

# SEP INSTITUTO TECNOLÓGICO de celaya

I.Q./005/93

Asunto: Aprobación de Impresión  
de Tesis de Maestría


Enero 25, de 1993.


M.C. David R. Trigueros Cázares  
Jefe del Depto. de Ingeniería Química  
Presente.


De acuerdo con la convocatoria hecha por esa Jefatura a su digno cargo con el fin de determinar si se aprueba o no la impresión del proyecto de tesis de Maestría, titulado: "*Emulsiones Dobles*", presentado por el Ing. Martín Trinidad Medina Ramírez, comunico a usted que esta Comisión Revisora de Tesis ha tenido a bien aprobar la impresión de este trabajo.

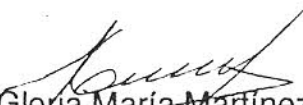
Lo anterior, para los efectos consiguientes.

Atentamente,

  
Dr. J. Alberto Ochoa Tapia  
Presidente

  
M.C. J. Guadalupe Michel Nava  
Secretario

  
M.C. José Carlos Cárdenas Rivera  
Vocal

  
Dra. Gloria María Martínez Gorzález  
Vocal Suplente

\*Ivp.



Departamento de Ingeniería Química  
Ave. Tecnológico y García Cubas,  
A.P. 57, Celaya, Gto. 38000 MEXICO  
Tels. (461) 336-10 y 397-23  
Fax. (461) 392-30 y 341-78



# EMULSIONES DOBLES

por

Martín Trinidad Medina Ramírez

## RESUMEN

Se presenta un modelo teórico para describir el comportamiento de extracción en un sistema de emulsión doble para procesos de separación en lotes. El modelo se desarrolló usando el método del promedio volumétrico a partir de principios fundamentales de transferencia de masa.

El modelo considera una reacción irreversible en la fase globular, transporte facilitado en la fase de la membrana, y supone mezclado perfecto en la fase continua.

Se compara a nivel de desarrollo teórico el nuevo modelo con otros modelos disponibles en la literatura, y se identifican sus diferencias y limitaciones; infiriéndose que el nuevo modelo es más completo.

Se aplicó el método de diferencias finitas para la solución de las ecuaciones del modelo propuesto. Para el caso de permeación simple se encontró una solución analítica aplicando la técnica de Laplace. Para el caso con reactivo en exceso se llega a una solución analítica explícita para el soluto en la fase externa, al suponer que la concentración en esta fase sigue un comportamiento exponencial. Se demuestra que el caso límite de reacción instantánea se reduce a un comportamiento exponencial

dependiendo únicamente del módulo de Biot modificado.

Para el caso límite de reacción instantánea con reactivo en exceso se llevaron a cabo simulaciones numéricas que se compararon entre procesos de separación con datos experimentales de la separación para fenol y Cr(VI) disponibles en la literatura.

El estudio paramétrico, del modelo propuesto, mostró que los números de Damkohler deben ser grandes y los módulos de Biot relativamente grandes para obtener separaciones en tiempos breves.

Dirigida por :

Dr. J. Alberto Ochoa Tapia.

*Difusividad  
etc.*

*para  
inst.*

*5% o que no  
cubren  
ca. cubren*

A mis padres :

Ma. del Carmen y Serapio



## CONTENIDO

RESUMEN	iii
LISTA DE SIMBOLOS	viii
LISTA DE SIMBOLOS	xi
AGRADECIMIENTOS	xvi
C A P I T U L O I INTRODUCCION	
1.1 ORIGEN.....	3
1.2 SISTEMA DE EMULSION DOBLE.....	3
1.3 MECANISMOS DE TRANSPORTE AUMENTADO.....	7
1.4 SISTEMA DE EMULSION DOBLE CON TRANSPORTE AUMENTADO.....	9
1.5 OTRAS CONFIGURACIONES DE MEMBRANAS ARTIFICIALES.....	10
C A P I T U L O II REVISION BIBLIOGRAFICA	
2.1 ANTECEDENTES.....	12
2.2 MODELO DE PELICULA PLANA.....	17
2.3 MODELO DE PELICULA ESFERICA.....	19
2.4 MODELO DE PELICULA ESFERICA CON FRENTE DE REACCION MOVIL.....	21
2.5 MODELO MULTIFASICO ESFERICO CON FRENTE DE REACCION MOVIL.....	21
2.6 MODELO MULTIFASICO ESFERICO CON FRENTE DE REACCION MOVIL Y CON PELICULA ESFERICA.....	23
2.7 MODELO DE ZONA DE REACCION AVANZADO.....	23
2.8 MODELO PROPUESTO.....	25
C A P I T U L O III MODELO PROPUESTO	
3.1 DEFINICION DEL PROBLEMA.....	29

3.2 MODELACION DE LA GOTA DE EMULSION.....	35
3.3 LA ECUACION DE DISEÑO.....	58
C A P I T U L O   I V   SOLUCION DEL MODELO	
4.1 MODELO PROMEDIADO A RESOLVER.....	63
4.2 CASO PARTICULAR.....	66
4.3 SOLUCION.....	70
4.4 ESTUDIO PARAMETRICO.....	78
4.5 COMPROBACION DEL CASO REACCION INSTANTANEA.....	102
C A P I T U L O   V   CONCLUSIONES	
5.1 CONCLUSIONES.....	109
5.2 RECOMENDACIONES.....	111
A P E N D I C E   A	112
A P E N D I C E   B	115
B I B L I O G R A F I A	117
G L O S A R I O	124

## LISTA DE FIGURAS

Figura	página
1.1 Formación de una emulsión doble.....	5
1.2 Transporte acoplado.....	8
1.3 Transporte facilitado.....	8
2.1 Modelo de película plana.....	18
2.2 Modelo de película esférica.....	20
2.3 Modelo de película esférica con frente de reacción móvil.....	22
2.4 Modelo multifásico esférico con frente de reacción móvil .....	22
2.5 Modelo multifásico esférico con frente de reacción móvil y con película esférica.....	24
2.6 Modelo de zona de reacción avanzado.....	26
2.7 Modelo propuesto (multifásico con reacción homogénea)	28
3.1 Parte de la emulsión doble que muestra las reacciones en el sistema.....	31
3.2 Sistema para la primera etapa del promediado volumétrico.....	36
3.3 Sistema y volumen promediante para la segunda etapa del promediado volumétrico.....	58
3.4 Medio multifásico espacialmente periódico.....	53
4.1 Reacción cero vs Reacción instantánea.....	71
4.2 Reacción cero vs Reacción instantánea.....	72
4.3 Reacción instantánea vs experimentos.....	73
4.4 Reacción instantánea vs experimentos.....	74

4.5 Reacción instantánea vs experimentos.....	75
4.6 Prueba de consistencia.....	79
4.7 Perfil del soluto.....	81
4.8 Perfil del reactivo.....	81
4.9 Perfil del soluto.....	82
4.10 Perfil del reactivo.....	82
4.11 Solute en la fase continua.....	83
4.12 Perfil del soluto.....	84
4.13 Perfil del reactivo.....	84
4.14 Solute en la fase continua.....	85
4.15 Perfil del soluto.....	87
4.16 Perfil del acarreador.....	87
4.17 Perfil del soluto.....	88
4.18 Perfil del acarreador.....	88
4.19 Perfil del soluto.....	89
4.20 Perfil del acarreador.....	89
4.21 Solute en la fase continua.....	90
4.22 Perfil del soluto.....	92
4.23 Perfil del acarreador.....	92
4.24 Solute en la fase continua.....	93
4.25 Perfil del soluto.....	95
4.26 Perfil del reactivo.....	95
4.27 Perfil del acarreador.....	96
4.28 Solute en la fase continua.....	97
4.29 Perfil del soluto.....	99
4.30 Perfil del reactivo.....	99
4.31 Perfil del acarreador.....	100

4.32 Solute en la fase continua.....	101
4.33 Perfil del soluto.....	103
4.34 Perfil del reactivo.....	103
4.35 Solute en la fase continua.....	104
4.36 Perfil del soluto.....	105
4.37 Perfil del reactivo.....	105
4.38 Perfil del soluto.....	106
4.39 Perfil del reactivo.....	106
4.40 Solute en la fase continua.....	107

## LISTA DE SIMBOLOS

$A$	indica soluto.
$A_{\mu\gamma}$	area interfacial entre fases $\mu$ y $\gamma$ , $\text{cm}^2$ .
$A_{\mu\sigma}$	area interfacial entre fases $\mu$ y $\sigma$ , $\text{cm}^2$ .
$A_{\gamma\sigma}$	area interfacial entre fases $\gamma$ y $\sigma$ , $\text{cm}^2$ .
$a_V^{\gamma\mu}$	area interfacial $\gamma/\mu$ por unidad de volumen total, $\text{cm}^{-1}$ .
$\underline{\underline{A}}_i$	matriz definida por la ec. 4.2-12, pag. 77.
$\underline{\underline{A}}_i^k$	coeficiente matricial, Ecs. 4.2-4 y 4.2-5, pag. 76.
$B$	complejo-acarreador ó simplemente "acarreador".
$b_i$	número de biot modificado, $b_i = \frac{k_{\gamma} \cdot R \cdot a_V^{\mu\gamma}}{\epsilon_{\gamma} \cdot D_{fr}^A}$ , pag. 64.
$\underline{\underline{b}}_i$	matriz definida en la ec. 4.2-18, pag. 78.
$\underline{\underline{B}}_i^k$	matriz definida por la ec. 4.2-13, pag. 77.
$\underline{\underline{B}}_i^k$	coeficiente matricial, Ecs. 4.2-6 y 4.2.7, pag. 76.
$C_{A\sigma}$	concentración puntual de A en la fase $\sigma$ , $\text{gmol}/\text{cm}^3$ .
$C_{A\mu}$	concentración puntual de A en la fase $\mu$ , $\text{gmol}/\text{cm}^3$ .
$C_{A\gamma}$	concentración puntual de A en la fase $\gamma$ , $\text{gmol}/\text{cm}^3$ .
$C_{B\mu}$	concentración puntual de B en la fase $\mu$ , $\text{gmol}/\text{cm}^3$ .
$C_{R\sigma}$	concentración puntual de R en la fase $\sigma$ , $\text{gmol}/\text{cm}^3$ .
$C_{i\omega}$	concentración puntual de i en la fase $\omega$ , $\text{gmol}/\text{cm}^3$ .
$C_{A\omega}$	concentración puntual de A en la fase $\omega$ , $\text{gmol}/\text{cm}^3$ .
$C_{\omega}$	concentración en la fase $\omega$ , $\text{gmol}/\text{cm}^3$ .

$\langle C_{i\omega} \rangle$	concentración promedio de $i$ en fase $\omega$ , $\text{gmol/cm}^3$ .
$\langle C_{\omega} \rangle$	concentración promedio en fase $\omega$ , $\text{gmol/cm}^3$ .
$\langle C_{i\omega} \rangle^{\omega}$	concentración promedio intrínscico de $i$ en $\omega$ , $\text{gmol/cm}^3$ .
$\tilde{C}_{i\omega}$	desviación de la concentración espaciales locales de $C_{i\omega}$ , $\text{gmol/cm}^3$ .
$\{CA\}$	concentración promedio espacial ponderada por la constante de equilibrio, $\text{gmol/cm}^3$ .
$\hat{C}_{A\sigma}$	desviación de la concentración espaciales macroscópicas de A en $\sigma$ , $\text{gmol/cm}^3$ .
$\hat{C}_{A\mu}$	desviación de la concentración espaciales macroscópicas de A en $\mu$ , $\text{gmol/cm}^3$ .
$\langle \tilde{C}_{i\omega} \rangle^{\omega}$	concentración promedio intrínscico de $C_{i\omega}$ , $\text{gmol/cm}^3$
$\bar{C}_{A\gamma}$	concentración promedio de A en el tanque, $\text{gmol/cm}^3$
$(CA_{\gamma})_{\gamma\mu}$	concentración interfacial puntual de A en $A_{\gamma\mu}$ , $\text{gmol/cm}^3$ .
$CA_0$	concentración inicial de A en $\gamma$ , $\text{gmol/cm}^3$ .
$CB_0$	concentración inicial de B, $\text{gmol/cm}^3$
$CR_0$	concentración inicial de R, $\text{gmol/cm}^3$ .
$\underline{\underline{C}}_i =$	matriz definida por la ec. 4.2-14, pag. 77.
$\underline{\underline{t}}_i =$	coeficiente matricial, ec. 4.2-8, pag. 76.
$\mathcal{D}_{A\sigma}$	difusividad molecular de A en $\sigma$ , $\text{cm}^2/\text{s}$ .
$\mathcal{D}_{A\mu}$	difusividad molecular de A en $\mu$ , $\text{cm}^2/\text{s}$ .
$\mathcal{D}_{A\gamma}$	difusividad molecular de A en $\gamma$ , $\text{cm}^2/\text{s}$ .
$\mathcal{D}_{B\mu}$	difusividad molecular de B en $\mu$ , $\text{cm}^2/\text{s}$ .
$\mathcal{D}_{R\sigma}$	difusividad molecular de R en $\sigma$ , $\text{cm}^2/\text{s}$ .

$D_i$	difusividad molecular de $i$ , $\text{cm}^2/\text{s}$ .
$D_B$	difusividad molecular de $B$ , $\text{cm}^2/\text{s}$ .
$D_{AB}$	difusividad molecular compleja de $A$ y $B$ .
$\underline{\underline{D}}_{\text{eff}}^A$	tensor de difusividad efectiva de $A$ , $\text{cm}^2/\text{s}$ .
$\underline{\underline{D}}_{\text{eff}}^B$	tensor de difusividad efectiva de $B$ , $\text{cm}^2/\text{s}$ .
$\underline{\underline{D}}_{\text{eff}}^R$	tensor de difusividad efectiva de $R$ , $\text{cm}^2/\text{s}$ .
$D_{rr}^A$	componente radial de difusividad efectiva de $A$ , $\text{cm}^2/\text{s}$ .
$D_{rr}^B$	componente radial de difusividad efectiva de $B$ , $\text{cm}^2/\text{s}$ .
$D_{rr}^R$	componente radial de difusividad efectiva de $R$ , $\text{cm}^2/\text{s}$ .
$\underline{\underline{D}}_i^k$	coeficiente vectorial para Ec. 4.2-3.
$\underline{\underline{E}}$	coeficiente matricial para la ec. 4.1-23, pag. 65.
$e$	indicador en la ecuación 8 página 112.
$\underline{\underline{F}}$	coeficiente matricial para la ec. 4.1-20, pag. 65.
$\underline{\underline{I}}$	tensor unitario.
$F$	función para la ec. 3.1-18, pag. 34.
$f_1, \dots, f_4$	variables de cierre.
$g_i$	vector definido por la ec. 4.2-18, pag. 78.
$\underline{\underline{G}}$	coeficiente matricial para la ec. 4.1-20, pag. 65.
$h_i$	espaciamiento radial variable.



$\underline{H}$	matriz definida en la ec. 4.2-15, pag. 77.
$k_{\sigma}$	coeficiente específico de reacción en $\sigma$ .
$k_{\mu}$	coeficiente específico de reacción en $\mu$ .
$K_{\mu}$	coeficiente específico de equilibrio químico.
$K_{\mu\sigma}^{eq}$	equilibrio de distribución en $A_{\mu\sigma}$ .
$K_{\mu\gamma}^{eq}$	equilibrio de distribución en $A_{\mu\gamma}$ .
$K_{eff}$	constante efectiva de equilibrio químico.
$k_{eff}$	constante efectiva de reacción.
$k_{\gamma}$	coeficiente de transferencia de masa, cm/s.
$\underline{K}$	coeficiente matricial para la ec. 4.1-20, pag. 65.
$L$	tamaño característico de la gotas de membrana líquida, cm.
$l_{\omega}$	tamaño característico de cambios en la concentración puntual del soluto A en $\omega$ , cm.
$l_{\sigma}$	tamaño característico de cambio en la concentración puntual del soluto A en $\sigma$ , cm.
$l_{\mu}$	tamaño característico de cambios en la concentración puntual del soluto A en $\mu$ , cm.
$\underline{l}_i$	vectores unitarios que describen un medio poroso especialmente periódico.
$\underline{N}_{A\gamma}$	flux de A en la fase $\gamma$ , gmol/(s.cm <sup>2</sup> )
$M$	factor definido por ecs. 4.1-35 y 4.1-36, pag. 68.
$P$	producto de reacción.
$P_{\mu\sigma}$	permeabilidad en la interface $A_{\mu\sigma}$ , cm/seg.
$P_{\mu\gamma}$	permeabilidad en la interface $A_{\mu\gamma}$ , cm/seg.
$r_0$	radio característico de la muestra de dispersión $\mu/\sigma$ , volumen promediante, cm.

$\underline{r}$	vector de posición, cm.
R	reactivo limitante.
$\mathcal{R}$	radio de la membrana, cm.
$R_n$	residuo definido por la ec. 12; página 113.
$R_1$ y $R_2$	residuos dados por ecs. 14 y 15; págs. 113-114.
S	tiempo en el dominio de Laplace.
t	tiempo, seg.
$v$	volumen promediante, $\text{cm}^3$ .
$v_\sigma$	volumen de fase $\sigma$ dentro de $v$ , $\text{cm}^3$ .
$v_\mu$	volumen de fase $\mu$ dentro de $v$ , $\text{cm}^3$ .
$\underline{V}_\gamma$	velocidad masica promedio de la fase externa.
$V_M$	volumen total del taque, $\text{cm}^3$ .
$V_{\gamma M}$	volumen de fase $\gamma$ dentro de $V_M$ , $\text{cm}^3$ .
$\underline{V}$	coeficiente matricial para la ec. 4.1-23, pag. 66.
$\underline{W}_i$	matriz definida en la ec. 4.2-18, pag. 78.
$\underline{n}_{\mu\sigma}$	vector normal unitario para la interfase $\mu-\sigma$ .
$\underline{n}_{\mu\gamma}$	vector normal unitario para la interfase $\mu-\gamma$ .
$\underline{n}_{\mu\omega}$	vector normal unitario para la interfase $\mu-\omega$ .

#### LETRAS GRIEGAS

$\infty$	infinito.
$\rho_i$	número de biot, $\rho_i = \frac{k_\gamma \cdot \mathcal{R} \cdot K_{eq}^{\mu\gamma}}{D_{r,r}^A}$ , pag. 64.
$\sigma$	fase globular.
$\mu$	fase intermedia (membrana).
$\gamma$	fase continua (externa).
$\omega$	fase omega.

$\Delta\tau$	incremento en el tiempo adimensional.
$\sigma\sigma$	fracción volumétrica de la fase $\sigma$ .
$\sigma\mu$	fracción volumétrica de la fase $\mu$ .
$\sigma\gamma$	fracción volumétrica de la fase $\gamma$ .
$\rho_1^2 \dots \rho_n^2$	parametros adimensionales de reacción, pág. 64.
$\phi^2$	parametro adimensional de reacción, pág. 64.
$\lambda_n$	valores propios.
$\mu_A$	concentración adimensional de A en $\mu$ .
$\mu_B$	concentración adimensional de B en $\mu$ .
$\mu_R$	concentración adimensional de R en $\mu$ .
$\underline{\mu}$	vector de concentración adimensional en $\mu$ .
$\underline{\mu}_i^{k+1}$	vector de concentración adimensional en $\mu$ , en la posición "i" y en el tiempo "k+1".
$\gamma_A$	concentración adimensional de A en $\gamma$ .
$\bar{\gamma}$	conc. adim. de A en $\gamma$ , en el dominio de laplace.
$\gamma_A^{k+1}$	concentración adimensional de A en $\gamma$ en el tiempo $k + 1$ , ecs. 4.2-16 y 4.2-17, pag. 77.
$\tau$	tiempo adimensional.
$\xi$	longitud radial adimensional.
$\xi_i$	posición i en la longitud radial.

#### SIMBOLOS MATEMATICOS

$\nabla^2$	operador de laplace.
$\underline{\nabla}$	operador nabla.

## AGRADECIMIENTOS

Al Instituto Tecnológico de Celaya por  
formar parte de su historia.

Al CONACyT y a la DGIT por la ayuda económica  
otorgada durante la realización de la tesis.

A los compañeros (as) del posgrado con los cuales  
compartimos experiencias y pensamientos.

A mi hermano Jesus por sus consejos técnicos  
de diseño de programación.

Al Dr. J. Alberto Ochoa T. por haberme asignado  
el proyecto de tesis.

---

# CAPITULO I

## INTRODUCCION

La tecnología de membranas líquidas se ha establecido como un nuevo actor en el campo de separaciones líquidas y gaseosas, y reemplaza de manera frecuente ya sea en parte ó completamente a tecnologías de separación tradicionales [Schendel, 1984; Cooley y Dethloff, 1985; Stookey et al, 1986; Weber y Bowman, 1986; Newsfront, 1989; Spillman et al, 1989].

Comparaciones entre membranas líquidas y otros procesos han demostrado las ventajas técnicas, económicas y ambientales en una amplia gama de aplicaciones específicas debido a su más bajo costo y gran flexibilidad [Frankenfeld et al, 1981; Hayworth et al, 1983; Cooley y Dethloff, 1985; Weber y Bowman, 1986; Spillman et al, 1989].

Las separaciones basadas en membranas líquidas funcionan para casos en los que no es posible el uso de otras tecnologías; las membranas líquidas se basan en las propiedades físicas de solubilidad y difusión del soluto, a través de la membrana líquida para lograr separaciones altamente selectivas, de materiales que son ligeramente diferentes en las propiedades físicas en que se basan otros procesos de separación [Noble et al, 1986; Weber y Bowman, 1986].

Las más frecuentes aplicaciones de membranas líquidas han sido la extracción de iones metálicos, la

remoción de contaminantes de aguas residuales, el fraccionamiento de hidrocarburos, y otras aplicaciones en los campos de bioquímica y biomédica. Una lista de aplicaciones actuales son resumidas por Hatton y Wardius (1984), y por Noble et al, (1989).

Para describir el comportamiento de los procesos de separación en membranas líquidas, varios modelos matemáticos han sido propuestos; éstos son, esenciales para la interpretación y predicción de datos de laboratorio y en el diseño y escalamiento de esos sistemas. Varios modelos son resumidos por Marr y Kopp (1982), Chan y Lee (1984).

Los primeros estudios en estos procesos fueron llevados en condiciones de extracción por lotes y últimamente el interés se ha enfocado en operaciones continuas; sin embargo, estas últimas se han desarrollado generalmente a partir de las primeras [Teramoto et al, 1983; Chan y Lee, 1984; Hatton y Wardius, 1984; Wardius y Hatton, 1985]. Noble et al. (1989) menciona a otros investigadores que han realizado estudios en procesos continuos.

En este capítulo se describen los conceptos más usados en el campo de la tecnología de membranas líquidas. En el capítulo II se presenta una revisión bibliográfica relacionada con este campo, y se resumen los modelos más usados a la fecha. En el capítulo III se define el problema y se desarrolla el nuevo modelo. El IV presenta la solución del modelo , y el V presenta las conclusiones y recomendaciones de este trabajo.

## 1.1 ORIGEN

La historia de las membranas comenzó hace más de 200 años. Uno de los primeros registros de los que se tiene información es el famoso experimento de la vejiga de cerdo y el vino Abbe Nollet en 1778. Con relación a las membranas artificiales una de las primeras a sido atribuido a Fick quien descubrió la membrana de colodio alrededor de 1885 [Shendel, 1984; Meares, 1986].

La idea de membranas de emulsión líquidas han existido por cerca de 100 años, pero fué Li en 1968 quien aplicó por primera vez esta tecnología como una técnica de separación. Desde entonces, membranas líquidas han sido aplicadas a una variedad de separaciones tanto líquidas como gaseosas; Hoy en día la tecnología de membranas líquidas es considerada como una operación unitaria importante.

## 1.2 SISTEMA DE EMULSION DOBLE

### 1.2.1 Formación

Para la preparación de una emulsión doble se forma inicialmente una dispersión con dos fases mutuamente inmícibles, donde al menos una de estas fases (membrana) es líquida; después esta dispersión se coloca dentro de una tercera fase (continua), y por agitación se forma una nueva dispersión cuya configuración final, consiste de una fase continua con gotas de membrana líquida que a su vez contiene pequeños glóbulos dispersos. Una configuración de este

sistema esta ilustrado en la figura 1.1.

En la fase formada por los glóbulos se pretende concentrar el soluto, y la fase continua ó externa es la que contiene inicialmente la especie química (soluto) a separar. La fase de membrana líquida es la que separa a la fase interna (receptora) de la externa (continua).

En general las gotitas de fase interna son pequeñas, tienen diámetros de 1 a 10  $\mu\text{m}$ , mientras que las gotitas de emulsión son usualmente de un diámetro de entre 0.1 a 2 mm.

### 1.2.2 Principio de separación

El principio de separación se basa en el transporte de soluto desde la fase continua a la fase formada por los glóbulos pequeños. Esto es, la separación se lleva a cabo debido a la diferencia de solubilidad y difusividad molecular en la membrana líquida que hay entre el soluto de interés y los otros compuestos presentes en la fase continua.

### 1.2.3 Estructura geométrica

La geometría real de una emulsión doble es variable en forma y cambia con el tiempo. Sin embargo, una geometría esférica es una buena representación de una emulsión doble tal como en la figura 1.1. La mayoría de los modelos que tratan de representar a un modelo de emulsión doble suponen esta forma. Sin embargo, la teoría desarrollada en el capítulo tres es independiente de la



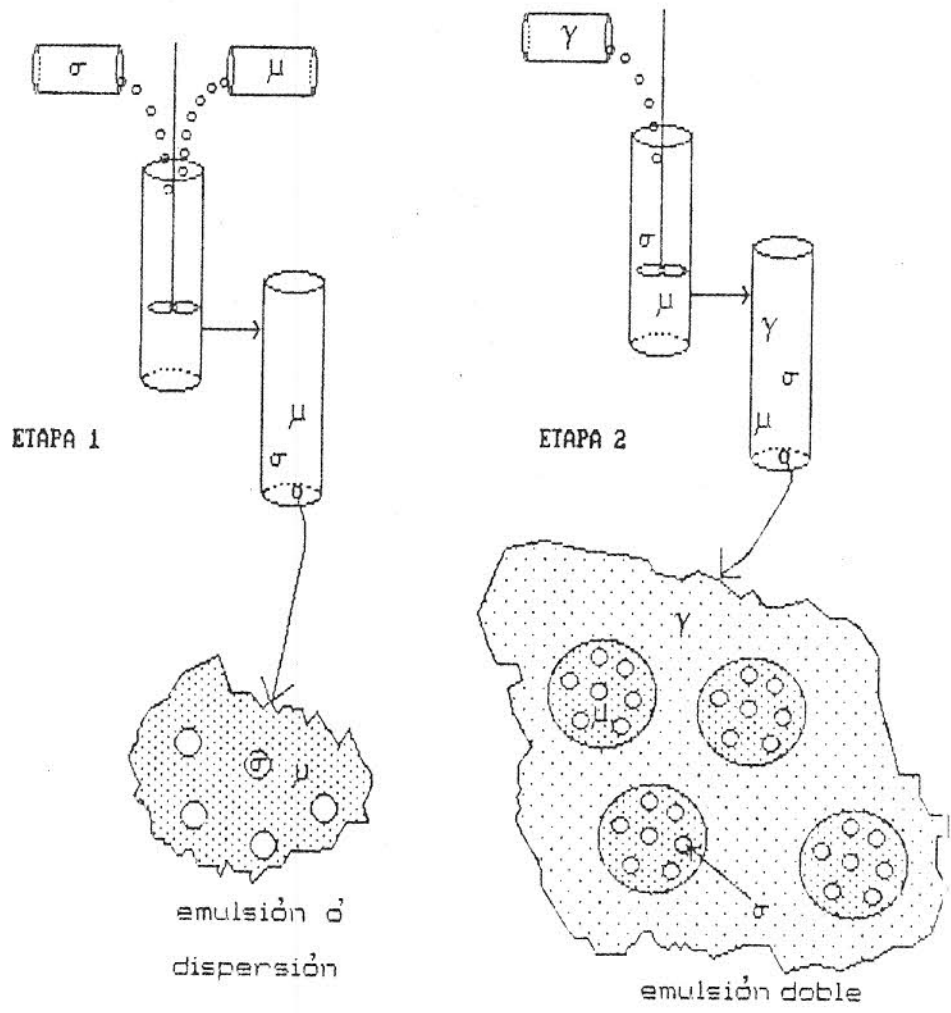


Figura 1.1 Formación de una emulsión doble

geometría de la emulsión. Para propósito de comparación en la solución del modelo se considera la misma geometría que en los modelos anteriores.

#### 1.2.4 Inestabilidad

Para controlar la estabilidad de una membrana líquida (emulsión doble) normalmente se le adicionan agentes emulsificantes durante su preparación. Estos agentes hacen posible a la emulsión doble. Sin embargo, el sistema resultante es termodinámicamente inestable y está sujeto a cambios en el a tiempo, Caballo y David (1990).

Dos tipos de inestabilidad son comunmente asociados con una emulsión :

- 1) Floculación, que es una agregación reversible de las gotitas de fase dispersa que eventualmente se separan en un campo gravitacional, manteniendo su estado.
- 2) Coalescencia, que es una fusión irreversible de gotitas que reducen el área interfacial y, por lo tanto, la energía libre interfacial del sistema.

#### 1.2.5 Demulsificación

Una vez que la separación del soluto de la fase continua ha terminado, el siguiente paso es recuperar el soluto, la fase de la membrana y el reactivo interno reaccionado contenidos en la gota de emulsión. Para realizar esto, es necesario romper la emulsión.

Los métodos más comunes de ruptura de emulsión son químicos, centrifugos, calentamiento y descomposición

electrostática.

Recientemente el método electrostático ha sido estudiado y usado cada vez mas frecuentemente [Yulin et al, 1987; Zhaolin et al, 1987; Yan y Wang, 1987; y Yamaguchi et al, 1987].

### 1.3 MECANISMOS DE TRANSPORTE AUMENTADO

La extracción con reacción a través de membranas líquidas es la manera más práctica de aumentar la permeabilidad de especies químicas en las membranas dando mejores separaciones. De acuerdo a la reacción que se lleve a cabo y al lugar en la emulsión en la que ocurra, Noble (1989) define, en los siguientes dos puntos, dos mecanismos básicos para aumentar la transferencia de masa : Transporte acoplado y transporte facilitado.

#### 1.3.2. Transporte acoplado

En este mecanismo la reacción ocurre entre el soluto y un acarreador, ión cambiante é insoluble en la fase orgánica, y tiene lugar en las interfases líquido - líquido entre la membrana con la fase externa é interna como se muestra en la figura 1.2. Aquí se observa como el transporte del soluto está vinculado (acoplado) a el transporte del ión cambiante.

#### 1.3.2 Transporte facilitado

En este mecanismo la reacción reversible entre el soluto y el acarreador tiene lugar en la fase de la membrana

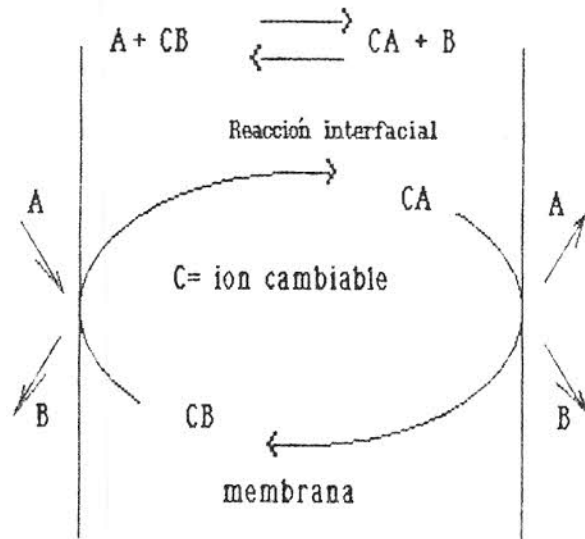


Figura 1.2 Transporte acoplado

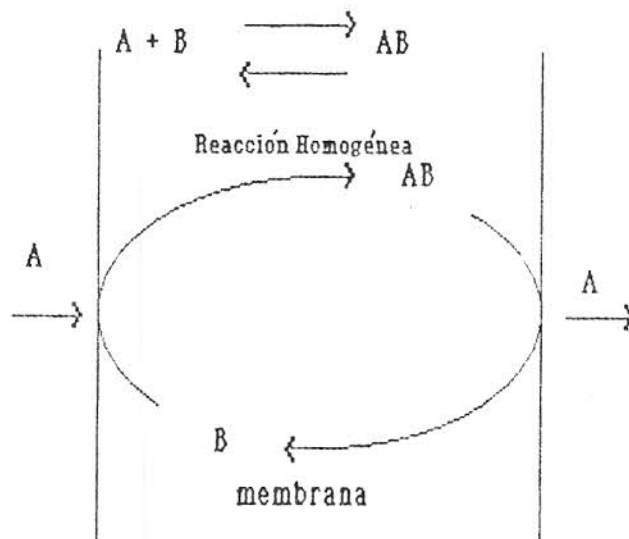


Figura 1.3 Transporte facilitado

Fuente : Noble et al. 1969.

líquida, figura 1.3. El acarreador no es un ión cambiante, por lo que no está acoplado, a otros compuestos diferentes del soluto. El modelo que se desarrolla en el capítulo tres toma en cuenta éste mecanismo.

Otro mecanismo usado para aumentar el transporte son mediante potenciales eléctricos. Así por ejemplo Meldon et al. (1978) usó esta técnica para aumentar la separación de dióxido de carbono de soluciones alcalinas.

#### 1.4 SISTEMA DE EMULSION DOBLE CON TRANSPORTE FACILITADO

La efectividad de los procesos de membrana líquida puede ser aumentada, mediante el uso de mecanismos de transporte facilitado tanto en la membrana, para maximizar el flujo a través de la fase de la membrana, como en la fase de recepción para maximizar el gradiente de la concentración de la especie a difundirse. Matulevicius and Li (1975), y Li (1978, 1981) han identificado dos métodos de facilitación llamados transporte facilitado tipo I y tipo II, los cuales son definidos en los siguientes dos puntos.

##### 1.4.1 Transporte facilitado tipo I

Se llama cuando la fase receptora contiene un reactivo apropiado, tal que en ella ocurra una reacción irreversible entre el reactante y el soluto permeable, dando un producto impermeable hacia la membrana, tratando de mantener la concentración del permeato cercana a cero en esta fase interna, maximizando el gradiente de la

concentración del soluto. Este método de facilitación también se conoce como permeación simple con extracción reactiva.

#### 1.4.2 Transporte facilitado tipo II

O simplemente transporte facilitado, se llama cuando a la membrana líquida (fase  $\mu$ ) se le adiciona un acarreador apropiado. En este tipo la especie reactante incorporada (acarreador) acarrea a las especies que se difunden a través de la membrana hacia la fase receptora. El modelo desarrollado en el capítulo tres incluye los tipos de facilitación I y II.

### 1.5 OTRAS CONFIGURACIONES DE MEMBRANAS ARTIFICIALES

Además de los sistemas de emulsión doble existen otras configuraciones de membranas líquidas; Noble et al. (1989) resume y describe las que pueden considerarse para aplicaciones prácticas, y analiza las ventajas y desventajas relativas entre ellas. Las más prácticas son :

- 1.- Membranas líquidas de tipo emulsión doble ó membranas líquidas con tensoactivo.
- 2.- Membranas líquidas inmovilizadas.
- 3.- Membranas de intercambio iónico - soportadas.
- 4.- Membranas con acarreador de sitio fijo.

De la comparación entre ellas la más importante son las emulsiones dobles, debido a que presentan grandes relaciones de area superficial a volumen del orden de 1000 a

3000  $m^2/m^3$  que es cientos ó miles de veces mayor a las relaciones obtenidas con las otras configuraciones, Noble et al. (1989).

## CAPITULO II

### REVISION BIBLIOGRAFICA

#### 2.1 ANTECEDENTES

La modelación de la transferencia de masa en las membranas líquidas tomó importancia cuando Li en 1968 las aplicó como una técnica de separación. Este interés se reflejó por el desarrollo de diferentes modelos teóricos para representar a la gota de emulsión. Sin embargo, ésta modelación de la permeación con facilitación en los procesos de emulsión doble ha sido y continúa siendo un problema difícil a todo investigador interesado en este problema. Los modelos desarrollados se diferencian básicamente en la forma de representar a la gota de emulsión, y son similares en el sentido de que la mayoría de ellos se han desarrollado para sistemas de extracción para un tanque perfectamente agitado, debido que es, a partir de estos modelos para tanques donde están basados los pocos estudios para procesos de extracción de contacto continuo ó por etapas. Por ésta razón el modelo que se desarrolla en el próximo capítulo se limita para un sistema de extracción para un tanque perfectamente agitado.

En la representación de la gota de emulsión de fases  $\mu$  y  $\sigma$  todos los modelos hacen uso de una ecuación para describir a la concentración promedio del soluto en la gota; pero ninguno de ellos menciona como ésta concentración promedio, está relacionada con las concentraciones puntuales del soluto en cada una de las fases  $\mu$  y  $\sigma$ ; además no está



bien definida la relación que existe entre los parámetros efectivos de transporte y reacción con los parámetros individuales con cada una de las fases.

A la fecha pocos modelos pueden resumir todos los estudios teóricos realizados. Esto fue hecho por primera vez por Marr y Copp, (1982), y después por Chan y Lee, (1984).

En las secciones 2.2 a 2.7 se describen detalladamente los principales modelos desarrollados para representar a la gota de emulsión, con objeto de ser comparados con el modelo que se propone en la sección 2.8 y que se desarrolla en el próximo capítulo. En el modelo propuesto (sección 2.8) la concentración promedio, los parámetros efectivos de transporte y reacción están bien definidos.

Los modelos descritos en la sección 2.2 a 2.7 se desarrollarán bajo las siguientes suposiciones :

- 1.- Solamente el soluto A se transfiere entre las tres distintas fases.
- 2.- Las gotas y los glóbulos no se deforman, rompen ó coalescen.
- 3.- Las gotas de membrana líquida son de tamaño y distribución uniforme.
- 4.- Proceso isotérmico.
- 5.- Parámetros de transporte y reacción constantes.
- 6.- La concentración del reactivo dentro de los glóbulos existe en exceso, y es tan grande con respecto al soluto que puede considerarse constante. Sin embargo, existen

algunos estudios que consideran la variación de tal concentración.

7.- El soluto reacciona de manera irreversible dentro de los glóbulos siguiendo una cinética de primer orden.

8.- El proceso de transporte es considerado generalmente en estado pseudo-estable. Sin embargo, algunos modelos si han considerado el estado transiente.

Algunos trabajos específicos é importantes sobre separaciones basados en emulsiones tanto teóricos como experimentales por diferentes investigadores son resumidos a continuación :

Los primeros estudios matemáticos realizados estaban dirigidos a determinar el flux y el factor de facilitación, a través, de la membrana en estado estable cuando solo facilitación del tipo II ocurría. Al respecto, una extensa investigación tanto experimental como teórica para diversos solutos y sistemas de emulsión, ha sido llevado por diferentes investigadores como :

Ward III (1970), realizó una investigación detallada matemática y experimental del transporte de oxido nítrico a través de una solución de cloro y fierro; Kenema et al. (1983), analizó el rango completo de transferencia de masa, controlado por difusión a controlado por reacción . También demostró que existe un máximo de transporte facilitado; Noble et al. (1986) , analizó el efecto de la resistencia externa sobre el transporte facilitado y derivó una expresión analítica, para el factor de facilitación tomando

en cuenta este efecto; Way et al. (1987), midió el transporte facilitado (TF) del  $\text{CO}_2$  y  $\text{CH}_4$  a través de membranas iónicas cambiables; realizó el primer estudio de TF en películas de ionómeros de ácidos perfluorosulfónicos; deriva un modelo de equilibrio de reacción para comparar con los datos experimentales del factor de facilitación; Aysen et al. (1989), demostró el óptimo de difusión facilitado al igual que Kenema et al. (1983), pero en membranas con acarreador de sitio múltiples; Cussler et al., (1989), estudió la difusión facilitada en membranas líquidas con acarreadores encadenados. Estudió las condiciones bajo las cuales ésta ocurre, hizo una comparación y muestra las diferencias con los acarreadores móviles convencionales; Basaran et al. (1989), estudió el efecto de diferentes acarreadores y difusividades complejas,  $D_B$  y  $D_{AB}$ , sobre sistemas en funcionamiento. Además llevó a cabo una optimización de TF para determinar el factor de facilitación y su correspondiente constante de equilibrio óptima. Extiende los resultados de Kenema et al. a la situación en el cual  $D_B \neq D_{AB}$ ; Noble (1990), describe el TF de moléculas neutras como  $\text{O}_2$  a través de membrana con acarreador de sitio fijo.

El comportamiento dinámico ha sido, también, objeto de una detallada investigación teórico-experimental por numerosos investigadores que han contribuido al desarrollo de esta nueva y ya considerada operación unitaria. Kondo et al. (1979), llevó la extracción de cobre con facilitación

tipo II en estado transiente, sobre las bases de un modelo simple de transporte facilitado. Al igual que otros investigadores él concluyó que los pasos de velocidad controlante, son la formación del complejo y el proceso de difusión en la fase continua, cerca de la interfase con la membrana; Teramoto et al. (1981), realizó la extracción de amina con facilitación tipo I. Presenta un modelo que toma en cuenta la difusión en las gotas de emulsión, así como la transferencia de masa externa alrededor de estas. Discute la teoría propuesta sobre la base de una separación experimental realizada en proceso por lotes; Marr et al. (1982), hicieron un resumen de varios modelos y fenómenos relacionados con las membranas líquidas. Presentaron un modelo en el cual las gotitas esféricas sirven como centros de reacción; Ho et al. (1982), propone un modelo controlado por difusión con facilitación tipo I. Considera que la reacción es instantánea en las gotitas encapsuladas, tal que la concentración del soluto en ésta fase es cero. Introduce el concepto de frente de reacción avanzado; Hayworth et al., (1983), realizó la extracción de uranio desde un proceso húmedo de ácido fosfórico. Propone un modelo útil para propósitos de diseño. En él considera el coeficiente de rompimiento de la membrana; Janakiraman (1985), desarrolla el modelo de reacción de zona avanzada (secc. 2.8), caso de reacción finita. Considera en el facilitación tipo I, pero señala que se puede extender fácilmente para el caso II; Stroeve et al. (1984), considera el efecto de la resistencia

externa en un modelo basado en el frente de reacción. La extracción fue hecha en un reactor batch; Bunge et al. (1984, 1987), presentan un modelo de difusión con facilitación tipo I en los cuales la reacción es reversible, lo cual hace innecesario el frente de reacción, ya que el soluto en la fase de recibimiento nunca es cero; Vant-Hull et al. (1991), hace un análisis de momentos para analizar la respuesta transiente de la permeación de membranas con reacción química inmovilizada. Tiene la ventaja de que el análisis puede hacerse desde el dominio de Laplace, tal que la inversión no es necesaria. Suministra un método relativamente simple de calcular parámetros cinéticos. Diferente a otros métodos él no requiere casos idealizados como reacción finita para que sea válido.

## 2.2 MODELO DE PELICULA PLANA

Este modelo ignora la geometría esférica de la emulsión doble, tanto en los glóbulos como en las gotas de la membrana. Es decir ignora la emulsión como un sistema multifásico. Considera que la totalidad de las fases  $\mu$  y  $\sigma$  dentro de cada una de las gotas de la membrana líquida se representa como dos películas planas adyacentes (fig. 2.1); Y que el proceso de transferencia de masa, consiste de la difusión del soluto a través de una membrana estática de espesor " $s$ ". Ignora la reacción como homogénea en la fase globular, supone que ésta ocurre en la interfase  $\mu/\sigma$  pero está representada por una película plana. Las

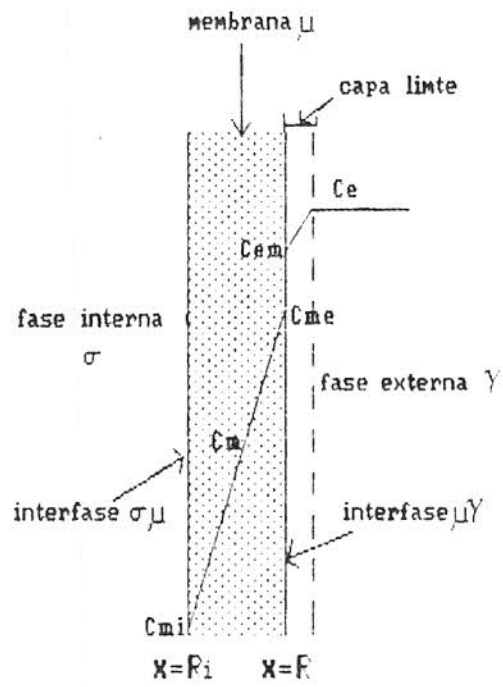


Figura 2.1 Modelo de película plana

concentraciones de la fase interna y de la membrana se relacionan con la concentración de la fase externa, usando un proceso de suma de resistencias en serie, que incluye la resistencia de la capa límite en la fase externa. No existe una definición de concentración promedio para la gota de emulsión, así como tampoco de los parámetros efectivos de transporte y de reacción. No se conocen las restricciones que deben cumplirse para que éste modelo sea válido. La estimación del espesor de la membrana líquida es el problema más difícil en el uso de este modelo. En este modelo  $C_e$  es la concentración del soluto en la fase externa,  $C_m$  es la concentración en la membrana,  $C_{me}$  es la concentración en la interfase entre la membrana y la externa,  $C_{mi}$  es la concentración en la interfase entre la membrana y la interna,  $R - R_i = \delta$  es el espesor de la membrana.

### 2.3 MODELO DE PELICULA ESFERICA

La única variante de este modelo, con respecto al anterior es el considerar que la película de membrana líquida es esférica (fig.2.2). Es decir, la totalidad de la fase glóbular forma una gran gota rodeada por una capa de membrana líquida. Todas las demás consideraciones, limitantes y problemas del modelo anterior se conservan. En la figura de éste modelo  $C_e$ ,  $C_m$ , están definidos como en el anterior modelo y  $R - R_i$  es el espesor esférico de la membrana.

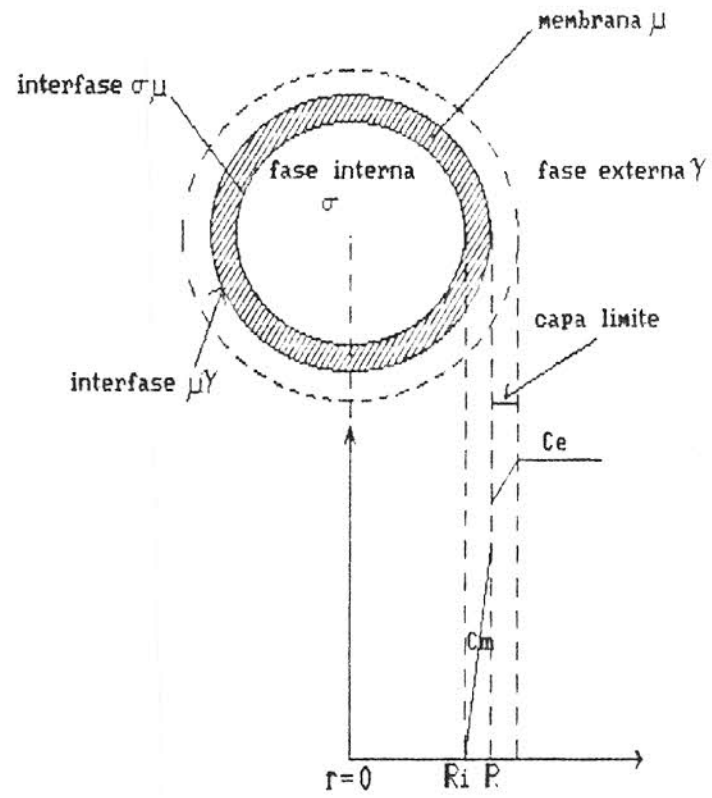


Figura 2.2 Modelo de película esférica



## 2.4 MODELO DE PELICULA ESFERICA CON FRENTE DE REACCION MOVIL

Existe solo una diferencia con respecto al modelo anterior. Se considera que la posición en el cual ocurre la reacción heterógena es función del tiempo. La posición inicial del frente de reacción es la interfase  $\mu/\tau$ ; y a medida que el reactivo limitante va siendo consumido, la posición de este frente se mueve hacia el centro de la gota de la membrana. Se debe notar que no es la interfase  $\mu/\sigma$  la que se desplaza hacia el centro sino la posición del frente de reacción (fig.2.3). Aquí se puede observar que para instantes después del inicio se forman dos regiones en la membrana: En la región exterior a la posición de reacción el reactivo limitante ha sido consumido completamente, mientras que en la región interna a la posición del frente solo existe reactivo. En la figura 2.3  $r_c$  es la posición en la cual ocurre el frente de reacción,  $C_j$  es la concentración en la fase interna, y  $C_e$ ,  $C_m$ ,  $R-R_i$  están definidos como en los anteriores.

## 2.5 MODELO MULTIFASICO ESFERICO CON FRENTE DE REACCION MOVIL

Este modelo considera a la emulsión como un sistema multifásico y la geometría esférica (fig.2.4). Se supone que no existe circulación dentro de la emulsión y que existe equilibrio local másico entre la fase interna y la fase de la membrana. Esto es, se introduce el concepto del modelo de una ecuación para predecir el transporte en la membrana líquida. Implícitamente se introduce por primera vez

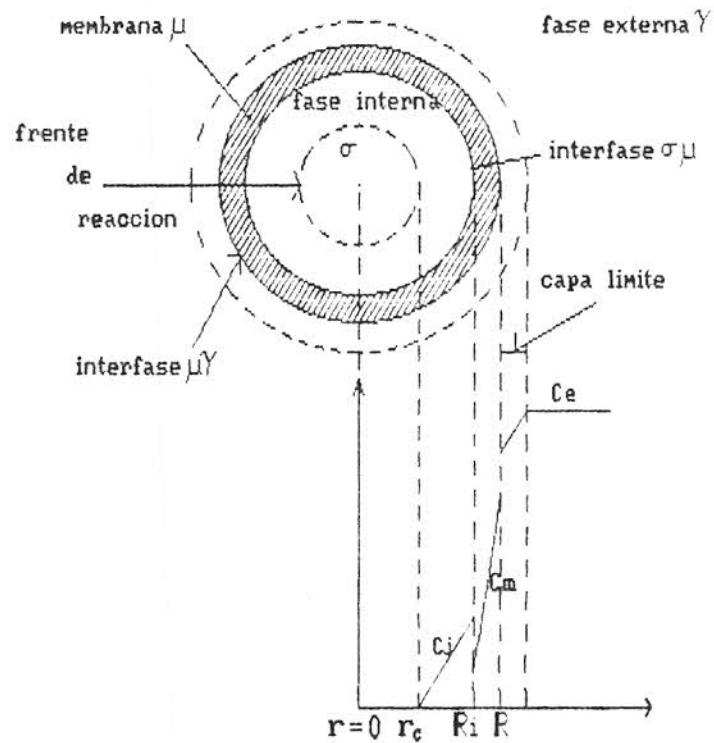


Figura 2.3 Modelo de película esférica con frente de reacción móvil

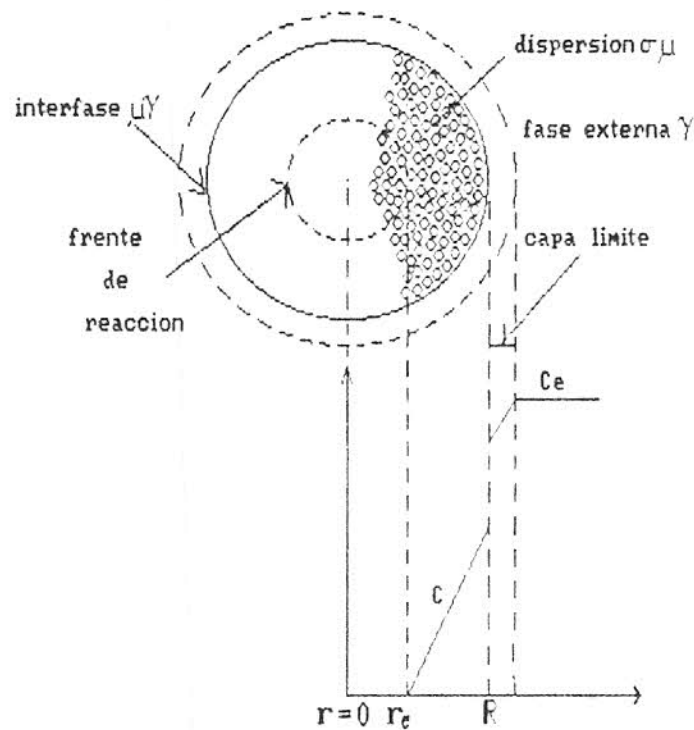


Figura 2.4 Modelo multifásico esférico con frente de reacción móvil.

coeficientes efectivos de transporte. Sin embargo, no existe una definición de la concentración promedio debido a que no se menciona como se relaciona con las concentraciones puntuales. Tampoco, se menciona como los parámetros individuales de cada fase están relacionados al coeficiente efectivo de reacción en el frente móvil. Se elimina el problema de la estimación del espesor de la película. No se conocen las restricciones bajo las cuales este modelo debe ser válido. En la figura 2.4  $R$  es el radio de la gota de emulsión,  $C$  es la concentración en el interior de la gota, y  $C_e$ ,  $r_c$  están definidos como en el anterior.

## 2.6 MODELO MULTIFASICO ESFERICO CON FRENTE DE REACCION MOVIL Y CON PELICULA ESFERICA.

Este modelo es basicamente el anterior con la adición de una resistencia entre la membrana y la fase externa. Esta resistencia es debido a una película de fase orgánica, esto es, fase de membrana pero sin contener fase globular (fig.2.5). En la figura 2.5  $C_e$ ,  $C_m$ ,  $C_j$ ,  $r_c$ , y  $R-r_i$  están definidos como en las anteriores.

## 2.7 MODELO DE ZONA DE REACCION AVANZADO

Este modelo considera a la reacción que se lleva a cabo es finita (bajos valores de la constante de velocidad de reacción, menos de  $100 \text{ cm}^3 / (\text{gr-mol. seg})$ ). Por que no hay un completo consumo del reactivo limitante en la fase de reacción, y por lo que es necesario considerar los pasos de

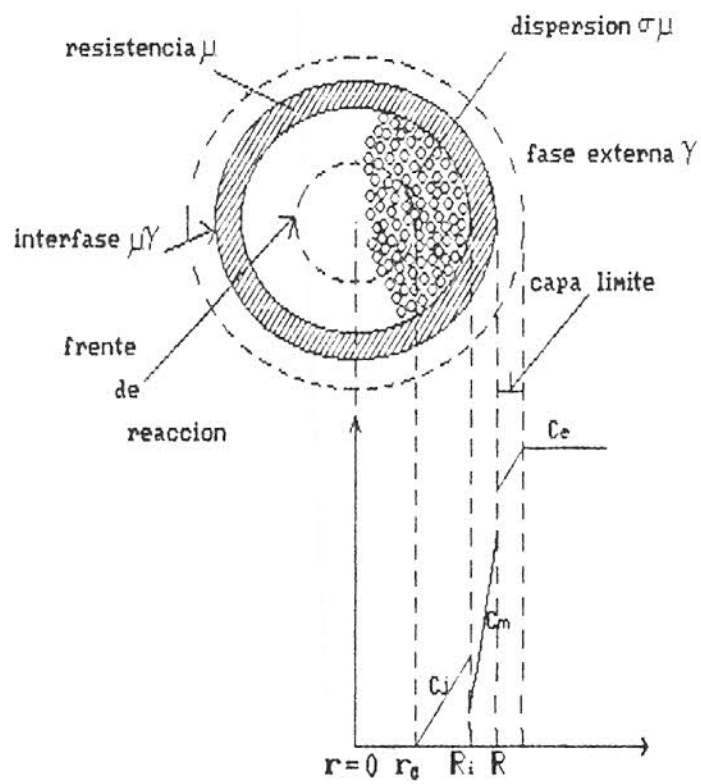


Figura 2.5 Modelo multifásico esférico con frente de reacción móvil y con película esférica.

difusión en la membrana y reacción en la fase interna como ocurriendo en paralelo. Esta aproximación es opuesta a los modelos basados en el frente de reacción para reacciones instantáneas donde los dos pasos son considerados que ocurren en serie. Al comparar los modelos de reacción de frente móvil y de zona de reacción avanzado se puede concluir que: El modelo de reacción de frente móvil es válido para procesos controlados por difusión (reacción instantánea); Y el segundo es válido para procesos controlados cinéticamente (reacción finita) y si la difusión es muy grande y en consecuencia factores cinéticos deben ser considerados. Un esquema de éste modelo esta representado en la figura 2.6. Aquí  $r$  representa a la zona de reacción con límites  $b_1$  y  $b_2$ ,  $C_A$  y  $C_R$  son la conc. del soluto y reactivo en la gota.

## 2.8 MODELO PROPUESTO

El modelo que se desarrolla en el capítulo IV modela a la gota de emulsión, como un sistema multifásico de geometría no definida, de reacción homogénea. Esto permite que la reacción pueda ocurrir simultáneamente en todo el dominio de la gota. Una ventaja importante es que el modelo describe el rango completo de transferencia de masa : desde controlada por reacción a controlada por difusión. A diferencia de los modelos anteriores, aquí se define completamente la concentración promedio en la gota de emulsión, así como se identifican las relaciones de los

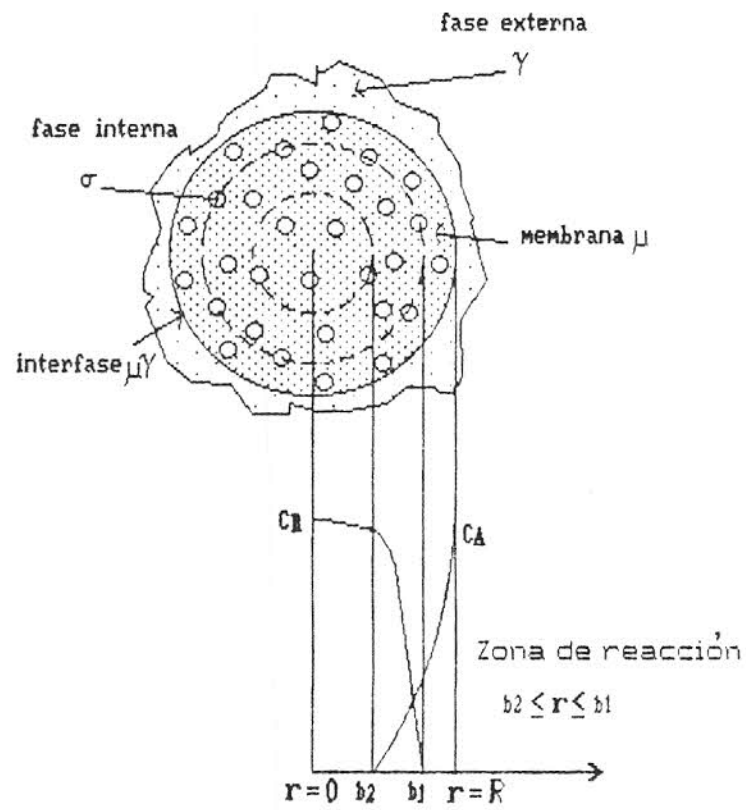


Figura 2.6 Modelo de zona de reacción avanzado

parámetros efectivos de transporte y reacción con los parámetros individuales de cada fase. Además, se conocen las restricciones que deben cumplirse para que éste modelo sea válido. Un esquema de éste modelo se muestra en la figura 2.7 para geometría esférica de fases  $\mu$  y  $\sigma$ .

En este modelo prevalecen las suposiciones de uno a cinco (pags. 11 y 12), pero la seis, siete, y ocho se modifican respectivamente a:

- 6.- La concentración del posible reactivo limitante se considera.
- 7.- El soluto reacciona de manera irreversible siguiendo una cinética no lineal.
- 8.- El proceso de transporte es en estado transiente.

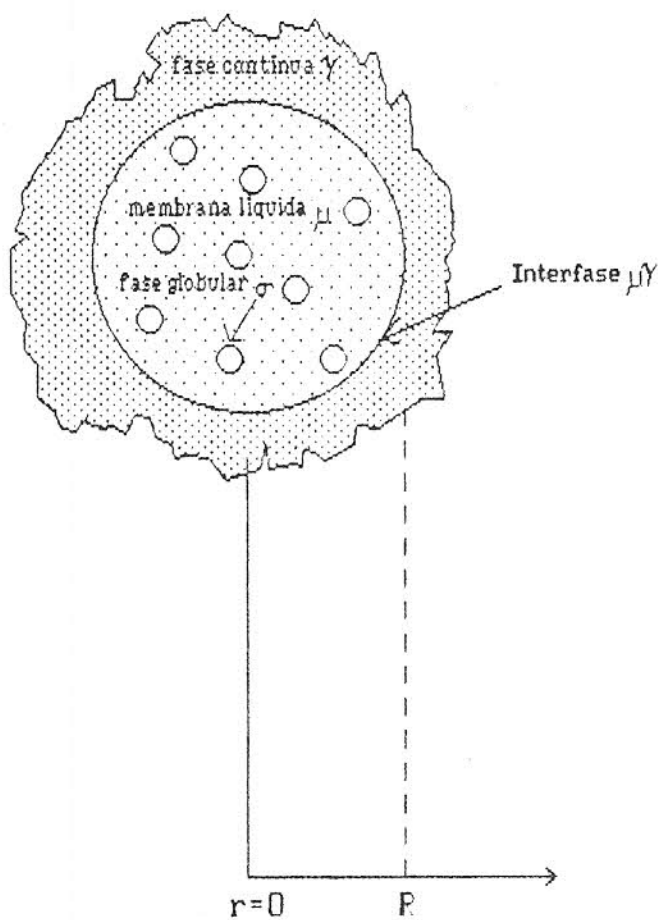


Figura 2.7 Modelo multifásico esférico de reacción

homogénea.



## CAPITULO III

### MODELO PROPUESTO

#### 3.1 DEFINICION DEL PROBLEMA

##### 3.1.1 Consideraciones

El problema consiste en predecir la transferencia de masa en una emulsión doble, el cual es un sistema de tres fases. Como se mencionó en el resumen, el sistema considera el reactivo que se consume de manera irreversible en la fase interna, y el complejo-acarreador en la fase de la membrana donde reacciona reversiblemente con el soluto de interés.

Con objeto de definir el problema desde las ecuaciones de transporte puntuales, se designa a la fase globular (interna) como la fase  $\sigma$ , la fase que forma la membrana como la fase  $\mu$ , y la fase externa como la fase  $\gamma$ ; El soluto de interés se identifica con la letra A, el complejo-acarreador el cual esta restringido a la fase  $\mu$  con la letra B, y el reactivo el cual está limitado a la fase  $\sigma$  se denomina como R.

La reacción que se lleva en la fase  $\sigma$  es



Donde P y R estan restringidos a la fase  $\sigma$ .

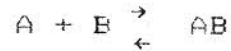
Si el acarreador esta en exceso la reacción que se lleva en la fase  $\mu$  es



Donde B sería el complejo-acarreador ( en el texto se

identifica simplemente como acarreador ).

Si se considera la concentración del acarreador la reacción que se lleva en la fase  $\mu$  es



Donde B sería el acarreador y AB el complejo-acarreador.

El modelo que se desarrolla en este capítulo considera el caso en el cual, la concentración del acarreador está en exceso.

Parte del sistema completo se representa de manera esquemática en la figura 3.1.

### 3.1.2 Mecanismos de transporte considerados

La transferencia de masa de A desde la fase continua a la fase receptora ó glóbular para el problema que se considera en la figura 3.1 puede resumirse en los siguientes pasos :

- 1.- Difusión y convección de A de la fase continua a la interfase  $\gamma\mu$  formada con la membrana líquida.
- 2.- Transferencia de masa interfacial de A en  $\gamma\mu$ .
- 3.- Procesos simultáneos de formación de complejo AB en la interfase  $\gamma\mu$ , difusión de éste a través de la fase  $\mu$ , y liberación de A en la interfase  $\mu\sigma$ .
- 4.- Transferencia de masa interfacial de A en la interfase  $\mu\sigma$ .
- 5.- Procesos simultáneos de difusión y reacción de A con R en fase  $\sigma$ .

Todos estos mecanismos de transferencia de masa, son incluidos en la formulación del problema en las ecuaciones

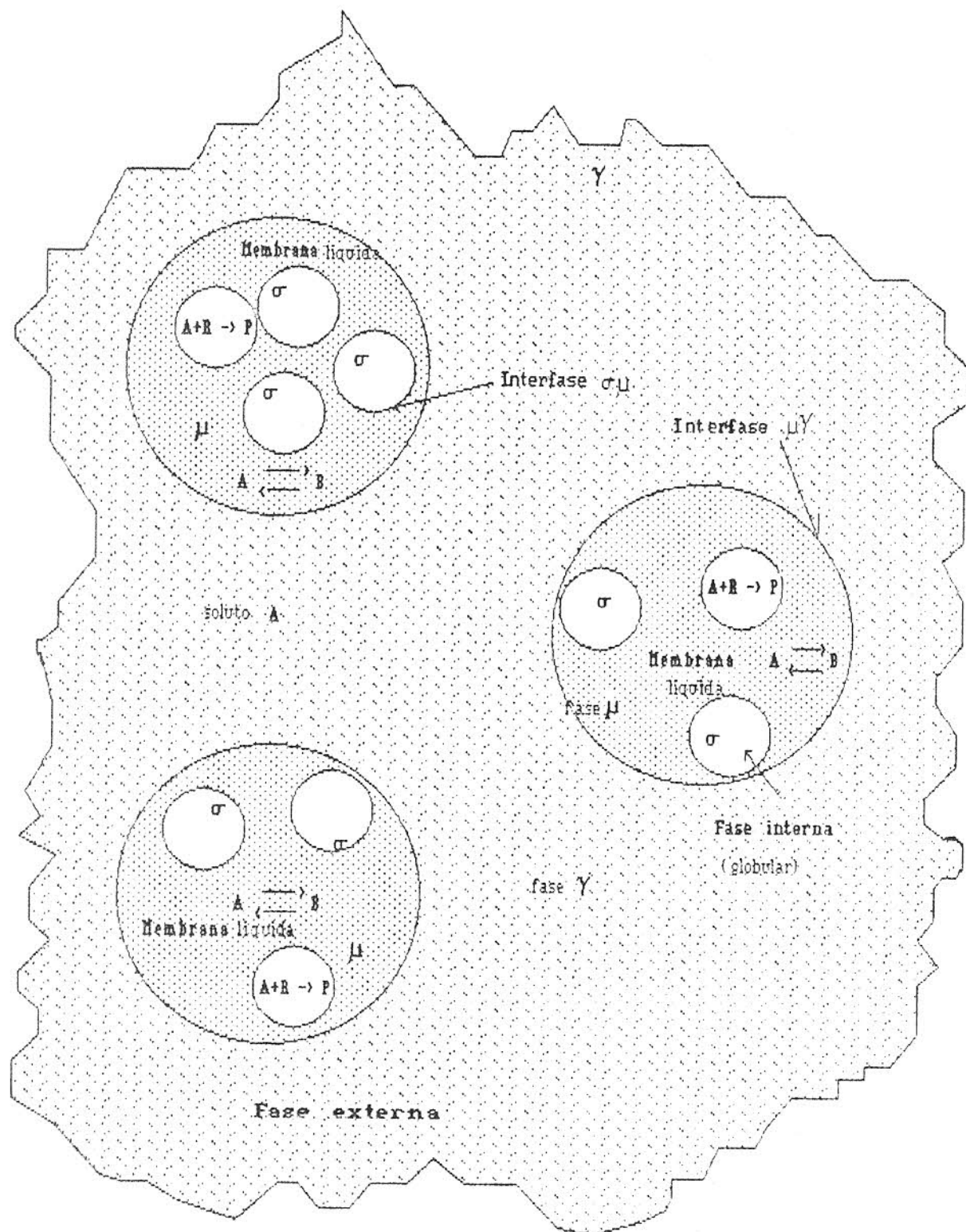


Figura 3.1 Parte de la emulsión doble que muestra las reacciones en el sistema.

de transporte puntuales.

### 3.1.3 El problema en terminos de las ecuaciones puntuales

Para el caso en que la fracción mol del soluto A y el acarreador B son lo suficientemente pequeñas, y considerando que la transferencia de A va de la fase  $\gamma$  hacia la fase  $\mu$ , y luego a la fase  $\sigma$ , las ecuaciones que describen este problema a nivel puntual fueron tomadas de las ecuaciones generales de transporte de masa del libro *Transport Phenomena* de Bird-Stewart-Lightfoot, y son dadas a continuación :

En los glóbulos ( fase  $\sigma$  ):

Para el soluto A

$$\frac{\partial C_{A\sigma}}{\partial t} = \nabla \cdot (D_{A\sigma} \nabla C_{A\sigma}) - k_{\sigma} C_{A\sigma} C_{R\sigma} \quad (3.1-1)$$

Para el reactivo limitante R

$$\frac{\partial C_{R\sigma}}{\partial t} = \nabla \cdot (D_{R\sigma} \nabla C_{R\sigma}) - k_{\sigma} C_{A\sigma} C_{R\sigma} \quad (3.1-2)$$

En la membrana líquida ( fase  $\mu$  ) :

Para el soluto A

$$\frac{\partial C_{A\mu}}{\partial t} = \nabla \cdot (D_{A\mu} \nabla C_{A\mu}) - k_{\mu} (C_{A\mu} - \frac{1}{K_{\mu}} C_{B\mu}) \quad (3.1-3)$$

Para el complejo B

$$\frac{\partial C_{B\mu}}{\partial t} = \nabla \cdot (D_{B\mu} \nabla C_{B\mu}) + k_{\mu} (C_{A\mu} - \frac{1}{K_{\mu}} C_{B\mu}) \quad (3.1-4)$$

En la fase externa ( fase  $\gamma$  ) :

Para el soluto A

$$\frac{\partial C_{A\gamma}}{\partial t} + \nabla \cdot (D_{A\gamma} \underline{V}_\gamma) = \nabla \cdot (D_{A\gamma} \nabla C_{A\gamma}) \quad (3.1-5)$$

En esta ecuación se incluye el transporte convectivo, donde la velocidad másica promedio de la fase externa es representada por  $\underline{V}_\gamma$ .

El transporte de A entre las fases esta determinado por las siguientes condiciones de frontera:

Interfase  $A_{\mu\sigma}$  :

$$- \underline{n}_{\mu\sigma} \cdot D_{A\mu} \nabla C_{A\mu} = - \underline{n}_{\mu\sigma} \cdot D_{A\sigma} \nabla C_{A\sigma} \quad (3.1-6)$$

$$C_{A\sigma} = K_{eq}^{\mu\sigma} C_{A\mu} \quad (3.1-7)$$

$$- \underline{n}_{\mu\sigma} \cdot D_{R\sigma} \nabla C_{R\sigma} = 0 \quad (3.1-8)$$

Interfase  $A_{\gamma\mu}$  :

$$- \underline{n}_{\mu\gamma} \cdot D_{A\mu} \nabla C_{A\mu} = - \underline{n}_{\mu\gamma} \cdot D_{A\gamma} \nabla C_{A\gamma} \quad (3.1-9)$$

$$C_{A\gamma} = K_{eq}^{\mu\gamma} C_{A\mu} \quad (3.1-10)$$

En las ecuaciones (3.1-6) y (3.1-8)  $K_{eq}^{\mu\sigma}$  y  $K_{eq}^{\mu\gamma}$  representan los coeficientes de distribución de equilibrio para A entre las fases  $\mu/\sigma$  y  $\mu/\gamma$  respectivamente. Los vectores unitarios  $\underline{n}_{\mu\sigma}$  y  $\underline{n}_{\mu\gamma}$  son normales a la interfase en la dirección indicada por los índices ( $\mu\sigma =$  de la fase  $\mu$  a la fase  $\sigma$ ).

Las condiciones de frontera en  $A_{\mu\sigma}$  ó  $A_{\mu\gamma}$  para el soluto A podrían ser expresadas en forma más general, en términos de la permeabilidad de la membrana, en la forma

$$\underline{n}_{\mu\sigma} \cdot D_{A\sigma} \nabla C_{A\sigma} = P_{\mu\sigma} [C_{A\sigma} - K_{eq}^{\mu\sigma} C_{A\mu}] \quad \text{en } A_{\mu\sigma} \quad (3.1-11)$$

$$\underline{\rho}_{\mu\gamma} \cdot \underline{D}_{A\mu} \underline{\nabla} C_{A\mu} = \mathcal{P}_{\mu\gamma} \left[ C_{A\gamma} - K_{eq}^{\mu\gamma} C_{A\mu} \right] \quad \text{en } A_{\mu\gamma} \quad (3.1-12)$$

La restricción de B a la fase  $\mu$  esta dada por :

Interfase  $A_{\mu\sigma}$  :

$$- \underline{\rho}_{\mu\sigma} \cdot \underline{D}_{B\mu} \underline{\nabla} C_{B\mu} = 0 \quad (3.1-13)$$

Interfase  $A_{\mu\gamma}$  :

$$- \underline{\rho}_{\mu\gamma} \cdot \underline{D}_{B\mu} \underline{\nabla} C_{B\mu} = 0 \quad (3.1-14)$$

Las condiciones iniciales son :

$$C_{A\omega} = C_{A\omega}(\underline{r}, t = 0), \quad \text{donde } \omega = \gamma, \mu, \text{ y } \sigma \quad (3.1-15)$$

$$C_{B\mu} = C_{B\mu}(\underline{r}, t = 0) \quad (3.1-16)$$

$$C_{R\sigma} = C_{R\sigma}(\underline{r}, t = 0) \quad (3.1-17)$$

En estas ecuaciones  $\underline{r}$  indica el vector de posición.

Además, para definir completamente el problema son necesarias condiciones de frontera para  $C_{A\gamma}$  en la superficie exterior del sistema macroscópico que contiene la totalidad de la emulsión doble. Estas condiciones fronteras son dependientes de la geometría del sistema que se usa.

$$C_{A\gamma} = F(\underline{r}, t) \quad \text{en } A_{\gamma e} \quad (3.1-18)$$

A partir de estas ecuaciones puntuales se deriva en el siguiente apartado el modelo de una ecuación, para obtener el perfil de concentración promedio del soluto en la membrana, así como las concentraciones promedio del acarreador y el reactivo limitante. El modelo se limita a procesos de separación en lotes.

### 3.2 MODELACION DE LA GOTA DE EMULSION CON FASES $\mu$ Y $\sigma$ .

Debido a que en los modelos reportados en la literatura el transporte del soluto A en las gotas de membrana se predice en términos de un modelo de una ecuación para las fases  $\mu$  y  $\sigma$ , y con la finalidad de conocer las condiciones bajo las cuales el modelo propuesto es válido se aplica el método del promedio volumétrico (MPV), [Carbonell [Carbonell y Whitaker, 1984]. Además se obtienen las concentraciones promedio para el acarreador y el reactivo.

La geometría del sistema y la diferencia de escalas (fig.3.1.) sugiere que el desarrollo del modelo se realice en dos pasos : El primero para obtener el modelo de una ecuación que represente la concentración promedio en la gota de membrana líquida, fig.3.2.; y el segundo para obtener la ecuación de diseño del sistema de extracción, por ejemplo : Proceso por lotes, fig.3.3..

#### 3.2.1. Promedio volumétrico de las ecuaciones de transporte puntuales.

El proceso de homogenización espacial comienza al asociar a cada punto del espacio en la gota un volumen promediante ( $v$ ) con el fin de generar un campo de valores promedio,  $\langle C_{i\omega} \rangle$ , [Whitaker, 1967]; en la figura 3.2 se muestra un volumen promediante. Esto se realiza al usar la siguiente definición del promedio volumétrico de fase,  $\langle C_{i\omega} \rangle$ ,

$$\langle C_{i\omega} \rangle = \frac{1}{v} \int_{V_{\omega}} C_{i\omega} dv ; i = A \text{ ó } B \text{ ó } R ; \omega = \sigma \text{ ó } \mu \quad (3.2-1)$$

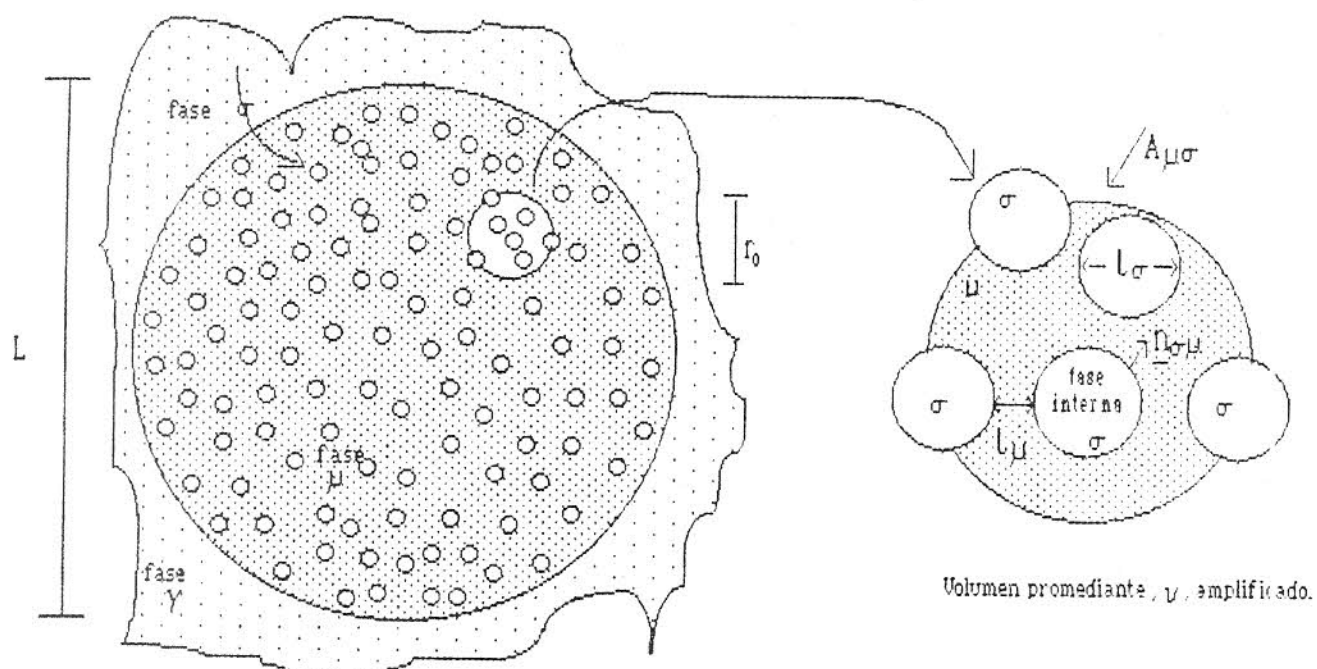


Figura 3.2 Sistema para la primera etapa del promedio volumétrico :  
Gota de membrana líquida.



Al aplicar la definición ec. (3.2-1) en las ecs. (3.1-1) y (3.1-3) se obtiene

$$\left\langle \frac{\partial C_{A\sigma}}{\partial t} \right\rangle = \left\langle \underline{\nabla} \cdot (\mathcal{D}_{A\sigma} \underline{\nabla} C_{A\sigma}) \right\rangle - \langle k_{\sigma} C_{A\sigma} C_{R\sigma} \rangle \quad (3.2-2)$$

$$\left\langle \frac{\partial C_{A\mu}}{\partial t} \right\rangle = \left\langle \underline{\nabla} \cdot (\mathcal{D}_{A\mu} \underline{\nabla} C_{A\mu}) \right\rangle - \left\langle k_{\mu} (C_{A\mu} - \frac{1}{K_{\mu}} C_{B\mu}) \right\rangle \quad (3.2-3)$$

Estas ecuaciones promediadas gobiernan al proceso de transporte de masa, cuando se satisface la siguiente restricción de las longitudes de escala, [Whitaker, 1969].

$$l_{\sigma}, l_{\mu} \ll r_0 \ll L \quad (3.2-4)$$

donde  $r_0$  es radio del volumen promediante,  $L$  es la longitud característica macroscópica (diámetro de la gota de emulsión) y  $l_{\sigma}$ ,  $l_{\mu}$  son longitudes características de las desviaciones locales en las fase  $\sigma$  y  $\mu$  y no deben ser mayor que el tamaño de los glóbulos.

Además si se limita el análisis a un sistema disperso rígido las ecs. (3.2-2) y (3.2-3) toman la forma

$$\frac{\partial}{\partial t} \langle C_{A\sigma} \rangle = \left\langle \underline{\nabla} \cdot (\mathcal{D}_{A\sigma} \underline{\nabla} C_{A\sigma}) \right\rangle - k_{\sigma} \langle C_{A\sigma} C_{R\sigma} \rangle \quad (3.2-5)$$

$$\frac{\partial}{\partial t} \langle C_{A\mu} \rangle = \left\langle \underline{\nabla} \cdot (\mathcal{D}_{A\mu} \underline{\nabla} C_{A\mu}) \right\rangle - k_{\mu} \left( \langle C_{A\mu} \rangle - \frac{1}{K_{\mu}} \langle C_{B\mu} \rangle \right) \quad (3.2-6)$$

Aquí se han despreciado las variaciones espaciales dentro del volumen promediante de  $k_{\sigma}$ ,  $k_{\mu}$  y  $K_{\mu}$ , [Carbonell y Whitaker, 1984].

Ahora es conveniente intercambiar diferenciación e integración en los términos difusivos de las ecs. (3.2-5) y (3.2-6). Para hacer esto se usa el teorema del promedio

volumétrico (TFV), [Whitaker, 1967; Anderson y Jackson, 1967; Marle, 1967; Slattery, 1967], el cual está definido por :

$$\langle \underline{\nabla} C_{i\omega} \rangle = \underline{\nabla} \langle C_{i\omega} \rangle + \frac{1}{v} \int_{A_{\omega\sigma}} \underline{n}_{\omega\sigma} C_{i\omega} dA \quad (3.2-7)$$

Donde  $C_{i\omega}$  es la concentración puntual del componente  $i$  asociada en la fase  $\omega$ .

Al aplicar el teorema del promedio volumétrico dos veces en los términos difusivos se llega a :

$$\begin{aligned} \frac{\partial}{\partial t} \langle C_{A\sigma} \rangle = \underline{\nabla} \cdot \left\{ \mathcal{D}_{A\sigma} \left[ \underline{\nabla} \langle C_{A\sigma} \rangle + \frac{1}{v} \int_{A_{\sigma\mu}} \underline{n}_{\sigma\mu} C_{A\sigma} dA \right] \right\} + \\ \frac{1}{v} \int_{A_{\sigma}} \underline{n}_{\sigma\mu} \cdot \mathcal{D}_{A\sigma} \underline{\nabla} C_{A\sigma} dA - k_{\sigma} \langle C_{A\sigma} C_{B\sigma} \rangle \end{aligned} \quad (3.2-8)$$

$$\begin{aligned} \frac{\partial}{\partial t} \langle C_{A\mu} \rangle = \underline{\nabla} \cdot \left\{ \mathcal{D}_{A\mu} \left[ \underline{\nabla} \langle C_{A\mu} \rangle + \frac{1}{v} \int_{A_{\mu\sigma}} \underline{n}_{\mu\sigma} C_{A\mu} dA \right] \right\} + \\ \frac{1}{v} \int_{A_{\mu\sigma}} \underline{n}_{\mu\sigma} \cdot \mathcal{D}_{A\mu} \underline{\nabla} C_{A\mu} dA - k_{\mu} \left[ \langle C_{A\mu} \rangle - \frac{1}{K_{\mu}} \langle C_{B\mu} \rangle \right] \end{aligned} \quad (3.2-9)$$

Aquí se han despreciado las variaciones espaciales dentro del volumen promediante de  $\mathcal{D}_{A\sigma}$  y  $\mathcal{D}_{A\mu}$ .

Ahora es conveniente expresar las ecs. (3.2-8) y (3.2-9) en términos de una propiedad inherente del sistema completo. Esto se hace por el promedio de fase intrínseco,  $\langle C_{i\omega} \rangle^{\omega}$ , el cual está definido por :

$$\langle C_{i\omega} \rangle^{\omega} = \frac{1}{v_{\omega}} \langle C_{i\omega} \rangle = \frac{1}{V_{\omega}} \int_{V_{\omega}} C_{i\omega} dV \quad (3.2-10)$$

Donde  $\varepsilon_{\omega}$  es la fracción volumétrica de la fase  $\omega$ .

Al introducir este concepto en las ecs. (3.2-8) y (3.2-9) se obtiene

$$\varepsilon_{\sigma} \frac{\partial}{\partial t} \langle C_{A\sigma} \rangle^{\sigma} = \nabla_{\cdot} \left\{ \mathcal{D}_{A\sigma} \left[ \nabla (\varepsilon_{\sigma} \langle C_{A\sigma} \rangle^{\sigma}) + \frac{1}{v} \int_{A_{\sigma\mu}} \frac{\rho_{\sigma\mu}}{A_{\sigma\mu}} C_{A\sigma} dA \right] \right\} + \frac{1}{v} \int_{A_{\sigma\mu}} \frac{\rho_{\sigma\mu}}{A_{\sigma\mu}} \mathcal{D}_{A\sigma} \nabla C_{A\sigma} dA - \varepsilon_{\sigma} k_{\sigma} \langle C_{A\sigma} C_{R\sigma} \rangle^{\sigma} \quad (3.2-11)$$

$$\varepsilon_{\mu} \frac{\partial}{\partial t} \langle C_{A\mu} \rangle^{\mu} = \nabla_{\cdot} \left\{ \mathcal{D}_{A\mu} \left[ \nabla (\varepsilon_{\mu} \langle C_{A\mu} \rangle^{\mu}) + \frac{1}{v} \int_{A_{\mu\sigma}} \frac{\rho_{\mu\sigma}}{A_{\mu\sigma}} C_{A\mu} dA \right] \right\} + \frac{1}{v} \int_{A_{\mu\sigma}} \frac{\rho_{\mu\sigma}}{A_{\mu\sigma}} \mathcal{D}_{A\mu} \nabla C_{A\mu} dA - \varepsilon_{\mu} k_{\mu} \left[ \langle C_{A\mu} \rangle^{\mu} - \frac{1}{K_{\mu}} \langle C_{B\mu} \rangle^{\mu} \right] \quad (3.2-12)$$

Antes de continuar con el desarrollo, se puede notar la similitud de las ecs. (3.1-2) y (3.1-4) con (3.1-1) y (3.1-3) respectivamente por lo que mediante el mismo procedimiento se tiene para el acarreador y el reactivo las siguientes expresiones :

$$\varepsilon_{\sigma} \frac{\partial}{\partial t} \langle C_{R\sigma} \rangle^{\sigma} = \nabla_{\cdot} \left\{ \mathcal{D}_{R\sigma} \left[ \nabla (\varepsilon_{\sigma} \langle C_{R\sigma} \rangle^{\sigma}) + \frac{1}{v} \int_{A_{\sigma\mu}} \frac{\rho_{\sigma\mu}}{A_{\sigma\mu}} C_{R\sigma} dA \right] \right\} + \frac{1}{v} \int_{A_{\sigma\mu}} \frac{\rho_{\sigma\mu}}{A_{\sigma\mu}} \mathcal{D}_{R\sigma} \nabla C_{R\sigma} dA - \varepsilon_{\sigma} k_{\sigma} \langle C_{A\sigma} C_{R\sigma} \rangle^{\sigma} \quad (3.2-13)$$

$$\varepsilon_{\mu} \frac{\partial}{\partial t} \langle C_{B\mu} \rangle^{\mu} = \nabla_{\cdot} \left\{ \mathcal{D}_{B\mu} \left[ \nabla (\varepsilon_{\mu} \langle C_{B\mu} \rangle^{\mu}) + \frac{1}{v} \int_{A_{\mu\sigma}} \frac{\rho_{\mu\sigma}}{A_{\mu\sigma}} C_{B\mu} dA \right] \right\} + \frac{1}{v} \int_{A_{\mu\sigma}} \frac{\rho_{\mu\sigma}}{A_{\mu\sigma}} \mathcal{D}_{B\mu} \nabla C_{B\mu} dA + \varepsilon_{\mu} k_{\mu} \left[ \langle C_{A\mu} \rangle^{\mu} - \frac{1}{K_{\mu}} \langle C_{B\mu} \rangle^{\mu} \right] \quad (3.2-14)$$

En este momento se puede notar por las condiciones frontera dadas por las ecs. (3.1-13) para B y (3.1-8) para R en el área interfacial  $A_{\mu\sigma}$ , las ecs. (3.2-13) y (3.2-14) se reducen a :

$$\epsilon_{\sigma} \frac{\partial}{\partial t} \langle C_{R\sigma} \rangle^{\sigma} = \nabla_{\sigma} \cdot \left\{ \mathcal{D}_{R\sigma} \left[ \nabla_{\sigma} (\epsilon_{\sigma} \langle C_{R\sigma} \rangle^{\sigma}) + \frac{1}{V} \int_{A_{\sigma\mu}} \frac{\rho_{\sigma\mu}}{A_{\sigma\mu}} C_{R\sigma} dA \right] \right\} - \epsilon_{\sigma} k_{\sigma} \langle C_{A\sigma} C_{R\sigma} \rangle^{\sigma} \quad (3.2-15)$$

$$\epsilon_{\mu} \frac{\partial}{\partial t} \langle C_{B\mu} \rangle^{\mu} = \nabla_{\mu} \cdot \left\{ \mathcal{D}_{B\mu} \left[ \nabla_{\mu} (\epsilon_{\mu} \langle C_{B\mu} \rangle^{\mu}) + \frac{1}{V} \int_{A_{\mu\sigma}} \frac{\rho_{\mu\sigma}}{A_{\mu\sigma}} C_{B\mu} dA \right] \right\} + \epsilon_{\mu} k_{\mu} \left[ \langle C_{A\mu} \rangle^{\mu} - \frac{1}{K_{\mu}} \langle C_{B\mu} \rangle^{\mu} \right] \quad (3.2-16)$$

Se puede notar que las concentraciones puntuales,  $C_{i\omega}$ , de las ecs (3.2-11), (3.2-12), (3.2-15) y (3.2-16) no han sido eliminadas completamente por lo que se hace uso de la descomposición de Gray, (1975), la cual se expresa como :

$$C_{i\omega} = \langle C_{i\omega} \rangle^{\omega} + \tilde{C}_{i\omega} \quad (3.2-17)$$

donde  $\tilde{C}_{i\omega}$  representa las desviaciones espaciales locales de  $C_{i\omega}$ .

Si además se cumple la siguiente restricción de longitud escalar, [Carbonell y Whitaker, 1984] :

$$\left( \frac{r_0}{L} \right)^2 \ll 1 \quad (3.2-18)$$

Entonces se pueden usar las siguientes aproximaciones :

$$\langle C_{A\sigma} C_{R\sigma} \rangle^{\sigma} = \langle C_{A\sigma} \rangle^{\sigma} \langle C_{R\sigma} \rangle^{\sigma} + \langle \tilde{C}_{A\sigma} \tilde{C}_{R\sigma} \rangle^{\sigma} \quad (3.2-19)$$

para  $A_{\omega\sigma}$  :

$$\frac{1}{V} \int_{A_{\omega\sigma}} \underline{\rho}_{\omega\sigma} C_{i\omega} dA = \left\{ \frac{1}{V} \int_{A_{\omega\sigma}} \underline{\rho}_{\omega\sigma} dA \right\} \langle C_{i\omega} \rangle^{\omega} + \frac{1}{V} \int_{A_{\omega\sigma}} \underline{\rho}_{\omega\sigma} \tilde{C}_{i\omega} dA \quad (3.2-20)$$

Y por el teorema del promedio volumétrico :

$$\frac{1}{V} \int_{A_{\omega\sigma}} \underline{\rho}_{\omega\sigma} dA = - \underline{\nabla} \cdot \underline{e}_{\omega} \quad (3.2-21)$$

para  $A_{\sigma\omega}$ , se encuentran resultados análogos a las ecs. (3.2-20) y (3.2-21) Al substituir estas aproximaciones sobre las ecuaciones (3.2-11), (3.2-12), (3.2-15) y (3.2-16) éstas toman la forma :

$$\begin{aligned} \epsilon_{\sigma} \frac{\partial}{\partial t} \langle C_{A\sigma} \rangle^{\sigma} &= \underline{\nabla} \cdot \left\{ \epsilon_{\sigma} \mathcal{D}_{A\sigma} \left[ \underline{\nabla} \langle C_{A\sigma} \rangle^{\sigma} + \frac{1}{V_{\sigma}} \int_{A_{\sigma\mu}} \underline{\rho}_{\sigma\mu} \tilde{C}_{A\sigma} dA \right] \right\} + \\ &\frac{1}{V} \int_{A_{\sigma\mu}} \underline{\rho}_{\sigma\mu} \cdot \mathcal{D}_{A\sigma} \underline{\nabla} C_{A\sigma} dA - \epsilon_{\sigma} k_{\sigma} \langle C_{A\sigma} \rangle^{\sigma} \langle C_{R\sigma} \rangle^{\sigma} - \langle \tilde{C}_{A\sigma} \tilde{C}_{R\sigma} \rangle^{\sigma} \end{aligned} \quad (3.2-22)$$

$$\begin{aligned} \epsilon_{\mu} \frac{\partial}{\partial t} \langle C_{A\mu} \rangle^{\mu} &= \underline{\nabla} \cdot \left\{ \epsilon_{\mu} \mathcal{D}_{A\mu} \left[ \underline{\nabla} \langle C_{A\mu} \rangle^{\mu} + \frac{1}{V_{\mu}} \int_{A_{\mu\sigma}} \underline{\rho}_{\mu\sigma} \tilde{C}_{A\mu} dA \right] \right\} + \\ &\frac{1}{V} \int_{A_{\mu\sigma}} \underline{\rho}_{\mu\sigma} \cdot \mathcal{D}_{A\mu} \underline{\nabla} C_{A\mu} dA - \epsilon_{\mu} k_{\mu} \left[ \langle C_{A\mu} \rangle^{\mu} - \frac{1}{K_{\mu}} \langle C_{B\mu} \rangle^{\mu} \right] \end{aligned} \quad (3.2-23)$$

$$\begin{aligned} \epsilon_{\sigma} \frac{\partial}{\partial t} \langle C_{R\sigma} \rangle^{\sigma} &= \underline{\nabla} \cdot \left\{ \epsilon_{\sigma} \mathcal{D}_{R\sigma} \left[ \underline{\nabla} \langle C_{R\sigma} \rangle^{\sigma} + \frac{1}{V_{\sigma}} \int_{A_{\sigma\mu}} \underline{\rho}_{\sigma\mu} \tilde{C}_{R\sigma} dA \right] \right\} - \\ &\epsilon_{\sigma} k_{\sigma} \langle C_{A\sigma} \rangle^{\sigma} \langle C_{R\sigma} \rangle^{\sigma} - \epsilon_{\sigma} k_{\sigma} \langle \tilde{C}_{A\sigma} \tilde{C}_{R\sigma} \rangle^{\sigma} \end{aligned} \quad (3.2-24)$$

$$\epsilon_{\mu} \frac{\partial}{\partial t} \langle C_{B\mu} \rangle^{\mu} = \underline{\nabla} \cdot \left\{ \epsilon_{\mu} \mathcal{D}_{B\mu} \left[ \underline{\nabla} \langle C_{B\mu} \rangle^{\mu} + \frac{1}{V_{\mu}} \int_{A_{\mu\sigma}} \underline{\rho}_{\mu\sigma} \tilde{C}_{B\mu} dA \right] \right\} +$$

$$\epsilon_{\mu\kappa\mu} \left[ \langle C_{A\mu} \rangle^{\mu} - \frac{1}{K_{\mu}} \langle C_{B\mu} \rangle^{\mu} \right] \quad (3.2-25)$$

Donde la restricción (3.2-18) ha originado los siguientes resultados :

$$\langle \langle C_{i\omega} \rangle^{\omega} \rangle^{\omega} = \langle C_{i\omega} \rangle^{\omega} \quad (3.2-26)$$

$$\langle \tilde{C}_{i\omega} \rangle^{\omega} = 0 \quad (3.2-27)$$

### 3.2.2 El modelo de una ecuación

En este punto se presenta una diferencia esencial entre el modelo que se desarrolla y los modelos existentes, al definir lo que se conoce como concentración promedio espacial ponderado por la constante de distribución de equilibrio,  $\{CA\}$ , la cual se expresa para el soluto A :

$$\{CA\} = \frac{1}{K_{eq}^{\mu\sigma}} \epsilon_{\sigma} \langle C_{A\sigma} \rangle^{\sigma} + \epsilon_{\mu} \langle C_{A\mu} \rangle^{\mu} \quad (3.2-28)$$

Esto se hace simultáneamente con las definiciones de las desviaciones espaciales macroscópicas las cuales son :

$$\hat{C}_{A\sigma} = \langle C_{A\sigma} \rangle^{\sigma} - K_{eq}^{\mu\sigma} \{CA\} \quad (3.2-29)$$

$$\hat{C}_{A\mu} = \langle C_{A\mu} \rangle^{\mu} - \{CA\} \quad (3.2-30)$$

Con la intención de usar estas definiciones primero se suman las ecuaciones (3.2-22) y (3.2-23) para obtener :

$$\begin{aligned} \epsilon_{\sigma} \frac{\partial}{\partial t} \langle C_{A\sigma} \rangle^{\sigma} + \epsilon_{\mu} \frac{\partial}{\partial t} \langle C_{A\mu} \rangle^{\mu} = \nabla \cdot \left\{ \epsilon_{\sigma} \mathcal{D}_{A\sigma} \left[ \nabla \langle C_{A\sigma} \rangle^{\sigma} + \right. \right. \\ \left. \left. \frac{1}{V} \int_{A_{\sigma\mu}} \frac{\rho_{\sigma\mu}}{A_{\sigma\mu}} \tilde{C}_{A\sigma} dA \right] + \epsilon_{\mu} \mathcal{D}_{A\mu} \left[ \nabla \langle C_{A\mu} \rangle^{\mu} + \frac{1}{V} \int_{A_{\mu\sigma}} \frac{\rho_{\mu\sigma}}{A_{\mu\sigma}} \tilde{C}_{A\mu} dA \right] \right\} \\ - \epsilon_{\sigma} \kappa_{\sigma} \langle C_{A\sigma} \rangle^{\sigma} \langle C_{R\sigma} \rangle^{\sigma} - \epsilon_{\sigma} \kappa_{\sigma} \langle \tilde{C}_{A\sigma} \tilde{C}_{R\sigma} \rangle^{\sigma} - \epsilon_{\mu} \kappa_{\mu} \left[ \langle C_{A\mu} \rangle^{\mu} - \right. \end{aligned}$$

$$\left. \frac{1}{K_M} \langle C_{B\mu} \rangle^\mu \right] \quad (3.2-31)$$

Donde los términos del flux interfacial se han cancelado por la aplicación de la condición frontera de la continuidad del flux en  $A_{\mu\sigma}$ , ecuación (3.1-6).

Al substituir las ecuaciones (3.2-29) y (3.2-30) en la ecuación (3.2-31) se tiene :

$$\begin{aligned} (\varepsilon\sigma K_{\theta q}^{\mu\sigma} + \varepsilon\mu) \frac{\partial}{\partial t} \{CA\} = \underline{\nabla} \cdot \left\{ (\varepsilon\sigma D_{A\sigma} K_{\theta q}^{\mu\sigma} + \varepsilon\mu D_{A\mu}) \underline{\nabla} \{CA\} + \right. \\ \left. \frac{D_{A\sigma}}{\nu} \int_{A_{\sigma\mu}} \underline{\eta}_{\sigma\mu} \tilde{C}_{A\sigma} dA + \frac{D_{A\mu}}{\nu} \int_{A_{\mu\sigma}} \underline{\eta}_{\mu\sigma} \tilde{C}_{A\mu} dA \right\} - \varepsilon\sigma k\sigma K_{\theta q}^{\mu\sigma} \{CA\} \langle C_{R\sigma} \rangle^\sigma \\ - \varepsilon\mu k\mu \left[ \{CA\} - \frac{1}{K_M} \langle C_{B\mu} \rangle^\mu \right] - \varepsilon\sigma k\sigma \langle \tilde{C}_{A\sigma} \tilde{C}_{R\sigma} \rangle^\sigma + \\ \left[ - \varepsilon\sigma \frac{\partial}{\partial t} \hat{C}_{A\sigma} - \varepsilon\mu \frac{\partial}{\partial t} \hat{C}_{A\mu} + \underline{\nabla} \cdot \left\{ \varepsilon\sigma D_{A\sigma} \underline{\nabla} \hat{C}_{A\sigma} + \varepsilon\mu D_{A\mu} \underline{\nabla} \hat{C}_{A\mu} \right. \right. \\ \left. \left. - \varepsilon\sigma k\sigma \hat{C}_{A\sigma} \langle C_{R\sigma} \rangle^\sigma - \varepsilon\mu k\mu \hat{C}_{A\mu} \right\} \right] \end{aligned} \quad (3.2-32)$$

El último término de esta ecuación puede ser despreciado si

$$\varepsilon\sigma \frac{\partial}{\partial t} \hat{C}_{A\sigma}, \varepsilon\mu \frac{\partial}{\partial t} \hat{C}_{A\mu} \ll \underline{\nabla} \cdot \left\{ (\varepsilon\sigma D_{A\sigma} K_{\theta q}^{\mu\sigma} + \varepsilon\mu D_{A\mu}) \underline{\nabla} \{CA\} \right\} \quad (3.2-33)$$

$$\underline{\nabla} (\varepsilon\sigma D_{A\sigma} \underline{\nabla} \hat{C}_{A\sigma}), \underline{\nabla} (\varepsilon\mu D_{A\mu} \underline{\nabla} \hat{C}_{A\mu}) \ll \underline{\nabla} \cdot \left\{ \varepsilon\mu D_{A\mu} + \varepsilon\sigma K_{\theta q}^{\mu\sigma} D_{A\sigma} \right\} \underline{\nabla} \{CA\} \quad (3.2-34)$$

$$\varepsilon\sigma k\sigma \hat{C}_{A\sigma} \langle C_{R\sigma} \rangle^\sigma \ll \underline{\nabla} \cdot \left\{ \varepsilon\mu D_{A\mu} + \varepsilon\sigma D_{A\sigma} K_{\theta q}^{\mu\sigma} \right\} \underline{\nabla} \{CA\} \quad (3.2-35)$$

$$\varepsilon\mu k\mu \hat{C}_{A\mu} \ll \underline{\nabla} \cdot \left\{ (\varepsilon\sigma D_{A\sigma} K_{\theta q}^{\mu\sigma} + \varepsilon\mu D_{A\mu}) \underline{\nabla} \{CA\} \right\} \quad (3.2-36)$$

Cuando estas desigualdades, 4.33 a 4.36, son satisfechas el modelo de una ecuación se reduce a :

$$\begin{aligned}
 (\epsilon_{\mu} + \epsilon_{\sigma} k_{\text{eq}}^{\mu\sigma}) \frac{\partial}{\partial t} \langle CA \rangle &= \nabla \cdot \left\{ \left[ \epsilon_{\mu} D_{A\mu} + \epsilon_{\sigma} D_{A\sigma} k_{\text{eq}}^{\mu\sigma} \right] \nabla \langle CA \rangle + \right. \\
 &\left. \frac{D_{A\mu}}{\nu} \int \frac{n_{\mu\sigma}}{A_{\mu\sigma}} \tilde{C}_{A\mu} dA + \frac{D_{A\sigma}}{\nu} \int \frac{n_{\sigma\mu}}{A_{\sigma\mu}} \tilde{C}_{A\sigma} dA \right\} - \\
 \epsilon_{\sigma} k_{\sigma} k_{\text{eq}}^{\mu\sigma} \langle CA \rangle \langle CR_{\sigma} \rangle^{\sigma} - \epsilon_{\mu} k_{\mu} \left[ \langle CA \rangle - \frac{1}{K_{\mu}} \langle CB_{\mu} \rangle^{\mu} \right] - \epsilon_{\sigma} k_{\sigma} \langle \tilde{C}_{A\sigma} \tilde{C}_{R\sigma} \rangle^{\sigma}
 \end{aligned}
 \tag{3.2-37}$$

de este resultado se define la constante efectiva de equilibrio químico como :

$$\frac{1}{K_{\text{eff}}} = \epsilon_{\mu} \frac{k_{\mu}}{K_{\mu}}
 \tag{3.2-38}$$

y la constante efectiva de reacción es :

$$k_{\text{eff}} = \epsilon_{\sigma} k_{\sigma} k_{\text{eq}}^{\mu\sigma} \langle CR_{\sigma} \rangle^{\sigma} + \epsilon_{\mu} k_{\mu}
 \tag{3.2-39}$$

donde se observa la influencia del posible reactivo limitante.

Estos dos resultados son una diferencia esencial de este modelo comparado con los anteriores, ya que en ellos no se definen las relaciones entre los parámetros efectivos y los parámetros individuales.

Ahora substituyendo las ecuaciones (3.2-29) y (3.2-30) en (3.2-24) y (3.2-25) y si además se cumplen las siguientes restricciones :

$$\epsilon_{\mu} k_{\mu} \hat{C}_{A\mu} \ll \nabla \cdot \left\{ \epsilon_{\mu} D_{B\mu} (\nabla \langle CB_{\mu} \rangle^{\mu}) \right\}
 \tag{3.2-40}$$



$$\varepsilon\sigma k\sigma \hat{C}_{A\sigma} \langle C_{R\sigma} \rangle^\sigma \ll \left\langle \nabla \cdot \left\{ \varepsilon\sigma D_{R\sigma} (\nabla \langle C_{R\sigma} \rangle^\sigma) \right\} \right\rangle \quad (3.2-41)$$

se reducen a :

$$\varepsilon\sigma \frac{\partial}{\partial t} \langle C_{R\sigma} \rangle^\sigma = \nabla \cdot \left\{ \varepsilon\sigma D_{A\sigma} \left[ \nabla \langle C_{R\sigma} \rangle^\sigma + \frac{1}{V_\sigma} \int_{A_{\sigma\mu}} \frac{\rho_{\sigma\mu}}{A_{\sigma\mu}} \tilde{C}_{R\sigma} dA \right] \right\} - \varepsilon\sigma k\sigma K_{\sigma q}^{\mu\sigma} \{CA\} \langle C_{R\sigma} \rangle^\sigma - \varepsilon\sigma k\sigma \langle \tilde{C}_{A\sigma} \tilde{C}_{R\sigma} \rangle^\sigma \quad (3.2-41)$$

$$\varepsilon\mu \frac{\partial}{\partial t} \langle C_{B\mu} \rangle^\mu = \nabla \cdot \left\{ \varepsilon\mu D_{B\mu} \left[ \nabla \langle C_{B\mu} \rangle^\mu + \frac{1}{V_\mu} \int_{A_{\mu\sigma}} \frac{\rho_{\mu\sigma}}{A_{\mu\sigma}} \tilde{C}_{B\mu} dA \right] \right\} + \varepsilon\mu k_\mu \left[ \{CA\} - \frac{1}{K_\mu} \langle C_{B\mu} \rangle^\mu \right] \quad (3.2-42)$$

Estimaciones de las restricciones (3.2-33) a (3.2-36), (3.2-40) y (3.2-41) han sido derivadas por Ochoa, (1992), usando el método de análisis de orden de magnitud.

Para completar el modelo para el transporte en el interior de las gotas de membrana líquida, se tienen que encontrar expresiones para las concentraciones de las desviaciones espaciales locales  $\tilde{C}_{A\mu}$ ,  $\tilde{C}_{A\sigma}$ ,  $\tilde{C}_{R\sigma}$  y  $\tilde{C}_{B\mu}$  en términos de las concentraciones  $\{CA\}$ ,  $\langle C_{B\mu} \rangle^\mu$  y  $\langle C_{R\sigma} \rangle^\sigma$ ; esto se hace al resolver la cerradura del problema.

Si se desprecia el término  $\langle \tilde{C}_{A\sigma} \tilde{C}_{R\sigma} \rangle^\sigma$  de las ecis. (3.2-37), y (3.2-41), basados en la restricción (3.2-67) que se presenta en el problema de cierre, entonces se reducen a las siguientes expresiones :

$$(\varepsilon\sigma k_{\sigma q}^{\mu\sigma} + \varepsilon\mu) \frac{\partial}{\partial t} \{CA\} = \nabla \cdot \left\{ \left[ \varepsilon\mu D_{A\mu} + \varepsilon\sigma D_{A\sigma} k_{\sigma q}^{\mu\sigma} \right] \nabla \{CA\} + \right.$$

$$\left. \frac{D_{A\mu}}{\nu} \int_{A_{\mu\sigma}} \underline{\underline{\rho}}_{\mu\sigma} \tilde{C}_{A\mu} dA + \frac{D_{A\sigma}}{\nu} \int_{A_{\sigma\mu}} \underline{\underline{\rho}}_{\sigma\mu} \tilde{C}_{A\sigma} dA \right\} -$$

$$\varepsilon\sigma k\sigma k_{\sigma q}^{\mu\sigma} \{C_A\} \langle C_{A\sigma} \rangle^{\sigma} - \varepsilon_{\mu} k_{\mu} \left[ \langle C_A \rangle - \frac{1}{k_{\mu}} \langle C_{B\mu} \rangle^{\mu} \right] \quad (3.2-43)$$

$$\varepsilon\sigma \frac{\partial}{\partial t} \langle C_{R\sigma} \rangle^{\sigma} = \underline{\underline{\nabla}} \cdot \left\{ \varepsilon\sigma D_{A\sigma} \left[ \underline{\underline{\nabla}} \langle C_{R\sigma} \rangle^{\sigma} + \frac{1}{V_{\sigma}} \int_{A_{\sigma\mu}} \underline{\underline{\rho}}_{\sigma\mu} \tilde{C}_{R\sigma} dA \right] \right\} -$$

$$\varepsilon\sigma k\sigma k_{\sigma q}^{\mu\sigma} \{C_A\} \langle C_{R\sigma} \rangle^{\sigma} \quad (3.2-44)$$

### 3.2.3 Problema de cierre

Para desarrollar el problema de cierre se aplica el método general de Crapiste et al. (1986). Para comenzar se substituye la ecuación (3.2-17) en (3.1-1) y (3.1-3) y separando los términos de acuerdo a las longitudes de escala se tiene :

$$\begin{aligned} & \frac{\partial}{\partial t} \tilde{C}_{A\sigma} - \underline{\underline{\nabla}} \cdot (D_{A\sigma} \underline{\underline{\nabla}} \tilde{C}_{A\sigma}) + k_{\sigma} \left[ \tilde{C}_{R\sigma} \langle C_{A\sigma} \rangle^{\sigma} + \tilde{C}_{A\sigma} \langle C_{R\sigma} \rangle^{\sigma} + \tilde{C}_{A\sigma} \tilde{C}_{R\sigma} \right] \\ & = - \left[ \frac{\partial}{\partial t} \langle C_{A\sigma} \rangle^{\sigma} - \underline{\underline{\nabla}} \cdot (D_{A\sigma} \underline{\underline{\nabla}} \langle C_{A\sigma} \rangle^{\sigma}) + k_{\sigma} \langle C_{A\sigma} \rangle^{\sigma} \langle C_{R\sigma} \rangle^{\sigma} \right] \quad (3.2-45) \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} & \frac{\partial}{\partial t} \tilde{C}_{A\mu} - \underline{\underline{\nabla}} \cdot (D_{A\mu} \underline{\underline{\nabla}} \tilde{C}_{A\mu}) + k_{\mu} \left[ \tilde{C}_{A\mu} - \frac{1}{k_{\mu}} \tilde{C}_{B\mu} \right] = - \left[ \frac{\partial}{\partial t} \langle C_{A\mu} \rangle^{\mu} \right. \\ & \left. - \underline{\underline{\nabla}} \cdot (D_{A\mu} \underline{\underline{\nabla}} \langle C_{A\mu} \rangle^{\mu}) + k_{\mu} \left[ \langle C_{A\mu} \rangle^{\mu} - \frac{1}{k_{\mu}} \langle C_{B\mu} \rangle^{\mu} \right] \right] \quad (3.2-46) \end{aligned}$$

cuando la restricción de la longitud de escala dada por la ec. (3.2-18) es válida, el miembro derecho de estas ecs. pueden ser tratadas como constantes con respecto a la integración sobre el volumen promediante. Esta

simplificación permite expresar las ecuaciones (3.2-45) y (3.2-46) como :

$$\begin{aligned} \frac{\partial}{\partial t} \tilde{C}_{A\sigma} - \underline{\nabla} \cdot (\mathcal{D}_{A\sigma} \underline{\nabla} \tilde{C}_{A\sigma}) + k_{\sigma} \left[ \tilde{C}_{A\sigma} \langle C_{R\sigma} \rangle^{\sigma} + \tilde{C}_{R\sigma} \langle C_{A\sigma} \rangle^{\sigma} + \tilde{C}_{A\sigma} \tilde{C}_{R\sigma} \right] = \\ \frac{1}{V_{\sigma}} \int_{V_{\sigma}} \left\{ \frac{\partial}{\partial t} \tilde{C}_{A\sigma} - \underline{\nabla} \cdot (\mathcal{D}_{A\sigma} \underline{\nabla} \tilde{C}_{A\sigma}) + k_{\sigma} \left[ \tilde{C}_{R\sigma} \langle C_{A\sigma} \rangle^{\sigma} + \tilde{C}_{A\sigma} \langle C_{R\sigma} \rangle^{\sigma} + \right. \right. \\ \left. \left. \tilde{C}_{A\sigma} \tilde{C}_{R\sigma} \right] \right\} dV \end{aligned} \quad (3.2-47)$$

$$\begin{aligned} \frac{\partial}{\partial t} \tilde{C}_{A\mu} - \underline{\nabla} \cdot (\mathcal{D}_{A\mu} \underline{\nabla} \tilde{C}_{A\mu}) + k_{\mu} \left[ \tilde{C}_{A\mu} - \frac{1}{K_{\mu}} \tilde{C}_{B\mu} \right] = \frac{1}{V_{\mu}} \int_{V_{\mu}} \left\{ \frac{\partial}{\partial t} \tilde{C}_{A\mu} \right. \\ \left. - \underline{\nabla} \cdot (\mathcal{D}_{A\mu} \underline{\nabla} \tilde{C}_{A\mu}) + k_{\mu} \left[ \tilde{C}_{A\mu} - \frac{1}{K_{\mu}} \tilde{C}_{B\mu} \right] \right\} dV \end{aligned} \quad (3.2-48)$$

Ahora aplicando la ec. (3.2-27) las dos últimas ecuaciones se reducen a lo siguiente :

$$\begin{aligned} \frac{\partial}{\partial t} \tilde{C}_{A\sigma} - \underline{\nabla} \cdot (\mathcal{D}_{A\sigma} \underline{\nabla} \tilde{C}_{A\sigma}) + k_{\sigma} \left[ \tilde{C}_{R\sigma} \langle C_{A\sigma} \rangle^{\sigma} + \tilde{C}_{A\sigma} \langle C_{R\sigma} \rangle^{\sigma} + \tilde{C}_{A\sigma} \tilde{C}_{R\sigma} \right] = \\ \frac{1}{V_{\sigma}} \int_{V_{\sigma}} \left\{ - \underline{\nabla} \cdot (\mathcal{D}_{A\sigma} \underline{\nabla} \tilde{C}_{A\sigma}) + k_{\sigma} \tilde{C}_{A\sigma} \tilde{C}_{R\sigma} \right\} dV \end{aligned} \quad (3.2-49)$$

$$\begin{aligned} \frac{\partial}{\partial t} \tilde{C}_{A\mu} - \underline{\nabla} \cdot (\mathcal{D}_{A\mu} \underline{\nabla} \tilde{C}_{A\mu}) + k_{\mu} \left[ \tilde{C}_{A\mu} - \frac{1}{K_{\mu}} \tilde{C}_{B\mu} \right] = \frac{1}{V_{\mu}} \int_{V_{\mu}} \left\{ - \right. \\ \left. \underline{\nabla} \cdot (\mathcal{D}_{A\mu} \underline{\nabla} \tilde{C}_{A\mu}) \right\} dV \end{aligned} \quad (3.2-50)$$

Si siguiendo los pasos anteriores para las ecuaciones (3.1-2) y (3.1-4) se llega a los siguientes resultados :

$$\frac{\partial}{\partial t} \tilde{C}_{R\sigma} - \underline{\nabla} \cdot (\mathcal{D}_{R\sigma} \underline{\nabla} \tilde{C}_{R\sigma}) + k_{\sigma} \left[ \tilde{C}_{R\sigma} \langle C_{A\sigma} \rangle^{\sigma} + \tilde{C}_{A\sigma} \langle C_{R\sigma} \rangle^{\sigma} + \tilde{C}_{A\sigma} \tilde{C}_{R\sigma} \right] =$$

$$\frac{1}{V_{\sigma}} \int_{V_{\sigma}} \left\{ - \underline{\nabla} \cdot (\mathcal{D}_{R\sigma} \underline{\nabla} \tilde{C}_{R\sigma}) + k_{\sigma} \tilde{C}_{A\sigma} \tilde{C}_{R\sigma} \right\} dV \quad (3.2-51)$$

$$\frac{\partial}{\partial t} \tilde{C}_{B\mu} - \underline{\nabla} \cdot (\mathcal{D}_{B\mu} \underline{\nabla} \tilde{C}_{B\mu}) - k_{\mu} \left[ \tilde{C}_{A\mu} - \frac{1}{K_{\mu}} \tilde{C}_{B\mu} \right] = \frac{1}{V_{\mu}} \int_{V_{\mu}} \left\{ - \right.$$

$$\left. \underline{\nabla} \cdot (\mathcal{D}_{B\mu} \underline{\nabla} \tilde{C}_{B\mu}) \right\} dV \quad (3.2-52)$$

A fin de poder resolver el problema para las desviaciones espaciales es conveniente derivar condiciones de frontera para las ecuaciones que las gobiernan. Con esta idea se usan las ecuaciones (3.2-17), (3.2-29) y (3.2-30) en las ecuaciones de frontera puntuales (3.1-6), (3.1-8), (3.1-11), y (3.1-13) y como resultado se tiene :

$$-\underline{\eta}_{\mu\sigma} \cdot \mathcal{D}_{A\mu} \underline{\nabla} \tilde{C}_{A\mu} = -\underline{\eta}_{\mu\sigma} \cdot \mathcal{D}_{A\sigma} \underline{\nabla} \tilde{C}_{A\sigma} - \underline{\eta}_{\mu\sigma} \cdot (\mathcal{D}_{A\sigma} K_{\sigma}^{\mu\sigma} - \mathcal{D}_{A\mu}) \underline{\nabla} \langle C_A \rangle$$

$$\underline{\eta}_{\mu\sigma} \cdot \mathcal{D}_{A\sigma} \underline{\nabla} \hat{C}_{A\sigma} + \underline{\eta}_{\mu\sigma} \cdot \mathcal{D}_{A\sigma} \underline{\nabla} \hat{C}_{A\mu} \quad (3.2-53)$$

$$+ \underline{\eta}_{\mu\sigma} \cdot \mathcal{D}_{A\sigma} \underline{\nabla} \tilde{C}_{A\sigma} = \mathcal{P}_{\mu\sigma} (\tilde{C}_{A\sigma} - K_{\sigma}^{\mu\sigma} \tilde{C}_{A\mu}) - \underline{\eta}_{\mu\sigma} \cdot \mathcal{D}_{A\sigma} K_{\sigma}^{\mu\sigma} \underline{\nabla} \langle C_A \rangle -$$

$$\underline{\eta}_{\mu\sigma} \cdot \mathcal{D}_{A\sigma} \underline{\nabla} \hat{C}_{A\sigma} + \mathcal{P}_{\mu\sigma} (\hat{C}_{A\sigma} - K_{\sigma}^{\mu\sigma} \hat{C}_{A\mu}) \quad (3.2-54)$$

$$-\underline{\eta}_{\mu\sigma} \cdot \mathcal{D}_{B\mu} \underline{\nabla} \tilde{C}_{B\mu} = + \underline{\eta}_{\mu\sigma} \cdot \mathcal{D}_{B\mu} \underline{\nabla} \langle C_{B\mu} \rangle^{\mu} \quad (3.2-55)$$

$$-\underline{\eta}_{\mu\sigma} \cdot \mathcal{D}_{R\sigma} \underline{\nabla} \tilde{C}_{R\sigma} = + \underline{\eta}_{\mu\sigma} \cdot \mathcal{D}_{R\sigma} \underline{\nabla} \langle C_{R\sigma} \rangle^{\sigma} \quad (3.2-56)$$

Para simplificar las condiciones de frontera (3.2-53) y (3.2-54) se aplica el mismo argumento implícitamente involucrado en las ecs. (3.2-33) a (3.2-36). La idea es que  $\{CA\}$  pueda representar a  $\langle CA_\sigma \rangle^\sigma / K_{\theta q}^{\mu\sigma}$  y  $\langle CA_\mu \rangle^\mu$ , ésto de manera más formal es :

$$\langle CA_\mu \rangle^\sigma = \underset{\sim}{0} ( K_{\theta q}^{\mu\sigma} \{CA\} ) \quad (3.2-57)$$

$$\langle CA_\mu \rangle^\mu = \underset{\sim}{0} ( \{CA\} ) \quad (3.2-58)$$

lo que implica que :

$$\hat{C}_{A\sigma} \ll \langle CA_\sigma \rangle^\sigma, K_{\theta q}^{\mu\sigma} \{CA\} \quad (3.2-59)$$

$$\hat{C}_{A\mu} \ll \langle CA_\mu \rangle^\mu, \{CA\} \quad (3.2-60)$$

Así imponiendo estas restricciones las ecs. (3.2-54) y (3.2-55) se reducen a :

$$-\rho_{\mu\sigma} \cdot \mathcal{D}_{A\mu} \nabla \tilde{C}_{A\mu} = -\rho_{\mu\sigma} \cdot \mathcal{D}_{A\sigma} \nabla \tilde{C}_{A\sigma} - \rho_{\mu\sigma} \cdot (\mathcal{D}_{A\sigma} K_{\theta q}^{\mu\sigma} - \mathcal{D}_{A\mu}) \nabla \{CA\} \quad (3.2-61)$$

$$+\rho_{\mu\sigma} \cdot \mathcal{D}_{A\sigma} \nabla \tilde{C}_{A\sigma} = \rho_{\mu\sigma} ( \tilde{C}_{A\sigma} - K_{\theta q}^{\mu\sigma} \tilde{C}_{A\mu} ) - \rho_{\mu\sigma} \cdot \mathcal{D}_{A\sigma} K_{\theta q}^{\mu\sigma} \nabla \{CA\} \quad (3.2-62)$$

Se nota, también, que las ecs. de transporte (3.2-49) a (3.2-52) son homogéneas en las concentraciones de las desviaciones espaciales. Esto significa que las condiciones de frontera suministran la fuente de el campo de las desviaciones espaciales. Estimaciones para la magnitud de  $\tilde{C}_{R\sigma}$  y  $\tilde{C}_{B\mu}$  pueden ser obtenidas a partir de las ecuaciones (3.2-55) y (3.2-56) dando como resultado mediante un análisis de orden de magnitud lo siguiente:

$$\tilde{C}_{R\sigma} = 0 \left[ \left[ \frac{l_\sigma}{L} \right] \Delta \langle C_{R\sigma} \rangle^\sigma \right] \quad (3.2-63)$$

$$\tilde{C}_{B\mu} = 0 \left[ \left[ \frac{l_\mu}{L} \right] \Delta \langle C_{B\mu} \rangle^\mu \right] \quad (3.2-64)$$

donde  $\Delta \langle C_{B\mu} \rangle^\mu$  y  $\Delta \langle C_{R\sigma} \rangle^\sigma$  representan el cambio de  $\langle C_{B\mu} \rangle^\mu$  y  $\langle C_{R\sigma} \rangle^\sigma$  que ocurren sobre la distancia macroscópica característica  $L$ ; y debido al origen de los campos  $\tilde{C}_{R\sigma}$ ,  $\tilde{C}_{B\mu}$ , los cambios de éstos ocurren sobre las escalas microscópicas  $l_\sigma$  y  $l_\mu$  son estimados por las desviaciones  $\tilde{C}_{R\sigma}$  y  $\tilde{C}_{B\mu}$ .

El método de Crapiste (1986), se basa en la restricción de longitud de escala siguiente :

$$l_\sigma, l_\mu \ll L \quad (3.2-65)$$

lo cual implica que :

$$\tilde{C}_{i\omega} \ll \langle C_{i\omega} \rangle^\omega \quad (3.2-66)$$

Además como lo demostro Ochoa et al. (1991), como consecuencia se obtiene la siguiente restricción :

$$\langle \tilde{C}_{A\sigma} \tilde{C}_{R\sigma} \rangle^\sigma \ll \langle C_{A\sigma} \rangle^\sigma \langle C_{R\sigma} \rangle^\sigma \quad (3.2-67)$$

por lo tanto basados en la restricción de escalas (3.2-65) y estimaciones de las desviaciones espaciales dadas por (3.2-66) y (3.2-67), las ecuaciones (3.2-49) a (3.2-52) se reducen a

$$\frac{\partial}{\partial t} \tilde{C}_{A\sigma} - \nabla \cdot (\mathcal{D}_{A\sigma} \nabla \tilde{C}_{A\sigma}) + k_\sigma \left[ \tilde{C}_{R\sigma} \langle C_{A\sigma} \rangle^\sigma + \tilde{C}_{A\sigma} \langle C_{R\sigma} \rangle^\sigma \right] =$$

$$\frac{1}{V_\sigma} \int_{V_\sigma} \left\{ - \nabla \cdot (\mathcal{D}_{A\sigma} \nabla \tilde{C}_{A\sigma}) \right\} dV \quad (3.2-68)$$

$$\frac{\partial}{\partial t} \tilde{C}_{A\mu} - \nabla \cdot (\mathcal{D}_{A\mu} \nabla \tilde{C}_{A\mu}) + k_\mu \left[ \tilde{C}_{A\mu} - \frac{1}{K_\mu} \tilde{C}_{B\mu} \right] =$$

$$\frac{1}{V_{\mu}} \int_{V_{\mu}} \left\{ - \underline{\nabla} \cdot (\mathcal{D}_{A\mu} \underline{\nabla} \tilde{C}_{A\mu}) \right\} dV \quad (3.2-69)$$

$$\frac{\partial}{\partial t} \tilde{C}_{R\sigma} - \underline{\nabla} \cdot (\mathcal{D}_{R\sigma} \underline{\nabla} \tilde{C}_{R\sigma}) + k_{\sigma} \left[ \tilde{C}_{R\sigma} \langle C_{A\sigma} \rangle^{\sigma} + \tilde{C}_{A\sigma} \langle C_{R\sigma} \rangle^{\sigma} \right] =$$

$$\frac{1}{V_{\sigma}} \int_{V_{\sigma}} \left\{ - \underline{\nabla} \cdot (\mathcal{D}_{R\sigma} \underline{\nabla} \tilde{C}_{R\sigma}) \right\} dV \quad (3.2-70)$$

$$\frac{\partial}{\partial t} \tilde{C}_{B\mu} - \underline{\nabla} \cdot (\mathcal{D}_{B\mu} \underline{\nabla} \tilde{C}_{B\mu}) - k_{\mu} \left[ \tilde{C}_{A\mu} - \frac{1}{K_{\mu}} \tilde{C}_{B\mu} \right] =$$

$$\frac{1}{V_{\mu}} \int_{V_{\mu}} \left\{ - \underline{\nabla} \cdot (\mathcal{D}_{B\mu} \underline{\nabla} \tilde{C}_{B\mu}) \right\} dV \quad (3.2-71)$$

A un cuando el proceso macroscópico sea transitorio, el problema de cierre puede ser considerado cuasi-estacionario cuando :

$$\frac{D_i t^*}{l_{\omega}^2} \gg 1 \quad ; \quad i = A, B \text{ y } R \quad ; \quad \omega = \sigma, \mu \quad (3.2-72)$$

donde  $t^*$  es el tiempo característico asociado con las desviaciones locales espaciales.

Y bajo esta condición las ecuaciones (3.2-68) a (3.2-71) se reducen a :

$$\underline{\nabla} \cdot (\mathcal{D}_{A\sigma} \underline{\nabla} \tilde{C}_{A\sigma}) - k_{\sigma} \left[ \tilde{C}_{R\sigma} \langle C_{A\sigma} \rangle^{\sigma} + \tilde{C}_{A\sigma} \langle C_{R\sigma} \rangle^{\sigma} \right] = \frac{1}{V_{\sigma}} \int_{V_{\sigma}} \underline{\nabla} \cdot (\mathcal{D}_{A\sigma} \underline{\nabla} \tilde{C}_{A\sigma}) dV \quad (3.2-73)$$

$$\underline{\nabla} \cdot (\mathcal{D}_{A\mu} \underline{\nabla} \tilde{C}_{A\mu}) - k_{\mu} \left[ \tilde{C}_{A\mu} - \frac{1}{K_{\mu}} \tilde{C}_{B\mu} \right] = \frac{1}{V_{\mu}} \int_{V_{\mu}} \underline{\nabla} \cdot (\mathcal{D}_{A\mu} \underline{\nabla} \tilde{C}_{A\mu}) dV \quad (3.2-74)$$

$$\underline{\nabla} \cdot (\mathcal{D}_{R\sigma} \underline{\nabla} \tilde{C}_{R\sigma}) - k_{\sigma} \left[ \tilde{C}_{R\sigma} \langle C_{A\sigma} \rangle^{\sigma} + \tilde{C}_{A\sigma} \langle C_{R\sigma} \rangle^{\sigma} \right] = \frac{1}{V_{\sigma}} \int_{V_{\sigma}} \underline{\nabla} \cdot (\mathcal{D}_{R\sigma} \underline{\nabla} \tilde{C}_{R\sigma}) dV \quad (3.2-75)$$

$$\nabla \cdot (\mathcal{D}_{B\mu} \nabla \tilde{C}_{B\mu}) + k_\mu \left[ \tilde{C}_{A\mu} - \frac{1}{K_\mu} \tilde{C}_{B\mu} \right] = \frac{1}{V_\mu} \int_{V_\mu} \nabla \cdot (\mathcal{D}_{B\mu} \nabla \tilde{C}_{B\mu}) dV \quad (3.2-76)$$

Las ecuaciones diferenciales anteriores que gobiernan el problema de valor a la frontera de la cerradura puede simplificarse si las aproximaciones siguientes se cumplen .

$$-k_\sigma \left[ \tilde{C}_{R\sigma} \langle C_{A\sigma} \rangle^\sigma + \tilde{C}_{A\sigma} \langle C_{R\sigma} \rangle^\sigma \right] \cong \frac{1}{V_\sigma} \int_{V_\sigma} \nabla \cdot (\mathcal{D}_{A\sigma} \nabla \tilde{C}_{A\sigma}) dV \quad (3.2-77)$$

$$-k_\mu \left[ \tilde{C}_{A\mu} - \frac{1}{K_\mu} \tilde{C}_{B\mu} \right] \cong \frac{1}{V_\mu} \int_{V_\mu} \nabla \cdot (\mathcal{D}_{A\mu} \nabla \tilde{C}_{A\mu}) dV \quad (3.2-78)$$

$$-k_\sigma \left[ \tilde{C}_{R\sigma} \langle C_{A\sigma} \rangle^\sigma + \tilde{C}_{A\sigma} \langle C_{R\sigma} \rangle^\sigma \right] \cong \frac{1}{V_\sigma} \int_{V_\sigma} \nabla \cdot (\mathcal{D}_{R\sigma} \nabla \tilde{C}_{R\sigma}) dV \quad (3.2-79)$$

$$-k_\mu \left[ \tilde{C}_{A\mu} - \frac{1}{K_\mu} \tilde{C}_{B\mu} \right] \cong \frac{1}{V_\mu} \int_{V_\mu} \nabla \cdot (\mathcal{D}_{B\mu} \nabla \tilde{C}_{B\mu}) dV \quad (3.2-80)$$

Las aproximaciones anteriores son difíciles de cumplirse y encontrar las condiciones bajo las cuales se cumplen queda fuera del contexto en este trabajo. Sin embargo, existe alguno trabajo al respecto por Ochoa , (1992). Si lo anterior se cumple el problema de la cerradura se reduce a :

$$\nabla^2 \tilde{C}_{A\sigma} = 0 \text{ en fase } \sigma \quad (3.2-81)$$

$$\nabla^2 \tilde{C}_{A\mu} = 0 \text{ en fase } \mu \quad (3.2-82)$$

$$\nabla^2 \tilde{C}_{R\sigma} = 0 \text{ en fase } \sigma \quad (3.2-83)$$

$$\nabla^2 \tilde{C}_{B\mu} = 0 \text{ en fase } \mu \quad (3.2-84)$$



Las ecuaciones (3.2-81) a (3.2-84) junto con las condiciones frontera, ecs. (3.2-55), (3.2-56), (3.2-61), (3.2-62), son parte del problema local para  $\tilde{C}_{A\sigma}$ ,  $\tilde{C}_{A\mu}$ ,  $\tilde{C}_{R\sigma}$ ,  $\tilde{C}_{B\mu}$  y para completarlo, y poder resolverlo es necesario establecer una condición de periodicidad. Para tal fin es necesario elegir un medio multifásico espacialmente periódico que represente al sistema macroscópico, Brenner, (1980). Luego se define una celda unitaria periódica, región representativa, que sea capaz de reproducir el medio multifásico espacialmente periódico. Un medio multifásico espacialmente periódico asociado con una celda unitaria se aprecia en la figura 3.4

La condición de periodicidad que reemplaza a la condición de frontera (3.1-18), en términos de  $\tilde{C}_{i\omega}$  y en la frontera  $A_{i\gamma}$ , esta definida por :

$$\tilde{C}_{i\omega}(\underline{r} + \underline{l}_i) = \tilde{C}_{i\omega}(\underline{r}) ; \omega = \sigma \text{ ó } \mu ; i = 1, 2, 3 \quad (3.2-85)$$

Donde :  $\underline{l}_i$  representa a los tres vectores necesarios para construir el medio multifásico espacialmente periódico.

El problema de la cerradura esta completo con :

$$\langle \tilde{C}_{i\omega} \rangle^{\omega} = 0 \quad , i = A, B, R \text{ en } \omega = \sigma \text{ ó } \mu \quad (3.2-86)$$

Se nota de este problema que el campo- $\tilde{C}_{B\mu}$  y el campo- $\tilde{C}_{R\sigma}$  son independientes de los campos de  $\tilde{C}_{A\sigma}$  y  $\tilde{C}_{A\mu}$ .

Sin embargo, los campos  $\tilde{C}_{A\sigma}$  y  $\tilde{C}_{A\mu}$  están acoplados por las condiciones de frontera (3.2-61) y (3.2-62). La solución a los campos de  $\tilde{C}_{A\sigma}$  y  $\tilde{C}_{A\mu}$  es idéntico al problema local

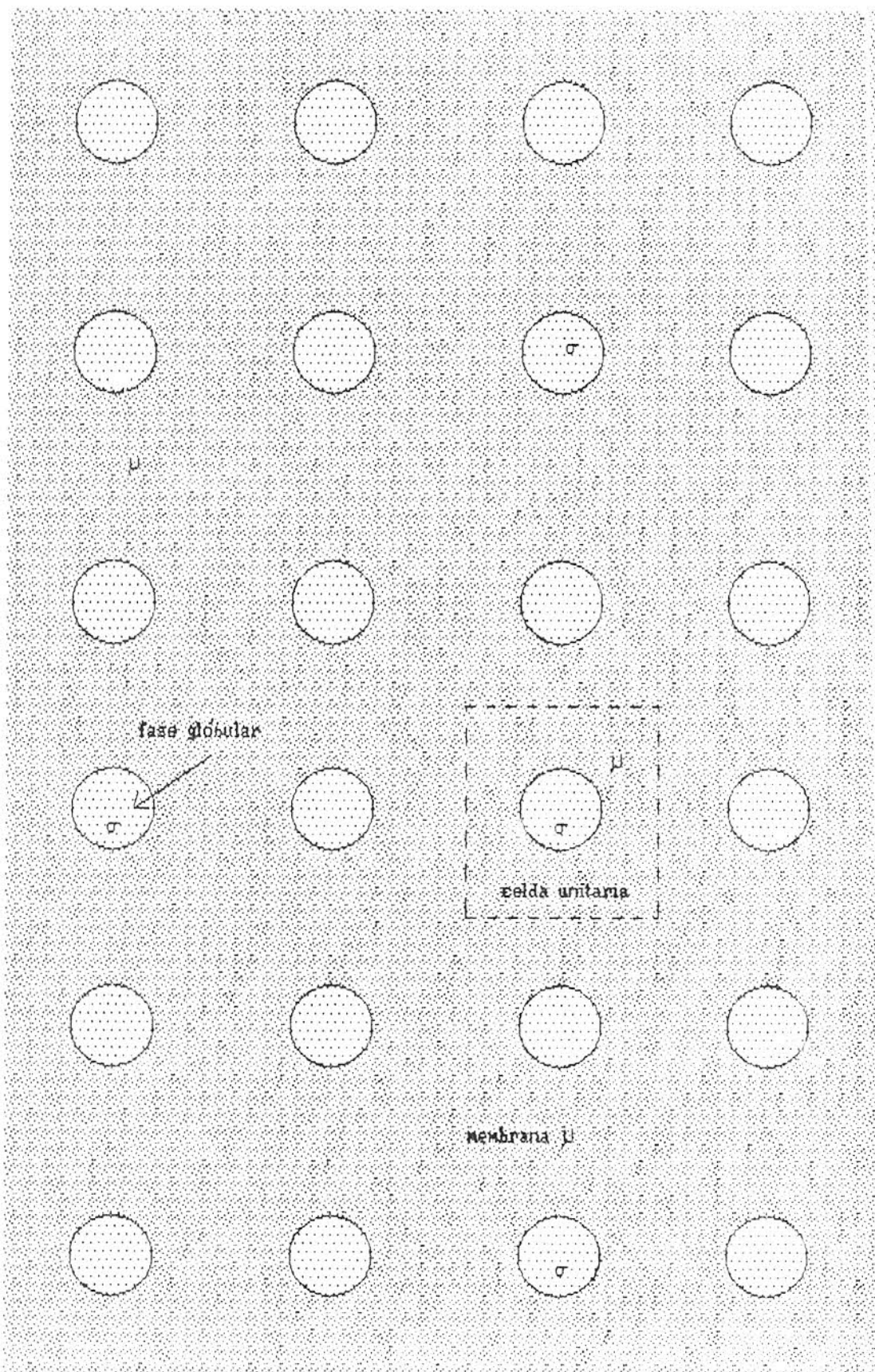


Figura 3.4 Medio multifásico espacialmente periódico

resuelto por Ochoa et al., (1986), para el problema de difusión y reacción en un medio celular. La solución a los campos de  $\tilde{C}_{B\mu}$  y  $\tilde{C}_{R\sigma}$  son de la forma de difusión en un medio poroso. Estos campos tienen las siguientes formas constitutivas :

$$\tilde{C}_{A\sigma} = \underline{f}_1 \cdot \underline{\nabla} \langle CA \rangle \quad (3.2-87)$$

$$\tilde{C}_{A\mu} = \underline{f}_2 \cdot \underline{\nabla} \langle CA \rangle \quad (3.2-88)$$

$$\tilde{C}_{R\sigma} = \underline{f}_3 \cdot \underline{\nabla} \langle CR\sigma \rangle^\sigma \quad (3.2-89)$$

$$\tilde{C}_{B\mu} = \underline{f}_4 \cdot \underline{\nabla} \langle CB\mu \rangle^\mu \quad (3.2-90)$$

Donde  $\underline{f}_1$ ,  $\underline{f}_2$ ,  $\underline{f}_3$ , y  $\underline{f}_4$  son las variables de la cerradura y están definidas por los siguientes problemas de valor a la frontera que se obtienen al substituir las ecs. (3.2-87) a (3.2-90) en las ecs. (3.2-55), (3.2-56), (3.2-61), (3.2-62), (3.2-81) a (3.2-86). Estos problemas son :

para  $\underline{f}_1$  y  $\underline{f}_2$  :

$$\nabla^2 \underline{f}_1 = 0 \quad \text{en } V_\sigma \quad (3.2-91)$$

$$\nabla^2 \underline{f}_2 = 0 \quad \text{en } V_\mu \quad (3.2-92)$$

$$\underline{n}_{\mu\sigma} \cdot \underline{D}_{A\mu} \underline{\nabla} \underline{f}_1 = \mathcal{P}_{A\mu} (\underline{f}_1 - K_{\theta q}^{\mu\sigma} \underline{f}_2) - \underline{n}_{\mu\sigma} \cdot \underline{D}_{A\sigma} K_{\theta q}^{\mu\sigma}, \quad \text{en } A_{\mu\sigma} \quad (3.2-93)$$

$$\underline{n}_{\mu\sigma} \cdot \underline{D}_{A\mu} \underline{\nabla} \underline{f}_2 = \underline{n}_{\mu\sigma} \cdot \underline{D}_{A\sigma} \underline{\nabla} \underline{f}_1 + (\underline{D}_{A\sigma} K_{\theta q}^{\mu\sigma} - \underline{D}_{A\mu}) \underline{n}_{\mu\sigma}, \quad \text{en } A_{\mu\sigma} \quad (3.2-94)$$

$$\underline{f}_1(\underline{r} + \underline{l}_i) = \underline{f}_1(\underline{r}), \quad i = 1, 2, 3 \quad (3.2-95)$$

$$\underline{f}_2(\underline{r} + \underline{l}_i) = \underline{f}_2(\underline{r}), \quad i = 1, 2, 3 \quad (3.2-96)$$

$$\langle \underline{f}_1 \rangle^\sigma = \langle \underline{f}_2 \rangle^\mu = 0 \quad (3.2-97)$$

para  $\underline{f}_3$  :

$$\nabla^2 \underline{f}_3 = 0 \quad \text{en } V_\sigma \quad (3.2-98)$$

$$-\underline{n}_{\mu\sigma} \cdot \underline{D}R\sigma \nabla \underline{f}_3 = \underline{n}_{\mu\sigma} \underline{D}R\sigma, \quad \text{en } A_{\mu\sigma} \quad (3.2-99)$$

$$\underline{f}_3(\underline{r} + \underline{l}_i) = \underline{f}_3(\underline{r}), \quad i = 1, 2, 3 \quad (3.2-100)$$

$$\langle \underline{f}_3 \rangle^\sigma = 0 \quad (3.2-101)$$

para  $\underline{f}_4$  :

$$\nabla^2 \underline{f}_4 = 0 \quad \text{en } V_\mu \quad (3.2-102)$$

$$-\underline{n}_{\mu\sigma} \cdot \underline{D}B\mu \nabla \underline{f}_4 = \underline{n}_{\mu\sigma} \underline{D}B\mu, \quad \text{en } A_{\mu\sigma} \quad (3.2-103)$$

$$\underline{f}_4(\underline{r} + \underline{l}_i) = \underline{f}_4(\underline{r}), \quad i = 1, 2, 3 \quad (3.2-104)$$

$$\langle \underline{f}_4 \rangle^\mu = 0 \quad (3.2-105)$$

### 3.2.4 la forma de cierre

Para terminar con el desarrollo de la modelación de la gota de emulsión ( $\mu + \sigma$ ) a continuación se obtiene la forma cerrada de las ecuaciones promediadas (3.2-42) y (3.2-44) y de la forma cerrada del modelo una ecuación (3.2-43) al substituir en ellas las ecuaciones constitutivas (3.2-87) a (3.2-90) dando como resultado las siguientes expresiones :

$$(c_\mu + c_\sigma k_{eq}^{\mu\sigma}) \frac{\partial}{\partial t} \{C_A\} = \underline{\nabla} \cdot (\underline{D}_{eff}^A \underline{\nabla} \{C_A\}) - c_\sigma k_\sigma K_{eq}^{\mu\sigma} \langle C_{R\sigma} \rangle^\sigma \{C_A\}$$

$$- \varepsilon_{\mu k \mu} \left[ \langle CA \rangle - \frac{1}{K_{\mu}} \langle CB_{\mu} \rangle^{\mu} \right] \quad (3.2-106)$$

$$\varepsilon_{\mu} \frac{\partial}{\partial t} \langle CB_{\mu} \rangle^{\mu} = \nabla \cdot (\varepsilon_{\mu} \underline{\underline{D}}_{\text{eff}}^{\text{B}} \cdot \nabla \langle CB_{\mu} \rangle^{\mu}) + \varepsilon_{\mu k \mu} \left[ \langle CA \rangle - \frac{1}{K_{\mu}} \langle CB_{\mu} \rangle^{\mu} \right] \quad (3.2-107)$$

$$\varepsilon_{\sigma} \frac{\partial}{\partial t} \langle CR_{\sigma} \rangle^{\sigma} = \nabla \cdot (\varepsilon_{\sigma} \underline{\underline{D}}_{\text{eff}}^{\text{R}} \cdot \nabla \langle CR_{\sigma} \rangle^{\sigma}) - \varepsilon_{\sigma k \sigma} K_{\sigma}^{\mu \sigma} \langle CA \rangle \langle CR_{\sigma} \rangle^{\sigma} \quad (3.2-108)$$

Donde los parámetros de difusión efectivos son :

$$\underline{\underline{D}}_{\text{eff}}^{\text{A}} = (\varepsilon_{\mu} \mathcal{D}_{A\mu} + \varepsilon_{\sigma} \mathcal{D}_{A\sigma} K_{\sigma}^{\mu \sigma}) \underline{\underline{I}} + \frac{\mathcal{D}_{A\mu}}{\nu} \int_{A_{\mu\sigma}} \frac{\eta_{\mu\sigma} f_2 dA}{\nu} + \frac{\mathcal{D}_{A\sigma}}{\nu} \int_{A_{\sigma\mu}} \frac{\eta_{\sigma\mu} f_1 dA}{\nu} \quad (3.2-109)$$

$$\varepsilon_{\mu} \underline{\underline{D}}_{\text{eff}}^{\text{B}} = \varepsilon_{\mu} \mathcal{D}_{B\mu} \left[ \underline{\underline{I}} + \frac{1}{V_{\mu}} \int_{A_{\mu\sigma}} \frac{\eta_{\mu\sigma} f_4 dA}{\nu} \right] \quad (3.2-110)$$

$$\varepsilon_{\sigma} \underline{\underline{D}}_{\text{eff}}^{\text{R}} = \varepsilon_{\sigma} \mathcal{D}_{R\sigma} \left[ \underline{\underline{I}} + \frac{1}{V_{\sigma}} \int_{A_{\sigma\mu}} \frac{\eta_{\sigma\mu} f_3 dA}{\nu} \right] \quad (3.2-111)$$

donde  $\underline{\underline{I}}$  es el tensor unitario.

Estas difusividades efectivas son otra diferencia importante del presente modelo comparado con los modelos anteriores, ya que aquí se conoce una manera de determinarlos.

La solución al problema de cierre y para un medio isotrópico de glóbulos esféricos ( $\varepsilon_{\mu} > 0.33$ ) Ochoa, (1988), (1992), derivó los siguientes coeficientes efectivos de

difusividad radial :

$$\frac{D_{rr}^A}{D_{AM}} (\epsilon \sigma K_{eq}^{\mu \sigma} + \epsilon_M) = \frac{3K_{eq}^{\mu \sigma} D_{A\sigma} - 2(K_{eq}^{\mu \sigma} D_{A\sigma} - D_{AM}) \epsilon_M}{3D_{AM} + (K_{eq}^{\mu \sigma} D_{A\sigma} - D_{AM}) \epsilon_M} \quad (3.2-112)$$

$$\frac{\epsilon_M D_{rr}^B}{D_{BM}} = \frac{2\epsilon_M}{3 - \epsilon_M} \quad (3.2-113)$$

$$\frac{\epsilon \sigma D_{rr}^R}{D_{R\sigma}} = 0 \quad (3.2-114)$$

En la ecuación (3.2-111) se supuso que no hay rompimiento ó coalescencia de la fase dispersa,  $\sigma$ . Por lo tanto la ecuación (3.2-109) se reduce a

$$\epsilon \sigma \frac{\partial}{\partial t} \langle C_{R\sigma} \rangle^\sigma = - \epsilon \sigma k \sigma K_{eq}^{\mu \sigma} \{CA\} \langle C_{R\sigma} \rangle^\sigma \quad (3.2-115)$$

### 3.3 LA ECUACION DE DISEÑO

Para obtener la ecuación de diseño para un tanque perfectamente agitado, fig. 3.3, primero se promedia la ecuación de continuidad del soluto en la fase  $\gamma$ . Este promedio consiste en realizar una integración de volumen en la ecuación (3.1-5); donde el dominio de integración es el volumen de fase  $\gamma$  en el equipo separador,  $V_{\gamma M}$ .

$$\frac{1}{V_{\gamma M}} \int_{V_{\gamma M}} \left[ \frac{\partial}{\partial t} C_{A\gamma} + \nabla \cdot \underline{N}_{A\gamma} \right] dV = 0 \quad (3.3-1)$$

donde el flux de A esta definido por

$$\underline{N}_{A\gamma} = C_{A\gamma} \underline{V}_{\gamma} - D_{A\gamma} \nabla C_{A\gamma} \quad (3.3-2)$$

Se supone nuevamente que no hay coalescencia de las gotas de membrana líquida, por lo tanto la estructura de

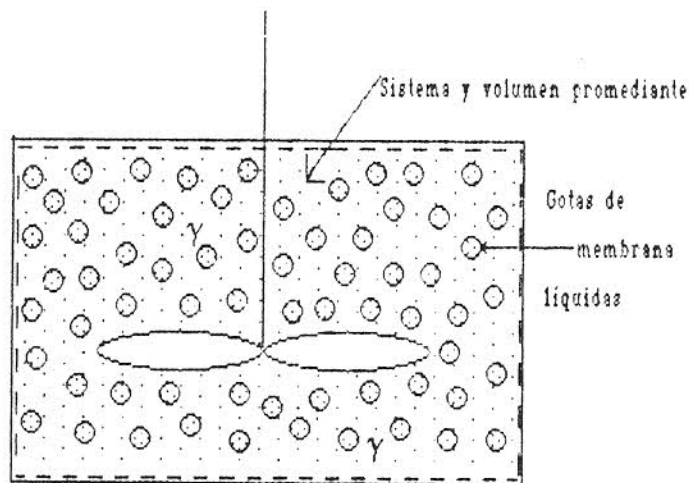


Figura 3.3 Sistema y volumen promediante para la segunda etapa del promedio volumétrico : Tanque perfectamente mezclado.

dispersión y las fracciones volumétricas de cada una de las fases es independiente del tiempo. Si se define

$$\bar{C}_{A\gamma} = \frac{1}{V_{\gamma M}} \int_{V_{\gamma M}} C_{A\gamma} dV \quad (3.3-3)$$

se tiene de la ec. (3.3-1)

$$\frac{\partial}{\partial t} \bar{C}_{A\gamma} + \frac{1}{V_{\gamma M}} \int_{V_{\gamma M}} \nabla \cdot \underline{N}_{A\gamma} dV = 0 \quad (3.3-4)$$

Aplicando el teorema de la divergencia y la condición de impermeabilidad del flux de A en la superficie exterior del tanque la cual se expresa como :

$$\underline{n}_{\gamma e} \cdot \underline{N}_{A\gamma} = 0 \quad (3.3-4)$$

la ecuación (3.3-4) tiene la forma :

$$\frac{\partial}{\partial t} \bar{C}_{A\gamma} + \frac{1}{V_{\gamma M}} \int_{A_{\gamma\mu}} \underline{n}_{\gamma\mu} \cdot \underline{N}_{A\gamma} dA = 0 \quad (3.3-5)$$

Si suponemos que existe mezclado perfecto en el equipo separador, entonces se puede aproximar el flux de A, (3.3-2), por una correlación empírica usada ampliamente en la ingeniería química que está en función de un coeficiente de transferencia masa,  $k_{\gamma}$ , el cual significa que toda la resistencia externa se encuentra en la capa límite. Esta aproximación en  $A_{\gamma\mu}$  se enuncia como :

$$\underline{n}_{\gamma\mu} \cdot \underline{N}_{A\gamma} = k_{\gamma} \left[ C_{A\gamma} - (C_{A\gamma})_{\gamma\mu} \right] \quad (3.3-7)$$

donde  $(C_{A\gamma})_{\gamma\mu}$  es la concentración interfacial puntual. Integrando después de la substitución de la ec. (3.3-7) en



la ec. (3.3-6) se obtiene :

$$e_{\gamma} \frac{\partial}{\partial t} \bar{C}_{A\gamma} + a_{\nu}^{\gamma\mu} k_{\gamma} \left[ \bar{C}_{A\gamma} - (C_{A\gamma})_{\gamma\mu} \right] = 0 \quad (3.3-8)$$

donde el area interfacial  $\gamma/\mu$  por unidad de volumen total y la fracción volumétrica total ocupada por la fase externa son

$$a_{\nu}^{\gamma\mu} = \frac{A_{\gamma\mu}}{V_M} \quad (3.3-9)$$

$$e_{\gamma} = \frac{V_{\gamma M}}{V_M} \quad (3.3-10)$$

y en donde  $V_M$  es el volumen total del tanque.

Acontinuación se puede eliminar la concentración puntual interfacial usando la aproximación

$$(C_{A\gamma})_{\gamma\mu} \cong \{CA\} \text{ en la interface } A_{\gamma\mu} \quad (3.3-11)$$

esta suposición introduce restricciones, pero son similares a las asociadas con la imposición del equilibrio local másico en el desarrollo del modelo de una ecuación para  $\{CA\}$ . Este punto ha sido discutido por Pratt, (1989) y (1990). Por lo tanto la ecuación que gobierna la concentración de A en la fase  $\gamma$  es

$$e_{\gamma} \frac{\partial}{\partial t} \bar{C}_{A\gamma} + a_{\nu}^{\gamma\mu} k_{\gamma} \left[ \bar{C}_{A\gamma} - K_{\theta}^{\mu\gamma} \{CA\} \right] = 0 \quad (3.3-12)$$

Ahora las ecuaciones diferenciales que gobiernan la transferencia de masa tanto en la gota de emulsión como en la fase externa, han sido obtenidas usando el método del promedio volumétrico a partir de principios fundamentales de transferencia de masa.

Las condiciones iniciales pueden obtenerse

directamente de las planteadas en el apartado 3.1.3, y son :

$$\langle CA \rangle = 0 \quad , \quad \text{cuando } t = 0 \quad (3.3-13)$$

$$\langle CB_{\mu} \rangle^{\mu} = C_{B0} \quad , \quad " \quad t = 0 \quad (3.3-14)$$

$$\langle CR_{\sigma} \rangle^{\sigma} = C_{R0} \quad , \quad " \quad t = 0 \quad (3.3-15)$$

$$\bar{C}_{A\gamma} = C_{A0} \quad , \quad " \quad t = 0 \quad (3.3-16)$$

El acoplamiento entre las ecuaciones (3.2-107) y (3.3-12) es debido a la condición de frontera en  $A_{\gamma\mu}$ , la cual es

$$\underline{n}_{\gamma\mu} \cdot \underline{D}_{\text{eff}}^A \nabla \langle CA \rangle = k_{\gamma} \left[ \bar{C}_{A\gamma} - K_{\text{eq}}^{\mu\gamma} \langle CA \rangle \right] \text{ en } A_{\gamma\mu} \quad (3.3-17)$$

el resto de las condiciones frontera son

$$\underline{n}_{\gamma\mu} \cdot \underline{D}_{\text{eff}}^B \nabla \langle CB_{\mu} \rangle^{\mu} = 0 \quad \text{en } A_{\gamma\mu} \quad (3.3-18)$$

$$\underline{n}_{\gamma\mu} \cdot \underline{D}_{\text{eff}}^R \nabla \langle CR_{\sigma} \rangle^{\sigma} = 0 \quad \text{en } A_{\gamma\mu} \quad (3.3-19)$$

y finalmente  $\langle CA \rangle$ ,  $\langle CB_{\mu} \rangle^{\mu}$ ,  $\langle CR_{\sigma} \rangle^{\sigma}$  deben ser finitos en cualquier instante y posición.

En el siguiente capítulo se resuelve el modelo aquí desarrollado para una geometría en particular y tomando en cuenta únicamente difusión en la dirección radial.

## CAPITULO IV

### SOLUCION DEL MODELO

El modelo desarrollado en el capítulo anterior se resuelve aquí para una geometría esférica del sistema de emulsión doble y tomando en cuenta únicamente difusión en la dirección radial. Además, se considera que los glóbulos de la fase interna y el reactivo contenido en ella se mantienen fijos en las gotas grandes.

#### 4.1- MODELO PROMEDIADO A RESOLVER

Con estas suposiciones el modelo se reduce a :

en la fase de la membrana  $\mu$  :

soluto A :

$$\left[ \epsilon \sigma k_{eq}^{\mu\sigma} + \epsilon_{\mu} \right] \frac{\partial \langle CA \rangle}{\partial t} = \frac{D_{rr}^A}{r^2} \frac{\partial}{\partial r} \left( r^2 \frac{\partial \langle CA \rangle}{\partial r} \right) - \epsilon_{\mu} \left[ k_{\mu} \langle CA \rangle - \frac{k_{\mu}}{K_{\mu}} \langle CB_{\mu} \rangle^{\mu} \right] - \epsilon \sigma k_{eq}^{\mu\sigma} \langle CR_{\sigma} \rangle^{\sigma} \langle CA \rangle \quad (4.1-1)$$

acarreador B :

$$\epsilon_{\mu} \frac{\partial \langle CB_{\mu} \rangle^{\mu}}{\partial t} = \frac{\epsilon_{\mu} D_{rr}^B}{r^2} \frac{\partial}{\partial r} \left( r^2 \frac{\partial \langle CB_{\mu} \rangle^{\mu}}{\partial r} \right) + \epsilon_{\mu} k_{\mu} \left[ \langle CA \rangle - \frac{1}{K_{\mu}} \langle CB_{\mu} \rangle^{\mu} \right] \quad (4.1-2)$$

en la fase globular  $\sigma$  :

reactivo R :

$$\epsilon \sigma \frac{\partial \langle CR_{\sigma} \rangle^{\sigma}}{\partial t} = - \epsilon \sigma k_{eq}^{\mu\sigma} \langle CA \rangle \langle CR_{\sigma} \rangle^{\sigma} \quad (4.1-3)$$

y en la fase continua  $\gamma$  : Para el caso de un tanque perfectamente agitado.

soluto A :

$$\varepsilon_{\gamma} \frac{\partial \bar{C}_{A\gamma}}{\partial t} = - a_{\nu}^{\gamma\mu} \cdot k_{\gamma} \left[ \bar{C}_{A\gamma} - K_{e\gamma}^{\mu\gamma} \{CA\} \right] \quad \text{en } r = \mathcal{R} \quad (4.1-4)$$

con las condiciones iniciales y frontera :

$$\{CA\} = 0 \quad \text{en } t = 0 \quad (4.1-5)$$

$$\langle CB_{\mu} \rangle^{\mu} = C_{B0} \quad \text{en } t = 0 \quad (4.1-6)$$

$$\langle CR_{\sigma} \rangle^{\sigma} = C_{R0} \quad \text{en } t = 0 \quad (4.1-7)$$

$$\bar{C}_{A\gamma} = C_{A0} \quad \text{en } t = 0 \quad (4.1-8)$$

$$\{CA\}, \langle CB_{\mu} \rangle^{\mu}, \langle CR_{\sigma} \rangle^{\sigma} \text{ son finitos en el centro, } r = 0. \quad (4.1-9)$$

$$D_{rr}^A \frac{\partial \{CA\}}{\partial r} = k_{\gamma} \left[ \bar{C}_{A\gamma} - K_{e\gamma}^{\mu\gamma} \{CA\} \right] \quad \text{en } r = \mathcal{R} \quad (4.1-10)$$

$$D_{rr}^B \frac{\partial \langle CB_{\mu} \rangle^{\mu}}{\partial r} = 0 \quad \text{en } r = \mathcal{R} \quad (4.1-11)$$

$$D_{rr}^R \frac{\partial \langle CR_{\sigma} \rangle^{\sigma}}{\partial r} = 0 \quad \text{en } r = \mathcal{R} \quad (4.1-12)$$

Ahora se definen las siguientes variables y parametros adimensionales :

$$\mu_A = K_{e\gamma}^{\mu\gamma} \frac{\{CA\}}{C_{A0}} ; \mu_B = \frac{\langle CB_{\mu} \rangle^{\mu}}{C_{B0}} ; \sigma_R = \frac{\langle CR_{\sigma} \rangle^{\sigma}}{C_{R0}} ; \gamma_A = \frac{\bar{C}_{A\gamma}}{C_{A0}} ;$$

$$\tau = \frac{t \cdot D_{rr}^A}{\mathcal{R}^2} ; \xi = \frac{r}{\mathcal{R}} ; \beta_i = \frac{k_{\gamma} \cdot \mathcal{R} \cdot K_{e\gamma}^{\mu\gamma}}{D_{rr}^A} ; \delta_i = \frac{k_{\gamma} \cdot \mathcal{R}^2 \cdot a_{\nu}^{\mu\gamma}}{\varepsilon_{\gamma} \cdot D_{rr}^A} ;$$

$$\varphi_1^2 = \left[ \frac{\varepsilon_{\sigma} \cdot K_{e\gamma}^{\mu\gamma} \cdot K_{e\sigma}^{\mu\sigma}}{\varepsilon_{\mu} + \varepsilon_{\sigma} K_{e\gamma}^{\mu\sigma}} \right] \varphi_6^2 ; \varphi_2^2 = \left[ \frac{\varepsilon_{\mu} \cdot K_{e\gamma}^{\mu\gamma}}{\varepsilon_{\mu} + \varepsilon_{\sigma} K_{e\gamma}^{\mu\sigma}} \right] \varphi_5^2 ;$$

$$\varphi_3^2 = \left[ \frac{\varepsilon_{\mu} \cdot K_{e\gamma}^{\mu\gamma}}{\varepsilon_{\mu} + \varepsilon_{\sigma} K_{e\gamma}^{\mu\sigma}} \right] \varphi_4^2 ; \varphi_4^2 = \left[ \frac{\mathcal{R}^2}{D_{rr}^A} \right] \frac{k_{\mu}}{K_{\mu}} ; \varphi_5^2 = \left[ \frac{\mathcal{R}^2}{D_{rr}^A K_{e\gamma}^{\mu\gamma}} \right] k_{\mu} ;$$

$$\varphi_6^2 = \left[ \frac{\mathcal{R}^2}{D_{rr}^A K_{e\gamma}^{\mu\gamma}} \right] k_{\sigma} ; \text{ Donde } \varphi_i^2, i = 1, 2, 3, 4, 5, 6, \text{ son}$$

parámetros de reacción ,  $\mathcal{R}$  es el radio de partículas esféricas de fase  $\mu$ , y los módulos de Biot modificados son indicados por  $\beta_i$  y  $b_i$ .

Con estas definiciones el problema en forma adimensional es :

$$\frac{\partial \mu_A}{\partial \tau} = \left[ \frac{1}{\varepsilon_\mu + \varepsilon_\sigma K_{eq}^{\mu\sigma}} \right] \frac{1}{\xi^2} \frac{\partial}{\partial \xi} \left[ \xi^2 \frac{\partial \mu_A}{\partial \xi} \right] - \varphi_2^2 \mu_A - \varphi_1^2 C_{Ro} \cdot OR \cdot \mu_A + \varphi_3^2 \frac{C_{Bo}}{C_{Ao}} \mu_B \quad (4.1-13)$$

$$\frac{\partial \mu_B}{\partial t} = \left[ \frac{D_{rr}^B}{D_{rr}^A} \right] \frac{1}{\xi^2} \frac{\partial}{\partial \xi} \left[ \xi^2 \frac{\partial \mu_B}{\partial \xi} \right] - \varphi_4^2 \mu_B + \varphi_5^2 \frac{C_{Ao}}{C_{Bo}} \mu_A \quad (4.1-14)$$

$$\frac{\partial OR}{\partial t} = - \varphi_6^2 C_{Ao} \cdot \mu_A \cdot OR \quad (4.1-15)$$

$$\frac{\partial \gamma_A}{\partial t} = b_i \left[ \mu_A(z=1) - \gamma_A \right] \quad (4.1-16)$$

Sujetas a las condiciones :

$$C.I. \mu_A = 0 ; \mu_B = 1 ; OR = 1 ; \gamma_A = 1 \text{ en } \tau = 0 \quad (4.1-17)$$

$$C.F.1. \mu_A, \mu_B, OR \text{ y } \gamma_A \text{ son finitos en } \xi = 0 \quad (4.1-18)$$

$$C.F.2. \frac{\partial \mu_A}{\partial \xi} = -\beta_i \left[ \mu_A - \gamma_A \right] ; \frac{\partial \mu_B}{\partial \xi} = 0 ; \frac{\partial OR}{\partial \xi} = 0 \text{ en } \xi = 1 \quad (4.1-19)$$

El modelo adimensionalizado para la membrana se representa a continuación usando nomenclatura matricial para reducir su representación.

En la fase de la membrana  $\mu$  : Gota de emulsión

$$\frac{\partial \mu}{\partial t} = \underline{K} \cdot \frac{1}{\xi^2} \frac{\partial}{\partial \xi} \left[ \xi^2 \frac{\partial \mu}{\partial \xi} \right] + \underline{F} \cdot \mu + \underline{G} \cdot \mu \quad (4.1-20)$$

$$\text{C.I.} \quad \underline{\mu} = \begin{bmatrix} 0 \\ 1 \\ 1 \end{bmatrix} \quad (4.1-21)$$

$$\text{C.F.1.} \quad \underline{\mu} \text{ es finito en el centro, } \xi = 0 \quad (4.1-22)$$

$$\text{C.F.2.} \quad \frac{\partial}{\partial \xi} \underline{\mu} + \underline{\Xi} \cdot \underline{\mu} = \underline{V} \quad \text{en } \xi = 1 \quad (4.1-23)$$

Donde :

$$\underline{\mu} = \begin{bmatrix} \mu_1 \\ \mu_2 \\ \mu_3 \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} \mu_A \\ \mu_B \\ \mu_R \end{bmatrix} ; \underline{K} = \begin{bmatrix} k_{11} & 0 & 0 \\ 0 & k_{22} & 0 \\ 0 & 0 & 0 \end{bmatrix} ; \underline{F} = \begin{bmatrix} f_{11} & f_{12} & 0 \\ f_{21} & f_{22} & 0 \\ 0 & 0 & 0 \end{bmatrix} ;$$

$$\underline{G} = \begin{bmatrix} g_{11} & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & g_{33} \end{bmatrix} ; \underline{\Xi} = \begin{bmatrix} \beta_i & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 \end{bmatrix} ; \underline{V} = \begin{bmatrix} \beta_i \cdot \gamma_A \\ 0 \\ 0 \end{bmatrix}$$

$$k_{11} = 1 / (\epsilon \mu + \epsilon \sigma K_{eq}^{\mu \sigma}) ; \quad k_{22} = D_{rr}^B (D_{rr}^A)^{-1} ; \quad f_{11} = -\varphi_2^2 ;$$

$$f_{21} = \varphi_5^2 \frac{CA_0}{CB_0} ; \quad f_{12} = \varphi_3^2 \frac{CB_0}{CA_0} ; \quad f_{22} = -\varphi_4^2 ; \quad g_{11} = -\varphi_1^2 CR_0 \mu_3 ;$$

$$g_{33} = -\varphi_6^2 CA_0 \mu_1.$$

Las cantidades  $g_{11}$  y  $g_{33}$  son variables que representan la no linealidad del modelo.

## 4.2 CASO PARTICULAR

Antes de tratar con la solución numérica del modelo mas general aquí se presenta una solución para el caso mas simple con reacción, esto es, con facilitación tipo I y

reactivo en exceso. Este problema obtenido del modelo general es :

$$\frac{\partial \mu_A}{\partial \tau} = \frac{1}{\xi^2} \frac{\partial}{\partial \xi} \left[ \xi^2 \frac{\partial \mu_A}{\partial \xi} \right] - \varphi^2 \mu_A \quad \text{en } \mu ; 0 \leq \xi \leq 1 \quad (4.1-24)$$

$$\frac{\partial \gamma_A}{\partial \tau} = b_i \left[ \mu_A(z=1) - \gamma_A \right] \quad \text{en } \gamma \quad (4.1-25)$$

$$C.I. \quad \mu_A = 0 ; \gamma_A = 1 ; \text{ en } \tau = 0 \quad (4.1-26)$$

$$C.F.1. \quad \mu_A \text{ es finito en } \xi = 0 \quad (4.1-27)$$

$$C.F.1. \quad \frac{\partial \mu_A}{\partial \xi} = \beta_i \left[ \mu_A - \gamma_A \right] \quad \text{en } \xi = 1 \quad (4.1-23)$$

Para este modelo en particular se redefinieron los siguientes parámetros :

$$\tau = \frac{t}{\mathcal{R}^2} \frac{D_{r,r}^A}{\mathcal{R}^2} \left( \frac{1}{\varepsilon_\mu + \varepsilon \sigma K_{\theta,q}^{\mu\sigma}} \right) ; \quad b_i = \frac{k_r \mathcal{R}^2 a^{\mu\gamma}}{\varepsilon_r D_{r,r}^A} \left( \varepsilon_\mu + \varepsilon \sigma K_{\theta,q}^{\mu\sigma} \right)$$

y  $\varphi^2 = \varphi_2^2 (\varepsilon_\mu + \varepsilon \sigma K_{\theta,q}^{\mu\sigma})$  ; y  $\beta_i$  no se redefine.

Usando los métodos de separación de variables y de superposición de funciones en el tiempo, se obtiene la siguiente solución analítica implícita :

$$\mu_A = \left[ \frac{\beta_i}{\beta_i + 2} \right] \left[ \xi^2 \gamma_A - \gamma_A \cdot \sum_{n=1}^{\infty} \frac{I_{n2}}{I_{n1}} \frac{\text{sen}(\lambda_n \xi)}{\xi} + \sum_{n=1}^{\infty} \left[ \frac{6 I_{n0} + \lambda_n^2 I_{n2}}{I_{n1}} \right] \left[ \frac{\text{sen}(\lambda_n \xi)}{\xi} e^{-(\lambda_n^2 + \varphi^2)\tau} \cdot \int_0^\tau e^{(\lambda_n^2 + \varphi^2)\tau} \cdot \gamma_A d\tau \right] \right] \quad (4.1-29)$$

$$\text{Donde} \quad I_{n0} = \text{sen}(\lambda_n) / \lambda_n^2 - \text{cos}(\lambda_n) / \lambda_n \quad (4.1-30)$$

$$I_{n1} = 1/2 - \text{sen}(2*\lambda_n) / (4*\lambda_n) \quad (4.1-31)$$

$$I_{n2} = (3/\lambda_n^2 - 6/\lambda_n^4) \text{sen}(\lambda_n) + (6/\lambda_n^3 - 1/\lambda_n) \text{cos}(\lambda_n) \quad (4.1-32)$$

$$\text{tg}(\lambda_n) = \frac{\lambda_n}{1 - \rho i} \quad (4.1-33)$$

$$\gamma_A = b_i \cdot e^{-b_i \tau} \cdot \int_0^\tau e^{b_i \tau} \cdot \mu_A(z=1) d\tau + e^{-b_i \tau} \quad (4.1-34)$$

Ahora para obtener una expresión analítica explícita, propongo que el comportamiento de la transferencia de masa en la fase continua sigue un comportamiento exponencial; esto es,

$$\gamma_A = e^{-M \cdot \tau} \quad (4.1-35)$$

donde  $M$  es un factor analítico.

Para calcular  $M$  se substituye ecuación (4.1-35) en (4.1-29) y (4.1-34) y se obtiene :

$$e^{-M\tau} - e^{-b_i\tau} = b_i \left[ \frac{\beta i}{\beta i + 2} \right] \left[ \frac{e^{-M\tau} - e^{-b_i\tau}}{b_i - M} \right] \left[ 1 - \sum_{n=1}^{\infty} \frac{I_{n2}}{I_{n1}} \text{sen}(\lambda_n) \right] +$$

$$b_i \left[ \frac{\beta i}{\beta i + 2} \right] \sum_{n=1}^{\infty} \left[ \frac{(6I_{n0} + \lambda_n I_{n2})}{I_{n1}} \right] \left[ \frac{\text{sen}(\lambda_n)}{\lambda_n^2 + \varphi^2 - M} \right] \left[ \frac{e^{-M\tau} - e^{-b_i\tau}}{b_i - M} - \frac{e^{-(\lambda_n^2 + \varphi^2)\tau} - e^{-b_i\tau}}{b_i - \lambda_n^2 + \varphi^2} \right] \quad (4.1-36)$$

se nota que la determinación de  $M$  es aún compleja; sin embargo, cuando la reacción es instantánea,  $\varphi^2 \gg 1$ , es posible llegar a la siguiente conclusión de las ecs. (4.1-36) y (4.1-35) a :

$$\gamma_A = \exp \left[ - b_i \left( 1 + \frac{\beta i}{\beta i + 2} \left[ \sum_{n=1}^{\infty} \frac{I_{n2}}{I_{n1}} \text{sen}(\lambda_n) - 1 \right] \right) \tau \right] \quad (4.1-37)$$

pero debido a que  $\sum_{n=1}^{\infty} \frac{I_{n2}}{I_{n1}} \text{sen}(\lambda_n) = 1$  (4.1-38)



la ecuación (4.1-37) se reduce a :

$$\gamma_A = \exp(-b_i\tau) \quad , \quad \text{Reacción instantánea,} \quad (4.1-39)$$

Este resultado puede obtenerse directamente de la ec. (4.1-25) por que  $\mu_A(\tau, \xi=1) \rightarrow 0$  cuando  $\phi^2 \gg 1$ .

Para observar la diferencia de la separación entre los casos extremos, o sea reacción cero contra instantánea y debido a la dificultad de evaluar la expresión analítica explícita cuando la reacción es cero aquí se utiliza una solución analítica válida únicamente para cuando no hay reacción . Siguiendo el mismo procedimiento usado por Carslaw y Jaeger, (1958), obtengo que la solución al caso de simple permeación, reacción cero, es (apendice A) :

$$\gamma_A = \frac{\beta_i}{\beta_i + b_i/3} + \sum_{n=1}^{\infty} \frac{2b_i\beta_i e^{-\lambda_n^2\tau}}{\beta_i^2\lambda_n^2 + b_i^2(3\beta_i/b_i + 1) + \lambda_n^2(\lambda_n^2 - 2b_i - \beta_i)} \quad (4.1-40)$$

$$\text{y } \text{tg}(\lambda_n) = \frac{(b_i - \lambda_n^2)\lambda_n}{b_i - \lambda_n^2 + \beta_i\lambda_n^2} \quad (4.1-41)$$

En las figuras 4.1 y 4.2 se aprecia el efecto máximo de separación entre los casos extremos de reacción: ec. (4.1-39) vs ec. (4.1-40). Se observa que para una separación rápida se requiere además de que  $\phi^2$  sea instantánea que los módulos de  $\beta_i$  y  $b_i$  sean grandes.

Con la intención de comparar la solución analítica, ec. (4.1-39), con separaciones experimentales tomamos datos reportados en la literatura para este caso de reacción instantánea. Datos experimentales de Ho y Kim para la separación del fenol han sido objeto de una detallada comparación con varios modelos teóricos, Chan y lee, (1984);

Estos mismos datos son aquí comparados con la solución analítica. Esto se muestra en las figuras 4.3 y 4.4 donde además se incluye algunos otros modelos teóricos. En la figura 4.3 el ajuste de la solución analítica no es satisfactoriamente bueno al igual que los modelos de película plana y esférica ; el mejor ajuste se obtiene con el modelo multifásico con frente de reacción. En la figura 4.4 el ajuste de la solución analítica es excelente, el ajuste de los modelos de película plana y esférica son buenos y el del modelo multifásico con frente de reacción no es satisfactorio. Los parámetros a los cuales ajustan la solución analítica son :  $b_i = 0.85$ ,  $Rad. = 0.05\text{cm}$ ,  $D_{eff} = 1.3136\text{E}-06$  (fig. 4.3) y  $b_i = 7.9$ ,  $Rad. = 0.0264$ ,  $D_{eff} = 7.5\text{E}-07$  (fig. 4.4).

La figura 4.5 muestra la comparación entre la separación teórica, solución analítica, y la experimental del Cr(VI), Salazar et al. (1992). En esta figura se observa un excelente ajuste logrado para dos casos de condiciones de operación diferentes. Este ajuste es superior al logrado con el modelo del frente de reacción por Salazar et al., 1992. Se uso el parámetro  $D_{eff}/Rad = 3.26\text{E}-04 \text{ min.}^{-1}$  obtenido experimentalmente por Salazar.

#### 4.3 SOLUCION

La aplicación del método de diferencias finitas, esquema de Crank-Nicolson, a la ecuación (4.1-20) y una aproximación de diferencia central a la ec. (4.1-23) lo cual

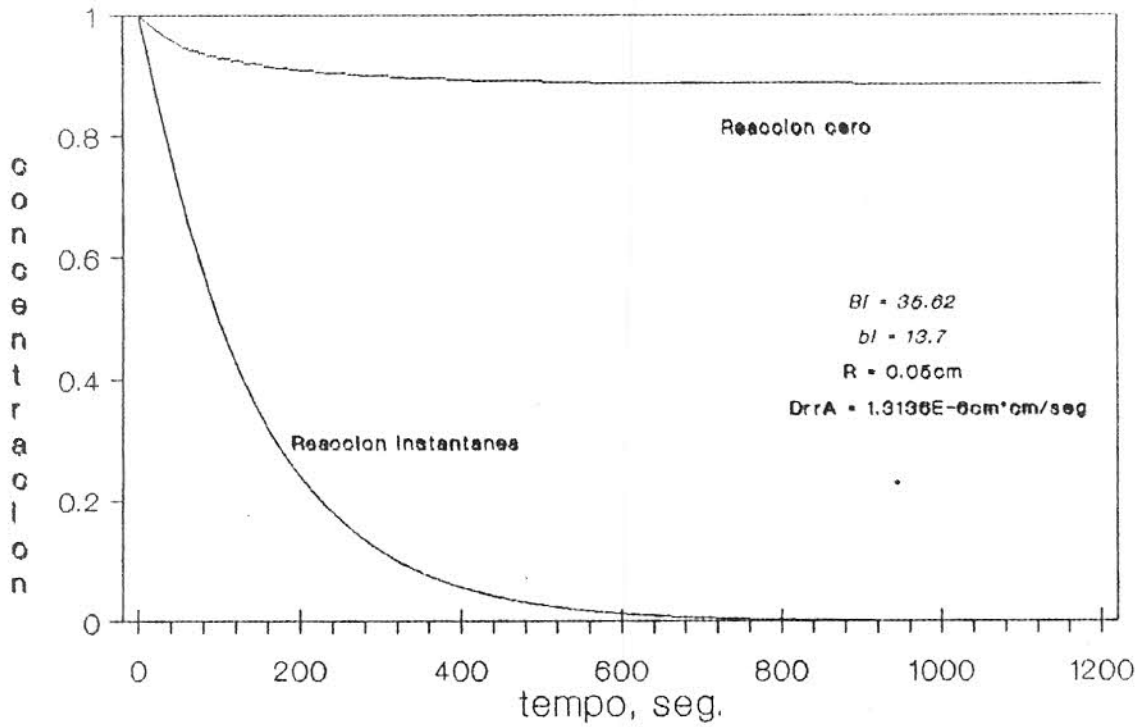


Fig.4.1 Reaccion cero vs Instantanea

Comparación entre los casos límites de reacción cero vs reacción instantánea con reactivo en exceso, (ec. (4.1-40) vs ec. (4.1-39)), para la separación teórica mostrada arriba.

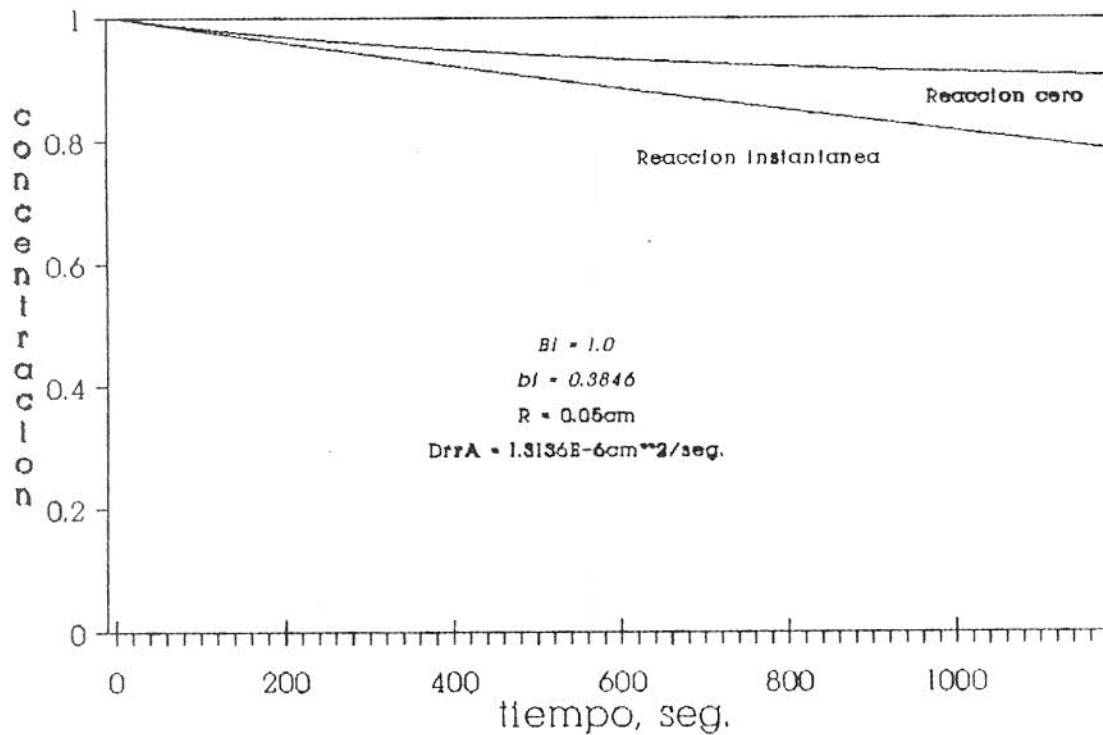


Fig. 4.2 Reaccion cero vs Instantanea

Comparación entre los casos límites de reacción cero vs reacción instantánea con reactivo en exceso, (ec. (4.1.-40) vs ec. (4.1-39)), para la separación teórica mostrada arriba.

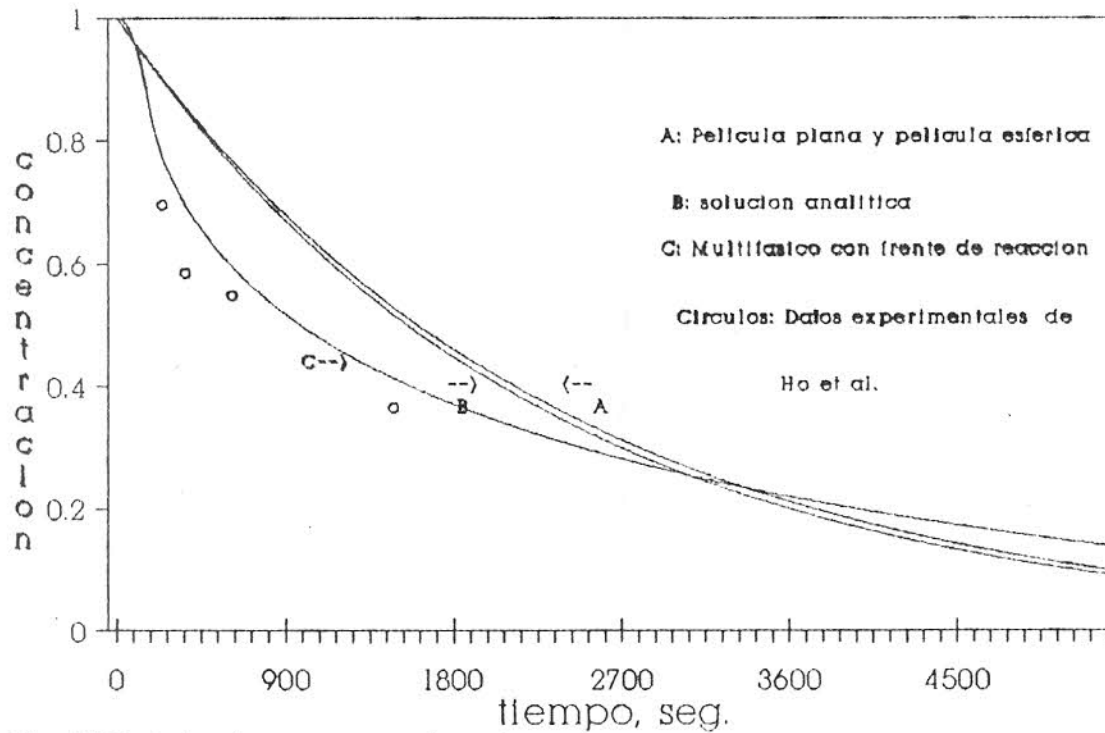


Fig. 4.3 R. Instantanea vs experimentos

Comparación para el caso de reacción instantánea con reactivo en exceso entre la separación experimental para el fenol vs separaciones teóricas. Fuente de los datos experimentales Chan y Lee, 1984.

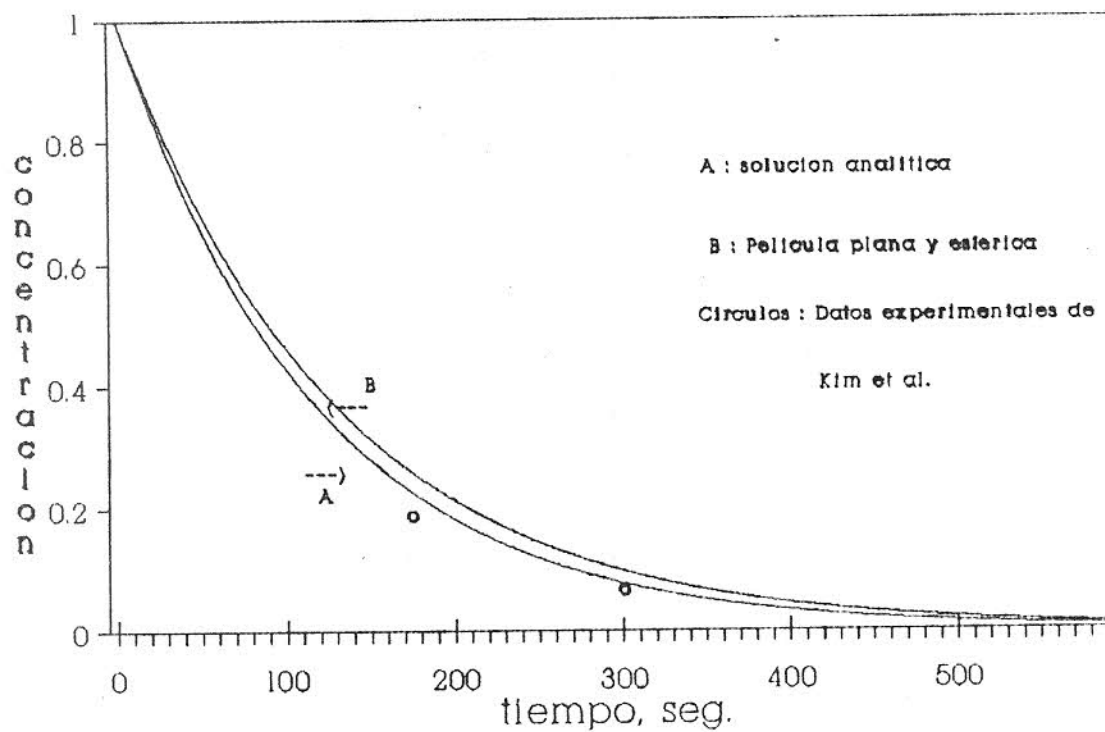


Fig. 4.4 R. Instantanea vs experimentos

Comparación para el caso de reacción instantánea con reactivo en exceso entre la separación experimental para el fenol vs separaciones teóricas. Fuente de los datos experimentales Chan y Lee, 1984.

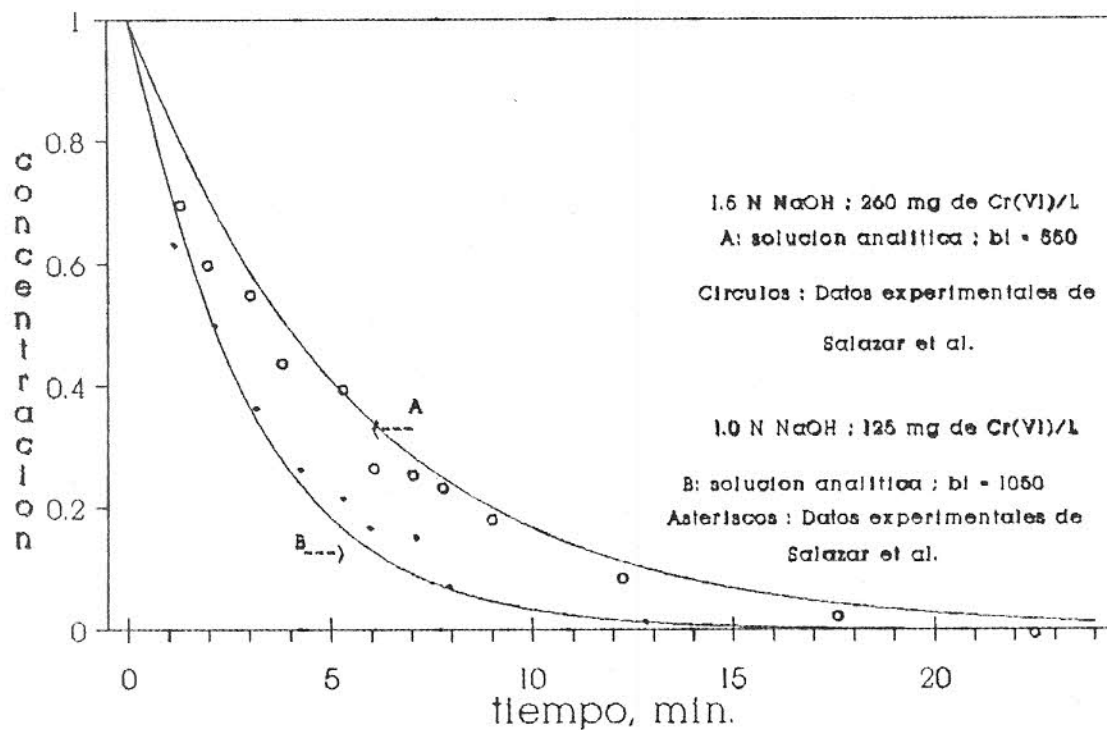


Fig. 4.5 R. Instantánea vs experimentos

Comparación para el caso de reacción instantánea con reactivo en exceso entre las separaciones experimentales para el Cr(VI) vs la separación teórica dada por la ecuación (4.1-39). Fuente de los datos experimentales Salazar et al, 1992.



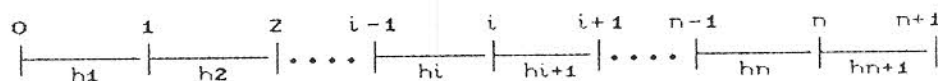


$$\underline{D}_i^k = - \underline{A}_i \cdot \left( \underline{\mu}_{i-1}^k + \underline{\mu}_{i-1}^{k+1} \right) + \underline{H}_i \cdot \underline{\mu}_i^k - \underline{C}_i \cdot \underline{\mu}_{i+1}^k, \quad i = 1 \quad (4.2-9)$$

$$\underline{D}_i^k = - \underline{A}_i \cdot \underline{\mu}_{i-1}^k + \underline{H}_i \cdot \underline{\mu}_i^k - \underline{C}_i \cdot \underline{\mu}_{i+1}^k, \quad 2 \leq i \leq n-1 \quad (4.2-10)$$

$$\underline{D}_i^k = - \left( \underline{A}_i + \underline{C}_i \right) \underline{\mu}_{i-1}^k + \left( \underline{H}_i + 2h_i \underline{C}_i \cdot \underline{E} \right) \underline{\mu}_i^k - 2h_i \underline{C}_i \left( \underline{v}^k + \underline{v}^{k+1} \right), \quad i = n \quad (4.2-11)$$

Si la discretización en el dominio del radio es variable como en la siguiente gráfica :



donde el punto  $n + 1$  indica la frontera ficticia, entonces :

$$\underline{A}_i = - \underline{K}_i \cdot \frac{\Delta \tau}{\xi_i} \left[ \frac{h_{i+1} (\xi_i - h_{i+1})}{h_{i+1}^2 \cdot h_i + h_i^2 \cdot h_{i+1}} \right] \quad (4.2-12)$$

$$\underline{H}_i^k = \underline{I} + \underline{K}_i \cdot \frac{\Delta \tau}{\xi_i} \left[ \frac{h_i (\xi_i + h_i) + h_{i+1} (\xi_i - h_{i+1})}{h_{i+1}^2 \cdot h_i + h_i^2 \cdot h_{i+1}} \right] - \frac{\Delta \tau}{2} \left[ \underline{F} + \underline{G}_i^k \right] \quad (4.2-13)$$

$$\underline{C}_i = - \underline{K}_i \cdot \frac{\Delta \tau}{\xi_i} \left[ \frac{h_i (\xi_i + h_{i+1})}{h_{i+1}^2 \cdot h_i + h_i^2 \cdot h_{i+1}} \right] \quad (4.2-14)$$

$$\underline{H}_i = \underline{I} - \underline{K}_i \cdot \frac{\Delta \tau}{\xi_i} \left[ \frac{h_i (\xi_i + h_i) + h_{i+1} (\xi_i - h_{i+1})}{h_{i+1}^2 \cdot h_i + h_i^2 \cdot h_{i+1}} \right] + \frac{\Delta \tau}{2} \left[ \underline{F} \right] \quad (4.2-15)$$

Además si se aplica una aproximación de diferencia directa y diferencia central a la ec. (4.1-16) da respectivamente :

$$\gamma_A^{k+1} = b_i \Delta \tau \left( \mu_i \right)_n^k + (1 - b_i \Delta \tau) \gamma_A^k \quad (4.2-16)$$

$$\gamma_A^{k+1} = 2b_i \Delta \tau \left( \mu_i \right)_n^k - 2b_i \Delta \tau \gamma_A^k + \gamma_A^{k-1} \quad (4.2-17)$$

para una mejor precisión la ecuación (4.2-16) se aplica únicamente en el primer incremento en el tiempo y para incrementos posteriores se aplica la ec. (4.2-17).

El sistema tridiagonal ec. (4.2-3) se resuelve exactamente, para cada instante  $k$ , aplicando el algoritmo de Thomas el cual se plantea como :

$i = 1$	$2 \leq i \leq n-1$	$i = n$
$\underline{W}_1 = \underline{A}_1^{-1}$	$\underline{W}_i = \left( \underline{A}_i - \underline{A}_i \cdot \underline{b}_{i-1} \right)^{-1}$	$\underline{W}_n = \left( \underline{A}_n - \underline{A}_n \cdot \underline{b}_{n-1} \right)^{-1}$
$\underline{b}_1 = \underline{W}_1 \cdot \underline{C}_1$	$\underline{b}_i = \underline{W}_i \cdot \underline{C}_i$	...
$\underline{q}_1 = \underline{W}_1 \cdot \underline{D}_1$	$\underline{q}_i = \underline{W}_i \left( \underline{D}_i - \underline{A}_i \cdot \underline{q}_{i-1} \right)$	$\underline{q}_n = \underline{W}_n \left( \underline{D}_n - \underline{A}_n \cdot \underline{q}_{n-1} \right)$
$\underline{u}_1 = \underline{q}_1 - \underline{b}_1 \cdot \underline{u}_2$	$\underline{u}_i = \underline{q}_i - \underline{b}_i \cdot \underline{u}_{i+1}$	$\underline{u}_n = \underline{q}_n$

(4.2-18)

Todos los resultados que se presentan en el siguiente punto fueron obtenidos usando  $h_i = h_{i+1}$ , o sea, incremento constante.

#### 4.4 ESTUDIO PARAMETRICO

En este punto enfocamos nuestro interés en la simulación de la transferencia de masa tanto en la fase continua como en la gota de la membrana mostrando preferencia por los parámetros de reacción y por las condiciones experimentales como la influencia de las concentraciones iniciales del soluto, reactivo limitante y el acarreador. Antes de iniciar se muestra primero una

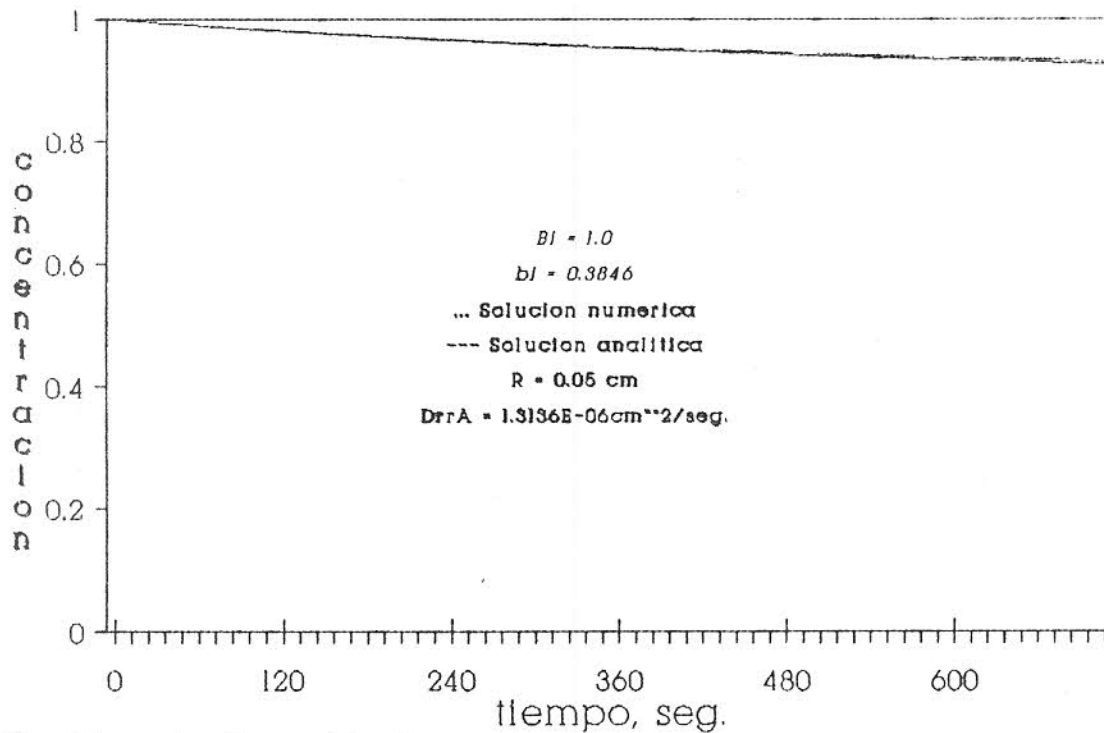


Fig. 4.6 prueba de consistencia

Comparación entre la solución numérica, ec. (4.2-3), para el caso cuando no hay reacción vs la solución analítica, ec. (4.1-39), para la separación mostrada arriba.

prueba de consistencia cuando no hay reacción en el proceso de separación, figura 4.6 ; para los valores de  $\beta_i$  y  $b_i$  mostrados en ella la comparación de las soluciones entre la ecuación (4.1-40) y la solución numérica son idénticas ; los parámetros numéricos usados para los módulos de  $\beta_i$  y  $b_i$  usados fueron  $\Delta\tau = 0.0001$  y  $\Delta\xi = 0.05$ .

#### 4.4.1 Simulación con facilitación I y reactivo en fase $\sigma$ .

##### 4.4.1.1 Efecto de la concentración del reactivo en fase $\sigma$ .

La influencia de  $C_{R0}$  se llevo a cabo para los siguiente parámetros :  $\beta_i = 1$  ,  $b_i = 0.3846$  ,  $\varphi_i^Z = 8$  ,  $\varphi_s^Z = 100$  ,  $R = 0.05$  cm.,  $D_{rr}^A = 1.3136799E-06$  ,  $C_{A0} = 0.01N$  ; la separación se llevo hasta 20 minutos para los casos donde la  $C_{R0} = 0.005N$  (figs. 4.7 y 4.8) y  $C_{R0} = 0.03N$  (figs. 4.9 y 4.10).

Al analizar la acumulación del soluto y el consumo del reactivo en el interior de las gotas de membrana se muestra la siguiente tendencia: A mayor cantidad de reactivo menor es la acumulación del soluto en las gotas.

La figura 4.11 muestra el efecto de  $C_{R0}$  sobre la separación del soluto en la fase continua ; aquí se observa un incremento en la rapidez de la separación al aumentar la cantidad de reactivo .

##### 4.4.1.2 Efecto de $\varphi_i^Z$ y $\varphi_s^Z$ .

Para la separación teórica anterior con  $C_{R0} = 0.03N$  y usando ahora los valores de  $\varphi_i^Z = 2300$  y  $\varphi_s^Z = 2500$  el perfil del soluto y del reactivo limitante en la membrana se

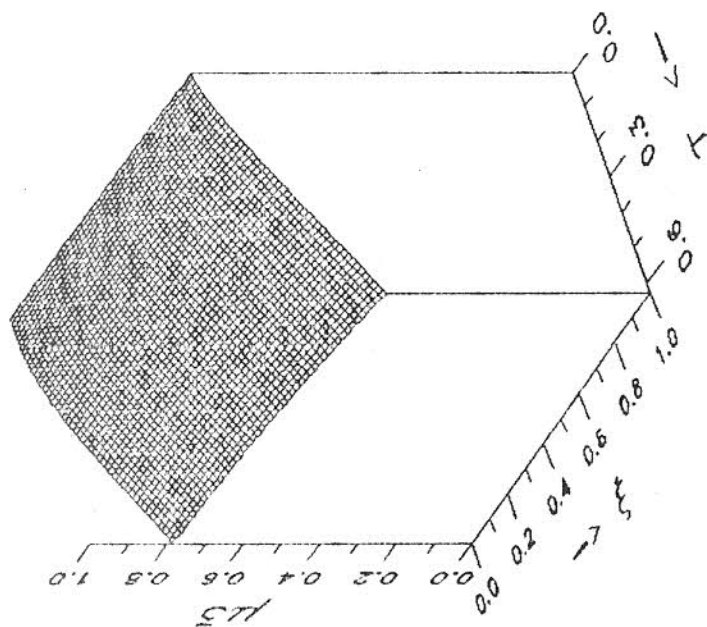


FIG. 4.8 PERFIL DEL REACTIVO

Efecto de la concentración

del reactivo :

$C_{R0} = 0.005N$  ;  $C_{A0} = 0.01N$

$Bi = 1.0$

$bi = 0.3846$

$R = 0.05cm$

$D_{rrA} = 1.313679E-6cm^2/seg.$

$Damkohler 1 = 80$

$Damkohler 6 = 100$

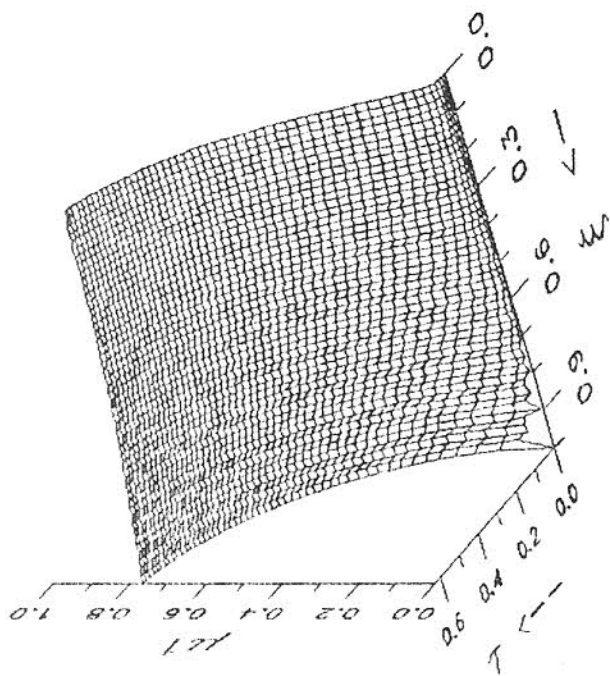


FIG. 4.7 PERFIL DEL SOLUTO

Efecto de la concentración

del reactivo :

$C_{R0} = 0.005N$  ;  $C_{A0} = 0.01N$

$Bi = 1.0$

$bi = 0.3846$

$R = 0.05cm$

$D_{rrA} = 1.313679E-6cm^2/seg.$

$Damkohler 1 = 80$

$Damkohler 6 = 100$

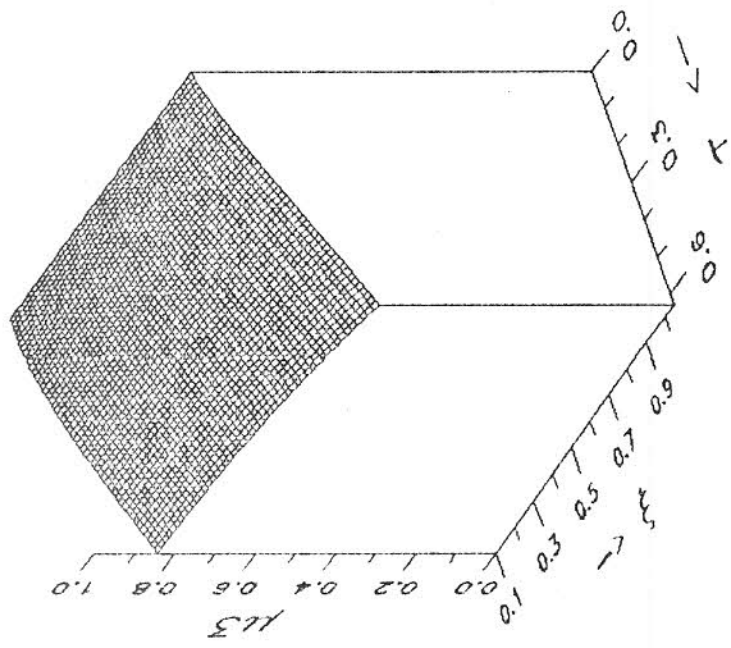


FIG. 4.10 PERFIL DEL REACTIVO

Efecto de la concentración

del reactivo :  $CR_0 = 0.03N$  ;  $CA_0 = 0.01N$

$Bi = 1.0$

$bi = 0.3846$

$R = 0.05cm$

$D_{rrA} = 1.313679E-6cm^2/seg.$

$Da_{mohler 1} = 80$

$Da_{mohler 6} = 100$

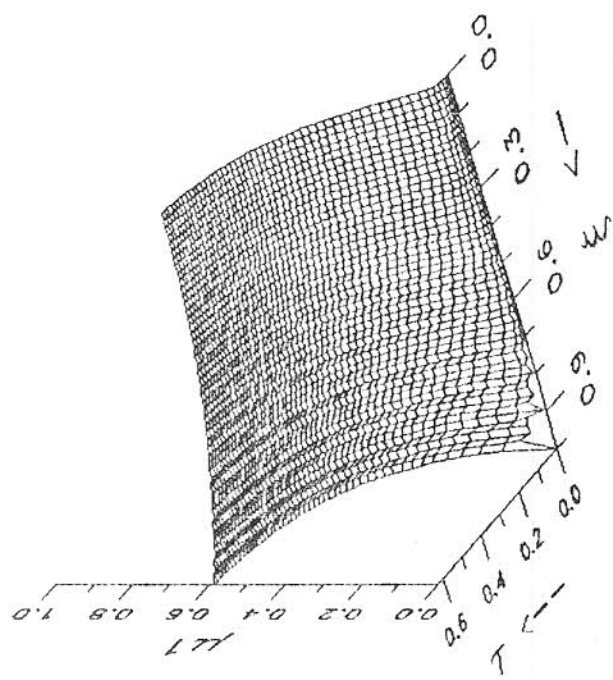


FIG. 4.9 PERFIL DEL SOLUTO

Efecto de la concentración

del reactivo :  $CR_0 = 0.03N$  ;  $CA_0 = 0.01N$

$Bi = 1.0$

$bi = 0.3846$

$R = 0.05cm$

$D_{rrA} = 1.313679E-6cm^2/seg.$

$Da_{mohler 1} = 80$

$Da_{mohler 6} = 100$

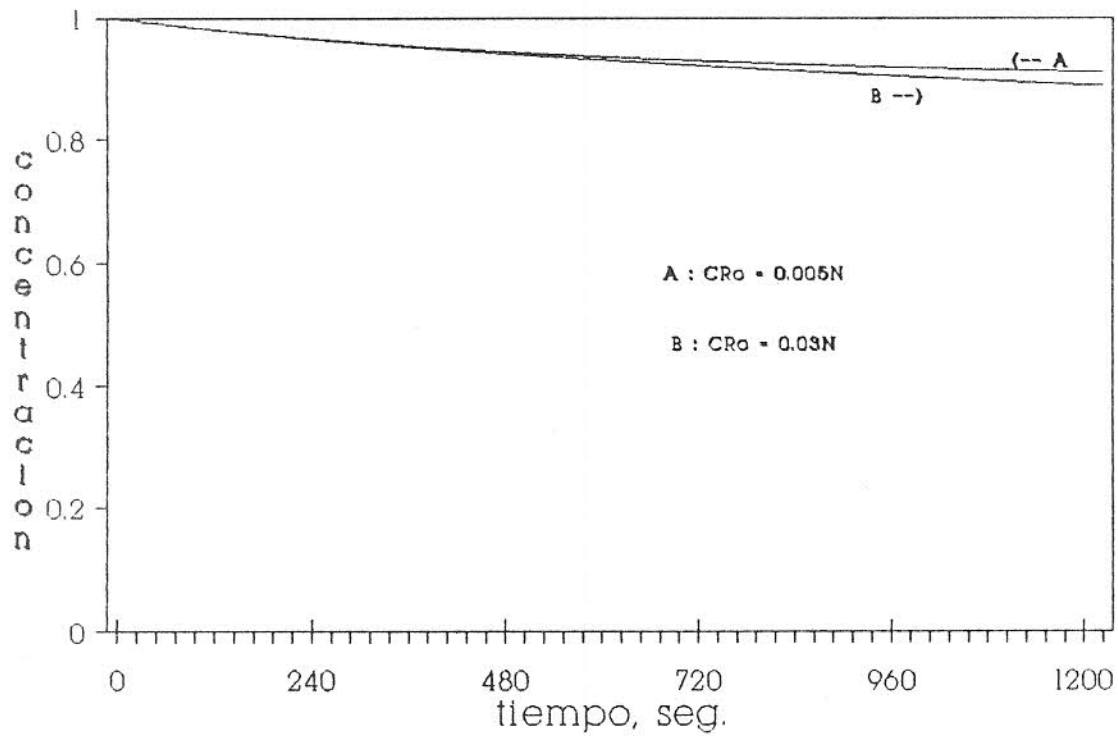


Fig. 4.11 soluto en la fase continua

Efecto de la concentración del reactivo en la extracción de soluto en la fase continua en un tanque perfectamente agitado.

Separación teórica :

$$C_{Ao} = 0.01N ; \quad \rho_1 = 1.0 ; \quad b_1 = 0.3846 ; \quad R = 0.05cm :$$

$$D_{rrA} = 1.313679E-6cm^{**2}/seg. ; \quad \varphi_1^2 = 80 ; \quad \varphi_5^2 = 100 ;$$

$$\varphi_2^2 = \varphi_3^2 = \varphi_4^2 = \varphi_5^2 = 0.0$$

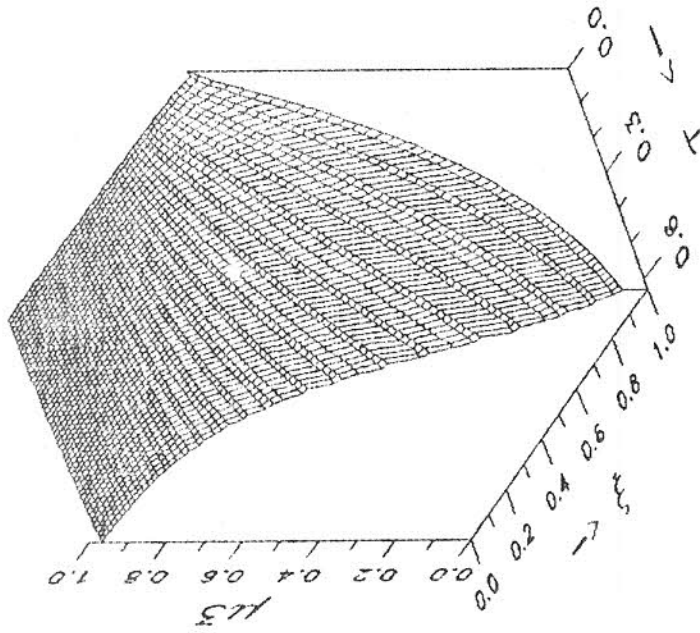


FIG. 4.13 PERFIL DEL REACTIVO

Efecto de los parámetros de

Damkohler 1 y 6 :

$CR_0 = 0.03N$  ;  $CA_0 = 0.01N$

$Bi = 1.0$

$bi = 0.3846$

$R = 0.05cm$

$DrrA = 1.313679E-6cm^2/seg.$

Damkohler 1 = 2300

Damkohler 6 = 2500

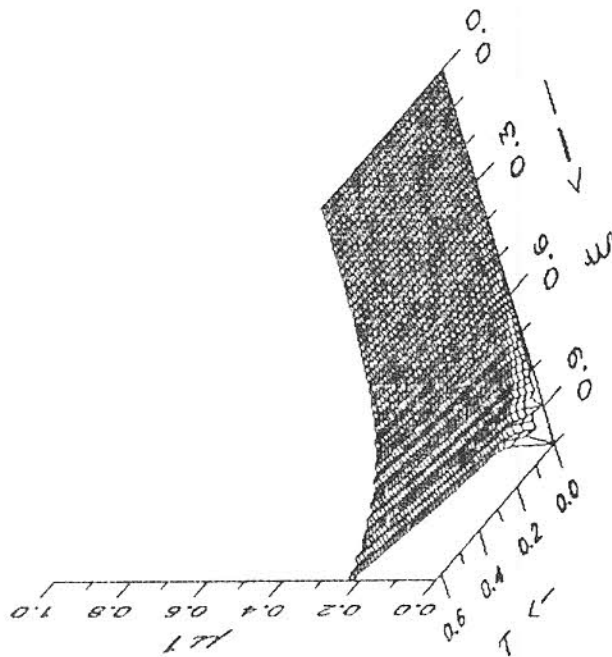


FIG. 4.12 PERFIL DEL SOLUTO

Efecto de los parámetros de

Damkohler 1 y 6 :

$CR_0 = 0.03N$  ;  $CA_0 = 0.01N$

$Bi = 1.0$

$bi = 0.3846$

$R = 0.05cm$

$DrrA = 1.313679E-6cm^2/seg.$

Damkohler 1 = 2300

Damkohler 6 = 2500



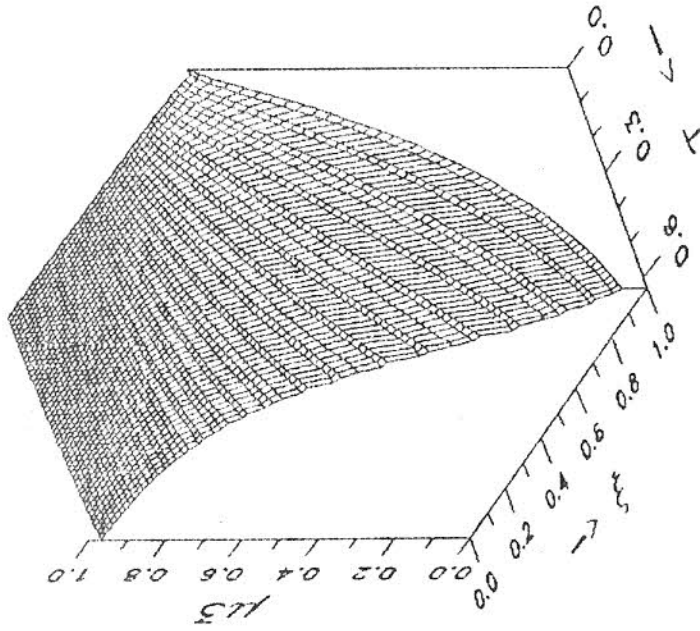


FIG. 4.13 PERFIL DEL REACTIVO

Efecto de los parámetros de

Damkohler 1 y 6 :

$CR_0 = 0.03N$  ;  $CA_0 = 0.01N$

$Bl = 1.0$

$bl = 0.3846$

$R = 0.05cm$

$DrrA = 1.313679E-6cm^2/seg.$

Damkohler 1 = 2300

Damkohler 6 = 2500

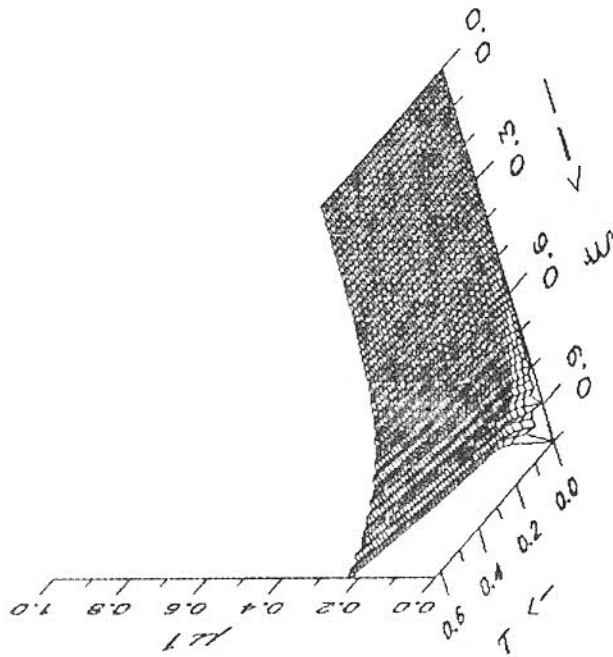


FIG. 4.12 PERFIL DEL SOLUTO

Efecto de los parámetros de

Damkohler 1 y 6 :

$CR_0 = 0.03N$  ;  $CA_0 = 0.01N$

$Bl = 1.0$

$bl = 0.3846$

$R = 0.05cm$

$DrrA = 1.313679E-6cm^2/seg.$

Damkohler 1 = 2300

Damkohler 6 = 2500

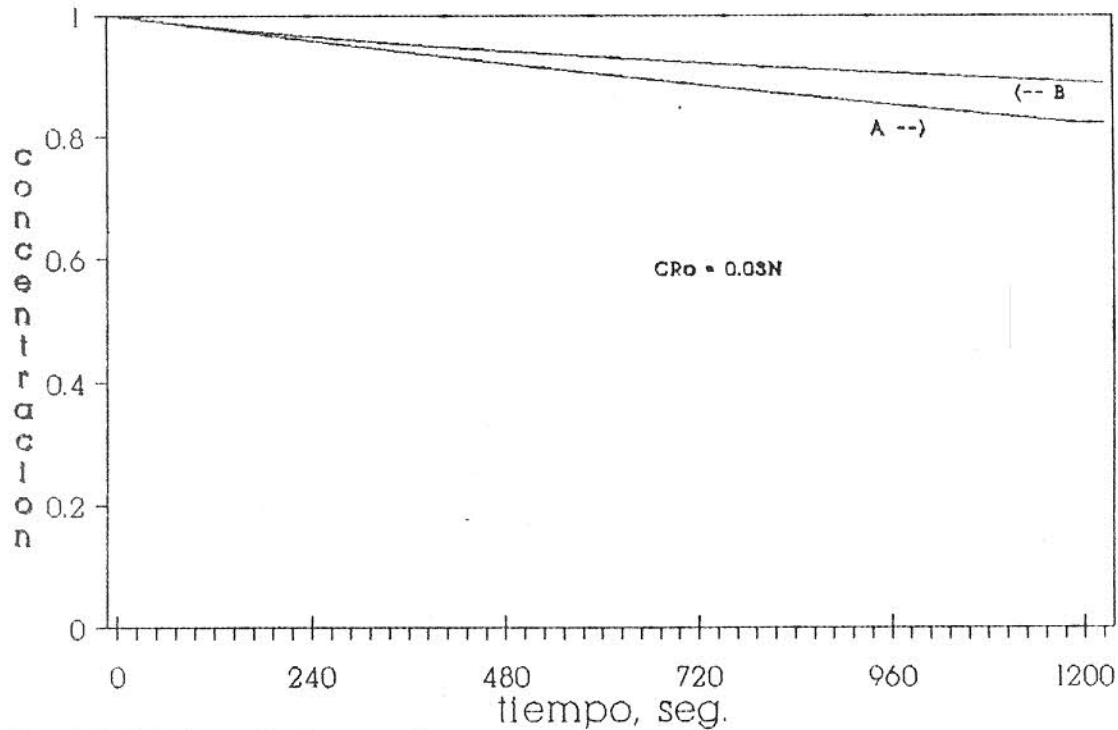


Fig. 4.14 Soluto en la fase continua

Efecto de los números de Damkohler  $\varphi_1^2$  y  $\varphi_6^2$  en la extracción soluto en la fase continua en un tanque perfectamente agitado.

Separación teórica :

$$CAo = 0.01N; CRO = 0.03N; \rho_i = 1.0; b_i = 0.3846$$

$$R = 0.05cm ; DrrA = 1.313679E-6cm^{**2}/seg. ;$$

$$\varphi_2^2 = \varphi_3^2 = \varphi_4^2 = \varphi_5^2 = 0.0$$

$$\varphi_1^2 = 80, \varphi_6^2 = 100 \quad \text{curva B.}$$

$$\varphi_1^2 = 2300, \varphi_6^2 = 2500 \quad \text{curva A.}$$

muestran en las figuras 4.12 y 4.13 respectivamente. Al comparar estas dos figuras con 4.9 y 4.10 se muestra que a mayor valor del parámetros cinéticos la acumulación del soluto disminuye y el consumo de reactivo aumenta notablemente en la membrana.

El efecto sobre la fase continua se muestra en la figura 5.14 donde la curva A corresponde para valores de  $\varphi_1^2 = 2300$  y  $\varphi_s^2 = 2500$  y la curva B corresponde para valores de  $\varphi_1^2 = 80$  y  $\varphi_s^2 = 100$ . Aquí también se muestra una mayor rapidez en la separación al aumentar la velocidad de la reacción.

#### 4.4.2 Simulación con facilitación II

##### 4.4.2.1 Efecto de la concentración del acarreador.

Este efecto se analizó basado en la separación teórica ya considerada donde ahora además se tiene  $D_{rr}^B = D_{rr}^A$ ,

$\varphi_2^2 = 5$ ,  $\varphi_3^2 = 3.25$ ,  $\varphi_4^2 = 3.25$ ,  $\varphi_5^2 = 5$  y  $\varphi_1^2 = \varphi_6^2 = 0$ . Aquí

se presentan los casos de :

- a)  $C_{A0} = C_{B0} = 0.01N$  (figs. 4.15 y 4.16)
- b)  $C_{A0} < C_{B0}$  ;  $0.01N < 0.015N$  (figs. 4.17 y 4.18)
- c)  $C_{A0} > C_{B0}$  ;  $0.01N > 0.005N$  (figs. 4.19 y 4.20)

El perfil del acarreador en la membrana para los tres casos muestra en los primeros momentos una disminución de la concentración de éste debido a que  $C_B \gg C_A$  y por lo tanto es más notorio el efecto de la reacción inversa a pesar de que la reacción directa es mas grande. Los casos a y c muestran un mínimo en el comportamiento del acarreador

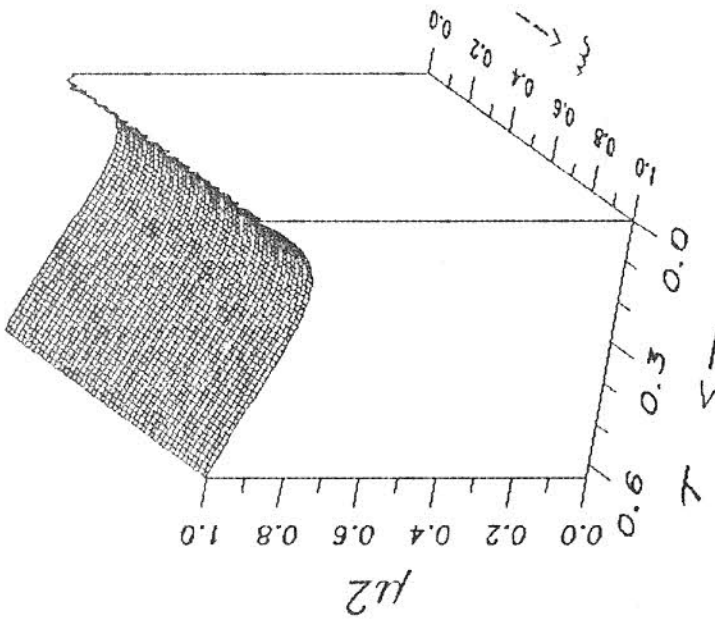


FIG. 4.16 PERFIL DEL ACARREADOR

Efecto de la concentración del

acarreador :

CAo = 0.01N ; CB0 = 0.01N  
 Bi = 1 ; bi = 0.3846  
 DrrA = 1.313679E-6cm\*\*2/seg.  
 DrrA = DrrB ; R = 0.05cm  
 Damk : 1 = Damk : 6 = 0.0  
 Damk : 3 = Damk : 4 = 3.25  
 Damk : 2 = Damk : 5 = 5.0

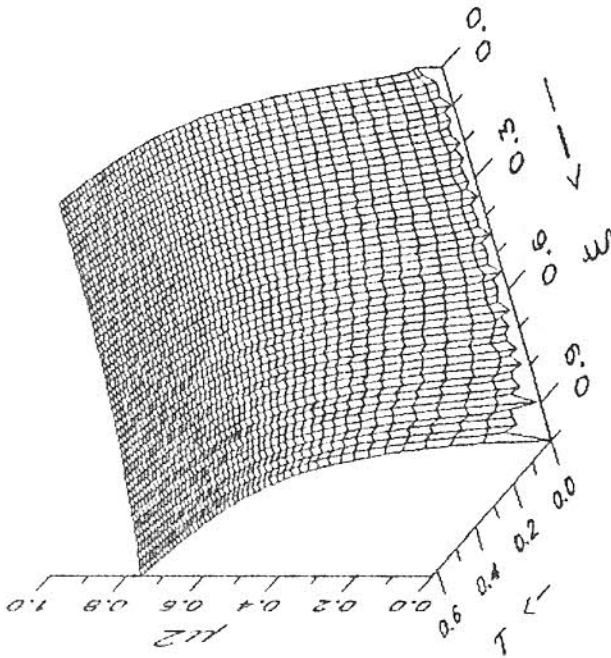


FIG. 4.15 PERFIL DEL SOLUTO

Efecto de la concentración

del acarreador :

CAo = 0.01N ; CB0 = 0.01N  
 Bi = 1.0 ; bi = 0.3846  
 R = 0.05cm  
 DrrA = 1.313679E-6cm\*\*2/seg.  
 Damk : 1 = Damk : 6 = 0.0  
 Damk : 3 = Damk : 4 = 3.25  
 Damk : 2 = Damk : 5 = 5.0

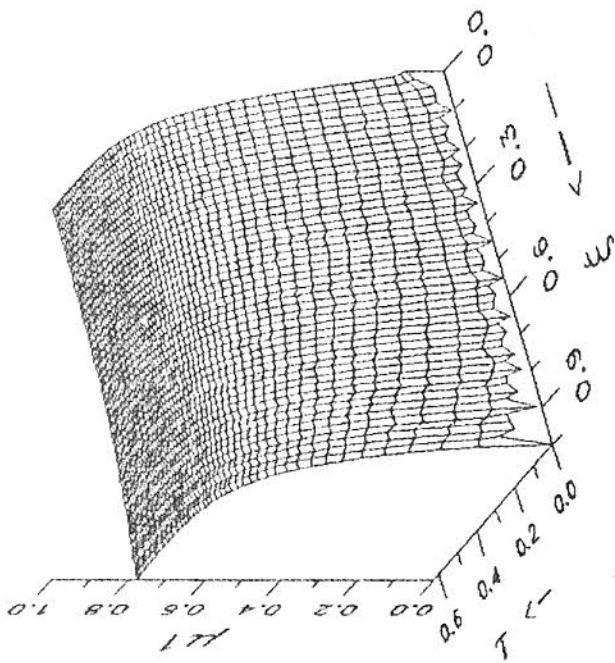


FIG. 4.17 PERFIL DEL SOLUTO

Efecto de la concentración

del acarreador :

$CA_0 = 0.01N$  ;  $CB_0 = 0.015N$

$Bi = 1.0$  ;  $bi = 0.3846$

$R = 0.05cm$

$DirA = 1.313679E-6cm^2/seg.$

$Domk : 1 = Domk : 6 = 0.0$

$Domk : 3 = Domk : 4 = 3.25$

$Domk : 2 = Domk : 5 = 5.0$

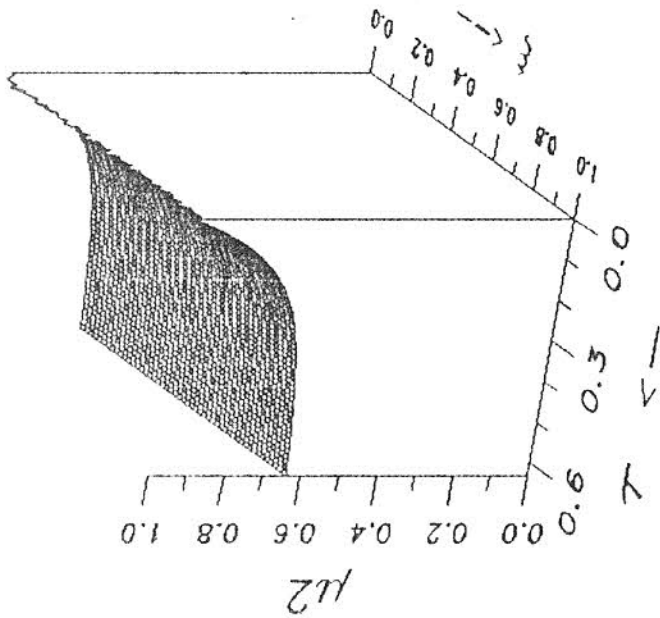


FIG.4.18 PERFIL DEL ACARREADOR

Efecto de la concentración del

acarreador :

$CA_0 = 0.01N$  ;  $CB_0 = 0.015N$

$Bi = 1$  ;  $bi = 0.384$  ;  $R = 0.05cm$

$DirA = 1.313679E-6cm^2/seg.$

$DirA = DirB$

$Domk : 1 = Domk : 6 = 0.0$

$Domk : 3 = Domk : 4 = 3.25$

$Domk : 2 = Domk : 5 = 5.0$

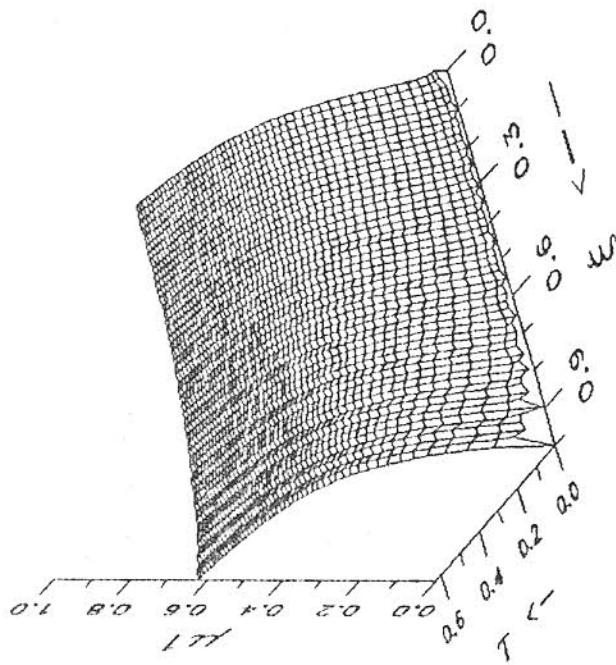


FIG. 4.19 PERFIL DEL SOLUTO

Efecto de la concentración

del acarreador :

$CA_0 = 0.01N$  ;  $CB_0 = 0.005N$

$Bl = 1.0$  ;  $bl = 0.3846$

$DrrA = 1.313679E-6cm^2/seg.$

$DrrA = DrrB$  ;  $R = 0.05cm$

$Damk . 1 = Damk . 6 = 0.0$

$Damk . 3 = Damk . 4 = 3.25$

$Damk . 2 = Damk . 5 = 5.0$

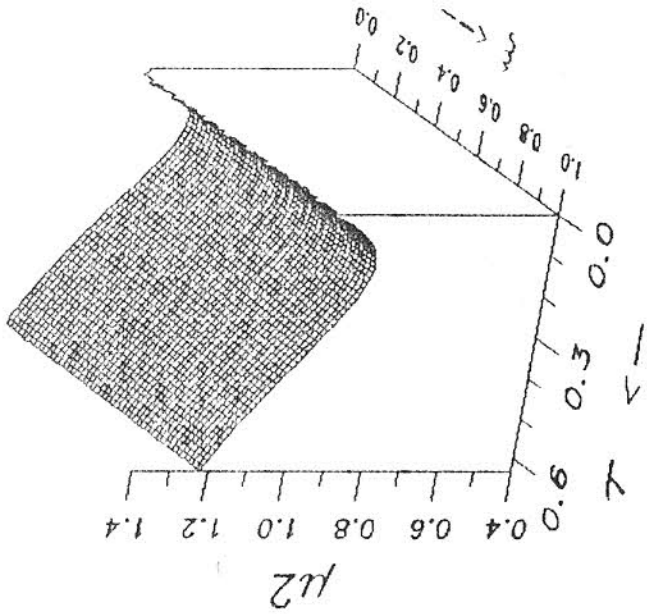


FIG. 4.20 PERFIL DEL ACARREADOR

Efecto de la concentración del

acarreador :

$CA_0 = 0.01N$  ;  $CB_0 = 0.005N$

$Bl = 1.0$  ;  $bl = 0.3846$

$DrrA = 1.313679E-6cm^2/seg.$

$DrrA = DrrB$  ;  $R = 0.05cm$

$Damk . 1 = Damk . 6 = 0.0$

$Damk . 3 = Damk . 4 = 3.25$

$Damk . 2 = Damk . 5 = 5.0$

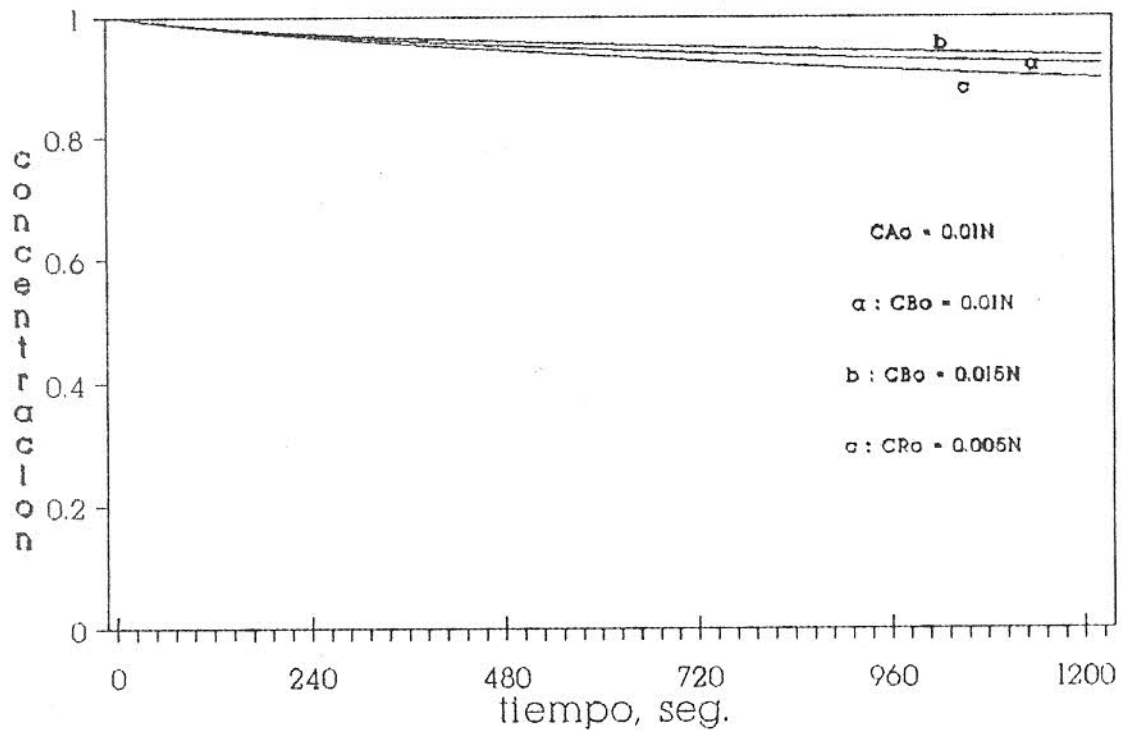


Fig. 4.21 Soluto en la fase continua

Efecto de la concentración del complejo-acarreador en la extracción de soluto en la fase continua en un tanque perfectamente agitado.

Separación teórica :

$$CAo = 0.01N ; \beta_i = 1.0 ; b_i = 0.3846 ; R = 0.05cm ;$$

$$DrrA = 1.313679E-6cm^{**2}/seg. ; DrrA = DrrB ;$$

$$\varphi_1^2 = \varphi_6^2 = 0.0 ; \varphi_2^2 = \varphi_5^2 = 5.0 ; \varphi_3^2 = \varphi_4^2 = 3.25$$

para después comenzar a crecer su concentración ; esto puede ser explicado diciendo que después de un cierto tiempo la acumulación del soluto comienza a ser significativa y debido a que la reacción directa es más grande, entonces comienza a ser notorio la producción de B y en consecuencia su concentración aumenta como se muestran en las figuras. Para el caso b no se muestra un mínimo para el acarreador esto puede ser explicado diciendo que la  $C_B \gg C_A$  para todo el tiempo de la separación, 20 min.,; además este caso corresponde cuando  $C_{B0} > C_{A0}$ .

En cuanto a la acumulación del soluto se observa una tendencia a la baja de éste a medida que la tendencia de la  $C_{B0}$  disminuye.

El efecto sobre la fase continua se muestra en la figura 4.21 para los tres casos anteriores inferiéndose que a menor concentración del acarreador mayor es la rapidez de la separación del soluto.

#### 4.4.2.2 Efecto de $\varphi_2^2$ , $\varphi_3^2$ , $\varphi_4^2$ y $\varphi_5^2$ .

Para analizar el efecto de la cinética de la reacción entre el soluto y el acarreador aquí se muestra en las figuras 4.22 y 4.23 los perfiles para el soluto y el acarreador respectivamente cuando  $\varphi_2^2 = 2000$ ,  $\varphi_3^2 = 400$ ,  $\varphi_4^2 = 500$ ,  $\varphi_5^2 = 2500$ . Este comportamiento en la membrana al compararlo con las figuras 4.19 y 4.20 que corresponden a una cinética más lenta se observa que la acumulación del soluto en la membrana es mucho menor cuando la reacción es



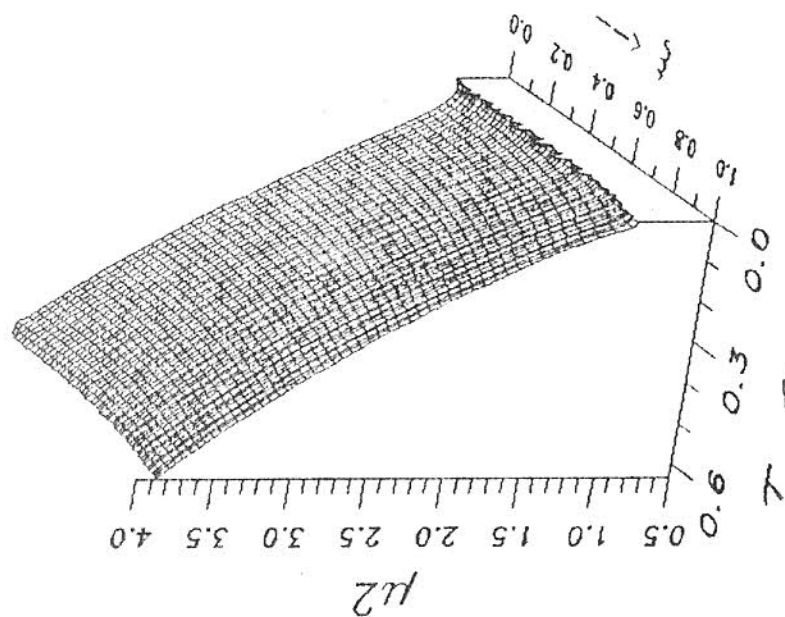


FIG. 4.23 PERFIL DEL ACARREADOR

Efecto de los parámetros de  
 Damkohler 2, 3, 4 y 5 :  
 $CA_0 = 0.01N$  ;  $CB_0 = 0.005N$   
 $Bi = 1.0$  ;  $bi = 0.3846$   
 $DrA = 1.313679E-6cm^2/seg.$   
 $DrB = DrA$  ;  $R = 0.05cm$   
 $Dmk_1 = Dmk_6 = 0.0$   
 $Dmk_3 = 400$  ;  $Dmk_4 = 500$   
 $Dmk_2 = 2000$  ;  $Dmk_5 = 2500$

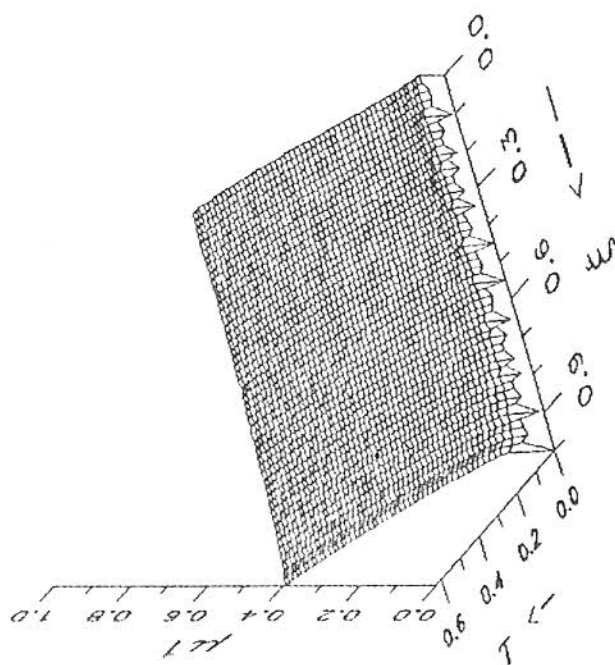


FIG. 4.22 PERFIL DEL SOLUTO

Efecto de los parámetros de  
 Damkohler 2, 3, 4 y 5 :  
 $CA_0 = 0.01N$  ;  $CB_0 = 0.005N$   
 $Bi = 1.0$  ;  $bi = 0.3846$   
 $DrA = 1.313679E-6cm^2/seg.$   
 $DrB = DrA$  ;  $R = 0.05cm$   
 $Dmk_1 = Dmk_6 = 0.0$   
 $Dmk_3 = 400$  ;  $Dmk_4 = 500$   
 $Dmk_2 = 2000$  ;  $Dmk_5 = 2500$

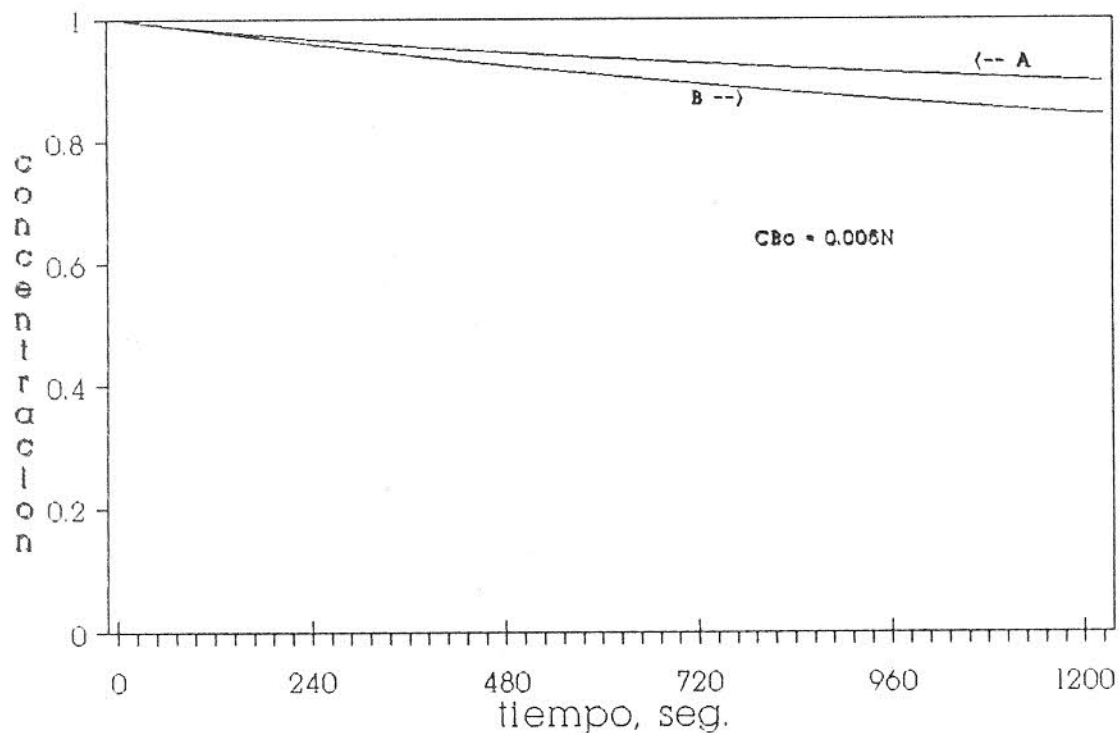


Fig. 4.24 soluto en la fase continua

Efecto de los números de Damkohler  $\varphi_2^2$ ,  $\varphi_3^2$ ,  $\varphi_4^2$  y  $\varphi_5^2$  en la extracción de soluto en la fase continua en un tanque perfectamente agitado.

Separación teórica :

$$CA_0 = 0.01N ; \beta_1 = 1.0 ; b_1 = 0.3846 ; R = 0.05cm ;$$

$$D_{rrA} = 1.313679E-6cm^2/seg. ; D_{rrA} = D_{rrB} ;$$

$$\varphi_1^2 = \varphi_6^2 = 0.0$$

$$\varphi_2^2 = \varphi_5^2 = 5.0 ; \varphi_3^2 = \varphi_4^2 = 3.25 \quad \text{curva A.}$$

$$\varphi_2^2 = 2000, \varphi_3^2 = 400, \varphi_4^2 = 500 \text{ y } \varphi_5^2 = 2500 \quad \text{curva B.}$$

más rápida ; y el acarreador presenta el mínimo de consumo cerca de los primeros instantes para luego comenzar a crecer rápidamente. Pero como al final del proceso la concentración del acarreador no debe cambiar significativamente aquí es necesario considerar la facilitación tipo I.

El efecto sobre la fase continua del soluto puede ser observado en la figura 4.24 donde la curva A corresponde a la cinética mas lenta y la curva B corresponde a la cinética más rápida con lo cual se concluye que una cinética más grande de la reacción en el equilibrio entre A y B da una más rápida separación del soluto.

#### 4.4.3 Simulación con facilitación I y II

Se considera la misma separación teórica anterior donde ahora se tiene La facilitación I  $\phi_1^2 = 2300$ ,  $\phi_6^2 = 2500$ , la facilitación II  $\phi_2^2 = 5$ ,  $\phi_3^2 = 3.25$ ,  $\phi_4^2 = 3.25$  y  $\phi_5^2 = 5$  para los caso de  $C_{B0} = 0.005N$  y  $C_{R0} = 0.03N$ .

Las figuras 4.25, 4.26, 4.27 muestran los comportamientos del soluto , reactivo limitante y acarreador respectivamente dentro de la gota de emulsión. El soluto con facilitación I Y II (fig. 4.25) puede ser comparado con los casos de facilitación I (fig. 4.12) y/o facilitación II (fig. 4.19). El reactivo limitante con facilitación I y II (fig. 4.26) puede ser comparado con el casos de facilitación I (fig.4.13) y el acarreador con facilitación I y II (fig. 4.27) puede ser comparado con el caso de facilitación II (fig. 4.20).

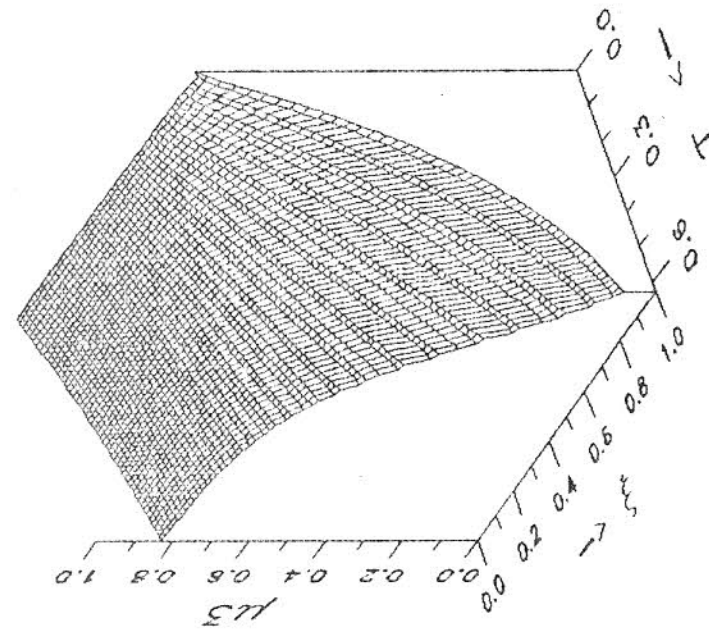


FIG. 4.26 PERFIL DEL REACTIVO

Efecto de los parametros de Damkohler 1,2,3,4,5 y 6 :  
 $Ca_0=0.01$ ;  $CB_0=0.03$ ;  $CR_0=0.005N$   
 $Bl = 1.0$ ;  $bl = 0.3846$   
 $DrrA = 1.313679E-6cm^2/seg.$   
 $DrrA = DrrB$ ;  $R = 0.05cm$   
 $Damk . 1 = 2300$ ;  $Damk . 6 = 2500$   
 $Damk . 3 = Damk . 4 = 3.25$   
 $Damk . 2 = Damk . 5 = 5.0$

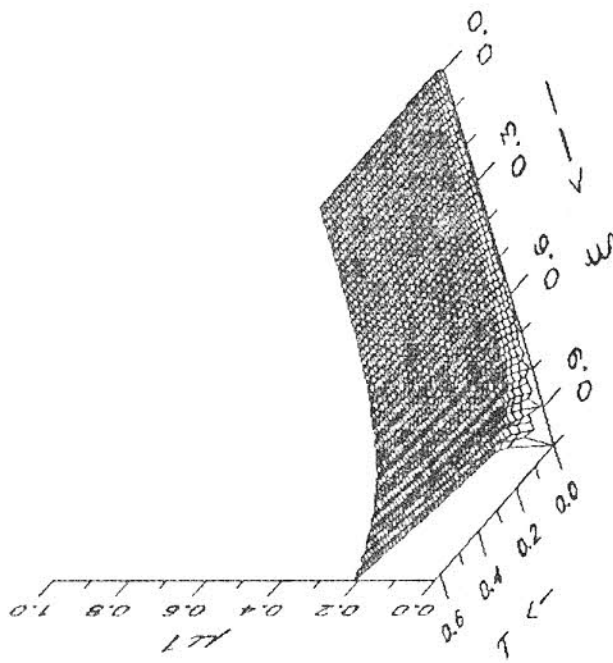


FIG. 4.25 PERFIL DEL SOLUTO

Efecto de los parametros de Damkohler 1,2,3,4,5 y 6 :  
 $CA_0=0.01$ ;  $CB_0=0.03$ ;  $CR_0=0.005N$   
 $Bl = 1.0$ ;  $bl = 0.3846$   
 $DrrA = 1.313679E-6cm^2/seg.$   
 $DrrA = DrrB$ ;  $R = 0.05cm$   
 $Damk . 1 = 2300$ ;  $Damk . 6 = 2500$   
 $Damk . 3 = Damk . 4 = 3.25$   
 $Damk . 2 = Damk . 5 = 5.0$

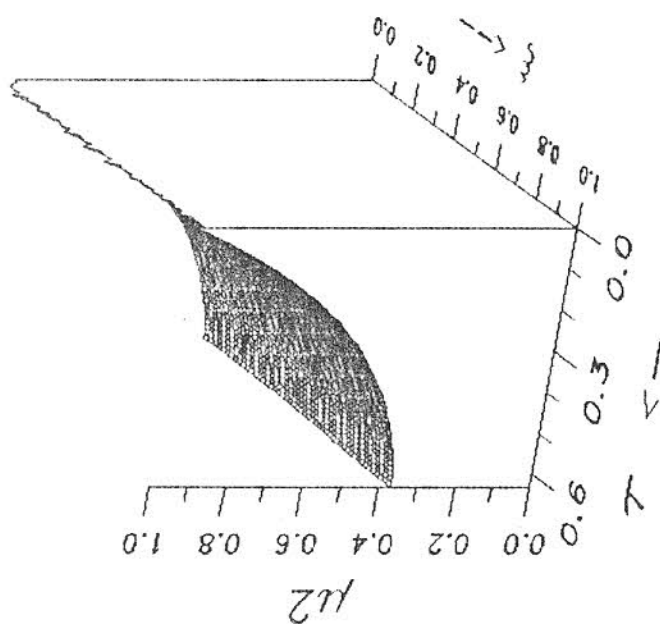


FIG. 4.27 PERFIL DEL ACARREADOR

Efecto de los parámetros de

Damkohler 1, 2, 3, 4, 5 y 6 :

CAo=0.01; CB0=0.03; CRo=0.005N

Bi = 1.0 ; bl = 0.3846

DrA = 1.313679E-6cm\*\*2/seg.

DrB = DrA ; R = 0.05cm

Demk . 1 = 2300 ; Demk . 6 = 2500

Demk . 3 = Demk . 4 = 3.25

Demk . 2 = Demk . 5 = 5.0

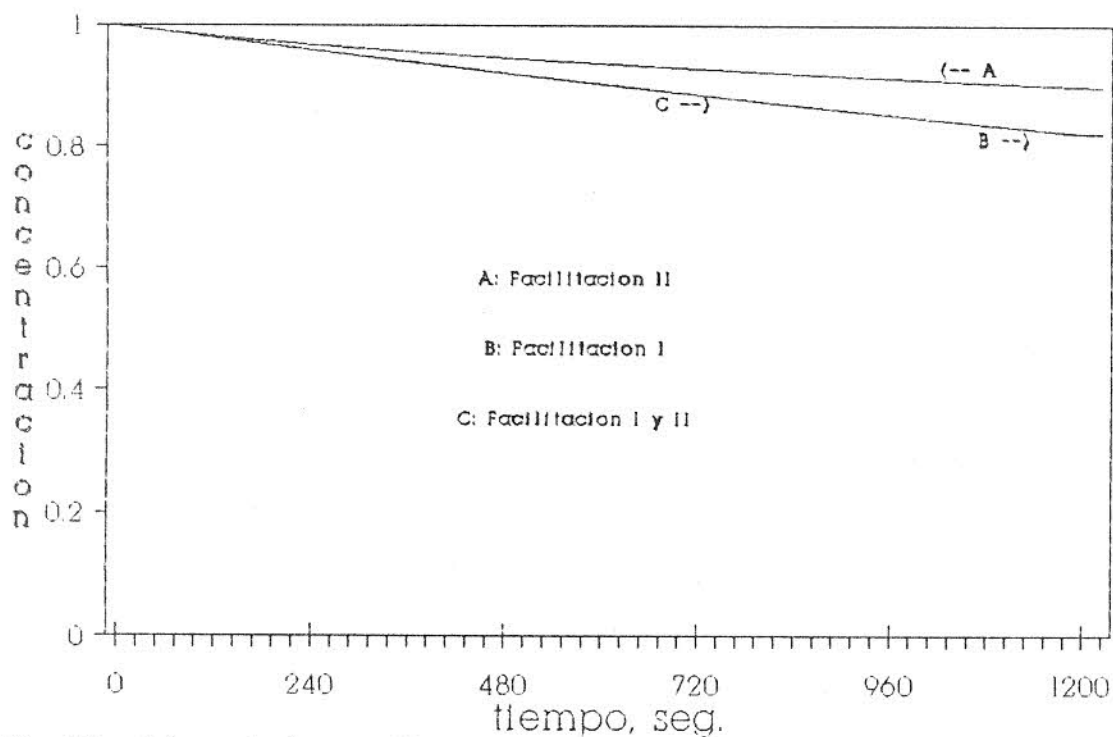


Fig.4.28 soluto en la fase continua

Efecto de la facilitacion simultanea I y II en la extraccion de soluto en la fase continua en un tanque perfectamente agitado.

Separacion teorica :

$$CA_0 = 0.01N ; CB_0 = 0.005N ; CR_0 = 0.03N ;$$

$$\beta_1 = 1.0 ; b_1 = 0.3846 ; R = 0.05cm ; D_{rrA} = D_{rrB} ;$$

$$D_{rrA} = 1.313679E-6cm^2/seg.$$

$$\varphi_1^2 = \varphi_5^2 = 0 ; \varphi_2^2 = \varphi_5^2 = 5 ; \varphi_3^2 = \varphi_4^2 = 3.25 \text{ curva A.}$$

$$\varphi_1^2 = 2300 ; \varphi_2^2 = \varphi_3^2 = \varphi_4^2 = \varphi_5^2 = 0 ; \varphi_6^2 = 2500 \text{ curva B.}$$

$$\varphi_1^2 = 2300 ; \varphi_2^2 = \varphi_5^2 = 5 ; \varphi_3^2 = \varphi_4^2 = 3.25 ; \varphi_6^2 = 2500 \text{ curva C.}$$

El comportamiento del soluto en la fase continua para los casos de facilitación I, facilitación II y facilitación simultánea I y II se muestra en la figura 4.28. En ella los casos de facilitación I y facilitación I y II dan el mismo grado de separación esto es debido a que la facilitación II que se considera la cinética es lenta.

#### 4.4.3.1 Efecto de $\rho_i$ y $b_i$ con facilitación I y II

La separación teórica con facilitación I y II anterior fue llevada aquí con los siguientes valores para los números de  $\rho_i = 6$  y  $b_i = 4$ . El comportamiento en la membrana está mostrada por las figuras 4.29, 4.30 y 4.31 las cuales al compararse con las figuras 4.26, 4.27 y 4.28 respectivamente se aprecia el efecto del los números de Biot.

El efecto sobre la fase continua del soluto se muestra en la figura 4.32; aquí se nota la gran importancia de estos módulos sobre la separación y se concluye que para una rápida separación se requiere que la cinética en la membrana sea grande o instantánea y que los parámetros de Biot sean relativamente grandes.

Una prueba de independencia numérica se presentan en la página siguiente para el transporte del soluto en la fase continua para la última separación teórica realizada aquí (figs. 4.29-4.32). Los parámetros numéricos usados fueron de  $\Delta\xi = 0.05$ ,  $\Delta\tau = 0.0001$  y para la segunda corrida corrida de  $\Delta\xi = 0.001$ ,  $\Delta\tau = 0.00001$ . En los resultados se puede apreciar que para efectos de graficación no se obtiene

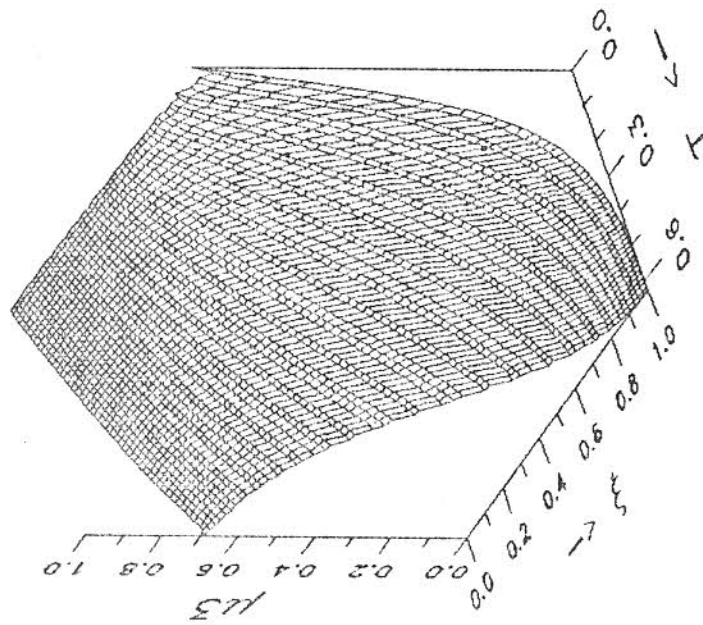


FIG. 4.30 PERFIL DEL REACTIVO

Efecto de los numeros de  
 $Biot$ ,  $Bi$  y  $bi$  ;  
 $CAo=0.01$ ;  $CBo=0.03$ ;  $CRo=0.005N$   
 $Bl = 6$  ;  $bl = 4$  ;  $R = 0.05cm$   
 $DrA = 1.313679E-6cm^2/seg.$   
 $DrB = DrB$   
 $Demk . 1 = 2300$  ;  $Demk . 6 = 2500$   
 $Demk . 3 = Demk . 4 = 3.25$   
 $Demk . 2 = Demk . 5 = 5.0$

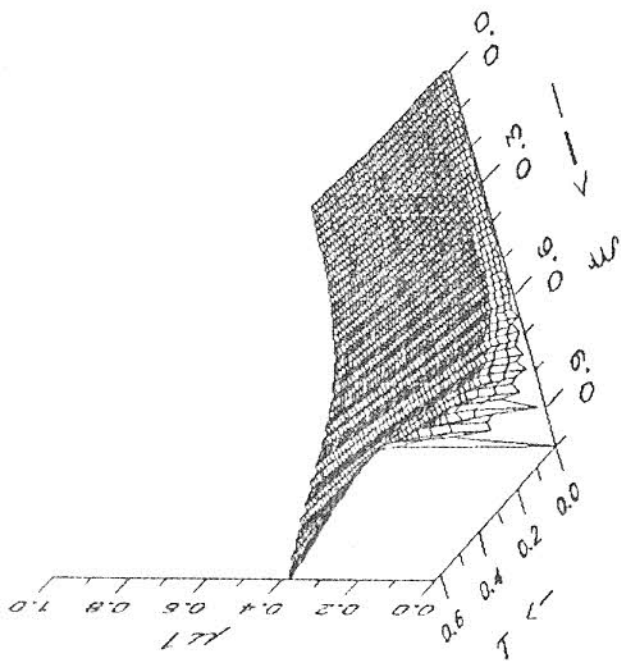


FIG. 4.29 PERFIL DEL SOLUTO

Efecto de los numeros de  
 $Biot$ ,  $Bi$  y  $bi$  ;  
 $CAo=0.01$ ;  $CBo=0.03$ ;  $CRo=0.005N$   
 $Bl = 6$  ;  $bl = 4$  ;  $R = 0.05cm$   
 $DrA = 1.313679E-6cm^2/seg.$   
 $DrB = DrB$   
 $Demk . 1 = 2300$  ;  $Demk . 6 = 2500$   
 $Demk . 3 = Demk . 4 = 3.25$   
 $Demk . 2 = Demk . 5 = 5.0$



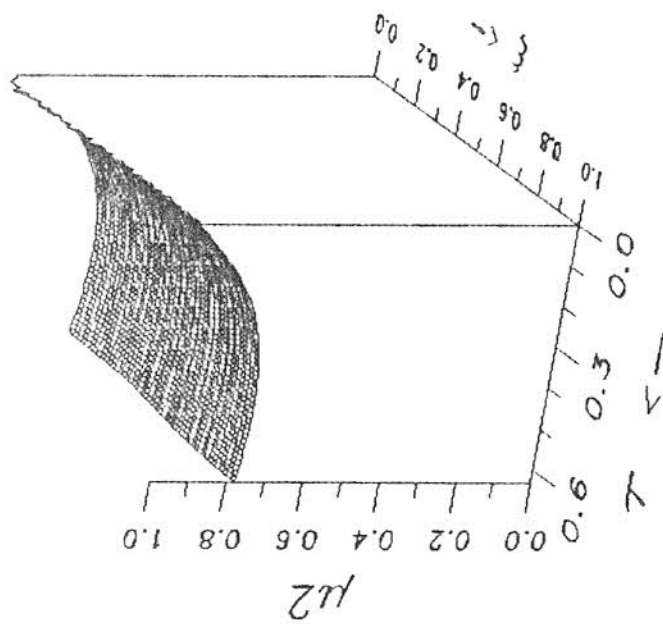


FIG. 4.31 PERFIL DEL ACARREADOR

Efecto de los numeros de Biot,

$B_l$  y  $b_l$  :

$CA_0=0.01$ ;  $CB_0=0.03$ ;  $CR_0=0.005N$

$B_l = 6$ ;  $b_l = 4$ ;  $R = 0.05cm$

$DrA = 1.313679E-6cm \cdot sec$ .

$DrA = DrB$

$Domk_1 = 2300$ ;  $Domk_6 = 2500$

$Domk_3 = Domk_4 = 3.25$

$Domk_2 = Domk_5 = 5.0$

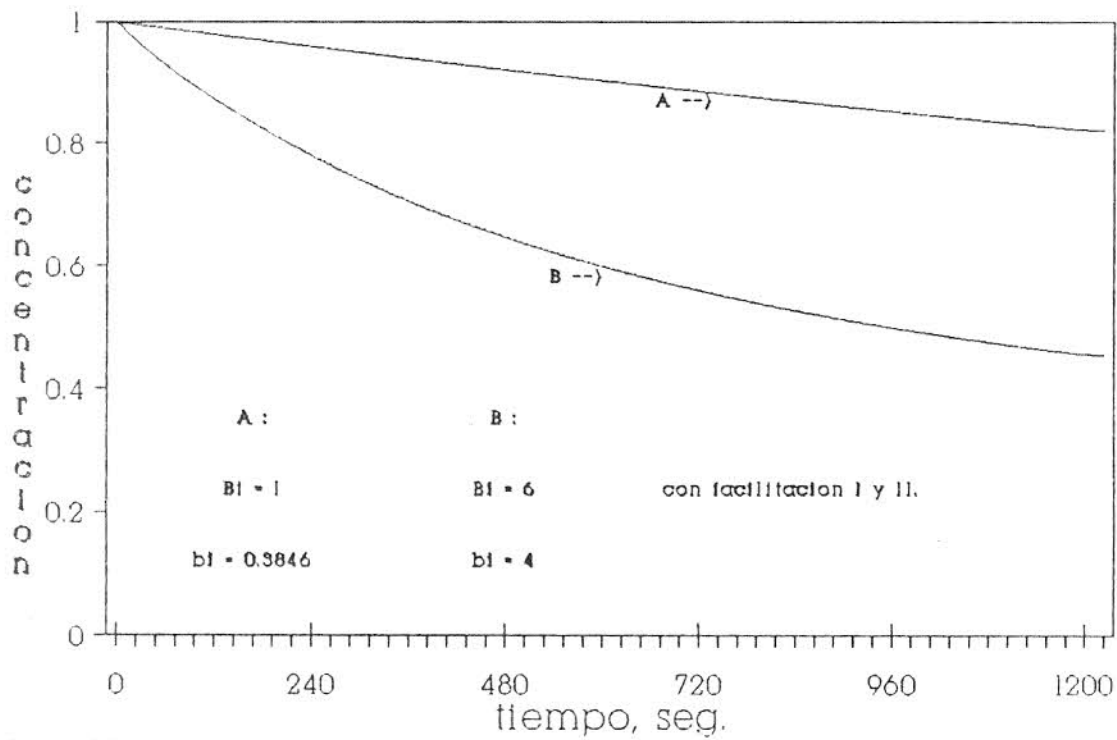


Fig. 4.32 soluto en la fase continua

Efecto de los modelos de Biot  $\beta_i$  y  $b_i$  en la extracción de soluto en la fase continua en un tanque perfectamente agitado.

Separación teórica :

$$CA_0 = 0.01N ; CB_0 = 0.005N ; CR_0 = 0.03N ;$$

$$R = 0.05cm ; D_{rrA} = D_{rrB} ; D_{rrA} = 1.313679E-6cm^2/seg.$$

$$\rho_1^2 = 2300 ; \rho_2^2 = \rho_3^2 = 5 ; \rho_3^2 = \rho_4^2 = 3.25 ; \rho_5^2 = 2500$$

	$\Delta\xi=0.05$	$\Delta\xi=0.01$
0	1.0000000000	1.0000000000
108	0.883471987	0.884022469
204	0.805220382	0.805746778
300	0.740709069	0.741114653
396	0.687009777	0.687290238
504	0.636770870	0.636924661
599	0.599251030	0.599336517
695	0.567111505	0.567152713
803	0.536127345	0.536172464
899	0.512397900	0.512435389
995	0.491621718	0.491659338
1103	0.471273544	0.471254082
1200	0.455199767	0.455180353

#### 4.5 COMPROBACION DEL CASO REACCION INSTANTANEA

En este punto se comprueba el caso límite de reacción instantánea entre la solución analítica, ecuación (4.1-39), y la solución numérica, ecuación (4.2-3). Esto se realizó para los siguientes casos :

A )  $\rho_i = 1.0$  ,  $b_i = 0.3846$  : Los resultados se muestran en las figuras 4.33 a 4.35 y en las figuras anteriores 4.9,

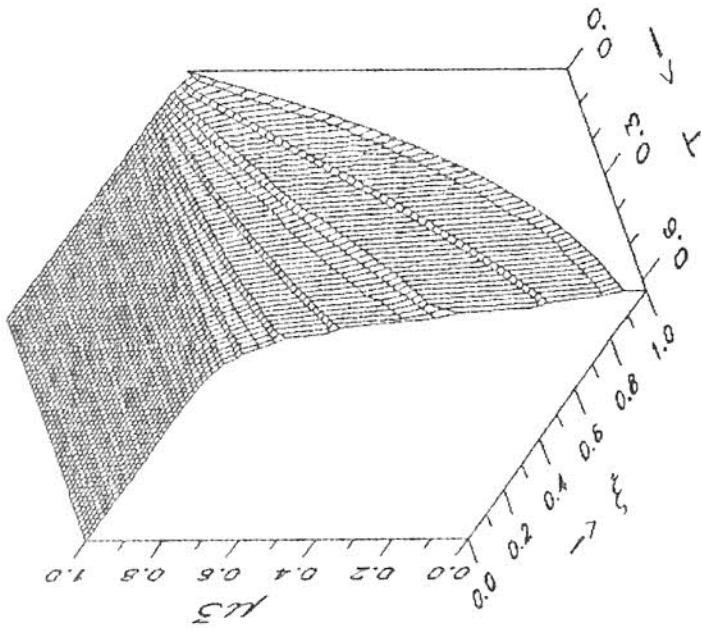


FIG. 4.34 PERFIL DEL REACTIVO

Comprobacion del caso limite

de reaccion instantanea:

$$CA_0 = 0.01N ; CR_0 = 0.07N$$

$$Bi = 1.0 ; bi = 0.3846$$

$$R = 0.05N$$

$$D_{rr}A = 1.313679E-6 \text{ cm}^2/\text{seg.}$$

$$\text{Demk ohler } 1 = 6300$$

$$\text{Demk ohler } 6 = 6500$$

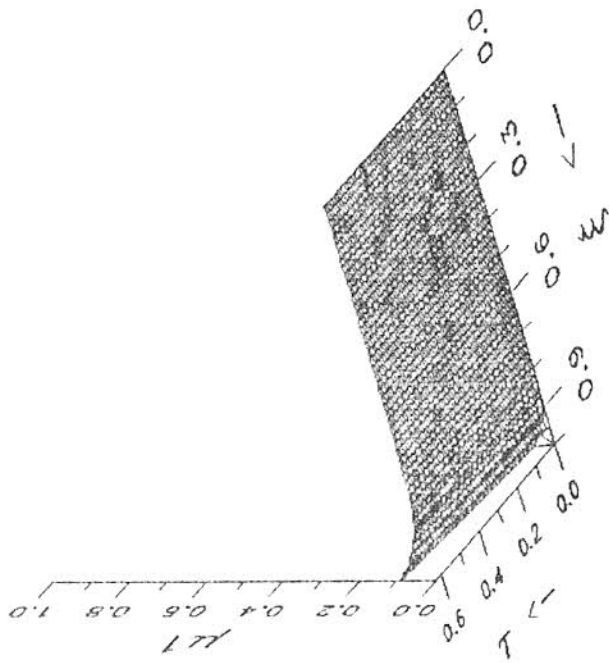


FIG. 4.33 PERFIL DEL SOLUTO

Comprobacion del caso limite

de reaccion instantanea:

$$CA_0 = 0.01N ; CR_0 = 0.07N$$

$$Bi = 1.0 ; bi = 0.3846$$

$$D_{rr}A = 1.313679E-6 \text{ cm}^2/\text{seg.}$$

$$D_{rr}B = 0.05 \text{ cm}$$

$$\text{Demk ohler } 1 = 6300$$

$$\text{Demk ohler } 6 = 6500$$

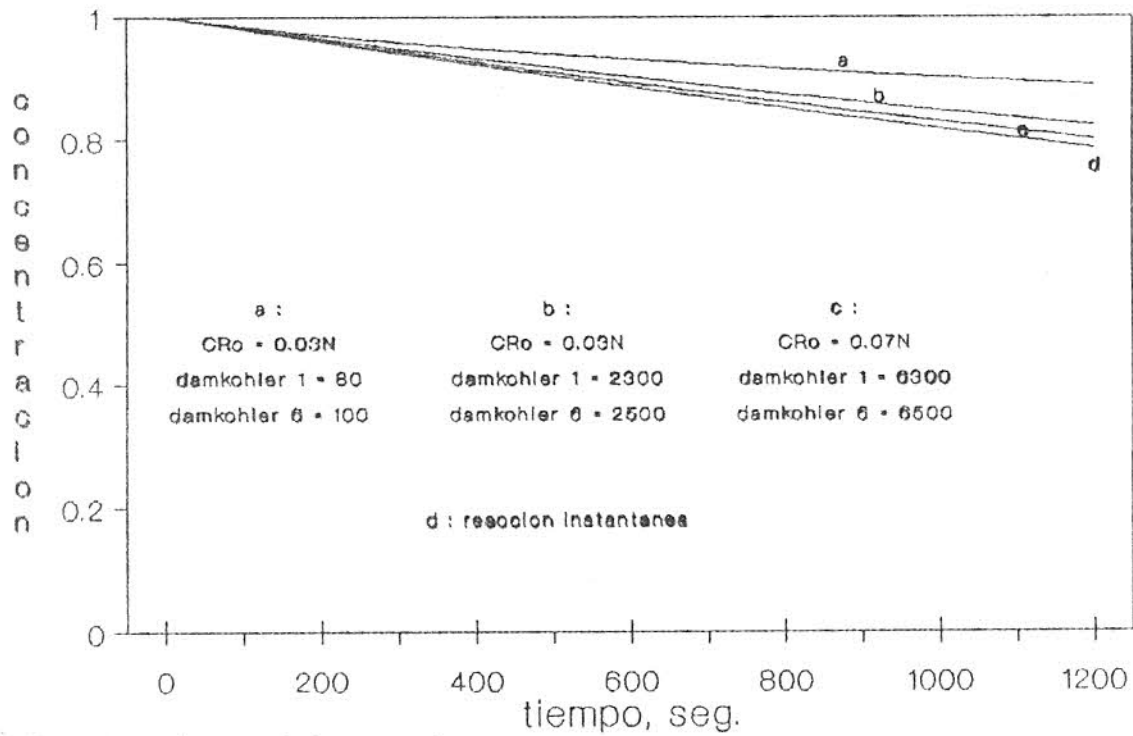


Fig. 4.35 soluto en la fase continua

Comprobación del caso límite de reacción instantánea :  
ec. (4.1-39) vs ec. (4.2-3).

Separación teórica :

$$Ca_0 = 0.01N ; R = 0.05cm ;$$

$$D_{rrA} = 1.313679E-6cm^{**2}/seg.$$

$$\beta_i = 1.0 ; b_i = 0.3846 ;$$

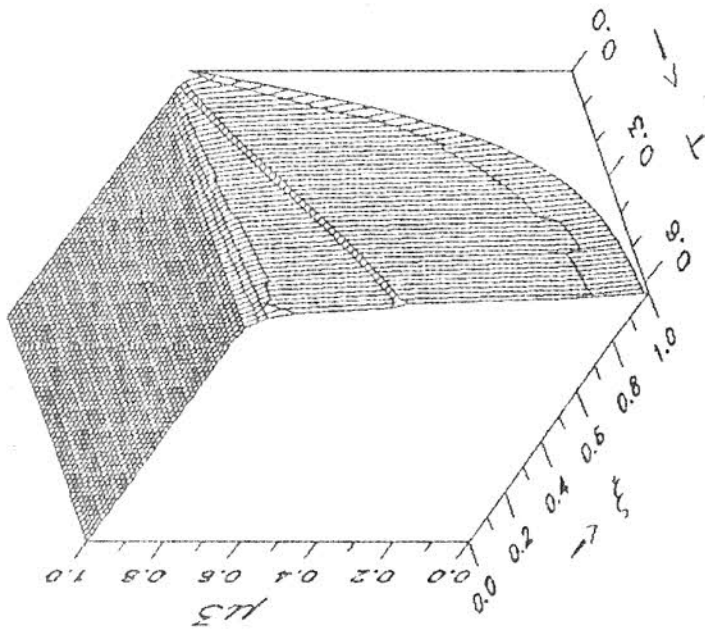


FIG. 4.37 PERFIL DEL REACTIVO

Comprobacion del caso limite

de reaccion instantanea:

$CA_0 = 0.01N$  ;  $CR_0 = 0.4N$

$Bi = 5.0$  ;  $bi = 3.0$

$DrA = 1.313679E-6cm^2/seg.$

$R = 0.05cm$

$Demkohler 1 = 11500$

$Demkohler 6 = 12000$

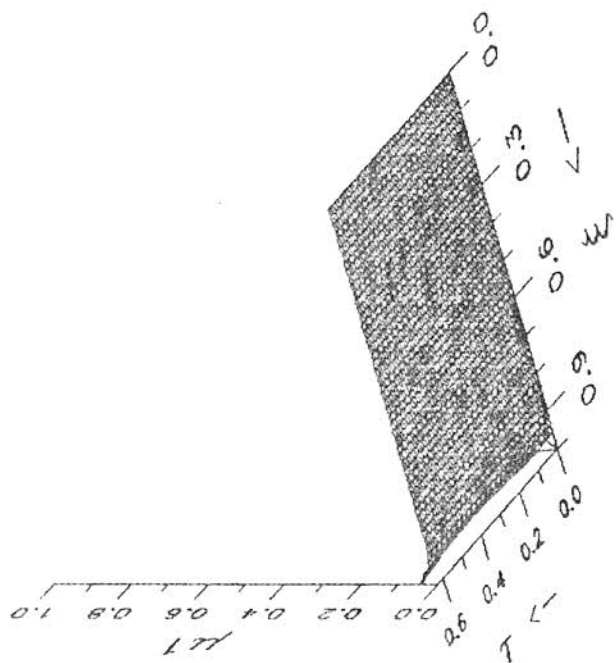


FIG. 4.36 PERFIL DEL SOLUTO

Comprobacion del caso limite

de reaccion instantanea:

$CA_0 = 0.01N$  ;  $CR_0 = 0.4N$

$Bi = 5.0$  ;  $bi = 3.0$

$DrA = 1.313679E-6cm^2/seg.$

$R = 0.05cm$

$Demkohler 1 = 11500$

$Demkohler 6 = 12000$

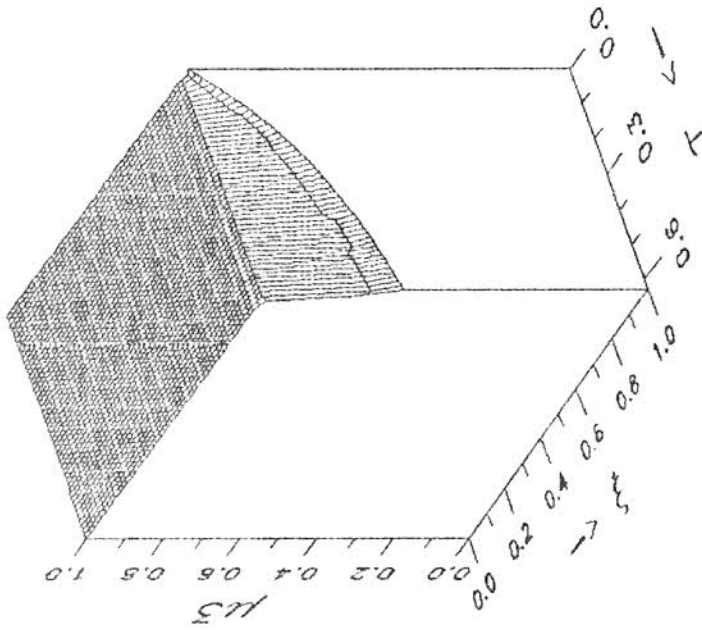


FIG. 4.39 PERFIL DEL REACTIVO

Comprobacion del caso limite  
de reaccion instantanea :  
 $CA_0 = 0.01N$  ;  $CR_0 = 2.0$   
 $Bi = 5.0$  ;  $bl = 3.0$   
 $D_{rr}A = 1.313679E-6cm^2/seg.$   
 $R = 0.05cm$   
 $Demkohlner 1 = 14500$   
 $Demkohlner 6 = 15000$

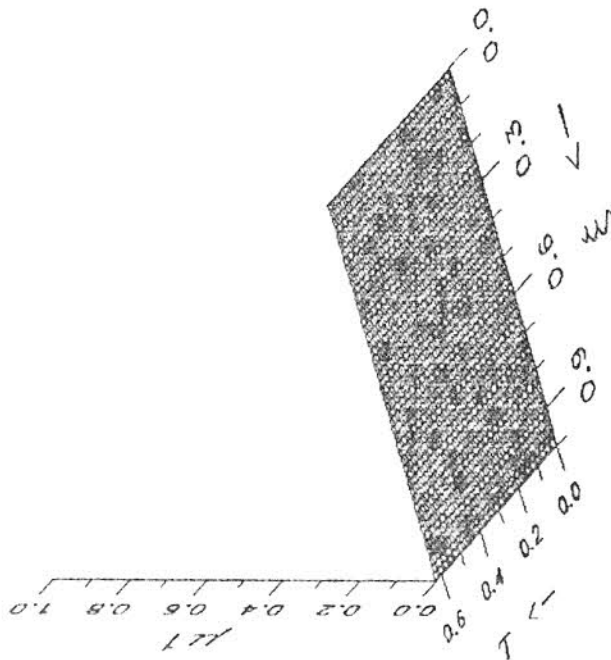


FIG. 4.38 PERFIL DEL SOLUTO

Comprobacion del caso limite  
de reaccion instantanea :  
 $CA_0 = 0.01N$  ;  $CR_0 = 2.0$   
 $Bi = 5.0$  ;  $bl = 3.0$   
 $D_{rr}A = 1.313679E-6cm^2/seg.$   
 $R = 0.05cm$   
 $Demkohlner 1 = 14500$   
 $Demkohlner 6 = 15000$

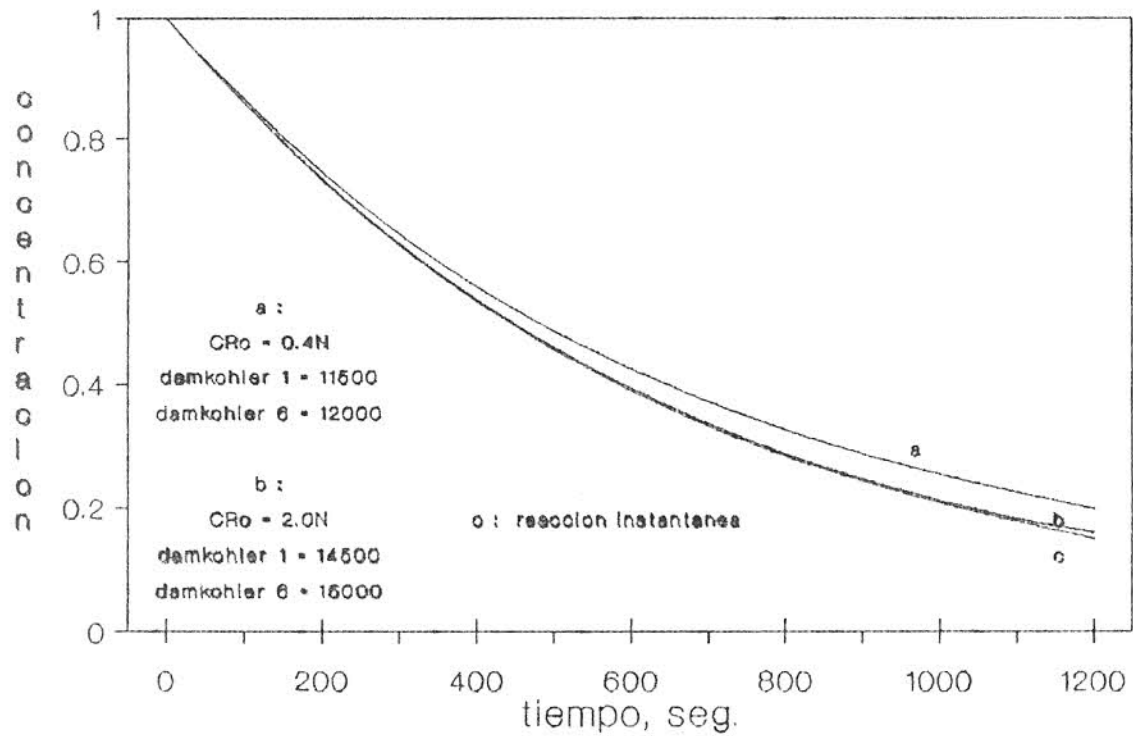


Fig. 4.40 soluto en la fase continua

Comprobación del caso limite de reacción instantánea :  
 ec. (4.1-39) vs ec. (4.2-3).

Separación teórica :

$$C_{A0} = 0.01N ; R = 0.05cm ;$$

$$D_{rrA} = 1.313679E-6cm^{**2}/seg.$$

$$b_i = 5 ; b_o = 3$$



4.10, 4.12 y 4.13.

B )  $\beta_i = 5.0$  ,  $\delta_i = 3.0$  : los resultados se muestran en las figuras 4.36 a 4.40.

Como conclusión para ambos casos se obtiene el límite de reacción instantánea al aumentar tanto la concentración del reactivo,  $C_{R0}$ , y los números de Damkohler,  $\varphi_i^2$  y  $\varphi_s^2$ , en la solución numérica.

# C A P I T U L O V

## CONCLUSIONES Y RECOMENDACIONES

### 5.1 CONCLUSIONES

la aplicación del método del promedio volumétrico en el desarrollo del modelo da las siguientes ventajas :

- 1.- Se dispone de un modelo teórico más riguroso en la modelación para la gota de emulsión.
- 2.- El modelo está desarrollado para una estructura geométrica no definida de la emulsión.
- 3.- Se conocen las relaciones entre los parámetros de transporte efectivo a los moleculares, así como la relación entre los parámetros efectivos de reacción a los individuales en cada fase.
- 4.- La concentración promedio del soluto en la gota de emulsión está completamente definida, en términos de las concentraciones promedio de cada fase, y las puntuales.
- 5.- Se identificaron las restricciones y/o desigualdades asociadas con el uso del método del promedio volumétrico, principio de equilibrio local másico y en la solución del problema de la cerradura para el caso pasivo. las restricciones que acompañan al uso del método del promedio volumétrico y en el problema de la cerradura para eliminar los términos dependientes del tiempo son fáciles de satisfacerse. Las desigualdades para el uso del principio de equilibrio local másico son más severas de satisfacerse. Las aproximaciones de los términos de reacción y de las

integrales del flux en el problema de la cerradura son difíciles de cumplirse.

La solución del modelo para una geometría esférica y difusión únicamente en la dirección radial se tiene :

6.- Se logró una solución analítica para el caso de simple permeación, esto es , sin reacción.

7.- Para el caso de permeación con reacción en la fase glólular y reactivo en exceso se obtuvo una solución analítica basada en un comportamiento exponencial del soluto en la fase continua.

8.- Se realizó una comparación entre los casos extremos de reacción observandose la influencia de los números de Biot.

9.- Cuando la reacción es instantanea la solución analítica se reduce a un comportamiento exponencial para el soluto en la fase continua, dependiendo únicamente del modulo de Biot,  $bi$ .

10.-Bajo condiciones de reacción rápida y reactivo en exceso las separaciones experimentales del fenol y  $Cr(VI)$  disponibles en la literatura dieron un ajuste excelente con el resultado teórico obtenido para el caso limite de reacción instanánea en 3 de 4 separaciones experimentales.

11.- la solución para el modelo completo, aplicando el método de diferencias finitas, se reduce a resolver un sistema de bloques tridiagonal el cual se resuelve exactamente por el algoritmo de Thomas.

12.- El estudio paramétrico realizado en las separaciones teóricas seleccionadas muestran que además de que los parámetros de reacción sean grandes los números de Biot

tal vez

(Averiguaciones fuertes fuertes que hacen para el modelo laminar)

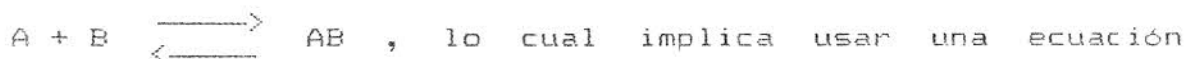
deben ser relativamente grandes para tener separaciones en tiempos breves. Esta conclusión también concuerda con la observación hecha en la comparación de los casos extremos de reacción.

## 5.2 SUGERENCIAS

1.- Estudiar la influencia de la coalescencia de las fases glóbular y membrana en el comportamiento de la transferencia de masa tanto en la membrana como en la fase continua.

2.- Extender para procesos en operación continua el estudio realizado en este trabajo.

3.- Tratar el caso cuando se toma en cuenta tanto el acarreador como el complejo-acarreador en la facilitación II tal que la reacción reversible que se debe considerar sea



diferencial parcial más.

4.- Para eliminar completamente las restricciones que impone el uso del principio de equilibrio local másico en la deducción del modelo de una ecuación se ve la necesidad de plantear y resolver el modelo de dos ecuaciones para la transferencia del soluto en la gota de emulsión y realizar una comparación de la transferencia de masa en la gota con el modelo de una ecuación y el de dos ecuaciones.

5.- Desarrollar un modelo más riguroso en cuanto al tratamiento de la fase continua y la frontera entre las gotas de emulsión con la fase continua.

## A P E N D I C E A

Modelo : Simple permeación (reacción cero).

$$\frac{\partial \mu_A}{\partial \tau} = \frac{1}{\xi^2} \frac{\partial}{\partial \xi} \left[ \xi^2 \frac{\partial}{\partial \xi} \mu_A \right] \quad (1)$$

$$\text{C.I.} \quad \mu_A = 0, \quad \text{en } \tau = 0 \quad (2)$$

$$\text{C.F.1.} \quad \mu_A \text{ es finito} \quad \text{en } \xi = 0 \quad (3)$$

$$\text{C.F.2.} \quad \frac{\partial}{\partial \xi} \mu_A = \rho_i \left[ \gamma_A - \mu_A \right] \quad \text{en } \xi = 1 \quad (4)$$

$$\frac{\partial \gamma_A}{\partial \tau} = - b_i \left[ \gamma_A - \mu_A \right] \quad \text{en } \xi = 1 \quad (5)$$

$$\text{C.I.} \quad \gamma_A = 1 \quad \text{en } \tau = 0 \quad (6)$$

La ecuación (5) al combinarse con la ecuación (4) se convierte a :

$$\frac{\partial \gamma_A}{\partial \tau} = - \frac{b_i}{\rho_i} \frac{\partial \mu_A}{\partial \xi} \quad \text{en } \xi = 1 \quad (7)$$

Ahora modificando la ecuación (4) como :

$$\text{C.F.2.} \quad e \frac{\partial}{\partial \xi} \mu_A = \rho_i \left[ \gamma_A - \mu_A \right] \quad \text{en } \xi = 1 \quad (8)$$

$$\text{donde } e = \begin{cases} 0, & \text{si } \gamma_A = \mu_A \text{ en } \xi = 1 \\ 1, & \text{tal como en (4)} \end{cases}$$

Usando la técnica de laplace se llega a la siguiente expresión explícita para  $\gamma_A$  en el dominio de laplace,  $\bar{\gamma}(s)$  :

$$\mathcal{L}\{\gamma_A\} = \bar{\gamma}(S) = \frac{eF \cosh F + (\rho i - e) \sinh F}{(bi + eF^2)F \cosh F + ((\rho i - e)F^2 - bi) \sinh F} \quad (9)$$

donde  $F^2 = S$  (10)

las singularidades de la ecuación (9) son :

- a) Singularidades infinitas : las raíces reales,  $F_n = i\lambda_n$ , que hacen que el denominador de (9) sea cero. Estas raíces vienen dadas por :

$$\operatorname{tg}(\lambda_n) = \frac{(bi - e\lambda_n^2)\lambda_n}{bi - e\lambda_n^2 + \rho i\lambda_n^2} \quad (11)$$

- b) Punto de ramificación : en  $S = 0$  de la ecuación (9).

Aplicando el teorema de la inversión el residuo,  $R_n$ , en la ecuación (9) de las singularidades infinitas es :

$$R_n = \sum_{n=1}^{\infty} \frac{2bi\rho ie^{-\lambda_n^2 \tau}}{\rho i\lambda_n^2 + bi^2(3\rho i/bi + 1) + e\lambda_n^2(e\lambda_n^2 - \rho i - 2bi)} \quad (12)$$

Para el residuo en la ramificación  $S = 0$  primero descomponemos la ecuación (9) en dos términos :

$$\bar{\gamma}(S) = \frac{eF \cosh F}{(bi + eF^2)F \cosh F + ((\rho i - e)F^2 - bi) \sinh F} + \frac{(\rho i - e) \sinh F}{(bi + eF^2)F \cosh F + ((\rho i - e)F^2 - bi) \sinh F} \quad (13)$$

Cada uno de estos términos tiene el mismo punto de ramificación  $S = 0$ . Por el teorema de la inversión los residuos  $R_1$  y  $R_2$  de los términos primero y segundo respectivamente de (13) son :

$$R_1 = \frac{e}{\rho i + bi/3} \quad (14)$$

$$R_2 = \frac{\beta i - e}{\beta i + b i / 3} \quad (15)$$

Por el teorema de los residuos  $\gamma_A$  es :

$$\gamma_A = \frac{\beta i}{\beta i + b i / 3} + \sum_{n=1}^{\infty} \frac{2b i \beta i e^{-\lambda_n^2 \tau}}{\beta^2 \lambda_n^2 + b^2 (3\beta i / b i + 1) + e \lambda_n^2 (e \lambda_n^2 - \beta i - 2b i)} \quad (16)$$

y las raíces reales positivas,  $\lambda_n$ , dadas por (11).

Si  $e = 0$  y  $b i = 3$  la ecuación (16) se reduce a la solución encontrada por Carslaw y Jaeger la cual está reportada en el libro de *Transport Phenomena* de Bird - Stewart - Lightfoot como la ecuación (11.1-50).

## A P E N D I C E B

Linearizando el término no lineal  $\left(\underline{G} \cdot \underline{\mu}\right)_i^{k+1}$  usando una aproximación de serie de Taylor se tiene :

$$\left(\underline{G} \cdot \underline{\mu}\right)_i^{k+1} \cong \left(\underline{G} \cdot \underline{\mu}\right)_i^k + \Delta\tau \left[ \frac{\partial}{\partial\tau} \left(\underline{G} \cdot \underline{\mu}\right)_i^k \right] \quad (1)$$

$$\cong \left(\underline{G} \cdot \underline{\mu}\right)_i^k + \Delta\tau \left[ \left(\underline{G}\right)_i \cdot \left(\frac{\partial}{\partial\tau} \underline{\mu}\right) + \left(\frac{\partial}{\partial\tau} \underline{G}\right)_i \cdot \left(\underline{\mu}\right)_i \right]^k \quad (2)$$

Usando las aproximaciones :

$$\frac{\partial}{\partial\tau} \left(\underline{\mu}\right)_i^k \cong \frac{\underline{\mu}_i^{k+1} - \underline{\mu}_i^k}{\Delta\tau} = \frac{\Delta\underline{\mu}_i^{k+1}}{\Delta\tau} \quad (3)$$

$$\frac{\partial}{\partial\tau} \left(\underline{G}\right)_i^k \cong \frac{\underline{G}_i^{k+1} - \underline{G}_i^k}{\Delta\tau} = \frac{\Delta\underline{G}_i^{k+1}}{\Delta\tau} \quad (4)$$

en la ecuación (2) se obtiene :

$$\left(\underline{G} \cdot \underline{\mu}\right)_i^{k+1} \cong \left(\underline{G} \cdot \underline{\mu}\right)_i^k + \left(\underline{G}\right)_i^k \cdot \left(\Delta\underline{\mu}\right)_i^{k+1} + \left(\Delta\underline{G}\right)_i^{k+1} \cdot \left(\underline{\mu}\right)_i^k \quad (5)$$

$$\cong \left(\underline{G}\right)_i^k \cdot \left(\underline{\mu}\right)_i^{k+1} + \left(\underline{G}\right)_i^{k+1} \cdot \left(\underline{\mu}\right)_i^k - \left(\underline{G} \cdot \underline{\mu}\right)_i^k \quad (6)$$

Por lo tanto

$$\left(\underline{G} \cdot \underline{\mu}\right)_i^{k+1} + \left(\underline{G} \cdot \underline{\mu}\right)_i^k \cong \left(\underline{G}\right)_i^k \cdot \left(\underline{\mu}\right)_i^{k+1} + \left(\underline{G}\right)_i^{k+1} \cdot \left(\underline{\mu}\right)_i^k \quad (7)$$

pero

$$\left(\underline{G}\right)_i^{k+1} \cdot \left(\underline{\mu}\right)_i^k = \begin{bmatrix} g_{11} & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & g_{33} \end{bmatrix}_i^{k+1} \cdot \begin{bmatrix} \mu_1 \\ \mu_2 \\ \mu_3 \end{bmatrix}_i^k = \begin{bmatrix} g_{11}^{k+1} \cdot \mu_1^k \\ 0 \\ g_{33}^{k+1} \cdot \mu_3^k \end{bmatrix} \quad (8)$$



$$= \begin{bmatrix} -\varphi_1^2 \cdot C_{R0} \cdot \sigma R^{k+1} \cdot \mu A^k & & & \\ & 0 & & \\ -\varphi_6^2 \cdot C_{A0} \cdot \mu A^{k+1} \cdot \sigma R^k & & & \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} 0 & 0 & -\varphi_1^2 \cdot C_{R0} \cdot \mu A^k & \\ & 0 & 0 & \\ -\varphi_6^2 \cdot C_{A0} \cdot \sigma R & 0 & 0 & \end{bmatrix}_i \cdot \begin{bmatrix} \mu A \\ \mu B \\ \sigma R \end{bmatrix}_i^{k+1} \quad (9)$$

$$= \begin{bmatrix} 0 & 0 & g_{13} \\ 0 & 0 & 0 \\ g_{31} & 0 & 0 \end{bmatrix}_i^k \cdot \begin{bmatrix} \mu 1 \\ \mu 2 \\ \mu 3 \end{bmatrix}_i^{k+1} = \left( \underline{\underline{G}}_n \right)_i^k \cdot \left( \underline{\underline{\mu}} \right)_i^{k+1} \quad (10)$$

por lo tanto :

$$\left( \underline{\underline{G}} \right)_i^{k+1} \cdot \left( \underline{\underline{\mu}} \right)_i^k = \left( \underline{\underline{G}}_n \right)_i^k \cdot \left( \underline{\underline{\mu}} \right)_i^{k+1} \quad (11)$$

substituyendo (11) en (7) se obtiene :

$$\left( \underline{\underline{G}} \cdot \underline{\underline{\mu}} \right)_i^{k+1} + \left( \underline{\underline{G}} \cdot \underline{\underline{\mu}} \right)_i^k \cong \left( \underline{\underline{G}} \right)_i^k \cdot \left( \underline{\underline{\mu}} \right)_i^{k+1} + \left( \underline{\underline{G}}_n \right)_i^k \cdot \left( \underline{\underline{\mu}} \right)_i^{k+1} \quad (12)$$

$$\text{Si } \left( \underline{\underline{G}} \right)_i^k + \left( \underline{\underline{G}}_n \right)_i^k = \left( \underline{\underline{G}}_m \right)_i^k, \text{ entonces} \quad (13)$$

$$\left( \underline{\underline{G}} \cdot \underline{\underline{\mu}} \right)_i^{k+1} + \left( \underline{\underline{G}} \cdot \underline{\underline{\mu}} \right)_i^k \cong \left( \underline{\underline{G}}_m \right)_i^k \cdot \left( \underline{\underline{\mu}} \right)_i^{k+1} \quad (14)$$

$$\text{donde } \left( \underline{\underline{G}}_m \right)_i^k = \begin{bmatrix} g_{11} & 0 & g_{13} \\ 0 & 0 & 0 \\ g_{31} & 0 & g_{33} \end{bmatrix}_i^k \quad (15)$$

$$y \quad g_{13} = -\varphi_1^2 \cdot C_{R0} \cdot \mu 1, \quad g_{11} = -\varphi_1^2 \cdot C_{R0} \cdot \mu 3$$

$$g_{31} = -\varphi_6^2 \cdot C_{A0} \cdot \mu 3, \quad g_{33} = -\varphi_6^2 \cdot C_{A0} \cdot \mu 1$$

La igualdad en la ecuación (11) se logró mediante un procedimiento no formal por lo que su validez no se debe generalizar sin realizar un análisis más profundo.

## B I B L I O G R A F I A

- 1.- Anderson, T. B. and Jackson, R., 1967, A fluid mechanical description of fluidized beds. Ind. Engng. Chem. Fundam. 6, 527-538.
- 2.- Aysen K-D. and Noble, R. D., Optimal Regimes of Facilitated Transport for Multiple Site Carriers, Journal of Membrane Science, 42(1989)13-25.
- 3.- Baird, R.S., A.L.Bunge, and R.D.Noble, Batch Extraction of Amines Using Emulsion Liquid Membranes: Importance of Reaction Reversibility, AIChE J., (Vol.33, No.1), January 1987.
- 4.- Basaran, O.A., P.M. Burban, and S.R. Auvil, Facilitated Transport with Uniquel Carrier and Complex Diffusivities, Ind. Eng. Chem. Res. 1989,28,108-119.
- 5.- Brenner, H., 1980, Dispersion resulting from flow through spatially periodic porous media. Phil. Trans. R. Soc. A297, 81-133.
- 6.- Bunge, A.L., R.D.Noble, Diffusion Model For Reversible Consumption In Emulsion Liquid Membranes, J.of Membranes Science, 21(1984)55-71.
- 7.- Caballo, J. L., and David L. Chang, Emulsion Preparation and Stability, Chem. Engng. Progress, June, 1990, 54.
- 8.- Carbonell, R.G. and Whitaker, S., 1984, Heat and Mass transport in porous media, in Mechanics of Fluids in porous media (Edited by J. Bear and M. Y. Corapcioglu). Martinus Nijhoff, Brussels.

- 9.- Carslaw and Jaeger, Conduction of Heat in Solids, Oxford University Press (1959), P. 206.
- 10.- Chan, C.C. and Lee, C.J., Mechanistic Models of Mass Transfer Across a Liquid Membrane, Review, J. membrane Sci., 20 (1984) 1 - 24.
- 11.- Cooley, T. E., and Dethloff, W.L., Field Tests Show Membrane Processing Attractive, CEP, October, 1985, 45.
- 12.- Crapiste, G. H., Rotstein, E. and Whitaker, S., 1936, A general closure scheme for the method of volume
- 13.- Cussler, E.L., R. Aris and A. Bhowan, On The Limits Of Facilitated Diffusion, Journal of Membrane Science, 43, (1989) 149-164.
- 14.- Frankenfeld, J.W., R. P. Cahn, and N. Li, Extraction of Copper by Liquid Membranes, Separation Science and Technology, 16(4), pp. 385-402, 1981.
- 15.- Gray, W. G., 1975, A derivation of the equations for multiphase transport. Chem. Engng. Sci. 30, 229-233.
- 16.- Hayworth, H. C., W. S. Ho, and W. A. Burns, Jr., Extraction of Uranium from Wet Process Phosphoric Acid by Liquid Membranes, Separation Science and Technology, 18(6), pp. 493-521, 1983.
- 17.- Hatton, T. A. and Wardius, S., Analysis of Staged Liquid Surfactant Membranes Operations, AIChE Journal (Vol. 30, No. 6 ), Page 934, November, 1984.
- 18.- Ho, W.S., T.A.Hatton, E.N.Lightfoot, and N.N.Li, Batch Extraction With Liquid Surfactant Membranes: A Diffusion Controlled Model, AIChE J., (Vol.28, No.4),

Page 662, July 1982.

- 19.- Janakiraman, B., Liquid Membrane: Advancing Reaction Zone Model for Finite Reactions, Separation Science and Technology, 20(5 & 6), pp. 423-443, 1985.
- 20.- Kenema, L.L., R. D. Noble, and N. J. Kemp, Optimal Regimes of Facilitated Transport, Journal of Membrane Science, 15 (1983), 259-274.
- 21.- Kondo, K., K. Kita, I. Koida, J. Irie, and I. Koida, Extraction of Copper With Liquid Surfactant Membranes Containing Benzoylacetone, Journal of Chem. Engng. of Japan, Vol. 12 No. 3., 1979.
- 22.- Mish S. Le and Phillipa J. B., Membranes in Downstream processing, The Chemical Engineer, July/August, 1985.
- 23.- Marle, C. M., 1967, Ecoulements monophasiques en un milieu poreux. Revue Inst. fr. Pétrole 22, 1471-1509.
- 24.- Marr, R. and Kopp, A., Liquid Membrane Technology:- a Survey of Phenomena, Mechanisms, and Models, International Chemical Engineering, Vol. 22, No. 1, January, 1982
- 25.- Meares, P. , Industrial Use of Membranes, The Chemical Engineer, 1986.
- 26.- Meldon, J. H., K. A. Smith, and C. K. Colton, An Analysis of Electrical Effects Induced by Carbon Dioxide Transport in Alkaline Solutions, Recent Developments in Separations Science, 1978.
- 27.- Newsfront, Membranes: The New Actors in Liquid Separations, Chem. Engng., December, 1989, 37.

- 28.- Noble, R.D., Analysis of Facilitated Transport with Fixed Site Carrier Membranes, *Jornal of Membrane Science*, 50(1990)207-214.
- 29.- Noble, R.D. and Carl A. Koval, University of Colorado, John J. Pellegrino, National Institute of Standards and Technology, Overview of Facilitated Transport Membranes Systems, Reprinted from *Chem. Engng. Progress*, March, 1989.
- 30.- Noble, R.D., J. D. Way and L. A. Powers, Effect of External Mass-Transfer Resistance on Facilitated Transport, American Chemical Society, 1986.
- 31.- Ochoa, T., Stroeve, P. and Whitaker, S., 1991, Facilitated Transport In Porous Media. *Chem. Engng. Sci.* 46, 477-496.
- 32.- Ochoa, T., Stroeve, P. and Whitaker, S., 1986, Diffusion and reaction in cellular media. *Chem. Engng. Sci.* 41, 2999-3013.
- 33.- Ochoa, J. A., 1988, Tesis de Doctorado. Departamento de Ing. a Química, Universidad de California Davis.
- 34.- Ochoa, J. A., 1992, Emulsiones Dobles : Separación Con Reactivo Limitante, Avances En Ingeniería Química AMIDIQ, en imprenta.
- 35.- Pratt, M., 1989, On the boundary conditions at the macroscopic level. *Transp. porous Media.* 4, 259-280.
- 36.- Pratt, M., 1990, Modelling of heat transfer by conduction in a transition between a porous medium and an external fluid. *Transp. porous Media*, in press.

- 37.- Salazar , E. et al., 1992, Kinetics of the Separations-Concentration of Chromium(VI) with Emulsion Liquid Membranes, Ind. Chem. Res. 1992, 31, 1523-152.
- 38.- Schendel, R.L., Using Membranes for the Separation of Acid Gases Hydrocarbons, CEP, 1984, 39.
- 39.- Slattery, J. C., 1967, Flow of viscoelastic fluids though porous media. A.I.C.h.E. J. 13, 1066-1071.
- 40.- Spillman, R.W., Economics of Gas Separation Membranes, Chem. Engng. Progress, January, 1989, 41.
- 41.- Stookey, D. J., C. J. Patton, and G. L. Malcolm, Membranes Separate Gases Selectively, Chem. Engng. Progress, November, 1986, 37.
- 42.- Stroeve, P. and Varanisi, P.P., Extraction With Double Emulsions in a Batch Reactor:Effect of Continuous-phase Resistance, AIChE J., (Vol.30, No.6), Page 1007, November, 1984.
- 43.- Teramoto, M., H.Takihana, M.Shibutani, T.Yuasa, Y.Miyake and H.Teranishi, Extraction of Amine By W/O/W Emulsion System, J. of Chem. Engng. of Japan, Vol.14. No.2,1981.
- 44.- Teramoto, M. , Sakai, T., Yanagawa, K. and Miyake, Y. , Modeling of the Permeation of Copper Through Liquid Surfactant Membranes by Continuous operations, Separation Science and Technology, 18(11), pp. 985 - 997, 1987.
- 45.- Vant-Hull, B.P.and Noble, R. D., Moment Analysis of Transient Membrane Permeation with an Immobilizing Chemical Reaction, Ind. Eng. Chem. Res. 1991,30,

728-733.

- 46.- Ward III, W.J. , analytical and Experimental Studies of Facilit Transport, AIChE Journal, (vol. 16, No. 3), Page 405, May, 1970.
- 47.- Wardius, D.S. and Hatton, T. A., A Model for Liquid Extraction with Instantaneous Reaction in Cascaded Mixers, Chem. Eng. Commun. Vol. 37 pp. 159 - 171, 1985.
- 48.- Way, J.D., R.D. Noble, D.L. Reed, G.M. Ginley and L.A. Jarr, Facilitated Transport of CO<sub>2</sub> in Ion Exchange Membranes, AIChE Journal, Vol.33, No.3, March 1987.
- 49.- Weber, W.F. and Bowman, W., Membranes Replacing Other Separation Technologies, Chem. Engng. Progress, November, 1986, 23.
- 50.- Whitaker, S., 1967, Diffusion and dispersion in porous media. A.I.C.h.E. J. 13, 420-427.
- 51.- Whitaker, S., Ind. Engng. Chem. 1969 61, 14.
- 52.- Yan, Z. and Wang, L., Frequency Effect of Demulsification with Insulated Electrode, Proceeding of the Engineering Foundation Conference held at Schloss Elmau, Bavaria, West Germany, April 27 to May 1, 1987.
- 53.- Yamaguchi, M., A. Kobayashi, K. Ohbori, T. Katayama, Continuous separation of an emulsion of water in oil by applying a DC electric field, International Chemical Engineering, Vol. 27, No. 3, July 1987.
- 54.- Yulin, D., Xiang Yumin and Guo Tianshi, A Study on Breaking Emulsion with Eddy Electric Field in Membrane Separation Processes, Proceedings of the Engineering

Foundation Conference held at Schloss Elmau, Bavaria, West Germany, April 27 to May 1, 1987.

- 55.- Zhaolin, F. et al., A New High Voltage Electrostatic Coalescer EC-1 Used for Industrial Application in Liquid Membrane Separation, Proceedings of the Engineering Foundation Conference held at Schloss Elmau, Bavaria, West Germany, April 27 to May 1, 1987.



## G L O S A R I O

- EMULSIFICANTES .- Substancias químicas que se adicionan durante la formación de una emulsión doble para mantener su estabilidad.
- EMULSION DOBLE.- Sistema formado por tres fases, donde la fase intermedia es líquida (membrana) , la fase interna (glóbular) y la externa (continua) pueden ser líquidas ó gaseosas.
- FACILITACION I.- Transferencia de masa en una emulsión doble con reacción química irreversible en la fase interna entre un reactivo y el soluto
- FACILITACION II.- Transferencia de masa en una emulsión doble con reacción química reversible en la fase de la membrana entre el soluto y un acarreador.
- MEMBRANA LIQUIDA .- Fase líquida que sirve como barrera para separar a otras fases que son miscibles ,entre ella y que tiene la propiedad de permitir el paso de substancias específicas.
- REACCION CERO.- Transferencia de masa en una emulsión doble sin facilitación.