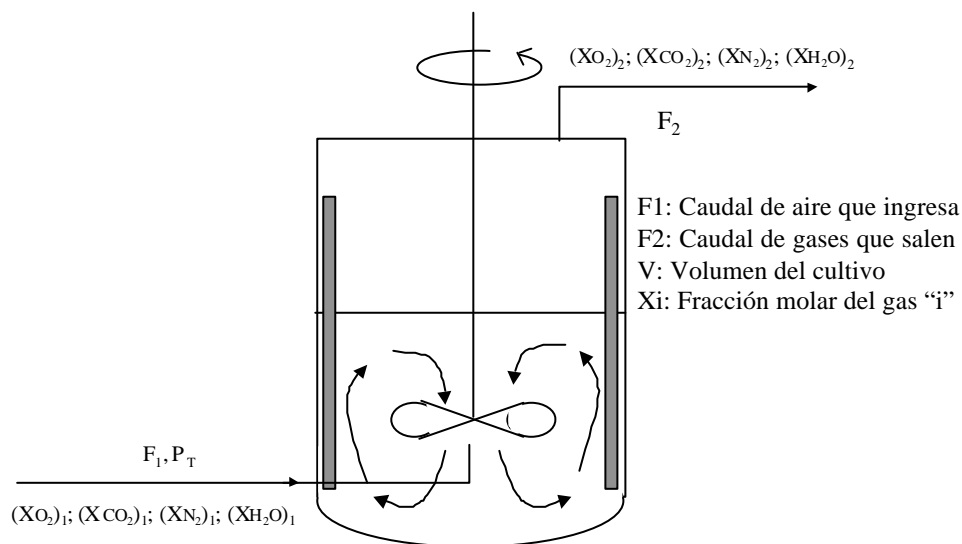


### Determinación del coeficiente volumétrico de transferencia de oxígeno ( $K_La$ ) por el método de alimentación por $\text{Na}_2\text{SO}_3$ .

En el metabolismo aeróbico el  $\text{O}_2$  actúa como último aceptor de electrones, siendo este proceso clave para la generación de energía (ATP).

Debido a la baja solubilidad del  $\text{O}_2$  en agua (7 mg/l a  $35^\circ\text{C}$ ) y a que los microorganismos son capaces de utilizar solamente el  $\text{O}_2$  disuelto, es evidente que éste deberá ser suministrado continuamente al medio de cultivo. Para lograrlo, es necesario transferir  $\text{O}_2$  desde la fase gaseosa (normalmente aire) a la fase líquida (medio de cultivo) de modo permanente.

En el diseño de reactores destinados a cultivos aeróbicos es de fundamental importancia tener en cuenta el aspecto mencionado anteriormente. En la Figura 1 puede observarse un tipo de biorreactor (tanque agitado) empleado para la producción en gran escala. El chorro de aire ingresa al biorreactor por debajo del agitador y al ser golpeado por las paletas se transforma en miles de pequeñas burbujas. El primer efecto que se consigue con la agitación es aumentar enormemente el área interfacial gas-líquido facilitando la transferencia de  $\text{O}_2$  desde la fase gaseosa a la líquida. La presencia de deflectores impide la formación de vórtice y hace que el sentido de circulación del líquido sea el indicado por las flechas en la figura. De este modo las burbujas no ascienden directamente hacia la superficie sino que quedan temporalmente retenidas por la circulación del líquido. El aumento del tiempo de retención de las burbujas implica un aumento en la transferencia de  $\text{O}_2$ .



Macroscópicamente, la transferencia de  $\text{O}_2$  puede explicarse mediante la ecuación  $R_{\text{O}_2} = K_La (C^* - C_L)$ , donde  $R_{\text{O}_2}$  es la velocidad de transferencia de  $\text{O}_2$ ,  $K_La$  es el coeficiente volumétrico de transferencia de  $\text{O}_2$ ,  $C^*$  es la concentración que estaría en equilibrio con la presión parcial de  $\text{O}_2$  en el seno de la fase gaseosa. Según la ley de Henry,  $P_{\text{O}_2} = H \cdot C^*$  y  $C_L$  es el valor de la concentración de  $\text{O}_2$  en el seno del líquido. La diferencia de estos dos últimos términos es la fuerza impulsora de la transferencia. El  $K_La$  es una constante de proporcionalidad que puede tomar

diferentes formas dependiendo del modelo que se utilice para explicarla. Tal como se explica en el trabajo práctico de determinación de  $K_L a$  por el método de sulfito (método de Cooper) si se utiliza el modelo de la película tenemos que:

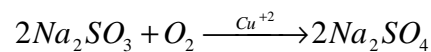
$$K_L = \frac{D_{O_2}}{L}, \quad a = \frac{A}{V} \quad \text{y} \quad K_L a = K_L \times a$$

donde  $D$  es la constante de proporcionalidad de la ley de Fick,  $L$  es la longitud de la película estanca que rodea a la burbuja,  $A$  es el área total de transferencia de materia y  $V$  es el volumen del medio.

Tecnologicamente importa determinar el valor de  $K_L a$  en su conjunto, para tal fin existen una diversidad de métodos. Entre ellos, el método del sulfito es de uso general, el mismo se basa en la reacción entre el sulfito de sodio con el  $O_2$  en medio ligeramente alcalino y en presencia de iones  $Cu^{+2}$  o  $Co^{+2}$ . El mismo, tal cual fue desarrollado, posee una simplicidad que lo hace muy útil pero, por otro lado, tienen el inconveniente de que como la reacción es muy rápida, el gradiente alrededor de la burbuja se ve alterado y los resultados que se obtienen son sobredimensionados.

Para solucionar ese tema se desarrolló un método alternativo en el cual, en lugar de trabajar con la solución concentrada de  $Na_2SO_3$  en el reactor y con una concentración de  $O_2$  cercana a 0, se agrega una solución de  $Na_2SO_3$  a un caudal tal que toda la sal se consume al momento de ingresar al reactor. Como la velocidad de ingreso de sulfito es menor la velocidad de transferencia de  $O_2$ , la concentración de  $O_2$  disuelto es distinta de 0.

La ecuación estequiométrica que representa a la reacción que ocurre entre sulfito y  $O_2$  es la siguiente:



La velocidad de la reacción puede representarse según la ecuación:

$$v = k \times [Na_2SO_3]^m \times [O_2]^n$$

donde  $k$  es la constante de velocidad y  $m$  y  $n$  son coeficientes que deben determinarse experimentalmente y representan al orden de la reacción para sulfito y oxígeno respectivamente.

Las ecuaciones que representan al balance de materia para el  $O_2$  y el  $Na_2SO_3$  son las siguientes:

$$V_L \left( \frac{dC_A}{dt} \right) = K_L a V_L (C_A^* - C_A) + Q(C_{AF} - C_A) - V_L k_{m,n} (C_A)^m (C_B)^n$$

$$V_L \left( \frac{dC_B}{dt} \right) = Q(C_{BF} - C_B) - 2V_L k_{m,n} (C_A)^m (C_B)^n$$

donde  $V_L$  es el volumen del reactor,  $C_A$  y  $C_B$  son las concentraciones de  $O_2$  disuelto y sulfito en el medio,  $C_{AF}$  y  $C_{BF}$  son las concentraciones de  $O_2$  y sulfito en la alimentación,  $Q$  es el caudal de alimentación,

Cuando se alcanza el estado estacionario el término de consumo químico puede eliminarse de las ecuaciones anteriores sustrayéndolas y se obtiene la ecuación que permite calcular el  $K_L a$ :

$$K_L a = \frac{Q \times (C_{BF} - C_{BS}) - 2(C_{AF} - C_{AS})}{2V_L \times C_A^* \times \left(1 - \frac{C_{AS}}{C_A^*}\right)}$$

En las condiciones de operación, la concentración remanente de sulfito en el medio, la concentración de O<sub>2</sub> en la alimentación y en el reactor son despreciable frente a la concentración de sulfito en la alimentación con lo que la ecuación puede reducirse a:

$$K_L a = \frac{Q \times C_{BF}}{2V_L \times C_A^* \times \left(1 - \frac{C_{AS}}{C_A^*}\right)}$$

Una diferencia operacional importante entre este método y el tradicional de Cooper es que en el original la concentración elevada de sulfito mantiene relativamente constante el pH. En el presente protocolo, la aparición de sulfato hace que el pH disminuya rápidamente. Como el pH es un parámetro crítico en la medida del K<sub>L</sub>a, se debe controlar el mismo en forma activa.

A pesar de no permanecer el volumen absolutamente constante, como el volumen de la planta es grande en relación al caudal de alimentación, se puede considerar que, a tiempos cortos, se llega al estado estacionario. Para los cálculos

Parte experimental:

Materiales.

Biorreactor con electrodos de medida de O<sub>2</sub> y pH

Solución de CuSO<sub>4</sub> 1M

Solución de Na<sub>2</sub>SO<sub>3</sub> 0.8 M (titulada).

Solución de NaOH 1M

Protocolo

1. Llenar el biorreactor de agua destilada y agregar solución de CuSO<sub>4</sub> 1M hasta una concentración final de 1 mM.
2. Termostatar a 30 °C
3. Conectar la salida de gases al equipo de medida
4. Dejar polarizar el electrodo de O<sub>2</sub> y calibrarlo con N<sub>2</sub> y aire.
5. Al mismo tiempo calibrar el equipo de medida de gases.
6. Calibrar el electrodo de pH y colocar el Set point en 8.
7. Fijar la agitación en las condiciones de medida requeridas
8. Comenzar la alimentación de Na<sub>2</sub>SO<sub>3</sub>
9. Mantener la alimentación hasta que se alcance el estado estacionario (10' de valor constante en la medida de O<sub>2</sub> disuelto y de % de O<sub>2</sub> en los gases de salida)
10. Anotar ambos valores y cambiar la velocidad de agitación
11. Repetir los pasos 7 a 10 para tres condiciones de agitación distintas

12. Manteniendo la velocidad de agitación constante, aumentar el caudal de alimentación.

#### Recomendaciones

Es muy importante conocer perfectamente el caudal de alimentación para lo cual la solución de sulfito se coloca en una probeta de 100 mL y se mide el volumen consumido a cada tiempo de medida.

Para realizar los cálculos hay que corregir los valores de  $C_A$  y  $C_A^*$  teniendo en cuenta el valor de  $O_2$  que entrega el equipo de medida de gases ya que el valor de 0.25 mM para  $C^*$  ocurre sólo cuando la presión parcial de  $O_2$  es de 0.21 Atm.