y aplicando de nueva cuenta el teorema del promedio espacial, la ecuación (5.10) queda como

$$\frac{\partial \langle c_{A\beta} \rangle}{\partial t} = \nabla \cdot \left[\mathcal{D}_{A\beta} \left(\nabla \langle c_{A\beta} \rangle + \frac{1}{V} \int_{\mathcal{A}_{\beta\sigma}} \mathbf{n}_{\beta\sigma} c_{A\beta} dA \right) \right] + \frac{1}{V} \int_{\mathcal{A}_{\beta\sigma}} \mathbf{n}_{\beta\sigma} \cdot \mathcal{D}_{A\beta} \nabla c_{A\beta} dA + R^1 \langle c_{A\beta} \rangle \quad (5.11)$$

En la práctica, es más conveniente utilizar el promedio intrínseco de la concentración. Por ello, se utiliza la ecuación (5.7) en la ecuación (5.11) dando lugar a la siguiente expresión

$$\underbrace{\varepsilon_\beta \frac{\partial \langle c_{A\beta} \rangle^\beta}{\partial t}}_{\text{Acumulación}} = \nabla \cdot \underbrace{\left[\mathcal{D}_{A\beta} \left(\nabla (\varepsilon_\beta \langle c_{A\beta} \rangle^\beta) + \frac{1}{V} \int_{\mathcal{A}_{\beta\sigma}} \mathbf{n}_{\beta\sigma} c_{A\beta} dA \right) \right]}_{\text{Difusión}} + \underbrace{\frac{1}{V} \int_{\mathcal{A}_{\beta\sigma}} \mathbf{n}_{\beta\sigma} \cdot \mathcal{D}_{A\beta} \nabla c_{A\beta} dA}_{\text{Flux de interfase}} + \underbrace{R^1 \varepsilon_\beta \langle c_{A\beta} \rangle^\beta}_{\text{Reacción}} \quad (5.12)$$

Al observar la ecuación (5.12) en la contribución de la *difusión*, existe un término de concentración puntual $c_{A\beta}$ que se desconoce. De acuerdo con Gray (1975), existe una forma de expresar a la concentración puntual en términos del promedio intrínseco y de las desviaciones espaciales, es decir, la concentración puntual se puede escribir como sigue

$$c_{A\beta} = \langle c_{A\beta} \rangle^\beta + \tilde{c}_{A\beta} \quad (5.13)$$

al aplicar en la contribución de la *difusión* la ecuación (5.13) se obtiene lo siguiente

$$\begin{aligned} \nabla(\varepsilon_\beta \langle c_{A\beta} \rangle^\beta) + \frac{1}{V} \int_{\mathcal{A}_{\beta\sigma}} \mathbf{n}_{\beta\sigma} c_{A\beta} dA = \\ \varepsilon_\beta \nabla \langle c_{A\beta} \rangle^\beta + \langle c_{A\beta} \rangle^\beta \nabla \varepsilon_\beta + \frac{1}{V} \int_{\mathcal{A}_{\beta\sigma}} \mathbf{n}_{\beta\sigma} \langle c_{A\beta} \rangle^\beta dA + \frac{1}{V} \int_{\mathcal{A}_{\beta\sigma}} \mathbf{n}_{\beta\sigma} \tilde{c}_{A\beta} dA \end{aligned} \quad (5.14)$$

De acuerdo con estudios de Carbonell y Whitaker (1984), se puede demostrar que el término de la concentración promedio intrínseca $\langle c_{A\beta} \rangle^\beta$ en la ecuación (5.14) puede extraerse de la integral con base en una expansión en series de Taylor y la restricción de escala siguiente

$$r_{3,0} \ll L_3 \longrightarrow \frac{r_{3,0}}{L_3} \ll 1 \quad (5.15)$$

con ello, la ecuación (5.14) puede escribirse como sigue

$$\frac{1}{V} \int_{\mathcal{A}_{\beta\sigma}} \mathbf{n}_{\beta\sigma} \langle c_{A\beta} \rangle^\beta dA = \left(\frac{1}{V} \int_{\mathcal{A}_{\beta\sigma}} \mathbf{n}_{\beta\sigma} dA \right) \langle c_{A\beta} \rangle^\beta \quad (5.16)$$

al analizar la ecuación (5.16), sugiere observar el teorema del promedio espacial aplicado a la unidad, lo que da lugar a la siguiente identidad

$$\frac{1}{V} \int_{\mathcal{A}_{\beta\sigma}} \mathbf{n}_{\beta\sigma} dA = -\nabla \varepsilon_\beta \quad (5.17)$$

de esta forma, la ecuación (5.14) puede expresarse como sigue

$$\nabla(\varepsilon_\beta \langle c_{A\beta} \rangle^\beta) + \frac{1}{V} \int_{\mathcal{A}_{\beta\sigma}} \mathbf{n}_{\beta\sigma} c_{A\beta} dA = \varepsilon_\beta \left[\nabla \langle c_{A\beta} \rangle^\beta + \frac{1}{V_\beta} \int_{\mathcal{A}_{\beta\sigma}} \mathbf{n}_{\beta\sigma} \tilde{c}_{A\beta} dA \right] \quad (5.18)$$

Al sustituir la expresión (5.18) en la ecuación (5.12), la forma de la concentración promedio intrínseca para la fase- β , finalmente queda como sigue

$$\begin{aligned} \varepsilon_\beta \frac{\partial \langle c_{A\beta} \rangle^\beta}{\partial t} = \nabla \cdot \left[\varepsilon_\beta \mathcal{D}_{A\beta} \left(\nabla \langle c_{A\beta} \rangle^\beta + \frac{1}{V_\beta} \int_{\mathcal{A}_{\beta\sigma}} \mathbf{n}_{\beta\sigma} \tilde{c}_{A\beta} dA \right) \right] \\ + \frac{1}{V} \int_{\mathcal{A}_{\beta\sigma}} \mathbf{n}_{\beta\sigma} \cdot \mathcal{D}_{A\beta} \nabla c_{A\beta} dA + R^1 \varepsilon_\beta \langle c_{A\beta} \rangle^\beta \end{aligned} \quad (5.19)$$

Por último, se utilizará la condición a la frontera de la ecuación (5.4), en el término de *flux de interfase* de la ecuación (5.19) para expresar a dicha ecuación como sigue

$$\begin{aligned}
 \underbrace{\varepsilon_\beta \frac{\partial \langle c_{A\beta} \rangle^\beta}{\partial t}}_{\text{Acumulación}} &= \nabla \cdot \underbrace{\left[\varepsilon_\beta \mathcal{D}_{A\beta} \left(\nabla \langle c_{A\beta} \rangle^\beta + \frac{1}{V_\beta} \int_{\mathcal{A}_{\beta\sigma}} \mathbf{n}_{\beta\sigma} \tilde{c}_{A\beta} dA \right) \right]}_{\text{Difusión}} \\
 &\quad - \underbrace{\frac{1}{V} \int_{\mathcal{A}_{\beta\sigma}} \mathbf{n}_{\sigma\beta} \cdot \mathcal{D}_{A\sigma} \nabla c_{A\sigma} dA}_{\text{Flux de interfase}} + \underbrace{R^1 \varepsilon_\beta \langle c_{A\beta} \rangle^\beta}_{\text{Reacción}}
 \end{aligned} \tag{5.20}$$

De manera análoga, se realiza el promediado en la fase- σ , obteniendo la siguiente ecuación de la concentración promedio intrínseca para dicha fase

$$\begin{aligned}
 \underbrace{\varepsilon_\sigma \frac{\partial \langle c_{A\sigma} \rangle^\sigma}{\partial t}}_{\text{Acumulación}} &= \nabla \cdot \underbrace{\left\{ \varepsilon_\sigma \mathcal{D}_{A\sigma} \left[\nabla \langle c_{A\sigma} \rangle^\sigma + \frac{1}{V_\sigma} \int_{\mathcal{A}_{\sigma\beta}} \mathbf{n}_{\sigma\beta} \tilde{c}_{A\sigma} dA \right] \right\}}_{\text{Difusión}} \\
 &\quad + \underbrace{\frac{1}{V} \int_{\mathcal{A}_{\sigma\beta}} \mathbf{n}_{\sigma\beta} \cdot \mathcal{D}_{A\sigma} \nabla c_{A\sigma} dA}_{\text{Flux de interfase}}
 \end{aligned} \tag{5.21}$$

Al analizar las ecuaciones resultantes (5.20) y (5.21) para las concentraciones promedio intrínsecas en la fase- β y la fase- σ respectivamente, se observan los términos de las desviaciones espaciales de la concentración $\tilde{c}_{A\beta}$ y $\tilde{c}_{A\sigma}$. Para expresar estas ecuaciones sólo en términos de concentraciones promedio, se plantean los problemas de cerradura en la siguiente sección.

5.2. Cerradura de no equilibrio

Para realizar la cerradura es necesario determinar la forma de las desviaciones espaciales $\tilde{c}_{A\beta}$ y $\tilde{c}_{A\sigma}$, en la primer subsección se analizará a la fase- β para determinar el efecto sobre la reacción y de manera análoga se obtendrá el problema de cerradura para la fase- σ . Más adelante, se trabajará con las condiciones a la frontera y se desarrollará su solución.

5.2.1. Cerradura en la fase- β

Para obtener una representación de las desviaciones espaciales $\tilde{c}_{A\beta}$, la ecuación (5.20), se divide entre ε_β (que para este caso se considera constante) para obtener

$$\begin{aligned} \frac{\partial \langle c_{A\beta} \rangle^\beta}{\partial t} &= \nabla \cdot (\mathcal{D}_{A\beta} \nabla \langle c_{A\beta} \rangle^\beta) + \nabla \cdot \left(\frac{\mathcal{D}_{A\beta}}{V_\beta} \int_{\mathcal{A}_{\beta\sigma}} \mathbf{n}_{\beta\sigma} \tilde{c}_{A\beta} dA \right) \\ &\quad - \frac{1}{V_\beta} \int_{\mathcal{A}_{\beta\sigma}} \mathbf{n}_{\sigma\beta} \cdot \mathcal{D}_{A\sigma} \nabla c_{A\sigma} dA + R^1 \langle c_{A\beta} \rangle^\beta \end{aligned} \quad (5.22)$$

Recordando la definición de la concentración puntual de la ecuación (5.13), se puede restar la ecuación de la concentración puntual dada en (5.1) a la ecuación de la concentración promedio dada en (5.22). De este modo, se obtiene una ecuación para las desviaciones espaciales de la concentración $\tilde{c}_{A\beta}$ como sigue

$$\begin{aligned} \underbrace{\frac{\partial \tilde{c}_{A\beta}}{\partial t}}_{\text{Acumulación}} &= \underbrace{\nabla \cdot (\mathcal{D}_{A\beta} \nabla \tilde{c}_{A\beta})}_{\text{Difusión}} - \underbrace{\nabla \cdot \left(\frac{\mathcal{D}_{A\beta}}{V_\beta} \int_{\mathcal{A}_{\beta\sigma}} \mathbf{n}_{\beta\sigma} \tilde{c}_{A\beta} dA \right)}_{\text{Difusión no local}} \\ &\quad + \underbrace{\frac{1}{V_\beta} \int_{\mathcal{A}_{\beta\sigma}} \mathbf{n}_{\sigma\beta} \cdot \mathcal{D}_{A\sigma} \nabla c_{A\sigma} dA}_{\text{Flux de interfase}} + \underbrace{R^1 \tilde{c}_{A\beta}}_{\text{Reacción}} \end{aligned} \quad (5.23)$$

Con el fin de simplificar la ecuación (5.23), es conveniente llevar a cabo un análisis de órdenes de magnitud. Para el término de *difusión no local* el orden de magnitud se puede expresar como

$$\nabla \cdot \left(\frac{\mathcal{D}_{A\beta}}{V_\beta} \int_{\mathcal{A}_{\beta\sigma}} \mathbf{n}_{\beta\sigma} \tilde{c}_{A\beta} dA \right) = \mathbf{O} \left(\frac{\mathcal{D}_{A\beta} \tilde{c}_{A\beta}}{\varepsilon_\beta \ell_\beta L} \right) \quad (5.24)$$

el orden de magnitud del término *difusivo* en la ecuación (5.23) queda como sigue

$$\nabla \cdot (\mathcal{D}_{A\beta} \nabla \tilde{c}_{A\beta}) = \mathbf{O} \left(\frac{\mathcal{D}_{A\beta} \tilde{c}_{A\beta}}{\ell_\beta^2} \right) \quad (5.25)$$

para este caso, se toma en consideración que el orden de magnitud del término *difusivo* es mucho mayor al término de *difusión no local*, lo cual, conduce a la siguiente expresión

$$\underbrace{\nabla \cdot \left(\frac{\mathcal{D}_{A\beta}}{V_\beta} \int_{\mathcal{A}_{\beta\sigma}} \mathbf{n}_{\beta\sigma} \tilde{c}_{A\beta} dA \right)}_{\text{Difusión no local}} \ll \underbrace{\nabla \cdot (\mathcal{D}_{A\beta} \nabla \tilde{c}_{A\beta})}_{\text{Difusión}} \quad (5.26)$$

con ello, se da lugar a la expresión

$$\mathbf{O} \left(\frac{\mathcal{D}_{A\beta} \tilde{c}_{A\beta}}{\varepsilon_\beta \ell_\beta L} \right) \ll \mathbf{O} \left(\frac{\mathcal{D}_{A\beta} \tilde{c}_{A\beta}}{\ell_\beta^2} \right) \quad (5.27)$$

siempre y cuando se cumpla la siguiente restricción de escala

$$\ell_\beta \ll L_3 \quad (5.28)$$

de acuerdo a la Figura 5.1, esta restricción de escala es consistente con la separación de escalas características, ya que $\ell_\beta \ll r_{3,0} \ll L_3$. Tomando en cuenta esta restricción, se puede simplificar la ecuación (5.23) dando lugar a la siguiente expresión

$$\underbrace{\frac{\partial \tilde{c}_{A\beta}}{\partial t}}_{\text{Acumulación}} = \underbrace{\nabla \cdot (\mathcal{D}_{A\beta} \nabla \tilde{c}_{A\beta})}_{\text{Difusión}} + \underbrace{\frac{1}{V_\beta} \int_{\mathcal{A}_{\beta\sigma}} \mathbf{n}_{\sigma\beta} \cdot \mathcal{D}_{A\sigma} \nabla c_{A\sigma} dA}_{\text{Flux de interfase}} + \underbrace{R^1 \tilde{c}_{A\beta}}_{\text{Reacción}} \quad (5.29)$$

en la ecuación (5.29) se realiza otro análisis de orden de magnitud para el término de acumulación

$$\frac{\partial \tilde{c}_{A\beta}}{\partial t} = \mathbf{O} \left(\frac{\tilde{c}_{A\beta}}{t^*} \right) \quad (5.30)$$

para este caso, si se desea suponer el estado cuasi-estacionario, es decir, que el orden de magnitud del término *difusivo* sea mucho mayor que el término de *acumulación*, se tiene lo siguiente

$$\frac{\tilde{c}_{A\beta}}{t^*} \ll \frac{\mathcal{D}_{A\beta} \tilde{c}_{A\beta}}{\ell_\beta^2} \quad (5.31)$$

al despejar el tiempo característico t^* , se tiene que el estado cuasi-estacionario para la ecuación de las desviaciones se logra siempre y cuando

$$t^* \gg \frac{\ell_\beta^2}{\mathcal{D}_{A\beta}} \quad (5.32)$$

bajo la suposición de estado cuasi-estacionario, en la ecuación (5.29) se reduce a

$$0 = \underbrace{\nabla \cdot (\mathcal{D}_{A\beta} \nabla \tilde{c}_{A\beta})}_{\text{Difusión}} + \underbrace{\frac{1}{V_\beta} \int_{\mathcal{A}_{\beta\sigma}} \mathbf{n}_{\sigma\beta} \cdot \mathcal{D}_{A\sigma} \nabla c_{A\sigma} dA}_{\text{Flux de interfase}} + \underbrace{R^1 \tilde{c}_{A\beta}}_{\text{Reacción}} \quad (5.33)$$

El *flux de interfase* de la ecuación (5.33) de acuerdo a la descomposición de la concentración puntual en promedio y desviaciones como se describe en la ecuación (5.13), permite expresarlo como sigue

$$\frac{1}{V_\beta} \int_{\mathcal{A}_{\beta\sigma}} \mathbf{n}_{\sigma\beta} \cdot \mathcal{D}_{A\sigma} \nabla c_{A\sigma} dA = \frac{1}{V_\beta} \int_{\mathcal{A}_{\beta\sigma}} \mathbf{n}_{\sigma\beta} \cdot \mathcal{D}_{A\sigma} \nabla \langle c_{A\sigma} \rangle^\sigma dA + \frac{1}{V_\beta} \int_{\mathcal{A}_{\beta\sigma}} \mathbf{n}_{\sigma\beta} \cdot \mathcal{D}_{A\sigma} \nabla \tilde{c}_{A\sigma} dA \quad (5.34)$$

de acuerdo al teorema del promediado espacial, se requiere que el gradiente de la porosidad sea cero o despreciable, para que la ecuación (5.34) tome la siguiente forma

$$\frac{1}{V_\beta} \int_{\mathcal{A}_{\beta\sigma}} \mathbf{n}_{\sigma\beta} \cdot \mathcal{D}_{A\sigma} \nabla c_{A\sigma} dA = \frac{1}{V_\beta} \int_{\mathcal{A}_{\beta\sigma}} \mathbf{n}_{\sigma\beta} \cdot \mathcal{D}_{A\sigma} \nabla \tilde{c}_{A\sigma} dA \quad (5.35)$$

y al sustituir la ecuación del *flux de interfase* de (5.35) en la ecuación (5.33) se obtiene la ecuación de las desviaciones para $\tilde{c}_{A\beta}$ como sigue

$$0 = \underbrace{\nabla \cdot (\mathcal{D}_{A\beta} \nabla \tilde{c}_{A\beta})}_{\text{Difusión}} + \underbrace{\frac{1}{V_\beta} \int_{\mathcal{A}_{\beta\sigma}} \mathbf{n}_{\sigma\beta} \cdot \mathcal{D}_{A\sigma} \nabla \tilde{c}_{A\sigma} dA}_{\text{Flux de interfase}} + \underbrace{R^1 \tilde{c}_{A\beta}}_{\text{Reacción}} \quad (5.36)$$

De manera análoga la ecuación para $\tilde{c}_{A\sigma}$, es

$$0 = \underbrace{\nabla \cdot (\mathcal{D}_{A\sigma} \nabla \tilde{c}_{A\sigma})}_{\text{Difusión}} - \underbrace{\frac{1}{V_\sigma} \int_{\mathcal{A}_{\beta\sigma}} \mathbf{n}_{\sigma\beta} \cdot \mathcal{D}_{A\sigma} \nabla \tilde{c}_{A\sigma} dA}_{\text{Flux de interfase}} \quad (5.37)$$

Por otro lado, las condiciones a la frontera siguientes, resultan de sustituir las descomposiciones espaciales de la ecuación (5.13), en las expresiones (5.3) y (5.4), dando lugar a

$$-\mathbf{n}_{\beta\sigma} \cdot \mathcal{D}_{A\beta} \nabla \tilde{c}_{A\beta} - \underbrace{\mathbf{n}_{\beta\sigma} \cdot \mathcal{D}_{A\beta} \nabla \langle c_{A\beta} \rangle^\beta}_{\text{Fuente}} = k \left(\tilde{c}_{A\beta} - K_{\text{eq}} \tilde{c}_{A\sigma} + \underbrace{\langle c_{A\beta} \rangle^\beta - K_{\text{eq}} \langle c_{A\sigma} \rangle^\sigma}_{\text{Fuente}} \right) \quad (5.38)$$

$$-\mathbf{n}_{\sigma\beta} \cdot \mathcal{D}_{A\sigma} \nabla \tilde{c}_{A\sigma} - \underbrace{\mathbf{n}_{\sigma\beta} \cdot \mathcal{D}_{A\sigma} \nabla \langle c_{A\sigma} \rangle^\sigma}_{\text{Fuente}} = -\mathbf{n}_{\sigma\beta} \cdot \mathcal{D}_{A\beta} \nabla \tilde{c}_{A\beta} - \underbrace{\mathbf{n}_{\sigma\beta} \cdot \mathcal{D}_{A\beta} \nabla \langle c_{A\beta} \rangle^\beta}_{\text{Fuente}} \quad (5.39)$$

En este punto del trabajo, se tienen las ecuaciones (5.36) y (5.37), que representan los problemas de cerradura de no equilibrio en la fase- β y la fase- σ , respectivamente. Aunado a ello, se tienen las condiciones a la frontera en términos de las descomposiciones espaciales en (5.38) y (5.39). Aparte de esta información, para resolver el problema de cerradura, es necesario conocer las condiciones a la frontera en las entradas y en las salidas del dominio de solución. Por conveniencia, se elige resolver el problema en una celda periódica, lo cual es una aproximación del medio de estudio, que para muchos casos es razonable. De esta forma, se proponen las siguientes condiciones de frontera

$$\tilde{c}_{A\beta}(\mathbf{r} + \boldsymbol{\ell}_i) = c_{A\beta}(\mathbf{r}) \quad \tilde{c}_{A\sigma}(\mathbf{r} + \boldsymbol{\ell}_i) = c_{A\sigma}(\mathbf{r}) \quad \text{donde } i = 1, 2, 3 \quad (5.40)$$

A partir de este momento, se puede desarrollar la solución de las variables de cerradura de no equilibrio. Esta solución se obtendrá a partir de la teoría de las funciones de Green, dado que, las ventajas que representa esta metodología son el suavizado de los errores de redondeo así como la incorporación en forma exacta de las condiciones de frontera (Wood y Valdés-Parada, 2013). Al desarrollar las soluciones se obtienen las *variables de cerradura de no equilibrio* para las desviaciones $\tilde{c}_{A\beta}$ y $\tilde{c}_{A\sigma}$ las cuales pueden expresarse como sigue (ver desarrollo en el Apéndice B.1)

$$\tilde{c}_{A\beta} = \mathbf{b}_{\beta\sigma} \cdot \nabla \langle c_{A\sigma} \rangle^\sigma + \mathbf{b}_{\beta\beta} \cdot \nabla \langle c_{A\beta} \rangle^\beta + s_\beta (\langle c_{A\beta} \rangle^\beta - K_{\text{eq}} \langle c_{A\sigma} \rangle^\sigma) \quad (5.41)$$

$$\tilde{c}_{A\sigma} = \mathbf{b}_{\sigma\sigma} \cdot \nabla \langle c_{A\sigma} \rangle^\sigma + \mathbf{b}_{\sigma\beta} \cdot \nabla \langle c_{A\beta} \rangle^\beta + s_\sigma (\langle c_{A\beta} \rangle^\beta - K_{\text{eq}} \langle c_{A\sigma} \rangle^\sigma) \quad (5.42)$$

con los valores obtenidos de las desviaciones en las ecuaciones (5.41) y (5.42) se sustituyen en los problemas de cerradura de no equilibrio representados en las ecuaciones (5.20) y (5.21) para obtener finalmente la forma cerrada del modelo para la fase- β como sigue

$$\left. \begin{array}{l} \text{Difusión} \\ \left\{ \begin{array}{l} \underbrace{\varepsilon_\beta \frac{\partial \langle c_{A\beta} \rangle^\beta}{\partial t}}_{\text{Acumulación}} \\ \nabla \cdot \left\{ \varepsilon_\beta \mathcal{D}_{A\beta} \left[\nabla \langle c_{A\beta} \rangle^\beta \right. \right. \\ \left. \left. + \frac{1}{V_\beta} \int_{\mathcal{A}_{\beta\sigma}} \mathbf{n}_{\beta\sigma} (\mathbf{b}_{\beta\sigma} \cdot \nabla \langle c_{A\sigma} \rangle^\sigma + \mathbf{b}_{\beta\beta} \cdot \nabla \langle c_{A\beta} \rangle^\beta + s_\beta (\langle c_{A\beta} \rangle^\beta - K_{\text{eq}} \langle c_{A\sigma} \rangle^\sigma) \right) dA \right] \right\} \\ - \frac{1}{V} \int_{\mathcal{A}_{\beta\sigma}} \mathbf{n}_{\sigma\beta} \cdot \mathcal{D}_{A\sigma} \nabla c_{A\sigma} dA + \underbrace{R^1 \varepsilon_\beta \langle c_{A\beta} \rangle^\beta}_{\text{Reacción}} \end{array} \right\} \quad (5.43) \\ \underbrace{\hspace{15em}}_{\text{Flux de interfase}} \end{array} \right.$$

y la forma de cerrada del modelo para la fase- σ , es

$$\underbrace{\varepsilon_\sigma \frac{\partial \langle c_{A\sigma} \rangle^\sigma}{\partial t}}_{\text{Acumulación}} = \underbrace{\left\{ \begin{array}{l} \text{Difusión} \left[\nabla \cdot \left\{ \varepsilon_\sigma \mathcal{D}_{A\sigma} \left[\nabla \langle c_{A\sigma} \rangle^\sigma \right. \right. \right. \\ \left. \left. \left. + \frac{1}{V_\sigma} \int_{A_{\sigma\beta}} \mathbf{n}_{\sigma\beta} \left(\mathbf{b}_{\sigma\sigma} \cdot \nabla \langle c_{A\sigma} \rangle^\sigma + \mathbf{b}_{\sigma\beta} \cdot \nabla \langle c_{A\beta} \rangle^\beta + s_\sigma \left(\langle c_{A\beta} \rangle^\beta - K_{\text{eq}} \langle c_{A\sigma} \rangle^\sigma \right) \right) dA \right] \right\}} \\ + \underbrace{\frac{1}{V} \int_{A_{\sigma\beta}} \mathbf{n}_{\sigma\beta} \cdot \mathcal{D}_{A\sigma} \nabla c_{A\sigma} dA}_{\text{Flux de interfase}} \end{array} \right\}} \quad (5.44)$$

Con el fin de desarrollar una ecuación que contenga la información de ambas fases β y σ , es decir, una ecuación de difusión y reacción de dos fases en un sistema heterogéneo, se buscará implementar el *principio de equilibrio local másico*, el cual, es análogo al *principio de equilibrio local térmico* para la conducción de calor en sistemas multifásicos (Whitaker, 1977). Esta idea se ha utilizado en trabajos de Ochoa y col. (1986); Whitaker (1986), en donde se obtuvo un modelo de difusión y reacción de una sola ecuación, descrita para un medio poroso de escalas múltiples. La mayoría de los problemas de difusión utilizan una *concentración promedio ponderada* para describir los procesos de transferencia de masa. Durante la siguiente sección se utilizará el *modelo de una sola ecuación* para el proceso difusivo en estado transitorio. Se analizarán las constantes asociadas a las formas cerradas de no equilibrio de las ecuaciones (5.43) y (5.44) bajo el *principio de equilibrio local másico*.

5.3. Equilibrio local másico

Para desarrollar un modelo de equilibrio para la difusión y la reacción en un sistema heterogéneo, se debe emplear una *concentración promedio ponderada*, dada por la siguiente relación

$$\{C\}_{\beta\sigma} = \frac{1}{K_{\text{eq}}} \varepsilon_\beta \langle c_{A\beta} \rangle^\beta + \varepsilon_\sigma \langle c_{A\sigma} \rangle^\sigma \quad (5.45)$$

donde la concentración promedio ponderada $\{C\}_{\beta\sigma}$ está ligada al *principio de equilibrio local másico*. Dicha concentración puede representar a cualquiera de las concentraciones promedio

intrínsecas como se muestra en las siguientes relaciones

$$\langle c_{A\beta} \rangle^\beta = K_{\text{eq}} \{C\}_{\beta\sigma} + \widehat{c}_{A\beta} \quad (5.46)$$

$$\langle c_{A\sigma} \rangle^\sigma = \{C\}_{\beta\sigma} + \widehat{c}_{A\sigma} \quad (5.47)$$

cabe mencionar, que el propósito de plantear el equilibrio en este sistema, lleva a buscar las condiciones donde $\widehat{c}_{A\beta}$ y $\widehat{c}_{A\sigma}$ son despreciables respecto de las relaciones promedio de la concentración $\langle c_{A\beta} \rangle^\beta$ y $\langle c_{A\sigma} \rangle^\sigma$, respectivamente. En otras palabras, al observar la relación de las ecuaciones (5.46) y (5.47), satisfacen el *equilibrio local másico* cuando

$$\langle c_{A\beta} \rangle^\beta \gg \widehat{c}_{A\beta} \quad (5.48)$$

$$\langle c_{A\sigma} \rangle^\sigma \gg \widehat{c}_{A\sigma} \quad (5.49)$$

De acuerdo con Çengel y Boles (2007), la condición de equilibrio másico en un sistema multicomponente consiste en que el potencial químico de cada componente sea el mismo en todos sus puntos. Al conjunto de estas tres condiciones se acostumbra llamarles equilibrio termodinámico. Las condiciones del equilibrio termodinámico nos permite discutir la situación interna de un sistema bajo una doble perspectiva: El equilibrio y la homogeneidad. Las tres condiciones de equilibrio local másico se listan a continuación

- Todo sistema termodinámico en equilibrio, sea homogéneo o heterogéneo y sin ligaduras internas impuestas desde el exterior, satisface las condiciones de equilibrio termodinámico de $P_1 = P_2$, $T_1 = T_2$ y $\mu_i^1 = \mu_i^2$, ya que se han deducido de la ecuación de Gibbs mediante una partición arbitraria e incondicional.
- Cuando el sistema es homogéneo, es decir, que el determinante de su matriz de coeficientes es positivo, satisface la condición de homogeneidad de las funciones termodinámicas establecida por Gibbs.
- Si el sistema no es homogéneo, es decir, el determinante de la matriz de sus coeficientes se anula, la experiencia demuestra que el sistema se fractura en porciones homogéneas diferentes y se comportan como ligaduras intrínsecas. En este caso, las funciones específicas del sistema pierden su realidad física y no corresponden a los valores locales de las magnitudes.

Para desarrollar el modelo donde se satisface el *equilibrio local másico*, los promedios intrínsecos de la concentración en las ecuaciones (5.46) y (5.47), se sustituyen en las ecuaciones (5.43) y (5.44) respectivamente, para obtener ecuaciones de la concentración promedio en términos de las concentraciones de equilibrio. Para desarrollar el modelo cerrado de equilibrio de la fase- β ,

como primer paso, se sustituyen los términos de la ecuación (5.46) en la ecuación (5.43) para obtener la siguiente expresión

$$\begin{aligned}
 & \underbrace{K_{\text{eq}}\varepsilon_{\beta}\frac{\partial\{C\}_{\beta\sigma}}{\partial t}}_{\text{Acumulación}} = \\
 & \underbrace{\nabla \cdot \left[K_{\text{eq}}\varepsilon_{\beta}\mathcal{D}_{A\beta} \left(\mathbf{I} + \frac{1}{V_{\beta}} \int_{\mathcal{A}_{\beta\sigma}} \mathbf{n}_{\beta\sigma} (\mathbf{b}_{\beta\sigma} + K_{\text{eq}}\mathbf{b}_{\beta\beta}) dA \right) \cdot \nabla\{C\}_{\beta\sigma} \right]}_{\text{Difusión}} + \underbrace{R^1 K_{\text{eq}}\varepsilon_{\beta}\{C\}_{\beta\sigma}}_{\text{Reacción}} \\
 & - \underbrace{\frac{1}{V} \int_{\mathcal{A}_{\beta\sigma}} \mathbf{n}_{\sigma\beta} \cdot \mathcal{D}_{A\sigma} \nabla c_{A\sigma} dA}_{\text{Flux de interfase}} + \underbrace{\nabla \cdot \left[\frac{\mathcal{D}_{A\beta}}{V} \int_{\mathcal{A}_{\beta\sigma}} \mathbf{n}_{\beta\sigma} (s_{\beta} (\hat{c}_{A\beta} - \hat{c}_{A\sigma})) dA \right]}_{\text{Contribución macroscópica}} \\
 & \underbrace{\nabla \cdot \left[\varepsilon_{\beta}\mathcal{D}_{A\beta} \left(\nabla\hat{c}_{A\beta} + \frac{1}{V_{\beta}} \int_{\mathcal{A}_{\beta\sigma}} \mathbf{n}_{\beta\sigma} (\mathbf{b}_{\beta\sigma} \cdot \nabla\hat{c}_{A\sigma} + \mathbf{b}_{\beta\beta} \cdot \nabla\hat{c}_{A\beta}) dA \right) \right]}_{\text{Contribución macroscópica}} \\
 & - \underbrace{\varepsilon_{\beta}\frac{\partial\hat{c}_{A\beta}}{\partial t}}_{\text{Acumulación macroscópica}} + \underbrace{R^1\varepsilon_{\beta}\hat{c}_{A\beta}}_{\text{Reacción macroscópica}} \tag{5.50}
 \end{aligned}$$

para simplificar la ecuación (5.50) se define un *tensor de difusividad efectiva* como sigue

$$\left[K_{\text{eq}}\varepsilon_{\beta}\mathcal{D}_{A\beta} \left(\mathbf{I} + \frac{1}{V_{\beta}} \int_{\mathcal{A}_{\beta\sigma}} \mathbf{n}_{\beta\sigma} (\mathbf{b}_{\beta\sigma} + K_{\text{eq}}\mathbf{b}_{\beta\beta}) dA \right) \right] = \mathbf{D}_{\text{eff}\beta} \tag{5.51}$$

al sustituir la ecuación del *tensor de difusividad efectiva* en la ecuación (5.50) se obtiene lo

siguiente

$$\begin{aligned}
 & \underbrace{K_{\text{eq}} \varepsilon_{\beta} \frac{\partial \{C\}_{\beta\sigma}}{\partial t}}_{\text{Acumulación}} = \underbrace{\nabla \cdot [\mathbf{D}_{\text{eff}\beta} \cdot \nabla \{C\}_{\beta\sigma}]}_{\text{Difusión}} + \underbrace{R^1 K_{\text{eq}} \varepsilon_{\beta} \{C\}_{\beta\sigma}}_{\text{Reacción}} \\
 & - \underbrace{\frac{1}{V} \int_{\mathcal{A}_{\beta\sigma}} \mathbf{n}_{\sigma\beta} \cdot \mathcal{D}_{A\sigma} \nabla c_{A\sigma} dA}_{\text{Flux de interfase}} + \underbrace{\nabla \cdot \left[\frac{\mathcal{D}_{A\beta}}{V} \int_{\mathcal{A}_{\beta\sigma}} \mathbf{n}_{\beta\sigma} (s_{\beta} (\widehat{c}_{A\beta} - \widehat{c}_{A\sigma})) dA \right]}_{\text{Contribución macroscópica}} \\
 & \underbrace{\nabla \cdot \left[\varepsilon_{\beta} \mathcal{D}_{A\beta} \left(\nabla \widehat{c}_{A\beta} + \frac{1}{V_{\beta}} \int_{\mathcal{A}_{\beta\sigma}} \mathbf{n}_{\beta\sigma} (\mathbf{b}_{\beta\sigma} \cdot \nabla \widehat{c}_{A\sigma} + \mathbf{b}_{\beta\beta} \cdot \nabla \widehat{c}_{A\beta}) dA \right) \right]}_{\text{Contribución macroscópica}} \\
 & - \underbrace{\varepsilon_{\beta} \frac{\partial \widehat{c}_{A\beta}}{\partial t}}_{\text{Acumulación macroscópica}} + \underbrace{R^1 \varepsilon_{\beta} \widehat{c}_{A\beta}}_{\text{Reacción macroscópica}} \tag{5.52}
 \end{aligned}$$

Realizando el análogo para desarrollar el modelo cerrado de la fase- σ , se expresa un *tensor de difusividad efectiva* como sigue

$$\left[\varepsilon_{\sigma} \mathcal{D}_{A\sigma} \left(\mathbf{I} + \frac{1}{V_{\sigma}} \int_{\mathcal{A}_{\beta\sigma}} \mathbf{n}_{\sigma\beta} (\mathbf{b}_{\sigma\sigma} + K_{\text{eq}} \mathbf{b}_{\sigma\beta}) dA \right) \right] = \mathbf{D}_{\text{eff}\sigma} \tag{5.53}$$

y se obtiene una expresión para la fase- σ como sigue

$$\begin{aligned}
 & \underbrace{\varepsilon_{\sigma} \frac{\partial \{C\}_{\beta\sigma}}{\partial t}}_{\text{Acumulación}} = \underbrace{\nabla \cdot [\mathbf{D}_{\text{eff}\sigma} \cdot \nabla \{C\}_{\beta\sigma}]}_{\text{Difusión}} \\
 & + \underbrace{\frac{1}{V} \int_{\mathcal{A}_{\beta\sigma}} \mathbf{n}_{\sigma\beta} \cdot \mathcal{D}_{A\sigma} \nabla c_{A\sigma} dA}_{\text{Flux de interfase}} + \underbrace{\nabla \cdot \left[\frac{\mathcal{D}_{A\sigma}}{V} \int_{\mathcal{A}_{\beta\sigma}} \mathbf{n}_{\sigma\beta} (s_{\sigma} (\widehat{c}_{A\beta} - \widehat{c}_{A\sigma})) dA \right]}_{\text{Contribución macroscópica}} \\
 & \underbrace{\nabla \cdot \left[\varepsilon_{\sigma} \mathcal{D}_{A\sigma} \left(\nabla \widehat{c}_{A\sigma} + \frac{1}{V_{\sigma}} \int_{\mathcal{A}_{\beta\sigma}} \mathbf{n}_{\sigma\beta} (\mathbf{b}_{\sigma\sigma} \cdot \nabla \widehat{c}_{A\sigma} + \mathbf{b}_{\sigma\beta} \cdot \nabla \widehat{c}_{A\sigma}) dA \right) \right]}_{\text{Contribución macroscópica}} - \underbrace{\varepsilon_{\sigma} \frac{\partial \widehat{c}_{A\sigma}}{\partial t}}_{\text{Acumulación macroscópica}} \tag{5.54}
 \end{aligned}$$

Para obtener un modelo de una sola ecuación, se suman las ecuaciones (5.52) y (5.54), las cuales contienen a las variables de cerradura para las fases β y σ , respectivamente. Al sumarlas

y proponer que

$$\mathbf{D}_{\text{eff}\beta\sigma} = \mathbf{D}_{\text{eff}\beta} + \mathbf{D}_{\text{eff}\sigma} \quad (5.55)$$

se puede describir el *modelo cerrado* como se muestra a continuación

$$\begin{aligned}
 & \underbrace{(K_{\text{eq}}\varepsilon_{\beta} + \varepsilon_{\sigma}) \frac{\partial \{C\}_{\beta\sigma}}{\partial t}}_{\text{Acumulación}} = \underbrace{\nabla \cdot [\mathbf{D}_{\text{eff}\beta\sigma} \cdot \nabla \{C\}_{\beta\sigma}]}_{\text{Difusión}} + \underbrace{R^1 K_{\text{eq}} \varepsilon_{\beta} \{C\}_{\beta\sigma}}_{\text{Reacción}} \\
 & + \nabla \cdot \left[\underbrace{\frac{\mathcal{D}_{A\beta}}{V} \int_{\mathcal{A}_{\beta\sigma}} \mathbf{n}_{\beta\sigma} (s_{\beta} (\widehat{c}_{A\beta} - \widehat{c}_{A\sigma})) dA}_{\text{Contribución macroscópica fase-}\beta} \right] + \nabla \cdot \left[\underbrace{\frac{\mathcal{D}_{A\sigma}}{V} \int_{\mathcal{A}_{\beta\sigma}} \mathbf{n}_{\sigma\beta} (s_{\sigma} (\widehat{c}_{A\beta} - \widehat{c}_{A\sigma})) dA}_{\text{Contribución macroscópica fase-}\sigma} \right] \\
 & \underbrace{\nabla \cdot \left[\varepsilon_{\beta} \mathcal{D}_{A\beta} \left(\nabla \widehat{c}_{A\beta} + \frac{1}{V_{\beta}} \int_{\mathcal{A}_{\beta\sigma}} \mathbf{n}_{\beta\sigma} (\mathbf{b}_{\beta\sigma} \cdot \nabla \widehat{c}_{A\sigma} + \mathbf{b}_{\beta\beta} \cdot \nabla \widehat{c}_{A\beta}) dA \right) \right]}_{\text{Contribución macroscópica fase-}\beta} \\
 & \underbrace{\nabla \cdot \left[\varepsilon_{\sigma} \mathcal{D}_{A\sigma} \left(\nabla \widehat{c}_{A\sigma} + \frac{1}{V_{\sigma}} \int_{\mathcal{A}_{\beta\sigma}} \mathbf{n}_{\sigma\beta} (\mathbf{b}_{\sigma\sigma} \cdot \nabla \widehat{c}_{A\sigma} + \mathbf{b}_{\sigma\beta} \cdot \nabla \widehat{c}_{A\sigma}) dA \right) \right]}_{\text{Contribución macroscópica fase-}\sigma} \\
 & - \underbrace{\varepsilon_{\beta} \frac{\partial \widehat{c}_{A\beta}}{\partial t}}_{\text{Acumulación macroscópica fase-}\beta} + \underbrace{R^1 \varepsilon_{\beta} \widehat{c}_{A\beta}}_{\text{Reacción macroscópica fase-}\beta} - \underbrace{\varepsilon_{\sigma} \frac{\partial \widehat{c}_{A\sigma}}{\partial t}}_{\text{Acumulación macroscópica fase-}\sigma} \quad (5.56)
 \end{aligned}$$

En la ecuación (5.56) para satisfacer el *equilibrio local másico*, es necesario tomar en cuenta la reacción de las ecuaciones (5.45), (5.46) y (5.47), las cuales conducen a la siguiente suposición

$$\varepsilon_{\beta} \widehat{c}_{A\beta} = -K_{\text{eq}} \varepsilon_{\sigma} \widehat{c}_{A\sigma} = \varepsilon_{\beta} \varepsilon_{\sigma} (\langle c_{A\beta} \rangle^{\beta} - K_{\text{eq}} \langle c_{A\sigma} \rangle^{\sigma}) \quad (5.57)$$

a partir de ello, se puede definir la forma en que las contribuciones de la concentración de equilibrio respecto de las desviaciones espaciales macroscópicas, son mucho mayores. En otras palabras, se buscan satisfacer las proposiciones de las ecuaciones (5.48) y (5.49) para simplificar la ecuación (5.56) por medio de análisis de órdenes de magnitud y restricciones de escala siguientes (ver Apéndice C.2)

$$\widehat{c}_{A\beta} - \widehat{c}_{A\sigma} = \mathbf{O} (\langle c_{A\beta} \rangle^{\beta} - K_{\text{eq}} \langle c_{A\sigma} \rangle^{\sigma}) \quad (5.58)$$

y esta restricción a su vez está relacionada por la expresión

$$\frac{\{C\}_{\beta\sigma}}{(\langle c_{A\beta} \rangle^\beta - K_{\text{eq}} \langle c_{A\sigma} \rangle^\sigma)} = \mathbf{O} \left(\frac{\ell_{\beta\sigma}}{L_3} \right)^2 \quad (5.59)$$

se observa que al cumplirse la restricción de escala de la ecuación (5.28), donde $\ell_\beta \ll r_{3,0} \ll L_3$, la cual de acuerdo a la Figura 5.1, es válida, permite despreciar las contribuciones de las desviaciones macroscópicas en la ecuación (5.56) dando lugar a la siguiente expresión

$$\underbrace{(K_{\text{eq}}\varepsilon_\beta + \varepsilon_\sigma)}_{\text{Acumulación}} \frac{\partial \{C\}_{\beta\sigma}}{\partial t} = \underbrace{\nabla \cdot [\mathbf{D}_{\text{eff}\beta\sigma} \cdot \nabla \{C\}_{\beta\sigma}]}_{\text{Difusión}} + \underbrace{R^1 K_{\text{eq}} \varepsilon_\beta \{C\}_{\beta\sigma}}_{\text{Reacción}} \quad (5.60)$$

El resultado obtenido, es un análogo al modelo obtenido en el trabajo previo de Ochoa *y col.* (1986), en el cual se obtiene una ecuación general de un modelo cerrado para la difusión y reacción. A partir de este punto, es necesario obtener la solución del problema de cerradura, el cual en este caso, dependerá de las suposición del *promedio espacial ponderado* de la ecuación (5.45).

5.4. Solución del problema de cerradura

Para desarrollar el problema de cerradura es necesario tomar en cuenta las variables de cerradura de las ecuaciones (5.41) y (5.42), donde se aplicará la *concentración promedio ponderada* de la ecuación (5.45). Al realizar la sustitución se obtienen las siguientes variables de cerradura de equilibrio

$$\tilde{c}_{A\beta} = (\mathbf{b}_{\beta\sigma} + K_{\text{eq}} \mathbf{b}_{\beta\beta}) \cdot \nabla \{C\}_{\beta\sigma} \quad (5.61)$$

$$\tilde{c}_{A\sigma} = (\mathbf{b}_{\sigma\sigma} + K_{\text{eq}} \mathbf{b}_{\sigma\beta}) \cdot \nabla \{C\}_{\beta\sigma} \quad (5.62)$$

para simplificar estas ecuaciones se proponen los cambios de variables $\mathbf{b}_\beta = \mathbf{b}_{\beta\sigma} + K_{\text{eq}} \mathbf{b}_{\beta\beta}$ y $\mathbf{b}_\sigma = \mathbf{b}_{\sigma\sigma} + K_{\text{eq}} \mathbf{b}_{\sigma\beta}$, para expresarlas como sigue

$$\tilde{c}_{A\beta} = \mathbf{b}_\beta \cdot \nabla \{C\}_{\beta\sigma} \quad (5.63)$$

$$\tilde{c}_{A\sigma} = \mathbf{b}_\sigma \cdot \nabla \{C\}_{\beta\sigma} \quad (5.64)$$

Se plantea la sustitución de las variables de cerradura de equilibrio en la difusividad efectiva del modelo cerrado de equilibrio de la ecuación (5.60). Cabe recordar que la difusividad efectiva $\mathbf{D}_{\text{eff}\beta\sigma}$ es la suma de las difusividades efectivas de las fases β y σ , como se describe en la ecuación

(5.55). Al realizar las sustituciones, la difusividad efectiva queda expresada como sigue

$$\frac{\mathbf{D}^{\text{eff}\beta\sigma}}{\mathcal{D}_{A\sigma}}(K_{\text{eq}}\varepsilon_{\beta} + \varepsilon_{\sigma}) = \left(\frac{K_{\text{eq}}\varepsilon_{\beta}\mathcal{D}_{A\beta}}{\mathcal{D}_{A\sigma}} + \varepsilon_{\sigma} \right) \mathbf{I} + \frac{K_{\text{eq}}\varepsilon_{\beta}\mathcal{D}_{A\beta}}{\mathcal{D}_{A\sigma}V_{\beta}} \int_{\mathcal{A}_{\beta\sigma}} \mathbf{n}_{\beta\sigma} \mathbf{b}_{\beta} dA + \frac{\varepsilon_{\sigma}}{V_{\sigma}} \int_{\mathcal{A}_{\beta\sigma}} \mathbf{n}_{\sigma\beta} \mathbf{b}_{\sigma} dA \quad (5.65)$$

para simplificar la expresión (5.65), se plantea la siguiente sustitución

$$\xi = \frac{K_{\text{eq}}\mathcal{D}_{A\beta}}{\mathcal{D}_{A\sigma}} \quad (5.66)$$

permitiendo expresar a la difusividad efectiva total \mathbf{D}_{eff} en la ecuación obtenida como sigue

$$\mathbf{D}_{\text{eff}} = \frac{\mathbf{D}^{\text{eff}\beta\sigma}}{\mathcal{D}_{A\sigma}}(K_{\text{eq}}\varepsilon_{\beta} + \varepsilon_{\sigma}) = (\varepsilon_{\beta}\xi + \varepsilon_{\sigma}) \mathbf{I} + \frac{\xi}{V} \int_{\mathcal{A}_{\beta\sigma}} \mathbf{n}_{\beta\sigma} \mathbf{b}_{\beta} dA + \frac{1}{V} \int_{\mathcal{A}_{\beta\sigma}} \mathbf{n}_{\sigma\beta} \mathbf{b}_{\sigma} dA \quad (5.67)$$

Para plantear adecuadamente el problema de cerradura, se debe definir el problema de las desviaciones de las ecuaciones (5.33) y (5.37) bajo las condiciones de equilibrio y las condiciones de frontera de las ecuaciones (5.38) y (5.39). Al aplicar la suposición de la *concentración promedio ponderada* de la ecuación (5.45) y al sustituir las variables de cerradura de equilibrio de las ecuaciones (5.63) y (5.64), se obtiene el planteamiento del problema de cerradura de las ecuaciones diferenciales de las fases β y σ

$$0 = \nabla \cdot (\mathcal{D}_{A\beta} \nabla \mathbf{b}_{\beta}) - \frac{1}{V_{\beta}} \int_{\mathcal{A}_{\beta\sigma}} \mathbf{n}_{\beta\sigma} \cdot \mathcal{D}_{A\beta} \nabla \mathbf{b}_{\beta} dA + R^1 \mathbf{b}_{\beta} \quad \text{en } V_{\beta} \quad (5.68)$$

$$\frac{\mathbf{b}_{\beta}}{K_{\text{eq}}} - \mathbf{b}_{\sigma} = -\frac{\mathcal{D}_{A\beta}}{k} \mathbf{n}_{\beta\sigma} \cdot \nabla \frac{\mathbf{b}_{\beta}}{K_{\text{eq}}} - \frac{\mathcal{D}_{A\beta}}{k} \mathbf{n}_{\beta\sigma} \quad \text{en } \mathcal{A}_{\beta\sigma} \quad (5.69)$$

$$\mathbf{n}_{\sigma\beta} \cdot \nabla \mathbf{b}_{\sigma} = \frac{K_{\text{eq}}\mathcal{D}_{A\beta}}{\mathcal{D}_{A\sigma}} \mathbf{n}_{\sigma\beta} \cdot \nabla \frac{\mathbf{b}_{\beta}}{K_{\text{eq}}} + \left(\frac{K_{\text{eq}}\mathcal{D}_{A\beta}}{\mathcal{D}_{A\sigma}} - 1 \right) \mathbf{n}_{\sigma\beta} \quad \text{en } \mathcal{A}_{\beta\sigma} \quad (5.70)$$

$$0 = \nabla \cdot (\mathcal{D}_{A\sigma} \nabla \mathbf{b}_{\sigma}) - \frac{1}{V_{\sigma}} \int_{\mathcal{A}_{\beta\sigma}} \mathbf{n}_{\sigma\beta} \cdot \mathcal{D}_{A\sigma} \nabla \mathbf{b}_{\sigma} dA \quad \text{en } V_{\sigma} \quad (5.71)$$

para simplificar las expresiones obtenidas, se plantean las siguientes sustituciones. La primera es una simplificación de la variable de cerradura propuesta en (5.63) y la segunda relaciona la difusividad de la fase- β con la permeabilidad del sistema como sigue

$$\mathbf{b}'_{\beta} = \frac{\mathbf{b}_{\beta}}{K_{\text{eq}}} \quad \alpha'_{\beta} = \frac{\mathcal{D}_{A\beta}}{k\ell_{\beta}} \quad (5.72)$$

Cabe señalar, que en la ecuación (5.68), se puede realizar un análisis de órdenes de magnitud para el término difusivo y el término reactivo, donde se observa lo siguiente

$$\nabla \cdot (\mathcal{D}_{A\beta} \nabla \mathbf{b}_\beta) = \mathbf{O} \left(\frac{\mathcal{D}_{A\beta} b_\beta}{L_3^2} \right) \quad R^1 \mathbf{b}_\beta = \mathbf{O} (R^1 b_\beta) \quad (5.73)$$

Al comparar ambos órdenes de magnitud, se observa la siguiente relación

$$\mathbf{O} \left(\frac{\mathcal{D}_{A\beta}}{L_3^2} \right) = \mathbf{O} (R^1) \quad (5.74)$$

con ello, se busca llegar a una relación del factor de efectividad conocido como el *número de Thiele* (Φ_3^2), el cual relaciona de manera adimensional, las contribuciones de la reacción química y de la difusión (Fogler, 2001). Para obtener este número adimensional, se multiplica ambos lados de la ecuación (5.74) por $\left(\frac{\ell_\beta^2}{\mathcal{D}_{A\beta}} \right)$, con ello se obtiene la siguiente relación

$$\mathbf{O} \left(\frac{\ell_\beta^2}{L_3^2} \right) = \mathbf{O} \left(\frac{\ell_\beta^2 R^1}{\mathcal{D}_{A\beta}} \right) = \Phi_3^2 \quad (5.75)$$

De acuerdo a la restricción de escala de la ecuación (5.28), donde se muestra que $\ell_\beta \ll L_3$, se tiene para este caso

$$\Phi_3^2 \ll 1 \quad (5.76)$$

es decir, que el modelo de estudio funciona para números de Thiele (Φ_3^2) menores a 1, en este modelo el transporte difusivo es mucho mayor que el transporte reactivo, por lo que el proceso es controlado por la reacción. Una vez definido esto, se puede simplificar el problema de cerradura realizando los siguientes pasos. Primeramente, se sustituyen las ecuaciones (5.66) y de (5.72) en las condiciones de frontera de las ecuaciones (5.69) y (5.70). Posteriormente, se simplifican las ecuaciones diferenciales que gobiernan las fases β y σ de las expresiones (5.68) y (5.71), realizando los pasos anteriores se obtiene el planteamiento del problema de cerradura como sigue

$$\nabla^2 \mathbf{b}_\beta = \frac{1}{V_\beta} \int_{\mathcal{A}_{\beta\sigma}} \mathbf{n}_{\beta\sigma} \cdot \nabla \mathbf{b}_\beta dA \quad \text{en } V_\beta \quad (5.77)$$

$$\mathbf{b}'_\beta - \mathbf{b}_\sigma = -\alpha'_\beta \mathbf{n}_{\beta\sigma} \cdot \nabla \mathbf{b}'_\beta - \alpha'_\beta \mathbf{n}_{\beta\sigma} \quad \text{en } \mathcal{A}_{\beta\sigma} \quad (5.78)$$

$$\mathbf{n}_{\sigma\beta} \cdot \nabla \mathbf{b}_\sigma = \xi \mathbf{n}_{\sigma\beta} \cdot \nabla \mathbf{b}'_\beta + (\xi - 1) \mathbf{n}_{\sigma\beta} \quad \text{en } \mathcal{A}_{\beta\sigma} \quad (5.79)$$

$$\nabla^2 \mathbf{b}_\sigma = \frac{1}{V_\sigma} \int_{\mathcal{A}_{\beta\sigma}} \mathbf{n}_{\sigma\beta} \cdot \nabla \mathbf{b}_\sigma dA \quad \text{en } V_\sigma \quad (5.80)$$

En este problema, las condiciones de frontera periódicas están descritas en (5.40), las cuales al sustituir las variables de cerradura de equilibrio de las ecuaciones (5.63) y (5.64), quedan expresadas como sigue

$$\mathbf{b}_\beta(\mathbf{r} + \boldsymbol{\ell}_i) = \mathbf{b}_\beta(\mathbf{r}) \quad \mathbf{b}_\sigma(\mathbf{r} + \boldsymbol{\ell}_i) = \mathbf{b}_\sigma(\mathbf{r}) \quad \text{donde } i = 1, 2, 3 \quad (5.81)$$

donde $\boldsymbol{\ell}_i$, representa a cada uno de los tres vectores unitarios necesarios para construir un medio poroso espacialmente periódico. Con el fin de simplificar las ecuaciones diferenciales del problema de cerradura, se propone realizar un análisis en la ecuación (5.77), para determinar su paridad y aplicar el teorema de la divergencia como sigue

$$\nabla^2 \mathbf{b}_\beta - \frac{1}{V_\beta} \int_{\mathcal{A}_{\beta\sigma}} \mathbf{n}_{\beta\sigma} \cdot \nabla \mathbf{b}_\beta dA \neq \nabla^2(-\mathbf{b}_\beta) - \frac{1}{V_\beta} \int_{\mathcal{A}_{\beta\sigma}} \mathbf{n}_{\beta\sigma} \cdot \nabla(-\mathbf{b}_\beta) dA \quad (5.82)$$

$$\nabla^2 \mathbf{b}_\beta - \frac{1}{V_\beta} \int_{\mathcal{A}_{\beta\sigma}} \mathbf{n}_{\beta\sigma} \cdot \nabla \mathbf{b}_\beta dA = - \left(\nabla^2(-\mathbf{b}_\beta) + \frac{1}{V_\beta} \int_{\mathcal{A}_{\beta\sigma}} \mathbf{n}_{\beta\sigma} \cdot \nabla(-\mathbf{b}_\beta) dA \right) \quad (5.83)$$

Al observar las ecuaciones (5.82) y (5.83), se tiene que \mathbf{b}_β , es una función impar. Al aplicar el teorema de la divergencia en la ecuación (5.77) se tiene que

$$\frac{1}{V_\beta} \int_{\mathcal{A}_{\beta\sigma}} \mathbf{n}_{\beta\sigma} \cdot \nabla \mathbf{b}_\beta dA = \frac{1}{V_\beta} \int_{\mathcal{V}_\beta} \nabla \cdot \nabla \mathbf{b}_\beta dV - \frac{1}{V_\beta} \int_{\mathcal{A}_{\beta e}} \mathbf{n}_{\beta e} \cdot \nabla \mathbf{b}_\beta dA \quad (5.84)$$

donde $\mathcal{A}_{\beta e}$ representa el área de las entradas y de las salidas de la fase- β contenida dentro del volumen promedio V . Utilizando las condiciones de periodicidad de la ecuación (5.81), donde las entradas y las salidas en la celda periódica son iguales, la ecuación (5.84), puede expresarse como sigue

$$\frac{1}{V_\beta} \int_{\mathcal{A}_{\beta\sigma}} \mathbf{n}_{\beta\sigma} \cdot \nabla \mathbf{b}_\beta dA = \frac{1}{V_\beta} \int_{\mathcal{V}_\beta} \nabla^2 \mathbf{b}_\beta dV \quad (5.85)$$

Al realizar el análisis de simetría de la ecuación (5.85), se tiene que la integral de volumen de una función impar es igual a cero, por lo que las ecuaciones diferenciales del problema de las desviaciones se modifican a partir de este estimado. Finalmente las ecuaciones (5.77)-(5.81)

pueden expresarse como sigue

$$\nabla^2 \mathbf{b}_\beta = 0 \quad \text{en } V_\beta \quad (5.86)$$

$$-\mathbf{n}_{\beta\sigma} - \mathbf{n}_{\beta\sigma} \cdot \nabla \mathbf{b}'_\beta = \frac{1}{\alpha'_\beta} (\mathbf{b}'_\beta - \mathbf{b}_\sigma) \quad \text{en } \mathcal{A}_{\beta\sigma} \quad (5.87)$$

$$\mathbf{n}_{\sigma\beta} \cdot \nabla \mathbf{b}_\sigma = \xi \mathbf{n}_{\sigma\beta} \cdot \nabla \mathbf{b}'_\beta + (\xi - 1) \mathbf{n}_{\sigma\beta} \quad \text{en } \mathcal{A}_{\beta\sigma} \quad (5.88)$$

$$\nabla^2 \mathbf{b}_\sigma = 0 \quad \text{en } V_\sigma \quad (5.89)$$

$$\mathbf{b}_\beta(\mathbf{r} + \boldsymbol{\ell}_i) = \mathbf{b}_\beta(\mathbf{r}) \quad \mathbf{b}_\sigma(\mathbf{r} + \boldsymbol{\ell}_i) = \mathbf{b}_\sigma(\mathbf{r}) \quad (5.90)$$

Bajo la restricción de que el promedio de las desviaciones es cero, se puede realizar la sustitución en las ecuaciones (5.63) y (5.64) para obtener lo siguiente

$$\langle \mathbf{b}_\beta \rangle^\beta = 0 \quad \langle \mathbf{b}_\sigma \rangle^\sigma = 0 \quad (5.91)$$

Cuando se resuelve el problema de las desviaciones de las ecuaciones (5.86)-(5.91), se pueden calcular los coeficientes de difusión efectivos de cada fase como se muestra en la siguiente sección.

5.5. Resultados

Para resolver el problema, es necesario tomar en cuenta que el análisis se encuentra en una parte del medio que no depende de las entradas ni de las salidas del sistema macroscópico. Con la definición de la difusividad efectiva \mathbf{D}_{eff} , en la ecuación (5.67) y el planteamiento del problema de las desviaciones en las ecuaciones (5.86)-(5.91), se puede plantear la solución del problema en un medio poroso espacialmente periódico. De acuerdo a la Figura 5.1 y siguiendo el planteamiento anterior, se puede representar al bagazo de caña como un medio espacialmente periódico y obtener una muestra representativa de este medio, descrita como una celda periódica así como se muestra en la la Figura 5.2.

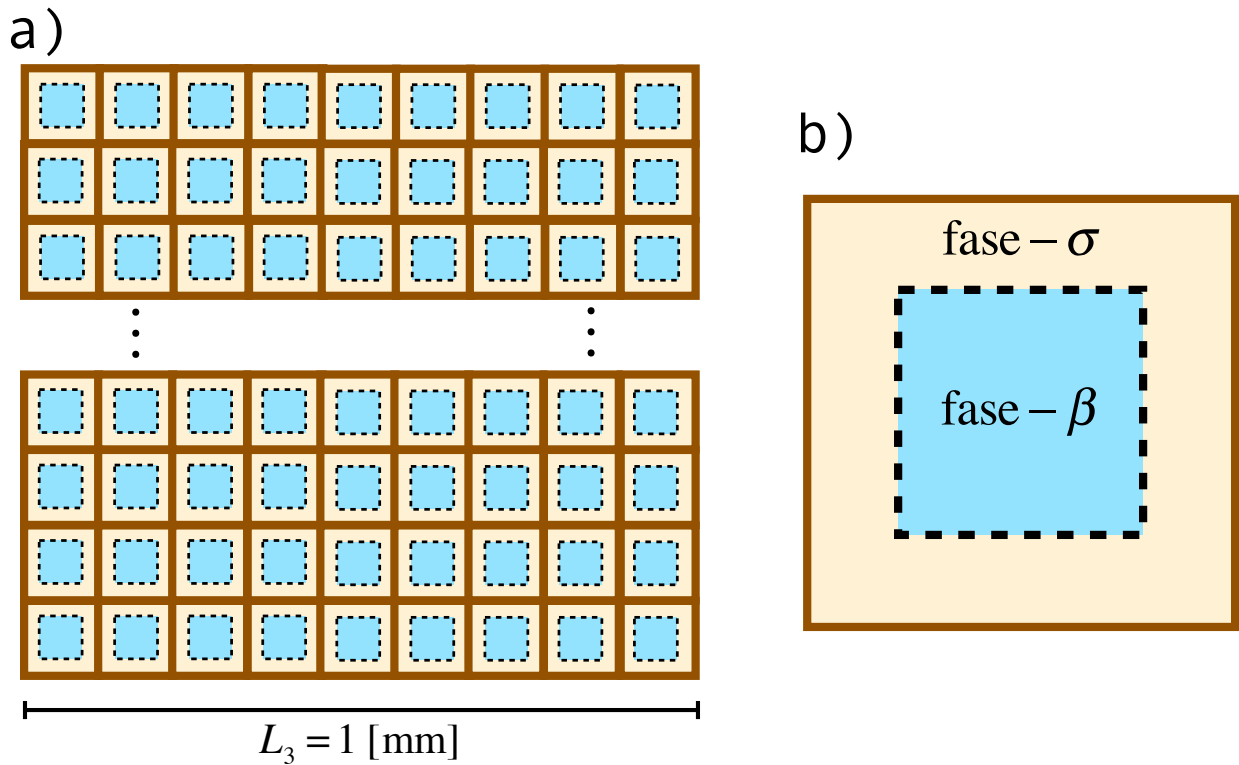


Figura 5.2. Modelo del bagazo de caña como un medio poroso espacialmente periódico: a) Representación periódica de la escala microscópica del sistema. b) Celda unitaria representativa.

La utilización de un modelo espacialmente periódico se emplea para simplificar los procedimientos computacionales y según Ochoa *y col.* (1986), no impone limitaciones teóricas severas. Para obtener un comportamiento más detallado del sistema, se propone utilizar una celda unitaria de la geometría real del mismo. Este proceso se logró al analizar una micrografía del trabajo de Saucedo-Castañeda *y col.* (1992), la cual fue vectorizada en el software Inkscape[®], como se muestra en la Figura 5.3. El planteamiento del problema se ingresa al software de Comsol Multiphysics[®] 4.4 como se describe en la Figura 5.4.

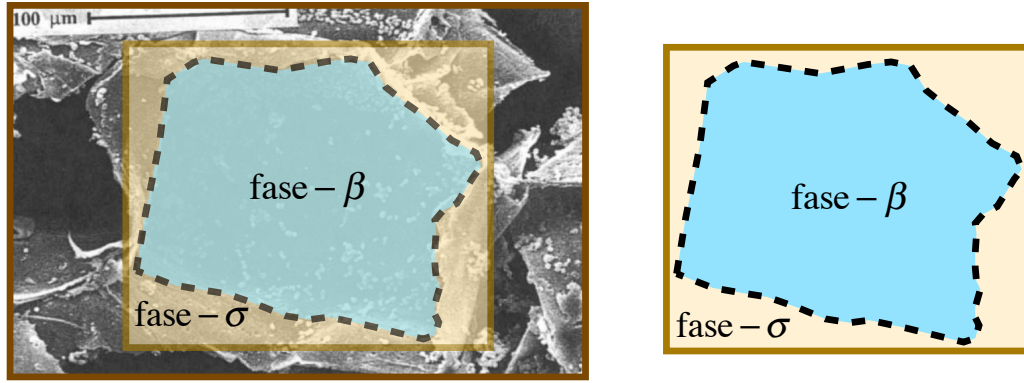


Figura 5.3. Celda unitaria de la geometría real del sistema vectorizada. Porosidad calculada del modelo propuesto $\varepsilon_\sigma = 0.42$

$$\begin{array}{c}
 \nabla^2 \mathbf{b}_\beta = 0 \\
 \vdots \\
 \mathbf{b}_\sigma(\mathbf{r}) \\
 \vdots \\
 -\mathbf{n}_{\beta\sigma} \cdot \nabla \mathbf{b}'_\beta = \frac{1}{\alpha'_\beta} (\mathbf{b}'_\beta - \mathbf{b}_\sigma) \mathbf{n}_{\beta\sigma} \\
 \vdots \\
 \mathbf{b}_\sigma(\mathbf{r}) \cdots \quad \text{fase } \beta \quad \cdots \mathbf{b}_\sigma(\mathbf{r} + \ell_x) \\
 \vdots \\
 \text{fase } \sigma \quad \leftarrow \nabla^2 \mathbf{b}_\sigma = 0 \\
 \vdots \\
 \mathbf{n}_{\sigma\beta} \cdot \nabla \mathbf{b}_\sigma = \xi \mathbf{n}_{\sigma\beta} \cdot \nabla \mathbf{b}_\sigma + (\xi - 1) \mathbf{n}_{\sigma\beta} \quad \mathbf{b}_\sigma(\mathbf{r} + \ell_y) \\
 \vdots
 \end{array}$$

Figura 5.4. Planteamiento del problema en la celda unitaria de la geometría real de la escala microscópica del sistema.

Al resolver el problema, se obtiene el perfil de las desviaciones en una celda periódica representativa de la geometría real. Los grados de libertad de la simulación son: la relación de la permeabilidad respecto a la difusividad de la fase- β (α'_β), la porosidad del sistema (ε_σ) y la relación de difusividades (ξ). Para el barrido de las desviaciones, se propuso una relación de la permeabilidad respecto a la difusividad de la fase- β $\alpha'_\beta = 1$ y para la porosidad en este caso, se calculó en una integral de superficie para obtener el valor exacto de la misma dado por $\varepsilon_\sigma = 0.42$. De este modo se obtuvo el perfil difusivo para la fase- σ , el cual dependerá del valor de ξ como se muestra en la Figura 5.5

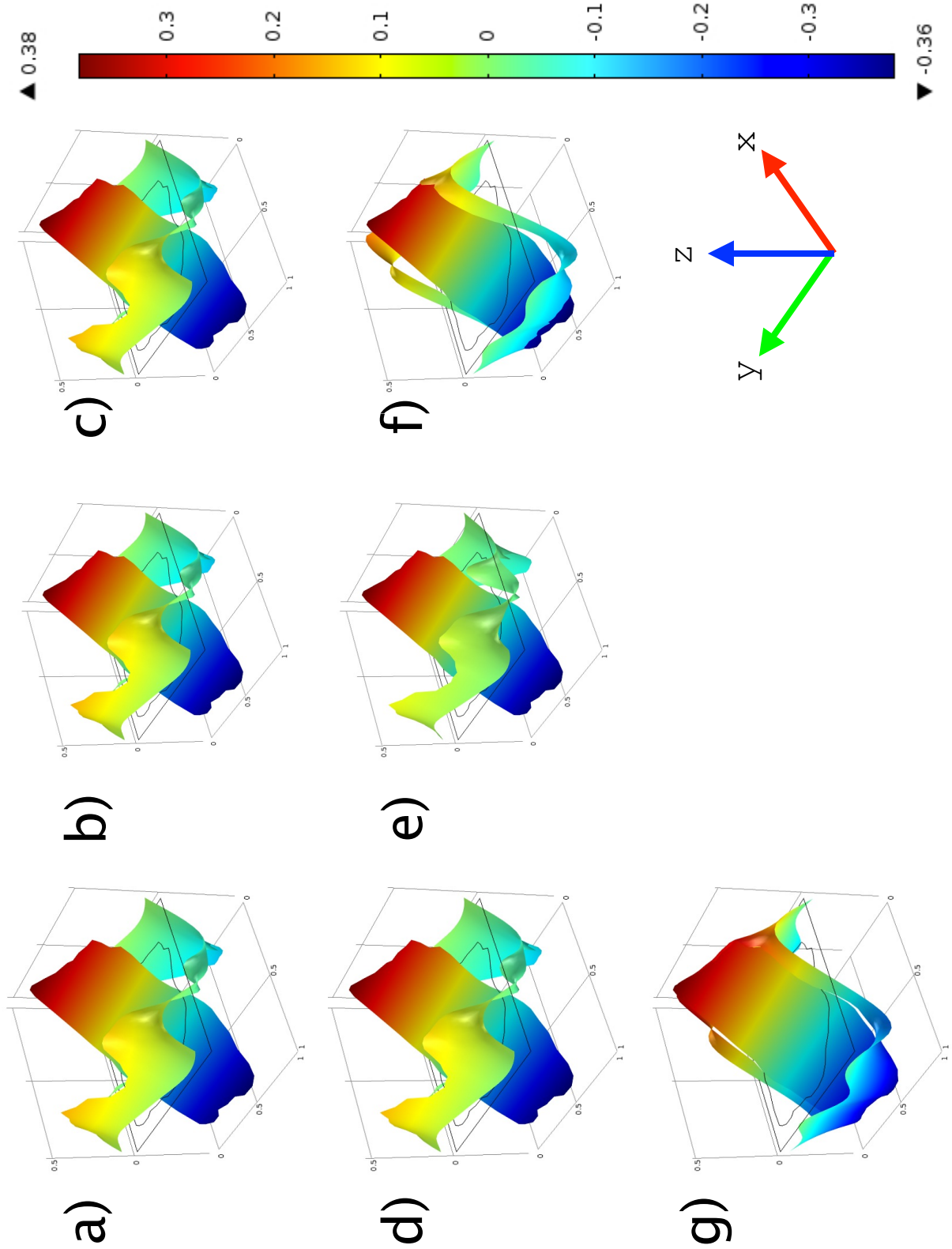


Figura 5.5. Ejemplos de los campos de las variables de cerradura para diversos valores de la relación de difusividades a) $\xi = 0.01$, b) $\xi = 0.1$, c) $\xi = 1$, d) $\xi = 10$, e) $\xi = 100$, f) $\xi = 1000$ y g) $\xi = 10000$ y h) $\xi = 100000$ respectivamente, de la porosidad real del sistema $\varepsilon_\sigma = 0.42$ y $\alpha'_\beta = 1$.

Con el análisis en la celda unitaria de la geometría real del sistema, se puede decidir si el modelo propuesto de la geometría simplificada de un cuadrado en un cuadrado, es adecuada para reproducir los coeficientes efectivos de transporte. Para ello, se introdujo la información necesaria al software Comsol Multiphysics[®] 4.4 de la celda periódica de geometría simplificada como se muestra en la Figura 5.6

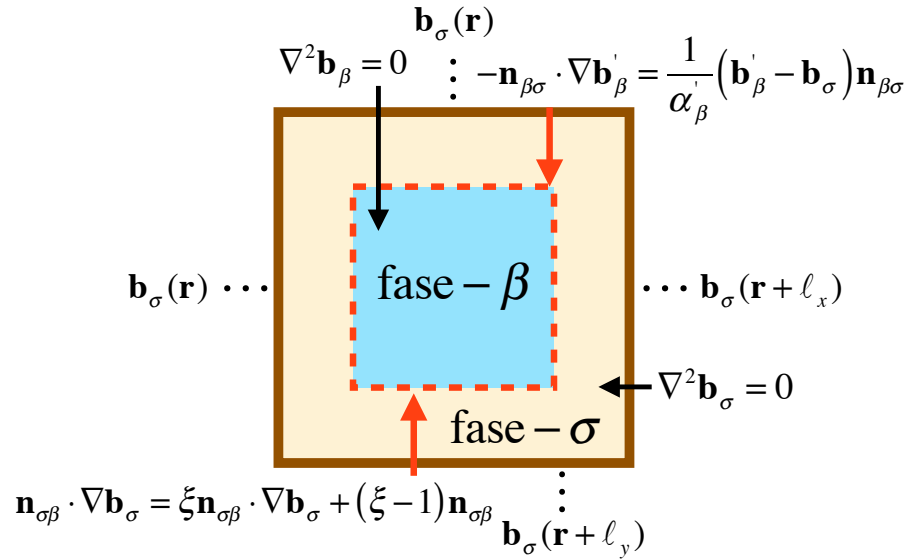


Figura 5.6. Planteamiento del problema en la celda unitaria representativa de geometría simplificada en la escala microscópica del sistema.

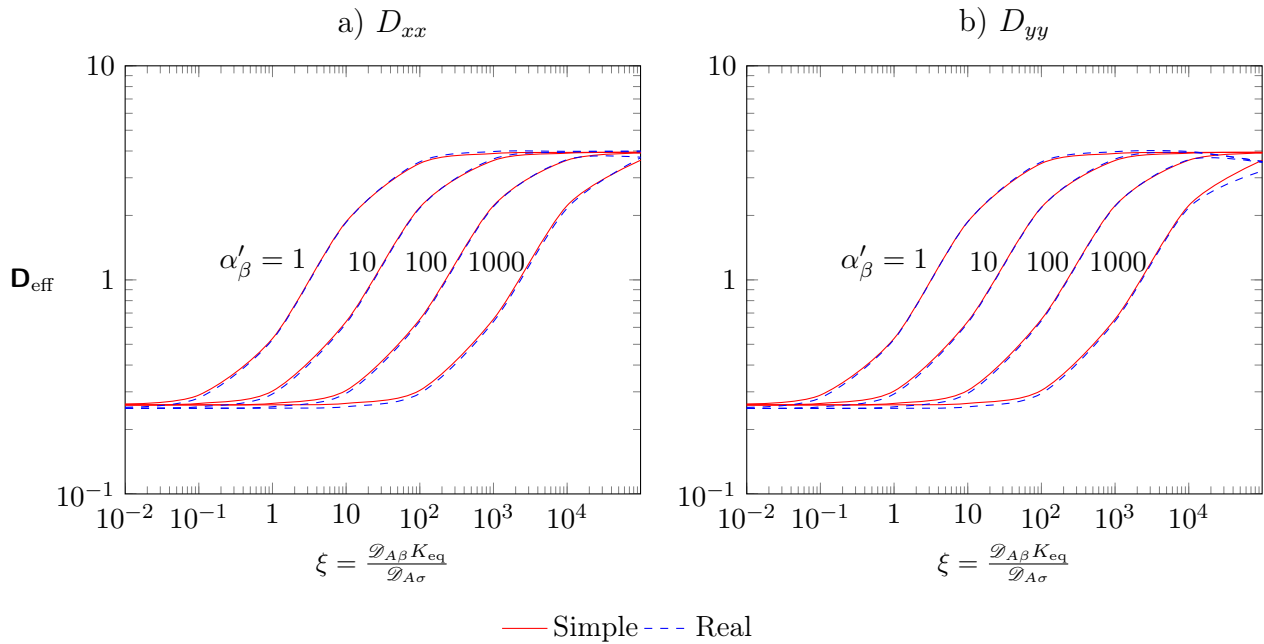


Figura 5.7. Comparación de las predicciones del coeficiente de difusión efectivo en una celda unitaria de geometría simplificada contra una de geometría real. a) D_{xx} y b) D_{yy} como función de la relación de difusividades ξ por la constante K_{eq} y la relación de la fase dispersa (fase- β) con la permeabilidad de membrana α'_{β} .

En las gráficas de la Figura 5.7, se comparan las predicciones del coeficiente de difusión efectivo resultantes de una celda unitaria de geometría simplificada, contra una celda unitaria cuadrada de la geometría real, la cual tiene una porosidad $\varepsilon_\sigma=0.42$. La porosidad obtenida de la celda unitaria de la geometría real, se utilizó para ambas celdas unitarias, mostrando un comportamiento de difusividades similar para ambas geometrías. Con este análisis, se buscó determinar la isotropía del sistema, es decir, si la difusividad efectiva adimensional depende de la dirección x o y para la celda unitaria bidimensional.

Al observar dichas gráficas, se tiene que la componente xx (D_{xx}) así como la componente yy (D_{yy}) tienen un comportamiento isótropo³. Con este análisis se puede decir que, para este caso, es suficiente emplear celdas unitarias de geometría simplificada para obtener los datos de los coeficientes efectivos de transporte que describen los procesos de difusión y reacción en el bagazo de caña en la escala microscópica del sistema. Tomando en cuenta lo anterior, se propone para el primer barrido de los perfiles de geometría simplificada, una porosidad de $\varepsilon_\sigma = 0.19$ y una relación de la permeabilidad respecto a la difusividad de la fase- β $\alpha'_\beta = 1$, el perfil de las desviaciones para la fases β y σ dependen del valor de ξ como se muestra en la Figura 5.8.

Para la siguiente simulación, se planteó aumentar la porosidad $\varepsilon_\sigma = 0.64$ y se mantuvo el mismo parámetro, es decir, una relación de la permeabilidad respecto a la difusividad de la fase- β $\alpha'_\beta = 1$, esto último para realizar la comparación entre porosidades. El perfil de las desviaciones para la fases β y σ dependen del valor de ξ como se muestra en la Figura 5.9.

En la Figura 5.8 se puede observar el mismo comportamiento que para una porosidad mayor en la Figura 5.9, es decir, que para valores de $\xi < 10$, el perfil de las desviaciones en la dirección x , se comporta de manera inversa que para valores de $\xi \geq 10$. El rango de valores para los perfiles a), b),c) y d) de la Figura 5.8 se encuentran entre $[-0.1, 0.1]$. Por otro lado, los valores de los perfiles a), b),c) y d) de la Figura 5.9 se encuentran entre $[-0.2, 0.2]$. El rango de valores para los perfiles e), f), g) y h) de la Figura 5.8 para $\xi \geq 100$ se encuentran entre $[0.45,-0.45]$, mientras que los mismos perfiles para la Figura 5.9 se encuentran entre $[0.3,-0.3]$. Con este análisis se puede concluir que el perfil de las desviaciones respecto de la relación de difusividades ξ , disminuye a medida que aumenta la porosidad para valores de $\xi \geq 100$. Por otro lado, se comporta de manera inversa cuando $\xi \geq 10$, es decir que a medida que la porosidad disminuye, el perfil de los valores de las desviaciones aumenta.

Una vez realizado este análisis, se propone un barrido de α'_β sobre las soluciones de ξ obtenidas, como se realizó en el trabajo de Ochoa *y col.* (1986). Esto último, para obtener el perfil de los coeficientes efectivos de transporte respecto de la difusividad efectiva $D_{\text{eff}} = \frac{D_{xx}}{\mathcal{D}_{A\sigma}}(K_{\text{eq}}\varepsilon_\beta + \varepsilon_\sigma)$, como se describe en las gráficas de la Figura 5.10.

³Se refiere al hecho de que ciertas magnitudes vectoriales que pueden ser medidas, dan resultados idénticos con independencia de la dirección escogida para dicha medida.

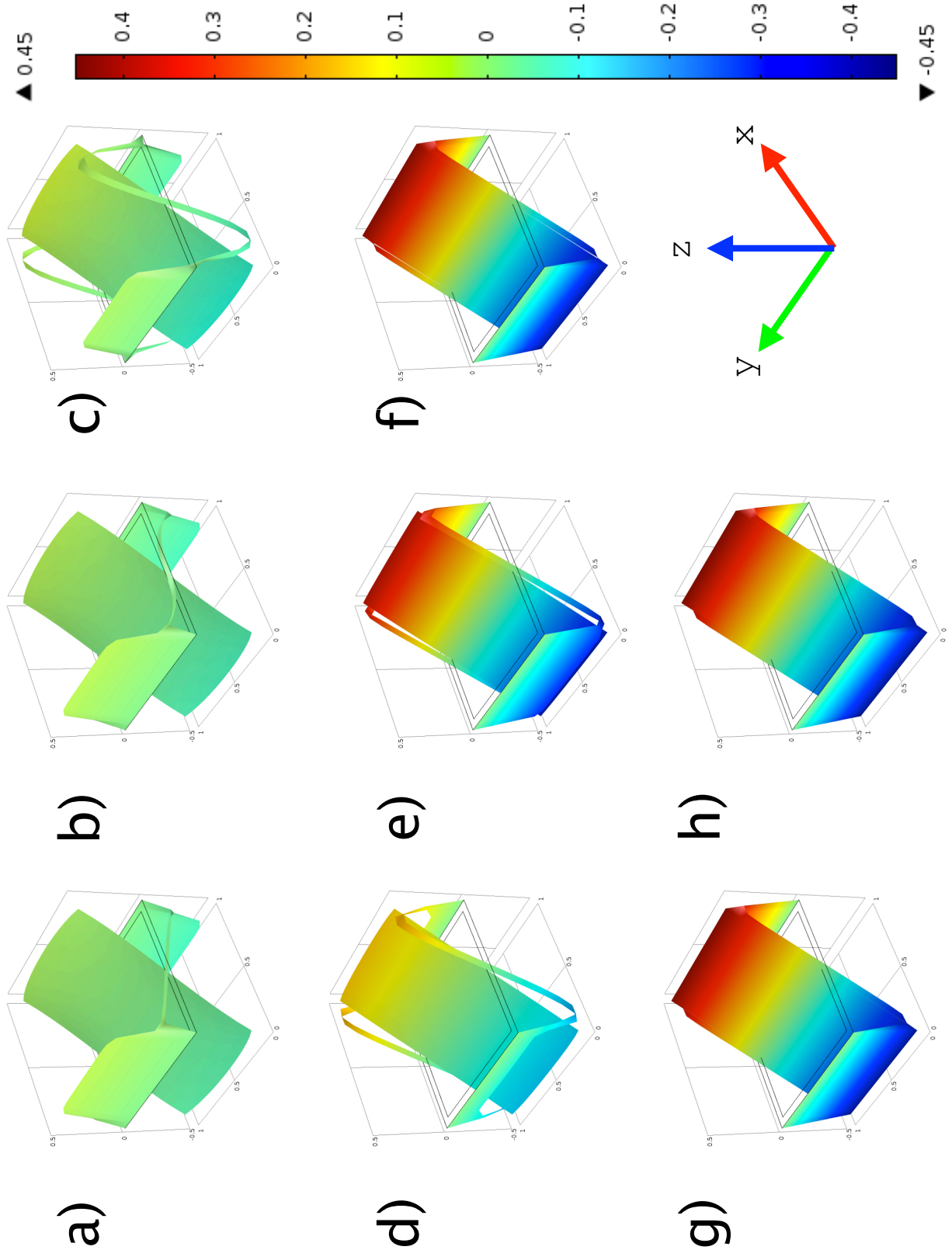


Figura 5.8. Ejemplos de los campos de las variables de cerradura para diversos valores de la relación de difusividades a) $\xi = 0.01$, b) $\xi = 0.1$, c) $\xi = 1$, d) $\xi = 10$, e) $\xi = 100$, f) $\xi = 1,000$ y g) $\xi = 10,000$ y h) $\xi = 100,000$ respectivamente, para una porosidad $\varepsilon_\sigma = 0.19$ y $\alpha'_\beta = 1$.

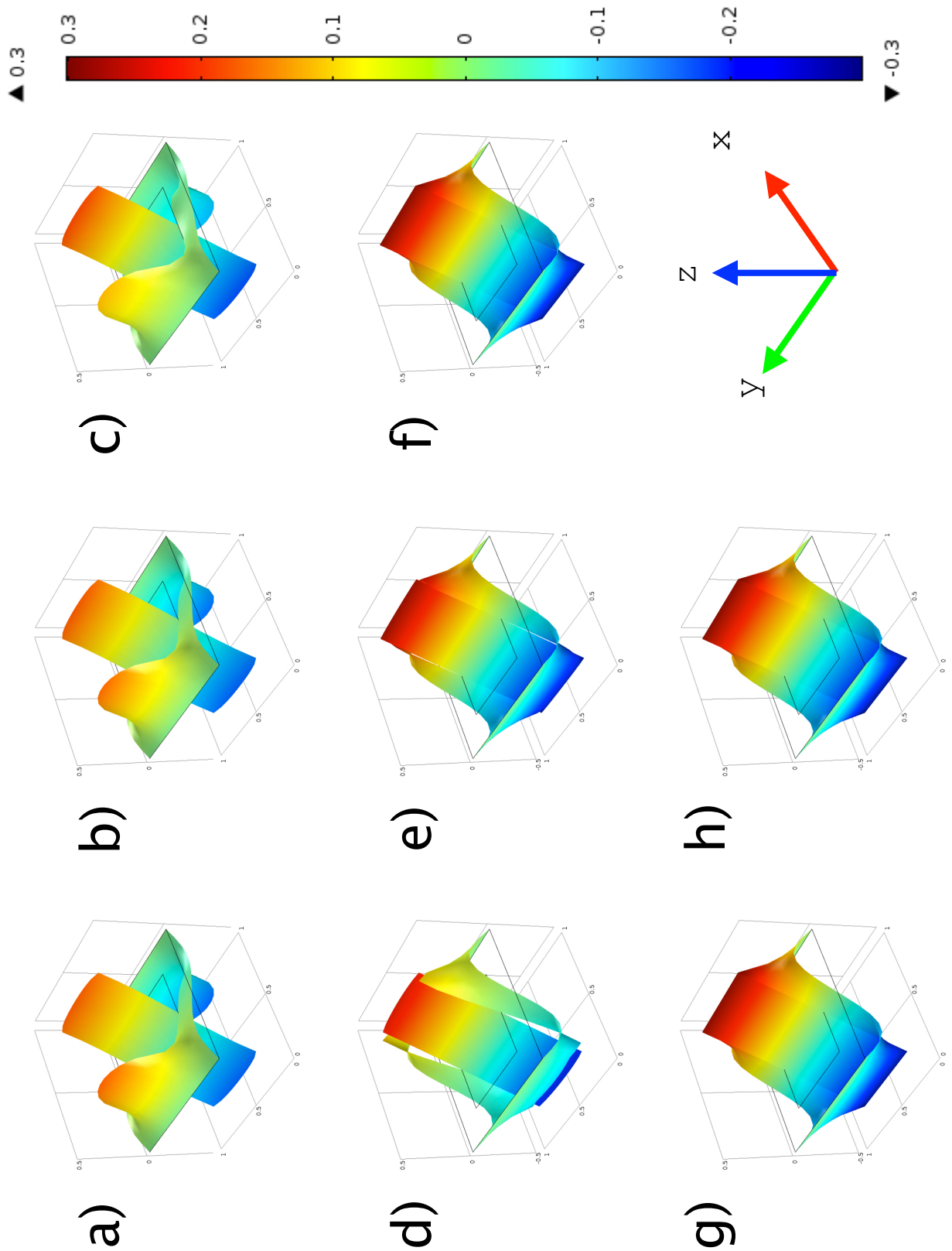


Figura 5.9. Ejemplos de los campos de las variables de cerradura para diversos valores de la relación de difusividades a) $\xi = 0.01$, b) $\xi = 0.1$, c) $\xi = 1$, d) $\xi = 10$, e) $\xi = 100$, f) $\xi = 1000$ y g) $\xi = 10000$ y h) $\xi = 100000$ respectivamente, para una porosidad $\varepsilon_\sigma = 0.5$ y $\alpha'_\beta = 1$.

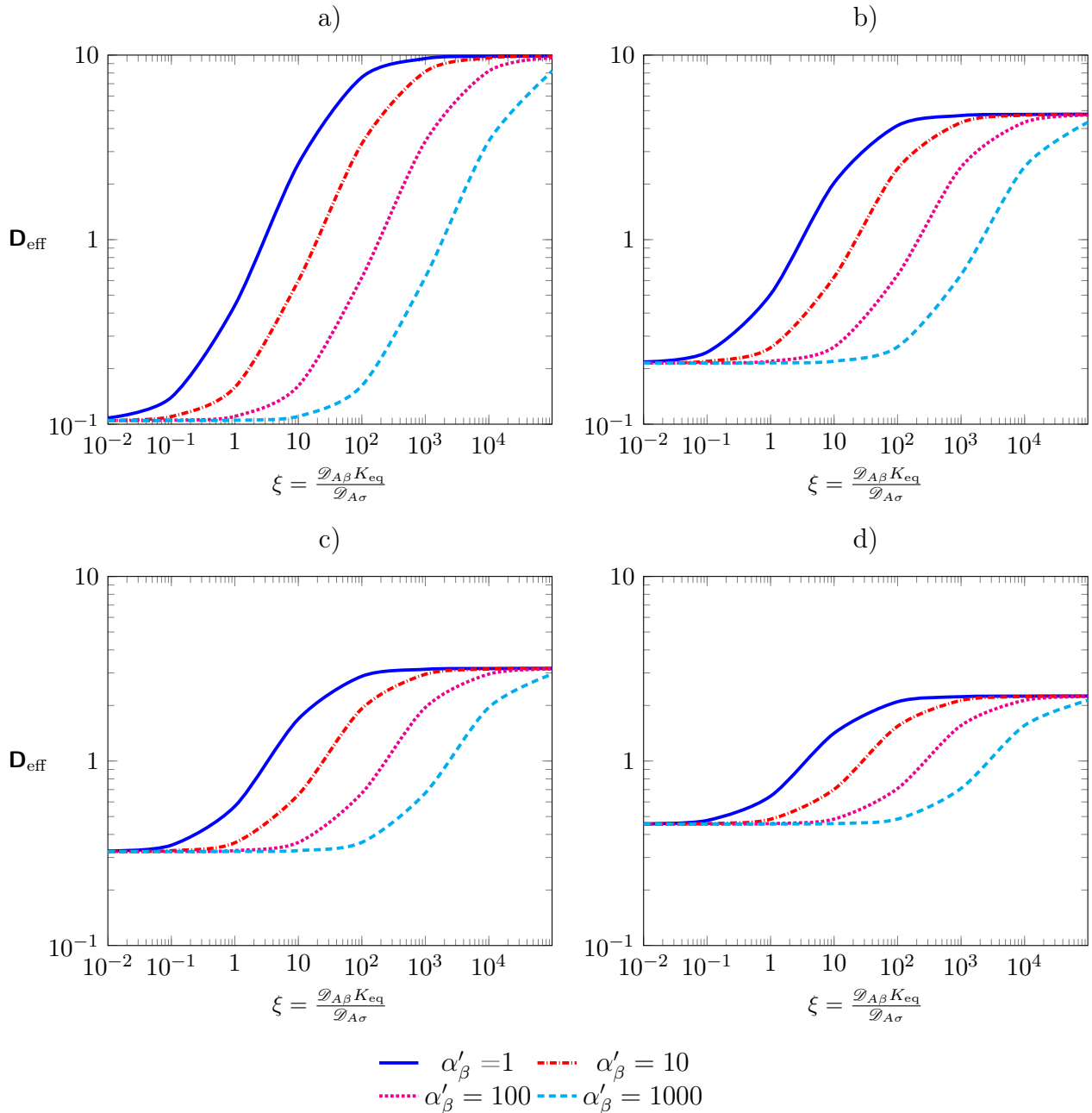


Figura 5.10. Perfil de los coeficientes efectivos de transporte, ξ y α'_β respecto de la difusividad efectiva $\mathbf{D}_{\text{eff}} = \frac{D_{xx}}{D_{A\sigma}}(K_{\text{eq}}\varepsilon_\beta + \varepsilon_\sigma)$. Variación de la porosidad en a) $\varepsilon_\sigma=0.19$, b) $\varepsilon_\sigma=0.36$, c) $\varepsilon_\sigma=0.5$ y d) $\varepsilon_\sigma=0.64$.

En las gráficas de la Figura 5.10, el valor de la difusividad efectiva \mathbf{D}_{eff} , se presenta en función de la relación de difusividades ξ y de la tasa de la permeabilidad fase dispersa (fase- β) respecto de la permeabilidad de membrana α'_β . En cada caso se utiliza la fracción volumétrica de la fase continua ε_σ . El rango de parámetros de ξ varía entre $[0.01, 100000]$ y α'_β varía entre $[1, 1000]$. Existen dos casos límite de estudio para el valor de la permeabilidad de la membrana. El primero es cuando la membrana es impermeable, es decir, $k = 0$, por lo cual α'_β tiende

a infinito ($\alpha'_\beta \rightarrow \infty$). En este caso el problema se reduciría al que consideraron Ryan *y col.* (1981), el cual se puede reproducir con el planteamiento realizado. El segundo caso, es cuando existe una membrana altamente permeable, es decir, que $k \rightarrow \infty$, por lo cual el valor de α'_β tiende a cero. Este caso, donde la membrana no ofrece resistencia a la transferencia de masa, fue considerado por Nozad *y col.* (1985). Del mismo modo que en el primer caso, se pueden reproducir los datos teóricos obtenidos anteriormente, con el planteamiento realizado. Como conclusión del análisis de la Figura 5.10, se puede observar que a medida que la relación de difusividades ξ aumenta, la difusividad efectiva también aumenta, es decir, la difusión del sistema de equilibrio se basa directamente de la relación de las difusividades de cada fase y de la constante de equilibrio asociada. Por otro lado, se observa que la difusividad efectiva respecto de la relación de difusividades ξ disminuye a medida que aumenta la porosidad.

5.6. Resumen del capítulo

Durante este capítulo, se realizó un promediado de las ecuaciones microscópicas siguiendo el método del promedio volumétrico (Whitaker, 1999a), con ello se obtuvieron modelos no cerrados de cada fase. Siguiendo con el método, se planteó el problema de las desviaciones, para ello son necesarias las variables de cerradura, las cuales se obtuvieron por medio de las funciones de Green.

Una vez que se tienen las variables de cerradura de no equilibrio y con el problema de las desviaciones, se planteó el *equilibrio local másico*, el cual supone el uso de una *concentración de equilibrio* para describir los procesos de transferencia de masa en ambas fases. Al utilizar el equilibrio local másico, se obtuvieron las contribuciones de las desviaciones macroscópicas, para lo cual y aplicando las suposiciones necesarias, pudieron ser despreciables respecto de la concentración de equilibrio. Con lo anterior se planteó la solución del problema de cerradura de equilibrio.

Posteriormente, se introdujo la información en el software, donde se obtuvieron los perfiles de las variables de cerradura. Finalmente se analizaron los resultados y se concluyó que el comportamiento de los coeficientes efectivos de transporte permite describir a la escala microscópica del sistema de estudio, como un nuevo medio continuo, es decir, se obtuvo una ecuación promedio válida en la escala microscópica. Los resultados del análisis paramétrico del coeficiente de difusión en el modelo de equilibrio pueden resumirse como sigue:

- Si la relación de difusividades ξ aumenta la difusividad efectiva también aumenta.
- A medida que la porosidad aumenta (o la fracción de bagazo de caña aumenta), los perfiles de la difusividad efectiva disminuyen.

- Si la permeabilidad aumenta, α'_β disminuye y con ello, el perfil de la difusividad efectiva aumenta y viceversa.
- La estructura compleja del bagazo, en este caso, no representa limitaciones para suponerlo como un medio espacialmente periódico.

Al obtener el modelo que describe al bagazo de caña como un nuevo continuo, se puede desarrollar otro modelo para la siguiente escala del sistema que tome en cuenta las características esenciales obtenidas en esta. La ecuación que describe al nuevo continuo, tiene términos de acumulación, difusión y reacción y será el punto de partida en la siguiente escala de estudio, que se analizará a detalle en el siguiente capítulo.

Capítulo 6

Análisis en la escala intermedia

En este capítulo se busca predecir la transferencia de masa, reacción y convección en la escala intermedia del biorreactor (ver Figura 4.1), para ello, se llevará a cabo el segundo escalamiento al nivel del bagazo de caña en interacción con el gas que lo rodea, el cual en este caso, se considera la región de transporte de la especie química. Se estudiará el proceso de difusión, reacción y convección en el bagazo, el cual se considera como un medio poroso impermeable que contiene todas las características esenciales de la escala anterior. En la Figura 6.1, se muestra una fotografía del bagazo de caña, el cual tiene una longitud $L_2=1$ cm, de donde se toma una muestra representativa de radio $r_{2,0}$, donde se aplicará el método del promedio volumétrico para obtener una ecuación que describa el proceso de difusión, reacción y convección en el medio descrito. El capítulo se organiza de manera análoga al anterior siguiendo la metodología desarrollada.

El propósito de hacer el promedio en esta segunda escala del sistema, es obtener las características esenciales del mismo, junto con las características esenciales de la escala anterior y con ello poder describir al bagazo de caña junto con la atmósfera gaseosa que lo rodea como un nuevo medio continuo (Fung, 1994). Al obtener el modelo que describe al bagazo de caña junto con la atmósfera gaseosa como un nuevo continuo, se puede desarrollar otro modelo para la escala del biorreactor del sistema que tome en cuenta las características esenciales de las dos escalas anteriores. El modelo de la escala macroscópica del biorreactor se describirá a detalle en el Capítulo 7, en tanto, se comenzará a desarrollar el modelo que describe al sistema en la escala intermedia, junto con las características esenciales de la escala microscópica.

6.1. Planteamiento del problema

La región sólida de la Figura 6.1 es el bagazo, denominado región- κ y es en esta región donde ocurre la reacción y contiene toda la información esencial de la escala microscópica. Los huecos

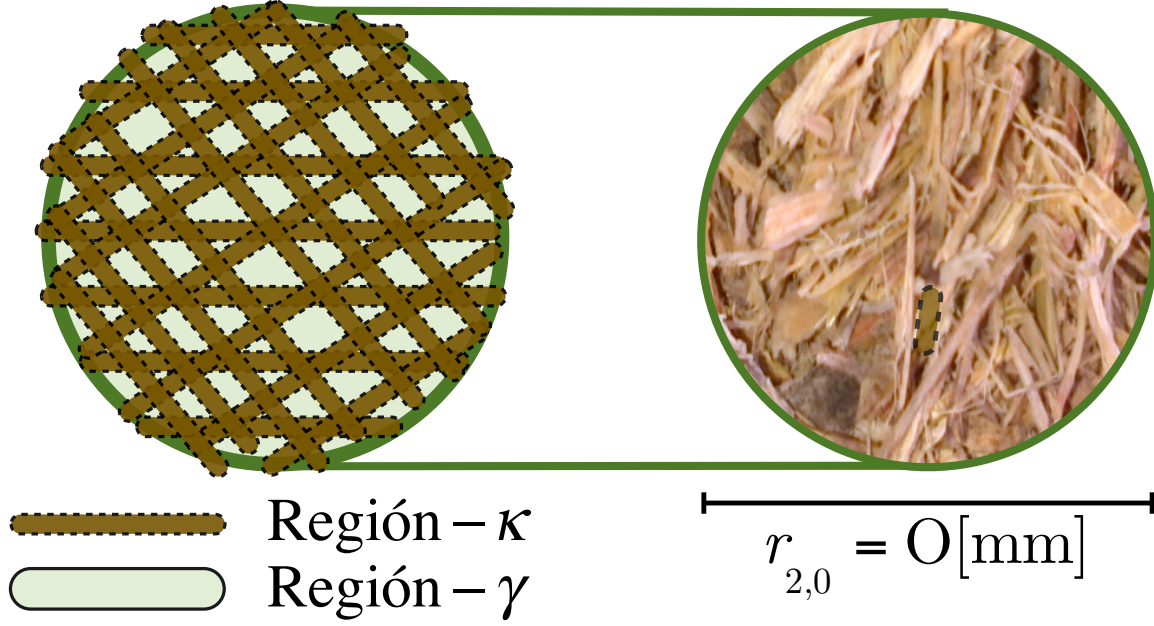


Figura 6.1. Muestra representativa del bagazo de caña dentro del biorreactor; bagazo de caña y atmósfera gaseosa, vista como un sistema de dos regiones (Saucedo-Castañeda *y col.*, 1992).

entre el bagazo, se consideran la región gaseosa (atmósfera gaseosa) o región- γ . La ecuación de transporte y las condiciones a la frontera para la concentración de la especie A en el proceso de difusión, reacción y convección que ocurren en el medio poroso, están dadas por las siguientes ecuaciones, tanto para la región- κ como para la región- γ .

$$\frac{\partial c_{A\gamma}}{\partial t} + \nabla \cdot (c_{A\gamma} \mathbf{v}_\gamma) = \nabla \cdot (\mathcal{D}_{A\gamma} \nabla c_{A\gamma}) \text{ en la región-}\gamma \quad (6.1)$$

$$(K_{\text{eq}} \varepsilon_\beta + \varepsilon_\sigma) \frac{\partial \{C\}_{\beta\sigma}}{\partial t} = \nabla \cdot [\mathbf{D}_{\text{eff}\beta\sigma} \cdot \nabla \{C\}_{\beta\sigma}] + R^1 K_{\text{eq}} \varepsilon_\beta \{C\}_{\beta\sigma} \text{ en la región-}\kappa \quad (6.2)$$

$$-\mathbf{n}_{\gamma\kappa} \cdot \mathcal{D}_{A\gamma} \nabla c_{A\gamma} = -\mathbf{n}_{\gamma\kappa} \cdot \mathcal{D}_{A\kappa} \nabla c_{A\kappa} \text{ en la interfase } \mathcal{A}_{\gamma\kappa} \quad (6.3)$$

$$-\mathbf{n}_{\kappa\gamma} \cdot \mathcal{D}_{A\kappa} \nabla c_{A\kappa} = k_{\gamma\kappa} (c_{A\kappa} - K_{\text{eq}}^{\gamma\kappa} c_{A\gamma}) \text{ en la interfase } \mathcal{A}_{\gamma\kappa} \quad (6.4)$$

Como se desea conservar la información esencial de la escala microscópica, se plantean las siguientes sustituciones sobre la ecuación (6.2), para simplificar y mantener una nomenclatura reducida

$$\{C\}_{\beta\sigma} = c_{A\kappa} \quad \mathbf{D}_{\text{eff}\beta\sigma} = \mathcal{D}_{A\kappa} \mathbf{I} \quad (6.5)$$

$$K_{\text{eq}} \varepsilon_\beta + \varepsilon_\sigma = \varepsilon_{\beta\sigma} \quad R^1 K_{\text{eq}} \varepsilon_\beta = R_{\beta\sigma} \quad (6.6)$$

El vector de la difusividad efectiva de la escala anterior $\mathbf{D}_{\text{eff}\beta\sigma}$ puede ser igualado al escalar $\mathcal{D}_{A\kappa}$ al ser multiplicado por el tensor identidad \mathbf{I} . Esto es debido a la isotropía del sistema en la

escala anterior, comprobada en el análisis de las gráficas de la Figura 5.7. Tomando en cuenta lo anterior, las ecuaciones del sistema y sus condiciones a la frontera están dadas por las siguientes ecuaciones:

$$\frac{\partial c_{A\gamma}}{\partial t} + \nabla \cdot (c_{A\gamma} \mathbf{v}_\gamma) = \nabla \cdot (\mathcal{D}_{A\gamma} \nabla c_{A\gamma}) \text{ en la región } \gamma \quad (6.7)$$

$$\varepsilon_{\beta\sigma} \frac{\partial c_{A\kappa}}{\partial t} = \nabla \cdot (\mathcal{D}_{A\kappa} \nabla c_{A\kappa}) + R_{\beta\sigma} c_{A\kappa} \text{ en la región } \kappa \quad (6.8)$$

$$-\mathbf{n}_{\gamma\kappa} \cdot \mathcal{D}_{A\gamma} \nabla c_{A\gamma} = -\mathbf{n}_{\gamma\kappa} \cdot \mathcal{D}_{A\kappa} \nabla c_{A\kappa} \text{ en la interfase } \mathcal{A}_{\gamma\kappa} \quad (6.9)$$

$$-\mathbf{n}_{\kappa\gamma} \cdot \mathcal{D}_{A\kappa} \nabla c_{A\kappa} = k_{\gamma\kappa} (c_{A\kappa} - K_{\text{eq}}^{\gamma\kappa} c_{A\gamma}) \text{ en la interfase } \mathcal{A}_{\gamma\kappa} \quad (6.10)$$

Donde $K_{\text{eq}}^{\gamma\kappa}$: es la constante de equilibrio entre las regiones κ y γ ; $k_{\gamma\kappa}$: es la permeabilidad de la membrana celular y $R_{\beta\sigma}$: corresponde al coeficiente de reacción que se estableció en el modelo de la escala microscópica. La condición a la frontera en la interfase $\mathcal{A}_{\gamma\kappa}$ de la ecuación (6.9) representa continuidad en el flux de masa y la condición a la frontera en la interfase $\mathcal{A}_{\gamma\kappa}$ de la ecuación (6.10) representa un salto en la concentración. Por último, el vector unitario normal a la superficie $\mathcal{A}_{\gamma\kappa}$ se denota como sigue

$$\mathbf{n}_{\gamma\kappa} = -\mathbf{n}_{\kappa\gamma} \text{ en la interfase } \mathcal{A}_{\gamma\kappa} \quad (6.11)$$

Siguendo la metodología del Capítulo anterior y de acuerdo a Whitaker (1999a), se define el promedio superficial

$$\langle c_i \rangle = \frac{1}{V} \int_{\mathcal{V}_i} c_i dV \quad \text{Donde } i = \kappa, \gamma \quad (6.12)$$

a la concentración intrínseca

$$\langle c_{Ai} \rangle = \varepsilon_i \langle c_{Ai} \rangle^i \quad \text{Donde } i = \kappa, \gamma \quad (6.13)$$

donde ε_i con $i = \kappa, \gamma$, es la fracción volumétrica de la región κ ó γ respectivamente. A partir de lo anterior, también se define a la concentración promedio intrínseca para esta escala como sigue

$$\langle c_{Ai} \rangle^i = \frac{1}{V_i} \int_{\mathcal{V}_i} c_{Ai} dV \quad \text{Donde } i = \kappa, \gamma \quad (6.14)$$

6.1.1. Ecuación promedio en la región- κ

Analizando las ecuaciones (6.7) y (6.8), se observa que la región- κ es la que tiene el término de reacción, por ello se trabajará sobre ella y al final de esta subsección, se desarrollará un análogo para la región- γ , que en este caso contiene a la convección. Para obtener una ecuación promedio en la región- κ , primero habrá que considerar que el medio poroso es rígido y homogéneo. Al aplicar el promedio superficial de la ecuación (6.12) en (6.8) se obtiene la siguiente expresión

$$\varepsilon_{\beta\sigma} \frac{\partial \langle c_{A\kappa} \rangle}{\partial t} = \langle \nabla \cdot (\mathcal{D}_{A\kappa} \nabla c_{A\kappa}) \rangle + R_{\beta\sigma} \langle c_{A\kappa} \rangle \quad (6.15)$$

Usando el teorema del promedio espacial (Howes y Whitaker, 1985), en la ecuación (6.15) se obtiene lo siguiente

$$\varepsilon_{\beta\sigma} \frac{\partial \langle c_{A\kappa} \rangle}{\partial t} = \nabla \cdot \langle \mathcal{D}_{A\kappa} \nabla c_{A\kappa} \rangle + \frac{1}{V} \int_{\mathcal{A}_{\gamma\kappa}} \mathbf{n}_{\kappa\gamma} \cdot \mathcal{D}_{A\kappa} \nabla c_{A\kappa} dA + R_{\beta\sigma} \langle c_{A\kappa} \rangle \quad (6.16)$$

Suponiendo que las variaciones espaciales del coeficiente de difusión $\mathcal{D}_{A\kappa}$ pueden despreciarse dentro de la región de promediado y aplicando de nueva cuenta el teorema del promedio espacial, la ecuación (6.16) queda como

$$\begin{aligned} \varepsilon_{\beta\sigma} \frac{\partial \langle c_{A\kappa} \rangle}{\partial t} = \nabla \cdot \left[\mathcal{D}_{A\kappa} \left(\nabla \langle c_{A\kappa} \rangle + \frac{1}{V} \int_{\mathcal{A}_{\gamma\kappa}} \mathbf{n}_{\kappa\gamma} c_{A\kappa} dA \right) \right] \\ + \frac{1}{V} \int_{\mathcal{A}_{\gamma\kappa}} \mathbf{n}_{\kappa\gamma} \cdot \mathcal{D}_{A\kappa} \nabla c_{A\kappa} dA + R_{\beta\sigma} \langle c_{A\kappa} \rangle \end{aligned} \quad (6.17)$$

Para expresar la ecuación anterior en términos del promedio intrínseco de la concentración en la región- κ , se utiliza la ecuación (6.13) dando lugar a la siguiente expresión

$$\begin{aligned} \underbrace{\varepsilon_{\kappa} \varepsilon_{\beta\sigma} \frac{\partial \langle c_{A\kappa} \rangle^{\kappa}}{\partial t}}_{\text{Acumulación}} = \nabla \cdot \left[\underbrace{\mathcal{D}_{A\kappa} \left(\nabla (\varepsilon_{\kappa} \langle c_{A\kappa} \rangle^{\kappa}) + \frac{1}{V} \int_{\mathcal{A}_{\gamma\kappa}} \mathbf{n}_{\kappa\gamma} c_{A\kappa} dA \right)}_{\text{Difusión}} \right] \\ + \underbrace{\frac{1}{V} \int_{\mathcal{A}_{\gamma\kappa}} \mathbf{n}_{\kappa\gamma} \cdot \mathcal{D}_{A\kappa} \nabla c_{A\kappa} dA}_{\text{Flux de inter-región}} + \underbrace{R_{\beta\sigma} \varepsilon_{\kappa} \langle c_{A\kappa} \rangle^{\kappa}}_{\text{Reacción}} \end{aligned} \quad (6.18)$$

Al observar la ecuación (6.18) en la contribución de la *difusión*, existe un término de concentración puntual $c_{A\kappa}$ que se desconoce. Para expresar la ecuación anterior en términos del promedio intrínseco y las desviaciones de la concentración se usa la descomposición espacial de Gray (1975)

$$c_{A\kappa} = \langle c_{A\kappa} \rangle^\kappa + \tilde{c}_{A\kappa} \quad (6.19)$$

Siguiendo los mismos pasos que en el Capítulo anterior, siempre y cuando se tome en cuenta la restricción de escala de acuerdo a la Figura 6.1

$$r_{2,0} \ll L_2 \longrightarrow \frac{r_{2,0}^2}{L_2} \ll 1 \quad (6.20)$$

al tomar en cuenta la condición de continuidad del flux de (6.9) y el cambio de signo para los vectores unitarios $\mathbf{n}_{\gamma\kappa} = -\mathbf{n}_{\kappa\gamma}$, la ecuación resultante para la región- κ es

$$\begin{aligned} \underbrace{\varepsilon_\kappa \varepsilon_{\beta\sigma} \frac{\partial \langle c_{A\kappa} \rangle^\kappa}{\partial t}}_{\text{Acumulación}} &= \underbrace{\nabla \cdot \left[\varepsilon_\kappa \mathcal{D}_{A\kappa} \left(\nabla \langle c_{A\kappa} \rangle^\kappa + \frac{1}{V_\kappa} \int_{\mathcal{A}_{\gamma\kappa}} \mathbf{n}_{\kappa\gamma} \tilde{c}_{A\kappa} dA \right) \right]}_{\text{Difusión}} \\ &\quad - \underbrace{\frac{1}{V} \int_{\mathcal{A}_{\gamma\kappa}} \mathbf{n}_{\gamma\kappa} \cdot \mathcal{D}_{A\gamma} \nabla c_{A\gamma} dA}_{\text{Flux de inter-región}} + \underbrace{R_{\beta\sigma} \varepsilon_\kappa \langle c_{A\kappa} \rangle^\kappa}_{\text{Reacción}} \end{aligned} \quad (6.21)$$

De manera análoga el resultado para la región- γ se expresa como sigue, nótese que aún no se ha desarrollado el *término convectivo*, el cual se analizará durante la siguiente subsección.

$$\begin{aligned} \varepsilon_\gamma \frac{\partial \langle c_{A\gamma} \rangle^\gamma}{\partial t} + \underbrace{\nabla \cdot \langle \mathbf{v}_\gamma c_{A\gamma} \rangle}_{\text{Convección}} &= \nabla \cdot \left[\varepsilon_\gamma \mathcal{D}_{A\gamma} \left(\nabla \langle c_{A\gamma} \rangle^\gamma + \frac{1}{V_\gamma} \int_{\mathcal{A}_{\gamma\kappa}} \mathbf{n}_{\gamma\kappa} \tilde{c}_{A\gamma} dA \right) \right] \\ &\quad + \frac{1}{V} \int_{\mathcal{A}_{\gamma\kappa}} \mathbf{n}_{\gamma\kappa} \cdot \mathcal{D}_{A\gamma} \nabla c_{A\gamma} dA \end{aligned} \quad (6.22)$$

6.1.2. Transporte convectivo

Para tratar el término convectivo en la ecuación (6.19), es conveniente utilizar la descomposición espacial de la velocidad dada por

$$\mathbf{v}_\gamma = \langle \mathbf{v}_\gamma \rangle^\gamma + \tilde{\mathbf{v}}_\gamma \quad (6.23)$$

el cual, junto con la descomposición espacial de la concentración, dan lugar a

$$\langle \mathbf{v}_\gamma c_{A\gamma} \rangle = \langle \langle \mathbf{v}_\gamma \rangle^\gamma \langle c_{A\gamma} \rangle^\gamma + \tilde{\mathbf{v}}_\gamma \langle c_{A\gamma} \rangle^\gamma + \langle \mathbf{v}_\gamma \rangle^\gamma \tilde{c}_{A\gamma} + \tilde{\mathbf{v}}_\gamma \tilde{c}_{A\gamma} \rangle \quad (6.24)$$

tomando en cuenta la restricción de escala de la ecuación (6.20), lo cual permite remover a las cantidades promedio de las integrales volumétricas, con ello, la expresión (6.24) se puede escribir como sigue

$$\langle \mathbf{v}_\gamma c_{A\gamma} \rangle = \varepsilon_\gamma \langle \mathbf{v}_\gamma \rangle^\gamma \langle c_{A\gamma} \rangle^\gamma + \langle \tilde{\mathbf{v}}_\gamma \rangle \langle c_{A\gamma} \rangle^\gamma + \langle \mathbf{v}_\gamma \rangle^\gamma \langle \tilde{c}_{A\gamma} \rangle + \langle \tilde{\mathbf{v}}_\gamma \tilde{c}_{A\gamma} \rangle \quad (6.25)$$

y bajo la restricción de que el promedio de las desviaciones sea 0, es decir

$$\langle \tilde{\mathbf{v}}_\gamma \rangle = 0 \quad \langle \tilde{c}_{A\gamma} \rangle = 0 \quad (6.26)$$

la ecuación (6.25) queda como

$$\langle \mathbf{v}_\gamma c_{A\gamma} \rangle = \varepsilon_\gamma \langle \mathbf{v}_\gamma \rangle^\gamma \langle c_{A\gamma} \rangle^\gamma + \langle \tilde{\mathbf{v}}_\gamma \tilde{c}_{A\gamma} \rangle \quad (6.27)$$

Al sustituir el resultado de la ecuación (6.27) en la ecuación (6.22) queda como sigue:

$$\begin{aligned} \underbrace{\varepsilon_\gamma \frac{\partial \langle c_{A\gamma} \rangle^\gamma}{\partial t}}_{\text{Acumulación}} + \underbrace{\nabla \cdot (\varepsilon_\gamma \langle \mathbf{v}_\gamma \rangle^\gamma \langle c_{A\gamma} \rangle^\gamma)}_{\text{Convección}} = \underbrace{\nabla \cdot \left[\varepsilon_\gamma \mathcal{D}_{A\gamma} \left(\nabla \langle c_{A\gamma} \rangle^\gamma + \frac{1}{V_\gamma} \int_{\mathcal{A}_{\gamma\kappa}} \mathbf{n}_{\gamma\kappa} \tilde{c}_{A\gamma} dA \right) \right]}_{\text{Difusión}} \\ + \underbrace{\frac{1}{V} \int_{\mathcal{A}_{\gamma\kappa}} \mathbf{n}_{\gamma\kappa} \cdot \mathcal{D}_{A\gamma} \nabla c_{A\gamma} dA}_{\text{Flux de inter-región}} - \underbrace{\nabla \cdot \langle \tilde{\mathbf{v}}_\gamma \tilde{c}_{A\gamma} \rangle}_{\text{Dispersión hidrodinámica}} \quad (6.28) \end{aligned}$$

En este momento, es conveniente llevar a cabo el promediado de la ecuación de continuidad en la fase gaseosa, la cual bajo la suposición de flujo incompresible toma la forma

$$\nabla \cdot \mathbf{v}_\gamma = 0 \quad (6.29)$$

El resultado de aplicar el operador de promediado superficial es

$$\langle \nabla \cdot \mathbf{v}_\gamma \rangle = 0 \quad (6.30)$$

Mientras que el resultado de aplicar el teorema del promediado espacial está dado por

$$\langle \nabla \cdot \mathbf{v}_\gamma \rangle = \nabla \cdot \langle \mathbf{v}_\gamma \rangle + \frac{1}{V} \int_{\mathcal{A}_{\gamma\kappa}} \mathbf{n}_{\gamma\kappa} \cdot \mathbf{v}_\gamma dA \quad (6.31)$$

En base a la condición de no deslizamiento en la frontera sólido-gas, la ecuación de continuidad promediada se reduce a

$$\nabla \cdot \langle \mathbf{v}_\gamma \rangle = 0 \quad (6.32)$$

por lo tanto, se puede expresar al promedio de la velocidad superficial en términos del promedio de la velocidad intrínseca como sigue:

$$\nabla \cdot (\varepsilon_\gamma \langle \mathbf{v}_\gamma \rangle^\gamma) = 0 \quad (6.33)$$

Utilizando la sustitución de la ecuación (6.33) en el modelo de la ecuación (6.28), la expresión para la región- γ queda como sigue

$$\begin{aligned} \underbrace{\varepsilon_\gamma \frac{\partial \langle c_{A\gamma} \rangle^\gamma}{\partial t}}_{\text{Acumulación}} + \underbrace{\varepsilon_\gamma \langle \mathbf{v}_\gamma \rangle^\gamma \cdot \nabla \langle c_{A\gamma} \rangle^\gamma}_{\text{Convección}} = \nabla \cdot \underbrace{\left[\varepsilon_\gamma \mathcal{D}_{A\gamma} \left(\nabla \langle c_{A\gamma} \rangle^\gamma + \frac{1}{V_\gamma} \int_{\mathcal{A}_{\gamma\kappa}} \mathbf{n}_{\gamma\kappa} \tilde{c}_{A\gamma} dA \right) \right]}_{\text{Difusión}} \\ + \underbrace{\frac{1}{V} \int_{\mathcal{A}_{\gamma\kappa}} \mathbf{n}_{\gamma\kappa} \cdot \mathcal{D}_{A\gamma} \nabla c_{A\gamma} dA}_{\text{Flux de inter-región}} - \underbrace{\nabla \cdot \langle \tilde{\mathbf{v}}_\gamma \tilde{c}_{A\gamma} \rangle}_{\text{Dispersión}} \end{aligned} \quad (6.34)$$

Al analizar las ecuaciones resultantes (6.21) y (6.34) para las concentraciones promedio intrínsecas de la región- κ y la región- γ , respectivamente, se observan los términos de las desviaciones espaciales de la concentración $\tilde{c}_{A\kappa}$ y $\tilde{c}_{A\gamma}$. Para expresar dichas ecuaciones en términos de las concentraciones promedio intrínsecas, se plantean los problemas de cerradura en la siguiente sección.

6.2. Cerradura de no equilibrio

Para obtener una representación de las desviaciones espaciales $\tilde{c}_{A\kappa}$, nos referimos a la ecuación (6.21), la cual se divide entre ε_κ (que para este caso se considera constante) para

obtener

$$\begin{aligned} \varepsilon_{\beta\sigma} \frac{\partial \langle c_{A\kappa} \rangle^\kappa}{\partial t} &= \nabla \cdot (\mathcal{D}_{A\kappa} \nabla \langle c_{A\kappa} \rangle^\kappa) + \nabla \cdot \left(\frac{\mathcal{D}_{A\kappa}}{V_\kappa} \int_{\mathcal{A}_{\gamma\kappa}} \mathbf{n}_{\kappa\gamma} \tilde{c}_{A\kappa} dA \right) \\ &\quad - \frac{1}{V_\kappa} \int_{\mathcal{A}_{\gamma\kappa}} \mathbf{n}_{\gamma\kappa} \cdot \mathcal{D}_{A\gamma} \nabla c_{A\gamma} dA + R_{\beta\sigma} \langle c_{A\kappa} \rangle^\kappa \end{aligned} \quad (6.35)$$

Recordando la definición de desviación local espacial de la concentración en la ecuación (6.19), se puede restar a la ecuación de la concentración puntual de la ecuación (6.8) a la ecuación (6.35), de este modo se obtiene una ecuación para las desviaciones $\tilde{c}_{A\kappa}$ como sigue

$$\begin{aligned} \underbrace{\varepsilon_{\beta\sigma} \frac{\partial \tilde{c}_{A\kappa}}{\partial t}}_{\text{Acumulación}} &= \underbrace{\nabla \cdot (\mathcal{D}_{A\kappa} \nabla \tilde{c}_{A\kappa})}_{\text{Difusión}} - \underbrace{\nabla \cdot \left(\frac{\mathcal{D}_{A\kappa}}{V_\kappa} \int_{\mathcal{A}_{\gamma\kappa}} \mathbf{n}_{\kappa\gamma} \tilde{c}_{A\kappa} dA \right)}_{\text{Difusión no local}} \\ &\quad + \underbrace{\frac{1}{V_\kappa} \int_{\mathcal{A}_{\gamma\kappa}} \mathbf{n}_{\gamma\kappa} \cdot \mathcal{D}_{A\gamma} \nabla c_{A\gamma} dA}_{\text{Flux de inter-región}} + \underbrace{R_{\beta\sigma} \tilde{c}_{A\kappa}}_{\text{Reacción}} \end{aligned} \quad (6.36)$$

Con el fin de simplificar la ecuación (6.36), es conveniente llevar a cabo un análisis de órdenes de magnitud. Para el término de *difusión no local* el orden de magnitud se puede expresar como

$$\nabla \cdot \left(\frac{\mathcal{D}_{A\kappa}}{V_\kappa} \int_{\mathcal{A}_{\gamma\kappa}} \mathbf{n}_{\kappa\gamma} \tilde{c}_{A\kappa} dA \right) = \mathbf{O} \left(\frac{\mathcal{D}_{A\kappa} \tilde{c}_{A\kappa}}{\varepsilon_\kappa \ell_\kappa L_2} \right) \quad (6.37)$$

el orden de magnitud de la *difusión* en la ecuación (6.36) queda como sigue

$$\nabla \cdot (\mathcal{D}_{A\kappa} \nabla \tilde{c}_{A\kappa}) = \mathbf{O} \left(\frac{\mathcal{D}_{A\kappa} \tilde{c}_{A\kappa}}{\ell_\kappa^2} \right) \quad (6.38)$$

para este caso, se toma en consideración que el orden de magnitud del término *difusivo* es mucho mayor al término de *difusión no local*, lo cual, conduce a la siguiente expresión

$$\underbrace{\nabla \cdot \left(\frac{\mathcal{D}_{A\kappa}}{V_\kappa} \int_{\mathcal{A}_{\gamma\kappa}} \mathbf{n}_{\kappa\gamma} \tilde{c}_{A\kappa} dA \right)}_{\text{Difusión no local}} \ll \underbrace{\nabla \cdot (\mathcal{D}_{A\kappa} \nabla \tilde{c}_{A\kappa})}_{\text{Difusión}} \quad (6.39)$$

con ello se da lugar a la expresión

$$\mathbf{O}\left(\frac{\mathcal{D}_{A\kappa}\tilde{c}_{A\kappa}}{\varepsilon_{\kappa}\ell_{\kappa}L_2}\right) = \mathbf{O}\left(\frac{\mathcal{D}_{A\kappa}\tilde{c}_{A\kappa}}{\ell_{\kappa}^2}\right) \quad (6.40)$$

siempre que se cumpla la siguiente restricción de escala

$$\ell_{\kappa} \ll L_2 \quad (6.41)$$

de acuerdo a la Figura 6.1, esta restricción de escala es válida, ya que $\ell_{\kappa} \ll r_{2,0} \ll L_2$. Tomando en cuenta esta restricción, se puede simplificar la ecuación (6.36), dando lugar a la siguiente expresión

$$\underbrace{\varepsilon_{\beta\sigma}\frac{\partial\tilde{c}_{A\kappa}}{\partial t}}_{\text{Acumulación}} = \underbrace{\nabla \cdot (\mathcal{D}_{A\kappa}\nabla\tilde{c}_{A\kappa})}_{\text{Difusión}} + \underbrace{\frac{1}{V_{\kappa}} \int_{\mathcal{A}_{\gamma\kappa}} \mathbf{n}_{\gamma\kappa} \cdot \mathcal{D}_{A\gamma}\nabla c_{A\gamma} dA}_{\text{Flux de inter-región}} + \underbrace{R_{\beta\sigma}\tilde{c}_{A\kappa}}_{\text{Reacción}} \quad (6.42)$$

En la ecuación (6.42) se realiza otro análisis de órdenes de magnitud para la acumulación donde

$$\varepsilon_{\beta\sigma}\frac{\partial\tilde{c}_{A\kappa}}{\partial t} = \mathbf{O}\left(\frac{\varepsilon_{\beta\sigma}\tilde{c}_{A\kappa}}{t^*}\right) \quad (6.43)$$

para este caso, si se desea suponer el estado cuasiestacionario, es decir, que el orden de magnitud del término difusivo sea mucho mayor que el término de acumulación, se tiene lo siguiente

$$\mathbf{O}\left(\frac{\varepsilon_{\beta\sigma}\tilde{c}_{A\kappa}}{t^*}\right) \ll \mathbf{O}\left(\frac{\mathcal{D}_{A\kappa}\tilde{c}_{A\kappa}}{\ell_{\kappa}^2}\right) \quad (6.44)$$

al despejar el tiempo característico t^* , se tiene que el estado cuasiestacionario para la ecuación de las desviaciones se logra siempre y cuando

$$t^* \gg \frac{\varepsilon_{\beta\sigma}\ell_{\kappa}^2}{\mathcal{D}_{A\kappa}} \quad (6.45)$$

suponiendo el estado cuasiestacionario, la ecuación (6.42) toma la siguiente forma

$$0 = \underbrace{\nabla \cdot (\mathcal{D}_{A\kappa}\nabla\tilde{c}_{A\kappa})}_{\text{Difusión}} + \underbrace{\frac{1}{V_{\kappa}} \int_{\mathcal{A}_{\gamma\kappa}} \mathbf{n}_{\gamma\kappa} \cdot \mathcal{D}_{A\gamma}\nabla c_{A\gamma} dA}_{\text{Flux de inter-región}} + \underbrace{R_{\beta\sigma}\tilde{c}_{A\kappa}}_{\text{Reacción}} \quad (6.46)$$

El **flux de inter-región** de la ecuación (6.46), de acuerdo con la descomposición espacial de la concentración puntual en promedio y desviaciones como se describe en la ecuación (6.19), da

lugar a expresarlo como sigue

$$\frac{1}{V_\kappa} \int_{\mathcal{A}_{\gamma\kappa}} \mathbf{n}_{\gamma\kappa} \cdot \mathcal{D}_{A\gamma} \nabla c_{A\gamma} dA = \frac{1}{V_\kappa} \int_{\mathcal{A}_{\gamma\kappa}} \mathbf{n}_{\gamma\kappa} \cdot \mathcal{D}_{A\gamma} \nabla \tilde{c}_{A\gamma} dA + \frac{1}{V_\kappa} \int_{\mathcal{A}_{\gamma\kappa}} \mathbf{n}_{\gamma\kappa} \cdot \mathcal{D}_{A\gamma} \nabla \langle c_{A\gamma} \rangle^\gamma dA \quad (6.47)$$

para encontrar el valor de la concentración promedio $\langle c_{A\gamma} \rangle^\gamma$ en la ecuación (6.47), se utilizará la descomposición de la concentración descrita en la ecuación (6.19) y se aplicará el promedio intrínseco de la ecuación (6.14) para obtener

$$\frac{1}{V_\kappa} \int_{\mathcal{A}_{\gamma\kappa}} \mathbf{n}_{\gamma\kappa} \cdot \mathcal{D}_{A\gamma} \nabla c_{A\gamma} dA = \frac{1}{V_\kappa} \int_{\mathcal{A}_{\gamma\kappa}} \mathbf{n}_{\gamma\kappa} \cdot \mathcal{D}_{A\gamma} \nabla \tilde{c}_{A\gamma} dA \quad (6.48)$$

y al sustituir el resultado de (6.48) en la ecuación (6.46) se obtiene que

$$0 = \underbrace{\nabla \cdot (\mathcal{D}_{A\kappa} \nabla \tilde{c}_{A\kappa})}_{\text{Difusión}} + \underbrace{\frac{1}{V_\kappa} \int_{\mathcal{A}_{\gamma\kappa}} \mathbf{n}_{\gamma\kappa} \cdot \mathcal{D}_{A\gamma} \nabla \tilde{c}_{A\gamma} dA}_{\text{Flux de inter-región}} + \underbrace{R_{\beta\sigma} \tilde{c}_{A\kappa}}_{\text{Reacción}} \quad (6.49)$$

Al realizar el análogo para la región- γ , siempre y cuando se tomen en cuenta las siguientes restricciones de escala

$$\ell_\gamma \ll L_2 \quad t^* \gg \frac{\varepsilon_\gamma \ell_\gamma^2}{\mathcal{D}_{A\gamma}} \quad (6.50)$$

las cuales llevan a suponer que la difusión no local y el término de acumulación sean mucho menores que el término de difusión¹ y la ecuación resultante queda como sigue

$$\underbrace{\mathbf{v}_\gamma \cdot \nabla \tilde{c}_{A\gamma}}_{\text{Convección}} + \underbrace{\tilde{\mathbf{v}}_\gamma \cdot \nabla \langle c_{A\gamma} \rangle^\gamma}_{\text{Fuente convectiva}} = \underbrace{\nabla \cdot (\mathcal{D}_{A\gamma} \nabla \tilde{c}_{A\gamma})}_{\text{Difusión}} - \underbrace{\frac{1}{V_\gamma} \int_{\mathcal{A}_{\gamma\kappa}} \mathbf{n}_{\gamma\kappa} \cdot \mathcal{D}_{A\gamma} \nabla \tilde{c}_{A\gamma} dA}_{\text{Flux de inter-región}} - \underbrace{\nabla \cdot \langle \tilde{\mathbf{v}}_\gamma \tilde{c}_{A\gamma} \rangle}_{\text{Dispersión}} \quad (6.51)$$

Al realizar el análisis del orden de magnitud para el término de *dispersión* se tiene lo siguiente

$$\nabla \cdot \langle \tilde{\mathbf{v}}_\gamma \tilde{c}_{A\gamma} \rangle^\gamma = \mathbf{O} \left(\frac{\tilde{v}_\gamma \tilde{c}_{A\gamma}}{L_2} \right) \quad (6.52)$$

y para el término *convectivo* es

$$\mathbf{v}_\gamma \cdot \nabla \tilde{c}_{A\gamma} = \mathbf{O} \left(\frac{\langle v_\gamma \rangle^\gamma \tilde{c}_{A\gamma}}{\ell_\gamma} \right) \quad (6.53)$$

¹Consultar el Capítulo 3 de Whitaker (1999a).

De acuerdo con la restricción de escala de la ecuación (6.50), donde se mostró que $\ell_\gamma \ll L_2$ se puede suponer que el término *dispersivo* es mucho menor que el término *convectivo* y por tanto la ecuación (6.51) se reduce a

$$\underbrace{\mathbf{v}_\gamma \cdot \nabla \tilde{c}_{A\gamma}}_{\text{Convección}} + \underbrace{\tilde{\mathbf{v}}_\gamma \cdot \nabla \langle c_{A\gamma} \rangle^\gamma}_{\text{Fuente convectiva}} = \underbrace{\nabla \cdot (\mathcal{D}_{A\gamma} \nabla \tilde{c}_{A\gamma})}_{\text{Difusión}} - \underbrace{\frac{1}{V_\gamma} \int_{\mathcal{A}_{\gamma\kappa}} \mathbf{n}_{\gamma\kappa} \cdot \mathcal{D}_{A\gamma} \nabla \tilde{c}_{A\gamma} dA}_{\text{Flux de inter-región}} \quad (6.54)$$

Para completar el problema de las desviaciones espaciales, es necesario contar con las condiciones de frontera correspondientes. Utilizando las descomposiciones espaciales de la concentración puntual de la ecuación (6.19) en las condiciones de frontera (6.9) y (6.10), resultan las siguientes expresiones

$$-\mathbf{n}_{\gamma\kappa} \cdot \mathcal{D}_{A\gamma} \nabla \tilde{c}_{A\gamma} - \mathbf{n}_{\gamma\kappa} \cdot \underbrace{\mathcal{D}_{A\gamma} \nabla \langle c_{A\gamma} \rangle^\gamma}_{\text{Fuente}} = -\mathbf{n}_{\gamma\kappa} \cdot \mathcal{D}_{A\kappa} \nabla \tilde{c}_{A\kappa} - \mathbf{n}_{\gamma\kappa} \cdot \underbrace{\mathcal{D}_{A\kappa} \nabla \langle c_{A\kappa} \rangle^\kappa}_{\text{Fuente}} \quad (6.55)$$

$$-\mathbf{n}_{\kappa\gamma} \cdot \mathcal{D}_{A\kappa} \nabla \tilde{c}_{A\kappa} - \mathbf{n}_{\kappa\gamma} \cdot \underbrace{\mathcal{D}_{A\kappa} \nabla \langle c_{A\kappa} \rangle^\kappa}_{\text{Fuente}} = k_{\gamma\kappa} \left(\tilde{c}_{A\kappa} - K_{\text{eq}}^{\gamma\kappa} \tilde{c}_{A\gamma} + \underbrace{\langle c_{A\kappa} \rangle^\kappa - K_{\text{eq}}^{\gamma\kappa} \langle c_{A\gamma} \rangle^\gamma}_{\text{Fuente}} \right) \quad (6.56)$$

Para resolver el problema de cerradura, es necesario contar con las condiciones a la frontera en las entradas y en las salidas del dominio de solución. Al igual que en el Capítulo anterior, se elige resolver el problema en una celda periódica, lo cual es una aproximación del medio de estudio, que para muchos casos es razonable. De esta forma, se proponen las siguientes condiciones de frontera

$$\tilde{c}_{A\kappa}(\mathbf{r} + \boldsymbol{\ell}_i) = \tilde{c}_{A\kappa}(\mathbf{r}) \quad \tilde{c}_{A\gamma}(\mathbf{r} + \boldsymbol{\ell}_i) = \tilde{c}_{A\gamma}(\mathbf{r}) \quad \text{donde } i = 1, 2, 3 \quad (6.57)$$

Del mismo modo que en el Capítulo anterior, la solución de las variables de cerradura de no equilibrio, se obtendrá a partir de la teoría de las funciones de Green (ver desarrollo en el Apéndice B.2), dando lugar a las siguientes expresiones

$$\tilde{c}_{A\kappa} = \mathbf{b}_{\kappa\gamma} \cdot \nabla \langle c_{A\gamma} \rangle^\gamma + \mathbf{b}_{\kappa\kappa} \cdot \nabla \langle c_{A\kappa} \rangle^\kappa + s_\kappa \left(\langle c_{A\kappa} \rangle^\kappa - K_{\text{eq}}^{\gamma\kappa} \langle c_{A\gamma} \rangle^\gamma \right) \quad (6.58)$$

$$\tilde{c}_{A\gamma} = \mathbf{b}_{\gamma\gamma} \cdot \nabla \langle c_{A\gamma} \rangle^\gamma + \mathbf{b}_{\gamma\kappa} \cdot \nabla \langle c_{A\kappa} \rangle^\kappa + s_\gamma \left(\langle c_{A\kappa} \rangle^\kappa - K_{\text{eq}}^{\gamma\kappa} \langle c_{A\gamma} \rangle^\gamma \right) \quad (6.59)$$

con los valores obtenidos de las desviaciones en las ecuaciones (6.58) y (6.59) se sustituyen en los problemas de cerradura de no equilibrio representados en las ecuaciones (6.21) y (6.34) para

obtener finalmente la forma cerrada de no equilibrio para la región- κ como sigue

$$\begin{aligned}
 & \underbrace{\varepsilon_\kappa \varepsilon_{\beta\sigma} \frac{\partial \langle c_{A\kappa} \rangle^\kappa}{\partial t}}_{\text{Acumulación}} = \\
 \text{Difusión} & \left\{ \begin{aligned} & \nabla \cdot \left\{ \varepsilon_\kappa \mathcal{D}_{A\kappa} \left[\nabla \langle c_{A\kappa} \rangle^\kappa \right. \right. \\ & \left. \left. + \frac{1}{V_\kappa} \int_{\mathcal{A}_{\gamma\kappa}} \mathbf{n}_{\kappa\gamma} \left(\mathbf{b}_{\kappa\gamma} \cdot \nabla \langle c_{A\gamma} \rangle^\gamma + \mathbf{b}_{\kappa\kappa} \cdot \nabla \langle c_{A\kappa} \rangle^\kappa + s_\kappa \left(\langle c_{A\kappa} \rangle^\kappa - K_{\text{eq}}^{\gamma\kappa} \langle c_{A\gamma} \rangle^\gamma \right) \right) dA \right] \right\} \\ & - \underbrace{\frac{1}{V} \int_{\mathcal{A}_{\gamma\kappa}} \mathbf{n}_{\gamma\kappa} \cdot \mathcal{D}_{A\gamma} \nabla c_{A\gamma} dA}_{\text{Flux de inter-región}} + \underbrace{R_{\beta\sigma} \varepsilon_\kappa \langle c_{A\kappa} \rangle^\kappa}_{\text{Reacción}} \end{aligned} \right\} \quad (6.60)
 \end{aligned}$$

y la forma cerrada de no equilibrio para la región- γ

$$\begin{aligned}
 & \underbrace{\varepsilon_\gamma \frac{\partial \langle c_{A\gamma} \rangle^\gamma}{\partial t}}_{\text{Acumulación}} + \underbrace{\varepsilon_\gamma \langle \mathbf{v}_\gamma \rangle^\gamma \cdot \nabla \langle c_{A\gamma} \rangle^\gamma}_{\text{Convección}} = \\
 \text{Difusión} & \left\{ \begin{aligned} & \nabla \cdot \left\{ \varepsilon_\gamma \mathcal{D}_{A\gamma} \left[\nabla \langle c_{A\gamma} \rangle^\gamma \right. \right. \\ & \left. \left. + \frac{1}{V_\gamma} \int_{\mathcal{A}_{\gamma\kappa}} \mathbf{n}_{\gamma\kappa} \left(\mathbf{b}_{\gamma\gamma} \cdot \nabla \langle c_{A\gamma} \rangle^\gamma + \mathbf{b}_{\gamma\kappa} \cdot \nabla \langle c_{A\kappa} \rangle^\kappa + s_\gamma \left(\langle c_{A\kappa} \rangle^\kappa - K_{\text{eq}}^{\gamma\kappa} \langle c_{A\gamma} \rangle^\gamma \right) \right) dA \right] \right\} \\ & + \underbrace{\frac{1}{V} \int_{\mathcal{A}_{\gamma\kappa}} \mathbf{n}_{\gamma\kappa} \cdot \mathcal{D}_{A\gamma} \nabla c_{A\gamma} dA}_{\text{Flux de inter-región}} \end{aligned} \right\} \quad (6.61) \\
 & - \underbrace{\nabla \cdot \langle \tilde{\mathbf{v}}_\gamma \left(\mathbf{b}_{\gamma\gamma} \cdot \nabla \langle c_{A\gamma} \rangle^\gamma + \mathbf{b}_{\gamma\kappa} \cdot \nabla \langle c_{A\kappa} \rangle^\kappa + s_\gamma \left(\langle c_{A\kappa} \rangle^\kappa - K_{\text{eq}}^{\gamma\kappa} \langle c_{A\gamma} \rangle^\gamma \right) \right) \rangle}_{\text{Dispersión}} \quad (6.62)
 \end{aligned}$$

Continuando con la metodología del Capítulo anterior, se busca una ecuación de transporte de acumulación, convección, difusión y reacción de dos regiones en un sistema heterogéneo. Para ello, se buscará implementar el *principio de equilibrio local másico*, tal y como se hizo para el primer escalamiento, como se describe en la siguiente sección.

6.3. Equilibrio local másico

Siguiendo la metodología del Capítulo anterior, se define una concentración *promedio ponderada* dada por

$$\{C_A\}_{\kappa\gamma} = \frac{1}{K_{\text{eq}}^{\gamma\kappa}} \varepsilon_\kappa \langle c_{A\kappa} \rangle^\kappa + \varepsilon_\gamma \langle c_{A\gamma} \rangle^\gamma \quad (6.63)$$

y a los dos promedios intrínsecos de la concentración en términos del *promedio espacial ponderado*

$$\langle c_{A\kappa} \rangle^\kappa = K_{\text{eq}}^{\gamma\kappa} \{C_A\}_{\kappa\gamma} + \widehat{c}_\kappa \quad (6.64)$$

$$\langle c_{A\gamma} \rangle^\gamma = \{C_A\}_{\kappa\gamma} + \widehat{c}_\gamma \quad (6.65)$$

también, es necesario identificar las condiciones donde las desviaciones espaciales macroscópicas \widehat{c}_κ y \widehat{c}_γ , son despreciables respecto de las concentraciones promedio, es decir

$$\langle c_{A\kappa} \rangle^\kappa \gg \widehat{c}_\kappa \quad (6.66)$$

$$\langle c_{A\gamma} \rangle^\gamma \gg \widehat{c}_\gamma \quad (6.67)$$

Para determinar lo anterior, se utiliza la definición de la concentración *promedio ponderada* de la (6.63), así se obtiene para la región- κ

$$\begin{aligned} & \underbrace{K_{\text{eq}}^{\gamma\kappa} \varepsilon_\kappa \varepsilon_{\beta\sigma} \frac{\partial \{C_A\}_{\kappa\gamma}}{\partial t}}_{\text{Acumulación}} = \\ & \underbrace{\nabla \cdot \left[K_{\text{eq}}^{\gamma\kappa} \varepsilon_\kappa \mathcal{D}_{A\kappa} \left(\mathbf{I} + \frac{1}{V_\kappa} \int_{\mathcal{A}_{\gamma\kappa}} \mathbf{n}_{\kappa\gamma} (\mathbf{b}_{\kappa\gamma} + K_{\text{eq}}^{\gamma\kappa} \mathbf{b}_{\kappa\kappa}) dA \right) \cdot \nabla \{C_A\}_{\kappa\gamma} \right]}_{\text{Difusión}} + \underbrace{K_{\text{eq}}^{\gamma\kappa} R_{\beta\sigma} \varepsilon_\kappa \{C_A\}_{\kappa\gamma}}_{\text{Reacción}} \\ & \underbrace{- \frac{1}{V} \int_{\mathcal{A}_{\gamma\kappa}} \mathbf{n}_{\gamma\kappa} \cdot \mathcal{D}_{A\gamma} \nabla c_{A\gamma} dA}_{\text{Flux de inter-región}} + \underbrace{\nabla \cdot \left[\frac{\mathcal{D}_{A\kappa}}{V} \int_{\mathcal{A}_{\gamma\kappa}} \mathbf{n}_{\kappa\gamma} (s_\kappa (\widehat{c}_\kappa - \widehat{c}_\gamma)) dA \right]}_{\text{Contribución macroscópica}} - \underbrace{\varepsilon_\kappa \varepsilon_{\beta\sigma} \frac{\partial \widehat{c}_\kappa}{\partial t}}_{\text{Acumulación macroscópica}} \\ & \underbrace{\nabla \cdot \left[\varepsilon_\kappa \mathcal{D}_{A\kappa} \left(\nabla \widehat{c}_\kappa + \frac{1}{V_\kappa} \int_{\mathcal{A}_{\gamma\kappa}} \mathbf{n}_{\kappa\gamma} (\mathbf{b}_{\kappa\gamma} \cdot \nabla \widehat{c}_\gamma + \mathbf{b}_{\kappa\kappa} \cdot \nabla \widehat{c}_\kappa) dA \right) \right]}_{\text{Dispersión macroscópica}} + \underbrace{R_{\beta\sigma} \varepsilon_\kappa \widehat{c}_\kappa}_{\text{Reacción macroscópica}} \quad (6.68) \end{aligned}$$

Para obtener la forma cerrada de la ecuación (6.68), el coeficiente de difusión en la región- κ puede expresarse como sigue

$$\mathbf{D}_{\text{eff}\kappa} = K_{\text{eq}}^{\gamma\kappa} \varepsilon_{\kappa} \mathcal{D}_{A\kappa} \left(\mathbf{I} + \frac{1}{V_{\kappa}} \int_{\mathcal{A}_{\gamma\kappa}} \mathbf{n}_{\kappa\gamma} (\mathbf{b}_{\kappa\gamma} + K_{\text{eq}}^{\gamma\kappa} \mathbf{b}_{\kappa\kappa}) dA \right) \quad (6.69)$$

así, al sustituir (6.69) en (6.68) se obtiene lo siguiente

$$\begin{aligned} \underbrace{K_{\text{eq}}^{\gamma\kappa} \varepsilon_{\kappa} \varepsilon_{\beta\sigma} \frac{\partial \{C_A\}_{\kappa\gamma}}{\partial t}}_{\text{Acumulación}} &= \underbrace{\nabla \cdot (\mathbf{D}_{\text{eff}\kappa} \cdot \nabla \{C_A\}_{\kappa\gamma})}_{\text{Difusión}} + \underbrace{K_{\text{eq}}^{\gamma\kappa} R_{\beta\sigma} \varepsilon_{\kappa} \{C_A\}_{\kappa\gamma}}_{\text{Reacción}} \\ &- \underbrace{\frac{1}{V} \int_{\mathcal{A}_{\gamma\kappa}} \mathbf{n}_{\gamma\kappa} \cdot \mathcal{D}_{A\gamma} \nabla c_{A\gamma} dA}_{\text{Flux de inter-región}} + \underbrace{\nabla \cdot \left[\frac{\mathcal{D}_{A\kappa}}{V} \int_{\mathcal{A}_{\gamma\kappa}} \mathbf{n}_{\kappa\gamma} (s_{\kappa} (\widehat{c}_{\kappa} - \widehat{c}_{\gamma})) dA \right]}_{\text{Contribución macroscópica}} - \underbrace{\varepsilon_{\kappa} \varepsilon_{\beta\sigma} \frac{\partial \widehat{c}_{\kappa}}{\partial t}}_{\text{Acumulación macroscópica}} \\ &\underbrace{\nabla \cdot \left[\varepsilon_{\kappa} \mathcal{D}_{A\kappa} \left(\nabla \widehat{c}_{\kappa} + \frac{1}{V_{\kappa}} \int_{\mathcal{A}_{\gamma\kappa}} \mathbf{n}_{\kappa\gamma} (\mathbf{b}_{\kappa\gamma} \cdot \nabla \widehat{c}_{\gamma} + \mathbf{b}_{\kappa\kappa} \cdot \nabla \widehat{c}_{\kappa}) dA \right) \right]}_{\text{Dispersión macroscópica}} + \underbrace{R_{\beta\sigma} \varepsilon_{\kappa} \widehat{c}_{\kappa}}_{\text{Reacción macroscópica}} \end{aligned} \quad (6.70)$$

De manera análoga, para la región- γ , se propone un *tensor de difusividad efectiva* de la siguiente manera

$$\mathbf{D}_{\text{eff}\gamma} = \varepsilon_{\gamma} \mathcal{D}_{A\gamma} \left(\mathbf{I} + \frac{1}{V_{\gamma}} \int_{\mathcal{A}_{\gamma\kappa}} \mathbf{n}_{\gamma\kappa} (\mathbf{b}_{\gamma\gamma} + K_{\text{eq}}^{\gamma\kappa} \mathbf{b}_{\gamma\kappa}) dA \right) \quad (6.71)$$

y la dispersión como un *tensor de dispersión hidrodinámica* como se describe a continuación

$$\mathbf{D}_{\gamma} = \langle \widetilde{\mathbf{v}}_{\gamma} (\mathbf{b}_{\gamma\gamma} + K_{\text{eq}}^{\gamma\kappa} \mathbf{b}_{\gamma\kappa}) \rangle \quad (6.72)$$

con las sustituciones de las ecuaciones (6.71) y (6.72), se tiene para la región- γ la siguiente ecuación

$$\underbrace{\varepsilon_{\gamma} \frac{\partial \{C_A\}_{\kappa\gamma}}{\partial t}}_{\text{Acumulación}} + \underbrace{\varepsilon_{\gamma} \langle \mathbf{v}_{\gamma} \rangle^{\gamma} \cdot \nabla \{C_A\}_{\kappa\gamma}}_{\text{Convección}} = \underbrace{\nabla \cdot (\mathbf{D}_{\text{eff}\gamma} \cdot \nabla \{C_A\}_{\kappa\gamma})}_{\text{Difusión}} - \underbrace{\nabla \cdot (\mathbf{D}_{\gamma} \cdot \nabla \{C_A\}_{\kappa\gamma})}_{\text{Dispersión}} \dots$$

$$\begin{aligned}
 & \cdots + \underbrace{\frac{1}{V} \int_{\mathcal{A}_{\gamma\kappa}} \mathbf{n}_{\gamma\kappa} \cdot \mathcal{D}_{A\gamma} \nabla c_{A\gamma} dA}_{\text{Flux de inter-región}} + \nabla \cdot \left[\underbrace{\frac{\mathcal{D}_{A\gamma}}{V} \int_{\mathcal{A}_{\gamma\kappa}} \mathbf{n}_{\gamma\kappa} (s_\gamma (\hat{c}_\kappa - \hat{c}_\gamma)) dA}_{\text{Contribución macroscópica}} \right] - \underbrace{\varepsilon_\gamma \frac{\partial \hat{c}_\gamma}{\partial t}}_{\text{Acumulación macroscópica}} \\
 & + \nabla \cdot \left[\underbrace{\varepsilon_\gamma \mathcal{D}_{A\gamma} \left(\nabla \hat{c}_\gamma + \frac{1}{V_\gamma} \int_{\mathcal{A}_{\gamma\kappa}} \mathbf{n}_{\gamma\kappa} (\mathbf{b}_{\gamma\gamma} \cdot \nabla \hat{c}_\gamma + \mathbf{b}_{\gamma\kappa} \cdot \nabla \hat{c}_\kappa) dA \right)}_{\text{Difusión macroscópica}} \right] - \underbrace{\varepsilon_\gamma \langle \mathbf{v}_\gamma \rangle^\gamma \cdot \nabla \hat{c}_\gamma}_{\text{Convección macroscópica}} \\
 & - \nabla \cdot \underbrace{\langle \tilde{\mathbf{v}}_\gamma (\mathbf{b}_{\gamma\gamma} \cdot \nabla \hat{c}_\gamma + \mathbf{b}_{\gamma\kappa} \cdot \nabla \hat{c}_\kappa + s_\gamma (\hat{c}_\kappa - \hat{c}_\gamma)) \rangle}_{\text{Dispersión macroscópica}} \quad (6.73)
 \end{aligned}$$

Para obtener un modelo de una sola ecuación, se suman las ecuaciones (6.70) y (6.73), dando como resultado la siguiente expresión

$$\begin{aligned}
 & \underbrace{(K_{\text{eq}}^{\gamma\kappa} \varepsilon_\kappa \varepsilon_{\beta\sigma} + \varepsilon_\gamma) \frac{\partial \{C_A\}_{\kappa\gamma}}{\partial t}}_{\text{Acumulación}} + \underbrace{\varepsilon_\gamma \langle \mathbf{v}_\gamma \rangle^\gamma \cdot \nabla \{C_A\}_{\kappa\gamma}}_{\text{Convección}} = \underbrace{\nabla \cdot (\mathbf{D}_{\text{eff}\kappa} \cdot \nabla \{C_A\}_{\kappa\gamma})}_{\text{Difusión}} + \underbrace{K_{\text{eq}}^{\gamma\kappa} R_{\beta\sigma} \varepsilon_\kappa \{C_A\}_{\kappa\gamma}}_{\text{Reacción}} \\
 & + \underbrace{\nabla \cdot (\mathbf{D}_{\text{eff}\gamma} \cdot \nabla \{C_A\}_{\kappa\gamma})}_{\text{Difusión}} - \underbrace{\nabla \cdot (\mathbf{D}_\gamma \cdot \nabla \{C_A\}_{\kappa\gamma})}_{\text{Dispersión}} \\
 & - \underbrace{\varepsilon_\kappa \varepsilon_{\beta\sigma} \frac{\partial \hat{c}_\kappa}{\partial t}}_{\text{Acumulación macroscópica}} + \nabla \cdot \left[\underbrace{\varepsilon_\kappa \mathcal{D}_{A\kappa} \left(\nabla \hat{c}_\kappa + \frac{1}{V_\kappa} \int_{\mathcal{A}_{\gamma\kappa}} \mathbf{n}_{\kappa\gamma} (\mathbf{b}_{\kappa\gamma} \cdot \nabla \hat{c}_\gamma + \mathbf{b}_{\kappa\kappa} \cdot \nabla \hat{c}_\kappa) dA \right)}_{\text{Dispersión macroscópica región-}\kappa} \right] \\
 & - \underbrace{\varepsilon_\gamma \frac{\partial \hat{c}_\gamma}{\partial t}}_{\text{Acumulación macroscópica}} - \underbrace{\varepsilon_\gamma \langle \mathbf{v}_\gamma \rangle^\gamma \cdot \nabla \hat{c}_\gamma}_{\text{Convección macroscópica}} + \nabla \cdot \left[\underbrace{\varepsilon_\gamma \mathcal{D}_{A\gamma} \left(\nabla \hat{c}_\gamma + \frac{1}{V_\gamma} \int_{\mathcal{A}_{\gamma\kappa}} \mathbf{n}_{\gamma\kappa} (\mathbf{b}_{\gamma\gamma} \cdot \nabla \hat{c}_\gamma + \mathbf{b}_{\gamma\kappa} \cdot \nabla \hat{c}_\kappa) dA \right)}_{\text{Difusión macroscópica región-}\gamma} \right] \\
 & - \nabla \cdot \underbrace{\langle \tilde{\mathbf{v}}_\gamma (\mathbf{b}_{\gamma\gamma} \cdot \nabla \hat{c}_\gamma + \mathbf{b}_{\gamma\kappa} \cdot \nabla \hat{c}_\kappa + s_\gamma (\hat{c}_\kappa - \hat{c}_\gamma)) \rangle}_{\text{Dispersión macroscópica}} + \underbrace{R_{\beta\sigma} \varepsilon_\kappa \hat{c}_\kappa}_{\text{Reacción macroscópica}} \\
 & + \nabla \cdot \left[\underbrace{\frac{\mathcal{D}_{A\kappa}}{V} \int_{\mathcal{A}_{\gamma\kappa}} \mathbf{n}_{\kappa\gamma} (s_\kappa (\hat{c}_\kappa - \hat{c}_\gamma)) dA + \frac{\mathcal{D}_{A\gamma}}{V} \int_{\mathcal{A}_{\gamma\kappa}} \mathbf{n}_{\gamma\kappa} (s_\gamma (\hat{c}_\kappa - \hat{c}_\gamma)) dA}_{\text{Contribución macroscópica}} \right] \quad (6.74)
 \end{aligned}$$

Para simplificar esta ecuación, se utiliza la suposición del *equilibrio local másico*. Dicha suposición, requiere encontrar las condiciones bajo las cuales las desviaciones macroscópicas son despreciables lo cual se muestra a detalle en el Apéndice C.3. En otras palabras, se buscan satisfacer las proposiciones de las ecuaciones (6.66) y (6.67) para simplificar la ecuación (6.74)

por medio de análisis de órdenes de magnitud y restricciones de escala siguientes (ver Apéndice C.4)

$$\widehat{c}_{A\kappa} - \widehat{c}_{A\gamma} = \mathbf{O} \left(\langle c_{A\kappa} \rangle^\kappa - K_{\text{eq}}^{\gamma\kappa} \langle c_{A\gamma} \rangle^\gamma \right) \quad (6.75)$$

y esta restricción a su vez está relacionada por la expresión

$$\frac{\{C_A\}_{\kappa\gamma}}{(\langle c_{A\kappa} \rangle^\kappa - K_{\text{eq}}^{\gamma\kappa} \langle c_{A\gamma} \rangle^\gamma)} = \mathbf{O} \left(\frac{\ell_{\kappa\gamma}}{L_2} \right)^2 \quad (6.76)$$

se observa que al cumplirse que $\ell_\kappa \ll r_{2,0} \ll L_2$, se puede despreciar las contribuciones de las desviaciones macroscópicas en la ecuación (6.74), dando lugar a la siguiente expresión

$$\begin{aligned} \underbrace{(K_{\text{eq}}^{\gamma\kappa} \varepsilon_\kappa \varepsilon_{\beta\sigma} + \varepsilon_\gamma)}_{\text{Acumulación}} \frac{\partial \{C_A\}_{\kappa\gamma}}{\partial t} + \underbrace{\varepsilon_\gamma \langle \mathbf{v}_\gamma \rangle^\gamma \cdot \nabla \{C_A\}_{\kappa\gamma}}_{\text{Convección}} &= \underbrace{\nabla \cdot (\mathbf{D}_{\text{eff}\kappa} \cdot \nabla \{C_A\}_{\kappa\gamma})}_{\text{Difusión}} + \underbrace{K_{\text{eq}}^{\gamma\kappa} R_{\beta\sigma} \varepsilon_\kappa \{C_A\}_{\kappa\gamma}}_{\text{Reacción}} \\ &+ \underbrace{\nabla \cdot (\mathbf{D}_{\text{eff}\gamma} \cdot \nabla \{C_A\}_{\kappa\gamma})}_{\text{Difusión}} - \underbrace{\nabla \cdot (\mathbf{D}_\gamma \cdot \nabla \{C_A\}_{\kappa\gamma})}_{\text{Dispersión}} \end{aligned} \quad (6.77)$$

Para simplificar la ecuación (6.77) se definirá un *tensor de dispersión total* que contendrá las contribuciones de las difusiones en κ y γ y la dispersión de la región γ en el siguiente coeficiente

$$\mathbf{D}_{\gamma\kappa}^* = \mathbf{D}_{\text{eff}\kappa} + \mathbf{D}_{\text{eff}\gamma} - \mathbf{D}_\gamma \quad (6.78)$$

Por lo que la ecuación (6.77) queda como sigue

$$\begin{aligned} \underbrace{(K_{\text{eq}}^{\gamma\kappa} \varepsilon_\kappa \varepsilon_{\beta\sigma} + \varepsilon_\gamma)}_{\text{Acumulación}} \frac{\partial \{C_A\}_{\kappa\gamma}}{\partial t} + \underbrace{\varepsilon_\gamma \langle \mathbf{v}_\gamma \rangle^\gamma \cdot \nabla \{C_A\}_{\kappa\gamma}}_{\text{Convección}} &= \underbrace{\nabla \cdot (\mathbf{D}_{\gamma\kappa}^* \cdot \nabla \{C_A\}_{\kappa\gamma})}_{\text{Dispersión total}} + \underbrace{K_{\text{eq}}^{\gamma\kappa} R_{\beta\sigma} \varepsilon_\kappa \{C_A\}_{\kappa\gamma}}_{\text{Reacción}} \end{aligned} \quad (6.79)$$

Suponiendo que el medio poroso es homogéneo, la ecuación (6.79) puede expresarse como sigue

$$\begin{aligned} \underbrace{(K_{\text{eq}}^{\gamma\kappa} \varepsilon_\kappa \varepsilon_{\beta\sigma} + \varepsilon_\gamma)}_{\text{Acumulación}} \frac{\partial \{C_A\}_{\kappa\gamma}}{\partial t} + \underbrace{\varepsilon_\gamma \langle \mathbf{v}_\gamma \rangle^\gamma \cdot \nabla \{C_A\}_{\kappa\gamma}}_{\text{Convección}} &= \underbrace{\mathbf{D}_{\gamma\kappa}^* : \nabla \nabla \{C_A\}_{\kappa\gamma}}_{\text{Dispersión total}} + \underbrace{K_{\text{eq}}^{\gamma\kappa} R_{\beta\sigma} \varepsilon_\kappa \{C_A\}_{\kappa\gamma}}_{\text{Reacción}} \end{aligned} \quad (6.80)$$

6.4. Solución del problema de cerradura

Para desarrollar el problema de cerradura es necesario tomar en cuenta las variables de cerradura de las ecuaciones (6.58) y (6.59), donde se aplicará la suposición de *equilibrio local*

másico de la ecuación (6.63). Bajo estas condiciones, la solución del problema de cerradura se reduce a

$$\tilde{c}_{A\kappa} = \mathbf{b}_\kappa \cdot \nabla \{C_A\}_{\kappa\gamma} \quad (6.81)$$

$$\tilde{c}_{A\gamma} = \mathbf{b}_\gamma \cdot \nabla \{C_A\}_{\kappa\gamma} \quad (6.82)$$

Se plantea la sustitución de las variables de cerradura de equilibrio en la dispersión total del modelo cerrado de equilibrio de la ecuación (6.80). Cabe recordar que el tensor de dispersión total $\mathbf{D}_{\kappa\gamma}^*$ es la suma de las difusividades efectivas de las regiones κ y γ así como la dispersión en la región γ , como se describe en la ecuación (6.78). Al realizar las sustituciones, la dispersión total queda expresada como sigue

$$\begin{aligned} \mathbf{D}_{\kappa\gamma}^* (K_{\text{eq}}^{\gamma\kappa} \varepsilon_\kappa \varepsilon_{\beta\sigma} + \varepsilon_\gamma) &= (K_{\text{eq}}^{\gamma\kappa} \varepsilon_\kappa \mathcal{D}_{A\kappa} + \varepsilon_\gamma \mathcal{D}_{A\gamma}) \mathbf{I} + \frac{K_{\text{eq}}^{\gamma\kappa} \varepsilon_\kappa \mathcal{D}_{A\kappa}}{V_\kappa} \int_{\mathcal{A}_{\gamma\kappa}} \mathbf{n}_{\kappa\gamma} \mathbf{b}_\kappa dA \\ &+ \frac{\varepsilon_\gamma \mathcal{D}_{A\gamma}}{V_\gamma} \int_{\mathcal{A}_{\gamma\kappa}} \mathbf{n}_{\gamma\kappa} \mathbf{b}_\gamma dA - \langle \tilde{\mathbf{v}}_\gamma \mathbf{b}_\gamma \rangle \end{aligned} \quad (6.83)$$

al dividir la ecuación (6.83) por $\mathcal{D}_{A\gamma}$, se obtiene la siguiente expresión

$$\begin{aligned} \frac{\mathbf{D}_{\kappa\gamma}^*}{\mathcal{D}_{A\gamma}} (K_{\text{eq}}^{\gamma\kappa} \varepsilon_\kappa \varepsilon_{\beta\sigma} + \varepsilon_\gamma) &= \left(\frac{K_{\text{eq}}^{\gamma\kappa} \varepsilon_\kappa \mathcal{D}_{A\kappa}}{\mathcal{D}_{A\gamma}} + \varepsilon_\gamma \right) \mathbf{I} + \frac{K_{\text{eq}}^{\gamma\kappa} \varepsilon_\kappa \mathcal{D}_{A\kappa}}{\mathcal{D}_{A\gamma} V_\kappa} \int_{\mathcal{A}_{\gamma\kappa}} \mathbf{n}_{\kappa\gamma} \mathbf{b}_\kappa dA \\ &+ \frac{\varepsilon_\gamma}{V_\gamma} \int_{\mathcal{A}_{\gamma\kappa}} \mathbf{n}_{\gamma\kappa} \mathbf{b}_\gamma dA - \frac{\langle \tilde{\mathbf{v}}_\gamma \mathbf{b}_\gamma \rangle}{\mathcal{D}_{A\gamma}} \end{aligned} \quad (6.84)$$

para simplificar la expresión (6.84), se plantea la siguiente sustitución

$$\chi = \frac{K_{\text{eq}}^{\gamma\kappa} \mathcal{D}_{A\kappa}}{\mathcal{D}_{A\gamma}} \quad (6.85)$$

permitiendo expresar a la difusividad efectiva total D_{eff} en la ecuación obtenida como sigue

$$\mathbf{D}^* = \frac{\mathbf{D}_{\kappa\gamma}^*}{\mathcal{D}_{A\gamma}} (K_{\text{eq}}^{\gamma\kappa} \varepsilon_\kappa \varepsilon_{\beta\sigma} + \varepsilon_\gamma) = (\varepsilon_\kappa \chi + \varepsilon_\gamma) \mathbf{I} + \frac{\chi}{V} \int_{\mathcal{A}_{\gamma\kappa}} \mathbf{n}_{\kappa\gamma} \mathbf{b}_\kappa dA + \frac{1}{V} \int_{\mathcal{A}_{\gamma\kappa}} \mathbf{n}_{\gamma\kappa} \mathbf{b}_\gamma dA - \frac{\langle \tilde{\mathbf{v}}_\gamma \mathbf{b}_\gamma \rangle}{\mathcal{D}_{A\gamma}} \quad (6.86)$$

Para plantear adecuadamente el problema de cerradura, se debe definir el problema de las desviaciones de las ecuaciones (6.49) y (6.54) bajo las condiciones de equilibrio y las condiciones de frontera de las ecuaciones (6.55) y (6.56). Al aplicar la suposición de *equilibrio local másico* de

la ecuación (6.63) y al sustituir las variables de cerradura de equilibrio de las ecuaciones (6.81) y (6.82), se obtiene el planteamiento del problema de cerradura de las ecuaciones diferenciales de las regiones κ y γ

$$0 = \nabla \cdot (\mathcal{D}_{A\kappa} \nabla \mathbf{b}_\kappa) - \frac{1}{V_\kappa} \int_{\mathcal{A}_{\gamma\kappa}} \mathbf{n}_{\kappa\gamma} \cdot \mathcal{D}_{A\kappa} \nabla \mathbf{b}_\kappa dA + R_{\beta\sigma} \mathbf{b}_\kappa \quad \text{en } V_\kappa \quad (6.87)$$

$$\mathbf{n}_{\gamma\kappa} \cdot \nabla \mathbf{b}_\gamma = \frac{K_{\text{eq}}^{\gamma\kappa} \mathcal{D}_{A\kappa}}{\mathcal{D}_{A\gamma}} \mathbf{n}_{\gamma\kappa} \cdot \nabla \frac{\mathbf{b}_\kappa}{K_{\text{eq}}^{\gamma\kappa}} + \left(\frac{K_{\text{eq}}^{\gamma\kappa} \mathcal{D}_{A\kappa}}{\mathcal{D}_{A\gamma}} - 1 \right) \mathbf{n}_{\gamma\kappa} \quad \text{en } \mathcal{A}_{\kappa\gamma} \quad (6.88)$$

$$\frac{\mathbf{b}_\kappa}{K_{\text{eq}}^{\gamma\kappa}} - \mathbf{b}_\gamma = -\frac{\mathcal{D}_{A\kappa}}{k_{\gamma\kappa}} \mathbf{n}_{\kappa\gamma} \cdot \nabla \frac{\mathbf{b}_\kappa}{K_{\text{eq}}^{\gamma\kappa}} - \frac{\mathcal{D}_{A\kappa}}{k_{\gamma\kappa}} \mathbf{n}_{\kappa\gamma} \quad \text{en } \mathcal{A}_{\kappa\gamma} \quad (6.89)$$

$$0 = \nabla \cdot (\mathcal{D}_{A\gamma} \nabla \mathbf{b}_\gamma) - \frac{1}{V_\gamma} \int_{\mathcal{A}_{\gamma\kappa}} \mathbf{n}_{\gamma\kappa} \cdot \mathcal{D}_{A\gamma} \nabla \mathbf{b}_\gamma dA - \mathbf{v}_\gamma \cdot \nabla \mathbf{b}_\gamma - \tilde{\mathbf{v}}_\gamma \quad \text{en } V_\gamma \quad (6.90)$$

para simplificar las expresiones obtenidas, se plantean las siguientes sustituciones. La primera es una simplificación de la variable de cerradura \mathbf{b}_κ propuesta en (6.81) y la segunda relaciona la difusividad de la región- κ con la constante $k_{\gamma\kappa}$ como sigue

$$\mathbf{b}'_\kappa = \frac{\mathbf{b}_\kappa}{K_{\text{eq}}^{\gamma\kappa}} \quad \alpha'_\kappa = \frac{\mathcal{D}_{A\kappa}}{k_{\gamma\kappa} \ell_\gamma} \quad (6.91)$$

al utilizar las sustituciones anteriores, las expresiones (6.87)-(6.90), se pueden escribir como sigue

$$0 = \nabla \cdot (\mathcal{D}_{A\kappa} \nabla \mathbf{b}_\kappa) - \frac{1}{V_\kappa} \int_{\mathcal{A}_{\gamma\kappa}} \mathbf{n}_{\kappa\gamma} \cdot \mathcal{D}_{A\kappa} \nabla \mathbf{b}_\kappa dA + R_{\beta\sigma} \mathbf{b}_\kappa \quad \text{en } V_\kappa \quad (6.92)$$

$$\mathbf{n}_{\gamma\kappa} \cdot \nabla \mathbf{b}_\gamma = \chi \mathbf{n}_{\gamma\kappa} \cdot \nabla \mathbf{b}'_\kappa + (\chi - 1) \mathbf{n}_{\gamma\kappa} \quad \text{en } \mathcal{A}_{\kappa\gamma} \quad (6.93)$$

$$\mathbf{b}'_\kappa - \mathbf{b}_\gamma = -\alpha'_\kappa \mathbf{n}_{\kappa\gamma} \cdot \nabla \mathbf{b}'_\kappa - \alpha'_\kappa \mathbf{n}_{\kappa\gamma} \quad \text{en } \mathcal{A}_{\kappa\gamma} \quad (6.94)$$

$$0 = \nabla \cdot (\mathcal{D}_{A\gamma} \nabla \mathbf{b}_\gamma) - \frac{1}{V_\gamma} \int_{\mathcal{A}_{\gamma\kappa}} \mathbf{n}_{\gamma\kappa} \cdot \mathcal{D}_{A\gamma} \nabla \mathbf{b}_\gamma dA - \mathbf{v}_\gamma \cdot \nabla \mathbf{b}_\gamma - \tilde{\mathbf{v}}_\gamma \quad \text{en } V_\gamma \quad (6.95)$$

Para simplificar el problema de cerradura, se puede realizar un análisis de órdenes de magnitud para los diferentes términos en las ecuaciones (6.92) y (6.95). Primero se analizará los órdenes de magnitud de la ecuación (6.92), donde se tiene lo siguiente

$$\nabla \cdot (\mathcal{D}_{A\kappa} \nabla \mathbf{b}_\kappa) = \mathbf{O} \left(\frac{\mathcal{D}_{A\kappa} b_\kappa}{L_2^2} \right) \quad R_{\beta\sigma} \mathbf{b}_\kappa = \mathbf{O} (R_{\beta\sigma} b_\kappa) \quad (6.96)$$

Al comparar ambos órdenes de magnitud, se observa la siguiente relación

$$\mathbf{O}\left(\frac{\mathcal{D}_{A\kappa}}{L_2^2}\right) = \mathbf{O}(R_{\beta\sigma}) \quad (6.97)$$

del mismo modo que en el primer escalamiento, se busca llegar a una definición del *módulo de Thiele* (Φ_2^2), el cual relaciona de manera adimensional, las contribuciones de la reacción química y de la difusión (Fogler, 2001). Para obtener este número adimensional, se multiplican ambos lados de la ecuación (6.97) por $\left(\frac{\ell_\kappa^2}{\mathcal{D}_{A\kappa}}\right)$, con ello se obtiene la siguiente relación

$$\mathbf{O}\left(\frac{\ell_\kappa^2}{L_2^2}\right) = \mathbf{O}\left(\frac{\ell_\kappa^2 R_{\beta\sigma}}{\mathcal{D}_{A\kappa}}\right) = \Phi_2^2 \quad (6.98)$$

De acuerdo a la restricción de escala de la ecuación (6.20), donde se muestra que $\ell_\kappa \ll L_2$, se tiene para este caso

$$\Phi_2^2 \ll 1 \quad (6.99)$$

es decir, que el modelo de estudio para la región- κ , funciona para módulos de Thiele (Φ_2^2) menores a 1, en esta región el transporte difusivo es mucho mayor que el transporte reactivo, por lo que el proceso es controlado por la reacción. Con este análisis, el planteamiento del problema de las ecuaciones (6.87)-(6.90) toma la siguiente forma

$$\nabla^2 \mathbf{b}_\kappa = \frac{1}{V_\kappa} \int_{\mathcal{A}_{\gamma\kappa}} \mathbf{n}_{\kappa\gamma} \cdot \nabla \mathbf{b}_\kappa dA \quad \text{en } V_\kappa \quad (6.100)$$

$$\mathbf{n}_{\gamma\kappa} \cdot \nabla \mathbf{b}_\gamma = \chi \mathbf{n}_{\gamma\kappa} \cdot \nabla \mathbf{b}'_\kappa + (\chi - 1) \mathbf{n}_{\gamma\kappa} \quad \text{en } \mathcal{A}_{\kappa\gamma} \quad (6.101)$$

$$\mathbf{b}'_\kappa - \mathbf{b}_\gamma = -\alpha'_\kappa \mathbf{n}_{\kappa\gamma} \cdot \nabla \mathbf{b}'_\kappa - \alpha'_\kappa \mathbf{n}_{\kappa\gamma} \quad \text{en } \mathcal{A}_{\kappa\gamma} \quad (6.102)$$

$$0 = \nabla \cdot (\mathcal{D}_{A\gamma} \nabla \mathbf{b}_\gamma) - \frac{1}{V_\gamma} \int_{\mathcal{A}_{\gamma\kappa}} \mathbf{n}_{\gamma\kappa} \cdot \mathcal{D}_{A\gamma} \nabla \mathbf{b}_\gamma dA - \mathbf{v}_\gamma \cdot \nabla \mathbf{b}_\gamma - \tilde{\mathbf{v}}_\gamma \quad \text{en } V_\gamma \quad (6.103)$$

Al analizar la ecuación (6.103), se propone dividirla por $\mathcal{D}_{A\gamma}$ para generar el número de Péclet (Pe), donde se aplica la descomposición espacial de la velocidad de la ecuación (6.23). Aunado a este problema, las condiciones de frontera periódicas están descritas en (6.57), las cuales al sustituir las variables de cerradura de equilibrio de las ecuaciones (6.81) y (6.82), quedan expresadas como sigue

$$\mathbf{b}_\kappa(\mathbf{r} + \boldsymbol{\ell}_i) = \mathbf{b}_\kappa(\mathbf{r}) \quad \mathbf{b}_\gamma(\mathbf{r} + \boldsymbol{\ell}_i) = \mathbf{b}_\gamma(\mathbf{r}) \quad \text{donde } i = 1, 2, 3 \quad (6.104)$$

donde ℓ_i , representa a cada uno de los tres vectores unitarios necesarios para construir un medio poroso espacialmente periódico. Con el fin de simplificar las ecuaciones diferenciales del problema de cerradura, se propone realizar un análisis en la ecuación (6.100), para determinar su paridad y aplicar el teorema de la divergencia. Para determinar la paridad de esta ecuación diferencial se tiene que probar cualquiera de los siguientes casos

$$f(x) = f(-x) \quad \text{La función es par} \quad (6.105)$$

$$f(x) = -f(-x) \quad \text{La función es impar} \quad (6.106)$$

al analizar la ecuación (6.100) se tiene lo siguiente

$$\nabla^2 \mathbf{b}_\kappa - \frac{1}{V_\kappa} \int_{\mathcal{A}_{\gamma\kappa}} \mathbf{n}_{\kappa\gamma} \cdot \nabla \mathbf{b}_\kappa dA \neq \nabla^2(-\mathbf{b}_\kappa) - \frac{1}{V_\kappa} \int_{\mathcal{A}_{\gamma\kappa}} \mathbf{n}_{\kappa\gamma} \cdot \nabla(-\mathbf{b}_\kappa) dA \quad (6.107)$$

$$\nabla^2 \mathbf{b}_\kappa - \frac{1}{V_\kappa} \int_{\mathcal{A}_{\gamma\kappa}} \mathbf{n}_{\kappa\gamma} \cdot \nabla \mathbf{b}_\kappa dA = - \left(\nabla^2(-\mathbf{b}_\kappa) + \frac{1}{V_\kappa} \int_{\mathcal{A}_{\gamma\kappa}} \mathbf{n}_{\kappa\gamma} \cdot \nabla(-\mathbf{b}_\kappa) dA \right) \quad (6.108)$$

Al observar las ecuaciones (6.107) y (6.108), se tiene que \mathbf{b}_κ , satisface la imparidad de la ecuación (6.106), por lo tanto, es una función impar. Al aplicar el teorema de la divergencia en la ecuación (6.100) se tiene que

$$\frac{1}{V_\kappa} \int_{\mathcal{A}_{\gamma\kappa}} \mathbf{n}_{\kappa\gamma} \cdot \nabla \mathbf{b}_\kappa dA = \frac{1}{V_\kappa} \int_{\mathcal{V}_\kappa} \nabla \cdot \nabla \mathbf{b}_\kappa dV - \frac{1}{V_\kappa} \int_{\mathcal{A}_{\kappa e}} \mathbf{n}_{\kappa e} \cdot \nabla \mathbf{b}_\kappa dA \quad (6.109)$$

donde $\mathcal{A}_{\kappa e}$ representa el área de las entradas y de las salidas de la región- κ contenida dentro del volumen promedio V . Utilizando las condiciones de periodicidad de la ecuación (6.104), donde las entradas y las salidas en la celda periódica son iguales, la ecuación (6.109), puede expresarse como sigue

$$\frac{1}{V_\kappa} \int_{\mathcal{A}_{\gamma\kappa}} \mathbf{n}_{\kappa\gamma} \cdot \nabla \mathbf{b}_\kappa dA = \frac{1}{V_\kappa} \int_{\mathcal{V}_\kappa} \nabla^2 \mathbf{b}_\kappa dV \quad (6.110)$$

Al realizar el análisis de simetría de la ecuación (6.110), se tiene que la integral de volumen de una función impar es igual a cero, por lo tanto, al regresar a la ecuación (6.100), se tiene que

$$\nabla^2 \mathbf{b}_\kappa = 0 \quad (6.111)$$

Al analizar la paridad de la variable \mathbf{b}_γ en la ecuación (6.103), se tiene lo siguiente

$$\begin{aligned} \nabla^2 \mathbf{b}_\gamma - \frac{1}{V_\gamma} \int_{\mathcal{A}_{\gamma\kappa}} \mathbf{n}_{\gamma\kappa} \cdot \nabla \mathbf{b}_\gamma dA - Pe \cdot \nabla \mathbf{b}_\gamma - Pe \neq \\ \nabla^2(-\mathbf{b}_\gamma) - \frac{1}{V_\gamma} \int_{\mathcal{A}_{\gamma\kappa}} \mathbf{n}_{\gamma\kappa} \cdot \nabla(-\mathbf{b}_\gamma) dA - Pe \cdot \nabla\{-\mathbf{b}_\gamma\} - Pe \end{aligned} \quad (6.112)$$

$$\begin{aligned} \nabla^2 \mathbf{b}_\gamma - \frac{1}{V_\gamma} \int_{\mathcal{A}_{\gamma\kappa}} \mathbf{n}_{\gamma\kappa} \cdot \nabla \mathbf{b}_\gamma dA - Pe \cdot \nabla \mathbf{b}_\gamma - Pe = \\ - \left(\nabla^2(-\mathbf{b}_\gamma) - \frac{1}{V_\gamma} \int_{\mathcal{A}_{\gamma\kappa}} \mathbf{n}_{\gamma\kappa} \cdot \nabla(-\mathbf{b}_\gamma) dA - Pe \cdot \nabla\{-\mathbf{b}_\gamma\} - Pe \right) \end{aligned} \quad (6.113)$$

Al observar las ecuaciones (6.112) y (6.113) se tiene que \mathbf{b}_γ satisface la imparidad de la ecuación (6.106), por lo tanto, es una función impar. Al realizar el análisis en la integral de la ecuación (6.103), como se hizo para la integral de la ecuación (6.100), se tiene lo siguiente

$$\nabla^2 \mathbf{b}_\gamma = \frac{\mathbf{v}_\gamma}{\mathcal{D}_{A\gamma}} \cdot \nabla \mathbf{b}_\gamma \frac{\tilde{\mathbf{v}}_\gamma}{\mathcal{D}_{A\gamma}} \quad (6.114)$$

Finalmente, las ecuaciones (6.100)-(6.104) quedan expresadas como sigue

$$\nabla^2 \mathbf{b}_\kappa = 0 \quad \text{en } V_\kappa \quad (6.115)$$

$$\mathbf{n}_{\gamma\kappa} \cdot \nabla \mathbf{b}_\gamma = \chi \mathbf{n}_{\gamma\kappa} \cdot \nabla \mathbf{b}'_\kappa + (\chi - 1) \mathbf{n}_{\gamma\kappa} \quad \text{en } \mathcal{A}_{\kappa\gamma} \quad (6.116)$$

$$\mathbf{b}'_\kappa - \mathbf{b}_\gamma = -\alpha'_\kappa \mathbf{n}_{\kappa\gamma} \cdot \nabla \mathbf{b}'_\kappa - \alpha'_\kappa \mathbf{n}_{\kappa\gamma} \quad \text{en } \mathcal{A}_{\kappa\gamma} \quad (6.117)$$

$$\nabla^2 \mathbf{b}_\gamma = Pe \cdot \nabla \mathbf{b}_\gamma + Pe \quad \text{en } V_\gamma \quad (6.118)$$

$$\mathbf{b}_\kappa(\mathbf{r} + \boldsymbol{\ell}_i) = \mathbf{b}_\kappa(\mathbf{r}) \quad \mathbf{b}_\gamma(\mathbf{r} + \boldsymbol{\ell}_i) = \mathbf{b}_\gamma(\mathbf{r}) \quad (6.119)$$

Además, los campos de las variables de cerradura deben satisfacer las siguientes restricciones

$$\langle \mathbf{b}_\kappa \rangle^\kappa = 0 \quad \langle \mathbf{b}_\gamma \rangle^\gamma = 0 \quad (6.120)$$

Cuando se resuelve el problema de las desviaciones de las ecuaciones (6.115)-(6.120), se obtiene el perfil de la relación de la dispersión de cada región como se muestra en la siguiente sección.

6.5. Resultados

Para resolver el problema de cerradura, es necesario tomar en cuenta que el análisis se encuentra en una parte del medio que no depende de las entradas ni de las salidas del

sistema macroscópico. Con la definición del tensor de dispersión total \mathbf{D}^* , en la ecuación (6.86) y el planteamiento del problema de las desviaciones en las ecuaciones (6.115)-(6.120), se puede plantear la solución del problema en un medio poroso espacialmente periódico. De acuerdo a la Figura 6.1 y siguiendo el planteamiento anterior, se puede representar al bagazo de caña dentro del reactor, como un medio espacialmente periódico y obtener una muestra representativa de este medio, descrita como una celda periódica así como se muestra en la la Figura 6.2. La utilización de un modelo espacialmente periódico se emplea para simplificar

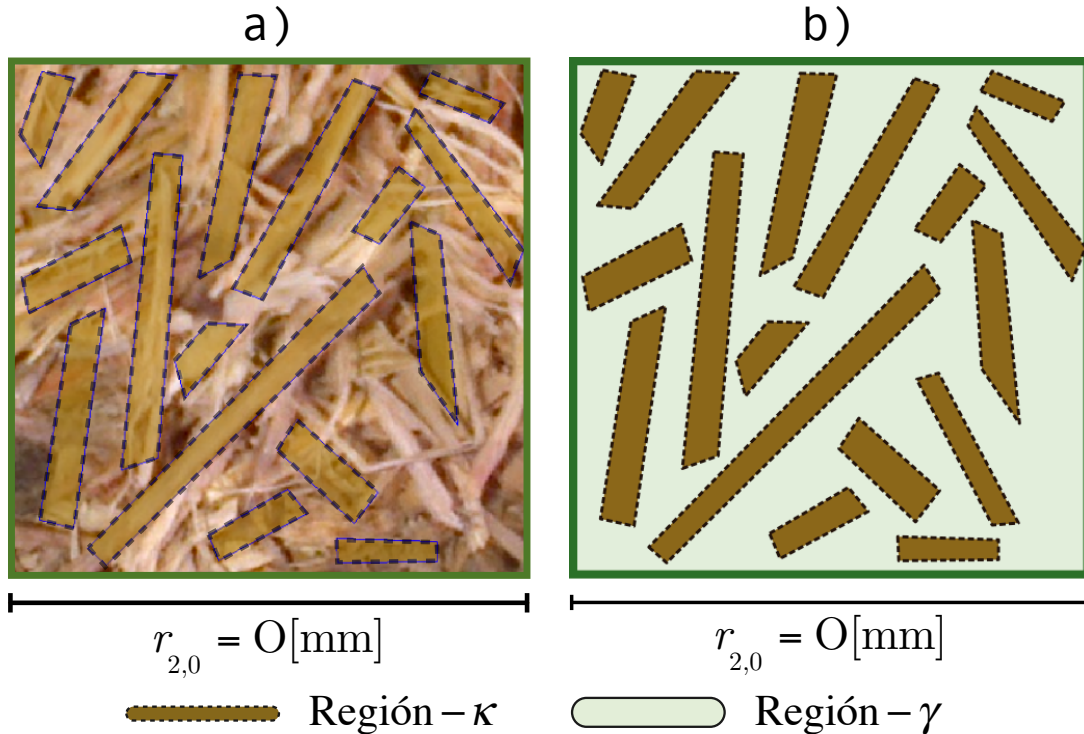


Figura 6.2. Representación del bagazo de caña como un medio poroso espacialmente periódico: a) Representación periódica de la escala intermedia del sistema. b) Celda unitaria representativa.

los procedimientos computacionales que, en este caso, consta de una geometría compleja. El proceso de vectorización de la imagen se realizó en el software AutoCAD[®] 2014; a partir de esta imagen obtenida, el planteamiento del problema se ingresa al software de Comsol Multiphysics[®] 4.4 como se describe en la Figura 6.3.

Al resolver el problema, se obtiene el perfil de las desviaciones en una celda periódica representativa de la geometría real. Los grados de libertad de la simulación son: la relación de la permeabilidad respecto a la difusividad de la región- κ (α'_κ), la relación de difusividades (χ) y el número de Péclet (Pe). La porosidad del sistema (ε_γ) para este caso, se calculó en una integral de superficie, dando como resultado $\varepsilon_\gamma = 0.67097$. El software resuelve el sistema en dos módulos. En el primero, se resuelve el problema de mecánica de fluidos donde se obtiene

$$\nabla^2 \mathbf{b}_\kappa = 0$$

$$\mathbf{b}_\gamma(\mathbf{r}) \cdots \mathbf{b}_\gamma(\mathbf{r} + \ell_x)$$

$$-\mathbf{n}_{\kappa\gamma} \cdot \nabla \mathbf{b}'_\kappa = \frac{1}{\alpha'_\kappa} (\mathbf{b}'_\kappa - \mathbf{b}_\gamma) \mathbf{n}_{\kappa\gamma}$$

$$\nabla^2 \mathbf{b}_\gamma = \frac{\mathbf{v}_\gamma}{\mathcal{D}_{A\gamma}} \cdot \nabla \mathbf{b}_\gamma + \frac{\tilde{\mathbf{v}}_\gamma}{\mathcal{D}_{A\gamma}}$$

$$\mathbf{n}_{\gamma\kappa} \cdot \nabla \mathbf{b}_\gamma = \chi \mathbf{n}_{\gamma\kappa} \cdot \nabla \mathbf{b}_\gamma + (\chi - 1) \mathbf{n}_{\gamma\kappa} \cdot \mathbf{b}_\gamma(\mathbf{r} + \ell_y)$$

Figura 6.3. Planteamiento del problema en la celda unitaria de la geometría real de la escala intermedia del sistema.

la velocidad del fluido en el medio. En el segundo, se resuelve el problema de transferencia de masa con convección y esta obtiene los valores de la velocidad que resulta del primer módulo. Para evaluar el comportamiento de las componentes x y y de las variables de cerradura, se propuso hacer un barrido de los valores del número de Péclet con una relación de difusividades $\chi=1$ y una relación de permeabilidad-difusividad de $\alpha'_\kappa=10$. Los perfiles de dichas componentes se muestran en las Figuras 6.4 y 6.5, respectivamente. Se observa que, a medida que el número de Péclet (Pe) aumenta, la dispersión se favorece aumentando la concentración en el perfil de las desviaciones. Por otro lado, si el número de Péclet (Pe) disminuye, se favorece el proceso difusivo y el perfil de la concentración aumenta. Para números de Péclet, $Pe \geq 100$, los perfiles de la concentración disminuyen.

Como paso siguiente se muestran los perfiles para la componente xx y la componente yy . Para ello se propusieron distintos valores de la relación de difusividades (χ) y de la relación de la permeabilidad-difusividad (α'_κ), ambos grados de libertad se varían entre $[0.1, 1, 10$ y $100]$, respecto a un número de Péclet (Pe) que varía entre $[0.1, 1, 10, 100$ y $1000]$. De este modo, se obtuvo el perfil dispersivo de la región- γ , y el perfil difusivo de la región- κ como se muestra en los siguientes conjuntos de gráficas para la componente xx y la componente yy , respectivamente.

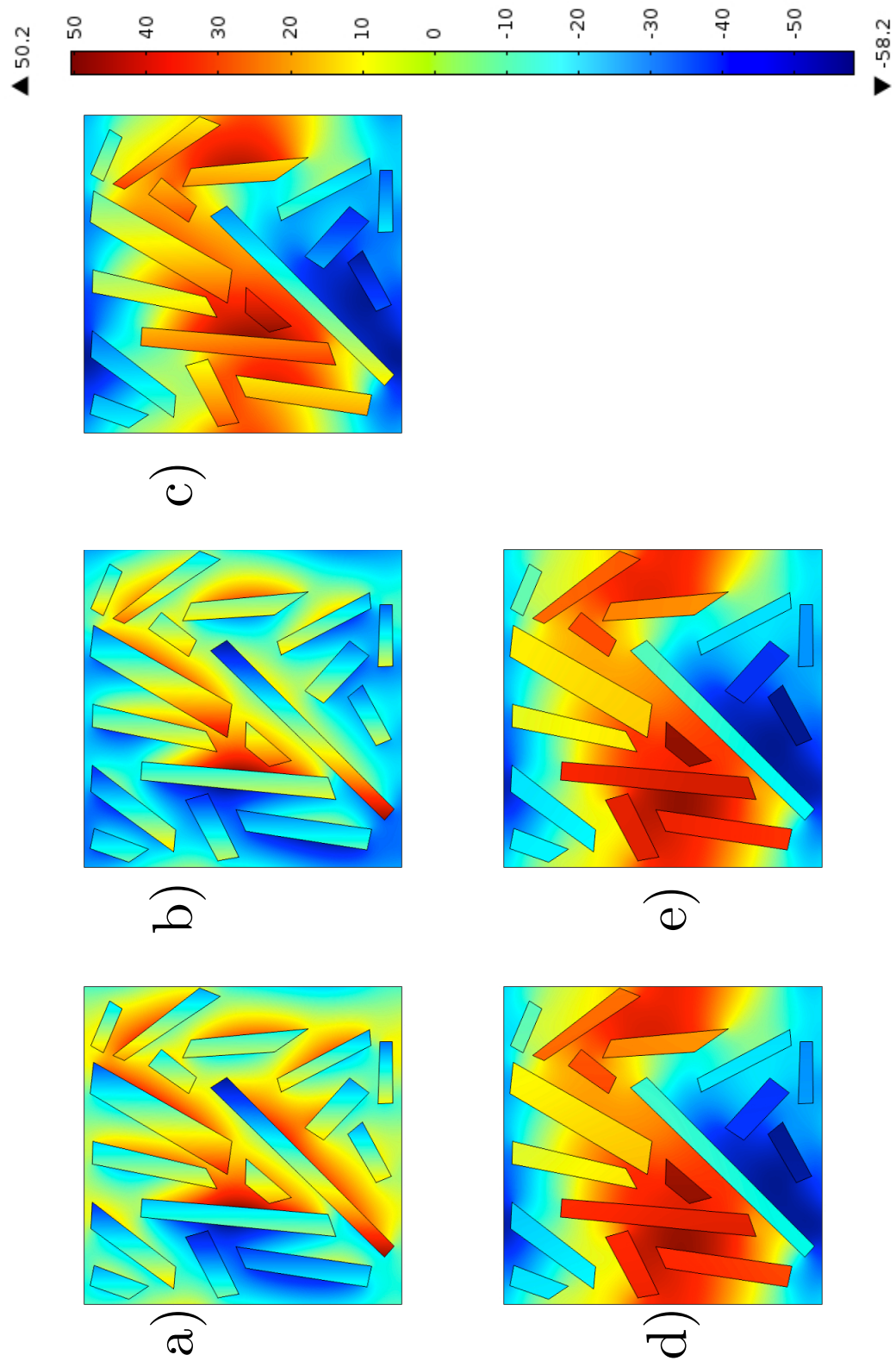


Figura 6.4. Ejemplos de los campos de la componente x de las variables de cerradura para diferentes valores del número de Péclet con $\chi=1$ y $\alpha'_\kappa=10$, para a) $Pe= 0.1$, b) $Pe= 1$, c) $Pe= 10$, d) $Pe= 100$ y e) $Pe= 1000$, respectivamente, con una porosidad real del sistema $\varepsilon_\sigma = 0.67$.

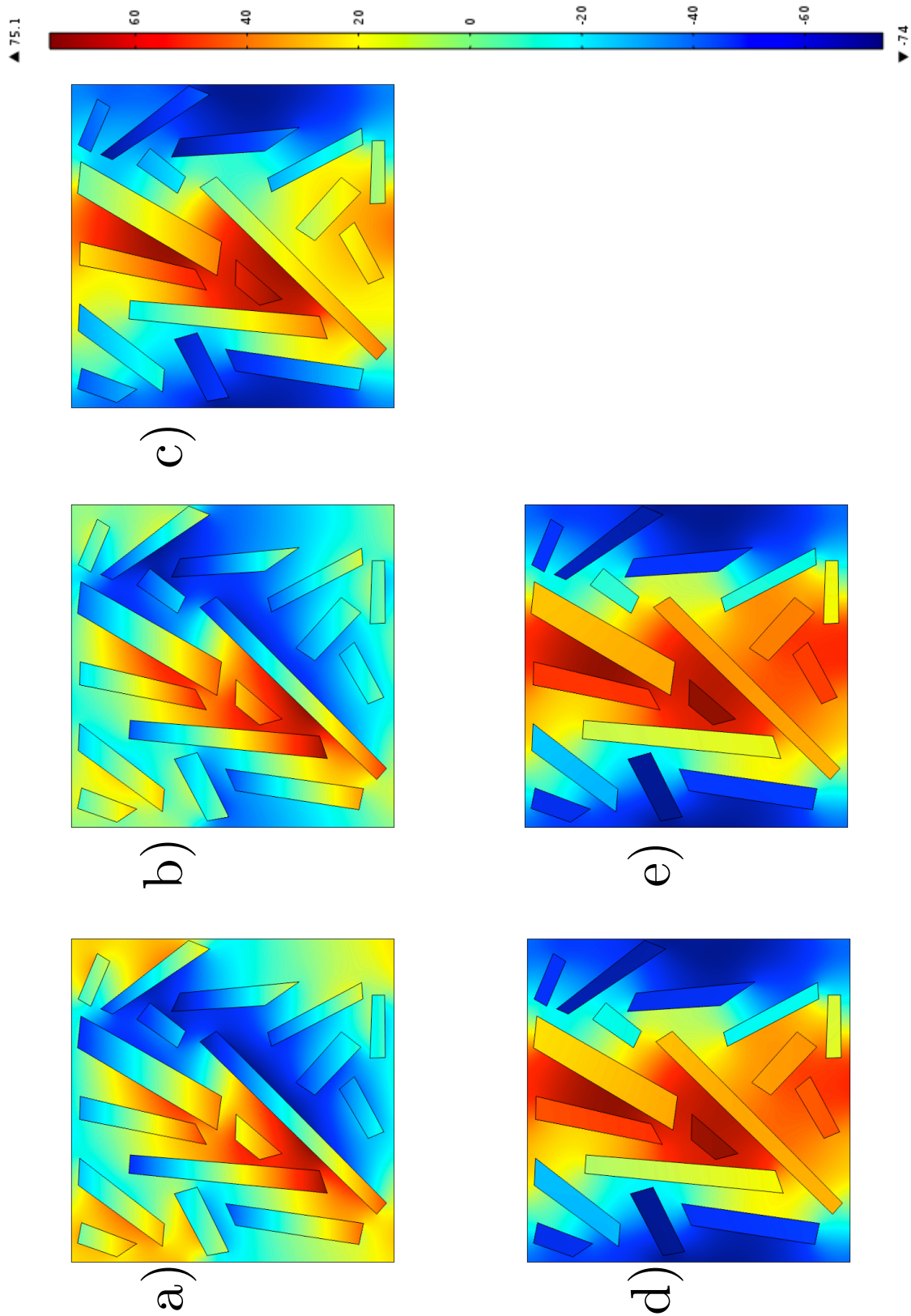


Figura 6.5. Ejemplos de los campos de la componente y de las variables de cerradura para diferentes valores del número de Péclet con $\chi=1$ y $\alpha'_\kappa=10$, para a) $Pe= 0.1$, b) $Pe= 1$, c) $Pe= 10$, d) $Pe= 100$ y e) $Pe= 1000$ respectivamente, con una porosidad real del sistema $\varepsilon_\sigma = 0.67$.

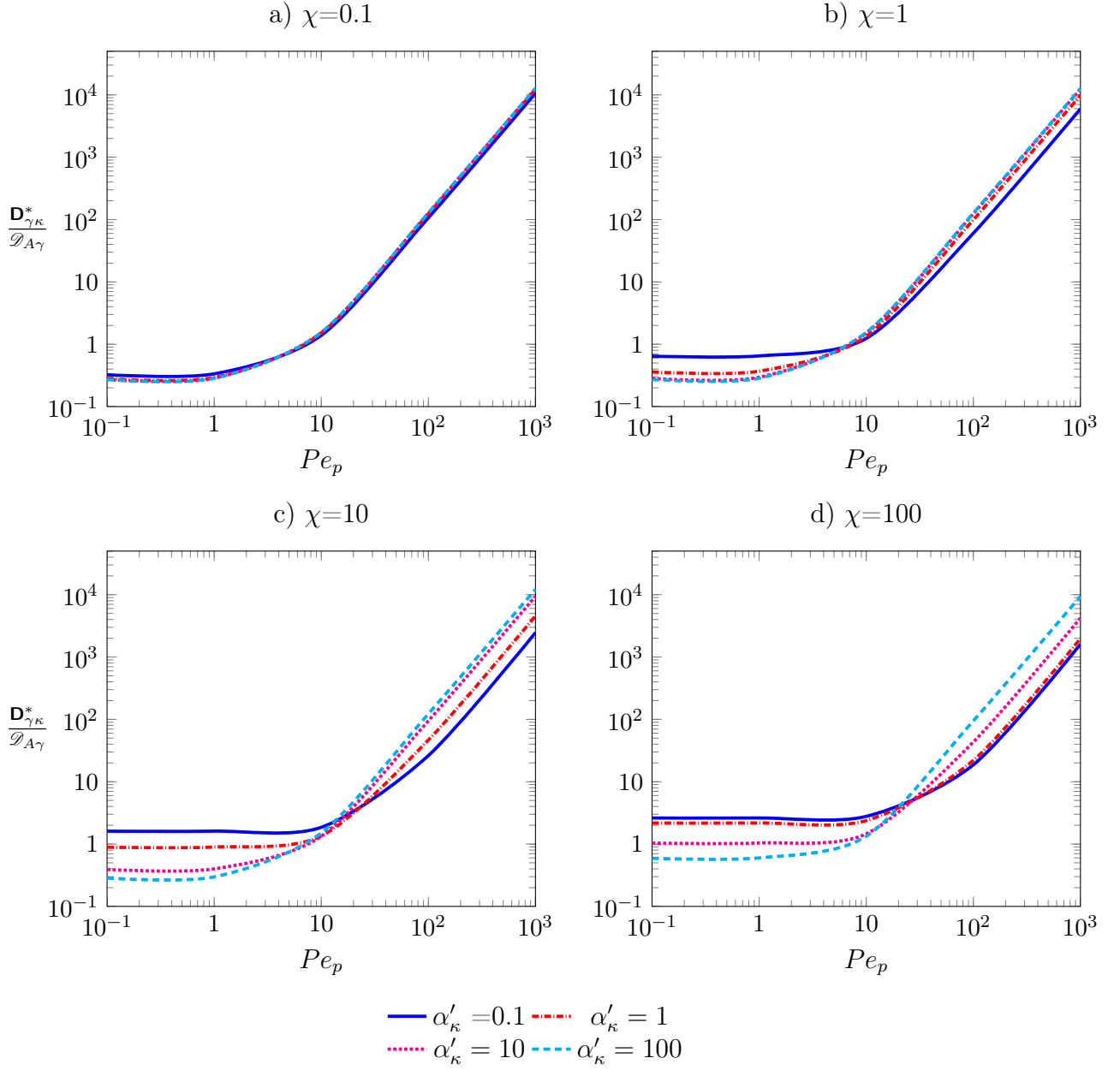


Figura 6.6. Predicciones de la componente xx del tensor de dispersión efectivo vs. el número de Péclet de partícula para diferentes relaciones de difusividades χ y diferentes relaciones de difusividad permeabilidad α'_κ , con una porosidad real del sistema $\varepsilon_\sigma = 0.67$, para la componente xx del sistema.

Donde el número de Péclet de partícula, está definido en función de número de Péclet de celda (Pe) como sigue

$$Pe_p = \frac{\|\langle \mathbf{v}_\gamma \rangle^\gamma\| d_p}{\mathcal{D}_{A\gamma}} \left(\frac{\varepsilon_\gamma}{1 - \varepsilon_\gamma} \right) = Pe \left(\frac{d_p}{\ell_\gamma} \right) \left(\frac{\varepsilon_\gamma}{1 - \varepsilon_\gamma} \right) \quad (6.121)$$

A partir de ello, se puede hacer el análisis de las gráficas y se tienen las siguientes observaciones: si aumenta la relación de difusividades χ , es decir, que la difusividad de la región- κ sea mayor

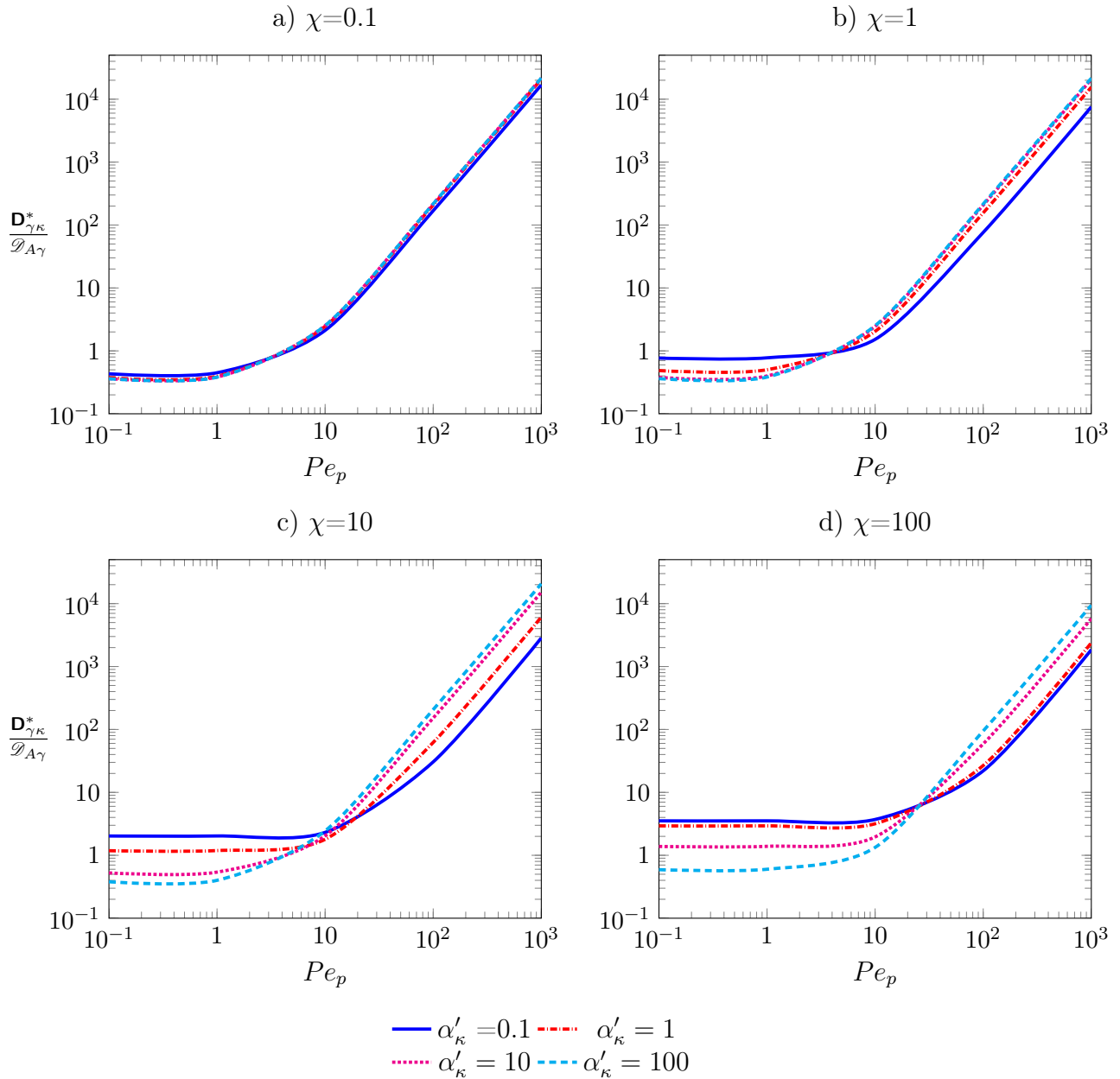


Figura 6.7. Predicciones de la componente yy del tensor de dispersión efectivo vs. el número de Péclet de partícula para diferentes relaciones de difusividades χ y diferentes relaciones de difusividad permeabilidad α'_κ , con una porosidad real del sistema $\varepsilon_\sigma = 0.67$, para la componente yy del sistema.

que la difusividad de la región- γ , para bajos números de Péclet de partícula ($Pe_p \leq 10$) el perfil de la concentración aumenta, mientras que para altos números de Péclet de partícula ($Pe_p \geq 100$) disminuye. Por otro lado, si la relación permeabilidad-difusión α'_κ disminuye, es decir, que la permeabilidad entre la región- κ y la región- γ aumente, del mismo modo para bajos números de Péclet de partícula ($Pe_p \leq 10$) el perfil de la concentración aumenta, mientras que para altos números de Péclet de partícula ($Pe_p \geq 100$) disminuye.

En este modelo lo que se busca, es que se favorezca la difusión de la especie química para

su producción, es decir, encontrar las características que permitan aumentar la difusión en la región- κ . Con las gráficas anteriores, se muestra que los comportamientos que favorecen la dispersión en la región- κ , que es donde ocurre la reacción dentro del bagazo y se busca que la especie química se produzca, son

- Números de Péclet de partícula, $Pe_p \leq 10$.
- Relación de difusividades $\chi \geq 10$
- Una relación permeabilidad-difusión $\alpha'_\kappa \leq 1$

Con los puntos anteriores, se puede proponer que experimentalmente se consideren estas opciones si se desea que el sistema favorezca la difusividad de la especie química, con ello facilitar la producción y el rendimiento del biorreactor.

6.6. Resumen del capítulo

Durante este capítulo se realizó un promediado de las ecuaciones de la escala intermedia del sistema, que contiene la información esencial de la escala microscópica del mismo (ver Figura 4.1), la cual, corresponde a las fases β y σ , que se renombró como región- κ y se analizó junto con la región- γ . Se aplicó el método del promedio volumétrico (Whitaker, 1999a) a dichas ecuaciones y con ello se obtuvieron modelos no cerrados de cada región. Siguiendo con el método, se planteó el problema de las desviaciones, para ello son necesarias las variables de cerradura, las cuales se obtuvieron por medio de las funciones de Green.

Una vez que se obtuvieron las variables de cerradura y con el problema de las desviaciones, se planteó el modelo de *equilibrio local másico*, el cual supone el uso de una *concentración de equilibrio* para describir los procesos de transferencia de masa en ambas regiones del mismo modo que en el promediado de la escala anterior. Además, se dedujeron las condiciones bajo las cuales las desviaciones macroscópicas pueden despreciarse respecto de la concentración de equilibrio. Con lo anterior se planteó la solución del problema de cerradura de equilibrio.

Finalmente, se realizó un análisis paramétrico donde se encontraron las condiciones bajo las cuales se favorece la producción de bioetanol en este biorreactor. La propuesta de diseño es:

- Utilizar números de Péclet de partícula, $Pe_p \leq 10$.
- Utilizar materiales con permeabilidad alta.
- Buscar que la relación permeabilidad-difusión $\alpha'_\kappa \leq 1$ y
- que la relación de difusividades $\chi \geq 10$.

Al obtener el modelo de la escala intermedia del sistema, se puede describir al bagazo de caña junto con la atmósfera gaseosa que lo rodea como un nuevo continuo, es decir, se tiene la ecuación diferencial que modela al biorreactor con la información esencial de la microescala. La ecuación que describe al nuevo continuo, tiene acumulación, convección, dispersión y reacción la cual se promediará en la sección transversal del biorreactor y se analizará a detalle durante el siguiente capítulo.

Capítulo 7

Análisis en la escala macroscópica

En este capítulo se busca predecir la transferencia de masa y reacción en la escala macroscópica del biorreactor, para ello, se llevará a cabo el tercer y último escalamiento basado en las características esenciales de las escalas anteriores. Se estudiará el proceso de difusión y reacción en el biorreactor tomando en cuenta el modelo de dispersión axial. El capítulo se organiza de la siguiente manera:

- Promediado de las ecuaciones.
- Planteamiento del problema de cerradura.
- Obtención del modelo de dispersión axial.
- Solución del problema macroscópico.
- Análisis de resultados y comparación con datos experimentales.

Al obtener el modelo de dispersión axial del sistema, se pretende generar una rutina en Comsol Multiphysics[®] 4.4 que prediga los coeficientes efectivos de transporte para el biorreactor. Esto puede apoyar al diseño experimental, donde se propondrá el mejor arreglo de los coeficientes para favorecer la producción de bioetanol en el sistema. El modelo de dispersión axial, se propone para describir la concentración promedio de la escala anterior, como un nuevo promedio que sólo dependa de la altura z del biorreactor.

7.1. Planteamiento del problema

Para desarrollar el modelo de dispersión axial, se partirá de la ecuación obtenida en el promedio de la escala anterior dada en la ecuación (6.80), que tiene los términos de acumulación, dispersión, convección y reacción. Para deducir el modelo de dispersión axial se promediará dicha ecuación en la sección transversal del biorreactor como se muestra en la Figura 7.1

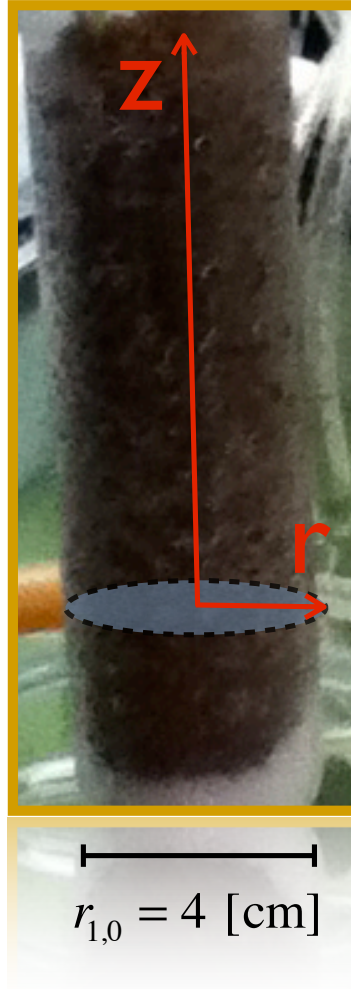


Figura 7.1. Sección transversal del biorreactor para analizar en la dirección z

La ecuación de transporte obtenida en las escalas anteriores tiene la siguiente forma

$$\underbrace{(K_{\text{eq}}^{\gamma\kappa} \varepsilon_{\kappa} \varepsilon_{\beta\sigma} + \varepsilon_{\gamma})}_{\text{Acumulación}} \frac{\partial \{C_A\}_{\kappa\gamma}}{\partial t} + \underbrace{\varepsilon_{\gamma} \langle \mathbf{v}_{\gamma} \rangle^{\gamma} \cdot \nabla}_{\text{Convección}} \{C_A\}_{\kappa\gamma} = \underbrace{\mathbf{D}_{\gamma\kappa}^* : \nabla \nabla}_{\text{Dispersión total}} \{C_A\}_{\kappa\gamma} + \underbrace{K_{\text{eq}}^{\gamma\kappa} R_{\beta\sigma} \varepsilon_{\kappa}}_{\text{Reacción}} \{C_A\}_{\kappa\gamma} \quad (7.1)$$

Se propone realizar los siguientes cambios de variable para simplificar la expresión

$$K_{\text{eq}}^{\gamma\kappa} \varepsilon_{\kappa} \varepsilon_{\beta\sigma} + \varepsilon_{\gamma} = \varepsilon \quad (7.2)$$

$$\{C_A\}_{\kappa\gamma} = C \quad (7.3)$$

$$K_{\text{eq}}^{\gamma\kappa} R_{\beta\sigma} \varepsilon_{\kappa} = K \quad (7.4)$$

Como primera aproximación, se considerará únicamente la componente z de la velocidad

$$\varepsilon_\gamma \langle \mathbf{v}_\gamma \rangle^\gamma = \varepsilon_\gamma \langle v_\gamma \rangle^\gamma \mathbf{e}_z = v_z \mathbf{e}_z \quad (7.5)$$

Recordando el comportamiento de las desviaciones mostrado en el Capítulo 6, la componente xx y la componente yy del tensor de dispersión total tienen un comportamiento similar por lo que se puede considerar al flujo como isotrópico. Con ello la dispersión total del sistema en la ecuación se puede considerar como

$$\mathbf{D}_{\gamma\kappa}^* = \mathcal{D} \mathbf{I} \quad (7.6)$$

Al suponer el flujo axisimétrico, la concentración C , no depende la componente θ del sistema en coordenadas cilíndricas, es decir

$$C = C(r, z) \quad (7.7)$$

Una vez propuesto lo anterior, suponiendo que C es independiente de la dirección angular y al realizar las sustituciones de los cambios de variable en la ecuación (7.1), queda expresada de la siguiente manera

$$\underbrace{\varepsilon \frac{\partial C}{\partial t}}_{\text{Acumulación}} + \underbrace{v_z(r) \frac{\partial C}{\partial z}}_{\text{Convección}} = \underbrace{\frac{\mathcal{D}}{r} \frac{\partial}{\partial r} \left(r \frac{\partial C}{\partial r} \right) + \mathcal{D} \frac{\partial^2 C}{\partial z^2}}_{\text{Dispersión}} + \underbrace{KC}_{\text{Reacción}} \quad (7.8)$$

Para reducir la dimensión espacial del modelo se define un operador de promediado como sigue

$$\langle C \rangle = \frac{\int_{\theta=0}^{\theta=2\pi} \int_{r=0}^{r=R} C r dr d\theta}{\int_{\theta=0}^{\theta=2\pi} \int_{r=0}^{r=R} r dr d\theta} = \frac{\int_{\theta=0}^{\theta=2\pi} d\theta \int_{r=0}^{r=R} C r dr}{\pi R^2} \quad (7.9)$$

Al aplicar este operador de promediado a la ecuación (7.8) queda expresada como sigue

$$\varepsilon \frac{\partial \langle C \rangle}{\partial t} + \left\langle v_z \frac{\partial C}{\partial z} \right\rangle = \frac{\mathcal{D}}{\pi r^2} \int_{\theta=0}^{\theta=2\pi} r \frac{\partial C}{\partial r} \Big|_{r=0}^{r=R} + \mathcal{D} \frac{\partial^2 \langle C \rangle}{\partial z^2} + K \langle C \rangle \quad (7.10)$$

donde las derivadas parciales de la concentración en $r = R$ y en $r = 0$, son iguales a 0, ya que no hay transferencia de masa en la pared del biorreactor y se ha supuesto transporte axisimétrico,

con ello la ecuación (7.10) toma la forma

$$\varepsilon \frac{\partial \langle C \rangle}{\partial t} + \left\langle v_z \frac{\partial C}{\partial z} \right\rangle = \mathcal{D} \frac{\partial^2 \langle C \rangle}{\partial z^2} + K \langle C \rangle \quad (7.11)$$

La definición de la velocidad en un canal de sección transversal circular de acuerdo con Bird y col. (2007), es

$$v_z = 2 \langle v_z \rangle \left(1 - \frac{r^2}{R^2} \right) \quad (7.12)$$

con ello la definición de las desviaciones de la velocidad quedan expresadas como sigue

$$\tilde{v}_z = v_z - \langle v_z \rangle = \langle v_z \rangle \left(1 - \frac{2r^2}{R^2} \right) \quad (7.13)$$

Recordando la definición para la concentración y la velocidad puntuales se pueden dividir en promedio y desviaciones y que el promedio de las desviaciones de cada propiedad es 0, es decir,

$$v_z = \langle v_z \rangle + \tilde{v}_z \quad \langle \tilde{v}_z \rangle = 0 \quad (7.14)$$

$$C = \langle C \rangle + \tilde{C} \quad \langle \tilde{C} \rangle = 0 \quad (7.15)$$

Con ello se puede analizar el término de velocidad de la ecuación (7.11), quedando como sigue

$$\left\langle v_z \frac{\partial C}{\partial z} \right\rangle = \langle v_z \rangle \frac{\partial \langle C \rangle}{\partial z} + \langle v_z \rangle \frac{\partial \langle \tilde{C} \rangle}{\partial z} + \langle \tilde{v}_z \rangle \frac{\partial \langle C \rangle}{\partial z} + \left\langle \tilde{v}_z \frac{\partial \tilde{C}}{\partial z} \right\rangle \quad (7.16)$$

la cual puede simplificarse, al tomar en cuenta que el promedio de las desviaciones es 0

$$\left\langle v_z \frac{\partial C}{\partial z} \right\rangle = \langle v_z \rangle \frac{\partial \langle C \rangle}{\partial z} + \left\langle \tilde{v}_z \frac{\partial \tilde{C}}{\partial z} \right\rangle \quad (7.17)$$

con ello la ecuación (7.11) toma la siguiente forma

$$\varepsilon \frac{\partial \langle C \rangle}{\partial t} + \langle v_z \rangle \frac{\partial \langle C \rangle}{\partial z} + \left\langle \tilde{v}_z \frac{\partial \tilde{C}}{\partial z} \right\rangle = \mathcal{D} \frac{\partial^2 \langle C \rangle}{\partial z^2} + K \langle C \rangle \quad (7.18)$$

En la siguiente sección se plantea la cerradura de la ecuación obtenida para determinar las desviaciones de la concentración \tilde{C} .

7.2. Planteamiento del problema de cerradura

Para obtener el problema de las desviaciones de la concentración en el biorreactor, se resta la ecuación promedio de (7.18) a la ecuación puntual en (7.8), de acuerdo con la definición de las desviaciones en la ecuación (7.15), de este modo se obtiene la siguiente expresión

$$\varepsilon \frac{\partial \tilde{C}}{\partial t} + \tilde{v}_z \frac{\partial \langle C \rangle}{\partial z} + v_z \frac{\partial \tilde{C}}{\partial z} + \left\langle \tilde{v}_z \frac{\partial \tilde{C}}{\partial z} \right\rangle = \frac{\mathcal{D}}{r} \frac{\partial}{\partial r} \left(r \frac{\partial \tilde{C}}{\partial r} \right) + \mathcal{D} \frac{\partial^2 \langle C \rangle}{\partial z^2} + K \tilde{C} \quad (7.19)$$

Analizando los órdenes de magnitud de la ecuación (7.19), se tiene lo siguiente

$$\frac{\mathcal{D}}{r} \frac{\partial}{\partial r} \left(r \frac{\partial \tilde{C}}{\partial r} \right) = \mathbf{O} \left(\frac{\mathcal{D} \tilde{C}}{R^2} \right) \quad \mathcal{D} \frac{\partial^2 \langle C \rangle}{\partial z^2} = \mathbf{O} \left(\frac{\mathcal{D} \tilde{C}}{L^2} \right) \quad (7.20)$$

al comparar los términos anteriores se tiene que

$$\mathbf{O} \left(\frac{\mathcal{D} \tilde{C}}{R^2} \right) \gg \mathbf{O} \left(\frac{\mathcal{D} \tilde{C}}{L^2} \right) \quad (7.21)$$

esta comparativa es posible, sólo si se cumple que el ancho R del biorreactor, sea mucho menor que el largo L del mismo, lo cual quiere decir que la dispersión longitudinal es despreciable respecto de la dispersión radial, dando lugar a la siguiente restricción de escala

$$R \ll L \quad (7.22)$$

con ello, la ecuación (7.19) toma la forma

$$\varepsilon \frac{\partial \tilde{C}}{\partial t} + \tilde{v}_z \frac{\partial \langle C \rangle}{\partial z} + v_z \frac{\partial \tilde{C}}{\partial z} + \left\langle \tilde{v}_z \frac{\partial \tilde{C}}{\partial z} \right\rangle = \frac{\mathcal{D}}{r} \frac{\partial}{\partial r} \left(r \frac{\partial \tilde{C}}{\partial r} \right) + K \tilde{C} \quad (7.23)$$

Si se toma en cuenta el hecho de que la velocidad puntual es del mismo orden de magnitud que su promedio y a la vez de sus desviaciones, es decir que

$$v_z = \mathbf{O}(\tilde{v}_z) = \mathbf{O}(\langle v_z \rangle) \quad (7.24)$$

esto conduce a

$$v_z \frac{\partial \tilde{C}}{\partial z} = \mathbf{O} \left(\left\langle \tilde{v}_z \frac{\partial \tilde{C}}{\partial z} \right\rangle \right) = \mathbf{O} \left(\frac{\langle v_z \rangle \tilde{C}}{L} \right) \quad (7.25)$$

al comparar el término de la difusión radial respecto del promedio de la desviación de la

velocidad y a las desviaciones de la concentración, se tiene que

$$\frac{\mathcal{D}}{r} \frac{\partial}{\partial r} \left(r \frac{\partial \tilde{C}}{\partial r} \right) \gg v_z \frac{\partial \tilde{C}}{\partial z}, \left\langle \tilde{v}_z \frac{\partial \tilde{C}}{\partial z} \right\rangle \quad (7.26)$$

ya que con el análisis de órdenes de magnitud y de la restricción de escala de la ecuación (7.22), se tiene lo siguiente

$$\mathbf{O} \left(\frac{\mathcal{D} \tilde{C}}{R^2} \right) \gg \mathbf{O} \left(\frac{\langle v_z \rangle \tilde{C}}{L} \right) \quad (7.27)$$

y que al despejar de la expresión se obtiene el número de Péclet radial (Pe_R) que tiene la siguiente forma

$$1 \gg \left(\frac{\langle v_z \rangle R}{\mathcal{D}} \right) \left(\frac{R}{L} \right) = Pe_R \left(\frac{R}{L} \right) \quad (7.28)$$

para poder prescindir de los términos del promedio de la desviación de la velocidad y de las desviaciones de la concentración se debe satisfacer que el número de Péclet radial $Pe_R \ll \frac{L}{R}$. Tomando en cuenta lo anterior, la ecuación (7.23) toma la siguiente forma

$$\varepsilon \frac{\partial \tilde{C}}{\partial t} + \tilde{v}_z \frac{\partial \langle C \rangle}{\partial z} = \frac{\mathcal{D}}{r} \frac{\partial}{\partial r} \left(r \frac{\partial \tilde{C}}{\partial r} \right) + K \tilde{C} \quad (7.29)$$

Al realizar el análisis de órdenes de magnitud para el término de acumulación, se tiene lo siguiente

$$\varepsilon \frac{\partial \tilde{C}}{\partial t} = \mathbf{O} \left(\frac{\varepsilon \tilde{C}}{t^*} \right) \quad (7.30)$$

y si el término difusivo tiene mayor importancia que el término acumulativo, esto lleva a la siguiente expresión

$$\frac{\mathcal{D}}{r} \frac{\partial}{\partial r} \left(r \frac{\partial \tilde{C}}{\partial r} \right) \gg \varepsilon \frac{\partial \tilde{C}}{\partial t} \quad (7.31)$$

donde al comparar sus órdenes de magnitud se tiene lo siguiente

$$\mathbf{O} \left(\frac{\mathcal{D} \tilde{C}}{R^2} \right) \gg \mathbf{O} \left(\frac{\varepsilon \tilde{C}}{t^*} \right) \quad (7.32)$$

y al despejar el tiempo característico t^* se tiene que el modelo funciona para el estado cuasi-

estacionario, dando lugar a la siguiente expresión

$$t^* \gg \frac{\varepsilon R^2}{\mathcal{D}} \quad (7.33)$$

tomando en cuenta la suposición de estado cuasi-estacionario, el modelo de la ecuación (7.29) toma la siguiente forma

$$\tilde{v}_z \frac{\partial \langle C \rangle}{\partial z} = \frac{\mathcal{D}}{r} \frac{\partial}{\partial r} \left(r \frac{\partial \tilde{C}}{\partial r} \right) + K \tilde{C} \quad (7.34)$$

con las siguientes condiciones a la frontera

$$r = 0 \quad \frac{\partial \tilde{C}}{\partial r} = 0 \quad (7.35)$$

$$r = R \quad \frac{\partial \tilde{C}}{\partial r} = 0 \quad (7.36)$$

Al resolver la ecuación (7.34), para el caso en que $K=0$ y recordando las desviaciones de la velocidad de la ecuación (7.13) se tiene que

$$\langle v_z \rangle \left(1 - \frac{2r^2}{R^2} \right) \frac{\partial \langle C \rangle}{\partial z} = \frac{\mathcal{D}}{r} \frac{\partial}{\partial r} \left(r \frac{\partial \tilde{C}}{\partial r} \right) \quad (7.37)$$

integrando dos veces respecto a r , para encontrar a las desviaciones de la concentración \tilde{C} , se tiene lo siguiente

$$\tilde{C} = \frac{\partial \langle C \rangle}{\partial z} \frac{\langle v_z \rangle R^2}{4\mathcal{D}} \left(\frac{r^2}{R^2} + \frac{r^4}{2R^4} \right) + a_1 \quad (7.38)$$

donde la constante a_1 , se obtiene al promediar ambos lados de la ecuación (7.38) y tomando en cuenta que el promedio de las desviaciones de la concentración es 0, como se muestra en la ecuación (7.15), con ello, se obtiene lo siguiente

$$a_1 = -\frac{\partial \langle C \rangle}{\partial z} \frac{\langle v_z \rangle R^2}{4\mathcal{D}} \left(\frac{1}{3} \right) \quad (7.39)$$

al sustituir el valor de la constante a_1 de la ecuación (7.39) en la ecuación (7.38), se obtiene el valor de las desviaciones de la concentración \tilde{C} como sigue

$$\tilde{C} = \frac{\partial \langle C \rangle}{\partial z} \frac{\langle v_z \rangle R^2}{4\mathcal{D}} \left(\frac{r^2}{R^2} + \frac{r^4}{2R^4} - \frac{1}{3} \right) \quad (7.40)$$

Una vez obtenido el valor de las desviaciones de la concentración \tilde{C} , se sustituye en la ecuación (7.18) la derivada respecto a z de la ecuación (7.40), que está expresada por

$$\frac{\partial \tilde{C}}{\partial z} = \frac{\partial^2 \langle C \rangle}{\partial z^2} \frac{\langle v_z \rangle R^2}{4\mathcal{D}} \left(\frac{r^2}{R^2} + \frac{r^4}{2R^4} - \frac{1}{3} \right) \quad (7.41)$$

recordando las desviaciones de la velocidad de la ecuación (7.13) y al sustituir la ecuación (7.41) en la ecuación (7.18) se tiene lo siguiente

$$\varepsilon \frac{\partial \langle C \rangle}{\partial t} + \langle v_z \rangle \frac{\partial \langle C \rangle}{\partial z} - \frac{2\langle v_z \rangle}{R^2} \left\langle r^2 \frac{\partial^2 \langle C \rangle}{\partial z^2} \frac{\langle v_z \rangle R^2}{4\mathcal{D}} \left(\frac{r^2}{R^2} + \frac{r^4}{2R^4} - \frac{1}{3} \right) \right\rangle = \mathcal{D} \frac{\partial^2 \langle C \rangle}{\partial z^2} + K \langle C \rangle \quad (7.42)$$

el promedio de la concentración $\langle C \rangle$ y de la velocidad $\langle v_z \rangle$ son constantes al promedio, con ello, la ecuación (7.42) tiene la siguiente forma

$$\varepsilon \frac{\partial \langle C \rangle}{\partial t} + \langle v_z \rangle \frac{\partial \langle C \rangle}{\partial z} = \left[\mathcal{D} + \frac{\langle v_z \rangle^2}{\mathcal{D}} \left\langle r^2 \left(\frac{r^2}{2R^2} + \frac{r^4}{4R^4} - \frac{1}{6} \right) \right\rangle \right] \frac{\partial^2 \langle C \rangle}{\partial z^2} + K \langle C \rangle \quad (7.43)$$

aplicando el operador de promediado de la ecuación (7.9) al promedio de las relaciones de r respecto a R de la ecuación (7.43), se obtiene lo siguiente

$$\left\langle r^2 \left(\frac{r^2}{2R^2} + \frac{r^4}{4R^4} - \frac{1}{6} \right) \right\rangle = \frac{R^2}{48} \quad (7.44)$$

al sustituir el resultado de la ecuación (7.44) en la (7.43) se obtiene la siguiente expresión

$$\underbrace{\varepsilon \frac{\partial \langle C \rangle}{\partial t}}_{\text{Acumulación macroscópica}} + \underbrace{\langle v_z \rangle \frac{\partial \langle C \rangle}{\partial z}}_{\text{Convección macroscópica}} = \underbrace{\left[\mathcal{D} + \frac{\langle v_z \rangle^2 R^2}{\mathcal{D} 48} \right] \frac{\partial^2 \langle C \rangle}{\partial z^2}}_{\text{Dispersión macroscópica}} + \underbrace{K \langle C \rangle}_{\text{Reacción macroscópica}} \quad (7.45)$$

al definir un número de Péclet macroscópico Pe_m dado por la siguiente expresión

$$Pe_m = \frac{\langle v_z \rangle R}{\mathcal{D}} \quad (7.46)$$

al sustituir la definición del número de Péclet macroscópico en el término de dispersión de la ecuación (7.45), esta toma la siguiente forma

$$\underbrace{\varepsilon \frac{\partial \langle C \rangle}{\partial t}}_{\text{Acumulación macroscópica}} + \underbrace{\langle v_z \rangle \frac{\partial \langle C \rangle}{\partial z}}_{\text{Convección macroscópica}} = \underbrace{\mathcal{D} \left[1 + \frac{Pe_m^2}{48} \right] \frac{\partial^2 \langle C \rangle}{\partial z^2}}_{\text{Dispersión macroscópica}} + \underbrace{K \langle C \rangle}_{\text{Reacción macroscópica}} \quad (7.47)$$

El término de **dispersión macroscópica** se sustituye por

$$D_m^* = \mathcal{D} \left[1 + \frac{Pe_m^2}{48} \right] \quad (7.48)$$

Cabe mencionar, que el coeficiente de dispersión macroscópica, es independiente de la reacción, apartir de ello, la ecuación (7.47), que describe la transferencia de masa en el biorreactor queda como sigue

$$\underbrace{\varepsilon \frac{\partial \langle C \rangle}{\partial t}}_{\text{Acumulación macroscópica}} + \underbrace{\langle v_z \rangle \frac{\partial \langle C \rangle}{\partial z}}_{\text{Convección macroscópica}} = \underbrace{D_m^* \frac{\partial^2 \langle C \rangle}{\partial z^2}}_{\text{Dispersión macroscópica}} + \underbrace{K \langle C \rangle}_{\text{Reacción macroscópica}} \quad (7.49)$$

7.3. Análisis paramétrico

Para realizar el análisis paramétrico dentro del biorreactor se busca la forma adimensional de la ecuación (7.49), la cual tiene la siguiente forma

$$\frac{\partial \langle C \rangle}{\partial \tau} + Pe^* \frac{\partial \langle C \rangle}{\partial Z} = \Delta^* \frac{\partial^2 \langle C \rangle}{\partial Z^2} + \Phi^2 \langle C \rangle \quad (7.50)$$

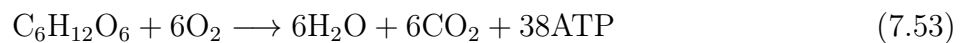
donde se han propuesto los siguientes cambios de variable

$$\tau = \frac{t\mathcal{D}}{\varepsilon L^2} \quad Z = \frac{z}{L} \quad \Phi^2 = \frac{L^2 K}{\mathcal{D}} \quad (7.51)$$

y a partir de ello, se obtienen las siguientes relaciones de acuerdo a las definiciones de las ecuaciones (7.46) y (7.48), respectivamente

$$Pe^* = \frac{L \langle v_z \rangle}{\mathcal{D}} = \frac{L}{R} Pe_m \quad \Delta^* = \frac{D_m^*}{\mathcal{D}} = 1 + \frac{Pe_m^2}{48} \quad (7.52)$$

con la ecuación adimensional (7.50), se busca el análisis de las especies químicas que describen la producción de bioetanol. De acuerdo con Saucedo-Castañeda *y col.* (1992), la tasa de producción de bioetanol se mide a partir del consumo de Oxígeno (O_2) y la producción de CO_2 . Como se mencionó en el Capítulo 2, estas especies químicas se pueden relacionar por la ecuación de la respiración celular (Campbell y Reece, 2007), descrita en (2.58) como se muestra a continuación



Para analizar dichas especies, de la ecuación (7.50), se pueden desarrollar expresiones para las dos especies químicas que son medidas a la salida del biorreactor. La especie química de consumo C_A y su constante estequiométrica de reacción α (que pertenecen al O_2) y la especie

química de formación C_B y su constante estequiométrica de reacción β (que pertenecen al CO_2), dan lugar a las expresiones (7.54) y (7.58), respectivamente

$$\frac{\partial C_A}{\partial \tau} + Pe_A^* \frac{\partial C_A}{\partial Z} = \Delta_A^* \frac{\partial^2 C_A}{\partial Z^2} - \alpha \Phi^2 C_A \quad (7.54)$$

donde a la entrada del biorreactor $Z=0$, se considera que no existe concentración de la especie química y a la salida del mismo $Z=1$, la concentración ya es constante. Por otro lado, al inicio de la medición, en $\tau=0$, la concentración de A es máxima, con ello se da lugar a las condiciones de frontera e inicial descritas por

$$\tau = 0 \quad C_A = 1 \quad (7.55)$$

$$Z = 0 \quad \frac{\partial C_A}{\partial Z} = 0 \quad (7.56)$$

$$Z = 1 \quad \frac{\partial C_A}{\partial Z} = 0 \quad (7.57)$$

y para la especie B , el cual es un producto, se tiene la siguiente expresión

$$\frac{\partial C_B}{\partial \tau} + Pe_B^* \frac{\partial C_B}{\partial Z} = \Delta_B^* \frac{\partial^2 C_B}{\partial Z^2} + \beta \Phi^2 C_B \quad (7.58)$$

donde a la entrada del biorreactor $Z=0$, se considera que no hay concentración y que a la salida del mismo $Z=1$, la concentración es constante. Aunado a ello, al inicio de la medición, en $\tau=0$, la concentración de B es nula, con ello se da lugar a las condiciones de frontera e inicial descritas por

$$\tau = 0 \quad C_B = 0 \quad (7.59)$$

$$Z = 0 \quad \frac{\partial C_B}{\partial Z} = 0 \quad (7.60)$$

$$Z = 1 \quad \frac{\partial C_B}{\partial Z} = 0 \quad (7.61)$$

Como primer análisis, para la especie de consumo A , se propone un módulo de Thiele $\Phi = 1$ y número de Péclet de la especie A ($Pe_A = 0.1$), para diferentes valores de la constante α y observar su comportamiento en la gráfica de la Figura 7.2, como se describe a continuación

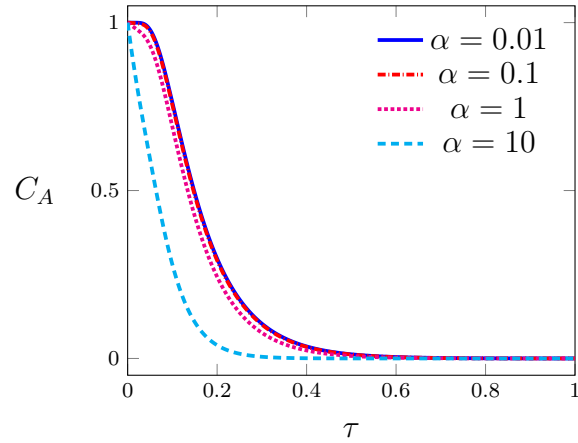


Figura 7.2. Comportamiento de consumo de la especie química A a la salida del biorreactor, variando el coeficiente estequiométrico α para un módulo de Thiele $\Phi = 1$ y un número de Péclet $Pe_A = 0.1$.

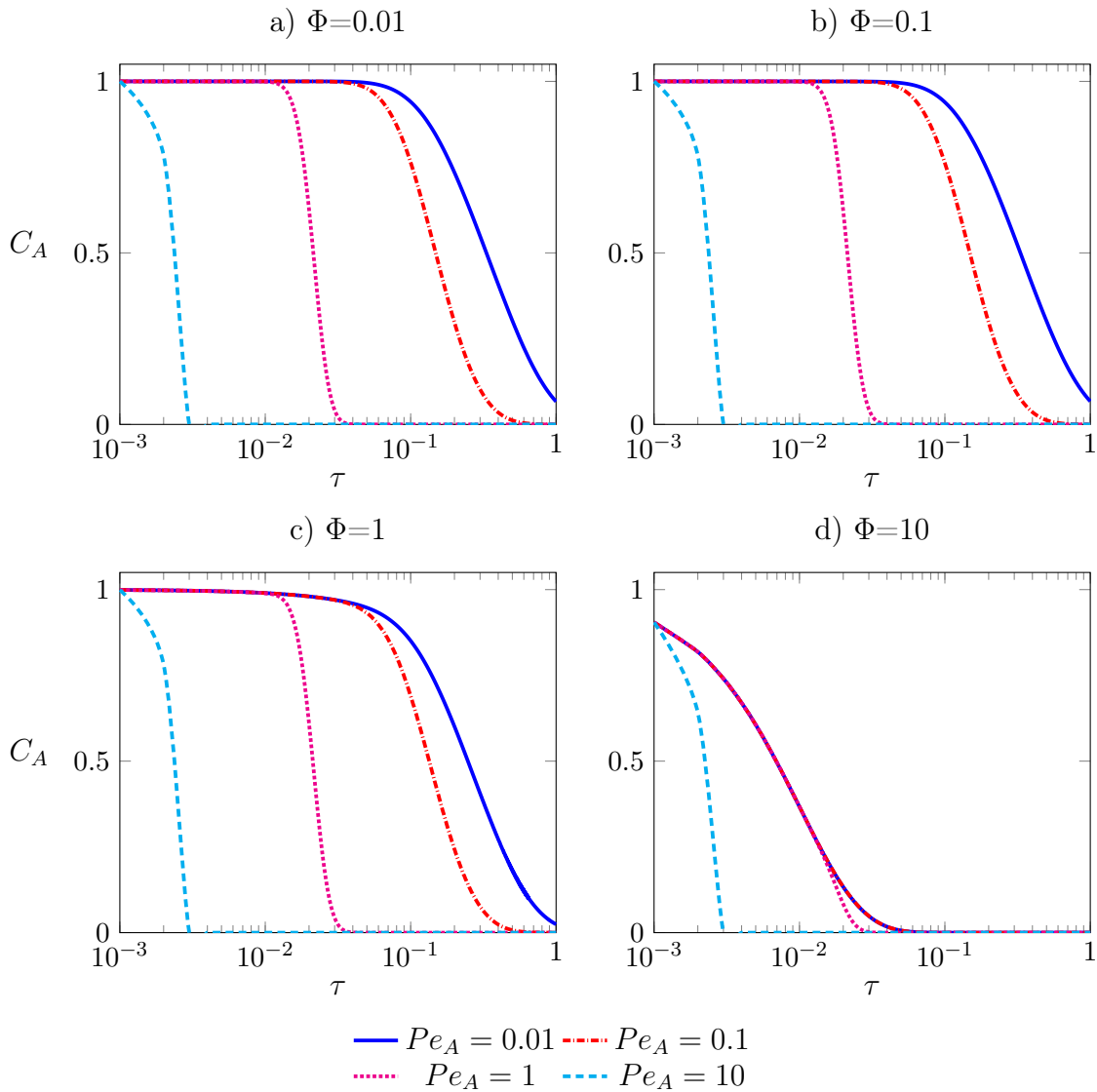


Figura 7.3. Influencia de la variación del módulo de Thiele Φ y de números de Péclet de la especie A (Pe_A), en la dinámica de la concentración adimensional de oxígeno a la salida del biorreactor.

En la gráficas de las Figuras 7.2 y 7.3, se observa que, a medida que α aumenta, se llega en menor tiempo al estado estacionario, por ello se debe utilizar una $\alpha \leq 1$ para el siguiente análisis paramétrico, ya que se busca que el consumo sea gradual. Para ello, se busca variar el módulo de Thiele (Φ), y el número de Péclet de la especie A (Pe_A), que permita observar su relación en el consumo de O_2 adimensional, con ello se obtienen las gráficas de la Figura 7.3.

En dichas gráficas, se puede observar que, a medida que el módulo de Thiele Φ aumenta, el consumo de la especie química A es mayor, llegando al estado estacionario en un tiempo menor. Este mismo efecto se observa cuando el Pe_A aumenta. Lo anterior, permite pensar que si se desea que la especie química se vaya consumiendo gradualmente, el módulo de Thiele $\Phi \leq 1$ y el $Pe_A \leq 0.1$, lo cual concuerda con las suposiciones obtenidas en los escalamientos anteriores, ya que si se desea favorecer a la dispersión, es necesario que las contribuciones de la reacción y la convección sean mucho menores que la difusión.

Para la especie B , se propone un análisis similar, es decir, primeramente se fijan los valores del módulo de Thiele $\Phi = 1$ y número de Péclet de la especie B ($Pe_B = 0.1$), y se examina la influencia de la constante β como se muestra en la Figura 7.4.

En la gráfica de la Figura 7.4, se observa que a medida que β aumenta, la producción de CO_2 adimensional aumenta. Si se desea simular una producción gradual, se debe utilizar una β entre $[10, 20]$ para el siguiente análisis paramétrico. Con lo anterior, se busca variar el módulo de Thiele (Φ), y el número de Péclet de la especie B (Pe_B), para observar relación entre estas variables y la producción de CO_2 adimensional, como se observa en las gráficas de la Figura 7.5. En dichas gráficas, que describen la producción de CO_2 adimensional, se puede observar que a medida que el módulo de Thiele Φ aumenta, la producción de la especie química es mayor, llegando al estado estacionario en un tiempo mayor. Por otro lado, se observa que cuando el Pe_B aumenta, la concentración de la especie química disminuye. Lo anterior, permite pensar que si se desea que la especie química se vaya generando gradualmente, el módulo de Thiele $\Phi \leq 1$ y el $Pe_B \leq 0.1$, satisfaciendo del mismo modo las suposiciones obtenidas en los escalamientos anteriores.

Con el análisis adimensional de las especies químicas A y B , se puede hacer un resumen de requerimientos para el modelo como se sugiere a continuación. Para la especie química A de consumo se tienen como parámetros que $Pe_A = 0.1$, $\Phi = 1$ y $\alpha = [0.1, 1]$. Para la especie química B de producción, se tienen los parámetros $Pe_B = 0.1$, $\Phi = 1$ y $\beta = [10, 20]$. Con lo anterior, se puede deducir para el problema adimensional que $Pe_A = Pe_B$ y el número de Thiele $\Phi = 1$, es el mismo, lo único que varía para el ajuste, son las variables estequiométricas α y β de las especies químicas A y B respectivamente. En la siguiente sección, se describirá el problema dimensional, para comparar con los datos experimentales disponibles.

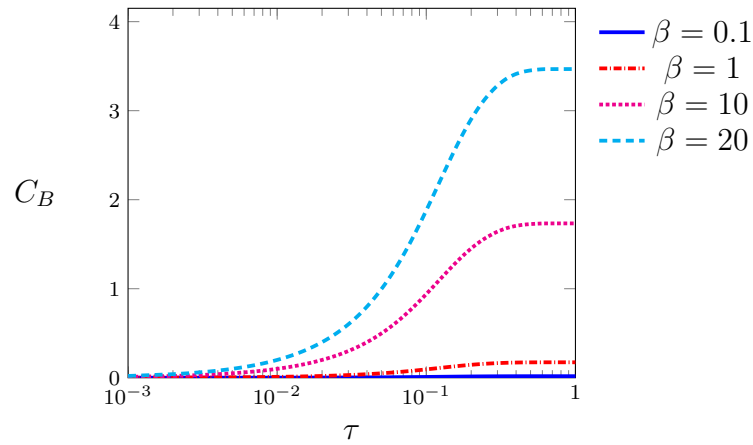


Figura 7.4. Comportamiento de producción de la especie química B variando el coeficiente estequiométrico β para un módulo de Thiele $\Phi = 1$ y un número de Péclet $Pe_B = 0.1$, medido a la salida del biorreactor.

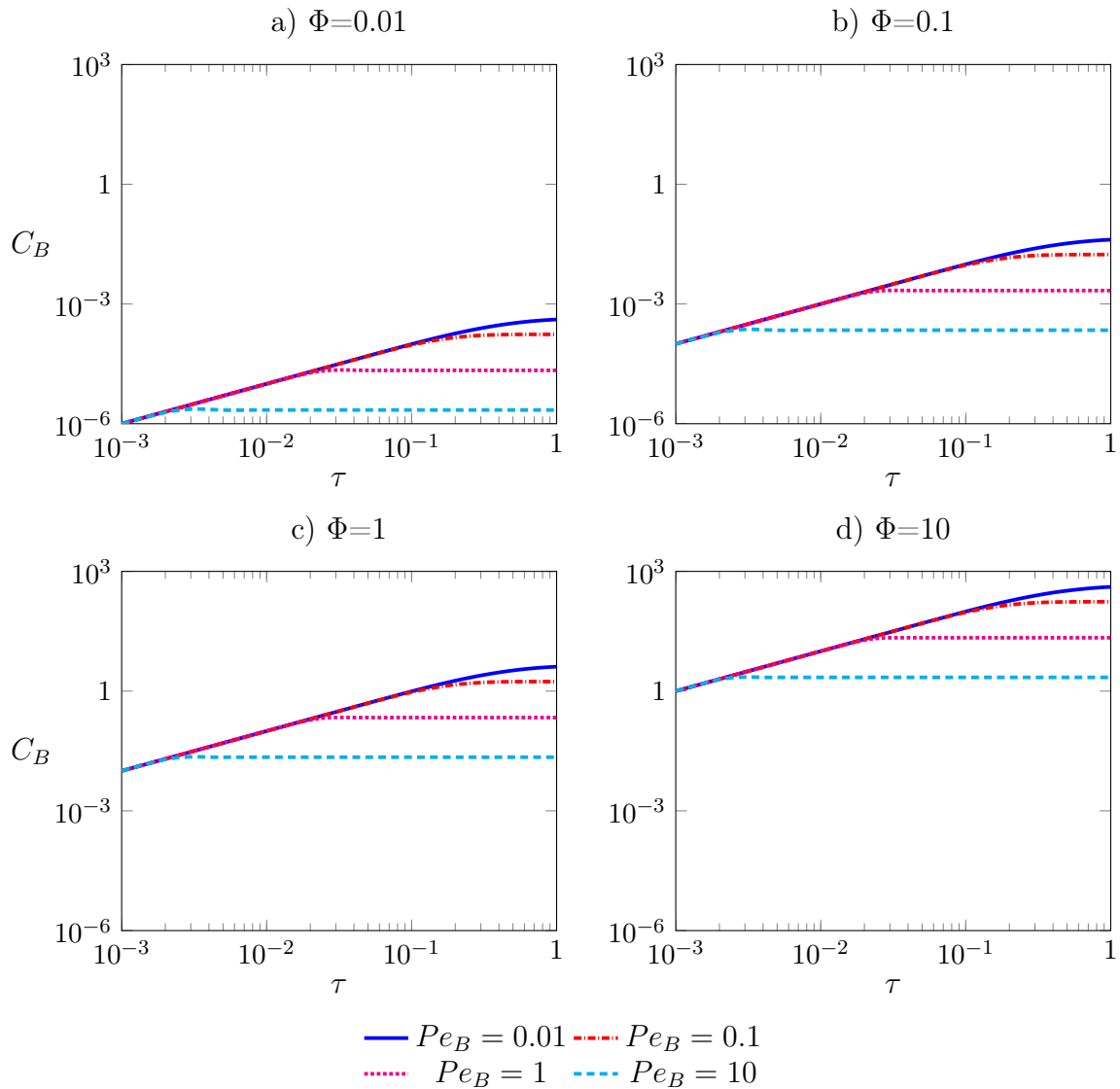


Figura 7.5. Influencia de la variación del módulo de Thiele Φ y de números de Péclet de la especie B (Pe_B), en la dinámica de la concentración adimensional de dióxido de carbono a la salida del biorreactor.

7.4. Comparación con datos experimentales

Partiendo de la ecuación (7.49) y al dividirla por ε se tiene una ecuación general de transporte que describe la transferencia de masa y reacción dentro del biorreactor

$$\underbrace{\frac{\partial \langle C \rangle}{\partial t}}_{\text{Acumulación macroscópica}} + \underbrace{\frac{\langle v_z \rangle}{\varepsilon} \frac{\partial \langle C \rangle}{\partial z}}_{\text{Convección macroscópica}} = \underbrace{\frac{D_m^*}{\varepsilon} \frac{\partial^2 \langle C \rangle}{\partial z^2}}_{\text{Dispersión macroscópica}} + \underbrace{\frac{K}{\varepsilon} \langle C \rangle}_{\text{Reacción macroscópica}} \quad (7.62)$$

aunado a ello, en las mediciones del biorreactor mostradas en la Figura 1.9, se describe la formación de biomasa y bioetanol a partir de una base de carbohidratos suministrados por los residuos alimentarios. El objetivo es utilizar la ecuación de transporte (7.62), para describir la generación de bioetanol; sin embargo, como se mostró en el Capítulo 1, en el biorreactor de la Figura 1.8, es posible describir la producción de bioetanol, a partir de una base de carbohidratos suministrados por los residuos alimentarios, medidos a partir del consumo de oxígeno (O_2) y la producción de CO_2 .

7.4.1. Descripción del sistema experimental

Como se describió en el Capítulo 1, el soporte inerte está formado por médula del bagazo de caña, la cual tiene un tamaño de partícula entre 0.3 - 0.8 [mm]. Para su preparado antes de ser colocado en el biorreactor, se realiza un triturado quedando de un tamaño promedio de 0.3 [mm] y se pasa a un tamiz de lavado, el cual se realiza 10 veces con agua desionizada en cada etapa. El siguiente paso es esterilizarlo a 121 °C por 30 minutos en el mismo tamiz a 5 [cm] de profundidad. Una vez realizado esto, se colocó en bandejas de plástico de 2 cm de profundidad y se pasó a una estufa de secado a 60°C por aproximadamente 30 horas. De esta manera, el bagazo puede ser almacenado sin sufrir deterioración alguna hasta su utilización.

El medio líquido utilizado (con pH 3.5) contiene dado en (g/L): almidón soluble (Prolabo) 100, peptona 1, urea 1.3, extracto de levadura 1, KH_2PO_4 (fosfato de potasio monobásico) 5, NaCl (cloruro de sodio) 1, $MgSO_4 \cdot 7H_2O$ (sulfato de magnesio heptahidratado) 2. El medio líquido se esterilizó a 121 °C durante 15 min y se dejó enfriar hasta 30 °C. Paso seguido, se mezcló con 2 [mL] de solución esterilizada de vitaminas y minerales (Roussos, 1982), ajustando el pH a 5.7 e inoculado al 10% (v/v). El medio inoculado fue mezclado con la médula de bagazo procesada en una relación de 14:86 (w/v). Se mantuvieron condiciones asépticas sólo hasta la mezcla del soporte con el medio líquido inoculado. El contenido de humedad inicial en el medio era aproximadamente del 77%.

La fermentación se llevó a cabo en un fermentador de columna de 4 [cm] de diámetro por 20 [cm] de largo. Cada columna se cargó con 60 g del medio sólido inoculado humedecido e

incubado a 30 °C en un baño de agua como se muestra en la Figura 1.7. Otras características de diseño se encuentran en el artículo de Saucedo-Castañeda *y col.* (1992). Se suministra a los fermentadores con aire humedo durante las primeras 12 horas del proceso a una tasa de 1.4 mL/min por gramo de material húmedo, pero el suministro de aire se apaga posteriormente. Al CO₂ producido, se le permitió escapar a la atmósfera después del burbujeo a través del agua, esto último con el fin de mantener las condiciones anaeróbicas. Por otro lado, en el diseño mostrado en la Figura 1.8, la atmósfera gaseosa se recirculó con el fin de ser utilizada para el análisis de gases. Los gases medidos a la salida del biorreactor se muestran en la gráfica de la Figura 7.6, donde se observa el cambio de atmósfera gaseosa (fases aerobia y anaerobia) entre las 9 y las 11 horas de operación, observando la disminución de O₂ y generación de CO₂.

La fermentación se realizó durante 30 h en la columna de la Figura 1.8, con arrastre del etanol formado y de recirculación de gases de escape. Dicha columna se equipó con una chaqueta de recubrimiento de agua, se suministró aire humidificado con una trampa de agua colocada antes de la entrada de humidificador, con una consola para el monitoreo en línea de CO₂ y O₂ y la bomba de membrana para recirculación del aire de escape. La cantidad de aire suministrado a la columna fue de 20 mL/min. El aire de escape durante las fases aerobia y anaerobia pasan a través del condensador el cual es enfriado por un baño de agua refrigerada a 2 °C, por lo cual, el etanol es extraído durante la fase anaerobia. Los gases de escape son secados al pasar por la columna de gel sílica donde se realiza un análisis de gases y la recirculación a través del fermentador.

El sistema de la Figura 1.7 tiene seis fermentadores de columna segmentada con capacidad de 370 g de medio sólido húmedo (capacidad total 1 L), similar al fermentador de la Figura 1.8. Para operar los sistemas suponiendo que son similares, la velocidad de aireación es 0.8 o 1.5 [mL/min/g] de material húmedo. La descripción detallada de los fermentadores, su estrategia de operación y otros aspectos relacionados con la fermentación se describen en Saucedo-Castañeda (1991).

7.4.2. Ecuaciones macroscópicas del modelo

A partir de la ecuación (7.62), del mismo modo que en el análisis adimensional, se pueden desarrollar ecuaciones para las dos especies químicas que son medidas a la salida del biorreactor. La especie química de consumo C_A (que pertenece al O₂) y la de formación C_B (que pertenece al CO₂), dan lugar a las expresiones (7.63) y (7.67) respectivamente

$$\frac{\partial \langle C_A \rangle}{\partial t} + \frac{\langle v_z \rangle}{\varepsilon} \frac{\partial \langle C_A \rangle}{\partial z} = \frac{D_A^*}{\varepsilon} \frac{\partial^2 \langle C_A \rangle}{\partial z^2} - \frac{\alpha K_A}{\varepsilon} \langle C_A \rangle \quad (7.63)$$

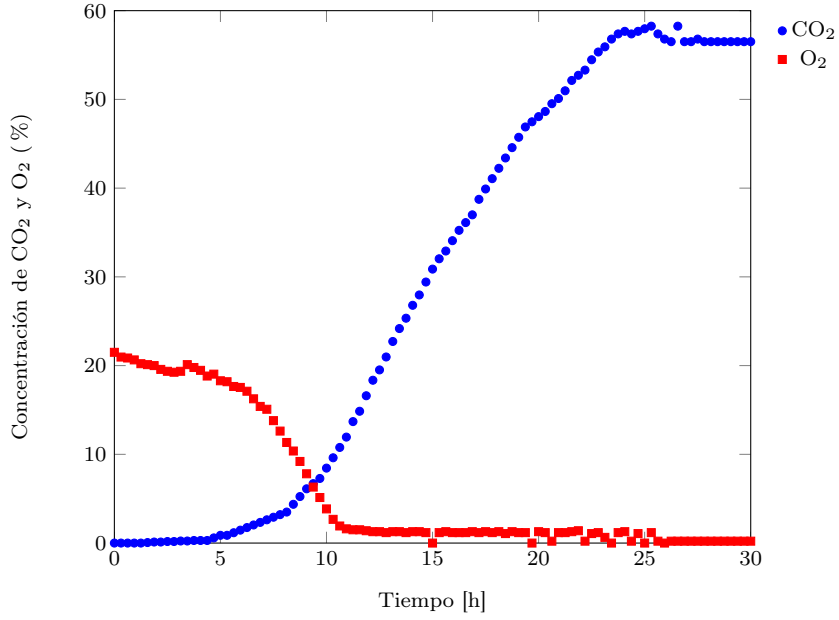


Figura 7.6. Concentraciones de CO₂ y O₂ durante las fases aerobia y anaerobia, medidas a la salida del biorreactor, respectivamente (Saucedo-Castañeda *y col.*, 1992).

al observar la Figura 7.6, se propone en base a la física del problema, las condiciones de frontera e inicial para describir el consumo de O₂ (el % está basado en la relación mol a mol (Saucedo-Castañeda *y col.*, 1992))

$$t = 0 \quad \langle C_A \rangle = 20 \quad (7.64)$$

$$z = 0 \quad \frac{\partial \langle C_A \rangle}{\partial z} = 0 \quad (7.65)$$

$$z = L \quad \frac{\partial \langle C_A \rangle}{\partial z} = 0 \quad (7.66)$$

para la generación de CO₂ se tiene lo siguiente

$$\frac{\partial \langle C_B \rangle}{\partial t} + \frac{\langle v_z \rangle}{\varepsilon} \frac{\partial \langle C_B \rangle}{\partial z} = \frac{D_B^*}{\varepsilon} \frac{\partial^2 \langle C_B \rangle}{\partial z^2} + \frac{\beta K_B}{\varepsilon} \langle C_B \rangle \quad (7.67)$$

y las condiciones de frontera e inicial para esta especie son

$$t = 0 \quad \langle C_B \rangle = 0 \quad (7.68)$$

$$z = 0 \quad \frac{\partial \langle C_B \rangle}{\partial z} = 0 \quad (7.69)$$

$$z = L \quad \frac{\partial \langle C_B \rangle}{\partial z} = 0 \quad (7.70)$$

Una vez planteadas las ecuaciones y sus condiciones de frontera e iniciales, se deben saber

los requerimientos del modelo, para lo cual, se realiza en la siguiente sección una recapitulación de las condiciones anidadas obtenidas en los escalamientos anteriores. Esto se realiza con el fin de obtener un modelo con la información esencial de las escalas propuestas del sistema.

7.4.3. Condiciones anidadas de los escalamientos

Recordando la definición de la dispersión macroscópica de la ecuación (7.48), se observa que depende de la definición de la difusión \mathcal{D} descrita en la ecuación (7.6), que a su vez depende de la dispersión total obtenida en el Capítulo 6, es decir que

$$D_m^* = \mathcal{D} \left[1 + \frac{Pe_m^2}{48} \right] \implies \mathcal{D}\mathbf{l} = \mathbf{D}_{\gamma\kappa}^* \quad (7.71)$$

aunado a ello la ecuación para la dispersión total del segundo escalamiento descrita en la ecuación (6.86),

$$\frac{\mathbf{D}_{A\gamma}^{*\kappa\gamma}}{\mathcal{D}_{A\gamma}} (K_{\text{eq}}^{\gamma\kappa} \varepsilon_\kappa \varepsilon_{\beta\sigma} + \varepsilon_\gamma) = (\varepsilon_\kappa \chi + \varepsilon_\gamma) \mathbf{l} + \frac{\chi}{V} \int_{\mathcal{A}_{\gamma\kappa}} \mathbf{n}_{\kappa\gamma} \mathbf{b}_\kappa dA + \frac{1}{V} \int_{\mathcal{A}_{\gamma\kappa}} \mathbf{n}_{\gamma\kappa} \mathbf{b}_\gamma dA - \frac{\langle \tilde{\mathbf{v}}_\gamma \mathbf{b}_\gamma \rangle}{\mathcal{D}_{A\gamma}} \quad (7.72)$$

depende de la relación de difusividades χ y de la constante de equilibrio $K_{\text{eq}}^{\gamma\kappa}$, que están definidas en las ecuaciones (6.85) y (6.63), respectivamente

$$\chi = \frac{K_{\text{eq}}^{\gamma\kappa} \mathcal{D}_{A\kappa}}{\mathcal{D}_{A\gamma}} \quad K_{\text{eq}}^{\gamma\kappa} = \frac{\varepsilon_\kappa \langle c_{A\kappa} \rangle^\kappa}{\{C_A\}_{\kappa\gamma} - \varepsilon_\gamma \langle c_{A\gamma} \rangle^\gamma} \quad (7.73)$$

la definición de χ a su vez, depende de la difusividad $\mathcal{D}_{A\kappa}$, definida en la ecuación (6.5)

$$\mathcal{D}_{A\kappa} \mathbf{l} = \mathbf{D}_{\text{eff}\beta\sigma} \quad (7.74)$$

y la difusividad efectiva $\mathbf{D}_{\text{eff}\beta\sigma}$ se encuentra definida en el Capítulo 5 en la ecuación (5.67) como sigue

$$\frac{\mathbf{D}_{A\sigma}^{\text{eff}\beta\sigma}}{\mathcal{D}_{A\sigma}} (K_{\text{eq}} \varepsilon_\beta + \varepsilon_\sigma) = (\varepsilon_\beta \xi + \varepsilon_\sigma) \mathbf{l} + \frac{\xi}{V} \int_{\mathcal{A}_{\beta\sigma}} \mathbf{n}_{\beta\sigma} \mathbf{b}_\beta dA + \frac{1}{V} \int_{\mathcal{A}_{\beta\sigma}} \mathbf{n}_{\sigma\beta} \mathbf{b}_\sigma dA \quad (7.75)$$

finalmente esta ecuación depende de la relación de difusividades ξ y de la constante de equilibrio K_{eq} , descritas en las ecuaciones (5.66) y (5.45), respectivamente

$$\xi = \frac{K_{\text{eq}} \mathcal{D}_{A\beta}}{\mathcal{D}_{A\sigma}} \quad \{C\}_{\beta\sigma} = \frac{1}{K_{\text{eq}}} \varepsilon_\beta \langle c_{A\beta} \rangle^\beta + \varepsilon_\sigma \langle c_{A\sigma} \rangle^\sigma \quad (7.76)$$

En la ecuación (7.49) el término de K , de acuerdo con la ecuación (7.4) depende de $R_{\beta\sigma}$ definida en la ecuación (6.6) y esta depende de la reacción R^1 de la escala macroscópica como se describe a continuación

$$K = K_{\text{eq}}^{\gamma\kappa} R_{\beta\sigma} \varepsilon_{\kappa} \implies R_{\beta\sigma} = R^1 K_{\text{eq}} \varepsilon_{\beta} \quad (7.77)$$

7.4.4. Requerimientos del modelo

En la Tabla 7.1 se hace un resumen de los requerimientos del modelo que son necesarios para predecir la concentración de las especies químicas dentro del biorreactor.

Tabla 7.1. Tabla de requerimientos para el modelo.

Escala	Datos requeridos	Resultado
1	$\varepsilon_{\beta}, \varepsilon_{\sigma}, R^1$ $K_{\text{eq}}, \mathcal{D}_{A\beta}, \mathcal{D}_{A\sigma}$	$\mathbf{D}_{\text{eff}\beta\sigma} = \mathcal{D}_{A\kappa} \mathbf{I}$ $R_{\beta\sigma} = R^1 K_{\text{eq}} \varepsilon_{\beta}$
2	$\varepsilon_{\kappa}, \varepsilon_{\gamma}, R_{\beta\sigma}$ $K_{\text{eq}}^{\gamma\kappa}, \mathcal{D}_{A\gamma}$	$\mathbf{D}_{\gamma\kappa}^* = \mathcal{D} \mathbf{I}$ $K = K_{\text{eq}}^{\gamma\kappa} R_{\beta\sigma} \varepsilon_{\kappa}$
3	$\varepsilon, \langle v_z \rangle, K$	$D_m^* = \mathcal{D} \left[1 + \frac{P \varepsilon_m^2}{48} \right]$

Se comienza el análisis de la escala microscópica hacia la escala macroscópica, para ir recopilando los datos necesarios. Primero para la relación de la porosidad del sistema se tiene que

$$\varepsilon = K_{\text{eq}}^{\gamma\kappa} \varepsilon_{\kappa} \varepsilon_{\beta\sigma} + \varepsilon_{\gamma} \quad \varepsilon_{\beta\sigma} = K_{\text{eq}} \varepsilon_{\beta} + \varepsilon_{\sigma} \quad (7.78)$$

Del primer escalamiento en el análisis de la imagen vectorizada de la Figura 5.3 se tiene que $\varepsilon_{\sigma}=0.42$, de ahí se obtiene que $\varepsilon_{\beta}=0.58$. En el segundo escalamiento, con la misma metodología de análisis de la imagen vectorizada de la Figura 6.2, se obtuvo que $\varepsilon_{\gamma}=0.67$ y con ello $\varepsilon_{\kappa}=0.33$. Para el tercer escalamiento la relación experimental del volumen de bagazo entre el volumen del biorreactor es $\varepsilon=0.75$, con ello se busca despejar las constantes de equilibrio de cada escalamiento. Al realizar lo anterior, se obtiene la siguiente tabla de relaciones Como siguiente paso se busca obtener la velocidad $\langle v_z \rangle$, la cual, se calcula a partir del caudal que se utiliza normalmente para tuberías. El diámetro del biorreactor define la sección por donde circulan los

Tabla 7.2. Parámetros iniciales del modelo.

Parámetro	Valor
ε_β	0.42
ε_σ	0.58
ε_κ	0.67
ε_γ	0.33
ε	0.75
$\varepsilon_{\beta\sigma}$	0.79
K_{eq}	0.50
$K_{eq}^{\gamma\kappa}$	0.30

gases, dada por

$$A = \frac{1}{4}\pi D^2 \quad (7.79)$$

donde:

- A = Área de la sección del biorreactor [m²]
- D = Diámetro interno [m]

y a su vez, la velocidad está en función del caudal y del diámetro, descrita por la siguiente expresión

$$Q = A\langle v_z \rangle \quad (7.80)$$

sustituyendo, la velocidad está dada por la relación

$$\langle v_z \rangle = \frac{Q}{A} = \frac{4Q}{\pi D^2} \quad (7.81)$$

donde:

- Q = Caudal [m³/s]
- A = Área de la sección del biorreactor [m²] de la ecuación (7.79)

de los datos experimentales, se tiene que la recirculación de los gases se realizó a un caudal de $Q = 20 \left[\frac{\text{mL}}{\text{min}} \right]$, al realizar la conversión a [m³/h], se tiene que $Q = 1.2 \times 10^{-3} \left[\frac{\text{m}^3}{\text{h}} \right]$. El diámetro del biorreactor es $D = 0.04 \text{ [m]}$, con los datos anteriores se realizan las sustituciones en la ecuación (7.81) con lo que se obtiene la velocidad promedio en la sección transversal del biorreactor

$$\langle v_z \rangle = \frac{4Q}{\pi D^2} = \frac{4 * 1.2 \times 10^{-3} \left[\frac{\text{m}^3}{\text{h}} \right]}{\pi * 1.6 \times 10^{-3} \text{ [m}^2\text{]}} = 0.95493 \left[\frac{\text{m}}{\text{h}} \right] \quad (7.82)$$

De acuerdo a los resultados obtenidos en el análisis paramétrico en el tercer escalamiento del presente capítulo, se obtuvo que para ambas especies químicas, el valor del módulo de Thiele $\Phi = 1$, lo que conduce a despejar la variable estequiométrica de la reacción K de la ecuación (7.51) como sigue,

$$\Phi^2 = \frac{L^2 K}{\mathcal{D}} \implies K = \frac{\mathcal{D}}{L^2} \quad (7.83)$$

y de la Tabla 7.1, se tiene que la variable K depende de $R_{\beta\sigma}$ y a su vez esta variable depende de R^1 , como se mostró en la ecuación (7.77), como sigue

$$R^1 = \frac{R_{\beta\sigma}}{K_{\text{eq}} \varepsilon_{\beta}} \quad R_{\beta\sigma} = \frac{K}{K_{\text{eq}}^{\gamma_{\kappa}} \varepsilon_{\kappa}} \quad (7.84)$$

donde al sustituir el valor de K en la ecuación de $R_{\beta\sigma}$, se tiene que depende de \mathcal{D} , por lo tanto también R^1 , como se describe

$$R^1 = \frac{\mathcal{D}}{K_{\text{eq}} \varepsilon_{\beta} K_{\text{eq}}^{\gamma_{\kappa}} \varepsilon_{\kappa} L^2} \quad R_{\beta\sigma} = \frac{\mathcal{D}}{K_{\text{eq}}^{\gamma_{\kappa}} \varepsilon_{\kappa} L^2} \quad (7.85)$$

A partir de este punto y de acuerdo con los datos requeridos para el modelo de la Tabla 7.1, se tienen todos los datos excepto a la difusividad \mathcal{D} , la cual se utiliza también para adimensionalizar los parámetros del tercer escalamiento, de acuerdo con las ecuaciones descritas en (7.51). Para obtener el rango de valores de la difusividad efectiva en todo el biorreactor, es necesario revisar los resultados obtenidos en el análisis paramétrico de los Capítulos 5 y 6. En el Capítulo 5, se obtuvo que el rango de valores de la difusividad efectiva adimensional es entre 0.2 y 4 veces la difusividad molecular de la especie química a seguir. Por otro lado, en el Capítulo 6 el rango de valores de la difusividad efectiva adimensional está entre 0.3 y 3 veces la difusividad de la especie química que se obtuvo en relación con el escalamiento anterior.

De acuerdo con Bird *y col.* (2007), la difusividad molecular¹ del O_2 y del CO_2 es de $1.88 \times 10^{-5} [\frac{m^2}{s}]$ y de $1.57 \times 10^{-5} [\frac{m^2}{s}]$, respectivamente. Al tener el tiempo de los datos experimentales de comparación en horas, se convierten las difusividades moleculares como sigue $6.768 \times 10^{-2} [\frac{m^2}{h}]$ y de $5.652 \times 10^{-2} [\frac{m^2}{h}]$. Dados los valores de difusividad adimensional obtenidos en los Capítulos anteriores, se obtuvieron dos rangos de difusividades para el O_2 y el CO_2

¹En el aire a 1 atmósfera de presión y a 300 Kelvin de temperatura.

respectivamente

$$O_2 : [4.06 \times 10^{-3} - 8.12 \times 10^{-1}] \left[\frac{m^2}{h} \right] \quad (7.86)$$

$$CO_2 : [3.39 \times 10^{-3} - 6.78 \times 10^{-1}] \left[\frac{m^2}{h} \right] \quad (7.87)$$

Recordando al análisis que se realizó al final de los Capítulos 5 y 6, se obtuvo que las variables adimensionales de la relación de difusividades debían ser $\xi, \chi \geq 10$, lo cual conduce a reducir los rangos de valores de las difusividades como sigue

$$O_2 = [2.02 \times 10^{-2} - 2.42 \times 10^{-2}] \left[\frac{m^2}{h} \right] \quad (7.88)$$

$$CO_2 : [1.98 \times 10^{-2} - 2.18 \times 10^{-2}] \left[\frac{m^2}{h} \right] \quad (7.89)$$

finalmente, al realizar ajustes numéricos con el análisis paramétrico del presente capítulo, se obtiene un valor dimensional de la difusividad para el O_2 y el CO_2 en todo el biorreactor

$$\mathcal{D}_{O_2} = 2.12 \times 10^{-2} \left[\frac{m^2}{h} \right] \quad (7.90)$$

$$\mathcal{D}_{CO_2} = 2.025 \times 10^{-2} \left[\frac{m^2}{h} \right] \quad (7.91)$$

Una vez obtenidas las difusividades, se pueden adimensionalizar los datos experimentales con las relaciones de la ecuación (7.51) y con los datos de los parámetros descritos en la Tabla 7.2. Lo anterior busca realizarse para obtener la relación de las concentraciones de las especies químicas de las fases aerobia y anaerobia, en una gráfica de concentración contra tiempo adimensionales.

Para tener un análisis separado de las fases aerobia y anaerobia, se dividen los datos de acuerdo a lo establecido por Saucedo-Castañeda *y col.* (1992), donde el tiempo de intercambio de fase corresponde entre las 9 y las 11 horas de operación del biorreactor. Al analizar la Figura 7.6, se observa que, se pueden dividir los datos del O_2 hasta las 10 horas de operación y los datos del CO_2 de las 10 horas en adelante. Paso seguido, se buscará realizar un ajuste logístico, el cual normalmente se utiliza para el diseño de reactores biológicos para describir el perfil de comportamiento de los datos experimentales (Nielsen y Villadsen, 1994), como se describe en el Apéndice A.

Al utilizar el ajuste logístico con el modelo de Pirt (ver Capítulo 2), se obtienen las curvas que describen los datos experimentales del oxígeno en relación con la biomasa. Utilizando este modelo para la fase aerobia, se tiene un error relativo = 4.31 % y un error relativo máximo = 13.71 %. Una vez obtenido lo anterior, se tienen las curvas que describen el modelo

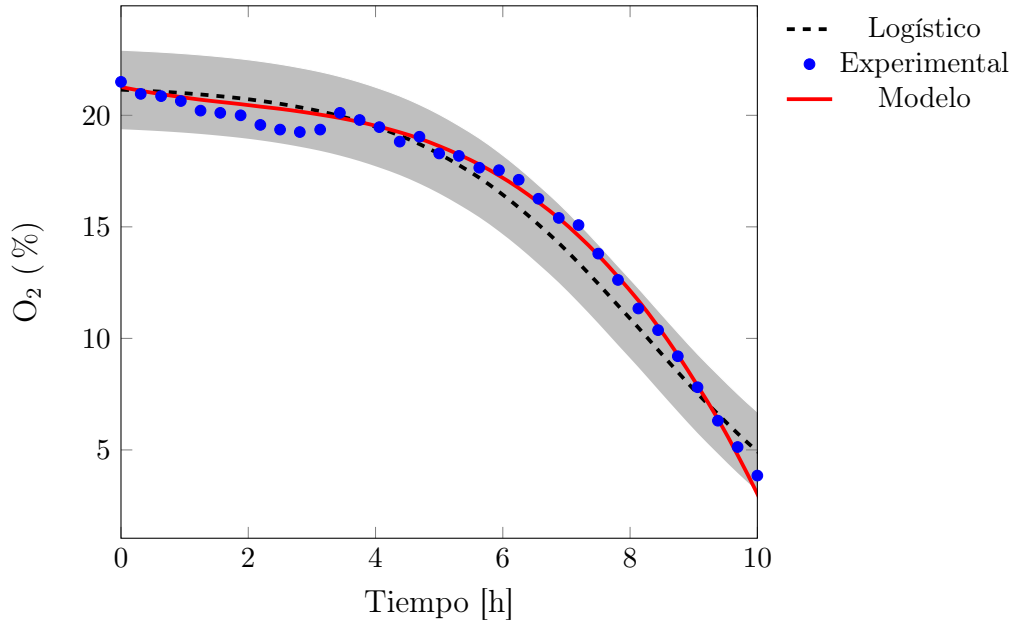


Figura 7.7. Concentración de O_2 durante la fase aerobia medido a la salida del biorreactor comparando el modelo general y el modelo logístico.

por medio del ajuste; sin embargo en este tipo de metodología, no se toman en cuenta los coeficientes obtenidos, ni los perfiles de transferencia de masa. A partir de lo anterior, se buscará adimensionalizar y resolver el modelo con los coeficientes obtenidos, dando lugar al siguiente cambio de variable para la concentración de O_2 en el biorreactor

$$U_{O_2} = \frac{\langle C_{Af} \rangle - \langle C_A \rangle}{\langle C_{Af} \rangle - \langle C_{Ai} \rangle} \quad (7.92)$$

con lo anterior, se realiza el cálculo en el software Comsol Multiphysics[®] 4.4, lo cual, da lugar a una curva respecto de los datos experimentales y del modelo logístico como se muestra en la Figura 7.7. Al realizar el análisis de error para el modelo propuesto, se obtuvo un error relativo promedio = 4.01 % y un error relativo máximo = 7.01 %, lo cual permite reproducir los datos experimentales del consumo de oxígeno dentro del biorreactor, para las primeras 10 horas de operación tomando en cuenta los coeficientes de transporte. El siguiente paso, es analizar la fase anaerobia del biorreactor que es donde ocurre la transformación de las azúcares en bioetanol. Se utilizan del mismo modo las ecuaciones descritas en el Capítulo 2, (2.53) y (2.48) que modelan el consumo de biomasa, ahora para el CO_2 que modifica la actividad metabólica del organismo. Para poder comparar el modelo biológico con el propuesto en el presente trabajo, se propone el siguiente cambio de variable para medir concentración de CO_2 a la salida del biorreactor

$$U_{CO_2} = \frac{\langle C_{Bi} \rangle - \langle C_B \rangle}{\langle C_{Bi} \rangle - \langle C_{Bf} \rangle} \quad (7.93)$$

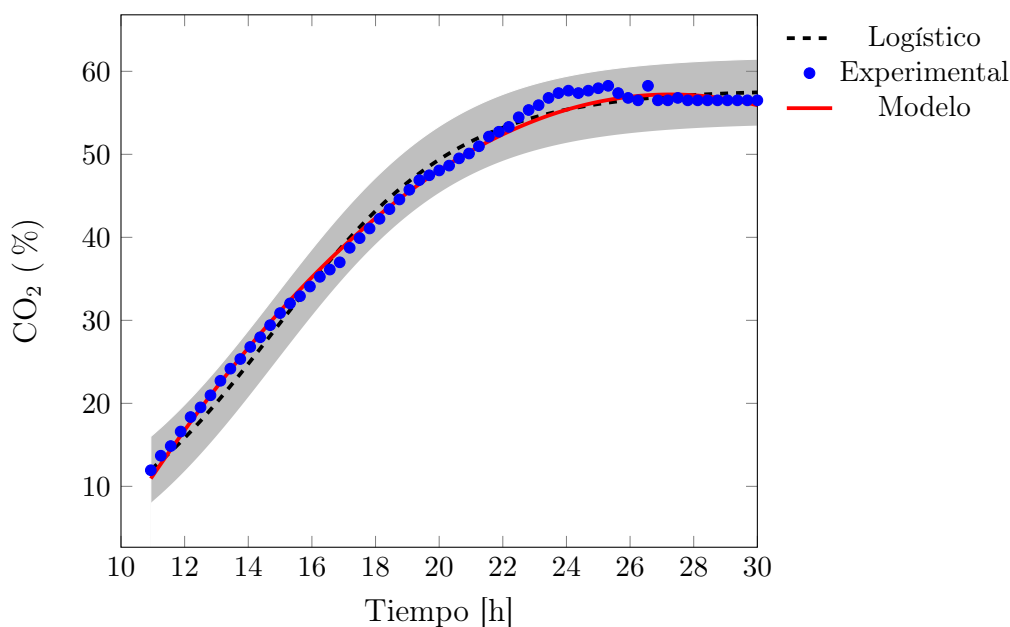
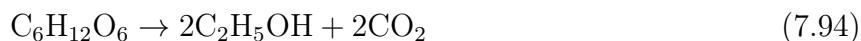


Figura 7.8. Concentración de CO_2 en la fase anaerobia medido a la salida del biorreactor comparando el modelo general y el modelo logístico.

con lo anterior, del mismo modo que para el O_2 , se realiza el cálculo en el software Comsol Multiphysics[®] 4.4, lo que da lugar a la curva respecto de los datos experimentales descrita en la Figura 7.8. Al realizar un análisis de error, en el modelo logístico se tiene un error relativo = 3.14 % y un error relativo máximo = 9.51 % y para el modelo del presente trabajo se tiene un error relativo promedio = 1.35 % y un error relativo máximo = 5.60 %, lo cual respecto del modelo logístico, se ajusta mejor a los datos experimentales. La finalidad de haber realizado las gráficas para el O_2 y del CO_2 de las Figuras 7.7 y 7.8 respectivamente, es describir el consumo y la producción de dichas especies químicas dentro del biorreactor. Particularmente en este trabajo, se busca la curva de la fase anaerobia (o del CO_2), ya que es donde ocurre la producción en mayor cantidad de bioetanol (Saucedo-Castañeda *y col.*, 1992). La curva de producción de CO_2 , tiene una relación estequiométrica con la generación de bioetanol dentro del biorreactor. Recordando la revisión bibliográfica en el Capítulo 1, se le conoce como *fermentación alcohólica* y es una biorreacción que permite degradar azúcares en etanol y dióxido de carbono mediante la siguiente reacción química



A nivel estequiométrico, esta reacción parece ser sencilla, pero la secuencia de transformaciones para degradar la glucosa hasta dos moléculas de etanol y dos de dióxido de carbono es un proceso muy complejo, puesto que al mismo tiempo la levadura debe utilizar la glucosa y otros nutrientes adicionales para poder reproducirse (Vázquez y Acosta, 2007). El rendimiento

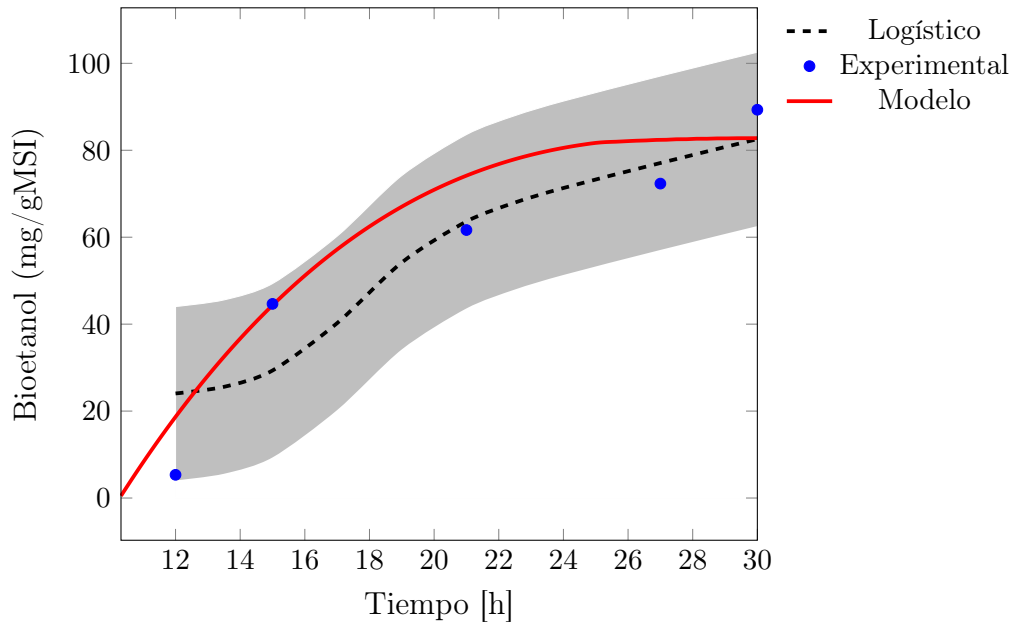


Figura 7.9. Ajuste de la relación total de bioetanol durante la operación del biorreactor con una $R^2=0.85$ para el ajuste logístico y $R^2=0.93$ para el modelo propuesto.

estequiométrico teórico para la transformación de glucosa en etanol es de 0.511 g de etanol y 0.489 g de dióxido de carbono por 1 gramo de glucosa.

En realidad es difícil obtener este rendimiento, porque como se mencionó en el Capítulo 1, la levadura utiliza glucosa para la producción de otros metabolitos indispensables para su crecimiento y desarrollo. El rendimiento experimental varía entre el 90 y el 95 % del teórico, y en la industria varía del 87 al 93 % del teórico (Vázquez y Acosta, 2007). En general, lo anterior quiere decir que se obtienen 0.956 kg de CO_2 por kg de etanol producido. A partir de ello, se toma el modelo mostrado en la Figura 7.8 y se utiliza para la representación de la producción de CO_2 en mg/gMSI. Una vez hecho esto, se emplea la relación estequiométrica del CO_2 y el bioetanol de la ecuación (7.94), para modelar la producción de este último como se muestra en la Figura 7.9. Aunado a ello, en los datos de Saucedo-Castañeda (1991), se obtiene la relación del consumo de carbohidratos totales a partir de la producción de bioetanol, con ello, se genera la gráfica descrita en la Figura 7.10. La curva obtenida para el bioetanol llega a un valor teórico de 82.79 [mg/gMSI], lo cual respecto al rendimiento promedio experimental, tiene un error relativo porcentual = 7.31 %. Para los carbohidratos totales, se estima un valor teórico de 169.69 [mg/gMSI], el cual, respecto al consumo de carbohidratos experimental, tiene un error relativo porcentual = 8.25 %. Para completar el modelo, falta obtener la biomasa generada durante el proceso, para ello, utilizando el mismo argumento del método promedio volumétrico, se utiliza la ecuación descrita en el Capítulo 2 en la subsección 2.2.1 del trabajo de Wood y Whitaker (1999). A partir de ello, se realiza el análogo para el presente trabajo, lo que da lugar

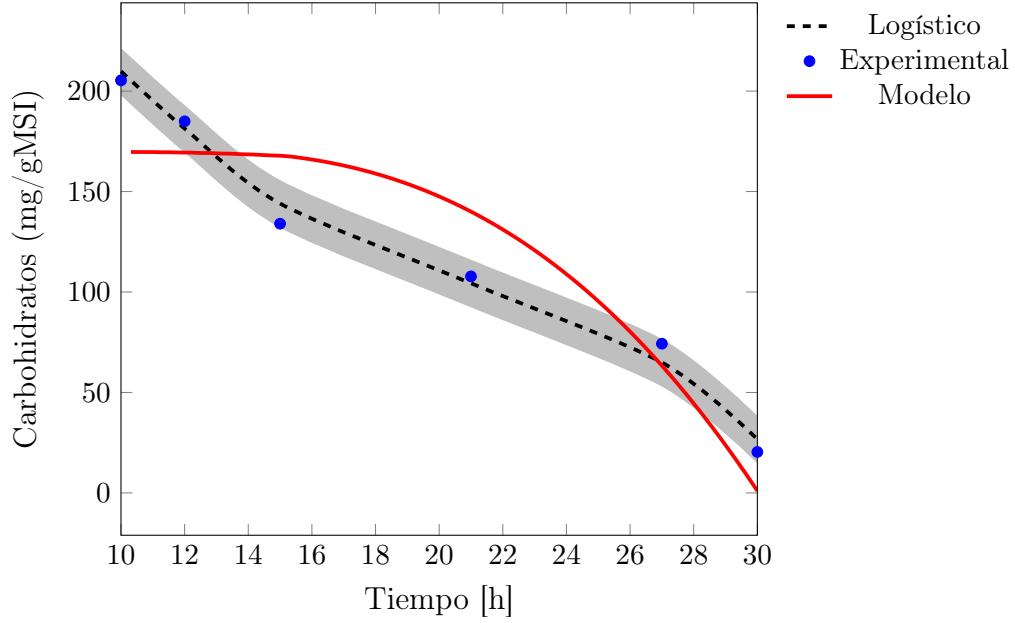


Figura 7.10. Ajuste de la relación total de carbohidratos consumidos durante la fase anaerobia del biorreactor con una $R^2=0.99$ para el ajuste logístico y $R^2=0.87$ para el modelo propuesto.

a la siguiente expresión que depende de las especies químicas obtenidas por el modelo

$$\frac{\partial n_c}{\partial t} = n_c \left[(1 - \Lambda) \overline{\mu M} \left(\frac{\{C_A\}}{\{C_A\} + K_A} \right) \left(\frac{\{C_B\}}{\{C_B\} + K_B} \right) \right] \quad (7.95)$$

donde $\{C_A\}$ y $\{C_B\}$ son las especies químicas medidas a la salida del biorreactor O_2 y CO_2 dadas en mg/gMSI respectivamente; Λ es el coeficiente de crecimiento celular empírico; $\overline{\mu M}$ es la tasa máxima de consumo de sustratos dada en h^{-1} ; K_A y K_B son las constantes de afinidad obtenidas a partir de los escalamientos y de la estequiometría de las especies químicas dadas en mg/gMSI por la relación de la respiración celular (Campbell y Reece, 2007) descrita en la ecuación (2.58) y n_c es la relación celular de la biomasa en mg/gMSI; al expresar n_c de la ecuación (7.95) en función del tiempo, se obtiene lo siguiente

$$n_c(t) = n_0 e^{\left((1-\Lambda) \overline{\mu M} \int_{\tau=0}^{\tau=t} f(\tau) d\tau \right)} \quad (7.96)$$

donde el valor del integrando de la función $f(\tau)$ esta descrita por la tasa de crecimiento de la relación intercelular, como sigue

$$f(\tau) = \left(\frac{\{C_A\}}{\{C_A\} + K_A} \right) \left(\frac{\{C_B\}}{\{C_B\} + K_B} \right) \quad (7.97)$$

Tomando en cuenta lo anterior, se pueden establecer los parámetros del modelo que hacen

falta para el cálculo de la biomasa a partir de las concentraciones de O_2 y CO_2 obtenidas con el modelo del presente trabajo, lo que da lugar a los valores de la Tabla 7.3. Donde Λ es el coeficiente de crecimiento celular empírico; $\overline{\mu M}$ es la tasa máxima de consumo de sustrato dada en h^{-1} ; aunado a ello, se utiliza el modelo para el cálculo de la biomasa descrito en la ecuación (7.96), donde se obtiene la curva mostrada en la Figura 7.11

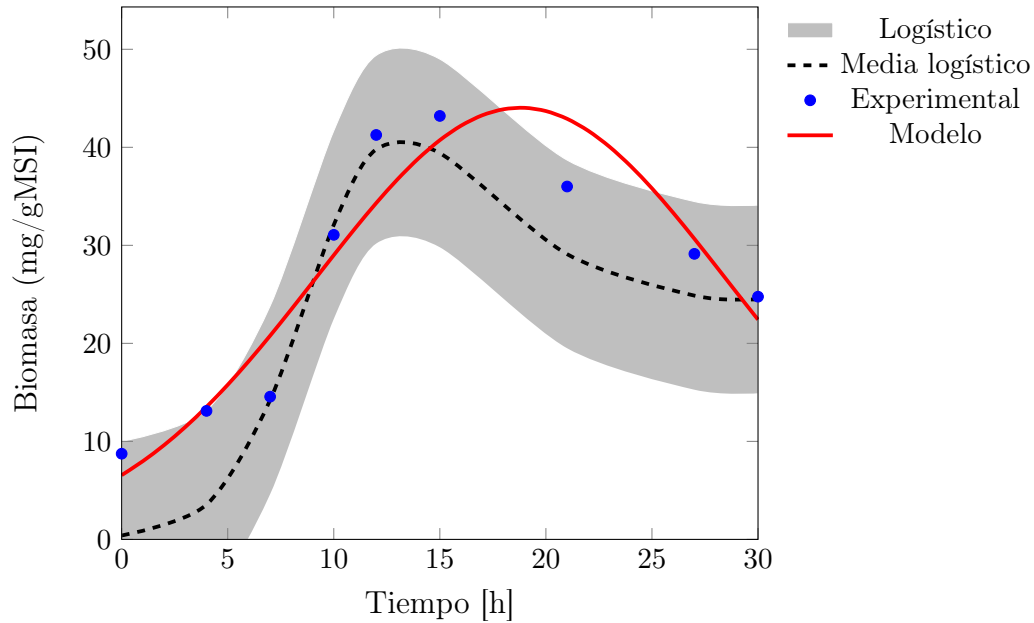


Figura 7.11. Ajuste de la relación total de biomasa durante la operación del biorreactor con una $R^2=0.94$ para el ajuste logístico y $R^2=0.88$ para el modelo propuesto.

Tabla 7.3. Parámetros del modelo para la biomasa.

Parámetro	Valor	Unidades
n_0	2.66	mg/gMSI
K_A	0.5	mg/gMSI
K_B	1×10^{-5}	mg/gMSI
$\overline{\mu M}$	0.63	$\frac{1}{h}$
$1 - \Lambda$	4.52	-

El error promedio respecto de los datos experimentales para los datos de la biomasa respecto del modelo propuesto es de 3.45 %, mientras que para el modelo logístico se tiene un error promedio de 3.99 %. El error para ambos casos, se baso en el supuesto descrito en el Apéndice A, debido a la calidad de los datos experimentales disponibles. Finalmente, la metodología propuesta refleja que con un error relativo promedio de 7.31 % para el bioetanol, de 8.25 % para el consumo de carbohidratos y de 3.45 % para la biomasa, es posible modelar matemáticamente la transferencia de masa y reacción para la conversión de almidón no alimentario en bioetanol, considerando las características esenciales de las diferentes escalas del sistema.

7.5. Resumen del capítulo

Durante este capítulo se buscó la relación de los escalamientos realizados a lo largo de este trabajo, buscando dar lugar a un modelo de dispersión axial. Primero se promediaron las ecuaciones resultantes del capítulo anterior y se planteó el problema de cerradura de donde se obtuvo el modelo no cerrado. Paso seguido, se aplicaron operadores de promediado bajo diferentes suposiciones y con ello se generó el modelo de dispersión axial. Una vez obtenido, se propuso solucionar el problema adimensional de donde se encontró que las relaciones adimensionales, dependen directamente de la difusividad del sistema \mathcal{D} .

En la solución del problema adimensional, se encontró la relación de comportamiento de las especies químicas a seguir dentro del biorreactor. Se realizó un análisis paramétrico del problema adimensional y con ello, se pudieron determinar los diferentes perfiles de las concentraciones para distintos valores de las relaciones adimensionales. Se encontró que la relación de la reacción dada por el número de Thiele $\Phi=1$, es la misma para ambas especies químicas. Del mismo modo, los números de Péclet $Pe_{A,B} \leq 0.1$, son del mismo orden para ambas especies; esto obedece a los escalamientos anteriores, ya que al querer favorecer la difusión es necesario que el número de Péclet sea bajo.

Como siguiente paso se buscó resolver el problema dimensional, para ello se realizó una tabla de requerimientos, donde se resume que parámetros son necesarios para el modelo. Se encontró que las condiciones están anidadas, es decir, el resultado obtenido del primer escalamiento, da paso al segundo escalamiento y este a su vez al tercero. Al resolver las condiciones anidadas y basándose en los datos de diseño experimental, se pudieron determinar todos los parámetros necesarios para resolver el modelo.

Finalmente, se resolvió el modelo, se comparó con los modelos de crecimiento celular y con los datos experimentales disponibles. Cabe resaltar, que se encontró un modelo para el crecimiento y el decrecimiento celular, el cual predice la producción y el decremento de la biomasa en la misma función, a diferencia de los modelos tradicionales que sólo predicen uno a la vez. Aunado a ello, se mostró una disminución en el error relativo porcentual para la metodología del presente trabajo y la contribución de determinar el rango de valores donde se encuentra la difusividad \mathcal{D} de todo el biorreactor. A partir de lo anterior, con la relación estequiométrica de generación de CO_2 proveniente de una fuente de glucosa, se puede determinar la producción de bioetanol dentro del biorreactor respondiendo así, la pregunta de investigación del presente trabajo.

Conclusiones

En este trabajo se dedujo un modelo acoplado desde la escala microscópica (escala 1), hasta la escala macroscópica (escala 3), que describe el transporte del CO_2 dentro del biorreactor, que permite predecir la generación de bioetanol en el mismo. Durante el Capítulo 5, se realizó un promediado de las ecuaciones microscópicas siguiendo el método del promedio volumétrico (Whitaker, 1999a), con ello se obtuvieron modelos no cerrados de cada fase, se planteó el problema de las desviaciones, y se obtuvieron por medio de las funciones de Green, las variables de cerradura. Se supuso una *concentración de equilibrio* y se planteó el problema de cerradura de equilibrio y se introdujo la información en el software, donde se obtuvieron los perfiles del problema descrito.

Al finalizar el Capítulo 5, se analizaron los resultados y se concluyó que para favorecer la difusión, los coeficientes efectivos de transporte de la escala 3 del sistema de estudio, deben ser:

- La relación de difusividades $\xi \geq 10$, es decir que la difusión en el líquido sea mayor que la difusión en el sólido. Esto tiene sentido, pues la difusión se favorece en el medio húmedo en el que está mezclada la levadura y el almidón.
- El coeficiente $\alpha'_\beta \leq 1$, es decir que la permeabilidad entre las fases, sea mayor que la difusión en el medio líquido. En otras palabras, que el soporte tenga permeabilidad alta.

Con las suposiciones anteriores, el bagazo de caña se modela como un nuevo continuo y se desarrolla durante el Capítulo 6, el promediado de las ecuaciones de la escala 2 del sistema, que contiene la información esencial de la escala 3. Se aplicó el método del promedio volumétrico y se planteó una nueva *concentración de equilibrio* para describir los procesos de transferencia de masa del mismo modo que en el promediado de la escala anterior. Al aplicar las suposiciones necesarias, se planteó el problema de las desviaciones y se llevó un análisis paramétrico del coeficiente de dispersión en la escala 2 del sistema.

Al analizar los resultados, se encontró una propuesta de diseño experimental para favorecer la difusión en esta escala, los cuales deben satisfacerse como sigue:

- La relación de difusividades $\chi \geq 10$, es decir que la difusión en la atmósfera gaseosa sea

mayor que en el bagazo como un medio continuo. Esto también tiene sentido, ya que la difusividad en el aire es mayor que la difusividad en líquido o sólido.

- El coeficiente $\alpha'_k \leq 1$, es decir que la permeabilidad entre las regiones, sea mayor que la difusión en la atmósfera gaseosa. Es decir, utilizar materiales de permeabilidad alta.
- El número de Péclet de partícula, $Pe_p \leq 10$, es decir, que la contribución de la convección sea significativamente menor que la contribución de la difusión.

Al obtener el modelo de la escala 2 del sistema, se puede modelar al bagazo de caña junto con la atmósfera gaseosa que lo rodea como un nuevo continuo, la cual durante el Capítulo 7, y del mismo modo que en los escalamientos anteriores, se empleó el método del promedio volumétrico y se dio lugar a un modelo de dispersión axial. A partir de lo anterior, se obtuvieron los modelos adimensional y dimensional con las características y medidas del diseño experimental. Se presentó una tabla de requerimientos y condiciones anidadas de los escalamientos, donde se determinó que la variable a definir con el análisis paramétrico de los Capítulos anteriores es la difusividad dentro del biorreactor. Esta variable se acotó por medio de los ajustes propuestos para favorecer la difusión como se describió en los puntos anteriores. Una vez determinada dicha variable que el presente modelo puede predecir, se encontraron las siguientes relaciones para favorecer la difusión en el biorreactor

- El módulo de Thiele debe ser $\Phi=1$, lo cual indica que la relación de la variable asociada a la reacción de la especie química, sólo dependa de la difusividad dentro del reactor (\mathcal{D}) y del largo del reactor (L).
- El número de Péclet para las especies químicas que se siguieron (O_2 y CO_2) deben ser $Pe_{A,B} \leq 0.1$. En otras palabras, que la contribución de la difusión sea mayor que la contribución de la convección.

En general, el modelo propuesto en el presente trabajo, tiene la característica de predecir la difusividad dentro del biorreactor, siempre y cuando los datos experimentales y las condiciones de operación puedan ofrecer la siguiente información

- Micrografías o fotografías para la determinación de la porosidad a escalas microscópicas.
- Porosidad o fracción volumétrica del biorreactor.
- Largo (L) y radio (R) del biorreactor y que se cumplan las restricciones de escala propuestas en cada escala.
- Difusividad molecular de la(s) especie(s) química(s).

- El caudal de alimentación al biorreactor.

Una vez obtenido lo anterior, se puede decir que:

- Se predice la difusividad del O_2 y del CO_2 dentro del biorreactor con las características anidadas de los escalamientos.
- Se obtiene la concentración de la formación de CO_2 y de consumo de O_2 a la salida del biorreactor y con ello el consumo de azúcares y producción de bioetanol.
- Las predicciones del modelo para la producción del bioetanol y el consumo de carbohidratos se basan en la relación estequiométrica de la fermentación alcohólica dando resultados aceptables.
- Las estructuras complejas de la geometría en la escala intermedia y de la microescala, no fueron limitantes para el desarrollo de los modelos debido a que la difusión contribuye más que la convección.
- La ecuación para crecimiento celular se basa directamente en los datos medidos a la salida de biorreactor y predice la formación y consumo de la biomasa.

El último punto del listado anterior, hace referencia a que con los datos medidos a la salida del biorreactor, se puede obtener un modelo predictivo para el crecimiento y el decrecimiento celular. Por otro lado, los modelos convencionales, predicen por separado la producción y el consumo de la biomasa. A partir de ello, el modelo presentado para la relación celular, tiene la característica de reproducir los datos experimentales con un error promedio de 3.45 %, mientras que para el modelo convencional, se obtuvo un error promedio de 3.99 %.

Finalmente, se predice la formación de bioetanol respecto de los datos experimentales, con un error relativo porcentual del 7.31 %. Con esto último, finalmente se responde a la pregunta de investigación y es posible modelar matemáticamente la transferencia de masa y reacción para la conversión de almidón no alimentario en bioetanol, considerando las características esenciales de las diferentes escalas del sistema.

Perspectivas del proyecto

Al ser un modelo predictivo el obtenido en el presente trabajo, se busca que se pueda implementar para otros sistemas experimentales. Lo anterior se puede llevar a cabo siempre y cuando se puedan tener las mediciones experimentales descritas en las conclusiones.

A partir de lo anterior se pueden utilizar diferentes soportes para las levaduras tomando en cuenta la porosidad y la fracción volumétrica que esta representa para el sistema. Con lo anterior, se pueden utilizar diferentes medios porosos y determinar cual es el que mejor se acomoda para el experimento a realizar.

Una vez planteado el problema y al haber escogido un medio poroso adecuado al sistema a implementar, es poder visualizar con anticipación los perfiles de consumo y producción de las especies químicas a seguir. Con esto, se pueden delimitar la puesta en marcha y la finalización de operación del biorreactor.

Las características de funcionamiento del presente modelo, se basan en que el proceso está limitado por la reacción y por la convección, es decir, que la contribución de la difusión para este sistema, es mayor que la contribución de las anteriores, con ello, el modelo aplicado al final del presente trabajo tiene sentido. Por otro lado, de no ser así, los coeficientes varían y el análisis paramétrico podría conducir a resultados distintos.

Para resolver este tipo de situaciones, en el caso de la reacción, se tendría que tomar en cuenta la suposición del orden de reacción de la escala microscópica descrito en el Capítulo 5. Para el caso de la velocidad, se tendría que resolver el problema, sin las suposiciones tomadas en el Capítulo 6.

Otro problema que puede tomarse en cuenta es el resolver los problemas de transferencia de calor que se ven reflejados en el crecimiento de la biomasa. Este tipo de problemas, limita el escalamiento, ya que al acumular calor en los sistemas biológicos, estos comienzan a perder capacidad productiva.

Referencias

- Acero, A.P., Mayo, M.M., Romero, L.M., Rivas, M.M., Gama, R.B., Loera, O. (2008). Ventajas de la fermentación sólida con *pleturotus sapidus* en ensilajes de caña de azucar. *Archivos de zootecnia* **57**, 25–33.
- Aguilar, C., Augur, C., Favela-Torres, E., Viniegra-González, G. (2001). Induction and repression patterns of fungal tannase in solid- state and submerged cultures. *Process Biochemistry* **36**, 565–570.
- Aguilar-Rivera, N. (2007). Bioetanol de la caña de azúcar. *Revista de investigación y divulgación científicagropecuaria* **11**, 25–39.
- Alcazar-González, V., Zúñiga-Partiga, V., González-Álvarez, V. (1997). Desarrollo y validación de un modelo de un proceso fermentativo realizado en un bio-reactor de lecho fluidizado. *Información Tecnológica* **8**, 105–110.
- Bales, V., Acai, P. (1999). Mathematical analysis of the performance of a packed biorreactor with immobilised cells. *Recent Progress in Genierdes Procedes* **13**, 335–342.
- Barrios-González, J., Tomasini, A., Viniegra-González, G., Lopez, L. (1988). Penicillin producing strains for solid state fermentation. *Biochemical Engineering Journal* **10**, 793–798.
- Beg, S., Hassan, M. (1985a). A bio-film model for packed-bed reactors considering diffusion resistance and back-mixing effects. *Chemical Engineering Journal* **30**, B1–B8.
- Beg, S., Hassan, M. (1985b). Nitrification studies in bubble aereated packed bed reactor. *Journal Environment Science and Health Part A*, 315–336.
- Beg, S., Hassan, M. (1987). Effects of inhibitors on nitrification in a packed bed biological flow reactor. *Water Resources* **21**, 191–198.
- Beg, S., Hassan, M., Chaudry, S. (1995). esponse of a packed bed biological reactor to perturbation feed concentration and temperature. *Internal Journa Environment Studies* **49**, 31–52.

-
- BIOPACT (2007a). Agrivida and coddon devices to partner on third-generation biofuels.
- BIOPACT (2007b). The strange world of carbon-negative bioenergy: the more you drive your car, the more you tackle climate change.
- Bird, R., Stewart, W., Lightfoot, E., Vázquez, F. (2007). *Fenómenos de transporte: un estudio sistemático de los fundamentos del transporte de materia, energía y cantidad de movimiento*. Limusa Wiley.
- Caicedo, L. (1996). Estudio comparativo de generación de CO_2 en fermentaciones con células libres e inmovilizadas de *Zymomonas mobilis*. *Ingeniería e investigación* **34**, 23–26.
- Caicedo, L., Torres, J., Vargas, G. (1987). *Principios para el diseño de reactores bioquímicos de células inmovilizadas*. Tesis de maestría. Universidad Nacional de Colombia. Colombia.
- Campbell, N., Reece, J... (2007). *Biología*. Editorial Medica Panamericana Sa de.
- Carberry, J., Wendel, M. (1963). Computer model of the fixed catalytic reactor. *American Institute of Chemical Engineers Journal* **9**, 129–133.
- Carbonell, R.G., Whitaker, S. (1984). Heat and mass transfer in porous media. *Fundamentals of Transport Phenomena in Porous Media* **82**, 121–198.
- Carlsson, A.S. (2009). Biochimie. *An International Journal of Biochemistry and Molecular Biology* **91**.
- Carrizales, V., Jaffe, W. (1986). Solid-state fermentation: an appropriate biotechnology for developing countries. *Interscience* **11**, 9–15.
- Castells, X. (2012a). *Aprovechamiento de residuos agrícolas y forestales: Reciclaje de residuos industriales*. Editorial Díaz de Santos, S.A.
- Castells, X. (2012b). *Energía, Agua, Medioambiente, territorialidad y Sostenibilidad*. Editorial Díaz de Santos, S.A.
- Castillo, L.R., Alves, T.L.M., Medronho, R.A. (2000). Production and extraction of pectinases obtained by solid state fermentation of agro-industrial residues with *Aspergillus niger*. *Bioresource Technology* **71**, 45–50.
- Çengel, Y., Boles, M. (2007). *Termodinámica*. McGraw-Hill.
- Chanprateep, J. (2010). Current trends in biodegradable polyhydroxyalkanoates. *J. Bioscience and Bioengineering* **110**, 621–632.

-
- Charusiri, W., Vitidsant, T. (2003). Kinetic study of used vegetable oil to liquid fuels over sulfated zirconia. *Journal Energy* **5**, 58–68.
- Conde, A., Boyacá, A. (1994). *Reactores trifásicos de lecho fijo*. Universidad Nacional de Colombia.
- CVCA (2009). Monografía de la caña de azúcar. *Comisión Veracruzana de Comercialización Agropecuaria* .
- Denbigh, K., Turner, J. (1990). *Introducción a la teoría de los reactores químicos*. Editorial Limusa S.A. De C.V.
- Diez, O.A., Cárdenas, G.J., Mentz, L.F. (2010). Poder calorífico superior de bagazo, médula y sus mezclas, provenientes de la caña de azúcar de tucumán, r. argentina. *Revista industrial y agrícola de Tucumán* **87**.
- Doelle, H., Mitchell, D., Rolz, C. (1992). Solid substrate cultivation. *Elsevier Applied Science* **3**.
- Domach, M., Leung, S., Cahn, R., Cocks, G., Shuler, M. (1984). Computer model for glucose-limited growth of a single cell of *escherichia coli*. *Biotechnology Bioengineering* **26**, 203–216.
- Dufey, A., for Environment, I.I., 9781843696667, D.G.M.S.. (2006). *Producción y comercio de biocombustibles y desarrollo sustentable: los grandes temas*. IIED.
- Durand, A. (2003). Biorreactor design for solid fermentation. *Biochemical Engineering Journal* **13**, 113–125.
- EIA (2013). International energy outlook. *U.S. Government Printing Office* .
- EIA (2014). Monthly energy review. *U.S. Department of Energy* .
- Elmalah, S., Grasmick, A. (1985). *Mathematical models for biological aerobic fluidized bed reactors*. Elsevier Science Publications. 7 edición.
- Finlayson, B. (1972). *The method of weighted residuals and variation principles*. Academic Press., New York.
- Flickinger, M., Drew, S. (1999). *Encyclopedia of bioprocess technology: fermentation, biocatalysis, and bioseparation*. v. 4 Wiley.
- Flórez, J. (2010). *Motores alternativos de combustión interna*. Edicions Upc.
- Flory, O. (2006). *Perspectivas de los biocombustibles en la Argentina y en Brasil*. LICA.

-
- Fogler, H.S. (2001). *Elementos de ingeniería de las reacciones químicas*. Pearson Educación.
- Frenken, K., Hölzl, W., de Vor, F. (2005). The citation impact of research collaborations: the case of european biotechnology and applied microbiology (1988–2002). *Applied Microbiology Biotechnology* **22**, 9–30.
- Froment, G., Bischoff, K. (1990). *Chemical Reactor Analysis and Design*. John Wiley and Sons.
- Fung, Y. (1994). *A First Course in Continuum Mechanics: For Physical and Biological Engineers and Scientists*. Tsinghua University Press.
- Ganduglia, F. (2009). *Manual de Biocombustibles*. Arpel.
- García, R., Durán, M.A., Riera, R. (2006). Producción de biomasa *trichoderma harzianum* por fermentación líquida. *Fitosanidad* **10**, 295–296.
- Gencer, M., Mutharasan, R. (1980). Ethanol fermentation in a yeast immobilised column fermentor. *Biotechnology Process Int. Ferm. Symp.* **97**, 627–633.
- Gray, W.G. (1975). A derivation of the equations for multi-phase transport. *Chemical Engineering Science* **30**, 229–233.
- Guerrero, R. (2010). *Biocombustibles líquidos: Situación actual y oportunidades de futuro para España*. Fundación IDEAS.
- Guota, S., Chand, S. (1990). Bioconversion of sugars in an immobilised cell packed bed bioreactor; dynamic response to perturbations in process parameters. *The Chemical Engineer Journal* **43**, B1–B12.
- Hannoun, B., Stephanopoulos, G. (1990). Growth and fermentation model for alginate-entrapped *sacharomyces cerevisiae*. *Biotechnology Prog.* **6**, 349–356.
- Hassan, M., Atiquilah, M., Beg, S. (1995). Analysis of non-isothermal tubular reactor packed with immobilized enzyme systems. *The Chemical Engineer Journal* **58**, 275–283.
- Hassan, M., Beg, S. (1987). Theoretical analysis of a packed-bed biological reactor for various reaction kinetics. *The Chemical Engineer Journal* **36**, B15–B27.
- Haug, R., Carty, P.M. (1972). Nitrification with the submerged filter. *J. Water Poll. Control Fed.* **41**, 2086–2098.
- Hazell, P., Pachauri, R.K. (2009). *Bioenergía y agricultura: Promesas y retos*. International Food Policy Research Institute (IFPRI).

-
- Henzler, H., Schedel, M. (1991). Suitability of the shaking flask for oxygen supply to microbial cultures. *Bioprocess Engineering* **7**, 123–131.
- Hernández, P., Santamaría, J., Rios, L. (2009). *Biodiésel: Producción, calidad y caracterización*. Universidad de Antioquia.
- Himmelblau, D., Bischoff, K. (1992). *Análisis y simulación de procesos*. Reverté.
- Holker, U., Hofer, M., Lenz, J. (2004). Biotechnology advantages of laboratory-scale solid state fermentation. part i. *Process Biochemistry* **12**, 24–27.
- Howes, F.A., Whitaker, S. (1985). The spatial averaging theorem revisited. *Chemical Engineering Science, Elsevier* **40**, 1387–1392.
- IICA (2007). *Agroenergy and Biofuels Atlas of the Americas: Ethanol*. Instituto Interamericano de Cooperacion para la Agricultura.
- Iliuta, I., Iliuta, M., Larachi, F. (2005). Hydrodynamics modeling of bioclogging in waste gas treating trickle-bed bioreactors. *Industrial and Engineering Chemistry Research* **44**, 5044–5052.
- Jennings, P., Snoeyink, V., Chain, S. (1976). Theoretical model for a submerged biological filter. *Biotechnology Bioengineering* **18**, 1249–1273.
- Jiménez, B. (2001). *La Contaminación Ambiental en México*. Colegio de Ingenieros Ambientales de México.
- Klessner, T., G.A.Oertzen, W.Bauer (1990). Title. *Chemical Engineering Technology* **13**.
- Kotz, J., Treichel, P., Weaver, G. (2005). *Química y reactividad química*. Thomson.
- Koutinas, A.A., Papanikolaou, S. (2011). Handbook of biofuels production - processes and technologies. *Woodhead Publishing Limited* , 177–198.
- Krebs, H. (1972). The pasteur effect and the relations between respiration and fermentation. *Essays in biochemistry* **8**, 1–34.
- Kulkarni, M.G., Dalai, A.K. (2006). *Industrial and Engineering Chemistry Research* **45**, 2901–2913.
- Kumar, P., Lonsane, B.K. (1987). Gibberellic acid by solid state fermentation: consistent and improved yields. *Biotechnology and Bioengineering* **30(2)**, 267–271.
- Laca, A., Quirós, C., García, L., Díaz, M. (1988). Modelling and description of internal profiles in immobilised cell systems. *Biochemical Engineering Journal* **1**, 225–232.

-
- Lagarda, A. (1990). *Crisis, automatización y maquiladoras*. Universidad Autónoma de Baja California.
- Levenspiel, O., Barreiro, G. (2001). *Ingeniería de las reacciones químicas*. Reverté.
- Lin, C.S.K., Pfaltzgraff, L.A., Herrero-Davila, L., Mubofu, E.B., Abderrahim, S., Clark, J.H., Koutinas, A.A., Kopsahelis, N., Stamatelatou, K., Dickson, F., Thankappan, S., Mohamed, Z., Brocklesby, R., Luque, R. (2013). Food waste as a valuable resource for the production of chemicals, materials and fuels. current situation and global perspective. *Energy and Environmental Science* **6**.
- Lonsane, B.K., Saucedo-Castañeda, G., Raimbault, M., Roussos, S., Viniegra-González, G., Ghildyal, N., Ramakrishna, M., Krishnaiah, M. (1992). Scale-up strategies for solid state fermentation systems. *Process Biochemistry* **27**, 259–273.
- Meng, X., Yang, J., Xu, X., Zhang, L., Nie, Q., Xian, M. (2009). *Renewable Energy* **34**, 1–5.
- Michelena, M., Martín, F. (2008). *Los biocombustibles*. Ediciones Mundi-Prensa.
- Mitchell, D., Stuart, D., Tanner, R. (1999). Solid-state fermentation, microbial growth kinetics. *The Encyclopedia of Bioprocess Technology: Fermentation, Biocatalysis and Bioseparation* .
- Mitchell, D.A., Lonsane, B.K., Doele, H., Rolz, C. (1992). Solid substrate cultivation. *Elsevier Science Publishers* .
- Mitchell, D.A., Meien, O.F.V., Krieger, N., Dalsenter., F.D.H. (2004). A review of recent developments in modeling of microbial growth kinetics and intraparticle phenomena in solid-state fermentation. *Biochemical Engineering Journal* **17**, 15–26.
- Mitchell, D.A., Von Meien, O.F., Krieger, N. (2003). Recent developments in modeling of solid-state fermentation: heat and mass transfer in bio-reactors. *Biochemical Engineering Journal* , 137–147.
- Montane, P., Sangrá, P. (1988). *Protecciones en las instalaciones eléctricas: evolución y perspectivas*. Marcombo.
- Mot, R.D., Verachter, H. (1990). In yeast biotechnology and biocatalysis. *Marcel Dekker* , 163–222.
- Mulcahy, L., Shield, W., LaMotta, E. (1980). Modelling the effects of enzyme activation on the performance of packed bed biological reactor. *Progress in Water Technology* **12**, 143.

-
- Nagle, R., Saff, E., Snider, A. (2005). *Ecuaciones diferenciales y problemas con valores en la frontera*. Pearson Educación.
- Naik, S.N., Goud, V.V., Rout, P.K., Dalai, A.K. (2010). Production of first and second generation biofuels: A comprehensive review. *Renewable and Sustainable Energy Reviews* **14**, 578–597.
- Najafpour, G... (2006). *Biochemical Engineering and Biotechnology*. Elsevier Science.
- Nebel, B., Wright, R., Dávila, F. (1999). *Ciencias ambientales: ecología y desarrollo sostenible*. Prentice Hall.
- Nemerow, N., Dasgupta, A. (1998). *Tratamiento de vertidos industriales y peligrosos*. Díaz de Santos.
- Nielsen, J., Villadsen, J. (1994). *Bioreaction engineering principles*. Plenum Press.
- Nozad, I., Carbonell, R., Whitaker, S. (1985). Heat conduction in multiphase systems 1: Theory and experiment for two-phase systems. *Chemical Engineering Science* **40**, 843–855.
- OCDE-FAO (2014). *OCDE-FAO Perspectivas Agrícolas 2014*. OCDE-FAO Perspectivas Agrícolas, OECD Publishing.
- Ochoa, J.A., Stroeve, P., Whitaker, S. (1986). Diffusion and reaction in cellular media. *Chemical Engineering Science* **41**, 2999–3013.
- ONU (2008). *La Seguridad Energética de América Latina y el Caribe en el Contexto Mundial*. Naciones Unidas, CEPAL, División de Recursos Naturales e Infraestructura.
- Oostra, J., Tramper, J., Rinzema, A. (2000). Model-based bioreactor selection for large-scale solid-state cultivation of coniothyrium minitans spores on oats. *Enzyme Microbiology Technology* **27**.
- Pandey, A. (1994). Solid-state fermentation. *Wiley Eastern Publisher* , 3–10.
- Pandey, A., Azmi, W., Singh, J., Banerjee, U.C. (1999). Biotechnology: food fermentation. *Educational Publishers and Distributors*. **1**, 383–426.
- Pandey, A., Nigam, P., Vogel, M. (1988). Simultaneous saccharification and protein enrichment fermentation of sugar beet pulp. *Biotechnology letters* **10**, 67–72.
- Patel, M., Crank, M., Dornburg, V., Hermann, B., Roes, L., Husing, B., Overbeek, L., Terragni, F., Recchia, E. (2006). The brew project report: Medium and long-term opportunities

-
- and risks of the biotechnological production of bulk chemicals from renewable resources. *European Commission's Growth Program (DG Research), Utrecht* .
- Pérez, E. (2001). *Energías renovables, sustentabilidad y creación de empleo: una economía impulsada por el sol*. Los Libros de la Catarata.
- Pérez, J., Muñoz-Dorado, A., la Rubia, T.D., Martínez, E. (2002). Biodegradation and biological treatments of cellulose, hemicellulose and lignin: an overview. *Int. Microbiology* **5**, 53–63.
- Petersen, E. (1965). *Chemical reaction analysis*. Prentice Hall, New Jersey.
- Plascencia, D.D. (2009). Desarrollo de un inóculo con diferentes sustratos mediante fermentación sólida sumergida. *Universidad Autónoma de Chihuahua. Facultad de Zootecnia y Ecología* .
- Puertas, S. (2011). *Tecnologías de obtención de biocombustibles de primera generación y su implementación como mecanismos de desarrollo limpio en España*.
- Purcell, E. (1997). *Cálculo con geometría analítica*. volumen 6. Libros de ciencias exactas.
- Quintard, M., Whitaker, S. (1993). One and two-equation models for transient diffusion processes in two-phase systems. *Advances in Heat Transfer* **23**, 369–435.
- Quirós, C., Rendueles, M., García, L. (1995). Diffusion of micro-organism in calcium alginate beads. *Biotechnology Tech.* **9**, 809–814.
- Raimbault, M. (1998). General and microbiological aspects of solid substrate fermentation. *Electronic Journal of Biotechnology* **1(3)**, 1–15.
- Ramkrishna, D., Fredrickson, A., Tsuchiya, H. (1967). Dynamics of micro- bial propagation: Models considering inhibitors and variable cell composition. *Biotechnology Bioengineering* **9**, 129–170.
- Rittman, B. (1982). Comparative performance of bio-film reactor types. *Biotechnology Bioengineering* **24**, 1341–1370.
- Rittman, B., Carty, P.M. (1980). Model of steady state bio- film kinetics. *Biotechnology Bioengineering* **22**, 2343–2357.
- Rittman, B., Carty, P.M. (1981). Substrate flux into bio-film of any thickness. *Journal Environment Engineering Div.* **107**, 831–849.

-
- Robinson, T., Singh, D., Nigam, P. (2001). Fermentación en estado sólido: Una tecnología microbiana promisor para la producción de metabolitos secundarios. *Applied Microbiology Biotechnology* **55**, 284–289.
- Rodriguez-Couto, S., Toca-Herrera, J. (2006). Industrial applications of laccases. *Biotechnology Advances* **24**, 500–513.
- Royo-Rubio, R., Mendoza-Martínez, G., Montañez-Valdez, O., Rebollar-Rebollar, S., Cardoso-Jiménez, D., Hernández-Martínez, J., González-Razo, F. (2007). Enzimas amilolíticas exógenas en la alimentación de rumiantes. *Universidad y Ciencia* **2**, 173–182.
- Routherform, A. (1969). *Elementary chemical reaction analysis*. Prentice Hall, New Jersey.
- Ruiz, F. (2000). *Cultivo de la Caña de Azúcar*. Euned.
- Ruiz-Leza, H., Rodríguez-Jasso, R., Rodríguez-Herrera, R., Contreras-Esquivel, J., Aguilar, C. (2006). Diseño de biorreactores para fermentación en medio sólido. *Revista Mexicana de Ingeniería Química* **6**, 33–40.
- Ryan, D., Carbonell, R., Whitaker, S. (1981). A theory of diffusion and reaction in porous media. *American Institute of Chemical Engineers Journal* **77**, 46–62.
- SAGARPA (2012). Importancia de la agroindustria de la caña de azúcar. *Secretaría de Agricultura Ganadería Desarrollo Rural Pesca y Alimentación* .
- Sarraut, P., Cheruy, A., Leonel, M., Shingleton, M., Ruhaut, L. (1994). Hydrodynamic modelling of a packed bed bioreactor used in brewing industry with a view to process control. *Automatic Control of Food and Biological Process Development in Food Science* **36**, 243–249.
- Saucedo-Castañeda, G. (1991). *Controle du metabolisme die Schwanniomyces castellii cultive sur support solide*. Tesis de doctorado. Université Montpellier II - Sciences et Techniques du Languedoc.
- Saucedo-Castañeda, G., Lonsane, B.K., Navarro, J.M., Roussos, S., Raimbault, M. (1992). Potential of using a single fermenter for biomass build-up, starch hydrolysis, and ethanol production: Solid state fermentation system involving *schwanniornyces castellii*. *Applied Biochemistry and Biotechnology* **36**, 47 – 61.
- Schaff, J., Fink, C., Slepchenko, B., Carson, J., Loew, L. (1997). A general computational framework for modelling cellular structure and function. *Biophysics* **73**, 1135–1146.
- Sempere, J., Tello, E. (2008). *El final de la era del petróleo barato*. Icaria.

-
- SENER (2012). Análisis de la cadena de valor maíz-tortilla: Situación actual y factores de competencia local. *Dirección General de Industrias Básicas* .
- SENER (2013). Estrategia nacional de energía 2013-2027.
- SIAP (2013). Situación actual y perspectivas del maíz en México. 1996-2012. *Servicio de Información Agroalimentaria y Pesquera* .
- Skowrlun, C., Kimse, D. (1989). The simplified models for packed-bed bio-film reactors. *Biotechnology Bioengineering* **33**, 164–172.
- Smeets, E.M.W., Bouwman, L.F., Stehfest, E., Van Vuuren, D.P., Posthuma, A. (2009). Contribution of n₂o to the greenhouse gas balance of first-generation biofuels. *Global Change Biology* **15**, 1–23.
- Smits, J.P., Rinzema, A., Tramper, J., Sonsbeek, H.M.V., Knol, W. (1996). Solid-state fermentation of wheat bran by trichoderma reesei qm9414: substrate composition changes, c balance, enzyme production, growth and kinetics. *Applied Microbiology and Biotechnology* **46**, 489–496.
- Soto, M.J., Fernández-Pascual, M., Sanjuan, J., Olivares, J. (2002). A fadd mutant of sinorhizobium meliloti shows multicellular swarming migration and is impaired in nodulation efficiency on alfalfa roots. *Molecular Microbiology* **43**, 371–382.
- Steinmeyer, D., Shuler, M. (1989). Structured model for *sacharomyces cerevisiae*. *Chemical Engineering Science* **44**, 2017–2037.
- Stewart, G., Panchal, C., Russell, I., Sills, A. (1984). Chemical rubber company. *Critical Reviews in Biotechnology* **1**, 161.
- Subba, M. (1983). La cachaza. monografía del grupo de países latinoamericanos y del caribe exportadores de azúcar. *GEPLACEA* .
- Tiscareño, F., Lechuga, F. (2008). *ABC para comprender Reactores Químicos con Multireacción*. Reverte Editorial Sa.
- USDA (2014). United states department of agriculture.
- Vandenberghe, L.P.S., Soccol, C.R., Pandez, A., Lebeault, J.M. (2000). Solid-state fermentation from the synthesis of citric acid by aspegillus niger. *Bioresource Technology* **74**, 175–178.
- Vázquez, H., Acosta, O. (2007). Fermentación alcohólica: Una opción para la producción de energía renovable a partir de desechos agrícolas. *Departamento de Sistemas, Universidad Autónoma Metropolitana, Unidad Azcapotzalco, México* .

-
- Webb, C. (1989). The role of cell immobilisation un fermentation technology. *Aust. Journal Biotechnology* **3**, 50–62.
- Whitaker, S. (1977). A theory of drying. *Advances in heat transfer* **13**, 119–203.
- Whitaker, S. (1986). Transport processes with heterogeneous reaction. *Concepts and Design of Chemical Reactors* , 1–94.
- Whitaker, S. (1999a). *The method of volume averaging*. Kluwer Academic Publishers.
- Whitaker, S. (1999b). *The Method of Volume Averaging*. Springer.
- Wolf, O., Crank, M., Patel, M., Marscheider-Weidemann, F., Schleich, J., Husing, B., Angerer, G. (2005). Techno-economic feasibility of largescale production of bio-based polymers in europe. *Institute for Prospective Technological Studies, Technical Report Series* .
- Wood, B.D., Valdés-Parada, F.J. (2013). Volume averaging: Local and nonlocal closures using a green’s function approach. *Advances in Water Resources* **51**, 139–167.
- Wood, B.D., Whitaker, S. (1999). Cellular growth in biofilms. *Biotechnology and bioengineering* **64**, 656–670.
- Young, J., Carty, P.M. (1969). The anaerobic filter for waste treatment. *J. Water Poll. Control Fed.* **41**, 160–173.

Apéndice A

Modelos biológicos

En este Apéndice se busca describir desde el punto de vista biológico las dos etapas del biorreactor. Como se describió en el Capítulo 1, el consumo de oxígeno y la producción de CO₂ durante la fase *aerobia* y la *anaerobia* respectivamente, describen la conversión del almidón no alimentario en bioetanol y biomasa. En la fase aerobia, la levadura se reproduce (por la presencia de O₂), y por su capacidad amilolítica, convierte las moléculas complejas de almidón, en sus constituyentes más simples, como la glucosa, maltosa e isomaltosa (Rojo-Rubio *y col.*, 2007). En la fase anaerobia (ausencia de O₂), comienza el proceso de transformación de los azúcares (fermentación) obtenidos en la fase anterior, en biomasa y bioetanol. Los datos experimentales obtenidos para ambas fases, se muestran en la Tabla A.1.

Tabla A.1. Conversión de almidón en bioetanol y biomasa en un FES*.

Fermentación	Especie química	Cantidad [g]	Rendimiento
Total	Carbohidratos iniciales presentes	29.6	100 ^a
	Carbohidratos consumidos	27.5	92.9 ^a
	Biomasa producida	1.6	0.06 ^b
	Bioetanol formado	8.9	57.8 ^c
Fase aerobia	Carbohidratos consumidos	11.8	40 ^a
	Biomasa producida	3.4	0.29 ^b
	Bioetanol formado (transición)	0.6	9.1 ^c
Fase anaerobia	Carbohidratos consumidos	15.7	52.9 ^a
	Biomasa producida	-1.7	-0.11 ^b
	Bioetanol formado	8.3	94.4 ^c

*Calculados en una base seca de 100g de masa inicial de fermentación de sólidos.

^aCalculados como porcentaje del calculado inicialmente.

^bCalculados en g de biomasa producida por g de carbohidratos consumidos.

^cCalculados como 100*(g de bioetanol producidos por g de carbohidratos consumidos)/0.56 (Stewart *y col.*, 1984) .

Para describir el sistema experimental, se aplicó el modelo logístico para la fase de crecimiento celular ($\frac{dx}{dt} \geq 0$) y para la fase de muerte celular ($\frac{dx}{dt} < 0$). Recordando que la fase aerobia va de $t = 0$ [h] a $t = 11$ [h] y que la fase anaerobia de cultivo va de $t = 11$ [h] a

$t = 30$ [h]. La ecuación logística se describe como sigue

$$\frac{dX}{dt} = \mu_{\max} X \left(1 - \frac{X}{X_{\max}} \right) \quad (\text{A.1})$$

donde X es la biomasa, X_{\max} representa la cantidad máxima de biomasa y μ_{\max} representa la máxima velocidad específica de crecimiento. Los modelos logísticos consideran una limitación para el crecimiento, por ello, han sido utilizados en cultivos de FES. Para obtener el comportamiento de la biomasa respecto del tiempo, se presenta la forma integral del modelo logístico como sigue

$$X = \frac{X_{\max}}{1 + \left[\left(\frac{X_{\max} - X_0}{X_0} \right) e^{-\mu_{\max} t} \right]} \quad (\text{A.2})$$

donde t es el tiempo de operación del biorreactor, X es la concentración de la biomasa en función del tiempo, X_{\max} es la concentración máxima de la biomasa, X_0 es el valor residual de la biomasa y μ_{\max} es la máxima tasa de consumo de biomasa. Para apoyar el modelo logístico, en este caso de estudio, se utiliza el modo de Pirt para el consumo de carbohidratos totales así como para el O_2 . La ecuación que describe al modelo se muestra a continuación

$$-\frac{dS}{dt} = \frac{1}{Y_{X/S}} \frac{dX}{dt} + m_s X \quad (\text{A.3})$$

donde $Y_{X/S}$ es el rendimiento estequiométrico del crecimiento microbiano y se define como la relación entre el producto obtenido y el sustrato consumido (usualmente la fuente de carbono y energía) y m_s es el coeficiente de mantenimiento. X y S representan la concentración de biomasa y sustrato respectivamente. En la práctica, para el cálculo del $Y_{X/S}$ se emplea la expresión $Y_{X/S} = -\frac{\Delta X}{\Delta S}$. De acuerdo con Soto *y col.* (2002), la ecuación (A.3) se integra respecto al tiempo y se puede expresar de la siguiente manera

$$S(X) = S_0 - \frac{1}{Y_{X/S}} (X - X_0) - m_s \frac{X_{\max}}{\mu_{\max}} \ln \left(\frac{X_{\max} - X_0}{X_{\max} - X} \right) \quad (\text{A.4})$$

De la ecuación anterior, los coeficientes involucrados para describir el consumo de sustrato son los siguientes

$$a_0 = S_0 \qquad a_1 = \frac{1}{Y_{X/S}} \qquad a_2 = m_s \frac{X_{\max}}{\mu_{\max}} \quad (\text{A.5})$$

Por otro lado, se aplicó el modelo de Luedeking-Piret para la formación de producto, en este

caso en particular, para describir al bioetanol y al CO₂, como se describe en la siguiente ecuación

$$-\frac{dP}{dt} = \alpha_p \frac{dX}{dt} + \beta_p X \quad (\text{A.6})$$

donde P es el producto formado; α_p y β_p son los coeficientes de los rendimientos del producto. A partir de la ecuación (A.6), se ordenan y se integran los términos de acuerdo con Soto y col. (2002), para llegar a la siguiente expresión

$$P(X) = P_0 + \alpha_p(X - X_0) - \beta_p \frac{X_{\max}}{\mu_{\max}} \ln \left(\frac{X_{\max} - X_0}{X_{\max} - X} \right) \quad (\text{A.7})$$

de manera análoga que para el consumo, de la ecuación anterior, se definen los coeficientes involucrados para la formación de producto como sigue

$$b_0 = P_0 \qquad b_1 = \alpha_p \qquad b_2 = \beta_p \frac{X_{\max}}{\mu_{\max}} \quad (\text{A.8})$$

El primer objetivo será describir la tasa de crecimiento de la biomasa, para ello, se propone la utilización del modelo logístico (A.2) y el modelo de Luedeking-Piret (A.6). Los coeficientes necesarios para satisfacer la ecuación de crecimiento, son mostrados para la fase aerobia en la Tabla A.2. Para describir la muerte celular, se utiliza el modelo logístico con el modelo de Pirt (A.3). Del mismo modo que para la fase aerobia, los coeficientes obtenidos, se muestran en la Tabla A.2.

Tabla A.2. Variables del modelo para la biomasa durante las dos fases.

Variabes	Aerobia	Anaerobia
X_{\max}	44.98	44.98
μ_{\max}	0.56	0.70
X_0	0.40	1×10^{-4}

El valor de inicio X_i de la etapa anaerobia, corresponde a la X_{\max} de la etapa aerobia, debido a que se acomplan a las 15 horas y se invierte debido al comportamiento del modelo logístico. Tomando en cuenta las variables obtenidas y al resolver para ambas fases, se da lugar a la gráfica que se muestra en la Figura A.1. Cabe mencionar que los modelos se ajustaron para unir las fases aerobia y anaerobia. El conjunto de ecuaciones para la producción se aplican para las primeras 15 horas y el conjunto de ecuaciones para el consumo se utilizó de las 15 horas en adelante. El último dato de la etapa aerobia ($t=15[h]$) se promedió con el primer dato de la etapa anaerobia ($t=15[h]$), con ello, los datos obtenidos del modelo logístico para la biomasa para ambas fases, se muestran en la Tabla A.3,

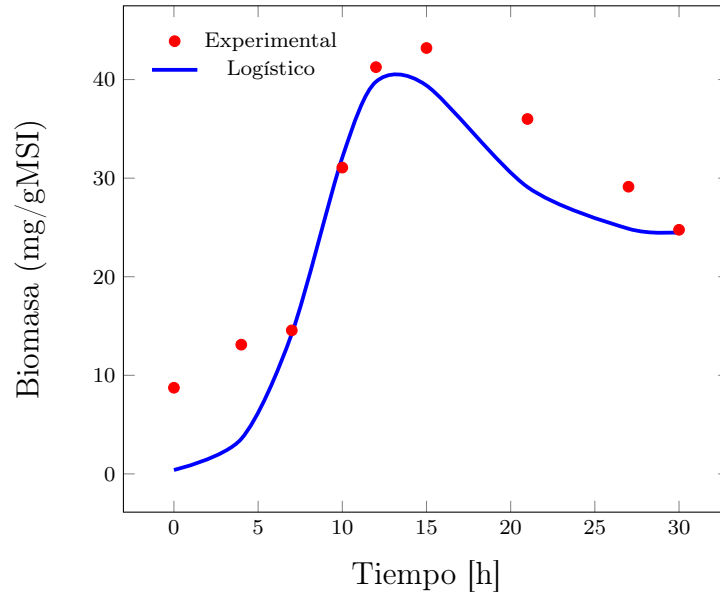


Figura A.1. Ajuste de la relación total de biomasa durante la operación del biorreactor con el modelo logístico.

Tabla A.3. Parámetros del modelo para la biomasa dados en mg/gMSI.

Tiempo [h]	Datos experimentales	Modelo logístico
0	8.74	0.40
4	13.11	3.55
7	14.56	14.22
10	31.07	32.09
12	41.26	39.78
15	43.2	39.40
27	29.13	24.87
30	24.76	24.51

Para calcular el error relativo, se utiliza la siguiente ecuación

$$E_{R\%} = \frac{D_E - D_M}{D_E} * 100 \% \quad (A.9)$$

donde D_E es el dato experimental y D_M es el dato arrojado por el modelo. Al realizar lo anterior, se obtiene un error máximo de 9.56 % y un error promedio de 3.99 %. Por la calidad de los datos experimentales, se tomó la consideración de modificar el dato reportado a las 21 h de Saucedo-Castañeda *y col.* (1992). Una vez obtenidos los valores del modelo logístico, se propone utilizar el modelo de Pirt de la ecuación (A.4) para describir el consumo de carbohidratos. La obtención de los coeficientes a_0 , a_1 y a_2 es por medio de una regresión lineal en el software de Excel en análisis de datos. Con base en la ecuación del modelo de Pirt y la regresión lineal del software, se obtienen los valores de las variables para las dos fases del consumo de carbohidratos como se describe en la Tabla A.4

Tabla A.4. Variables del modelo para los carbohidratos durante las dos fases.

Coefficiente	Aerobia	Coefficiente	Anaerobia
a_0	285.66	a_0	160.59
a_1	-1.61	a_1	-2.07
a_2	-21.06	a_2	-9.72

Los coeficientes anteriores, permiten despejar el rendimiento estequiométrico $Y_{X/S}$ y el coeficiente de mantenimiento m_s para el consumo como se muestra en la Tabla A.5

Tabla A.5. Variables del modelo para la biomasa durante las dos fases.

Coefficiente	Aerobia	Coefficiente	Anaerobia
S_0	285.66	S_0	160.59
$Y_{X/S}$	0.62	$Y_{X/S}$	2.07
m_s	0.26	m_s	0.04

Tomando en cuenta las variables obtenidas, se emplea la función de Pirt para la etapa aerobia, y otra para la etapa anaerobia, lo anterior debido a que la pendiente y los valores de la función logística cambian. Con ello se da lugar a la gráfica que se muestra en la Figura A.2 y a los datos de la Tabla A.6,

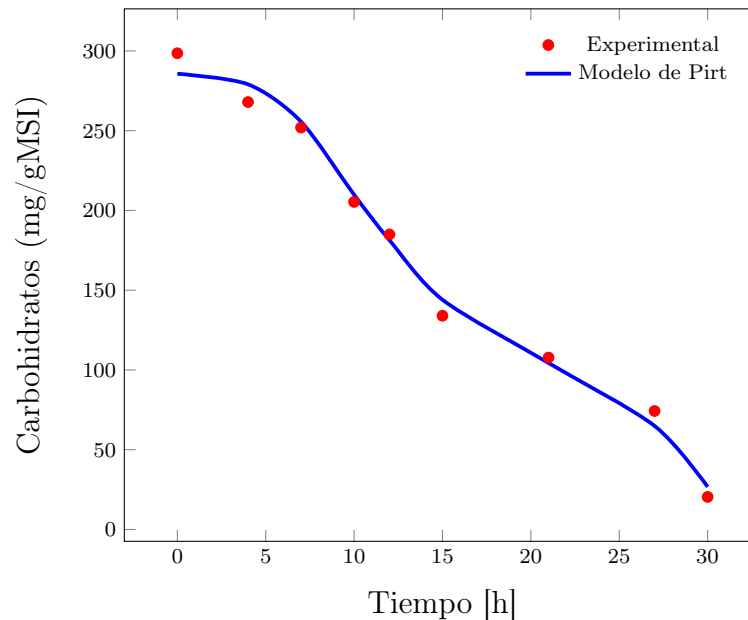


Figura A.2. Ajuste por el modelo de Pirt de la reacción de carbohidratos consumidos durante las dos fases.

Al realizar el ajuste se obtiene un error relativo porcentual del 7.58% para describir el consumo de carbohidratos en el biorreactor. Paso seguido, se utiliza la expresión del modelo de Luedeking-Piret para la producción de bioetanol en el biorreactor. Cabe recordar que el bioetanol sólo se genera en la fase anaerobia por la acción fermentativa de la levadura, lo que

Tabla A.6. Parámetros del modelo para los carbohidratos dados en mg/gMSI.

Tiempo [h]	Datos experimentales	Modelo de Pirt
0	298.54	285.66
4	267.96	279.05
7	251.94	255.60
10	205.34	209.85
12	184.95	181.36
15	133.98	144.02
21	107.77	104.36
27	74.27	64.91
30	20.39	26.71

da lugar a las variables de la regresión lineal para el bioetanol como se muestra en la Tabla A.7

Tabla A.7. Variables del modelo para el bioetanol.

Variables	Anaerobia
b_0	0
b_1	1.99
b_2	2.61

Los variables anteriores, permiten despejar los coeficientes de rendimiento de producto α_p y β_p como se describe en la Tabla A.8

Tabla A.8. Coeficientes del modelo para el bioetanol.

Coeficientes	Valor
P_0	0
α_P	1.99
β_P	0.10

Al incluir las variables en el modelo de Luedeking-Piret, se da lugar a la gráfica que se muestra en la Figura A.3 y a los datos de la la Tabla A.9

Tabla A.9. Parámetros del modelo para el bioetanol dado en mg/gMSI.

Tiempo [h]	Datos experimentales	Modelo de Luedeking-Piret
12	5.34	24.05
15	44.66	29.34
21	61.65	63.61
27	72.33	77.07
30	89.32	82.56

Con el ajuste por el modelo Luedeking-Piret, se obtiene un error relativo porcentual de 9.49% para la producción de bioetanol. Aunado a las gráficas obtenidas para los carbohidratos consumidos y para el bioetanol producido, se puede estimar el consumo de oxígeno de la fase

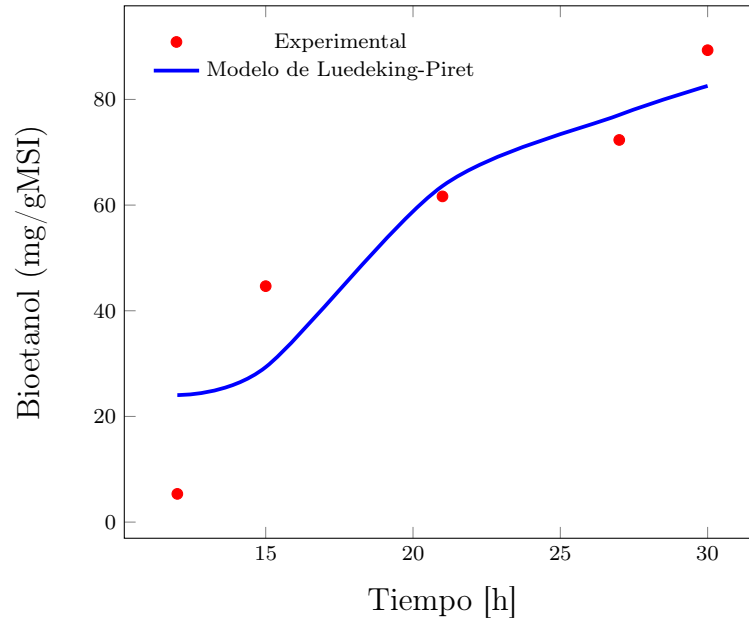


Figura A.3. Ajuste por el modelo de Pirt de la reacción de bioetanol producido durante la fase anaerobia.

aerobia y la producción de CO_2 de la fase anaerobia, tomando como base la biomasa producida y consumida respectivamente en cada fase como se describe en la siguiente sección.

A.1. Análisis de gases

Con base en el ajuste logístico para la biomasa y la ecuación del modelo de Pirt con la regresión lineal del software, se obtienen los valores de las variables para la fase aerobia del consumo de oxígeno y con el modelo de Luedeking-Piret para la producción de CO_2 como se describe en la Tabla A.10

Tabla A.10. Variables del modelo para el O_2 y el CO_2 durante la fase aerobia.

Variables	O_2	Variables	CO_2
a_0	21.15	b_0	0
a_1	-0.55	b_1	-0.09
a_2	0.93	b_2	9.56

Las variables anteriores, permiten despejar el rendimiento estequiométrico $Y_{X/S}$ y el coeficiente de mantenimiento m_s para el consumo de O_2 y los coeficientes de rendimiento de CO_2 α_p y β_p , como se describe en la Tabla A.11

Tabla A.11. Coeficientes del modelo para el O_2 y el CO_2 durante la fase aerobia.

Coeficiente	O_2	Coeficiente	CO_2
S_0	21.15	P_0	0
$Y_{X/S}$	1.81	α_P	0.09
m_s	0.01	β_P	0.36

al utilizar los coeficientes anteriores, se genera el gráfico comparativo de los datos experimentales contra los ajustes de los modelos propuestos como se muestra en la gráfica de la Figura A.4

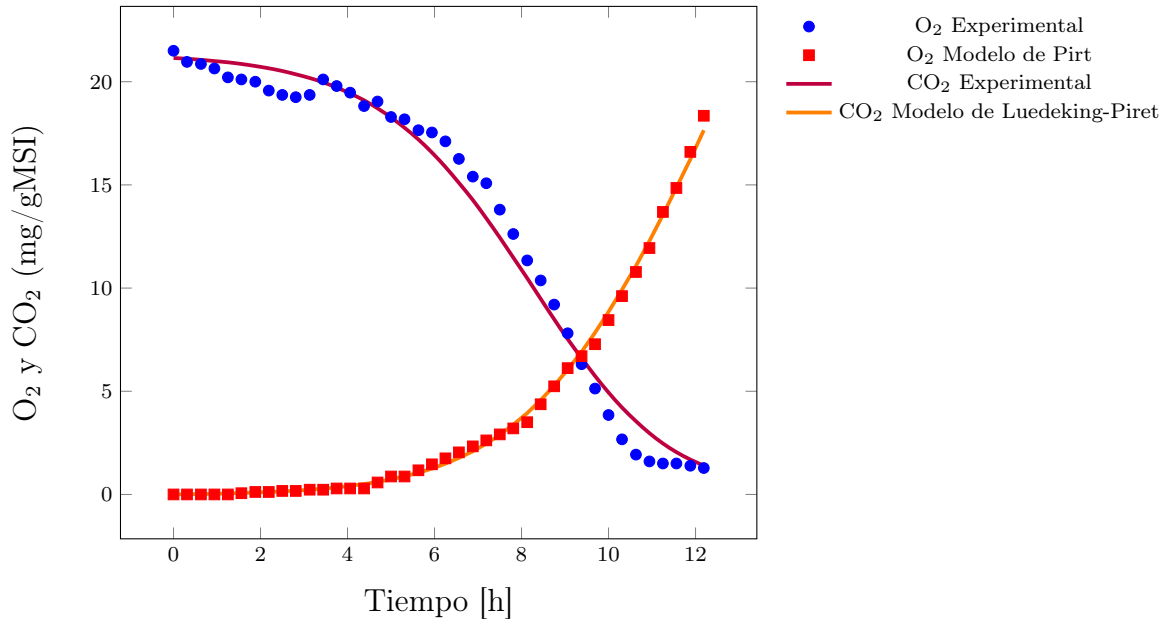


Figura A.4. Ajuste por el modelo de Pirt de la reacción de O_2 y con el modelo de Luedeking-Piret para el CO_2 durante la fase aerobia.

Al realizar el ajuste por los modelos propuestos, se obtiene un error relativo de 4.31 % para el O_2 y de 1.35 % para el CO_2 . En la Tabla A.14, se muestran los datos obtenidos con el ajuste propuesto. Para la fase anaerobia, sólo queda el CO_2 como atmósfera gaseosa, lo que lleva a obtener las variables con la regresión lineal para dicha especie, dando lugar a la Tabla A.12

Tabla A.12. Variables del modelo para el CO_2 durante la fase anaerobia.

Variables	CO_2
b_0	18.79
b_1	2.03
b_2	0.12

y con las variables, se obtienen los coeficientes para el modelo de Luedeking-Piret como se describe en la Tabla A.13

Tabla A.13. Coeficientes del modelo para el CO₂ durante la fase anaerobia.

Coeficientes	Valor
P_0	18.79
α_P	2.03
β_P	4.59×10^{-3}

a partir de lo anterior, se utilizan los coeficientes de la regresión y se realiza el gráfico comparativo de los datos experimentales contra los ajustes del modelo como se muestra en la gráfica de la Figura A.5

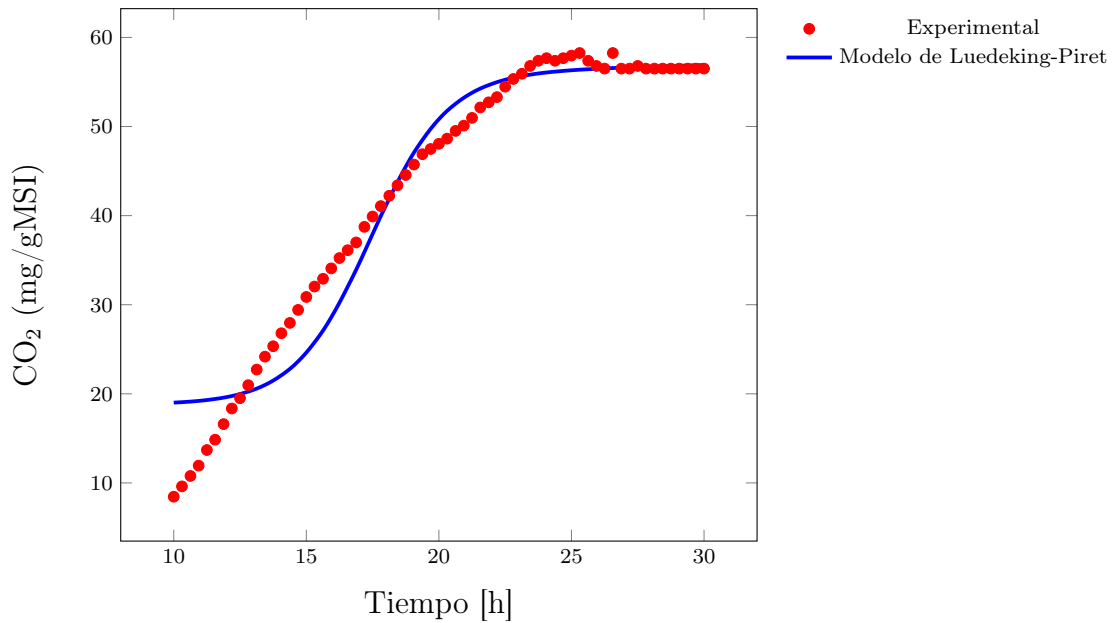


Figura A.5. Ajuste por el modelo de Luedeking-Piret de la reacción de CO₂ producido durante la fase anaerobia.

El ajuste por el modelo de Piret da un error relativo máximo de 5.60% para la producción de CO₂ en el biorreactor. En las Tablas A.15 y A.16, se muestran los datos experimentales obtenidos.

Tabla A.14. Parámetros del modelo para el O₂ y el CO₂ dados en mg/gMSI para la fase aerobia.

Tiempo [h]	O ₂		CO ₂	
	Datos exp.	Modelo Pirt	Datos exp.	Modelo Luedeking-Piret
0.00	21.50	21.15	0.00	0.01
0.31	20.96	21.11	0.00	0.01
0.63	20.86	21.06	0.00	0.02
0.94	20.64	21.00	0.00	0.03
1.25	20.21	20.94	0.00	0.05
1.56	20.11	20.86	0.06	0.07
1.88	20.00	20.76	0.12	0.09
2.19	19.57	20.65	0.12	0.11
2.50	19.36	20.52	0.17	0.15
2.81	19.25	20.36	0.17	0.18
3.13	19.36	20.18	0.23	0.24
3.44	20.11	19.97	0.23	0.28
3.75	19.79	19.72	0.29	0.34
4.06	19.47	19.43	0.29	0.42
4.38	18.82	19.10	0.29	0.50
4.69	19.04	18.71	0.58	0.61
5.00	18.29	18.27	0.87	0.73
5.31	18.18	17.77	0.87	0.88
5.63	17.65	17.20	1.17	1.05
5.94	17.54	16.57	1.46	1.25
6.25	17.11	15.87	1.75	1.49
6.56	16.26	15.10	2.04	1.77
6.88	15.40	14.27	2.33	2.09
7.19	15.08	13.38	2.62	2.46
7.50	13.80	12.45	2.91	2.89
7.81	12.62	11.48	3.20	3.38
8.13	11.34	10.48	3.50	3.94
8.44	10.37	9.48	4.37	4.57
8.75	9.20	8.49	5.24	5.27
9.06	7.81	7.53	6.12	6.05
9.38	6.31	6.61	6.70	6.91
9.69	5.13	5.74	7.28	7.84
10.00	3.85	4.94	8.45	8.85
10.31	2.67	4.21	9.61	9.92
10.63	1.93	3.55	10.78	11.07
10.94	1.60	2.97	11.94	12.28
11.25	1.50	2.47	13.69	13.55
11.56	1.50	2.05	14.85	14.87
11.88	1.39	1.69	16.60	16.24
12.19	1.28	1.40	18.35	17.65
12.19	1.28	1.40	18.35	17.65

Tabla A.15. Parámetros del modelo para el CO₂ dados en mg/gMSI para la fase anaerobia.

Tiempo [h]	Datos experimentales	Modelo de Luedeking-Piret
10.00	8.45	19.01
10.31	9.61	19.06
10.63	10.78	19.13
10.94	11.94	19.20
11.25	13.69	19.30
11.56	14.85	19.42
11.88	16.60	19.57
12.19	18.35	19.75
12.50	19.51	19.97
12.81	20.97	20.25
13.13	22.72	20.58
13.44	24.17	20.99
13.75	25.34	21.49
14.06	26.80	22.08
14.38	27.96	22.79
14.69	29.42	23.64
15.00	30.87	24.63
15.31	32.04	25.78
15.63	32.91	27.09
15.94	34.08	28.58
16.25	35.24	30.23
16.56	36.12	32.02
16.88	36.99	33.93
17.19	38.74	35.91
17.50	39.90	37.94
17.50	39.90	37.94
17.81	41.07	39.95
18.13	42.23	41.91
18.44	43.40	43.77
18.75	44.56	45.50
19.06	45.73	47.08
19.38	46.89	48.49
19.69	47.48	49.74
20.00	48.06	50.83
20.31	48.64	51.76
20.63	49.51	52.55
20.94	50.10	53.23
21.25	50.97	53.79
21.56	52.14	54.26
21.88	52.72	54.65
22.19	53.30	54.98
⋮	⋮	⋮

Tabla A.16. Continuación de parámetros del modelo para el CO₂ dados en mg/gMSI para la fase anaerobia.

Tiempo [h]	Datos experimentales	Modelo de Luedeking-Piret
∴	∴	∴
22.50	54.47	55.25
22.81	55.34	55.48
23.13	55.92	55.66
23.44	56.80	55.82
23.75	57.38	55.95
24.06	57.67	56.07
24.38	57.38	56.16
24.69	57.67	56.24
25.00	57.96	56.31
25.31	58.25	56.37
25.63	57.38	56.43
25.94	56.80	56.48
26.25	56.50	56.52
26.56	58.25	56.56
26.88	56.50	56.60
27.19	56.50	56.64
27.50	56.80	56.67
27.81	56.50	56.70
28.13	56.50	56.73
28.44	56.50	56.76
28.75	56.50	56.79
29.06	56.50	56.82
29.38	56.50	56.85
29.69	56.50	56.87
30.00	56.50	56.90

Apéndice B

Solución de problemas de cerradura por funciones de Green

La solución por funciones de Green, consiste en invertir analíticamente al operador diferencial a partir de la solución del problema de valor a la frontera asociándolo al problema de difusión y reacción de las desviaciones espaciales de la concentración.

B.1. Solución del problema de cerradura en la escala microscópica

Se tiene el problema de valor a la frontera de la ecuación (5.40) y se busca asociarlo a los problemas de difusión y reacción de las ecuaciones (5.36) y (5.37). Primero habrá que proponer una función de Green asociada a cada fase del sistema

$$\mathcal{L}_\beta(\tilde{c}_{A\beta}) = 0 \quad (\text{B.1})$$

$$\mathcal{L}_\sigma(\tilde{c}_{A\sigma}) = 0 \quad (\text{B.2})$$

dando lugar a la definición de las funciones en términos de las ecuaciones (5.36)¹ y (5.37) la fase- β y fase- σ respectivamente, es decir,

$$\mathcal{L}_\beta(\tilde{c}_{A\beta}) = \underbrace{\nabla \cdot (\mathcal{D}_{A\beta} \nabla \tilde{c}_{A\beta})}_{\text{Difusión}} - \underbrace{\frac{1}{V_\beta} \int_{\mathcal{A}_{\beta\sigma}} \mathbf{n}_{\beta\sigma} \cdot \mathcal{D}_{A\beta} \nabla \tilde{c}_{A\beta} dA}_{\text{Flux de interfase}} - \underbrace{R^1 \tilde{c}_{A\beta}}_{\text{Reacción}} \quad (\text{B.3})$$

¹Se utilizó el flux de interfase para la fase- β , con el fin de que la ecuación esté en términos solamente de β .

$$\mathcal{L}_\sigma(\tilde{c}_{A\sigma}) = \underbrace{\nabla \cdot (\mathcal{D}_{A\sigma} \nabla \tilde{c}_{A\sigma})}_{\text{Difusión}} - \underbrace{\frac{1}{V_\sigma} \int_{\mathcal{A}_{\sigma\beta}} \mathbf{n}_{\sigma\beta} \cdot \mathcal{D}_{A\sigma} \nabla \tilde{c}_{A\sigma} dA}_{\text{Flux de interfase}} \quad (\text{B.4})$$

El siguiente paso es ordenar las condiciones a la frontera de las ecuaciones (5.38) y (5.39). Del lado izquierdo de la ecuación se ordenan las partes homogéneas y del lado derecho las partes no homogéneas (fuentes), dando lugar a las siguientes expresiones para las condiciones de frontera

$$-\mathbf{n}_{\beta\sigma} \cdot \mathcal{D}_{A\beta} \nabla \tilde{c}_{A\beta} - k(\tilde{c}_{A\beta} - K_{\text{eq}} \tilde{c}_{A\sigma}) = \mathbf{n}_{\beta\sigma} \cdot \underbrace{\mathcal{D}_{A\beta} \nabla \langle c_{A\beta} \rangle^\beta}_{\text{Fuente}} + k \left(\underbrace{\langle c_{A\beta} \rangle^\beta - K_{\text{eq}} \langle c_{A\sigma} \rangle^\sigma}_{\text{Fuente}} \right) \quad (\text{B.5})$$

$$-\mathbf{n}_{\sigma\beta} \cdot \mathcal{D}_{A\sigma} \nabla \tilde{c}_{A\sigma} + \mathbf{n}_{\sigma\beta} \cdot \mathcal{D}_{A\beta} \nabla \tilde{c}_{A\beta} = \mathbf{n}_{\sigma\beta} \cdot \underbrace{\mathcal{D}_{A\sigma} \nabla \langle c_{A\sigma} \rangle^\sigma}_{\text{Fuente}} - \mathbf{n}_{\sigma\beta} \cdot \underbrace{\mathcal{D}_{A\beta} \nabla \langle c_{A\beta} \rangle^\beta}_{\text{Fuente}} \quad (\text{B.6})$$

En el siguiente paso de la metodología, se deben de utilizar sólo las partes homogéneas de las ecuaciones de transporte y de las condiciones de frontera y plantear la sustitución de

$$\tilde{c}_{A\beta} \longrightarrow G_\beta \qquad \tilde{c}_{A\sigma} \longrightarrow G_\sigma \quad (\text{B.7})$$

Por otro lado se tiene que en las funciones de Green asociadas, se pueden igualar a una delta de Dirac, expresada como sigue para cada fase

$$\mathcal{L}_\beta(G_\beta) = \delta(\mathbf{x}_\beta - \mathbf{x}_{\beta 0}) \quad (\text{B.8})$$

$$\mathcal{L}_\sigma(G_\sigma) = \delta(\mathbf{x}_\sigma - \mathbf{x}_{\sigma 0}) \quad (\text{B.9})$$

Al utilizar la simplificación de la ecuación (B.7) y al sustituir las expresiones de las funciones en (B.8) y (B.9) en las ecuaciones (B.3) y (B.4), las expresiones quedan como sigue

$$\delta(\mathbf{x}_\beta - \mathbf{x}_{\beta 0}) = \underbrace{\nabla \cdot (\mathcal{D}_{A\beta} \nabla G_\beta)}_{\text{Difusión}} - \underbrace{\frac{1}{V_\beta} \int_{\mathcal{A}_{\beta\sigma}} \mathbf{n}_{\beta\sigma} \cdot \mathcal{D}_{A\beta} \nabla G_\beta dA}_{\text{Flux de interfase}} - \underbrace{R^1 G_\beta}_{\text{Reacción}} \quad (\text{B.10})$$

$$\delta(\mathbf{x}_\sigma - \mathbf{x}_{\sigma 0}) = \underbrace{\nabla \cdot (\mathcal{D}_{A\sigma} \nabla G_\sigma)}_{\text{Difusión}} - \underbrace{\frac{1}{V_\sigma} \int_{\mathcal{A}_{\sigma\beta}} \mathbf{n}_{\sigma\beta} \cdot \mathcal{D}_{A\sigma} \nabla G_\sigma dA}_{\text{Flux de interfase}} \quad (\text{B.11})$$

y al sustituir en las condiciones de frontera el cambio de la ecuación (B.7) en las ecuaciones (B.5) y (B.6), se tiene lo siguiente

$$-\mathbf{n}_{\beta\sigma} \cdot \mathcal{D}_{A\beta} \nabla G_\beta - k(G_\beta - K_{\text{eq}} G_\sigma) = 0 \quad (\text{B.12})$$

$$-\mathbf{n}_{\sigma\beta} \cdot \mathcal{D}_{A\sigma} G_\sigma + \mathbf{n}_{\sigma\beta} \cdot \mathcal{D}_{A\beta} \nabla G_\beta = 0 \quad (\text{B.13})$$

donde existen condiciones de periodicidad y de acuerdo a la ecuación (5.40) se tiene lo siguiente

$$G(\mathbf{r} + \boldsymbol{\ell}_i) = G(\mathbf{r}) \quad \text{donde } i = 1, 2, 3 \quad (\text{B.14})$$

lo cual lleva a las restricciones para ambas fases como se describe

$$\langle G \rangle^\beta = 0 \quad \langle G \rangle^\sigma = 0 \quad (\text{B.15})$$

Como siguiente paso, se plantea utilizar la fórmula de Green para las ecuaciones de la fase- β , para ello, se tiene lo siguiente

$$\begin{aligned} \int_{V_\beta} [(\nabla \cdot \mathcal{D}_{A\beta} \nabla \tilde{c}_{A\beta}) G_\beta - \tilde{c}_{A\beta} (\nabla \cdot \mathcal{D}_{A\beta} \nabla G_\beta)] dV = \\ \int_{\mathcal{A}_{\beta\sigma}} \mathbf{n}_{\beta\sigma} \cdot (G_\beta \mathcal{D}_{A\beta} \nabla \tilde{c}_{A\beta} - \tilde{c}_{A\beta} \mathcal{D}_{A\beta} \nabla G_\beta) dA \end{aligned} \quad (\text{B.16})$$

al sustituir los términos difusivos de las ecuaciones (B.3) y (B.10) en la fórmula de Green de la ecuación (B.16) se tiene la siguiente expresión

$$\tilde{c}_{A\beta} = - \int_{\mathcal{A}_{\beta\sigma}} [G_\beta \mathbf{n}_{\beta\sigma} \cdot \mathcal{D}_{A\beta} \nabla \tilde{c}_{A\beta} - \tilde{c}_{A\beta} \mathbf{n}_{\beta\sigma} \cdot \mathcal{D}_{A\beta} \nabla G_\beta] dA \quad (\text{B.17})$$

al utilizar la sustitución de las condiciones de frontera de las ecuaciones (B.5) y (B.12) en (B.17) se tiene lo siguiente

$$\begin{aligned} \tilde{c}_{A\beta} = \int_{\mathcal{A}_{\beta\sigma}} k K_{\text{eq}} (G_\beta \tilde{c}_{A\sigma} - G_\sigma \tilde{c}_{A\beta}) dA + \left[\int_{\mathcal{A}_{\beta\sigma}} \mathbf{n}_{\beta\sigma} \mathcal{D}_{A\beta} G_\beta dA \right] \cdot \nabla \langle c_{A\beta} \rangle^\beta \\ + \left[\int_{\mathcal{A}_{\beta\sigma}} k G_\beta dA \right] (\langle c_{A\beta} \rangle^\beta - K_{\text{eq}} \langle c_{A\sigma} \rangle^\sigma) \end{aligned} \quad (\text{B.18})$$

De manera análoga se plantea utilizar la fórmula de Green para las ecuaciones de la fase- σ ,

para ello, se tiene lo siguiente

$$\begin{aligned} \int_{V_\sigma} [(\nabla \cdot \mathcal{D}_{A\sigma} \nabla \tilde{c}_{A\sigma}) G_\sigma - \tilde{c}_{A\sigma} (\nabla \cdot \mathcal{D}_{A\sigma} \nabla G_\sigma)] dV = \\ \int_{\mathcal{A}_{\beta\sigma}} \mathbf{n}_{\sigma\beta} \cdot (G_\sigma \mathcal{D}_{A\sigma} \nabla \tilde{c}_{A\sigma} - \tilde{c}_{A\sigma} \mathcal{D}_{A\sigma} \nabla G_\sigma) dA \end{aligned} \quad (\text{B.19})$$

al sustituir los términos difusivos de las ecuaciones (B.4) y (B.11) en la fórmula de Green de la ecuación (B.19) se tiene la siguiente expresión

$$-\tilde{c}_{A\sigma} = \int_{\mathcal{A}_{\beta\sigma}} \mathbf{n}_{\sigma\beta} \cdot [G_\sigma \mathcal{D}_{A\sigma} \nabla \tilde{c}_{A\sigma} - \tilde{c}_{A\sigma} \mathcal{D}_{A\sigma} \nabla G_\sigma] dA \quad (\text{B.20})$$

al utilizar la sustitución de las condiciones de frontera de las ecuaciones (B.6) y (B.13) en (B.20) se tiene lo siguiente

$$\begin{aligned} \tilde{c}_{A\sigma} = \int_{\mathcal{A}_{\beta\sigma}} k (G_\beta \tilde{c}_{A\sigma} - G_\sigma \tilde{c}_{A\beta}) dA - \left[\int_{\mathcal{A}_{\beta\sigma}} k G_\sigma dA \right] (\langle c_{A\beta} \rangle^\beta - K_{\text{eq}} \langle c_{A\sigma} \rangle^\sigma) \\ + \left[\int_{\mathcal{A}_{\beta\sigma}} \mathbf{n}_{\sigma\beta} G_\sigma \mathcal{D}_{A\sigma} dA \right] \cdot \nabla \langle c_{A\sigma} \rangle^\sigma \end{aligned} \quad (\text{B.21})$$

A partir de este punto se tienen las variables de cerradura para la fase- β y fase- σ en las ecuaciones (B.18) y (B.21) respectivamente. Como se planteó desde el principio, estas soluciones están acopladas por una constante de equilibrio K_{eq} con la fase- σ . Con el fin de obtener las variables de cerradura acopladas, se plantea la resta de $\tilde{c}_{A\beta} - K_{\text{eq}} \tilde{c}_{A\sigma}$ llevando a la siguiente expresión

$$\begin{aligned} \tilde{c}_{A\beta} - K_{\text{eq}} \tilde{c}_{A\sigma} = \left[\int_{\mathcal{A}_{\beta\sigma}} \mathbf{n}_{\beta\sigma} \mathcal{D}_{A\beta} G_\beta dA \right] \cdot \nabla \langle c_{A\beta} \rangle^\beta - \left[\int_{\mathcal{A}_{\beta\sigma}} \mathbf{n}_{\sigma\beta} K_{\text{eq}} G_\sigma \mathcal{D}_{A\sigma} dA \right] \cdot \nabla \langle c_{A\sigma} \rangle^\sigma \\ + \int_{\mathcal{A}_{\beta\sigma}} k [G_\beta + K_{\text{eq}} G_\sigma] dA (\langle c_{A\beta} \rangle^\beta - K_{\text{eq}} \langle c_{A\sigma} \rangle^\sigma) \end{aligned} \quad (\text{B.22})$$

A partir de esta ecuación, se pueden plantear las variables de cerradura para las desviaciones $\tilde{c}_{A\beta}$ y $\tilde{c}_{A\sigma}$ como sigue

$$\tilde{c}_{A\beta} = \mathbf{b}_{\beta\sigma} \cdot \nabla \langle c_{A\sigma} \rangle^\sigma + \mathbf{b}_{\beta\beta} \cdot \nabla \langle c_{A\beta} \rangle^\beta + s_\beta (\langle c_{A\beta} \rangle^\beta - K_{\text{eq}} \langle c_{A\sigma} \rangle^\sigma) \quad (\text{B.23})$$

$$\tilde{c}_{A\sigma} = \mathbf{b}_{\sigma\sigma} \cdot \nabla \langle c_{A\sigma} \rangle^\sigma + \mathbf{b}_{\sigma\beta} \cdot \nabla \langle c_{A\beta} \rangle^\beta + s_\sigma (\langle c_{A\beta} \rangle^\beta - K_{\text{eq}} \langle c_{A\sigma} \rangle^\sigma) \quad (\text{B.24})$$

donde se usaron las siguientes definiciones

$$\mathbf{b}_{\beta\beta} - K_{\text{eq}} \mathbf{b}_{\sigma\beta} = \int_{\mathcal{A}_{\beta\sigma}} \mathbf{n}_{\beta\sigma} \mathcal{D}_{A\beta} G_{\beta} dA \quad (\text{B.25})$$

$$\mathbf{b}_{\beta\sigma} - K_{\text{eq}} \mathbf{b}_{\sigma\sigma} = \int_{\mathcal{A}_{\beta\sigma}} \mathbf{n}_{\sigma\beta} K_{\text{eq}} G_{\sigma} \mathcal{D}_{A\sigma} dA \quad (\text{B.26})$$

$$s_{\beta} - K_{\text{eq}} s_{\sigma} = \int_{\mathcal{A}_{\beta\sigma}} k [G_{\beta} + K_{\text{eq}} G_{\sigma}] dA \quad (\text{B.27})$$

B.2. Solución del problema de cerradura en la escala intermedia

Se tiene el problema de valor a la frontera de la ecuación (6.57) y se busca asociarlo a los problemas de difusión y reacción de las ecuaciones (6.49) y (6.54). Primero habrá que proponer una función de Green asociada a cada región del sistema

$$\mathcal{L}_{\kappa}(\tilde{c}_{A\kappa}) = 0 \quad (\text{B.28})$$

$$\mathcal{L}_{\gamma}(\tilde{c}_{A\gamma}) = 0 \quad (\text{B.29})$$

dando lugar a la definición de las funciones en términos de las ecuaciones (6.49) y (6.54) la región- κ y región- γ respectivamente, es decir,

$$\mathcal{L}_{\kappa}(\tilde{c}_{A\kappa}) = \underbrace{\nabla \cdot (\mathcal{D}_{A\kappa} \nabla \tilde{c}_{A\kappa})}_{\text{Difusión}} + \underbrace{\frac{1}{V_{\kappa}} \int_{\mathcal{A}_{\gamma\kappa}} \mathbf{n}_{\gamma\kappa} \cdot \mathcal{D}_{A\gamma} \nabla \tilde{c}_{A\gamma} dA}_{\text{Flux de inter-región}} + \underbrace{R_{\kappa\gamma} \tilde{c}_{A\kappa}}_{\text{Reacción}} \quad (\text{B.30})$$

$$\mathcal{L}_{\gamma}(\tilde{c}_{A\gamma}) = - \underbrace{\mathbf{v}_{\gamma} \cdot \nabla \tilde{c}_{A\gamma}}_{\text{Convección}} - \underbrace{\tilde{\mathbf{v}}_{\gamma} \cdot \nabla \langle c_{A\gamma} \rangle^{\gamma}}_{\text{Fuente convectiva}} + \underbrace{\nabla \cdot (\mathcal{D}_{A\gamma} \nabla \tilde{c}_{A\gamma})}_{\text{Difusión}} - \underbrace{\frac{1}{V_{\gamma}} \int_{\mathcal{A}_{\gamma\kappa}} \mathbf{n}_{\gamma\kappa} \cdot \mathcal{D}_{A\gamma} \nabla \tilde{c}_{A\gamma} dA}_{\text{Flux de inter-región}} \quad (\text{B.31})$$

El siguiente paso es ordenar las condiciones a la frontera de las ecuaciones (6.55) y (6.56). Del lado izquierdo de la ecuación se ordenan las partes homogéneas y del lado derecho las partes no homogéneas (fuentes), dando lugar a las siguientes expresiones para las condiciones

de frontera

$$-\mathbf{n}_{\gamma\kappa} \cdot \mathcal{D}_{A\gamma} \nabla \tilde{c}_{A\gamma} + \mathbf{n}_{\gamma\kappa} \cdot \mathcal{D}_{A\kappa} \nabla \tilde{c}_{A\kappa} = \underbrace{\mathbf{n}_{\gamma\kappa} \cdot \mathcal{D}_{A\gamma} \nabla \langle c_{A\gamma} \rangle^\gamma}_{\text{Fuente}} - \underbrace{\mathbf{n}_{\gamma\kappa} \cdot \mathcal{D}_{A\kappa} \nabla \langle c_{A\kappa} \rangle^\kappa}_{\text{Fuente}} \quad (\text{B.32})$$

$$-\mathbf{n}_{\kappa\gamma} \cdot \mathcal{D}_{A\kappa} \nabla \tilde{c}_{A\kappa} - k_{\gamma\kappa} (\tilde{c}_{A\kappa} - K_{\text{eq}}^{\gamma\kappa} \tilde{c}_{A\gamma}) = \underbrace{\mathbf{n}_{\kappa\gamma} \cdot \mathcal{D}_{A\kappa} \nabla \langle c_{A\kappa} \rangle^\kappa}_{\text{Fuente}} + k_{\gamma\kappa} \left(\underbrace{\langle c_{A\kappa} \rangle^\kappa - K_{\text{eq}}^{\gamma\kappa} \langle c_{A\gamma} \rangle^\gamma}_{\text{Fuente}} \right) \quad (\text{B.33})$$

En el siguiente paso de la metodología, se deben de utilizar sólo las partes homogéneas de las ecuaciones de transporte y de las condiciones de frontera y plantear la sustitución de

$$\tilde{c}_{A\kappa} \longrightarrow G_\kappa \qquad \tilde{c}_{A\gamma} \longrightarrow G_\gamma \quad (\text{B.34})$$

Por otro lado, se tiene que en las funciones de Green asociadas, se pueden igualar a una delta de Dirac, expresada como sigue para cada región

$$\mathcal{L}_\kappa(G_\kappa) = \delta(\mathbf{x}_\kappa - \mathbf{x}_{\kappa 0}) \quad (\text{B.35})$$

$$\mathcal{L}_\gamma(G_\gamma) = \delta(\mathbf{x}_\gamma - \mathbf{x}_{\gamma 0}) \quad (\text{B.36})$$

Al utilizar la simplificación de la ecuación (B.34) y al sustituir las expresiones de las funciones en (B.35) y (B.36) en las ecuaciones (B.30) y (B.31), las expresiones quedan como sigue

$$\delta(\mathbf{x}_\kappa - \mathbf{x}_{\kappa 0}) = \underbrace{\nabla \cdot (\mathcal{D}_{A\kappa} \nabla G_\kappa)}_{\text{Difusión}} + \underbrace{\frac{1}{V_\kappa} \int_{\mathcal{A}_{\gamma\kappa}} \mathbf{n}_{\gamma\kappa} \cdot \mathcal{D}_{A\gamma} \nabla G_\gamma dA}_{\text{Flux de inter-región}} + \underbrace{R_{\kappa\gamma} G_\kappa}_{\text{Reacción}} \quad (\text{B.37})$$

$$\delta(\mathbf{x}_\gamma - \mathbf{x}_{\gamma 0}) = - \underbrace{\mathbf{v}_\gamma \cdot \nabla G_\gamma}_{\text{Convección}} + \underbrace{\nabla \cdot (\mathcal{D}_{A\gamma} \nabla G_\gamma)}_{\text{Difusión}} - \underbrace{\frac{1}{V_\gamma} \int_{\mathcal{A}_{\gamma\kappa}} \mathbf{n}_{\gamma\kappa} \cdot \mathcal{D}_{A\gamma} \nabla G_\gamma dA}_{\text{Flux de inter-región}} \quad (\text{B.38})$$

y al sustituir en las condiciones de frontera el cambio de la ecuación (B.34) en las ecuaciones (B.32) y (B.33), se tiene lo siguiente

$$-\mathbf{n}_{\gamma\kappa} \cdot \mathcal{D}_{A\gamma} G_\gamma + \mathbf{n}_{\gamma\kappa} \cdot \mathcal{D}_{A\kappa} \nabla G_\kappa = 0 \quad (\text{B.39})$$

$$-\mathbf{n}_{\kappa\gamma} \cdot \mathcal{D}_{A\kappa} \nabla G_\kappa - k_{\gamma\kappa} (G_\kappa - K_{\text{eq}}^{\gamma\kappa} G_\gamma) = 0 \quad (\text{B.40})$$

donde existen condiciones de periodicidad y de acuerdo a la ecuación (6.57) se tiene lo siguiente

$$G(\mathbf{r} + \boldsymbol{\ell}_i) = G(\mathbf{r}) \quad \text{donde } i = 1, 2, 3 \quad (\text{B.41})$$

lo cual lleva a las restricciones para ambas regiones como se describe

$$\langle G \rangle^\kappa = 0 \quad \langle G \rangle^\gamma = 0 \quad (\text{B.42})$$

Como siguiente paso, se plantea utilizar la fórmula de Green para las ecuaciones de la región- κ , para ello, se tiene lo siguiente

$$\begin{aligned} \int_{V_\kappa} [(\nabla \cdot \mathcal{D}_{A\kappa} \nabla \tilde{c}_{A\kappa}) G_\kappa - \tilde{c}_{A\kappa} (\nabla \cdot \mathcal{D}_{A\kappa} \nabla G_\kappa)] dV = \\ \int_{\mathcal{A}_{\kappa\gamma}} \mathbf{n}_{\kappa\gamma} \cdot (G_\kappa \mathcal{D}_{A\kappa} \nabla \tilde{c}_{A\kappa} - \tilde{c}_{A\kappa} \mathcal{D}_{A\kappa} \nabla G_\kappa) dA \end{aligned} \quad (\text{B.43})$$

al sustituir los términos difusivos de las ecuaciones (B.30) y (B.37) en la fórmula de Green de la ecuación (B.43) se tiene la siguiente expresión

$$-\tilde{c}_{A\kappa} = \int_{\mathcal{A}_{\kappa\gamma}} \mathbf{n}_{\kappa\gamma} \cdot [G_\kappa \mathcal{D}_{A\kappa} \nabla \tilde{c}_{A\kappa} - \tilde{c}_{A\kappa} \mathcal{D}_{A\kappa} \nabla G_\kappa] dA \quad (\text{B.44})$$

al multiplicar por (-1) de ambos lados la ecuación (B.44) se tiene lo siguiente

$$\tilde{c}_{A\kappa} = - \int_{\mathcal{A}_{\kappa\gamma}} [G_\kappa \mathbf{n}_{\kappa\gamma} \cdot \mathcal{D}_{A\kappa} \nabla \tilde{c}_{A\kappa} - \tilde{c}_{A\kappa} \mathbf{n}_{\kappa\gamma} \cdot \mathcal{D}_{A\kappa} \nabla G_\kappa] dA \quad (\text{B.45})$$

al utilizar la sustitución de las condiciones de frontera de las ecuaciones (B.32) y (B.39) en (B.45) se tiene lo siguiente

$$\begin{aligned} \tilde{c}_{A\kappa} = \\ - \int_{\mathcal{A}_{\kappa\gamma}} G_\kappa [-k_{\gamma\kappa} (\tilde{c}_{A\kappa} - K_{\text{eq}}^{\gamma\kappa} \tilde{c}_{A\gamma}) - \mathbf{n}_{\kappa\gamma} \cdot \mathcal{D}_{A\kappa} \nabla \langle c_{A\kappa} \rangle^\kappa - k_{\gamma\kappa} (\langle c_{A\kappa} \rangle^\kappa - K_{\text{eq}}^{\gamma\kappa} \langle c_{A\gamma} \rangle^\gamma)] dA \\ + \int_{\mathcal{A}_{\kappa\gamma}} [\tilde{c}_{A\kappa} (k_{\gamma\kappa} (G_\kappa - K_{\text{eq}}^{\gamma\kappa} G_\gamma))] dA \end{aligned} \quad (\text{B.46})$$

al simplificar la ecuación (B.46) se obtiene una expresión para las desviaciones en la región- κ

como sigue

$$\begin{aligned} \tilde{c}_{A\kappa} = \int_{\mathcal{A}_{\kappa\gamma}} k_{\gamma\kappa} K_{\text{eq}}^{\gamma\kappa} (G_{\kappa} \tilde{c}_{A\gamma} - G_{\gamma} \tilde{c}_{A\kappa}) dA + \left[\int_{\mathcal{A}_{\kappa\gamma}} \mathbf{n}_{\kappa\gamma} \mathcal{D}_{A\kappa} G_{\kappa} dA \right] \cdot \nabla \langle c_{A\kappa} \rangle^{\kappa} \\ + \left[\int_{\mathcal{A}_{\kappa\gamma}} k_{\gamma\kappa} G_{\kappa} dA \right] (\langle c_{A\kappa} \rangle^{\kappa} - K_{\text{eq}}^{\gamma\kappa} \langle c_{A\gamma} \rangle^{\gamma}) \end{aligned} \quad (\text{B.47})$$

De manera análoga se plantea utilizar la fórmula de Green para las ecuaciones de la región- γ , para ello, se tiene lo siguiente

$$\begin{aligned} \int_{V_{\gamma}} [(\nabla \cdot \mathcal{D}_{A\gamma} \nabla \tilde{c}_{A\gamma}) G_{\gamma} - \tilde{c}_{A\gamma} (\nabla \cdot \mathcal{D}_{A\gamma} \nabla G_{\gamma})] dV = \\ \int_{\mathcal{A}_{\kappa\gamma}} \mathbf{n}_{\gamma\kappa} \cdot (G_{\gamma} \mathcal{D}_{A\gamma} \nabla \tilde{c}_{A\gamma} - \tilde{c}_{A\gamma} \mathcal{D}_{A\gamma} \nabla G_{\gamma}) dA \end{aligned} \quad (\text{B.48})$$

al sustituir los términos difusivos de las ecuaciones (B.31) y (B.38) en la fórmula de Green de la ecuación (B.48) se tiene la siguiente expresión

$$-\tilde{c}_{A\gamma} = \int_{\mathcal{A}_{\kappa\gamma}} \mathbf{n}_{\gamma\kappa} \cdot [G_{\gamma} \mathcal{D}_{A\gamma} \nabla \tilde{c}_{A\gamma} - \tilde{c}_{A\gamma} \mathcal{D}_{A\gamma} \nabla G_{\gamma}] dA \quad (\text{B.49})$$

al utilizar la sustitución de las condiciones de frontera de las ecuaciones (B.33) y (B.40) en (B.49) se tiene lo siguiente

$$\begin{aligned} \tilde{c}_{A\gamma} = \\ \int_{\mathcal{A}_{\kappa\gamma}} [G_{\gamma} (-k_{\gamma\kappa} (\tilde{c}_{A\kappa} - K_{\text{eq}}^{\gamma\kappa} \tilde{c}_{A\gamma}) - k_{\gamma\kappa} (\langle c_{A\kappa} \rangle^{\kappa} - K_{\text{eq}}^{\gamma\kappa} \langle c_{A\gamma} \rangle^{\gamma}) + \mathbf{n}_{\gamma\kappa} \cdot \mathcal{D}_{A\gamma} \nabla \langle c_{A\gamma} \rangle^{\gamma}] dA \\ + \int_{\mathcal{A}_{\kappa\gamma}} [\tilde{c}_{A\gamma} (k_{\gamma\kappa} (G_{\kappa} - K_{\text{eq}}^{\gamma\kappa} G_{\gamma}))] dA \end{aligned} \quad (\text{B.50})$$

al simplificar la ecuación (B.50) se tiene que

$$\begin{aligned} \tilde{c}_{A\gamma} = \int_{\mathcal{A}_{\kappa\gamma}} k_{\gamma\kappa} (G_{\kappa} \tilde{c}_{A\gamma} - G_{\gamma} \tilde{c}_{A\kappa}) dA - \left[\int_{\mathcal{A}_{\kappa\gamma}} k_{\gamma\kappa} G_{\gamma} dA \right] (\langle c_{A\kappa} \rangle^{\kappa} - K_{\text{eq}}^{\gamma\kappa} \langle c_{A\gamma} \rangle^{\gamma}) \\ + \left[\int_{\mathcal{A}_{\kappa\gamma}} \mathbf{n}_{\gamma\kappa} G_{\gamma} \mathcal{D}_{A\gamma} dA \right] \cdot \nabla \langle c_{A\gamma} \rangle^{\gamma} \end{aligned} \quad (\text{B.51})$$

A partir de este punto se tienen las variables de cerradura para la región- κ y región- γ en las ecuaciones (B.47) y (B.51) respectivamente. Como se planteó desde el principio, estas soluciones

están acopladas por una constante de equilibrio $K_{\text{eq}}^{\gamma\kappa}$ con la región- γ . Con el fin de obtener las variables de cerradura acopladas, se plantea la resta de $\tilde{c}_{A\kappa} - K_{\text{eq}}^{\gamma\kappa}\tilde{c}_{A\gamma}$ llevando a la siguiente expresión

$$\begin{aligned} \tilde{c}_{A\kappa} - K_{\text{eq}}^{\gamma\kappa}\tilde{c}_{A\gamma} &= \left[\int_{\mathcal{A}_{\kappa\gamma}} \mathbf{n}_{\kappa\gamma} \mathcal{D}_{A\kappa} G_{\kappa} dA \right] \cdot \nabla \langle c_{A\kappa} \rangle^{\kappa} - \left[\int_{\mathcal{A}_{\kappa\gamma}} \mathbf{n}_{\gamma\kappa} K_{\text{eq}}^{\gamma\kappa} G_{\gamma} \mathcal{D}_{A\gamma} dA \right] \cdot \nabla \langle c_{A\gamma} \rangle^{\gamma} \\ &+ \int_{\mathcal{A}_{\kappa\gamma}} k_{\gamma\kappa} [G_{\kappa} + K_{\text{eq}}^{\gamma\kappa} G_{\gamma}] dA (\langle c_{A\kappa} \rangle^{\kappa} - K_{\text{eq}}^{\gamma\kappa} \langle c_{A\gamma} \rangle^{\gamma}) \end{aligned} \quad (\text{B.52})$$

A partir de esta ecuación, se pueden plantear las variables de cerradura para las desviaciones $\tilde{c}_{A\kappa}$ y $\tilde{c}_{A\gamma}$ como sigue

$$\tilde{c}_{A\kappa} = \mathbf{b}_{\kappa\gamma} \cdot \nabla \langle c_{A\gamma} \rangle^{\gamma} + \mathbf{b}_{\kappa\kappa} \cdot \nabla \langle c_{A\kappa} \rangle^{\kappa} + s_{\kappa} (\langle c_{A\kappa} \rangle^{\kappa} - K_{\text{eq}}^{\gamma\kappa} \langle c_{A\gamma} \rangle^{\gamma}) \quad (\text{B.53})$$

$$\tilde{c}_{A\gamma} = \mathbf{b}_{\gamma\gamma} \cdot \nabla \langle c_{A\gamma} \rangle^{\gamma} + \mathbf{b}_{\gamma\kappa} \cdot \nabla \langle c_{A\kappa} \rangle^{\kappa} + s_{\gamma} (\langle c_{A\kappa} \rangle^{\kappa} - K_{\text{eq}}^{\gamma\kappa} \langle c_{A\gamma} \rangle^{\gamma}) \quad (\text{B.54})$$

dando lugar a las siguientes definiciones

$$\mathbf{b}_{\kappa\kappa} - K_{\text{eq}}^{\gamma\kappa} \mathbf{b}_{\gamma\kappa} = \int_{\mathcal{A}_{\kappa\gamma}} \mathbf{n}_{\kappa\gamma} \mathcal{D}_{A\kappa} G_{\kappa} dA \quad (\text{B.55})$$

$$\mathbf{b}_{\kappa\gamma} - K_{\text{eq}}^{\gamma\kappa} \mathbf{b}_{\gamma\gamma} = \int_{\mathcal{A}_{\kappa\gamma}} \mathbf{n}_{\gamma\kappa} K_{\text{eq}}^{\gamma\kappa} G_{\gamma} \mathcal{D}_{A\gamma} dA \quad (\text{B.56})$$

$$s_{\kappa} - K_{\text{eq}}^{\gamma\kappa} s_{\gamma} = \int_{\mathcal{A}_{\kappa\gamma}} k_{\gamma\kappa} [G_{\kappa} + K_{\text{eq}}^{\gamma\kappa} G_{\gamma}] dA \quad (\text{B.57})$$

Apéndice C

Análisis de órdenes de magnitud de los modelos equilibrio

C.1. Relación de equilibrio en la escala microscópica

Para determinar que todas las desviaciones macroscópicas son *despreciables* en la escala microscópica, habrá que utilizar las condiciones de equilibrio descritas en las ecuaciones (5.46) y (5.47). Como primer punto, dichas ecuaciones se multiplican por ε_β y ε_σ respectivamente, de tal modo que queden expresadas como sigue

$$\varepsilon_\beta \langle c_{A\beta} \rangle^\beta = \varepsilon_\beta K_{\text{eq}} \{C\}_{\beta\sigma} + \varepsilon_\beta \widehat{c}_{A\beta} \quad (\text{C.1})$$

$$\varepsilon_\sigma \langle c_{A\sigma} \rangle^\sigma = \varepsilon_\sigma \{C\}_{\beta\sigma} + \varepsilon_\sigma \widehat{c}_{A\sigma} \quad (\text{C.2})$$

se utiliza la representación de una concentración promedio de la ecuación (5.45) y se sustituye en la ecuación (C.1) para obtener

$$\varepsilon_\beta \langle c_{A\beta} \rangle^\beta = \varepsilon_\beta K_{\text{eq}} \left(\frac{1}{K_{\text{eq}}} \varepsilon_\beta \langle c_{A\beta} \rangle^\beta + \varepsilon_\sigma \langle c_{A\sigma} \rangle^\sigma \right) + \varepsilon_\beta \widehat{c}_{A\beta} \quad (\text{C.3})$$

despejando a la desviación macroscópica $\varepsilon_\beta \widehat{c}_{A\beta}$, queda expresada como sigue

$$\begin{aligned} \varepsilon_\beta \widehat{c}_{A\beta} &= \varepsilon_\beta \langle c_{A\beta} \rangle^\beta - \varepsilon_\beta \varepsilon_\beta \langle c_{A\beta} \rangle^\beta - \varepsilon_\beta \varepsilon_\sigma K_{\text{eq}} \langle c_{A\sigma} \rangle^\sigma \\ \varepsilon_\beta \widehat{c}_{A\beta} &= \varepsilon_\beta \langle c_{A\beta} \rangle^\beta \underbrace{(1 - \varepsilon_\beta)}_{\varepsilon_\sigma} - \varepsilon_\beta \varepsilon_\sigma K_{\text{eq}} \langle c_{A\sigma} \rangle^\sigma \end{aligned} \quad (\text{C.4})$$

simplificando la expresión, finalmente queda de la siguiente manera

$$\varepsilon_\beta \widehat{c}_{A\beta} = \varepsilon_\beta \varepsilon_\sigma (\langle c_{A\beta} \rangle^\beta - K_{\text{eq}} \langle c_{A\sigma} \rangle^\sigma) \quad (\text{C.5})$$

y de manera análoga para la ecuación (C.2) se sustituye el valor de (5.45) para obtener

$$\varepsilon_\sigma \widehat{c}_{A\sigma} = \varepsilon_\sigma \langle c_{A\sigma} \rangle^\sigma - \frac{\varepsilon_\sigma \varepsilon_\beta}{K_{\text{eq}}} \langle c_{A\beta} \rangle^\beta - \varepsilon_\sigma \varepsilon_\sigma \langle c_{A\sigma} \rangle^\sigma \quad (\text{C.6})$$

al multiplicar la expresión por K_{eq} en ambos lados, se obtiene lo siguiente

$$K_{\text{eq}} \varepsilon_\sigma \widehat{c}_{A\sigma} = K_{\text{eq}} \varepsilon_\sigma \langle c_{A\sigma} \rangle^\sigma - \varepsilon_\sigma \varepsilon_\beta \langle c_{A\beta} \rangle^\beta - K_{\text{eq}} \varepsilon_\sigma \varepsilon_\sigma \langle c_{A\sigma} \rangle^\sigma \quad (\text{C.7})$$

agrupando términos se obtiene

$$\varepsilon_\beta \widehat{c}_{A\beta} = -K_{\text{eq}} \varepsilon_\sigma \widehat{c}_{A\sigma} = \varepsilon_\beta \varepsilon_\sigma (\langle c_{A\beta} \rangle^\beta - K_{\text{eq}} \langle c_{A\sigma} \rangle^\sigma) \quad (\text{C.8})$$

El siguiente paso es demostrar que las contribuciones de las desviaciones $\widehat{c}_{A\beta}$ y $\widehat{c}_{A\sigma}$ de la ecuación (5.56), se pueden despreciar respecto de las contribuciones de la concentración promedio $\{C\}_{\beta\sigma}$, por medio de un análisis de órdenes de magnitud.

C.2. Estimados de órdenes de magnitud y restricciones en la escala microscópica

Como primer paso, se busca un estimado de $\langle c_{A\beta} \rangle^\beta - K_{\text{eq}} \langle c_{A\sigma} \rangle^\sigma$, el cual, se puede desarrollar sólo de manera aproximada, es decir, se van a ignorar las variaciones en las fracciones de volumen, es decir, se divide entre ε_β la ecuación (5.50) para obtener

$$\begin{aligned} \underbrace{K_{\text{eq}} \frac{\partial \{C\}_{\beta\sigma}}{\partial t}}_{\text{Acumulación}} &= \underbrace{\nabla \cdot \left[K_{\text{eq}} \mathcal{D}_{A\beta} \left(\mathbf{I} + \frac{1}{V_\beta} \int_{\mathcal{A}_{\beta\sigma}} \mathbf{n}_{\beta\sigma} (\mathbf{b}_{\beta\sigma} + K_{\text{eq}} \mathbf{b}_{\beta\beta}) dA \right) \cdot \nabla \{C\}_{\beta\sigma} \right]}_{\text{Difusión}} \\ &- \underbrace{R^1 K_{\text{eq}} \{C\}_{\beta\sigma}}_{\text{Reacción}} - \underbrace{\frac{\varepsilon_\beta^- 1}{V} \int_{\mathcal{A}_{\sigma\beta}} \mathbf{n}_{\sigma\beta} \cdot \mathcal{D}_{A\sigma} \nabla c_{A\sigma} dA}_{\text{Flux de interfase}} + \underbrace{\nabla \cdot \left[\frac{\mathcal{D}_\beta}{V_\beta} \int_{\mathcal{A}_{\beta\sigma}} \mathbf{n}_{\beta\sigma} (s_\beta (\widehat{c}_{A\beta} - \widehat{c}_{A\sigma})) dA \right]}_{\text{Contribución macroscópica}} \\ &\underbrace{\nabla \cdot \left[\mathcal{D}_{A\beta} \left(\nabla \widehat{c}_{A\beta} + \frac{1}{V_\beta} \int_{\mathcal{A}_{\beta\sigma}} \mathbf{n}_{\beta\sigma} (\mathbf{b}_{\beta\sigma} \cdot \nabla \widehat{c}_{A\sigma} + \mathbf{b}_{\beta\beta} \cdot \nabla \widehat{c}_{A\beta}) dA \right) \right]}_{\text{Término difusivo en las desviaciones macroscópicas}} \\ &- \underbrace{\frac{\partial \widehat{c}_{A\beta}}{\partial t}}_{\text{Término acumulativo en las desviaciones macroscópicas}} - \underbrace{R^1 \widehat{c}_{A\beta}}_{\text{Término reactivo en las desviaciones macroscópicas}} \quad (\text{C.9}) \end{aligned}$$

para la fase- σ de manera análoga, se divide la ecuación (5.54) entre ε_σ para obtener

$$\begin{aligned}
 \underbrace{\frac{\partial \{C\}_{\beta\sigma}}{\partial t}}_{\text{Acumulación}} &= \nabla \cdot \underbrace{\left[\mathcal{D}_{A\sigma} \left(\mathbf{1} + \frac{1}{V_\sigma} \int_{\mathcal{A}_{\beta\sigma}} \mathbf{n}_{\sigma\beta} (\mathbf{b}_{\sigma\sigma} + K_{\text{eq}} \mathbf{b}_{\sigma\beta}) dA \right) \cdot \nabla \{C\}_{\beta\sigma} \right]}_{\text{Difusión}} \\
 &+ \underbrace{\frac{\varepsilon_\sigma^{-1}}{V} \int_{\mathcal{A}_{\beta\sigma}} \mathbf{n}_{\sigma\beta} \cdot \mathcal{D}_{A\sigma} \nabla c_{A\sigma} dA}_{\text{Flux de interfase}} + \underbrace{\nabla \cdot \left[\frac{\mathcal{D}_\sigma}{V_\sigma} \int_{\mathcal{A}_{\beta\sigma}} \mathbf{n}_{\sigma\beta} (s_\sigma (\hat{c}_{A\beta} - \hat{c}_{A\sigma})) dA \right]}_{\text{Contribución macroscópica}} \\
 \nabla \cdot \underbrace{\left[\mathcal{D}_{A\sigma} \left(\nabla \hat{c}_{A\sigma} + \frac{1}{V_\sigma} \int_{\mathcal{A}_{\beta\sigma}} \mathbf{n}_{\sigma\beta} (\mathbf{b}_{\sigma\sigma} \cdot \nabla \hat{c}_{A\sigma} + \mathbf{b}_{\sigma\beta} \cdot \nabla \hat{c}_{A\beta}) dA \right) \right]}_{\text{Contribución macroscópica}} &- \underbrace{\frac{\partial \hat{c}_{A\sigma}}{\partial t}}_{\text{Acumulación macroscópica}} \quad (\text{C.10})
 \end{aligned}$$

al restar las ecuaciones (C.9) y (C.10) se obtiene la siguiente expresión

$$\begin{aligned}
 & \underbrace{(K_{\text{eq}} - 1) \frac{\partial \{C\}_{\beta\sigma}}{\partial t}}_{\text{Acumulación}} = \underbrace{\nabla \cdot \left[K_{\text{eq}} \mathcal{D}_{A\beta} \left(\mathbf{I} + \frac{1}{V_{\beta}} \int_{\mathcal{A}_{\beta\sigma}} \mathbf{n}_{\beta\sigma} (\mathbf{b}_{\beta\sigma} + K_{\text{eq}} \mathbf{b}_{\beta\beta}) dA \right) \cdot \nabla \{C\}_{\beta\sigma} \right]}_{\text{Difusión fase-}\beta} \\
 & - \underbrace{R^1 K_{\text{eq}} \{C\}_{\beta\sigma}}_{\text{Reacción fase-}\beta} - \underbrace{\nabla \cdot \left[\mathcal{D}_{A\sigma} \left(\mathbf{I} + \frac{1}{V_{\sigma}} \int_{\mathcal{A}_{\beta\sigma}} \mathbf{n}_{\sigma\beta} (\mathbf{b}_{\sigma\sigma} + K_{\text{eq}} \mathbf{b}_{\sigma\beta}) dA \right) \cdot \nabla \{C\}_{\beta\sigma} \right]}_{\text{Difusión fase-}\sigma} \\
 & - \underbrace{\frac{\varepsilon_{\beta}^{-1}}{V} \int_{\mathcal{A}_{\sigma\beta}} \mathbf{n}_{\sigma\beta} \cdot \mathcal{D}_{A\sigma} \nabla c_{A\sigma} dA}_{\text{Flux de interfase}} - \underbrace{\frac{\varepsilon_{\sigma}^{-1}}{V} \int_{\mathcal{A}_{\beta\sigma}} \mathbf{n}_{\sigma\beta} \cdot \mathcal{D}_{A\sigma} \nabla c_{A\sigma} dA}_{\text{Flux de interfase}} \\
 & + \underbrace{\nabla \cdot \left[\frac{\mathcal{D}_{\beta}}{V_{\beta}} \int_{\mathcal{A}_{\beta\sigma}} \mathbf{n}_{\beta\sigma} (s_{\beta} (\widehat{c}_{A\beta} - \widehat{c}_{A\sigma})) dA \right]}_{\text{Contribución macroscópica fase-}\beta} - \underbrace{\nabla \cdot \left[\frac{\mathcal{D}_{\sigma}}{V_{\sigma}} \int_{\mathcal{A}_{\beta\sigma}} \mathbf{n}_{\sigma\beta} (s_{\sigma} (\widehat{c}_{A\beta} - \widehat{c}_{A\sigma})) dA \right]}_{\text{Contribución macroscópica fase-}\sigma} \\
 & + \underbrace{\nabla \cdot \left[\mathcal{D}_{A\beta} \left(\nabla \widehat{c}_{A\beta} + \frac{1}{V_{\beta}} \int_{\mathcal{A}_{\beta\sigma}} \mathbf{n}_{\beta\sigma} (\mathbf{b}_{\beta\sigma} \cdot \nabla \widehat{c}_{A\sigma} + \mathbf{b}_{\beta\beta} \cdot \nabla \widehat{c}_{A\beta}) dA \right) \right]}_{\text{Término difusivo de las desviaciones macroscópicas en la fase-}\beta} \\
 & - \underbrace{\nabla \cdot \left[\mathcal{D}_{A\sigma} \left(\nabla \widehat{c}_{A\sigma} + \frac{1}{V_{\sigma}} \int_{\mathcal{A}_{\beta\sigma}} \mathbf{n}_{\sigma\beta} (\mathbf{b}_{\sigma\sigma} \cdot \nabla \widehat{c}_{A\sigma} + \mathbf{b}_{\sigma\beta} \cdot \nabla \widehat{c}_{A\beta}) dA \right) \right]}_{\text{Término difusivo de las desviaciones macroscópicas en la fase-}\sigma} \\
 & - \underbrace{\frac{\partial \widehat{c}_{A\beta}}{\partial t}}_{\text{Término acumulativo en las desviaciones macroscópicas}} + \underbrace{\frac{\partial \widehat{c}_{A\sigma}}{\partial t}}_{\text{Término acumulativo en las desviaciones macroscópicas}} - \underbrace{R^1 \widehat{c}_{A\beta}}_{\text{Término reactivo en las desviaciones macroscópicas}} \tag{C.11}
 \end{aligned}$$

a partir de la ecuación (5.57) se obtienen las siguientes relaciones

$$\widehat{c}_{A\beta} = \varepsilon_{\sigma} (\langle c_{A\beta} \rangle^{\beta} - K_{\text{eq}} \langle c_{A\sigma} \rangle^{\sigma}) \tag{C.12}$$

$$\widehat{c}_{A\sigma} = - \left(\frac{\varepsilon_{\beta}}{K_{\text{eq}}} \right) (\langle c_{A\beta} \rangle^{\beta} - K_{\text{eq}} \langle c_{A\sigma} \rangle^{\sigma}) \tag{C.13}$$

y al restar las ecuaciones (C.12) y (C.13) se obtiene que

$$\widehat{c}_{A\beta} - \widehat{c}_{A\sigma} = \left(\varepsilon_\sigma + \frac{\varepsilon_\beta}{K_{\text{eq}}} \right) (\langle c_{A\beta} \rangle^\beta - K_{\text{eq}} \langle c_{A\sigma} \rangle^\sigma) \quad (\text{C.14})$$

La forma de las ecuaciones obtenidas en (C.12)-(C.14), se utilizan para expresar a las contribuciones macroscópicas de las desviaciones $\widehat{c}_{A\beta}$ y $\widehat{c}_{A\sigma}$, en términos de las concentraciones promedio $\langle c_{A\beta} \rangle^\beta$ y $\langle c_{A\sigma} \rangle^\sigma$. Con ello, se analizarán cada una de las contribuciones de la ecuación (C.11) donde existan relaciones de las desviaciones macroscópicas $\widehat{c}_{A\beta}$ y $\widehat{c}_{A\sigma}$. Como primer paso y de manera ordenada, se analizarán las *contribuciones macroscópicas para la fase- β* , donde se sustituye el valor de la ecuación (C.14) para obtener

$$\underbrace{\nabla \cdot \left[\frac{\mathcal{D}_\beta}{V_\beta} \int_{\mathcal{A}_{\beta\sigma}} \mathbf{n}_{\beta\sigma} (s_\beta (\widehat{c}_{A\beta} - \widehat{c}_{A\sigma})) dA \right]}_{\text{Contribución macroscópica fase-}\beta} = \underbrace{\nabla \cdot \left[\frac{\mathcal{D}_\beta}{V_\beta} \int_{\mathcal{A}_{\beta\sigma}} \mathbf{n}_{\beta\sigma} \left\{ s_\beta \left[\left(\varepsilon_\sigma + \frac{\varepsilon_\beta}{K_{\text{eq}}} \right) (\langle c_{A\beta} \rangle^\beta - K_{\text{eq}} \langle c_{A\sigma} \rangle^\sigma) \right] \right\} dA \right]}_{\text{Contribución macroscópica fase-}\beta} \quad (\text{C.15})$$

y al analizar las *contribuciones macroscópicas para la fase- σ* , donde del mismo modo se sustituye el valor de la ecuación (C.14) se tiene que

$$- \underbrace{\nabla \cdot \left[\frac{\mathcal{D}_\sigma}{V_\sigma} \int_{\mathcal{A}_{\beta\sigma}} \mathbf{n}_{\sigma\beta} (s_\sigma (\widehat{c}_{A\beta} - \widehat{c}_{A\sigma})) dA \right]}_{\text{Contribución macroscópica fase-}\sigma} = - \underbrace{\nabla \cdot \left[\frac{\mathcal{D}_\sigma}{V_\sigma} \int_{\mathcal{A}_{\beta\sigma}} \mathbf{n}_{\sigma\beta} \left\{ s_\sigma \left[\left(\varepsilon_\sigma + \frac{\varepsilon_\beta}{K_{\text{eq}}} \right) (\langle c_{A\beta} \rangle^\beta - K_{\text{eq}} \langle c_{A\sigma} \rangle^\sigma) \right] \right\} dA \right]}_{\text{Contribución macroscópica fase-}\sigma} \quad (\text{C.16})$$

Agrupando los términos de las contribuciones macroscópicas de las fases β y σ se tiene la siguiente expresión

$$\underbrace{\nabla \cdot \left\{ \left(\varepsilon_\sigma + \frac{\varepsilon_\beta}{K_{\text{eq}}} \right) \left[\frac{\mathcal{D}_\beta}{V_\beta} \int_{\mathcal{A}_{\beta\sigma}} \mathbf{n}_{\beta\sigma} (s_\beta (\langle c_{A\beta} \rangle^\beta - K_{\text{eq}} \langle c_{A\sigma} \rangle^\sigma)) dA - \frac{\mathcal{D}_\sigma}{V_\sigma} \int_{\mathcal{A}_{\beta\sigma}} \mathbf{n}_{\sigma\beta} (s_\sigma (\langle c_{A\beta} \rangle^\beta - K_{\text{eq}} \langle c_{A\sigma} \rangle^\sigma)) dA \right] \right\}}_{\text{Término macroscópico asociado a las fases } \beta \text{ y } \sigma}$$

El siguiente paso es analizar el *término difusivo de las desviaciones macroscópicas en la fase- β* , donde se sustituyen los valores de (C.12) y (C.13) para obtener la siguiente expresión

$$\underbrace{\nabla \cdot \left[\mathcal{D}_{A\beta} \left(\nabla \widehat{c}_{A\beta} + \frac{1}{V_\beta} \int_{\mathcal{A}_{\beta\sigma}} \mathbf{n}_{\beta\sigma} (\mathbf{b}_{\beta\sigma} \cdot \nabla \widehat{c}_{A\sigma} + \mathbf{b}_{\beta\beta} \cdot \nabla \widehat{c}_{A\beta}) dA \right) \right]}_{\text{Término difusivo de las desviaciones macroscópicas en la fase-}\beta} =$$

$$\nabla \cdot \left[\mathcal{D}_{A\beta} \left(\varepsilon_\sigma + \frac{1}{V_\beta} \int_{\mathcal{A}_{\beta\sigma}} \mathbf{n}_{\beta\sigma} \left(\frac{\varepsilon_\beta \mathbf{b}_{\beta\sigma}}{K_{\text{eq}}} + \varepsilon_\sigma \mathbf{b}_{\beta\beta} \right) dA \right) \cdot \nabla (\langle c_{A\beta} \rangle^\beta - K_{\text{eq}} \langle c_{A\sigma} \rangle^\sigma) \right] \quad (\text{C.17})$$

finalmente al dividir por ε_σ para dejar expresado un *tensor identidad* en la ecuación, la cual queda como sigue

$$\underbrace{\nabla \cdot \left[\mathcal{D}_{A\beta} \left(\mathbf{I} + \frac{\varepsilon_\sigma^{-1}}{V_\beta} \int_{\mathcal{A}_{\beta\sigma}} \mathbf{n}_{\beta\sigma} \left(\frac{\varepsilon_\beta \mathbf{b}_{\beta\sigma}}{K_{\text{eq}}} + \varepsilon_\sigma \mathbf{b}_{\beta\beta} \right) dA \right) \cdot \nabla (\langle c_{A\beta} \rangle^\beta - K_{\text{eq}} \langle c_{A\sigma} \rangle^\sigma) \right]}_{\text{Término difusivo de las desviaciones macroscópicas en la fase-}\beta} \quad (\text{C.18})$$

de manera análoga se analizará el *término difusivo de las desviaciones macroscópicas en la fase- σ* , donde se sustituyen los valores de (C.12) y (C.13) dando paso a la siguiente expresión

$$-\nabla \cdot \left[\mathcal{D}_{A\sigma} \left(\nabla \widehat{c}_{A\sigma} + \frac{1}{V_\sigma} \int_{\mathcal{A}_{\beta\sigma}} \mathbf{n}_{\sigma\beta} (\mathbf{b}_{\sigma\sigma} \cdot \nabla \widehat{c}_{A\sigma} + \mathbf{b}_{\sigma\beta} \cdot \nabla \widehat{c}_{A\beta}) dA \right) \right] =$$

$$\underbrace{\hspace{10em}}_{\text{Término difusivo de las desviaciones macroscópicas en la fase-}\sigma}$$

$$-\nabla \cdot \left[\mathcal{D}_{A\sigma} \left(-\frac{\varepsilon_\beta}{K_{\text{eq}}} + \frac{1}{V_\sigma} \int_{\mathcal{A}_{\beta\sigma}} \mathbf{n}_{\sigma\beta} \left(\frac{\varepsilon_\beta \mathbf{b}_{\sigma\sigma}}{K_{\text{eq}}} + \varepsilon_\sigma \mathbf{b}_{\sigma\beta} \right) dA \right) \cdot \nabla (\langle c_{A\beta} \rangle^\beta - K_{\text{eq}} \langle c_{A\sigma} \rangle^\sigma) \right] \quad (\text{C.19})$$

para simplificar la expresión y obtener un tensor identidad, se divide por $-(K_{\text{eq}}/\varepsilon_\beta)$ para expresar la ecuación con un *tensor identidad* dando lugar a

$$-\nabla \cdot \left[\mathcal{D}_{A\sigma} \left(\mathbf{I} - \frac{K_{\text{eq}}\varepsilon_\beta^{-1}}{V_\sigma} \int_{\mathcal{A}_{\beta\sigma}} \mathbf{n}_{\sigma\beta} \left(\frac{\varepsilon_\beta \mathbf{b}_{\sigma\sigma}}{K_{\text{eq}}} + \varepsilon_\sigma \mathbf{b}_{\sigma\beta} \right) dA \right) \cdot \nabla (\langle c_{A\beta} \rangle^\beta - K_{\text{eq}} \langle c_{A\sigma} \rangle^\sigma) \right] \quad (\text{C.20})$$

Término difusivo de las desviaciones macroscópicas en la fase- σ

Para los *términos acumulativos de las desviaciones espaciales macroscópicas*, al sustituir las ecuaciones (C.12) y (C.13) se tiene lo siguiente

$$\underbrace{-\frac{\partial \widehat{c}_{A\beta}}{\partial t} + \frac{\partial \widehat{c}_{A\sigma}}{\partial t}}_{\text{Término acumulativo en las desviaciones macroscópicas}} = - \underbrace{\left(\varepsilon_\sigma + \frac{\varepsilon_\beta}{K_{\text{eq}}} \right) \frac{\partial}{\partial t} (\langle c_{A\beta} \rangle^\beta - K_{\text{eq}} \langle c_{A\sigma} \rangle^\sigma)}_{\text{Término acumulativo en las desviaciones macroscópicas}} \quad (\text{C.21})$$

finalmente se realiza el análisis para la *reacción*, donde se sustituye la ecuación de las desviaciones macroscópicas $\widehat{c}_{A\beta}$ en (C.12) para obtener

$$\underbrace{-R^1 \widehat{c}_{A\beta}}_{\text{Término reactivo en las desviaciones macroscópicas}} = - \underbrace{R^1 \varepsilon_\sigma (\langle c_{A\beta} \rangle^\beta - K_{\text{eq}} \langle c_{A\sigma} \rangle^\sigma)}_{\text{Término reactivo en las desviaciones macroscópicas}} \quad (\text{C.22})$$

Como se planteó en un inicio, se busca que la ecuación esté en términos de las concentraciones promedio $\langle c_{A\beta} \rangle^\beta$ y $\langle c_{A\sigma} \rangle^\sigma$, para lo cual se sustituirán las ecuaciones (C.2), (C.18), (C.20)-(C.22)

en la expresión (C.11) dando lugar a

$$\begin{aligned}
 & \underbrace{(K_{\text{eq}} - 1) \frac{\partial \{C\}_{\beta\sigma}}{\partial t}}_{\text{Acumulación}} = \underbrace{\nabla \cdot \left[K_{\text{eq}} \mathcal{D}_{A\beta} \left(\mathbf{I} + \frac{1}{V_{\beta}} \int_{\mathcal{A}_{\beta\sigma}} \mathbf{n}_{\beta\sigma} (\mathbf{b}_{\beta\sigma} + K_{\text{eq}} \mathbf{b}_{\beta\beta}) dA \right) \cdot \nabla \{C\}_{\beta\sigma} \right]}_{\text{Difusión fase-}\beta} \\
 & - \underbrace{R^1 K_{\text{eq}} \{C\}_{\beta\sigma}}_{\text{Reacción fase-}\beta} - \underbrace{\nabla \cdot \left[\mathcal{D}_{A\sigma} \left(\mathbf{I} + \frac{1}{V_{\sigma}} \int_{\mathcal{A}_{\beta\sigma}} \mathbf{n}_{\sigma\beta} (\mathbf{b}_{\sigma\sigma} + K_{\text{eq}} \mathbf{b}_{\sigma\beta}) dA \right) \cdot \nabla \{C\}_{\beta\sigma} \right]}_{\text{Difusión fase-}\sigma} \\
 & \quad - \underbrace{\frac{(\varepsilon_{\beta}\varepsilon_{\sigma})^{-1}}{V} \int_{\mathcal{A}_{\sigma\beta}} \mathbf{n}_{\sigma\beta} \cdot \mathcal{D}_{A\sigma} \nabla c_{A\sigma} dA}_{\text{Flux de interfase}} \\
 & \quad \underbrace{\nabla \cdot \left\{ \left(\varepsilon_{\sigma} + \frac{\varepsilon_{\beta}}{K_{\text{eq}}} \right) \left[\frac{\mathcal{D}_{\beta}}{V_{\beta}} \int_{\mathcal{A}_{\beta\sigma}} \mathbf{n}_{\beta\sigma} (s_{\beta} (\langle c_{A\beta} \rangle^{\beta} - K_{\text{eq}} \langle c_{A\sigma} \rangle^{\sigma})) dA \right. \right.} \\
 & \quad \left. \left. - \frac{\mathcal{D}_{\sigma}}{V_{\sigma}} \int_{\mathcal{A}_{\beta\sigma}} \mathbf{n}_{\sigma\beta} (s_{\sigma} (\langle c_{A\beta} \rangle^{\beta} - K_{\text{eq}} \langle c_{A\sigma} \rangle^{\sigma})) dA \right] \right\}}_{\text{Término macroscópico asociado a las fases } \beta \text{ y } \sigma} \\
 & + \underbrace{\nabla \cdot \left[\mathcal{D}_{A\beta} \left(\mathbf{I} + \frac{\varepsilon_{\sigma}^{-1}}{V_{\beta}} \int_{\mathcal{A}_{\beta\sigma}} \mathbf{n}_{\beta\sigma} \left(\frac{\varepsilon_{\beta} \mathbf{b}_{\beta\sigma}}{K_{\text{eq}}} + \varepsilon_{\sigma} \mathbf{b}_{\beta\beta} \right) dA \right) \cdot \nabla (\langle c_{A\beta} \rangle^{\beta} - K_{\text{eq}} \langle c_{A\sigma} \rangle^{\sigma}) \right]}_{\text{Término difusivo de las desviaciones macroscópicas en la fase-}\beta} \\
 & - \underbrace{\nabla \cdot \left[\mathcal{D}_{A\sigma} \left(\mathbf{I} - \frac{K_{\text{eq}} \varepsilon_{\beta}^{-1}}{V_{\sigma}} \int_{\mathcal{A}_{\beta\sigma}} \mathbf{n}_{\sigma\beta} \left(\frac{\varepsilon_{\beta} \mathbf{b}_{\sigma\sigma}}{K_{\text{eq}}} + \varepsilon_{\sigma} \mathbf{b}_{\sigma\beta} \right) dA \right) \cdot \nabla (\langle c_{A\beta} \rangle^{\beta} - K_{\text{eq}} \langle c_{A\sigma} \rangle^{\sigma}) \right]}_{\text{Término difusivo de las desviaciones macroscópicas en la fase-}\sigma} \\
 & - \underbrace{\left(\varepsilon_{\sigma} + \frac{\varepsilon_{\beta}}{K_{\text{eq}}} \right) \frac{\partial}{\partial t} (\langle c_{A\beta} \rangle^{\beta} - K_{\text{eq}} \langle c_{A\sigma} \rangle^{\sigma})}_{\text{Término acumulativo en las desviaciones macroscópicas}} - \underbrace{R^1 \varepsilon_{\sigma} (\langle c_{A\beta} \rangle^{\beta} - K_{\text{eq}} \langle c_{A\sigma} \rangle^{\sigma})}_{\text{Término reactivo en las desviaciones macroscópicas}} \quad (C.23)
 \end{aligned}$$

Al observar la ecuación (C.23), falta expresar el término de *flux de interfase* en concentraciones promedio, para ello se llevará a cabo el siguiente análisis. Recordando a Gray (1975), existe una forma de expresar a la concentración puntual en términos del promedio intrínseco y de las desviaciones espaciales, es decir, la concentración puntual del *flux de interfase* se puede escribir

como sigue

$$\begin{aligned}
 & - \underbrace{\frac{(\varepsilon_\beta \varepsilon_\sigma)^{-1}}{V} \int_{\mathcal{A}_{\sigma\beta}} \mathbf{n}_{\sigma\beta} \cdot \mathcal{D}_{A\sigma} \nabla c_{A\sigma} dA}_{\text{Flux de interfase}} = \\
 & - \underbrace{\frac{(\varepsilon_\beta \varepsilon_\sigma)^{-1}}{V} \int_{\mathcal{A}_{\sigma\beta}} \mathbf{n}_{\sigma\beta} \cdot \mathcal{D}_{A\sigma} \nabla \langle c_{A\sigma} \rangle^\sigma dA}_{\text{Concentración promedio}} - \underbrace{\frac{(\varepsilon_\beta \varepsilon_\sigma)^{-1}}{V} \int_{\mathcal{A}_{\sigma\beta}} \mathbf{n}_{\sigma\beta} \cdot \mathcal{D}_{A\sigma} \nabla \tilde{c}_{A\sigma} dA}_{\text{Desviaciones de la concentración}} \quad (C.24)
 \end{aligned}$$

al analizar la ecuación (C.2), sugiere observar el *teorema del promedio espacial*, donde se muestra la relación de las desviaciones y de la concentración promedio. Aparte de ello, se plantea la condición de que la porosidad ε_σ es constante; bajo estas suposiciones, se da lugar a la siguiente expresión

$$\begin{aligned}
 & \underbrace{\frac{(\varepsilon_\beta \varepsilon_\sigma)^{-1}}{V} \int_{\mathcal{A}_{\sigma\beta}} \mathbf{n}_{\sigma\beta} \cdot \mathcal{D}_{A\sigma} \nabla c_{A\sigma} dA}_{\text{Flux de interfase}} = \underbrace{\frac{(\varepsilon_\beta \varepsilon_\sigma)^{-1}}{V} \int_{\mathcal{A}_{\sigma\beta}} \mathbf{n}_{\sigma\beta} \cdot \mathcal{D}_{A\sigma} \nabla \tilde{c}_{A\sigma} dA}_{\text{Desviaciones de la concentración}} \quad (C.25)
 \end{aligned}$$

al sustituir la ecuación que describe la forma de las desviaciones espaciales $\tilde{c}_{A\sigma}$ en (5.42) se obtiene la siguiente expresión

$$\begin{aligned}
 & \underbrace{\frac{(\varepsilon_\beta \varepsilon_\sigma)^{-1}}{V} \int_{\mathcal{A}_{\sigma\beta}} \mathbf{n}_{\sigma\beta} \cdot \mathcal{D}_{A\sigma} \nabla c_{A\sigma} dA}_{\text{Flux de interfase}} = \\
 & \underbrace{\frac{(\varepsilon_\beta \varepsilon_\sigma)^{-1}}{V} \int_{\mathcal{A}_{\sigma\beta}} \mathbf{n}_{\sigma\beta} \cdot \mathcal{D}_{A\sigma} \nabla (\mathbf{b}_{\sigma\sigma} \cdot \nabla \langle c_{A\sigma} \rangle^\sigma + \mathbf{b}_{\sigma\beta} \cdot \nabla \langle c_{A\beta} \rangle^\beta + s_\sigma (\langle c_{A\beta} \rangle^\beta - K_{\text{eq}} \langle c_{A\sigma} \rangle^\sigma)) dA}_{\text{Desviaciones de la concentración}} \quad (C.26)
 \end{aligned}$$

arreglando a la ecuación (C.26) queda como sigue

$$\begin{aligned}
 \underbrace{\frac{(\varepsilon_\beta \varepsilon_\sigma)^{-1}}{V} \int_{\mathcal{A}_{\sigma\beta}} \mathbf{n}_{\sigma\beta} \cdot \mathcal{D}_{A\sigma} \nabla c_{A\sigma} dA}_{\text{Flux de interfase}} &= \frac{(\varepsilon_\beta \varepsilon_\sigma)^{-1}}{V} \int_{\mathcal{A}_{\sigma\beta}} \mathbf{n}_{\sigma\beta} \cdot \mathcal{D}_{A\sigma} \nabla (\mathbf{b}_{\sigma\sigma} \cdot \nabla \langle c_{A\sigma} \rangle^\sigma) dA \\
 &+ \frac{(\varepsilon_\beta \varepsilon_\sigma)^{-1}}{V} \int_{\mathcal{A}_{\sigma\beta}} \mathbf{n}_{\sigma\beta} \cdot \mathcal{D}_{A\sigma} \nabla (\mathbf{b}_{\sigma\beta} \cdot \nabla \langle c_{A\beta} \rangle^\beta) dA \\
 &+ \frac{(\varepsilon_\beta \varepsilon_\sigma)^{-1}}{V} \int_{\mathcal{A}_{\sigma\beta}} \mathbf{n}_{\sigma\beta} \cdot \mathcal{D}_{A\sigma} \nabla (s_\sigma (\langle c_{A\beta} \rangle^\beta - K_{\text{eq}} \langle c_{A\sigma} \rangle^\sigma)) dA
 \end{aligned} \tag{C.27}$$

la forma de la ecuación (C.27), permite pensar en el *teorema de la divergencia* (Purcell, 1997), el cual permite expresar integrales de área en integrales de volumen (o viceversa), que sean de la forma

$$\int_{\mathcal{A}} \mathbf{n} \cdot \mathbf{a} dA = \int_{\mathcal{V}} \nabla \cdot \mathbf{a} dV \tag{C.28}$$

a partir de ello, los elementos de la ecuación (C.27) con *Laplaciano* (∇^2), se pueden identificar. Para estos términos se tiene que las componentes de las desviaciones $\mathbf{b}_{\sigma\sigma}$ y $\mathbf{b}_{\sigma\beta}$ son antisimétricas, mientras que el *Laplaciano* es simétrico. Con lo anterior, se tiene que, la integración volumétrica de un campo antisimétrico es cero, lo cual da lugar a la siguiente expresión

$$\begin{aligned}
 &\frac{(\varepsilon_\beta \varepsilon_\sigma)^{-1}}{V} \int_{\mathcal{A}_{\sigma\beta}} \mathbf{n}_{\sigma\beta} \cdot \mathcal{D}_{A\sigma} \nabla (\mathbf{b}_{\sigma\sigma} \cdot \nabla \langle c_{A\sigma} \rangle^\sigma) dA = \\
 &\frac{(\varepsilon_\beta \varepsilon_\sigma)^{-1}}{V} \int_{\mathcal{A}_{\sigma\beta}} \nabla \cdot (\mathcal{D}_{A\sigma} \nabla (\mathbf{b}_{\sigma\sigma})) dV = \frac{\mathcal{D}_{A\sigma} (\varepsilon_\beta \varepsilon_\sigma)^{-1}}{V} \int_{\mathcal{V}} \nabla^2 \mathbf{b}_{\sigma\sigma} dV = 0
 \end{aligned} \tag{C.29}$$

para la otra contribución

$$\begin{aligned}
 &\frac{(\varepsilon_\beta \varepsilon_\sigma)^{-1}}{V} \int_{\mathcal{A}_{\sigma\beta}} \mathbf{n}_{\sigma\beta} \cdot \mathcal{D}_{A\sigma} \nabla (\mathbf{b}_{\sigma\beta} \cdot \nabla \langle c_{A\beta} \rangle^\beta) dA = \\
 &\frac{(\varepsilon_\beta \varepsilon_\sigma)^{-1}}{V} \int_{\mathcal{A}_{\sigma\beta}} \nabla \cdot (\mathcal{D}_{A\sigma} \nabla (\mathbf{b}_{\sigma\beta})) dV = \frac{\mathcal{D}_{A\sigma} (\varepsilon_\beta \varepsilon_\sigma)^{-1}}{V} \int_{\mathcal{V}} \nabla^2 \mathbf{b}_{\sigma\beta} dV = 0
 \end{aligned} \tag{C.30}$$

A partir de este análisis, la ecuación del *flux de interfase* en (C.27), queda expresada como sigue

$$\underbrace{\frac{(\varepsilon_\beta \varepsilon_\sigma)^{-1}}{V} \int_{\mathcal{A}_{\sigma\beta}} \mathbf{n}_{\sigma\beta} \cdot \mathcal{D}_{A\sigma} \nabla c_{A\sigma} dA}_{\text{Flux de interfase}} = \frac{(\varepsilon_\beta \varepsilon_\sigma)^{-1}}{V} \int_{\mathcal{A}_{\sigma\beta}} \mathbf{n}_{\sigma\beta} \cdot \mathcal{D}_{A\sigma} \nabla s_\sigma (\langle c_{A\beta} \rangle^\beta - K_{\text{eq}} \langle c_{A\sigma} \rangle^\sigma) dA \quad (\text{C.31})$$

el resultado obtenido, permite utilizar el trabajo de Quintard y Whitaker (1993) para poder expresar el *flux de interfase* de la siguiente manera

$$\frac{1}{V} \int_{\mathcal{A}_{\sigma\beta}} \mathbf{n}_{\sigma\beta} \cdot \mathcal{D}_{A\sigma} \nabla s_\sigma = a_v K_M (\langle c_{A\beta} \rangle^\beta - K_{\text{eq}} \langle c_{A\sigma} \rangle^\sigma) \quad (\text{C.32})$$

al sustituir la expresión propuesta, se da lugar finalmente a la siguiente igualdad

$$\underbrace{\frac{(\varepsilon_\beta \varepsilon_\sigma)^{-1}}{V} \int_{\mathcal{A}_{\sigma\beta}} \mathbf{n}_{\sigma\beta} \cdot \mathcal{D}_{A\sigma} \nabla c_{A\sigma} dA}_{\text{Flux de interfase}} = a_v K_M (\langle c_{A\beta} \rangle^\beta - K_{\text{eq}} \langle c_{A\sigma} \rangle^\sigma) \quad (\text{C.33})$$

Análisis de órdenes de magnitud

Para obtener un estimado de los órdenes de magnitud de las contribuciones de la ecuación (C.23), se realizan los respectivos análisis para cada una de las contribuciones de manera ordenada. Los estimados se presentan a continuación, primero para el término de *acumulación*

$$\underbrace{(K_{\text{eq}} - 1) \frac{\partial \{C\}_{\beta\sigma}}{\partial t}}_{\text{Acumulación}} = \mathbf{O} \left[\frac{(K_{\text{eq}} - 1)}{t^*} \right] \{C\}_{\beta\sigma} \quad (\text{C.34})$$

donde t^* , es el tiempo característico del proceso. Para la *difusión de la fase- β* se tiene lo siguiente

$$\underbrace{\nabla \cdot \left[K_{\text{eq}} \mathcal{D}_{A\beta} \left(\mathbf{I} + \frac{1}{V_\beta} \int_{\mathcal{A}_{\beta\sigma}} \mathbf{n}_{\beta\sigma} (\mathbf{b}_{\beta\sigma} + K_{\text{eq}} \mathbf{b}_{\beta\beta}) dA \right) \cdot \nabla \{C\}_{\beta\sigma} \right]}_{\text{Difusión fase-}\beta} = \mathbf{O} \left[\frac{K_{\text{eq}} \mathcal{D}_{A\beta}}{L_{\Delta 1} L_\Delta} \right] \{C\}_{\beta\sigma} \quad (\text{C.35})$$

donde $L_{\Delta 1}$ es la longitud característica asociada a los cambios que ocurren en $\{C\}_{\beta\sigma}$ y L_Δ es la longitud característica asociada a los cambios que ocurren en $\nabla \{C\}_{\beta\sigma}$. Por otro lado se tiene

para el término de *reacción* lo siguiente

$$\underbrace{R^1 K_{\text{eq}} \{C\}_{\beta\sigma}}_{\text{Reacción fase-}\beta} = \mathbf{O}[R^1 K_{\text{eq}}] \{C\}_{\beta\sigma} \quad (\text{C.36})$$

Para la *difusión de la fase- σ* el resultado es

$$\underbrace{\nabla \cdot \left[\mathcal{D}_{A\sigma} \left(\mathbf{I} + \frac{1}{V_\sigma} \int_{\mathcal{A}_{\beta\sigma}} \mathbf{n}_{\sigma\beta} (\mathbf{b}_{\sigma\sigma} + K_{\text{eq}} \mathbf{b}_{\sigma\beta}) dA \right) \cdot \nabla \{C\}_{\beta\sigma} \right]}_{\text{Difusión fase-}\sigma} = \mathbf{O} \left[\frac{\mathcal{D}_{A\sigma}}{L_{\Delta 1} L_\Delta} \right] \{C\}_{\beta\sigma} \quad (\text{C.37})$$

Al realizar el análisis de órdenes de magnitud para el *flux de interfase* se tiene que

$$\underbrace{a_v K_M (\langle c_{A\beta} \rangle^\beta - K_{\text{eq}} \langle c_{A\sigma} \rangle^\sigma)}_{\text{Flux de interfase}} = \mathbf{O} \left[\frac{\mathcal{D}_{\beta\sigma}}{\ell_{\beta\sigma}^2} \right] (\langle c_{A\beta} \rangle^\beta - K_{\text{eq}} \langle c_{A\sigma} \rangle^\sigma) \quad (\text{C.38})$$

donde se encuentran definidos los parámetros de modo mezclado de la siguiente manera

$$\mathcal{D}_{\beta\sigma} = \varepsilon_\beta \mathcal{D}_\beta + \frac{\mathcal{D}_{A\sigma}}{K_{\text{eq}}} \quad (\text{C.39})$$

$$\ell_{\beta\sigma} = \frac{\varepsilon_\beta \varepsilon_\sigma \mathcal{D}_{\beta\sigma}}{a_v K_M} \quad (\text{C.40})$$

Para el *término macroscópico asociado a las fases β y σ* es

$$\underbrace{\nabla \cdot \left\{ \left(\varepsilon_\sigma + \frac{\varepsilon_\beta}{K_{\text{eq}}} \right) \left[\frac{\mathcal{D}_\beta}{V_\beta} \int_{\mathcal{A}_{\beta\sigma}} \mathbf{n}_{\beta\sigma} (s_\beta (\langle c_{A\beta} \rangle^\beta - K_{\text{eq}} \langle c_{A\sigma} \rangle^\sigma)) dA - \frac{\mathcal{D}_\sigma}{V_\sigma} \int_{\mathcal{A}_{\beta\sigma}} \mathbf{n}_{\sigma\beta} (s_\sigma (\langle c_{A\beta} \rangle^\beta - K_{\text{eq}} \langle c_{A\sigma} \rangle^\sigma)) dA \right] \right\}}_{\text{Término macroscópico asociado a las fases } \beta \text{ y } \sigma} = \mathbf{O} \left[\frac{\mathcal{D} \left(\varepsilon_\sigma + \frac{\varepsilon_\beta}{K_{\text{eq}}} \right)}{L_{\Delta 1} L_\Delta} \right] (\langle c_{A\beta} \rangle^\beta - K_{\text{eq}} \langle c_{A\sigma} \rangle^\sigma) \quad (\text{C.41})$$

donde \mathcal{D} , tiene el mismo orden de magnitud que las difusividades \mathcal{D}_β y \mathcal{D}_σ . Al realizar el análisis para el *término difusivo de las desviaciones macroscópicas en la fase- β* se obtiene que

$$\underbrace{\nabla \cdot \left[\mathcal{D}_{A\beta} \left(\mathbf{1} + \frac{\varepsilon_\sigma^{-1}}{V_\beta} \int_{\mathcal{A}_{\beta\sigma}} \mathbf{n}_{\beta\sigma} \left(\frac{\varepsilon_\beta \mathbf{b}_{\beta\sigma}}{K_{\text{eq}}} + \varepsilon_\sigma \mathbf{b}_{\beta\beta} \right) dA \right) \cdot \nabla (\langle c_{A\beta} \rangle^\beta - K_{\text{eq}} \langle c_{A\sigma} \rangle^\sigma) \right]}_{\text{Término difusivo de las desviaciones macroscópicas en la fase-}\beta} = \mathbf{O} \left[\frac{\mathcal{D}_{A\beta}}{L_{\Delta 1} L_\Delta} \right] (\langle c_{A\beta} \rangle^\beta - K_{\text{eq}} \langle c_{A\sigma} \rangle^\sigma) \quad (\text{C.42})$$

y para el *Término difusivo de las desviaciones macroscópicas en la fase- σ* es

$$\underbrace{\nabla \cdot \left[\mathcal{D}_{A\sigma} \left(\mathbf{1} - \frac{K_{\text{eq}} \varepsilon_\beta^{-1}}{V_\sigma} \int_{\mathcal{A}_{\beta\sigma}} \mathbf{n}_{\sigma\beta} \left(\frac{\varepsilon_\beta \mathbf{b}_{\sigma\sigma}}{K_{\text{eq}}} + \varepsilon_\sigma \mathbf{b}_{\sigma\beta} \right) dA \right) \cdot \nabla (\langle c_{A\beta} \rangle^\beta - K_{\text{eq}} \langle c_{A\sigma} \rangle^\sigma) \right]}_{\text{Término difusivo de las desviaciones macroscópicas en la fase-}\sigma} = \mathbf{O} \left[\frac{\mathcal{D}_{A\sigma}}{L_{\Delta 1} L_\Delta} \right] (\langle c_{A\beta} \rangle^\beta - K_{\text{eq}} \langle c_{A\sigma} \rangle^\sigma) \quad (\text{C.43})$$

para el *término acumulativo* se tiene

$$\underbrace{\left(\varepsilon_\sigma + \frac{\varepsilon_\beta}{K_{\text{eq}}} \right) \frac{\partial}{\partial t} (\langle c_{A\beta} \rangle^\beta - K_{\text{eq}} \langle c_{A\sigma} \rangle^\sigma)}_{\text{Término acumulativo en las desviaciones macroscópicas}} = \mathbf{O} \left[\frac{\left(\varepsilon_\sigma + \frac{\varepsilon_\beta}{K_{\text{eq}}} \right)}{t^*} \right] (\langle c_{A\beta} \rangle^\beta - K_{\text{eq}} \langle c_{A\sigma} \rangle^\sigma) \quad (\text{C.44})$$

y finalmente para el *término reactivo de las contribuciones macroscópicas* se obtiene que

$$\underbrace{R^1 \varepsilon_\sigma (\langle c_{A\beta} \rangle^\beta - K_{\text{eq}} \langle c_{A\sigma} \rangle^\sigma)}_{\text{Término reactivo en las desviaciones macroscópicas}} = \mathbf{O} [R^1 \varepsilon_\sigma] (\langle c_{A\beta} \rangle^\beta - K_{\text{eq}} \langle c_{A\sigma} \rangle^\sigma) \quad (\text{C.45})$$

El siguiente paso a desarrollar, es acomodar todos los órdenes de magnitud de $\{C\}_{\beta\sigma}$ y por otro lado los órdenes de magnitud de $(\langle c_{A\beta} \rangle^\beta - K_{\text{eq}} \langle c_{A\sigma} \rangle^\sigma)$, dejando a las expresiones resultantes como se describe a continuación

$$\{C\}_{\beta\sigma} \left\{ \mathbf{O} \left[\frac{(K_{\text{eq}} - 1)}{t^*} \right] + \mathbf{O} \left[\frac{K_{\text{eq}} \mathcal{D}_{A\beta}}{L_{\Delta 1} L_\Delta} \right] + \mathbf{O}[R^1 K_{\text{eq}}] + \mathbf{O} \left[\frac{\mathcal{D}_{A\sigma}}{L_{\Delta 1} L_\Delta} \right] \right\} \quad (\text{C.46})$$

$$\left(\langle c_{A\beta} \rangle^\beta - K_{\text{eq}} \langle c_{A\sigma} \rangle^\sigma \right) \left\{ \begin{array}{l} \mathbf{O} \left[\frac{\mathcal{D}_{\beta\sigma}}{\ell_{\beta\sigma}^2} \right] + \mathbf{O} \left[\frac{\mathcal{D} \left(\varepsilon_\sigma + \frac{\varepsilon_\beta}{K_{\text{eq}}} \right)}{L_{\Delta 1} L_\Delta} \right] + \mathbf{O} \left[\frac{\mathcal{D}_{A\beta}}{L_{\Delta 1} L_\Delta} \right] \\ + \mathbf{O} \left[\frac{\mathcal{D}_{A\sigma}}{L_{\Delta 1} L_\Delta} \right] + \mathbf{O} \left[\frac{\left(\varepsilon_\sigma + \frac{\varepsilon_\beta}{K_{\text{eq}}} \right)}{t^*} \right] + \mathbf{O} [R^1 \varepsilon_\sigma] \end{array} \right\} \quad (\text{C.47})$$

Para realcionar los estimados de los órdenes de magnitud, se divide la ecuación (C.46) entre (C.47), de donde se obtiene un estimado de los órdenes de magnitud, como se describe a continuación

$$\frac{\{C\}_{\beta\sigma}}{\left(\langle c_{A\beta} \rangle^\beta - K_{\text{eq}} \langle c_{A\sigma} \rangle^\sigma \right)} \left\{ \begin{array}{l} \mathbf{O} \left[\frac{(K_{\text{eq}}-1)}{t^*} \right] + \mathbf{O} \left[\frac{K_{\text{eq}} \mathcal{D}_{A\beta}}{L_{\Delta 1} L_\Delta} \right] + \mathbf{O} [R^1 K_{\text{eq}}] + \mathbf{O} \left[\frac{\mathcal{D}_{A\sigma}}{L_{\Delta 1} L_\Delta} \right] \\ \mathbf{O} \left[\frac{\mathcal{D}_{\beta\sigma}}{\ell_{\beta\sigma}^2} \right] + \mathbf{O} \left[\frac{\mathcal{D} \left(\varepsilon_\sigma + \frac{\varepsilon_\beta}{K_{\text{eq}}} \right)}{L_{\Delta 1} L_\Delta} \right] + \mathbf{O} \left[\frac{\mathcal{D}_{A\beta}}{L_{\Delta 1} L_\Delta} \right] \\ + \mathbf{O} \left[\frac{\mathcal{D}_{A\sigma}}{L_{\Delta 1} L_\Delta} \right] + \mathbf{O} \left[\frac{\left(\varepsilon_\sigma + \frac{\varepsilon_\beta}{K_{\text{eq}}} \right)}{t^*} \right] + \mathbf{O} [R^1 \varepsilon_\sigma] \end{array} \right\} \quad (\text{C.48})$$

estos estimados se analizarán bajo ciertas restricciones de escala, las cuales describirán bajo que suposición se permite definir que términos son despreciables en la ecuación (C.48). Lo primero será multiplicar arriba por $\left(\frac{L_3}{L_3}\right)^2$ (recordando la longitud característica de la Figura 5.1) y abajo por $\left(\frac{\ell_{\beta\sigma}}{\ell_{\beta\sigma}}\right)^2$, recordando la definición de dicha longitud característica en la ecuación (C.40). Para fines prácticos se habrá de reemplazar $L_{\Delta 1} L_\Delta$ por L_3^2 , recordando que estas dos longitudes de escala dependerán del tiempo, si se analiza para el estado transitorio.

$$\frac{\{C\}_{\beta\sigma}}{\left(\langle c_{A\beta} \rangle^\beta - K_{\text{eq}} \langle c_{A\sigma} \rangle^\sigma \right)} = \mathbf{O} \left(\frac{\ell_{\beta\sigma}}{L_3} \right)^2 \left\{ \begin{array}{l} \frac{\left[\frac{(K_{\text{eq}}-1)L_3^2}{t^*} \right] + [K_{\text{eq}} \mathcal{D}_{A\beta}] + [R^1 K_{\text{eq}} L_3^2] + [\mathcal{D}_{A\sigma}]}{\left[\mathcal{D}_{\beta\sigma} \right] + \left[\frac{\mathcal{D} \left(\varepsilon_\sigma + \frac{\varepsilon_\beta}{K_{\text{eq}}} \right) \ell_{\beta\sigma}^2}{L_3^2} \right] + \left[\frac{\mathcal{D}_{A\beta} \ell_{\beta\sigma}^2}{L_3^2} \right]} \\ + \left[\frac{\mathcal{D}_{A\sigma} \ell_{\beta\sigma}^2}{L_3^2} \right] + \left[\frac{\left(\varepsilon_\sigma + \frac{\varepsilon_\beta}{K_{\text{eq}}} \right) \ell_{\beta\sigma}^2}{t^*} \right] + [R^1 \varepsilon_\sigma \ell_{\beta\sigma}^2] \end{array} \right\} \quad (\text{C.49})$$

Recordando la definición de $\mathcal{D}_{\beta\sigma}$ en la ecuación (C.39), se plantea una adimensionalización en la ecuación (C.49) dividiendo la expresión por $1/\mathcal{D}_{\beta\sigma}$, dando lugar a

$$\frac{\{C\}_{\beta\sigma}}{(\langle c_{A\beta} \rangle^\beta - K_{\text{eq}} \langle c_{A\sigma} \rangle^\sigma)} = \mathbf{O} \left(\frac{\ell_{\beta\sigma}}{L_3} \right)^2 \left\{ \begin{array}{l} \frac{\left[\frac{(K_{\text{eq}}-1)L_3^2}{\mathcal{D}_{\beta\sigma} t^*} \right] + \left[\frac{K_{\text{eq}} \mathcal{D}_{A\beta}}{\mathcal{D}_{\beta\sigma}} \right] + \left[\frac{R^1 K_{\text{eq}} L_3^2}{\mathcal{D}_{\beta\sigma}} \right] + \left[\frac{\mathcal{D}_{A\sigma}}{\mathcal{D}_{\beta\sigma}} \right]}{1 + \left[\frac{\mathcal{D} \left(\varepsilon_\sigma + \frac{\varepsilon_\beta}{K_{\text{eq}}} \right) \ell_{\beta\sigma}^2}{L_3^2 \mathcal{D}_{\beta\sigma}} \right] + \left[\frac{\mathcal{D}_{A\beta} \ell_{\beta\sigma}^2}{L_3^2 \mathcal{D}_{\beta\sigma}} \right]} \right. \\ \left. + \left[\frac{\mathcal{D}_{A\sigma} \ell_{\beta\sigma}^2}{L_3^2 \mathcal{D}_{\beta\sigma}} \right] + \left[\frac{\left(\varepsilon_\sigma + \frac{\varepsilon_\beta}{K_{\text{eq}}} \right) \ell_{\beta\sigma}^2}{\mathcal{D}_{\beta\sigma} t^*} \right] + \left[\frac{R^1 \varepsilon_\sigma \ell_{\beta\sigma}^2}{\mathcal{D}_{\beta\sigma}} \right] \right\} \quad (\text{C.50})$$

Si se acepta que

$$\mathbf{O}[\ell_{\beta\sigma}] = \mathbf{O}[\ell_\beta] \quad (\text{C.51})$$

en el estimado de la ecuación (C.50), se observa que al cumplirse la restricción de escala de la ecuación (5.28), donde $\ell_\beta \ll r_{3,0} \ll L_3$, la cual de acuerdo a la Figura 5.1, es válida, permite despreciar las contribuciones de las desviaciones macroscópicas en la ecuación (5.56). Con ello, se da lugar al modelo cerrado de equilibrio de dicha ecuación, a escribirlo de la siguiente manera

$$\underbrace{(K_{\text{eq}} \varepsilon_\beta + \varepsilon_\sigma) \frac{\partial \{C\}_{\beta\sigma}}{\partial t}}_{\text{Acumulación}} = \underbrace{\nabla \cdot [\mathbf{D}_{\text{eff}\beta\sigma} \cdot \nabla \{C\}_{\beta\sigma}]}_{\text{Difusión}} - \underbrace{R^1 K_{\text{eq}} \varepsilon_\beta \{C\}_{\beta\sigma}}_{\text{Reacción}} \quad (\text{C.52})$$

C.3. Relación de equilibrio en la escala intermedia

habrá que utilizar las condiciones de equilibrio descritas en las ecuaciones (6.64) y (6.65). Como primer punto, dichas ecuaciones se multiplican por ε_κ y ε_γ respectivamente, de tal modo que se vean como sigue

$$\varepsilon_\kappa \widehat{c}_\kappa = \varepsilon_\kappa \langle c_\kappa \rangle^\kappa - \varepsilon_\kappa \{C\}_{\gamma\kappa} \quad (\text{C.53})$$

$$\varepsilon_\gamma \widehat{c}_\gamma = \varepsilon_\gamma K_{\text{eq}}^{\gamma\kappa} \langle c_\gamma \rangle^\gamma - \varepsilon_\gamma \{C\}_{\gamma\kappa} \quad (\text{C.54})$$

se utiliza la representación de una concentración promedio simple de la ecuación (6.63) y se sustituye en la ecuación (C.53) para obtener

$$\begin{aligned}
 \varepsilon_{\kappa} \widehat{c}_{\kappa} &= \varepsilon_{\kappa} \langle c_{\kappa} \rangle^{\kappa} - \varepsilon_{\kappa} (\varepsilon_{\kappa} \langle c_{\kappa} \rangle^{\kappa} + \varepsilon_{\gamma} K_{\text{eq}}^{\gamma\kappa} \langle c_{\gamma} \rangle^{\gamma}) \\
 \varepsilon_{\kappa} \widehat{c}_{\kappa} &= \varepsilon_{\kappa} \langle c_{\kappa} \rangle^{\kappa} - \varepsilon_{\kappa} \varepsilon_{\kappa} \langle c_{\kappa} \rangle^{\kappa} - \varepsilon_{\kappa} \varepsilon_{\gamma} K_{\text{eq}}^{\gamma\kappa} \langle c_{\gamma} \rangle^{\gamma} \\
 \varepsilon_{\kappa} \widehat{c}_{\kappa} &= \varepsilon_{\kappa} \langle c_{\kappa} \rangle^{\kappa} \underbrace{(1 - \varepsilon_{\kappa})}_{\varepsilon_{\gamma}} - \varepsilon_{\kappa} \varepsilon_{\gamma} K_{\text{eq}}^{\gamma\kappa} \langle c_{\gamma} \rangle^{\gamma} \\
 \varepsilon_{\kappa} \widehat{c}_{\kappa} &= \varepsilon_{\kappa} \varepsilon_{\gamma} (\langle c_{\kappa} \rangle^{\kappa} - K_{\text{eq}}^{\gamma\kappa} \langle c_{\gamma} \rangle^{\gamma})
 \end{aligned} \tag{C.55}$$

y de manera análoga para la ecuación (C.54) se sustituye el valor de (6.63) para obtener

$$\begin{aligned}
 \varepsilon_{\gamma} \widehat{c}_{\gamma} &= \varepsilon_{\gamma} K_{\text{eq}}^{\gamma\kappa} \langle c_{\gamma} \rangle^{\gamma} - \varepsilon_{\gamma} (\varepsilon_{\kappa} \langle c_{\kappa} \rangle^{\kappa} + \varepsilon_{\gamma} K_{\text{eq}}^{\gamma\kappa} \langle c_{\gamma} \rangle^{\gamma}) \\
 \varepsilon_{\gamma} \widehat{c}_{\gamma} &= \varepsilon_{\gamma} K_{\text{eq}}^{\gamma\kappa} \langle c_{\gamma} \rangle^{\gamma} - \varepsilon_{\gamma} \varepsilon_{\kappa} \langle c_{\kappa} \rangle^{\kappa} - \varepsilon_{\gamma} \varepsilon_{\gamma} K_{\text{eq}}^{\gamma\kappa} \langle c_{\gamma} \rangle^{\gamma} \\
 \varepsilon_{\gamma} \widehat{c}_{\gamma} &= \varepsilon_{\gamma} K_{\text{eq}}^{\gamma\kappa} \langle c_{\gamma} \rangle^{\gamma} \underbrace{(1 - \varepsilon_{\gamma})}_{\varepsilon_{\kappa}} - \varepsilon_{\gamma} \varepsilon_{\kappa} \langle c_{\kappa} \rangle^{\kappa} \\
 \varepsilon_{\gamma} \widehat{c}_{\gamma} &= \varepsilon_{\kappa} \varepsilon_{\gamma} (K_{\text{eq}}^{\gamma\kappa} \langle c_{\gamma} \rangle^{\gamma} - \langle c_{\kappa} \rangle^{\kappa}) \\
 -\varepsilon_{\gamma} \widehat{c}_{\gamma} &= \varepsilon_{\kappa} \varepsilon_{\gamma} (\langle c_{\kappa} \rangle^{\kappa} - K_{\text{eq}}^{\gamma\kappa} \langle c_{\gamma} \rangle^{\gamma})
 \end{aligned} \tag{C.56}$$

al analizar las ecuaciones (C.55) y (C.56) se puede ver que

$$\varepsilon_{\kappa} \widehat{c}_{\kappa} = -\varepsilon_{\gamma} \widehat{c}_{\gamma} = \varepsilon_{\kappa} \varepsilon_{\gamma} (\langle c_{\kappa} \rangle^{\kappa} - K_{\text{eq}}^{\gamma\kappa} \langle c_{\gamma} \rangle^{\gamma}) \tag{C.57}$$

C.4. Estimados de órdenes de magnitud y restricciones de escala en la escala intermedia

El siguiente paso es demostrar que la contribución macroscópica de la ecuación (6.74), se puede despreciar respecto de las demás contribuciones, por medio de una análisis de órdenes de magnitud. La ecuación diferencial para $\langle c_{\kappa} \rangle^{\kappa} - K_{\text{eq}}^{\gamma\kappa} \langle c_{\gamma} \rangle^{\gamma}$ se puede desarrollar sólo de manera aproximada, es decir, se van a ignorar las variaciones en la fracciones de volumen, es decir se

divide entre ε_κ la ecuación (6.68) para obtener

$$\begin{aligned}
 \underbrace{\varepsilon_{\beta\sigma} \frac{\partial \{C\}_{\gamma\kappa}}{\partial t}}_{\text{Acumulación}} &= \underbrace{\nabla \cdot \left[\mathcal{D}_\kappa \left(\mathbf{I} + \frac{1}{V_\kappa} \int_{\mathcal{A}_{\kappa\gamma}} \mathbf{n}_{\kappa\gamma} \left(\frac{\mathbf{b}_{\kappa\gamma}}{K_{\text{eq}}^{\gamma\kappa}} + \mathbf{b}_{\kappa\kappa} \right) dA \right) \cdot \nabla \{C\}_{\gamma\kappa} \right]}_{\text{Difusión}} - \underbrace{k_{\beta\sigma} \{C\}_{\gamma\kappa}}_{\text{Reacción}} \\
 &\quad - \underbrace{\frac{\varepsilon_\kappa^{-1}}{V} \int_{\mathcal{A}_{\gamma\kappa}} \mathbf{n}_{\gamma\kappa} \cdot \mathcal{D}_\gamma \nabla c_\gamma dA}_{\text{Flux de inter-región}} + \underbrace{\nabla \cdot \left[\frac{\mathcal{D}_\kappa}{V_\kappa} \int_{\mathcal{A}_{\kappa\gamma}} \mathbf{n}_{\kappa\gamma} (s_\kappa (\hat{c}_\kappa - \hat{c}_\gamma)) dA \right]}_{\text{Contribución macroscópica}} - \underbrace{\varepsilon_{\beta\sigma} \frac{\partial \hat{c}_\kappa}{\partial t}}_{\text{Acumulación macroscópica}} \\
 &\quad + \underbrace{\nabla \cdot \left[\mathcal{D}_\kappa \left(\nabla \hat{c}_\kappa + \frac{1}{V_\kappa} \int_{\mathcal{A}_{\kappa\gamma}} \mathbf{n}_{\kappa\gamma} \left(\frac{\mathbf{b}_{\kappa\gamma}}{K_{\text{eq}}^{\gamma\kappa}} \cdot \nabla \hat{c}_\gamma + \mathbf{b}_{\kappa\kappa} \cdot \nabla \hat{c}_\kappa \right) dA \right) \right]}_{\text{Contribución macroscópica}} - \underbrace{k_{\beta\sigma} \hat{c}_\kappa}_{\text{Reacción macroscópica}} \quad (\text{C.58})
 \end{aligned}$$

y de manera análoga se divide entre ε_γ la ecuación (6.73) para obtener

$$\begin{aligned}
 \underbrace{\frac{1}{K_{\text{eq}}^{\gamma\kappa}} \frac{\partial \{C\}_{\gamma\kappa}}{\partial t}}_{\text{Acumulación}} + \underbrace{\frac{1}{K_{\text{eq}}^{\gamma\kappa}} \langle \mathbf{v}_\gamma \rangle^\gamma \cdot \nabla \{C\}_{\gamma\kappa}}_{\text{Convección}} &= - \underbrace{\varepsilon_\kappa^{-1} \nabla \cdot \left(\left\langle \tilde{\mathbf{v}}_\gamma \left(\frac{\mathbf{b}_{\gamma\gamma}}{K_{\text{eq}}^{\gamma\kappa}} + \mathbf{b}_{\gamma\kappa} \right) \right\rangle \cdot \nabla \{C\}_{\gamma\kappa} \right)}_{\text{Dispersión}} \\
 \underbrace{\nabla \cdot \left[\frac{\mathcal{D}_\gamma}{K_{\text{eq}}^{\gamma\kappa}} \left(\mathbf{I} + \frac{1}{V_\gamma} \int_{\mathcal{A}_{\gamma\kappa}} \mathbf{n}_{\gamma\kappa} \left(\frac{\mathbf{b}_{\gamma\gamma}}{K_{\text{eq}}^{\gamma\kappa}} + \mathbf{b}_{\gamma\kappa} \right) dA \right) \cdot \nabla \{C\}_{\gamma\kappa} \right]}_{\text{Difusión}} &\quad + \underbrace{\frac{\varepsilon_\gamma^{-1}}{V} \int_{\mathcal{A}_{\gamma\kappa}} \mathbf{n}_{\gamma\kappa} \cdot \mathcal{D}_\gamma \nabla c_\gamma dA}_{\text{Flux de inter-región}} \\
 &\quad + \underbrace{\nabla \cdot \left[\frac{\mathcal{D}_\gamma}{V_\gamma} \int_{\mathcal{A}_{\gamma\kappa}} \mathbf{n}_{\gamma\kappa} (s_\gamma (\hat{c}_\kappa - \hat{c}_\gamma)) dA \right]}_{\text{Contribución macroscópica}} - \underbrace{\frac{1}{K_{\text{eq}}^{\gamma\kappa}} \frac{\partial \hat{c}_\gamma}{\partial t}}_{\text{Acumulación macroscópica}} - \underbrace{\frac{1}{K_{\text{eq}}^{\gamma\kappa}} \langle \mathbf{v}_\gamma \rangle^\gamma \cdot \nabla \hat{c}_\gamma}_{\text{Convección macroscópica}} \\
 &\quad + \underbrace{\nabla \cdot \left[\frac{\mathcal{D}_\gamma}{K_{\text{eq}}^{\gamma\kappa}} \left(\nabla \hat{c}_\gamma + \frac{1}{V_\gamma} \int_{\mathcal{A}_{\gamma\kappa}} \mathbf{n}_{\gamma\kappa} \left(\frac{\mathbf{b}_{\gamma\gamma}}{K_{\text{eq}}^{\gamma\kappa}} \cdot \nabla \hat{c}_\gamma + \mathbf{b}_{\gamma\kappa} \cdot \nabla \hat{c}_\kappa \right) dA \right) \right]}_{\text{Difusión macroscópica}} \\
 &\quad - \underbrace{\varepsilon_\kappa^{-1} \nabla \cdot \left\langle \tilde{\mathbf{v}}_\gamma \left(\frac{\mathbf{b}_{\gamma\gamma}}{K_{\text{eq}}^{\gamma\kappa}} \cdot \nabla \hat{c}_\gamma + \mathbf{b}_{\gamma\kappa} \cdot \nabla \hat{c}_\kappa + s_\gamma (\hat{c}_\kappa - \hat{c}_\gamma) \right) \right\rangle}_{\text{Dispersión macroscópica}} \quad (\text{C.59})
 \end{aligned}$$

Al restar las ecuaciones (C.58) y (C.59) se obtiene lo siguiente

$$\begin{aligned}
 & \underbrace{\left(\varepsilon_{\beta\sigma} - \frac{1}{K_{\text{eq}}^{\gamma\kappa}} \right) \frac{\partial \{C\}_{\gamma\kappa}}{\partial t}}_{\text{Acumulación}} - \underbrace{\frac{1}{K_{\text{eq}}^{\gamma\kappa}} \langle \mathbf{v}_\gamma \rangle^\gamma \cdot \nabla \{C\}_{\gamma\kappa}}_{\text{Convección}} = \\
 & \underbrace{\nabla \cdot \left[\mathcal{D}_\kappa \left(\mathbf{I} + \frac{1}{V_\kappa} \int_{\mathcal{A}_{\kappa\gamma}} \mathbf{n}_{\kappa\gamma} \left(\frac{\mathbf{b}_{\kappa\gamma}}{K_{\text{eq}}^{\gamma\kappa}} + \mathbf{b}_{\kappa\kappa} \right) dA \right) \cdot \nabla \{C\}_{\gamma\kappa} \right]}_{\text{Difusión}} - \underbrace{\frac{\varepsilon_\kappa^{-1}}{V} \int_{\mathcal{A}_{\gamma\kappa}} \mathbf{n}_{\gamma\kappa} \cdot \mathcal{D}_\gamma \nabla c_\gamma dA}_{\text{Flux de inter-región}} \\
 & - \underbrace{\nabla \cdot \left[\frac{\mathcal{D}_\gamma}{K_{\text{eq}}^{\gamma\kappa}} \left(\mathbf{I} + \frac{1}{V_\gamma} \int_{\mathcal{A}_{\gamma\kappa}} \mathbf{n}_{\gamma\kappa} \left(\frac{\mathbf{b}_{\gamma\gamma}}{K_{\text{eq}}^{\gamma\kappa}} + \mathbf{b}_{\gamma\kappa} \right) dA \right) \cdot \nabla \{C\}_{\gamma\kappa} \right]}_{\text{Difusión}} - \underbrace{\frac{\varepsilon_\gamma^{-1}}{V} \int_{\mathcal{A}_{\gamma\kappa}} \mathbf{n}_{\gamma\kappa} \cdot \mathcal{D}_\gamma \nabla c_\gamma dA}_{\text{Flux de inter-región}} \\
 & \quad + \underbrace{\varepsilon_\kappa^{-1} \nabla \cdot \left(\left\langle \tilde{\mathbf{v}}_\gamma \left(\frac{\mathbf{b}_{\gamma\gamma}}{K_{\text{eq}}^{\gamma\kappa}} + \mathbf{b}_{\gamma\kappa} \right) \right\rangle \cdot \nabla \{C\}_{\gamma\kappa} \right)}_{\text{Dispersión}} - \underbrace{k_{\beta\sigma} \{C\}_{\gamma\kappa}}_{\text{Reacción}} \\
 & \quad + \underbrace{\nabla \cdot \left[\frac{\mathcal{D}_\kappa}{V_\kappa} \int_{\mathcal{A}_{\kappa\gamma}} \mathbf{n}_{\kappa\gamma} (s_\kappa (\hat{c}_\kappa - \hat{c}_\gamma)) dA \right]}_{\text{Contribución macroscópica}} - \underbrace{\nabla \cdot \left[\frac{\mathcal{D}_\gamma}{V_\gamma} \int_{\mathcal{A}_{\gamma\kappa}} \mathbf{n}_{\gamma\kappa} (s_\gamma (\hat{c}_\kappa - \hat{c}_\gamma)) dA \right]}_{\text{Contribución macroscópica}} \\
 & - \underbrace{\varepsilon_{\beta\sigma} \frac{\partial \hat{c}_\kappa}{\partial t}}_{\text{Acumulación macroscópica}} + \underbrace{\nabla \cdot \left[\mathcal{D}_\kappa \left(\nabla \hat{c}_\kappa + \frac{1}{V_\kappa} \int_{\mathcal{A}_{\kappa\gamma}} \mathbf{n}_{\kappa\gamma} \left(\frac{\mathbf{b}_{\kappa\gamma}}{K_{\text{eq}}^{\gamma\kappa}} \cdot \nabla \hat{c}_\gamma + \mathbf{b}_{\kappa\kappa} \cdot \nabla \hat{c}_\kappa \right) dA \right) \right]}_{\text{Contribución macroscópica}} - \underbrace{k_{\beta\sigma} \hat{c}_\kappa}_{\text{Reacción macroscópica}} \\
 & \quad + \underbrace{\frac{1}{K_{\text{eq}}^{\gamma\kappa}} \frac{\partial \hat{c}_\gamma}{\partial t}}_{\text{Acumulación macroscópica}} - \underbrace{\nabla \cdot \left[\frac{\mathcal{D}_\gamma}{K_{\text{eq}}^{\gamma\kappa}} \left(\nabla \hat{c}_\gamma + \frac{1}{V_\gamma} \int_{\mathcal{A}_{\gamma\kappa}} \mathbf{n}_{\gamma\kappa} \left(\frac{\mathbf{b}_{\gamma\gamma}}{K_{\text{eq}}^{\gamma\kappa}} \cdot \nabla \hat{c}_\gamma + \mathbf{b}_{\gamma\kappa} \cdot \nabla \hat{c}_\kappa \right) dA \right) \right]}_{\text{Contribución macroscópica}} \\
 & \quad + \underbrace{\frac{1}{K_{\text{eq}}^{\gamma\kappa}} \langle \mathbf{v}_\gamma \rangle^\gamma \cdot \nabla \hat{c}_\gamma}_{\text{Convección macroscópica}} - \underbrace{\varepsilon_\kappa^{-1} \nabla \cdot \left\langle \tilde{\mathbf{v}}_\gamma \left(\frac{\mathbf{b}_{\gamma\gamma}}{K_{\text{eq}}^{\gamma\kappa}} \cdot \nabla \hat{c}_\gamma + \mathbf{b}_{\gamma\kappa} \cdot \nabla \hat{c}_\kappa + s_\gamma (\hat{c}_\kappa - \hat{c}_\gamma) \right) \right\rangle}_{\text{Dispersión macroscópica}} \quad (C.60)
 \end{aligned}$$

Analizando los términos de la ecuación (C.60) y utilizando el resultado obtenido de la ecuación (C.57) se puede deducir lo siguiente

$$\hat{c}_\kappa = \varepsilon_\gamma (\langle c_\kappa \rangle^\kappa - K_{\text{eq}}^{\gamma\kappa} \langle c_\gamma \rangle^\gamma) \quad (C.61)$$

$$\hat{c}_\gamma = -\varepsilon_\gamma (\langle c_\kappa \rangle^\kappa - K_{\text{eq}}^{\gamma\kappa} \langle c_\gamma \rangle^\gamma) \quad (C.62)$$

y con ello simplificar el resultado, aunado a ello al restar las ecuaciones (C.61) y (C.62) se obtiene que

$$\widehat{c}_\kappa - \widehat{c}_\gamma = (\varepsilon_\kappa + \varepsilon_\gamma)(\langle c_\kappa \rangle^\kappa - K_{\text{eq}}^{\gamma\kappa} \langle c_\gamma \rangle^\gamma) \quad (\text{C.63})$$

Usando al ecuación (C.63) para la contribución macroscópica que sigue del flux de inter-región esa parte queda como sigue

$$\begin{aligned} \nabla \cdot \left[\frac{\mathcal{D}_\kappa}{V_\kappa} \int_{\mathcal{A}_{\kappa\gamma}} \mathbf{n}_{\kappa\gamma} (s_\kappa (\widehat{c}_\kappa - \widehat{c}_\gamma)) dA \right] - \nabla \cdot \left[\frac{\mathcal{D}_\gamma}{V_\gamma} \int_{\mathcal{A}_{\gamma\kappa}} \mathbf{n}_{\gamma\kappa} (s_\gamma (\widehat{c}_\kappa - \widehat{c}_\gamma)) dA \right] = \\ \nabla \cdot \left\{ (\varepsilon_\kappa + \varepsilon_\gamma) \left[\frac{\mathcal{D}_\kappa}{V_\kappa} \int_{\mathcal{A}_{\kappa\gamma}} \mathbf{n}_{\kappa\gamma} (s_\kappa (\langle c_\kappa \rangle^\kappa - K_{\text{eq}}^{\gamma\kappa} \langle c_\gamma \rangle^\gamma)) dA \right. \right. \\ \left. \left. - \frac{\mathcal{D}_\gamma}{V_\gamma} \int_{\mathcal{A}_{\gamma\kappa}} \mathbf{n}_{\gamma\kappa} (s_\gamma (\langle c_\kappa \rangle^\kappa - K_{\text{eq}}^{\gamma\kappa} \langle c_\gamma \rangle^\gamma)) dA \right] \right\} \end{aligned} \quad (\text{C.64})$$

Para los términos de acumulación, reacción y difusión macroscópicas se juntan y se sustituyen los valores de las ecuaciones (C.61) y (C.62) para obtener:

$$\begin{aligned} -\varepsilon_{\beta\sigma} \underbrace{\frac{\partial \widehat{c}_\kappa}{\partial t}}_{\text{Acumulación}} + \frac{1}{K_{\text{eq}}^{\gamma\kappa}} \underbrace{\frac{\partial \widehat{c}_\gamma}{\partial t}}_{\text{Acumulación}} - \underbrace{k_{\beta\sigma} \widehat{c}_\kappa}_{\text{Reacción}} + \underbrace{\frac{1}{K_{\text{eq}}^{\gamma\kappa}} \langle \mathbf{v}_\gamma \rangle^\gamma \cdot \nabla \widehat{c}_\gamma}_{\text{Difusión}} = - \underbrace{(\varepsilon_{\beta\sigma} \varepsilon_\gamma + \frac{\varepsilon_\kappa}{K_{\text{eq}}^{\gamma\kappa}}) \frac{\partial}{\partial t} (\langle c_\kappa \rangle^\kappa - K_{\text{eq}}^{\gamma\kappa} \langle c_\gamma \rangle^\gamma)}_{\text{Acumulación}} \\ - \underbrace{k_{\beta\sigma} \varepsilon_\gamma (\langle c_\kappa \rangle^\kappa - K_{\text{eq}}^{\gamma\kappa} \langle c_\gamma \rangle^\gamma)}_{\text{Reacción}} - \underbrace{\frac{\varepsilon_\kappa}{K_{\text{eq}}^{\gamma\kappa}} \langle \mathbf{v}_\gamma \rangle^\gamma \cdot \nabla (\langle c_\kappa \rangle^\kappa - K_{\text{eq}}^{\gamma\kappa} \langle c_\gamma \rangle^\gamma)}_{\text{Difusión}} \end{aligned} \quad (\text{C.65})$$

Para las siguientes contribuciones se tiene que:

$$\begin{aligned} \nabla \cdot \left[\mathcal{D}_\kappa \left(\nabla \widehat{c}_\kappa + \frac{1}{V_\kappa} \int_{\mathcal{A}_{\kappa\gamma}} \mathbf{n}_{\kappa\gamma} \left(\frac{\mathbf{b}_{\kappa\gamma}}{K_{\text{eq}}^{\gamma\kappa}} \cdot \nabla \widehat{c}_\gamma + \mathbf{b}_{\kappa\kappa} \cdot \nabla \widehat{c}_\kappa \right) dA \right) \right] = \\ \nabla \cdot \left[\mathcal{D}_\kappa \left(\varepsilon_\gamma + \frac{1}{V_\kappa} \int_{\mathcal{A}_{\kappa\gamma}} \mathbf{n}_{\kappa\gamma} \left(\frac{\varepsilon_\kappa \mathbf{b}_{\kappa\gamma}}{K_{\text{eq}}^{\gamma\kappa}} + \varepsilon_\gamma \mathbf{b}_{\kappa\kappa} \right) dA \right) \cdot \nabla (\langle c_\kappa \rangle^\kappa - K_{\text{eq}}^{\gamma\kappa} \langle c_\gamma \rangle^\gamma) \right] = \\ \nabla \cdot \left[\mathcal{D}_\kappa \left(\mathbf{I} + \frac{\varepsilon_\gamma^{-1}}{V_\kappa} \int_{\mathcal{A}_{\kappa\gamma}} \mathbf{n}_{\kappa\gamma} \left(\frac{\varepsilon_\kappa \mathbf{b}_{\kappa\gamma}}{K_{\text{eq}}^{\gamma\kappa}} + \varepsilon_\gamma \mathbf{b}_{\kappa\kappa} \right) dA \right) \cdot \nabla (\langle c_\kappa \rangle^\kappa - K_{\text{eq}}^{\gamma\kappa} \langle c_\gamma \rangle^\gamma) \right] \end{aligned} \quad (\text{C.66})$$

y para la otra

$$\begin{aligned}
 & -\nabla \cdot \left[\frac{\mathcal{D}_\gamma}{K_{\text{eq}}^{\gamma\kappa}} \left(\nabla \widehat{c}_\gamma + \frac{1}{V_\gamma} \int_{\mathcal{A}_{\gamma\kappa}} \mathbf{n}_{\gamma\kappa} \left(\frac{\mathbf{b}_{\gamma\gamma}}{K_{\text{eq}}^{\gamma\kappa}} \cdot \nabla \widehat{c}_\gamma + \mathbf{b}_{\gamma\kappa} \cdot \nabla \widehat{c}_\kappa \right) dA \right) \right] = \\
 & -\nabla \cdot \left[\frac{\mathcal{D}_\gamma}{K_{\text{eq}}^{\gamma\kappa}} \left(\epsilon_\kappa + \frac{1}{V_\gamma} \int_{\mathcal{A}_{\gamma\kappa}} \mathbf{n}_{\gamma\kappa} \left(\frac{\epsilon_\kappa \mathbf{b}_{\gamma\gamma}}{K_{\text{eq}}^{\gamma\kappa}} + \epsilon_\gamma \mathbf{b}_{\gamma\kappa} \right) dA \right) \cdot \nabla (\langle c_\kappa \rangle^\kappa - K_{\text{eq}}^{\gamma\kappa} \langle c_\gamma \rangle^\gamma) \right] = \\
 & -\nabla \cdot \left[\frac{\mathcal{D}_\gamma}{K_{\text{eq}}^{\gamma\kappa}} \left(\mathbf{I} + \frac{\epsilon_\kappa^{-1}}{V_\gamma} \int_{\mathcal{A}_{\gamma\kappa}} \mathbf{n}_{\gamma\kappa} \left(\frac{\epsilon_\kappa \mathbf{b}_{\gamma\gamma}}{K_{\text{eq}}^{\gamma\kappa}} + \epsilon_\gamma \mathbf{b}_{\gamma\kappa} \right) dA \right) \cdot \nabla (\langle c_\kappa \rangle^\kappa - K_{\text{eq}}^{\gamma\kappa} \langle c_\gamma \rangle^\gamma) \right] \quad (\text{C.67})
 \end{aligned}$$

en el siguiente caso para el caso de la dispersión macroscópica, aplicando nuevamente las ecuaciones (C.61) y (C.62) se obtiene lo siguiente

$$\begin{aligned}
 & -\epsilon_\kappa^{-1} \nabla \cdot \left\langle \widetilde{\mathbf{v}}_\gamma \left(\frac{\mathbf{b}_{\gamma\gamma}}{K_{\text{eq}}^{\gamma\kappa}} \cdot \nabla \widehat{c}_\gamma + \mathbf{b}_{\gamma\kappa} \cdot \nabla \widehat{c}_\kappa + s_\gamma (\widehat{c}_\kappa - \widehat{c}_\gamma) \right) \right\rangle = \quad (\text{C.68}) \\
 & -\epsilon_\kappa^{-1} \nabla \cdot \left\langle \widetilde{\mathbf{v}}_\gamma \left[\left(\frac{\epsilon_\kappa \mathbf{b}_{\gamma\gamma}}{K_{\text{eq}}^{\gamma\kappa}} + \epsilon_\gamma \mathbf{b}_{\gamma\kappa} \right) \cdot \nabla (\langle c_\kappa \rangle^\kappa - K_{\text{eq}}^{\gamma\kappa} \langle c_\gamma \rangle^\gamma) \right. \right. \\
 & \quad \left. \left. + s_\gamma [(\epsilon_\kappa + \epsilon_\gamma) (\langle c_\kappa \rangle^\kappa - K_{\text{eq}}^{\gamma\kappa} \langle c_\gamma \rangle^\gamma)] \right] \right\rangle
 \end{aligned}$$

El siguiente paso es sustituir los valores de las ecuaciones (C.64)-(C.68) en la ecuación del estimado de $\langle c_\kappa \rangle^\kappa - K_{\text{eq}}^{\gamma\kappa} \langle c_\gamma \rangle^\gamma$ descrito en la ecuación (C.60) para obtener un modelo cerrado de la ecuación como sigue

$$\begin{aligned}
 & \underbrace{\left(\varepsilon_{\beta\sigma} - \frac{1}{K_{\text{eq}}^{\gamma\kappa}} \right) \frac{\partial \{C\}_{\gamma\kappa}}{\partial t}}_{\text{Acumulación}} - \underbrace{\frac{1}{K_{\text{eq}}^{\gamma\kappa}} \langle \mathbf{v}_\gamma \rangle^\gamma \cdot \nabla \{C\}_{\gamma\kappa}}_{\text{Convección}} = \\
 & \underbrace{\nabla \cdot \left[\mathcal{D}_\kappa \left(\mathbf{I} + \frac{1}{V_\kappa} \int_{\mathcal{A}_{\kappa\gamma}} \mathbf{n}_{\kappa\gamma} \left(\frac{\mathbf{b}_{\kappa\gamma}}{K_{\text{eq}}^{\gamma\kappa}} + \mathbf{b}_{\kappa\kappa} \right) dA \right) \cdot \nabla \{C\}_{\gamma\kappa} \right]}_{\text{Difusión en } \kappa} \\
 & - \underbrace{\nabla \cdot \left[\frac{\mathcal{D}_\gamma}{K_{\text{eq}}^{\gamma\kappa}} \left(\mathbf{I} + \frac{1}{V_\gamma} \int_{\mathcal{A}_{\gamma\kappa}} \mathbf{n}_{\gamma\kappa} \left(\frac{\mathbf{b}_{\gamma\gamma}}{K_{\text{eq}}^{\gamma\kappa}} + \mathbf{b}_{\gamma\kappa} \right) dA \right) \cdot \nabla \{C\}_{\gamma\kappa} \right]}_{\text{Difusión en } \gamma} \\
 & + \underbrace{\varepsilon_\kappa^{-1} \nabla \cdot \left(\left\langle \tilde{\mathbf{v}}_\gamma \left(\frac{\mathbf{b}_{\gamma\gamma}}{K_{\text{eq}}^{\gamma\kappa}} + \mathbf{b}_{\gamma\kappa} \right) \right\rangle \cdot \nabla \{C\}_{\gamma\kappa} \right)}_{\text{Dispersión}} - \underbrace{k_{\beta\sigma} \{C\}_{\gamma\kappa}}_{\text{Reacción}} \\
 & - \underbrace{\frac{(\varepsilon_\kappa \varepsilon_\gamma)^{-1}}{V} \int_{\mathcal{A}_{\gamma\kappa}} \mathbf{n}_{\gamma\kappa} \cdot \mathcal{D}_\gamma \nabla c_\gamma dA}_{\text{Flux de inter-región}} - \underbrace{\left. \begin{aligned} & -\varepsilon_\kappa^{-1} \nabla \cdot \left\langle \tilde{\mathbf{v}}_\gamma \left[\left(\frac{\varepsilon_\kappa \mathbf{b}_{\gamma\gamma}}{K_{\text{eq}}^{\gamma\kappa}} + \varepsilon_\gamma \mathbf{b}_{\gamma\kappa} \right) \cdot \nabla (\langle c_\kappa \rangle^\kappa - K_{\text{eq}}^{\gamma\kappa} \langle c_\gamma \rangle^\gamma) \right. \right. \\ & \left. \left. + s_\gamma [(\varepsilon_\kappa + \varepsilon_\gamma) (\langle c_\kappa \rangle^\kappa - K_{\text{eq}}^{\gamma\kappa} \langle c_\gamma \rangle^\gamma)] \right] \right\rangle}_{\text{Dispersión macroscópica}} \\
 & + \underbrace{\left. \begin{aligned} & \nabla \cdot \left\{ (\varepsilon_\kappa + \varepsilon_\gamma) \left[\frac{\mathcal{D}_\kappa}{V_\kappa} \int_{\mathcal{A}_{\kappa\gamma}} \mathbf{n}_{\kappa\gamma} (s_\kappa (\langle c_\kappa \rangle^\kappa - K_{\text{eq}}^{\gamma\kappa} \langle c_\gamma \rangle^\gamma)) dA \right. \right. \\ & \left. \left. - \frac{\mathcal{D}_\gamma}{V_\gamma} \int_{\mathcal{A}_{\gamma\kappa}} \mathbf{n}_{\gamma\kappa} (s_\gamma (\langle c_\kappa \rangle^\kappa - K_{\text{eq}}^{\gamma\kappa} \langle c_\gamma \rangle^\gamma)) dA \right] \right\}}_{\text{Termino que sobró a la difusión}} - \underbrace{k_{\beta\sigma} \varepsilon_\gamma (\langle c_\kappa \rangle^\kappa - K_{\text{eq}}^{\gamma\kappa} \langle c_\gamma \rangle^\gamma)}_{\text{Reacción}} \\
 & - \underbrace{(\varepsilon_{\beta\sigma} \varepsilon_\gamma + \frac{\varepsilon_\kappa}{K_{\text{eq}}^{\gamma\kappa}}) \frac{\partial}{\partial t} (\langle c_\kappa \rangle^\kappa - K_{\text{eq}}^{\gamma\kappa} \langle c_\gamma \rangle^\gamma)}_{\text{Acumulación}} - \underbrace{\frac{\varepsilon_\kappa}{K_{\text{eq}}^{\gamma\kappa}} \langle \mathbf{v}_\gamma \rangle^\gamma \cdot \nabla (\langle c_\kappa \rangle^\kappa - K_{\text{eq}}^{\gamma\kappa} \langle c_\gamma \rangle^\gamma)}_{\text{Convección}} \\
 & + \underbrace{\nabla \cdot \left[\mathcal{D}_\kappa \left(\mathbf{I} + \frac{\varepsilon_\gamma^{-1}}{V_\kappa} \int_{\mathcal{A}_{\kappa\gamma}} \mathbf{n}_{\kappa\gamma} \left(\frac{\varepsilon_\kappa \mathbf{b}_{\kappa\gamma}}{K_{\text{eq}}^{\gamma\kappa}} + \varepsilon_\gamma \mathbf{b}_{\kappa\kappa} \right) dA \right) \cdot \nabla (\langle c_\kappa \rangle^\kappa - K_{\text{eq}}^{\gamma\kappa} \langle c_\gamma \rangle^\gamma) \right]}_{\text{Difusión macroscópica en } \kappa} \\
 & - \underbrace{\nabla \cdot \left[\frac{\mathcal{D}_\gamma}{K_{\text{eq}}^{\gamma\kappa}} \left(\mathbf{I} + \frac{\varepsilon_\kappa^{-1}}{V_\gamma} \int_{\mathcal{A}_{\gamma\kappa}} \mathbf{n}_{\gamma\kappa} \left(\frac{\varepsilon_\kappa \mathbf{b}_{\gamma\gamma}}{K_{\text{eq}}^{\gamma\kappa}} + \varepsilon_\gamma \mathbf{b}_{\gamma\kappa} \right) dA \right) \cdot \nabla (\langle c_\kappa \rangle^\kappa - K_{\text{eq}}^{\gamma\kappa} \langle c_\gamma \rangle^\gamma) \right]}_{\text{Difusión macroscópica en } \gamma} \tag{C.69}
 \end{aligned}
 \end{aligned}$$

De acuerdo con la definición de la ecuación (6.19), el *flux de inter-región* se puede expresar como sigue

$$-\frac{1}{V} \int_{\mathcal{A}_{\gamma\kappa}} \mathbf{n}_{\gamma\kappa} \cdot \mathcal{D}_\gamma \nabla c_\gamma dA = -\frac{1}{V} \int_{\mathcal{A}_{\gamma\kappa}} \mathbf{n}_{\gamma\kappa} \cdot \mathcal{D}_\gamma \nabla \tilde{c}_\gamma dA - \frac{1}{V} \int_{\mathcal{A}_{\gamma\kappa}} \mathbf{n}_{\gamma\kappa} \cdot \mathcal{D}_\gamma \nabla \langle c_\gamma \rangle^\gamma dA \quad (\text{C.70})$$

y de acuerdo al análisis hecho en las ecuaciones (5.16)-(5.18) el *flux de inter-región* queda expresado como sigue

$$-\frac{1}{V} \int_{\mathcal{A}_{\gamma\kappa}} \mathbf{n}_{\gamma\kappa} \cdot \mathcal{D}_\gamma \nabla c_\gamma dA = -\frac{1}{V} \int_{\mathcal{A}_{\gamma\kappa}} \mathbf{n}_{\gamma\kappa} \cdot \mathcal{D}_\gamma \nabla \tilde{c}_\gamma dA - \nabla \varepsilon_\gamma \cdot \mathcal{D}_\gamma \nabla \langle c_\gamma \rangle^\gamma dA \quad (\text{C.71})$$

Con la suposición de que no hay cambios en la porosidad ε_γ , es decir, que esta es constante, se puede despreciar el último término de la ecuación (C.71)

$$-\frac{1}{V} \int_{\mathcal{A}_{\gamma\kappa}} \mathbf{n}_{\gamma\kappa} \cdot \mathcal{D}_\gamma \nabla c_\gamma dA = -\frac{1}{V} \int_{\mathcal{A}_{\gamma\kappa}} \mathbf{n}_{\gamma\kappa} \cdot \mathcal{D}_\gamma \nabla \tilde{c}_\gamma dA \quad (\text{C.72})$$

con la contribución de las desviaciones de \tilde{c}_γ de la ecuación (6.59), en la ecuación (C.72), el *flux de inter-región* queda expresado como sigue

$$\begin{aligned} -\frac{1}{V} \int_{\mathcal{A}_{\gamma\kappa}} \mathbf{n}_{\gamma\kappa} \cdot \mathcal{D}_\gamma \nabla c_\gamma dA &= -\frac{1}{V} \int_{\mathcal{A}_{\gamma\kappa}} \mathbf{n}_{\gamma\kappa} \cdot \mathcal{D}_\gamma \nabla \mathbf{b}_{\gamma\gamma} dA \cdot \nabla \langle c_\gamma \rangle^\gamma \\ -\frac{1}{V} \int_{\mathcal{A}_{\gamma\kappa}} \mathbf{n}_{\gamma\kappa} \cdot \mathcal{D}_\gamma \nabla \mathbf{b}_{\gamma\kappa} dA \cdot \nabla \langle c_\kappa \rangle^\kappa &- \frac{1}{V} \int_{\mathcal{A}_{\gamma\kappa}} \mathbf{n}_{\gamma\kappa} \cdot \mathcal{D}_\gamma \nabla s_\gamma dA (\langle c_\kappa \rangle^\kappa - K_{\text{eq}}^{\gamma\kappa} \langle c_\gamma \rangle^\gamma) \end{aligned} \quad (\text{C.73})$$

Analizando los términos de la ecuación (C.73) con el teorema de la divergencia

$$\int_{\mathcal{A}} \mathbf{n} \cdot \mathbf{a} dA = \int_{\mathcal{V}} \nabla \cdot \mathbf{a} dV \quad (\text{C.74})$$

para estos términos se tiene que, en el último término, ∇^2 es un tensor simétrico, mientras que $\mathbf{b}_{\gamma\gamma}$ y $\mathbf{b}_{\gamma\kappa}$, son antisimétricos, lo cual al realizar la multiplicación de los tensores, ambos son iguales a cero como se describe

$$-\frac{1}{V} \int_{\mathcal{A}_{\gamma\kappa}} \mathbf{n}_{\gamma\kappa} \cdot \mathcal{D}_\gamma \nabla \mathbf{b}_{\gamma\gamma} dA \cdot \nabla \langle c_\gamma \rangle^\gamma = -\frac{1}{V} \int_{\mathcal{A}_{\gamma\kappa}} \nabla \cdot (\mathcal{D}_\gamma \nabla \mathbf{b}_{\gamma\gamma}) dV = -\frac{\mathcal{D}_\gamma}{V} \int_{\mathcal{V}} \nabla^2 \mathbf{b}_{\gamma\gamma} dV = 0 \quad (\text{C.75})$$

$$-\frac{1}{V} \int_{\mathcal{A}_{\gamma\kappa}} \mathbf{n}_{\gamma\kappa} \cdot \mathcal{D}_\gamma \nabla \mathbf{b}_{\gamma\kappa} dA \cdot \nabla \langle c_\kappa \rangle^\kappa = -\frac{1}{V} \int_{\mathcal{A}_{\gamma\kappa}} \nabla \cdot (\mathcal{D}_\gamma \nabla \mathbf{b}_{\gamma\kappa}) dV = -\frac{\mathcal{D}_\gamma}{V} \int_{\mathcal{V}} \nabla^2 \mathbf{b}_{\gamma\kappa} dV = 0 \quad (\text{C.76})$$

Al realizar este análisis en las ecuaciones (C.75) y (C.76), donde los tensores son iguales a cero, la ecuación (C.73) toma la forma

$$-\frac{1}{V} \int_{\mathcal{A}_{\gamma\kappa}} \mathbf{n}_{\gamma\kappa} \cdot \mathcal{D}_\gamma \nabla c_\gamma dA = -\frac{1}{V} \int_{\mathcal{A}_{\gamma\kappa}} \mathbf{n}_{\gamma\kappa} \cdot \mathcal{D}_\gamma \nabla s_\gamma dA (\langle c_\kappa \rangle^\kappa - K_{\text{eq}}^{\gamma\kappa} \langle c_\gamma \rangle^\gamma) \quad (\text{C.77})$$

donde para simplificar se tiene la igualdad $\frac{1}{V} \int_{\mathcal{A}_{\gamma\kappa}} \mathbf{n}_{\gamma\kappa} \cdot \mathcal{D}_\gamma \nabla s_\gamma dA = a_v K_M$ para finalmente dejar el *flux de inter-región* expresado de la siguiente manera

$$\underbrace{-\frac{1}{V} \int_{\mathcal{A}_{\gamma\kappa}} \mathbf{n}_{\gamma\kappa} \cdot \mathcal{D}_\gamma \nabla c_\gamma dA}_{\text{Flux de inter-región}} = a_v K_M (\langle c_\kappa \rangle^\kappa - K_{\text{eq}}^{\gamma\kappa} \langle c_\gamma \rangle^\gamma) \quad (\text{C.78})$$

Análisis de órdenes de magnitud

Para poder tener un estimado de los órdenes de magnitud de las contribuciones macroscópicas de la ecuación (C.69), se estiman las derivadas en el tiempo y el espacio como sigue a continuación

$$\frac{\partial}{\partial t} (\langle c_\kappa \rangle^\kappa - K_{\text{eq}}^{\gamma\kappa} \langle c_\gamma \rangle^\gamma) = \mathbf{O} \left[\frac{\Delta (\langle c_\kappa \rangle^\kappa - K_{\text{eq}}^{\gamma\kappa} \langle c_\gamma \rangle^\gamma)}{t^*} \right] \quad (\text{C.79})$$

$$\nabla (\langle c_\kappa \rangle^\kappa - K_{\text{eq}}^{\gamma\kappa} \langle c_\gamma \rangle^\gamma) = \mathbf{O} \left[\frac{\Delta (\langle c_\kappa \rangle^\kappa - K_{\text{eq}}^{\gamma\kappa} \langle c_\gamma \rangle^\gamma)}{L_\Delta} \right] \quad (\text{C.80})$$

$$\nabla^2 (\langle c_\kappa \rangle^\kappa - K_{\text{eq}}^{\gamma\kappa} \langle c_\gamma \rangle^\gamma) = \mathbf{O} \left[\frac{\Delta (\langle c_\kappa \rangle^\kappa - K_{\text{eq}}^{\gamma\kappa} \langle c_\gamma \rangle^\gamma)}{L_{\Delta 1} L_\Delta} \right] \quad (\text{C.81})$$

donde t^* es un tiempo característico del proceso y L_Δ es una longitud característica asociada a los cambios que existen en $\langle c_\kappa \rangle^\kappa - K_{\text{eq}}^{\gamma\kappa} \langle c_\gamma \rangle^\gamma$ y $L_{\Delta 1}$ es la longitud característica asociada con los cambios que ocurren en $\nabla (\langle c_\kappa \rangle^\kappa - K_{\text{eq}}^{\gamma\kappa} \langle c_\gamma \rangle^\gamma)$. Como la diferencia de concentraciones $\langle c_\kappa \rangle^\kappa - K_{\text{eq}}^{\gamma\kappa} \langle c_\gamma \rangle^\gamma$ representa una desviación así como se indica en las las ecuaciones (6.64) y (6.65), se puede aproximar el cambio en esta diferencia como la diferencia misma, es decir las

restricciones de las ecuaciones (C.79)-(C.81) quedan como sigue

$$\frac{\partial}{\partial t} (\langle c_\kappa \rangle^\kappa - K_{\text{eq}}^{\gamma\kappa} \langle c_\gamma \rangle^\gamma) = \mathbf{O} \left[\frac{(\langle c_\kappa \rangle^\kappa - K_{\text{eq}}^{\gamma\kappa} \langle c_\gamma \rangle^\gamma)}{t^*} \right] \quad (\text{C.82})$$

$$\nabla (\langle c_\kappa \rangle^\kappa - K_{\text{eq}}^{\gamma\kappa} \langle c_\gamma \rangle^\gamma) = \mathbf{O} \left[\frac{(\langle c_\kappa \rangle^\kappa - K_{\text{eq}}^{\gamma\kappa} \langle c_\gamma \rangle^\gamma)}{L_\Delta} \right] \quad (\text{C.83})$$

$$\nabla^2 (\langle c_\kappa \rangle^\kappa - K_{\text{eq}}^{\gamma\kappa} \langle c_\gamma \rangle^\gamma) = \mathbf{O} \left[\frac{(\langle c_\kappa \rangle^\kappa - K_{\text{eq}}^{\gamma\kappa} \langle c_\gamma \rangle^\gamma)}{L_{\Delta 1} L_\Delta} \right] \quad (\text{C.84})$$

Contribuciones macroscópicas

Para los términos de las contribuciones macroscópicas de la ecuación (C.69), se hace un análisis de órdenes de magnitud a cada una y se determina su contribución en la ecuación general del transporte.

$$\underbrace{(\varepsilon_{\beta\sigma} \varepsilon_\gamma + \frac{\varepsilon_\kappa}{K_{\text{eq}}^{\gamma\kappa}}) \frac{\partial}{\partial t} (\langle c_\kappa \rangle^\kappa - K_{\text{eq}}^{\gamma\kappa} \langle c_\gamma \rangle^\gamma)}_{\text{Acumulación}} = \mathbf{O} \left[\frac{(\varepsilon_{\beta\sigma} \varepsilon_\gamma + \frac{\varepsilon_\kappa}{K_{\text{eq}}^{\gamma\kappa}})}{t^*} \right] (\langle c_\kappa \rangle^\kappa - K_{\text{eq}}^{\gamma\kappa} \langle c_\gamma \rangle^\gamma) \quad (\text{C.85})$$

$$\underbrace{k_{\beta\sigma} \varepsilon_\gamma (\langle c_\kappa \rangle^\kappa - K_{\text{eq}}^{\gamma\kappa} \langle c_\gamma \rangle^\gamma)}_{\text{Reacción}} = \mathbf{O} [k_{\beta\sigma} \varepsilon_\gamma] (\langle c_\kappa \rangle^\kappa - K_{\text{eq}}^{\gamma\kappa} \langle c_\gamma \rangle^\gamma) \quad (\text{C.86})$$

$$\underbrace{\frac{\varepsilon_\kappa}{K_{\text{eq}}^{\gamma\kappa}} \langle \mathbf{v}_\gamma \rangle^\gamma \cdot \nabla (\langle c_\kappa \rangle^\kappa - K_{\text{eq}}^{\gamma\kappa} \langle c_\gamma \rangle^\gamma)}_{\text{Convección}} = \mathbf{O} \left[\frac{\frac{\varepsilon_\kappa}{K_{\text{eq}}^{\gamma\kappa}} \langle v_\gamma \rangle^\gamma}{L_\Delta} \right] (\langle c_\kappa \rangle^\kappa - K_{\text{eq}}^{\gamma\kappa} \langle c_\gamma \rangle^\gamma) \quad (\text{C.87})$$

$$\underbrace{\nabla \cdot \left[\mathcal{D}_\kappa \left(\mathbf{I} + \frac{\varepsilon_\gamma^{-1}}{V_\kappa} \int_{\mathcal{A}_{\kappa\gamma}} \mathbf{n}_{\kappa\gamma} \left(\frac{\varepsilon_\kappa \mathbf{b}_{\kappa\gamma}}{K_{\text{eq}}^{\gamma\kappa}} + \varepsilon_\gamma \mathbf{b}_{\kappa\kappa} \right) dA \right) \cdot \nabla (\langle c_\kappa \rangle^\kappa - K_{\text{eq}}^{\gamma\kappa} \langle c_\gamma \rangle^\gamma) \right]}_{\text{Difusión macroscópica en } \kappa} \quad (\text{C.88})$$

$$= \mathbf{O} \left[\frac{\mathcal{D}_\kappa}{L_{\Delta 1} L_\Delta} \right] (\langle c_\kappa \rangle^\kappa - K_{\text{eq}}^{\gamma\kappa} \langle c_\gamma \rangle^\gamma)$$

$$\underbrace{\nabla \cdot \left[\frac{\mathcal{D}_\gamma}{K_{\text{eq}}^{\gamma\kappa}} \left(\mathbf{I} + \frac{\varepsilon_\kappa^{-1}}{V_\gamma} \int_{\mathcal{A}_{\gamma\kappa}} \mathbf{n}_{\gamma\kappa} \left(\frac{\varepsilon_\kappa \mathbf{b}_{\gamma\gamma}}{K_{\text{eq}}^{\gamma\kappa}} + \varepsilon_\gamma \mathbf{b}_{\gamma\kappa} \right) dA \right) \cdot \nabla (\langle c_\kappa \rangle^\kappa - K_{\text{eq}}^{\gamma\kappa} \langle c_\gamma \rangle^\gamma) \right]}_{\text{Difusión macroscópica en } \gamma} \quad (\text{C.89})$$

$$= \mathbf{O} \left[\frac{\mathcal{D}_\gamma}{K_{\text{eq}}^{\gamma\kappa} L_{\Delta 1} L_\Delta} \right] (\langle c_\kappa \rangle^\kappa - K_{\text{eq}}^{\gamma\kappa} \langle c_\gamma \rangle^\gamma)$$

$$\begin{aligned}
 & -\varepsilon_\kappa^{-1} \nabla \cdot \left\langle \tilde{\mathbf{v}}_\gamma \left[\left(\frac{\varepsilon_\kappa \mathbf{b}_{\gamma\gamma}}{K_{\text{eq}}^{\gamma\kappa}} + \varepsilon_\gamma \mathbf{b}_{\gamma\kappa} \right) \cdot \nabla (\langle c_\kappa \rangle^\kappa - K_{\text{eq}}^{\gamma\kappa} \langle c_\gamma \rangle^\gamma) \right. \right. \\
 & \quad \left. \left. + s_\gamma [(\varepsilon_\kappa + \varepsilon_\gamma) (\langle c_\kappa \rangle^\kappa - K_{\text{eq}}^{\gamma\kappa} \langle c_\gamma \rangle^\gamma)] \right] \right\rangle \\
 & \quad \underbrace{\hspace{15em}}_{\text{Dispersión macroscópica}} \\
 & = \mathbf{O} \left[\frac{\langle v_\gamma \rangle^\gamma \ell_\gamma}{L_{\Delta 1} L_\Delta} (\langle c_\kappa \rangle^\kappa - K_{\text{eq}}^{\gamma\kappa} \langle c_\gamma \rangle^\gamma) \right]
 \end{aligned} \tag{C.90}$$

$$\begin{aligned}
 & \nabla \cdot \left\{ (\varepsilon_\kappa + \varepsilon_\gamma) \left[\frac{\mathcal{D}_\kappa}{V_\kappa} \int_{\mathcal{A}_{\kappa\gamma}} \mathbf{n}_{\kappa\gamma} (s_\kappa (\langle c_\kappa \rangle^\kappa - K_{\text{eq}}^{\gamma\kappa} \langle c_\gamma \rangle^\gamma)) dA \right. \right. \\
 & \quad \left. \left. - \frac{\mathcal{D}_\gamma}{V_\gamma} \int_{\mathcal{A}_{\gamma\kappa}} \mathbf{n}_{\gamma\kappa} (s_\gamma (\langle c_\kappa \rangle^\kappa - K_{\text{eq}}^{\gamma\kappa} \langle c_\gamma \rangle^\gamma)) dA \right] \right\} \\
 & \quad \underbrace{\hspace{15em}}_{\text{Termino que sobró a la difusión}} \\
 & = \mathbf{O} \left[\frac{(\varepsilon_\kappa + \varepsilon_\gamma) \mathcal{D}}{L_{\Delta 1} L_\Delta} (\langle c_\kappa \rangle^\kappa - K_{\text{eq}}^{\gamma\kappa} \langle c_\gamma \rangle^\gamma) \right]
 \end{aligned} \tag{C.91}$$

En el término difusivo de la contribución macroscópica, se define una \mathcal{D} que tiene el orden de magnitud de las difusividades \mathcal{D}_κ y \mathcal{D}_γ , aunado a ello se introducen los *parámetros de modo mezclado* definidos como sigue

$$\varepsilon_\kappa \mathcal{D}_\kappa + \frac{\varepsilon_\gamma \mathcal{D}_\gamma}{K_{\text{eq}}^{\gamma\kappa}} = \mathcal{D}_{\gamma\kappa} \tag{C.92}$$

$$\ell_{\gamma\kappa} = \frac{\varepsilon_\kappa \varepsilon_\gamma \mathcal{D}_{\gamma\kappa}}{a_v K_M} \tag{C.93}$$

Para el orden de magnitud del *flux de inter-región* se tiene lo siguiente

$$\underbrace{\frac{a_v K_M}{\varepsilon_\kappa \varepsilon_\gamma} (\langle c_\kappa \rangle^\kappa - K_{\text{eq}}^{\gamma\kappa} \langle c_\gamma \rangle^\gamma)}_{\text{Flux de inter-región}} = \mathbf{O} \left[\frac{\mathcal{D}_{\gamma\kappa}}{\ell_{\gamma\kappa}^2} (\langle c_\kappa \rangle^\kappa - K_{\text{eq}}^{\gamma\kappa} \langle c_\gamma \rangle^\gamma) \right] \tag{C.94}$$

Contribuciones de equilibrio

Para el orden de magnitud de los términos de equilibrio $\{C\}_{\gamma\kappa}$ se tiene lo siguiente

$$\underbrace{\left(\varepsilon_{\beta\sigma} + \frac{1}{K_{\text{eq}}^{\gamma\kappa}}\right) \frac{\partial}{\partial t}}_{\text{Acumulación}} \{C\}_{\gamma\kappa} = \mathbf{O} \left[\frac{(\varepsilon_{\beta\sigma} + \frac{1}{K_{\text{eq}}^{\gamma\kappa}})}{t^*} \right] \{C\}_{\gamma\kappa} \quad (\text{C.95})$$

$$\underbrace{k_{\beta\sigma} \{C\}_{\gamma\kappa}}_{\text{Reacción}} = \mathbf{O} [k_{\beta\sigma}] \{C\}_{\gamma\kappa} \quad (\text{C.96})$$

$$\underbrace{\frac{1}{K_{\text{eq}}^{\gamma\kappa}} \langle \mathbf{v}_\gamma \rangle^\gamma \cdot \nabla}_{\text{Convección}} \{C\}_{\gamma\kappa} = \mathbf{O} \left[\frac{\frac{1}{K_{\text{eq}}^{\gamma\kappa}} \langle v_\gamma \rangle^\gamma}{L_\Delta} \right] \{C\}_{\gamma\kappa} \quad (\text{C.97})$$

$$\underbrace{\nabla \cdot \left[\mathcal{D}_\kappa \left(\mathbf{I} + \frac{1}{V_\kappa} \int_{\mathcal{A}_{\kappa\gamma}} \mathbf{n}_{\kappa\gamma} \left(\frac{\mathbf{b}_{\kappa\gamma}}{K_{\text{eq}}^{\gamma\kappa}} + \mathbf{b}_{\kappa\kappa} \right) dA \right) \right]}_{\text{Difusión en } \kappa} \cdot \nabla \{C\}_{\gamma\kappa} = \mathbf{O} \left[\frac{\mathcal{D}_\kappa}{L_{\Delta 1} L_\Delta} \right] \{C\}_{\gamma\kappa} \quad (\text{C.98})$$

$$- \underbrace{\nabla \cdot \left[\frac{\mathcal{D}_\gamma}{K_{\text{eq}}^{\gamma\kappa}} \left(\mathbf{I} + \frac{1}{V_\gamma} \int_{\mathcal{A}_{\gamma\kappa}} \mathbf{n}_{\gamma\kappa} \left(\frac{\mathbf{b}_{\gamma\gamma}}{K_{\text{eq}}^{\gamma\kappa}} + \mathbf{b}_{\gamma\kappa} \right) dA \right) \right]}_{\text{Difusión en } \gamma} \cdot \nabla \{C\}_{\gamma\kappa} = \mathbf{O} \left[\frac{\mathcal{D}_\gamma}{K_{\text{eq}}^{\gamma\kappa} L_{\Delta 1} L_\Delta} \right] \{C\}_{\gamma\kappa} \quad (\text{C.99})$$

$$\underbrace{\varepsilon_\kappa^{-1} \nabla \cdot \left(\left\langle \tilde{\mathbf{v}}_\gamma \left(\frac{\mathbf{b}_{\gamma\gamma}}{K_{\text{eq}}^{\gamma\kappa}} + \mathbf{b}_{\gamma\kappa} \right) \right\rangle \right)}_{\text{Dispersión}} \cdot \nabla \{C\}_{\gamma\kappa} = \mathbf{O} \left[\frac{\langle v_\gamma \rangle^\gamma \ell_\gamma}{L_{\Delta 1} L_\Delta} \right] \{C\}_{\gamma\kappa} \quad (\text{C.100})$$

Ordenando los términos, se pondrán todas las contribuciones unidas de los órdenes de magnitud de la contribución macroscópica $\langle c_\kappa \rangle^\kappa - K_{\text{eq}}^{\gamma\kappa} \langle c_\gamma \rangle^\gamma$ quedando como sigue

$$\left(\langle c_\kappa \rangle^\kappa - K_{\text{eq}}^{\gamma\kappa} \langle c_\gamma \rangle^\gamma \right) \left\{ \begin{array}{l} \mathbf{O} \left[\frac{(\varepsilon_{\beta\sigma} \varepsilon_\gamma + \frac{\varepsilon_\kappa}{K_{\text{eq}}^{\gamma\kappa}})}{t^*} \right] + \underbrace{\mathbf{O} [k_{\beta\sigma} \varepsilon_\gamma]}_{\text{Reacción}} + \underbrace{\mathbf{O} \left[\frac{\varepsilon_\kappa \langle v_\gamma \rangle^\gamma}{L_\Delta} \right]}_{\text{Convección}} + \underbrace{\mathbf{O} \left[\frac{\mathcal{D}_\kappa}{L_{\Delta 1} L_\Delta} \right]}_{\text{Difusión macroscópica en } \kappa} \\ + \underbrace{\mathbf{O} \left[\frac{\mathcal{D}_\gamma}{K_{\text{eq}}^{\gamma\kappa} L_{\Delta 1} L_\Delta} \right]}_{\text{Difusión macroscópica en } \gamma} + \underbrace{\mathbf{O} \left[\frac{\langle v_\gamma \rangle^\gamma \ell_\gamma}{L_{\Delta 1} L_\Delta} \right]}_{\text{Dispersión macroscópica}} + \underbrace{\mathbf{O} \left[\frac{(\varepsilon_\kappa + \varepsilon_\gamma) \mathcal{D}}{L_{\Delta 1} L_\Delta} \right]}_{\text{Difusión macroscópica}} + \underbrace{\mathbf{O} \left[\frac{\mathcal{D}_{\gamma\kappa}}{\ell_{\gamma\kappa}^2} \right]}_{\text{Flux de inter-región}} \end{array} \right\} \quad (\text{C.101})$$

y de manera análoga para las contribuciones de equilibrio por sus órdenes de magnitud asociados con $\{C\}_{\gamma\kappa}$ se tiene lo siguiente

$$\left\{ \begin{array}{l} \underbrace{\mathcal{O}\left[\frac{(\varepsilon_{\beta\sigma} + \frac{1}{K_{\text{eq}}^{\gamma\kappa}})}{t^*}\right]}_{\text{Acumulación}} + \underbrace{\mathcal{O}[k_{\beta\sigma}]}_{\text{Reacción}} + \underbrace{\mathcal{O}\left[\frac{\frac{1}{K_{\text{eq}}^{\gamma\kappa}}\langle v_{\gamma}\rangle^{\gamma}}{L_{\Delta}}\right]}_{\text{Convección}} + \underbrace{\mathcal{O}\left[\frac{\mathcal{D}_{\kappa}}{L_{\Delta 1}L_{\Delta}}\right]}_{\text{Difusión en } \kappa} \\ + \underbrace{\mathcal{O}\left[\frac{\mathcal{D}_{\gamma}}{K_{\text{eq}}^{\gamma\kappa}L_{\Delta 1}L_{\Delta}}\right]}_{\text{Difusión macroscópica en } \gamma} + \underbrace{\mathcal{O}\left[\frac{\langle v_{\gamma}\rangle^{\gamma}l_{\gamma}}{L_{\Delta 1}L_{\Delta}}\right]}_{\text{Dispersión}} \end{array} \right\} (\{C\}_{\gamma\kappa}) \quad (\text{C.102})$$

Para obtener una relación de los órdenes de magnitud, se deben dividir las ecuaciones (C.101) y (C.102) quedando como sigue

$$\frac{\langle c_{\kappa}\rangle^{\kappa} - K_{\text{eq}}^{\gamma\kappa}\langle c_{\gamma}\rangle^{\gamma}}{\{C\}_{\gamma\kappa}} = \left\{ \begin{array}{l} \underbrace{\mathcal{O}\left[\frac{(\varepsilon_{\beta\sigma} + \frac{1}{K_{\text{eq}}^{\gamma\kappa}})}{t^*}\right]}_{\text{Acumulación}} + \underbrace{\mathcal{O}[k_{\beta\sigma}]}_{\text{Reacción}} + \underbrace{\mathcal{O}\left[\frac{\frac{1}{K_{\text{eq}}^{\gamma\kappa}}\langle v_{\gamma}\rangle^{\gamma}}{L_{\Delta}}\right]}_{\text{Convección}} + \underbrace{\mathcal{O}\left[\frac{\mathcal{D}_{\kappa}}{L_{\Delta 1}L_{\Delta}}\right]}_{\text{Difusión en } \kappa} \\ + \underbrace{\mathcal{O}\left[\frac{\mathcal{D}_{\gamma}}{K_{\text{eq}}^{\gamma\kappa}L_{\Delta 1}L_{\Delta}}\right]}_{\text{Difusión macroscópica en } \gamma} + \underbrace{\mathcal{O}\left[\frac{\langle v_{\gamma}\rangle^{\gamma}l_{\gamma}}{L_{\Delta 1}L_{\Delta}}\right]}_{\text{Dispersión}} \\ \hline \underbrace{\mathcal{O}\left[\frac{(\varepsilon_{\beta\sigma}\varepsilon_{\gamma} + \frac{\varepsilon_{\kappa}}{K_{\text{eq}}^{\gamma\kappa}})}{t^*}\right]}_{\text{Acumulación}} + \underbrace{\mathcal{O}[k_{\beta\sigma}\varepsilon_{\gamma}]}_{\text{Reacción}} + \underbrace{\mathcal{O}\left[\frac{\frac{\varepsilon_{\kappa}}{K_{\text{eq}}^{\gamma\kappa}}\langle v_{\gamma}\rangle^{\gamma}}{L_{\Delta}}\right]}_{\text{Convección}} \\ + \underbrace{\mathcal{O}\left[\frac{\mathcal{D}_{\kappa}}{L_{\Delta 1}L_{\Delta}}\right]}_{\text{Difusión macroscópica en } \kappa} + \underbrace{\mathcal{O}\left[\frac{\mathcal{D}_{\gamma}}{K_{\text{eq}}^{\gamma\kappa}L_{\Delta 1}L_{\Delta}}\right]}_{\text{Difusión macroscópica en } \gamma} + \underbrace{\mathcal{O}\left[\frac{\langle v_{\gamma}\rangle^{\gamma}l_{\gamma}}{L_{\Delta 1}L_{\Delta}}\right]}_{\text{Dispersión macroscópica}} \\ + \underbrace{\mathcal{O}\left[\frac{(\varepsilon_{\kappa} + \varepsilon_{\gamma})\mathcal{D}}{L_{\Delta 1}L_{\Delta}}\right]}_{\text{Difusión macroscópica}} + \underbrace{\mathcal{O}\left[\frac{\mathcal{D}_{\gamma\kappa}}{\ell_{\gamma\kappa}^2}\right]}_{\text{Flux de inter-región}} \end{array} \right\} \quad (\text{C.103})$$

Restricciones de escala

En este análisis de órdenes de magnitud, será necesario determinar las restricciones de escala que permitan definir bajo que términos son despreciables o no las contribuciones en la ecuación (C.103). Lo primero será multiplicar arriba por $(\frac{L}{L})^2$ y abajo por $(\frac{\ell_{\gamma\kappa}}{\ell_{\gamma\kappa}})^2$. Para fines prácticos se habrá de reemplazar $L_{\Delta 1}L_{\Delta}$ por L^2 , recordando que estas dos longitudes de escala dependerán

del tiempo para el estado transitorio.

$$\frac{\langle c_\kappa \rangle^\kappa - K_{\text{eq}}^{\gamma\kappa} \langle c_\gamma \rangle^\gamma}{\{C\}_{\gamma\kappa}} = \mathcal{O}\left(\frac{\ell_{\gamma\kappa}}{L}\right)^2 \left\{ \begin{array}{l} \frac{(\varepsilon_{\beta\sigma} + \frac{1}{K_{\text{eq}}^{\gamma\kappa}})L^2}{t^*} + k_{\beta\sigma}L^2 + \frac{\langle v_\gamma \rangle^\gamma L}{K_{\text{eq}}^{\gamma\kappa}} + \mathcal{D}_\kappa + \frac{\mathcal{D}_\gamma}{K_{\text{eq}}^{\gamma\kappa}} + \langle v_\gamma \rangle^\gamma l_\gamma \\ \frac{(\varepsilon_{\beta\sigma}\varepsilon_\gamma + \frac{\varepsilon_\kappa}{K_{\text{eq}}^{\gamma\kappa}})\ell_{\gamma\kappa}^2}{t^*} + k_{\beta\sigma}\varepsilon_\gamma\ell_{\gamma\kappa}^2 + \frac{\varepsilon_\kappa \langle v_\gamma \rangle^\gamma \ell_{\gamma\kappa}^2}{K_{\text{eq}}^{\gamma\kappa} L} + \mathcal{D}_\kappa \left(\frac{\ell_{\gamma\kappa}}{L}\right)^2 \\ + \frac{\mathcal{D}_\gamma}{K_{\text{eq}}^{\gamma\kappa}} \left(\frac{\ell_{\gamma\kappa}}{L}\right)^2 + \langle v_\gamma \rangle^\gamma l_\gamma \left(\frac{\ell_{\gamma\kappa}}{L}\right)^2 + (\varepsilon_\kappa + \varepsilon_\gamma) \mathcal{D} \left(\frac{\ell_{\gamma\kappa}}{L}\right)^2 + \mathcal{D}_{\gamma\kappa} \end{array} \right\} \quad (\text{C.104})$$

Ahora la ecuación (C.104) será multiplicada por $\frac{1}{\mathcal{D}_{\gamma\kappa}}$ para obtener la relación de la división las ecuaciones (C.101) y (C.102) de forma adimensional como sigue

$$\frac{\langle c_\kappa \rangle^\kappa - K_{\text{eq}}^{\gamma\kappa} \langle c_\gamma \rangle^\gamma}{\{C\}_{\gamma\kappa}} = \mathcal{O}\left(\frac{\ell_{\gamma\kappa}}{L}\right)^2 \left\{ \begin{array}{l} \frac{(\varepsilon_{\beta\sigma} + \frac{1}{K_{\text{eq}}^{\gamma\kappa}})L^2}{t^* \mathcal{D}_{\gamma\kappa}} + \frac{k_{\beta\sigma}L^2}{\mathcal{D}_{\gamma\kappa}} + \frac{\langle v_\gamma \rangle^\gamma L}{K_{\text{eq}}^{\gamma\kappa} \mathcal{D}_{\gamma\kappa}} + \frac{\mathcal{D}_\kappa}{\mathcal{D}_{\gamma\kappa}} + \frac{\mathcal{D}_\gamma}{K_{\text{eq}}^{\gamma\kappa} \mathcal{D}_{\gamma\kappa}} + \frac{\langle v_\gamma \rangle^\gamma l_\gamma}{\mathcal{D}_{\gamma\kappa}} \\ \frac{(\varepsilon_{\beta\sigma}\varepsilon_\gamma + \frac{\varepsilon_\kappa}{K_{\text{eq}}^{\gamma\kappa}})\ell_{\gamma\kappa}^2}{t^* \mathcal{D}_{\gamma\kappa}} + \frac{k_{\beta\sigma}\varepsilon_\gamma\ell_{\gamma\kappa}^2}{\mathcal{D}_{\gamma\kappa}} + \frac{\varepsilon_\kappa \langle v_\gamma \rangle^\gamma \ell_{\gamma\kappa}^2}{K_{\text{eq}}^{\gamma\kappa} L \mathcal{D}_{\gamma\kappa}} + \frac{\mathcal{D}_\kappa}{\mathcal{D}_{\gamma\kappa}} \left(\frac{\ell_{\gamma\kappa}}{L}\right)^2 \\ + \frac{\mathcal{D}_\gamma}{K_{\text{eq}}^{\gamma\kappa} \mathcal{D}_{\gamma\kappa}} \left(\frac{\ell_{\gamma\kappa}}{L}\right)^2 + \frac{\langle v_\gamma \rangle^\gamma l_\gamma}{\mathcal{D}_{\gamma\kappa}} \left(\frac{\ell_{\gamma\kappa}}{L}\right)^2 + \frac{(\varepsilon_\kappa + \varepsilon_\gamma) \mathcal{D}}{\mathcal{D}_{\gamma\kappa}} \left(\frac{\ell_{\gamma\kappa}}{L}\right)^2 + 1 \end{array} \right\} \quad (\text{C.105})$$

En el estimado de la ecuación (C.105), podemos notar que la única manera en la que el equilibrio local másico es válido, es cuando la restricción de escala propuesta de $\ell_{\gamma\kappa} \ll L$, es decir, que el cuadrado de la división de las longitudes de escala tienda a cero.

$$\left(\frac{\ell_{\gamma\kappa}}{L}\right)^2 \rightarrow 0 \quad (\text{C.106})$$

Con ello podemos regresar al modelo cerrado de equilibrio descrito en la ecuación (6.74) y despreciar los términos de las contribuciones macroscópicas, quedando el modelo de una sola ecuación como sigue

$$\underbrace{\left(\varepsilon_\kappa \varepsilon_{\beta\sigma} + \frac{\varepsilon_\gamma}{K_{\text{eq}}^{\gamma\kappa}}\right) \frac{\partial \{C\}_{\gamma\kappa}}{\partial t}}_{\text{Acumulación}} + \underbrace{\frac{\varepsilon_\gamma}{K_{\text{eq}}^{\gamma\kappa}} \langle \mathbf{v}_\gamma \rangle^\gamma \cdot \nabla \{C\}_{\gamma\kappa}}_{\text{Convección}} = \underbrace{\nabla \cdot (\mathbf{D}_{\text{eff}\kappa} \cdot \nabla \{C\}_{\gamma\kappa})}_{\text{Difusión}} - \underbrace{k_{\beta\sigma} \varepsilon_\kappa \{C\}_{\gamma\kappa}}_{\text{Reacción}} \\ + \underbrace{\nabla \cdot (\mathbf{D}_{\text{eff}\gamma} \cdot \nabla \{C\}_{\gamma\kappa})}_{\text{Difusión}} - \underbrace{\nabla \cdot (\mathbf{D}_\gamma \cdot \nabla \{C\}_{\gamma\kappa})}_{\text{Dispersión}} \quad (\text{C.107})$$