

EVALUACIÓN DE COEFICIENTES VOLUMÉTRICOS DE TRANSFERENCIA DE HIDROCARBUROS POLIAROMÁTICOS Y OXÍGENO EN SISTEMAS MULTIFÁSICOS (LÍQUIDO-LÍQUIDO Y LIQUIDO-LIQUIDO-GAS): EFECTO DE LA CARGA VOLUMÉTRICA DE SOLVENTES BIOCOMPATIBLES
EVALUATION OF POLYAROMATIC HYDROCARBON AND OXYGEN VOLUMETRIC TRANSFER COEFFICIENT ON MULTI-PHASE SYSTEM (LIQUID-LIQUID AND LIQUID-LIQUID-GAS): BIOCOMPATIBLE SOLVENT CHARGE EFFECT

A. Jiménez-González, V. Vargas-García, M.A Lizardi-Jiménez*, S.A. Medina-Moreno
Universidad Politécnica de Pachuca, Carretera Pachuca-Cd. Sahagún, km 20, Ex-Hacienda de Santa Bárbara, Municipio de Zempoala Hidalgo.

Recibido 20 de mayo, 2015; Aceptado 20 de octubre, 2015

Resumen

En el presente trabajo, se determinaron en un sistema de tanque agitado con las fases inmiscibles aceite de silicón y heptametilnonano, los coeficientes volumétricos de transferencia de masa (K_{LaH}) de naftaleno y fenantreno (sistema líquido-líquido). Los valores de K_{LaH} se correlacionaron con el número de Reynolds (N_{Re}) y se observó que en el sistema de agitación utilizado, el K_{LaH} es independiente de la hidrodinámica del sistema para $N_{Re} \geq 17,000$. Los K_{LaH} alcanzados fueron de 52 y 44 h^{-1} para naftaleno y de 69 y 62 h^{-1} para fenantreno, con aceite de silicón y heptametilnonano respectivamente. También, se evaluó el efecto de la carga volumétrica de las fases inmiscibles en el coeficiente volumétrico de transferencia de oxígeno (k_{La}) para el mismo sistema de tanque agitado con aireación (sistema líquido-líquido-gas). La adición de cada solvente, condujo a una fuerte disminución en el k_{La} , incrementándose este efecto con el aumento de la carga volumétrica de los solventes. El k_{La} decreció de un máximo de 49 h^{-1} en un medio sin solvente, hasta mínimos de 22 h^{-1} con aceite de silicón y 7 h^{-1} con heptametilnonano, teniéndose en ambos casos una carga volumétrica del 5%. La disminución en el k_{La} , se asoció a un efecto negativo de las viscosidades dinámica y cinemática de los solventes sobre: la difusividad del oxígeno, el espesor de la capa límite y el área específica interfacial de las burbujas de aire.

Palabras clave: naftaleno, fenantreno, coeficientes volumétricos de transferencia de masa, aceite de silicón, heptametilnonano.

Abstract

In this work were determined in a stirred tank system with the phases non-miscible silicon oil and heptamethylnonane, the mass transfer volumetric coefficient (K_{LaH}) of naphthalene and phenanthrene (liquid-liquid system). The K_{LaH} values were correlated with the Reynolds number, observing that K_{LaH} let of be a function of the Reynols for values $N_{Re} \geq 17,000$. The values reached of K_{LaH} were 52 and 44 h^{-1} for naphthalene and 69 and 62 h^{-1} for phenanthrene both with silicon oil and heptamethylnonane respectively. Also was evaluated the volumetric charge effect of the non-miscible solvents, in the volumetric oxygen transfer coefficient (k_{La}) for the same stirred tank system with aeration (liquid-liquid-gas system). The addition of each one of the solvents led to strong decrease of the k_{La} , being more marked the effect with the increase in the volumetric charge of the solvents. The k_{La} in the aqueous medium without solvent decreased of a maximum of 49 h^{-1} up to minimums of 22 h^{-1} with oil silicon and 7 h^{-1} with heptamethylnonane, in both cases with a volumetric charge of 5% of each solvent. The decrease in the k_{La} was probably due to a negative effect of the dynamic and kinematic viscosities of both solvents over: the oxygen diffusivity, thickness of the boundary layer and the specific interfacial area of the bubbles air.

Keywords: naphthalene, phenanthrene, volumetric mass transfer coefficients, silicone oil, heptamethylnonane.

* Autor para la correspondencia. E-mail: chamarripas@yahoo.com.mx

1 Introducción

Los hidrocarburos aromáticos policíclicos (HAPs) causan graves efectos nocivos para la salud humana (Ki-Hyun y col., 2013). Dieciséis HAPs son reconocidos como contaminantes prioritarios por la Agencia de Protección Ambiental (EPA, por sus siglas en inglés). Entre los HAPs más cancerígenos se tienen el naftaleno y fenantreno (Nisbet y LaGoy, 1992). La liberación de los HAPs al ambiente es principalmente por vía atmosférica, debido a procesos de combustión de materiales orgánicos que emiten HAPs en fase de vapor. No obstante, otros mecanismos de descarga más localizados operan también en su liberación al medio ambiente (Bamforth y Singleton 2005), tal como aguas residuales o escorrentías desde autopistas cercanas a cuerpos de agua (Medina-Moreno y col., 2014). Debido a la baja solubilidad en fase acuosa y complejidad de los HAPs en su estructura, se requieren de nuevas tecnologías acopladas a microorganismos aerobios para su remoción y eliminación (Juhász y Naidu, 2000). Particularmente, en el campo de la biotecnología, se propone el uso de microorganismos aerobios acoplados a sistemas de partición de fases líquidas no miscibles (SPFL) para la remoción de este tipo de contaminantes (Cerniglia, 1992; Lizardi-Jiménez y col., 2015).

Los SPFL hacen uso de solventes orgánicos (cuya complejidad estructural evita que sean utilizados como fuentes de carbono y energía) e inorgánicos, ambos biocompatibles e inmiscibles en agua, que permitan la suspensión de las células microbianas en la fase acuosa (Daugulis, 2001; Melgarejo-Torres y col., 2012). El solvente, es utilizado para disolver grandes cantidades del contaminante (factible debido a la naturaleza altamente hidrófoba de los contaminantes), estableciéndose un equilibrio de reparto del contaminante entre el solvente y la fase acuosa. De esta manera, altas concentraciones de un contaminante orgánico pueden adicionarse a los SPFL (Medina-Moreno y col., 2009; Palmerin-Carreño y col., 2014). Al consumir los microorganismos el contaminante a concentraciones sub-inhedoras en la fase acuosa, se crea un desequilibrio que conlleva a un nuevo reparto del contaminante entre las fases inmiscibles para mantener el equilibrio termodinámico (Bouchez, 1995). Cantidades apropiadas del contaminante son liberadas a los microorganismos en forma continua y la tasa de liberación es determinada tanto por la actividad microbiana y su incremento en la concentración celular. No obstante, este control por parte de los microorganismos podrá establecerse

solo sino se presentan limitaciones en la transferencia de masa tanto del contaminante orgánico como del oxígeno.

Evaluar la transferencia de masa de HAPs y oxígeno en los SPFL es indispensable para obtener información que permita mejorar los procesos de biodegradación en este tipo de procesos. Aunque está bien documentada la importancia de la hidrodinámica y transferencia de masa en sistemas de fase líquida acuosa (Akita y Yoshida, 1974) empleando incluso modelos y simulaciones (Cariaga y col., 2013) existe poca información acerca de la transferencia de masa en SPFL usando solventes inmiscibles en agua bajo diferentes condiciones de operación (agitación, gastos volumétricos de aire y cargas volumétricas de solventes).

Los objetivos de este trabajo fueron determinar los coeficientes volumétricos de transferencia de masa de los HAPs naftaleno y fenantreno en un SPFL y evaluar el efecto de la carga de solventes inmiscibles y biocompatibles en el coeficiente volumétrico de transferencia de oxígeno en un sistema trifásico de dos fases líquidas inmiscibles (solvente-acuosa) y una fase gas (aire). Para ambos objetivos, se emplearon los solventes aceite de silicón (AS10) y heptametilnonano (HMN) como fases inmiscibles no acuosas biocompatibles.

2 Metodología

2.1 Sistema de tanque agitado

Para la determinación de los coeficientes volumétricos de transferencia de masa de los HAPs naftaleno y fenantreno en SPFL y la evaluación del efecto de la carga de los solventes AS10 y HMN en el coeficiente volumétrico de transferencia de oxígeno, se empleó un sistema de tanque agitado Applikon modelo easy-control. El sistema consta de un módulo para el control y determinación en línea de variables de operación (velocidad de agitación, pH, temperatura, aireación y oxígeno disuelto) y un tanque de vidrio de 7 L de volumen nominal y un volumen de operación mínimo de 2 L y máximo de 5. 2 L, integrado por un motor de 140 W (0-1000 rpm), dos impulsores tipo turbina Rushton de seis paletas planas con un $Dim = 0.063$ m, un sistema de tres mamparas y una entrada de aire con distribuidor en forma de "L". Las condiciones particulares en que fue operado el sistema de tanque agitado son descritas más adelante acorde al tipo de determinación de coeficiente volumétrico de

transferencia de masa.

2.2 Determinación de coeficientes volumétricos de transferencia de masa de HAPs

2.2.1 Unidades soporte (esferas de vidrio) adheridas con soluciones de HAPs de las fases líquidas inmiscibles

Como fases líquidas inmiscibles se emplearon el solvente inorgánico aceite de silicón del número 10 (AS10 con una densidad y viscosidad dinámica respectivas de $\rho = 930 \text{ kg/m}^3$ y $\mu = 9.3 \text{ mPa}\cdot\text{s}$ cuya viscosidad cinemática es $\nu = 10 \text{ cSt}$) y el solvente orgánico heptametil-nonano (HMN con una densidad y viscosidad dinámica respectivas de $\rho = 784.5 \text{ kg/m}^3$ y $\mu = 3.7 \text{ mPa}\cdot\text{s}$ cuya viscosidad cinemática es de $\nu = 4.7 \text{ cSt}$) ambos obtenidos de SIGMA ALDRICH México. Esferas de vidrio de 4 mm fueron utilizadas como unidades de soporte de las fases líquidas inmiscibles (AS10 y HMN). Para determinar la cantidad de cada solvente (fase inmiscible) que puede ser adherida por unidad de soporte (esfera de vidrio), paquetes de 50 esferas previamente a peso constante, se colocaron en pequeñas coladeras de acero inoxidable. Tanto esferas como coladera, fueron sumergidas en cada fase inmiscible durante 1 min. Pasado este tiempo, fueron retiradas y, hasta no haber escurrimiento del solvente, cada paquete de esferas fue transferido a vidrios de reloj tarados para determinar el peso total. Las cantidades adheridas de solvente por unidad de soporte (esfera de vidrio) fueron de $5.026 \times 10^{-5} \text{ L}$ para el AS10 y $4.560 \times 10^{-5} \text{ L}$ para el HMN. Para determinar la concentración de saturación de los HAPs en los solventes (AS10 y HMN), por triplicado y en tubos de ensaye, fueron colocados 0.5 g de cada HAPs, adicionando volúmenes de 0.5 en 0.5 mL del solvente, agitando en cada adición con vortex, hasta alcanzar a solubilizar todo el HAP. Las concentraciones de saturación promedio para naftaleno en AS10 y HMN fueron de 41.7 y 142.9 g/L, mientras que, para fenantreno, fueron de 11.1 y 90.9 g/L respectivamente.

2.2.2 Determinación experimental de coeficientes volumétricos de transferencia de masa de HAPs

La determinación experimental de los coeficientes volumétricos de transferencia de masa de los HAPs naftaleno y fenantreno, se llevó a cabo en el sistema de tanque agitado operado en continuo. En cada ensayo, se empleó un volumen de operación (V) de

la fase acuosa de 2 L y un mismo gasto volumétrico de la fase acuosa (V_i) de entrada-salida de 5 L/h. Acorde el volumen y gasto volumétrico utilizados, el sistema de agitación operó con un tiempo de retención hidráulica (τ) de 0.4 h (24 min). Como fase acuosa, fue empleado un medio mineral mínimo sin fuente de carbono y nitrógeno, reportado por Medina-Moreno y col. (2009) para el crecimiento de consorcios degradadores de petróleo. Las velocidades ensayadas del impulsor (N) fueron de 25, 75, 150, 200 y 300 rpm, llevándose todos los ensayos a temperatura constante de 25°C. El número de unidades de soporte (esferas de vidrio) para cada sistema HAP-solvente, fue estimada al fijarse una cantidad máxima de cada HAP de 325 mg por litro de fase acuosa de operación (equivalente a más de 10 y 300 veces las solubilidades de naftaleno y fenantreno en agua pura respectivamente). Para alcanzar la cantidad máxima de HAPs antes mencionada, acorde a sus solubilidades en los solventes y, la cantidad de cada solvente adherida por unidad de soporte (esfera de vidrio), se estimó que para el fenantreno, el número de unidades de soporte con AS10 y HMN fueran de 1165 y 157 respectivamente. Para el naftaleno, el número de unidades de soporte en AS10 y HMN fueron de 310 y 100 respectivamente. En cada experimento, las unidades de soporte ya preparadas, fueron adicionadas al sistema de tanque agitado pasados los 24 min, para así asegurar al menos un recambio y el estado estacionario en los patrones de flujo al interior del tanque.

2.2.3 Cuantificación de fenantreno y naftaleno

La cuantificación de fenantreno y naftaleno, se llevó a cabo a partir de la fase acuosa proveniente del gasto volumétrico de salida del tanque agitado. En cada ensayo y después de adicionar las unidades de soporte impregnadas con los solventes saturados en los HAPs, se recolectaron volúmenes de 0.5 L cada 6 minutos. De cada volumen recolectado, se llevaron a cabo tres extracciones líquido-líquido con 50 mL de hexano por extracción y en embudo de separación. Los extractos fueron recolectados y concentrados en rotavapor hasta un volumen de 25 mL. Del concentrado, se llevó a cabo la cuantificación de fenantreno y naftaleno por cromatografía de gases (CGS) con un cromatógrafo ALTECH con detector de ionización de flama y columna capilar de 30 m x 0.25 mm (i.d.) DB-5 (J&W Scientific). Para el fenantreno, la rampa utilizada fue: temperatura inyector 100°C con incrementos de 20°C/min hasta 200°C manteniéndose

durante 10 min. Para el naftaleno, la rampa de temperatura fue: temperatura inyector 80° C con incrementos de 20°C/min hasta 180°C manteniéndose durante 10 min.

2.3 Determinación experimental de coeficientes volumétricos de transferencia de masa de oxígeno en presencia de AS10 y HMN

En la determinación de los coeficientes volumétricos de transferencia de masa de oxígeno en presencia de los solventes AS10 y HMN, el sistema de tanque agitado se operó por lote con un volumen de operación (V) de la fase acuosa de 2 L. Se probaron cuatro niveles para la velocidad del impulsor ($N=100, 150, 300$ y 500 rpm), cuatro niveles para el gasto volumétrico de aire ($V_g = 0.5, 1, 2$ y 4 L/min) y tres cargas volumétricas (1, 3 y 5% V/V) de cada uno de los solventes (AS10 y HMN), por lo que se llevaron a cabo un total de 96 experimentos. En cada experimento, se utilizó la técnica dinámica, gas in /gas out con nitrógeno (Tribe y col., 1995; Lizardi-Jiménez y col., 2012). Se utilizó un electrodo de platino conectado al módulo easy control, para medir la concentración de oxígeno disuelto como porcentaje de saturación. El tiempo de respuesta en todos los casos fue menor o igual al inverso de los valores de $k_L a$ determinados.

3 Resultados y discusión

3.1 Coeficientes volumétricos de transferencia de masa de HAPs en el SPFL

La estimación de los coeficientes volumétricos de transferencia de masa de los HAPs fenantreno y naftaleno (K_{LaH} en h^{-1}) a partir de cada solvente inmiscible no acuoso (AS10 y HMN) hacia el seno de la fase acuosa, se basó en la Ec. (1). Esta ecuación, corresponde al balance de masa del HAP en fase acuosa en un sistema de tanque agitado operado en continuo con un mismo gasto volumétrico de entrada-salida y con una fase inmiscible dispersa y saturada con el HAP.

$$\frac{dC_H}{dt} = K_{LaH} [C_H^* - C_H] - \frac{V_I}{V} C_H \quad (1)$$

Donde C_H es la concentración del HAP en la fase acuosa (mg/L), C_H^* es la concentración de saturación en la interface del HAP en fase acuosa (mg/L), V_I es el gasto volumétrico de operación continúa del

sistema del tanque agitado (L/h), V es el volumen de la fase acuosa (L) y t el tiempo (h). En el estado estacionario, la tasa de transporte del HAP en la interface liquido-liquido por convección forzada, es igual a la tasa másica de salida del HAP del sistema de tanque agitado debido al gasto volumétrico, tal como se muestra en la Ec. (2).

$$K_{LaH} [C_H^* - C_H] = \frac{V_I}{V} C_H \quad (2)$$

A partir de la Ec. (2), se puede expresar al coeficiente volumétrico de transferencia de masa del HAP como función del tiempo de residencia hidráulica ($\tau = V/V_I$) y de su concentración en la fase acuosa tal y como se muestra en la Ec. (3). La aplicación de la Ec. (3) para estimar el K_{LaH} en un estado estacionario, considera un alto grado de mezclado al interior del sistema de tanque agitado, para que la C_H en el seno de la fase acuosa como en el flujo de salida sean similares. Es así, que la C_H es dependiente del régimen de mezclado y por lo tanto de la hidrodinámica asociada a la velocidad del impulsor (N).

$$K_{LaH} = \frac{C_H}{\tau [C_H^* - C_H]} \quad (3)$$

El régimen en que se encuentra un fluido en un sistema de tanque agitado, está totalmente correlacionada con el Número de Reynolds (N_{Re}), número adimensional cuyo valor sirve de parámetro hidrodinámico. En un sistema de tanque agitado, el N_{Re} viene dado por (Ec. (4)):

$$N_{Re} = \frac{D_{imp}^2 \cdot N \cdot \rho}{\mu} \quad (4)$$

Donde D_{imp} es el diámetro del impulsor, N es la velocidad del impulsor, ρ es la densidad del medio acuoso y μ la viscosidad dinámica del medio acuoso.

En la Tabla 1, se muestran los valores experimentales de la concentración en el seno de la fase acuosa alcanzadas en el estado estacionario (C_H) para naftaleno y fenantreno, así como los valores respectivos de los coeficientes volumétricos de transferencia de masa (K_{LaH}) estimados a partir de la ecuación (3) tanto para las diferentes velocidades del impulsor (N) utilizadas en el sistema de tanque agitado, como para los solventes AS10 y HMN ambos saturados con los HAPs e impregnados en las unidades de soporte (esferas de vidrio).

Las condiciones de operación que se mantuvieron en todos los ensayos fueron: gasto volumétrico (V_I) de 5 L/h, volumen de operación (V) de 2 L y concentraciones de saturación en fase acuosa de

los HPAs (C_H^*) de 1.4 mg/L para fenantreno y 30 mg/L para naftaleno. Al operarse en continuo y en estado estacionario el sistema de agitación, la C_H para ambos HAPs fue incrementando de manera directamente proporcional a la velocidad del impulsor (N) hasta alcanzar valores cercanos a los de saturación. De esta manera, para las N ensayadas, los valores de los coeficientes volumétricos de transferencia de masa del naftaleno en AS10 se encontraron en el intervalo de 0.102-52.99 h^{-1} , mientras que en HMN fueron de 0.2 hasta 44.20 h^{-1} . En lo referente al fenantreno, para las mismas N ensayadas, los valores de los K_{LaH} en AS10 estuvieron en el intervalo de 0.034-69.59 h^{-1} y en HMN de 0.02 hasta 62.66 h^{-1} . Algunos estudios reportan valores en la determinación de K_{LaH} para HAPs en diferentes tipos de sistema de mezclado o bioreacción. Yu y col. (2006) utilizando bioreactores rotatorios con una velocidad de rotación de 50 rpm y probando diferentes configuraciones con y sin perlas de vidrio así como con y sin mamparas, determinan que los valores más altos de los coeficientes volumétricos de transferencia de masa para naftaleno, metil-naftaleno y dimetil-naftaleno son 24.6, 8.64 y 4.88 h^{-1} respectivamente. Utilizando un reactor Biostat Q y diferentes velocidades de agitación (200, 250 y 300 rpm), Eibes y col. (2010) determinaron los coeficientes volumétricos de

transferencia de masa para antraceno con una carga volumétrica de 10% V/V de aceites de silicón con diferentes viscosidades (10, 20 y 50 cSt). Para una N de 300 rpm y, con el aceite de silicón de menor viscosidad (10 cSt), alcanzan el K_{LaH} más alto con un valor de 6 h^{-1} . Lizardi-Jiménez y col. (2011) utilizando un reactor airlift con hexadecano como fase no acuosa inmiscible, determinan un valor máximo de K_{LaH} del hexadecano de 0.02 h^{-1} . Los valores en los coeficientes volumétricos de transferencia de masa de naftaleno y fenantreno en el presente trabajo, son mayores a los trabajos reportados. Esta diferencia positiva en los valores de los K_{LaH} , probablemente se debió a la hidrodinámica impuesta sobre los patrones de mezclado tanto por el tipo de geometría del tanque agitado utilizado y, a la presencia de las esferas de vidrio que sirvieron como unidades de soporte para los solventes, lo cual, mejoró la transferencia de masa.

Con el propósito de evaluar la dependencia de los coeficientes volumétricos de transferencia de masa de los HAPs, con la hidrodinámica del SPFL en el sistema de tanque agitado, a partir de los datos de la Tabla 1 y, mediante interpolación no lineal con polinomios de LaGrange, se generaron datos interpolados de los K_{LaH} en función de la velocidad del impulsor (N).

Tabla 1. Coeficientes volumétricos de transferencia de masa (K_{LaH}) de fenantreno y naftaleno en función de la velocidad del impulsor.

N (rpm)	HPAs	ACEITE DE SILICÓN (AS)		HEPTAMETILNONANO (HMN)	
		C_H (mg/L)	K_{LaH} (h^{-1})	C_H (mg/L)	K_{LaH} (h^{-1})
25	Fenantreno	0.019	0.034	0.011	0.02
	Naftaleno	1.178	0.102	1.792	0.2
75	Fenantreno	0.577	1.753	0.801	3.341
	Naftaleno	9.100	1.088	6.734	0.7
150	Fenantreno	1.222	17.21	1.208	15.706
	Naftaleno	22.938	8.12	22.258	7.2
200	Fenantreno	1.340	56.09	1.330	47.458
	Naftaleno	28.094	36.841	27.890	33
300	Fenantreno	1.351	69.59	1.346	62.663
	Naftaleno	28.648	52.99	28.394	44.2

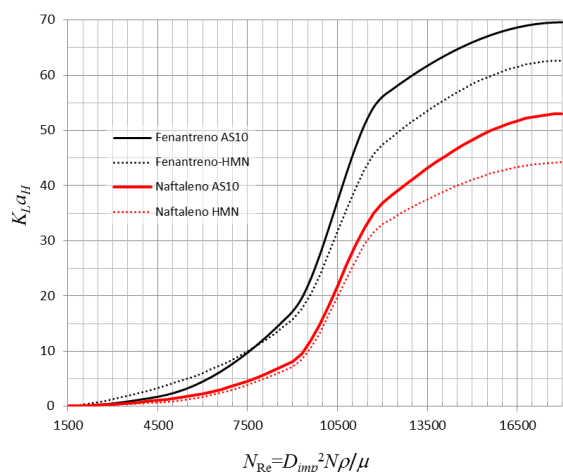


Fig. 1. Coeficientes volumétricos de transferencia de masa (K_{LaH}) de fenantreno y naftaleno en función del número de Reynolds (N_{Re}) con aceite de silicón (AS10) y heptametilnonano (HMN) como fases inmiscibles.

A su vez, los valores de los K_{LaH} se correlacionaron con el N_{Re} mediante N (el diámetro del impulsor, $D_{im} = 0.063$ m; la densidad, $\rho = 1 \text{ kg L}^{-1}$ y viscosidad $\nu = 1 \text{ mPa}\cdot\text{s}$ de la fase acuosa fueron parámetros constantes). En la Figura 1, se muestra la correlación entre los K_{LaH} y el N_{Re} , para naftaleno y fenantreno en los solventes AS10 y HMN.

Para ambos HAPs y tanto para AS10 como para HMN, el comportamiento del K_{LaH} para el intervalo de valores de N probadas y asociados al N_{Re} es similar. Esta similitud, es debida probablemente a un mismo patrón hidrodinámico alcanzado para cada nivel de agitación en el sistema. También, se observa que para $N_{Re} > 4,500$, los K_{LaH} de fenantreno en ambos solventes son mayores que para el naftaleno. Este comportamiento, probablemente fue debido a la menor solubilidad del fenantreno en fase acuosa, lo cual, permitió que en la capa límite, se alcanzara en menor tiempo, un gradiente de concentraciones en estado estacionario. Otro aspecto importante a observar, es cuando en ambos solventes se alcanza un valor igual o mayor a 17,000 para el número de Reynolds ($N_{Re} \geq 17,000$, régimen turbulento). A partir de este valor en el N_{Re} , tanto para naftaleno y fenantreno, los valores del K_{LaH} se mantienen constantes, indicativo de que la transferencia de los HAPs, se vuelve independiente de la hidrodinámica al interior del sistema de tanque agitado. Esto, probablemente se deba a la dependencia del espesor de la capa límite (δ) con respecto al Reynolds, ya que $\delta \approx 1/N_{Re}$. Así, un incremento en el N_{Re} , conduce a una disminución de la capa límite, lo cual, a su vez incrementa el valor del

coeficiente de transporte interfacial K_L , disminuyendo así la resistencia al transporte en la interface líquido-líquido, reflejándose finalmente en un incremento de los coeficientes volumétricos de transporte de masa de los HAPs.

3.2 Efecto de la carga volumétrica del AS10 y HMN en los coeficientes volumétricos de transferencia de O_2

Con el propósito de evaluar el efecto de los solventes AS10 y HMN en los coeficientes de transferencia de masa de oxígeno en un SPFL, en el sistema de tanque agitado, se llevaron a cabo 96 experimentos por lote. Se probaron cuatro niveles para la velocidad del impulsor ($N=100, 150, 300$ y 500 rpm), cuatro niveles para el gasto volumétrico de aire ($V_g = 0.5, 1, 2$ y 4 L/min) y tres cargas volumétricas (1, 3 y 5% V/V) de cada uno de los solventes (AS10 y HMN). Empleando los datos de oxígeno disuelto por ensayo y, mediante regresión lineal, el coeficiente volumétrico de transferencia de oxígeno (k_{La}) se determinó a partir de la Ec. (5) como la pendiente de la recta de regresión.

$$\ln\left(\frac{C_i^* - C_l}{C_i^*}\right) = -k_{La} \cdot t \quad (5)$$

Donde C_i^* es la concentración de saturación de oxígeno y C_l es la concentración de oxígeno disuelto, ambos en fase acuosa. Tanto para el medio mineral sin carga de solvente, como para los medios con las cargas volumétricas de AS10 y HMN, los valores obtenidos de k_{La} en cada caso, fueron ajustados mediante regresión no lineal múltiple a modelos en donde el coeficiente volumétrico de transferencia de oxígeno se correlaciono como una función de la velocidad del impulsor y la tasa de aireación ($k_{La} = f(N, V_g)$).

El ajuste a los modelos, se llevó a cabo utilizando el programa SIGMAPLOT 10.0. Para el medio mineral y el AS10, el mejor ajuste se obtuvo con un modelo Gaussiano, el cual, se muestra en la Ec. (6).

$$k_{La} = \gamma_1^{-0.5 \left[\left(\frac{N - N_0}{\gamma_2} \right)^2 + \left(\frac{V_g - V_{g0}}{\gamma_3} \right)^2 \right]} \quad (6)$$

Para el HMN, el mejor ajuste se obtuvo con un modelo parabólico, el cual, se muestra en la Ec. (7).

$$k_{La} = \eta_0 + \eta_1 \cdot N + \eta_2 \cdot V_g + \eta_3 \cdot N^2 + \eta_4 \cdot V_g^2 \quad (7)$$

En la Tabla 2, se enlistan los valores de las constantes y coeficientes de correlación para cada uno de los modelos.

Tabla 2. Parámetros y coeficientes de correlación de los modelos ajustados para el coeficiente volumétrico de transferencia de oxígeno en función de la velocidad del impulsor (N) y la velocidad de aireación (V_g).

Parámetros	Modelo Gaussiano				Modelo Parabólico			
	Medio Mineral	AS10 1%	AS10 3 %	AS10 5 %	Parámetros	HMN 1%	HMN 3%	HMN 5%
N_0	407.57	349.29	346.23	345.38	η_0	-5.648	-4.3725	-0.4786
V_{g0}	3.24	3.16	3.11	3.08	η_1	0.0694	0.0541	-0.003
γ_1	47.24	24.98	23.14	22.33	η_2	3.5018	4.678	5.2778
γ_2	209.76	202.32	186.50	180.27	η_3	-0.0001	-9.86E-05	6.19E-06
γ_3	1.76	2.05	1.90	1.79	η_4	-0.4439	-0.7658	-8.87E-01
r	0.96	0.93	0.93	0.94	r	0.89	0.89	0.81

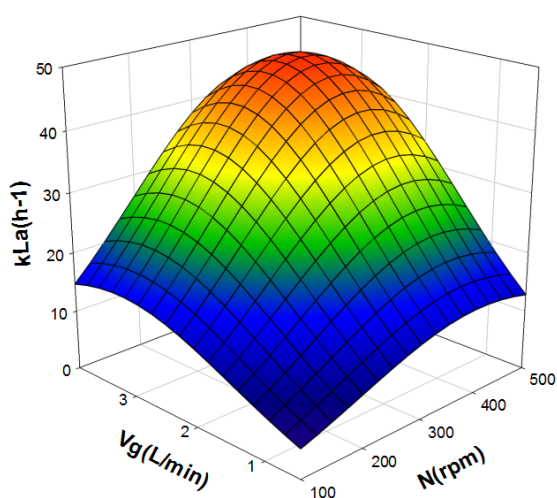


Fig. 2. Coeficiente volumétrico de transferencia de oxígeno (k_{La}) en función de la agitación (N) y gasto volumétrico de aire (V_g) sin carga de solvente.

A partir de cada modelo, se construyeron superficies de respuesta para el análisis del comportamiento del coeficiente volumétrico de transferencia de oxígeno a las diferentes condiciones de operación, tanto para el medio mineral sin solventes, como con las diferentes cargas volumétricas probadas (1 a 5%) de cada solvente (AS10 y HMN). En la Fig. 2, se muestra la superficie de respuesta para el k_{La} en función de la N y V_g en el medio mineral sin los solventes. En el medio mineral, el valor máximo

alcanzado del k_{La} fue de 49 h^{-1} , el cual se encontró alrededor de una velocidad de agitación $N = 410 \text{ rpm}$ y una tasa de aireación $V_g = 3.6 \text{ L/min}$.

En la Fig. 3, se muestran las superficies de respuesta para el k_{La} en función de la N y V_g en el medio mineral con las diferentes cargas volumétricas de AS10 y HMN. En el medio mineral con las cargas volumétricas del 1, 3 y 5% del AS10, los valores máximos del k_{La} fueron de 25, 23 y 22 h^{-1} respectivamente. Los máximos para las tres cargas volumétricas probadas de AS10, se encontraron alrededor de una velocidad de agitación $N = 350 \text{ rpm}$ y una tasa de aireación $V_g = 3.1 \text{ L/min}$. En lo referente al medio mineral con las cargas volumétricas del 1, 3 y 5% del HMN, los valores máximos del k_{La} fueron de 12, 10 y 7 h^{-1} respectivamente. Para el HMN, los máximos para las tres cargas volumétricas probadas se encontraron en diferentes valores de N y V_g , siendo estos de 300 rpm y 4 L/min; 275 rpm y 3 L/min y, 500 rpm y 3 L/min respectivamente.

En la Fig. 4, se muestra el efecto de la carga volumétrica de los solventes AS10 y HMN sobre el coeficiente volumétrico de transferencia de oxígeno k_{La} . Para ambos solventes y en todas las cargas volumétricas ensayadas, se observa una fuerte disminución en los valores del k_{La} . Además, esta disminución se va acentuando con el incremento en la carga volumétrica de los solventes. También, puede observarse que en comparación con el AS10 y para todas las cargas volumétricas probadas, el efecto del HMN en la disminución del k_{La} fue mayor.

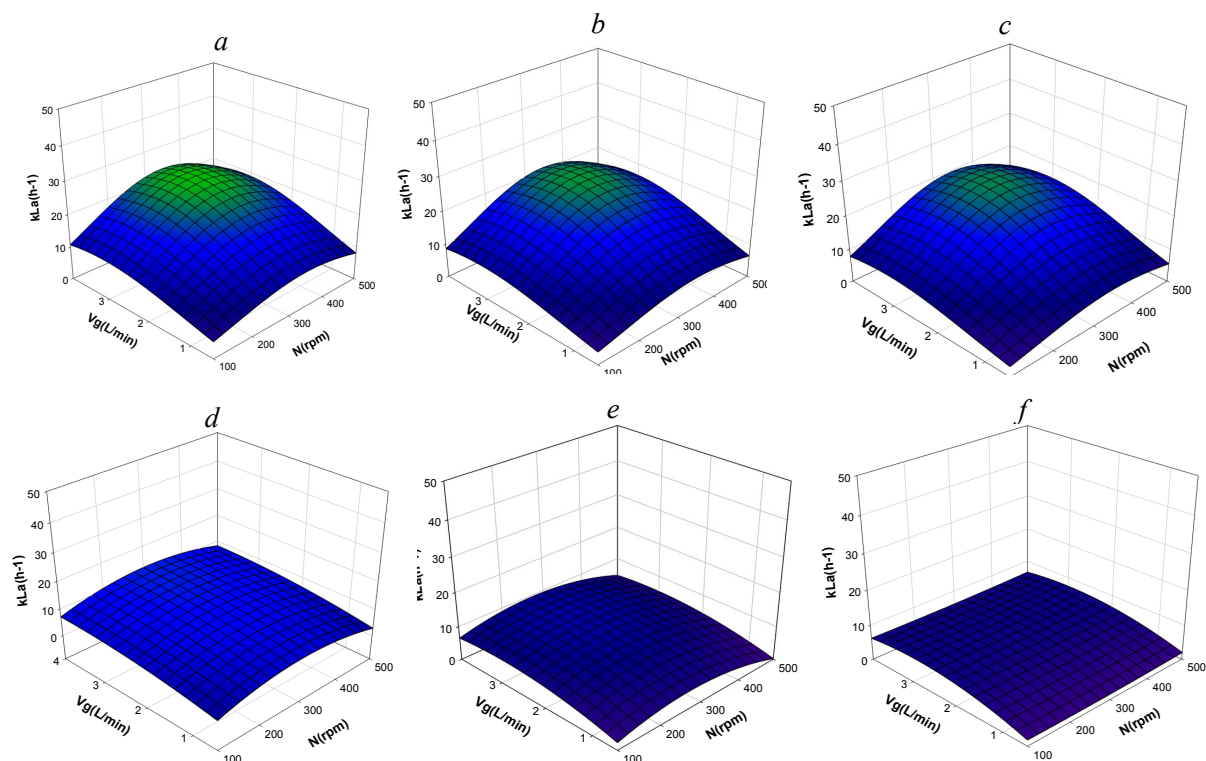


Fig. 3. Coeficiente volumétrico de transferencia de oxígeno (k_{La}) en función de la agitación (N) y gasto volumétrico de aire (V_g) con cargas volumétricas de: aceite de silicón al 1% (a), 3% (b), 5% (c) y heptametilnonano al 1% (d), 3% (e), 5% (f).

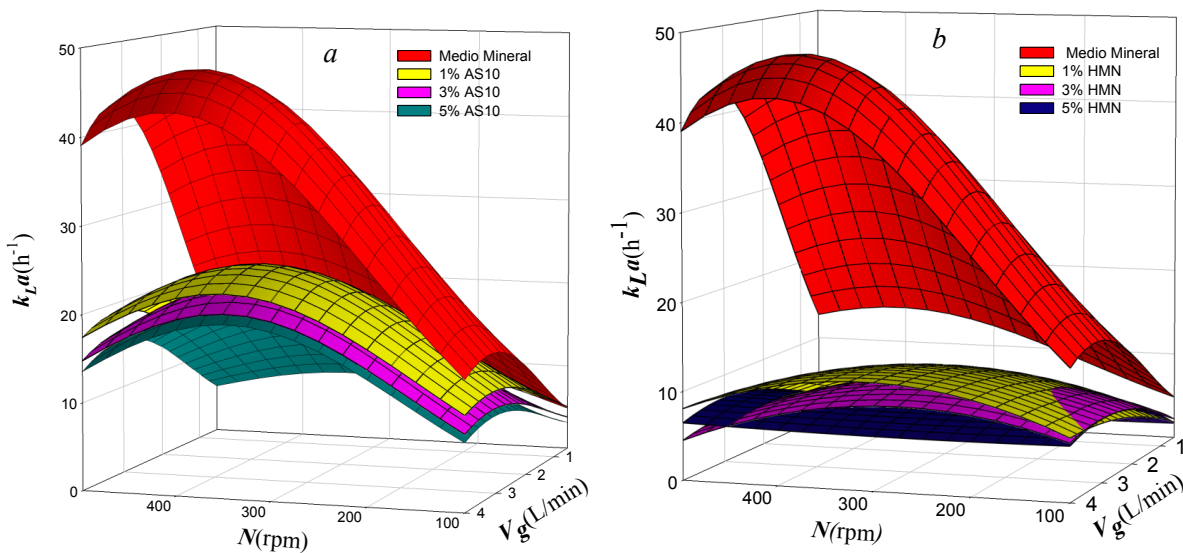


Fig. 4. Efecto de las cargas volumétricas de AS10 (a) y HMN (b) sobre el coeficiente volumétrico de transferencia de oxígeno (k_{La}).

Existe controversia en cuanto el efecto que tiene la presencia y carga volumétrica de solventes biocompatibles sobre el k_{La} en sistemas trifásicos

(líquido-líquido-gas). Nielsen y col. (2003), utilizando un bioreactor New Brunswick Bioflo I, muestran como los valores máximos del k_{La}

disminuyen (190, 120, 118 y 110 h⁻¹) al incrementar la carga volumétrica de *n*-hexadecano (0, 10, 25 y 33%) como fase inmiscible. Sin embargo, aunque se da una clara disminución en los valores de k_{La} , también señalan que la presencia del *n*-hexadecano incrementa el valor global de la concentración de saturación del oxígeno en el sistema líquido-líquido, conduciendo a una mejora en la tasa de transferencia de oxígeno. Dumont y col. (2006) empleando aceites de silicón de alta viscosidad como fases inmiscibles en un sistema de tanque agitado con una tasa de aeración de 20 L/min, observan una disminución hasta del 25% en el valor del k_{La} . De manera similar, Aldric y col. (2009), empleando un bioreactor de tanque agitado Biolafitte BL06 de 4.5 L y aceite de silicón 200 como fase inmiscible, reportan una disminución en los valores máximos de k_{La} (150, 105, 95 y 50 h⁻¹) con incrementos en su carga volumétrica (0, 10, 30 y 50%). Torres-Martínez y col. (2009); Melgarejo-Torres y col. (2015), utilizando tres diferentes líquidos iónicos cada uno como fases líquidas inmiscibles, también observan una disminución significativa en el k_{La} al incrementar sus cargas volumétricas. Por el contrario, Galaction y col.

(2004); Lopes-da silva y col. (2006), reportan que la presencia e incremento de la carga volumétrica de *n*-dodecano como fase inmiscible en sistemas trifásicos líquido-líquido-gas, mejora e incrementa el valor del k_{La} . Una explicación que podría ayudar a entender la diferencia entre el efecto contrario de los solventes inmiscibles reportados sobre el k_{La} , estaría basada en las propiedades físicas de tales solventes, lo cual conduce a que interactúan de manera diferente con la fase gaseosa. En la Tabla 3, se muestran los solventes inmiscibles reportados, sus propiedades y el efecto que tienen sobre el k_{La} .

Como se ve en la Tabla 3, todos los solventes empleados en los que se presenta una disminución del k_{La} , poseen viscosidades dinámicas y cinemáticas al menos tres y media veces mayores a la del agua ($\mu = 1$ mPa·s; $\nu = 1$ mm²/s). Por otro lado, el dodecano, solvente reportado en mejorar e incrementar el k_{La} , posee las viscosidades dinámica y cinemática más bajas, con valores cercanos a los del agua. La manera en que la viscosidades dinámica y cinemática modifican el valor del coeficiente volumétrico de transferencia de oxígeno k_{La} , puede deberse en cómo afectan a cada uno de los componentes que lo integran.

Tabla 3. Propiedades y efecto en el k_{La} de diversos solventes inmiscibles utilizados en SPFL aerobios.

Solvente inmiscible	Densidad ρ (kg/m ³)	Viscosidad dinámica μ (mPa·s)	Viscosidad cinemática ν (mm ² /s)	Efecto en k_{La}	Referencia
HMN	784	3.7	4.72	Disminuye	Presente trabajo
AS10	930	9.3	10.0	Disminuye	Presente trabajo
Aceite silicón 47 V10	930	10.0	10.8	Disminuye	Dumont y col. (2006)
Aceite silicón 200	935	9.4	10.0	Disminuye	Aldric y col. (2009)
[OMA][BTA]	1101	300	272.5	Disminuye	Torres-Martínez y col. (2009); Melgarejo-Torres y col. (2015)
[MeBuPyrr][BTA]	1389	40	28.8	Disminuye	Torres-Martínez y col. (2009)
[BMIM][PF6]	1190	30	25.2	Disminuye	Torres-Martínez y col. (2009)
<i>n</i> -hexadecano	734	3.5	4.46	Disminuye	Nielsen y col. (2006)
<i>n</i> -dodecano	749	1.3	1.8	Aumenta	Galaction y col. (2004); López-dasilva y col. (2006)

El $k_L a$, es el producto entre el coeficiente de transferencia de oxígeno en la capa límite (k_L) y el área específica interfacial de las burbujas de aire en el volumen de operación (a). El k_L , guarda la relación entre el espesor de la capa límite (δ) y el coeficiente de difusividad del oxígeno en la capa límite (D_{O_2}) tal que $k_L \approx D_{O_2}/\delta$. Asumiendo que el solvente (fase inmiscible) se dispersa de manera homogénea debido a la agitación y aireación en el sistema de tanque agitado, esto conduce a que entre en contacto con la interface liquido-gas de una fracción de las burbujas de aire en el volumen de operación. Al poseer la fase inmiscible una mayor viscosidad dinámica, conducirá a que la difusividad del oxígeno a través de la capa límite en la interface líquido-gas, sea menor en comparación con el sistema sin solvente. A su vez, al tener la fase inmiscible una mayor viscosidad cinemática, hará que el espesor de la capa límite alrededor de la fracción de burbujas con las que está en contacto, sea mayor. Este doble efecto en la D_{O_2} y δ , genera una disminución de k_L , pronunciándose al incrementar la carga volumétrica del solvente en el sistema. En lo que respecta al área específica interfacial " a ", al incrementar la viscosidad cinemática del sistema por la adición de la fase inmiscible, se tendrá un efecto menor en la disrupción de las burbujas de aire por la agitación, ya que una fracción mayor de la energía transmitida al fluido por el impulsor, será utilizada para mantener una misma velocidad de agitación (N), en comparación con el sistema sin solvente. Así, el tamaño de burbujas de aire será mayor y, su número menor, disminuyendo con esto el valor de " a ". De esta manera, el efecto combinado debido a los valores altos en las viscosidades dinámica y cinemática de los solventes sobre el k_L y a , conducen muy probablemente a una disminución global del coeficiente volumétrico de transferencia de oxígeno $k_L a$.

Conclusiones

Se determinaron los coeficientes volumétricos de transferencia de masa ($K_{L a H}$) de los hidrocarburos policíclicos aromáticos (HAPs) naftaleno y fenantreno en un sistema de partición operado en tanque agitado en continuo y estado estacionario, con las fases líquidas inmiscibles aceite de silicón (AS10) y heptametilnonano (HMN), siendo ambos solventes soportados en unidades de vidrio de 4 mm. A partir de los valores experimentales y, mediante interpolación no lineal con polinomios de LaGrange, se correlaciono

el $K_{L a H}$ de cada HAP/fase inmiscible, con el número de Reynolds (N_{Re}). Esta correlación, mostró que para $N_{Re} \geq 17,000$ el valor del $K_{L a H}$ se vuelve independiente de la hidrodinámica del sistema. Para los $K_{L a H}$ del naftaleno, se alcanzaron valores de 52 y 44 h^{-1} en AS10 y HMN, mientras que para el fenantreno, los valores alcanzados fueron de 69 y 62 h^{-1} respectivamente. En la evaluación del efecto de los solventes inmiscibles AS10 y HMN en el coeficiente volumétrico de transferencia de oxígeno como función de la velocidad de agitación y gasto volumétrico de aireación en el sistema trifásico líquido-líquido-gas (medio acuoso-solvente-aire), se observó que la adición de cada solvente condujo a una fuerte disminución en los valores del $k_L a$, decreciendo cada vez más y en forma global, al incrementarse la carga volumétrica de los solventes. El $k_L a$ decreció de un valor máximo de 49 h^{-1} ($N = 410$ rpm, $V_g = 3.6$ L/min) en un medio sin solvente, hasta valores mínimos de 22 h^{-1} ($N = 350$ rpm, $V_g = 3.1$ L/min) con AS10 y 7 h^{-1} ($N = 500$ rpm, $V_g = 3$ L/min) con HMN, en ambos casos con una carga volumétrica del 5% de cada solvente. El decremento en el $k_L a$ por la adición e incremento de la carga volumétrica de los solventes, fue asociado a un efecto negativo de sus viscosidades dinámica y cinemática sobre: la difusividad del oxígeno, el espesor de la capa límite y el área específica interfacial de las burbujas de aire.

Nomenclatura

a	área específica interfacial de las burbujas de aire en el volumen de operación, m^{-1}
C_H	concentración del HAP en la fase acuosa, $mg L^{-1}$
C_H^*	concentración de saturación del HAP, $mg L^{-1}$
C_I	concentración de oxígeno en la fase acuosa, $mg L^{-1}$
C_I^*	concentración de saturación de oxígeno, $mg L^{-1}$
D_{O_2}	difusividad del oxígeno en la capa límite
Dim	diámetro del impulsor, m
k_L	coeficiente de transferencia de oxígeno, $m h^{-1}$
$K_{L a H}$	coeficiente volumétrico de transferencia de HAP h^{-1}
$k_L a$	coeficiente volumétrico de transferencia de oxígeno, h^{-1}
N	velocidad del impulsor, min^{-1}
N_{Re}	número de Reynolds, adimensional

t	tiempo, h
V_g	gasto volumétrico de aire, Lh^{-1}
V_l	gasto volumétrico de la fase acuosa $L h^{-1}$
V	volumen de operación de la fase acuosa, L
Símbolos griegos	
ρ	densidad, $kg\ cm^{-3}$
μ	viscosidad dinámica, $mPa\cdot s$ o cP
ν	viscosidad cinemática, $mm^2\ s^{-1}$ o cSt
τ	tiempo de residencia hidráulica, h
δ	espesor de la capa límite, m
γ	símbolo utilizado para los parámetros del modelo Gaussiano
η	símbolo utilizado para los coeficientes del modelo parabólico

Referencias

- Akita, K., Yoshida, F. (1974). Bubble size interfacial Area and Liquid-Phase Mass Transfer Coefficient in Bubble columns. *Industrial & Engineering Chemistry Process Design and Development* 13, 84-91.
- Aldric, J.M., Lecomte, J.P., Thonart P. (2009). Study on mass transfer of isopropylbenzene and oxygen in a two-phase partitioning bioreactor in the presence of silicone oil. *Applied Biochemistry and Biotechnology* 153, 67-79.
- Bamforth, S.M., Singleton I. (2005). Bioremediation of polycyclic aromatic hydrocarbons: current knowledge and future directions. *Journal of Chemical Technology and Biotechnology* 80, 723-736.
- Bouchez, M., Blanchet, D., Vandecasteele, J.P. (1995). Substrate availability in phenanthrene biodegradation: transfer mechanisms and influence on metabolism. *Applied Microbiology and Biotechnology* 43, 952-960.
- Cariaga, E., Vergara-Fernandez A., Levano M., Vergaray N. (2013). Numerical simulation of the water saturation at the interface between homogeneous porous medium. *Revista Mexicana de Ingeniería Química* 12, 527-539.
- Cerniglia, C.E. (1992). Biodegradation of polycyclic aromatic hydrocarbons. *Biodegradation* 31, 51-368.
- Daugulis, A. J. (2001). Two-phase partitioning bioreactors: a new technology platform for destroying xenobiotics. *Trends in Biotechnology* 19, 457-462.
- Dumont, E., Le Cloirec, Y. A. P. (2006). Effect of organic solvents on oxygen mass transfer in multiphase systems: Application to bioreactors in environmental protection. *Biochemical Engineering Journal* 30, 245-252.
- Eibes, G., McCann, C., Pedezert, A., Moreira, M.T., Feijoo, G., Lema, J.M. (2010). Study of mass transfer and biocatalyst stability for the enzymatic degradation of anthracene in a two-phase partitioning bioreactor. *Biochemical Engineering Journal* 51, 79-85.
- Galaction, A.I., Cascaval, D., Oniscu, C., Turnea, M. (2004). Enhancement of oxygen mass transfer in stirred bioreactors using oxygen-vectors. 1. Simulated fermentation broths. *Bioprocess Biosyst Eng* 26, 231-238.
- Juhasz, A.L., Naidu, R. (2000). Bioremediation of high molecular weight polycyclic aromatic hydrocarbons: a review of the microbial degradation of benzo[a]pyrene. *International Biodeterioration & Biodegradation* 45, 57-88.
- Ki-Hyun Kim., Shamin Ara Jahan., Ehsanul Kabir., Richard J.C. Brown. (2013). A review of airborne polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) and their human health effects. *Environment International* 60, 71-80.
- Lizardi-Jiménez, M.A., Leal-Bautista, R.M., Ordaz, A., Reyna-Velarde, R. (2015). Airlift bioreactors for hydrocarbon water pollution remediation in a tourism development pole. *Desalination and Water Treatment* 54, 44-49.
- Lizardi-Jiménez, M.A., Saucedo-Castañeda G., Thalasso F., Gutiérrez-Rojas M. (2012). Simultaneous hexadecane and oxygen transfer rate on the production of an oil-degrading consortium in a three-phase airlift bioreactor. *Chemical Engineering Journal* 187, 160-165.
- Lizardi-Jiménez, M.A., Saucedo-Castañeda, G., Thalasso, F., Gutiérrez-Rojas, M. (2011). Dynamic technique to determine hexadecane transfer rate from organic phase to aqueous phase in a three-phase bioreactor. *International Journal of Chemical Reactor Engineering* 9, S3.

- Lopes da Silva, T., Calado, V., Silva, N., Mendes, R.L., Alves, S.S., Vasconcelos, J.M.T., Reis, A. (2006). Effects of hydrocarbon additions on gas-liquid mass transfer coefficients in biphasic bioreactors. *Biotechnology and Bioprocess Engineering* 11, 245-250.
- Medina-Moreno, S.A., Huerta-Ochoa, S., Lucho-Constantino, C.A., Aguilera-Vázquez, L., Jiménez-González, A., Gutiérrez-Rojas, M. (2009). Modelado de la biodegradación en biorreactores de lodos de hidrocarburos totales del petróleo intemperizados en suelos y sedimentos. *Revista Mexicana de Ingeniería Química* 8, 245-258.
- Medina-Moreno, S.A., Jiménez-González, A., Gutiérrez-Rojas, M., Lizardi-Jiménez, M.A. (2014). Hydrocarbon pollution in underwater sinkholes as a function of tourism development in the Mexican Caribbean. *Revista Mexicana de Ingeniería Química* 13, 509-516.
- Melgarejo-Torres, R., Castillo-Araiza, C.O., Duttac, A., Bény, G., Torres-Martinez, D., Gutiérrez-Rojas, M., Lye, G.J., Huerta-Ochoa, S. (2015). Mathematical model of a three phase partitioning bioreactor for conversion of ketones using whole cells. *Chemical Engineering Journal* 260, 765-775
- Melgarejo-Torres, R., Torres-Martínez, D., Castillo-Araiza, C.O., Arriaga-Juárez, C., Gutiérrez-Rojas, M., Esponda-Aguilar, P., Aroca, G., Lye, G.J., Huerta-Ochoa, S. (2012). Mass transfer coefficient determination in three biphasic systems (water-ionic liquid) using a modified Lewis cell. *Chemical Engineering Journal* 182, 702-707.
- Nielsen, D.R., Daugulis, A.J., McLellan, P.J. (2003). A novel method of simulating oxygen mass transfer in two-phase partitioning bioreactors. *Biotechnology and Bioengineering* 83, 735-742.
- Nisbet, I.C.T., LaGoy, P.K. (1992). Toxic equivalency factors (TEFs) for polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs). *Regulatory Toxicology and Pharmacology* 16, 290-300.
- Palmerín-Carreño, D.M., Rutiaga-Quiñones, O.M., Verde-Calvo, J.R., Huerta-Ochoa, S. (2014). Bioconversion of (+)-nootkatone by *Botryodiplodia theobromae* using a membrane aerated biofilm reactor. *Revista Mexicana de Ingeniería Química* 13, 757-764.
- Torres-Martínez, D., Melgarejo-Torres, R., Gutiérrez-Rojas, M., Aguilera-Vázquez, L., Micheletti, M., Lye, G.J., Huerta-Ochoa, S. (2009). Hydrodynamic and oxygen mass transfer studies in a three-phase (air-water-ionic liquid) stirred tank bioreactor. *Biochemical Engineering Journal* 45, 209-217.
- Tribe, L. A., Briens, C. L., Margaritis, A. (1995). Determination of the volumetric mass determination coefficient $k_L a$ using the dynamic "gas out-gas in" method. Analysis of errors caused by dissolved oxygen probes. *Biotechnology and Bioengineering* 46, 388-392.
- Yu, R., Nemati, M., Hill, G., Headley, J. (2006). Mass transfer and bioremediation of naphthalene and methyl naphthalenes in baffled and bead mill bioreactors. *The Canadian Journal of Chemical Engineering* 84, 349-355.