

UNIDAD 4

Transporte de Materia

Prof. Mario Rodriguez
c. e.: mrodriguez@uncu.edu.ar

INTRODUCCIÓN

Una parte importante de las O-U esta relacionada con el problema de modificar la composición de soluciones y mezclas mediante métodos que no impliquen necesariamente reacciones químicas.

Por lo general estas O se encaminan a separar los componentes de una sustancia. En ciertos casos las separaciones pueden ser totalmente mecánicas, como ser la filtración de un sólido.

Cuando las O cambian la composición de las soluciones entonces las O-T-M, son de nuestro interés.

En las O-T-m se transporta una sustancia a través de otra a escala molecular. Por ejemplo: cuando el agua, por evaporación, pasa de una superficie sólida a una corriente de aire que fluye sobre la superficie, las moléculas de vapor de agua difunden a través de las moléculas del aire de la superficie hasta el seno de la corriente de aire.

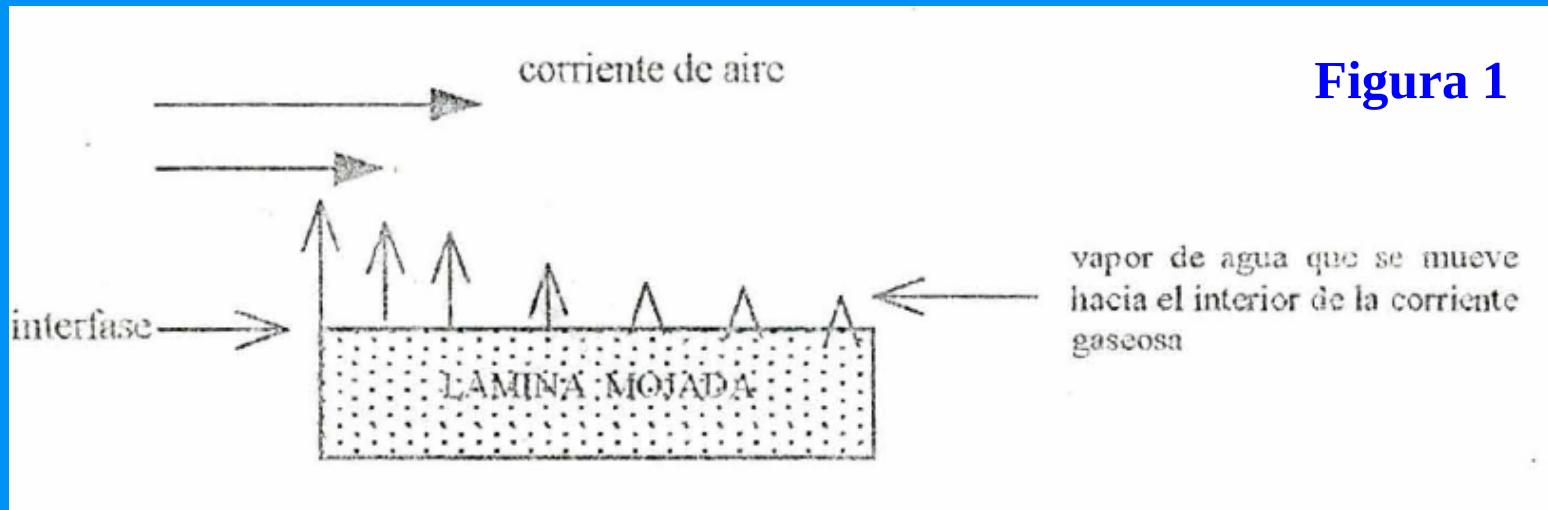


Figura 1

¿cuál es el fenómeno que nos interesa en este caso?

El fenómeno que nos interesa es de la T-M y es el resultado de la diferencia de concentraciones o gradiente en donde la sustancia que difunde (agua) abandona un lugar de alta concentración hacia la zona en donde el agua tiene baja concentración.

En las O-T-m siempre hay un contacto entre dos fases: una de ellas puede ser un fluido y la otra puede ser otro fluido o un sólido. La superficie de contacto entre ellas se llama interfase. De esta manera se puede realizar una clasificación de las O-T-m más utilizadas.

Tabla

INTERFASE	OPERACION	
GAS - LIQUIDO	Destilación	(Acido acético - agua)
	Absorción	(amoníaco - agua)
	Desorción	(amoníaco - agua)
	Humidificación	Líquido se introduce como neblina en la corriente gaseosa
GAS - SOLIDO	Sublimación	poco común., evaporación de una fase sólida
	Secado (desorción)	secado de madera
	Adsorción	vapor + aire - silica gel sólido con vapor
LIQUIDO-LIQUIDO	Extracción	acetona + agua en tetracloruro de carbono
SOLIDO-LIQUIDO	Cristalización	obtención de sales - purificación de metales
	Lixiviación	obtención de aceites de semillas
	Adsorción	azúcar impuro de caña
GAS - GAS	-	No existe interfase
SOLIDO-SOLIDO	-	No son prácticos en la industria (velocidad de difusión baja)

NOCION DE PELICULA Y MECANISMOS DE TRANSFERENCIA

En las O-T-M se producen cuando se ponen en contacto dos fases separadas por una interfase y el proceso se debe a una diferencia de concentraciones del componente que difunde entre dos puntos cualquiera del sistema, *siendo este gradiente de concentraciones la fuerza impulsora del proceso.*

Supongamos una placa plana sobre la cual pasa una corriente de fluido en movimiento turbulento representado en la siguiente figura.

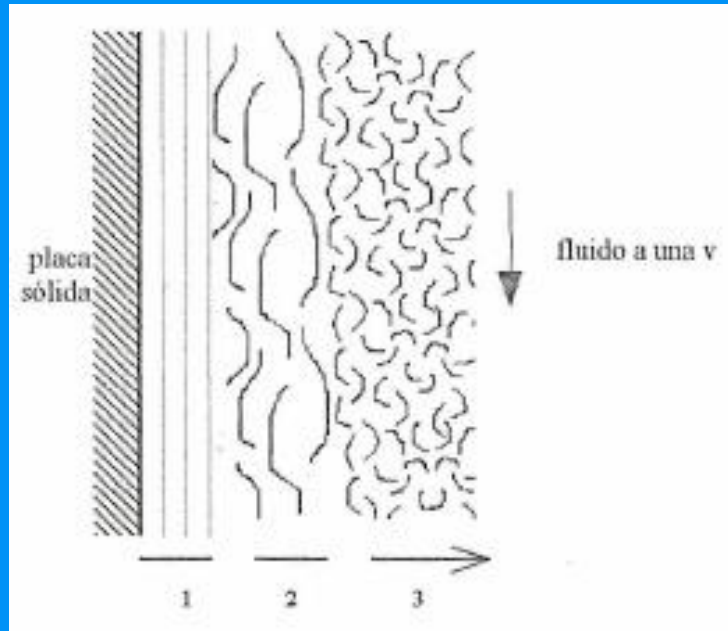


Figura 2. Representación de las zonas existentes en una T-m a través de la interfase.

Podemos distinguir tres zonas:

1) Una próxima a la pared, con movimiento de las moléculas del fluido ordenado.

Las v de estas capas van $\uparrow$ desde 0 en la superficie de la placa hasta valores máximos en la capa mas alejada de esta zona. Se llama *zona laminar* o *zona viscosa*, cuyo espesor va a depender de la v del fluido .

2) El movimiento del fluido no está definido, variando entre laminar y/o turbulento, es una zona de transición, intermedia o "tampón".

3) El movimiento es desordenado de las partículas debido a la presencia de componentes perpendiculares a la superficie de la placa; este movimiento turbulento está constituido por remolinos provocando una mezcla total de las partículas (gradiente cero) a esta zona se la suele denominar *zona turbulenta*.

Mecanismos de Transporte

Si una sustancia se transporta a través de las zonas lo hará de acuerdo a distintos mecanismos, así:

a) en la zona laminar lo hará por "*Difusión Molecular*".

b) en la zona turbulenta lo hará por "*Difusión por Remolinos o Turbulenta*". Por la característica de turbulencia de esta zona los gradientes de concentración serán prácticamente nulos y la contribución al fenómeno de transferencia es importante.

Analizando estos dos mecanismos en serie, se puede afirmar que la etapa controlante es la difusiva laminar, por ser la zona laminar o viscosa la que ofrece mayor resistencia a la T-M.

En este curso vamos a hacer el análisis en el mecanismo de "Difusión Molecular". Aquí el T-M se hace en cantidades moleculares a través de un fluido estanco o que se mueve en flujo laminar, en cuyo caso el transporte se efectúa en dirección perpendicular a las líneas de corriente del fluido que fluye.

Para plantear las ecuaciones de transporte para el caso de sistemas binarios, componentes A y B, difusión en un sólo sentido (z), en E-E (densidades de flujo de materia N_A y N_B (moles/ tiempo área) son constantes)

Recordemos las ecuaciones de variación deducidas previamente para la T-M:

$$\text{Gases} \quad \left\{ \begin{array}{l} N_A = (N_A + N_B) p_A / p_t - \frac{D_{AB}}{RT} \frac{dp_A}{dz} \end{array} \right. \quad (4.1)$$

$$\left\{ \begin{array}{l} N_A = \frac{N_A}{N_A + N_B} \frac{D_{AB} p_t}{RTz} \ln \left[\frac{[N_A / (N_A + N_B)] p_t - p_{A2}}{[N_A / (N_A + N_B)] p_t - p_{A1}} \right] \end{array} \right. \quad (4.2)$$

$$\text{Líquidos} \quad \left\{ \begin{array}{l} N_A = (N_A + N_B) C_A / C - D_{AB} \frac{dC_A}{dz} \end{array} \right. \quad (4.3)$$

$$\left\{ \begin{array}{l} N_A = \frac{N_A}{N_A + N_B} \frac{D_{AB} C}{z} \ln \left[\frac{[N_A / (N_A + N_B)] - x_{A2}}{[N_A / (N_A + N_B)] - x_{A1}} \right] \end{array} \right. \quad (4.4)$$

en el análisis posterior se considerarán los casos de contradifusión equimolal y difusión de un componente en otro que no difunde, para gases y líquidos.

Para Gases:

a) Contradifusión equimolal en E-E:

Por ejemplo: en las operaciones de destilación $N_A = -N_B = \text{cte.}$ en este caso la ecuación (4.1) integrada entre: $z_1 \rightarrow p_{A1}$; $z \rightarrow p_{A2}$; se obtiene,

$$N_A = \frac{D_{AB}}{RTz} (p_{A1} - p_{A2}) \quad (4.5)$$

b) Difusión en E-E de A en B que no difunde:

Por ejemplo, si se fuera a absorber amoníaco (A) del aire (B) en agua. Puesto que el aire no se disuelve apreciablemente en agua y si no se toma en cuenta la evaporación del agua, en la fase gaseosa sólo se difunde el amoníaco:

Entonces: $N_B = 0, N_A = \text{cte} \rightarrow \frac{N_A}{N_A + N_B} = 1$ y la ec. (4.2) se transforma

$$N_A = \frac{D_{AB} P_t}{RTz} \ln \frac{P_t - P_{A2}}{P_t - P_{A1}} \quad (4.6)$$

Puesto que: $P_t - P_{A2} = P_{B2}$; $P_t - P_{A1} = P_{B1}$; $P_{B2} - P_{B1} = P_{A1} - P_{A2}$

Luego: $N_A = \frac{D_{AB} P_t}{RTz} \frac{P_{A1} - P_{A2}}{P_{B2} - P_{B1}} \ln \frac{P_{B2}}{P_{B1}}$ sea

$$\frac{P_{B2} - P_{B1}}{\ln \left(\frac{P_{B2}}{P_{B1}} \right)} = \bar{P}_{B,M}$$

Entonces

$$N_A = \frac{D_{AB} P_t}{RTz \bar{P}_{B,M}} (P_{A1} - P_{A2}) \quad (4.7)$$

Para Líquidos

a) Contradifusión equimolal en E-E $N_A = -N_B = \text{cte.}$ integrando la ec. (4.3) se tiene que:

$$N_A = \frac{D_{AB} C}{z} (x_{A1} - x_{A2}) \quad (4.8)$$

b) Difusión estacionaria de A a través de B que no difunde

$$N_A = \text{cte}; N_B = 0 \rightarrow \frac{N_A}{N_A + N_B} = 1 \quad \text{la ec. (4.4) se transforma en:}$$

$$N_A = \frac{D_{AB}}{z} \frac{C}{C_{BM}} (x_{A1} - x_{A2}) \quad (4.9)$$

con

$$C_{BM} = (C_{B1} - C_{B2}) / \ln (C_{B1}/C_{B2})$$

TEORIA DE LA PELICULA - COEFICIENTES DE TRANSFERENCIA

En el ejemplo dado en la Figura 2 y considerando que el fluido es aire y que se transfiere agua desde la placa sólida, se puede construir un gráfico en el que este representado por la concentración del agua vs la distancia desde la superficie de la placa hasta el seno del fluido. El gradiente de concentración de las tres zonas puede representarse como.

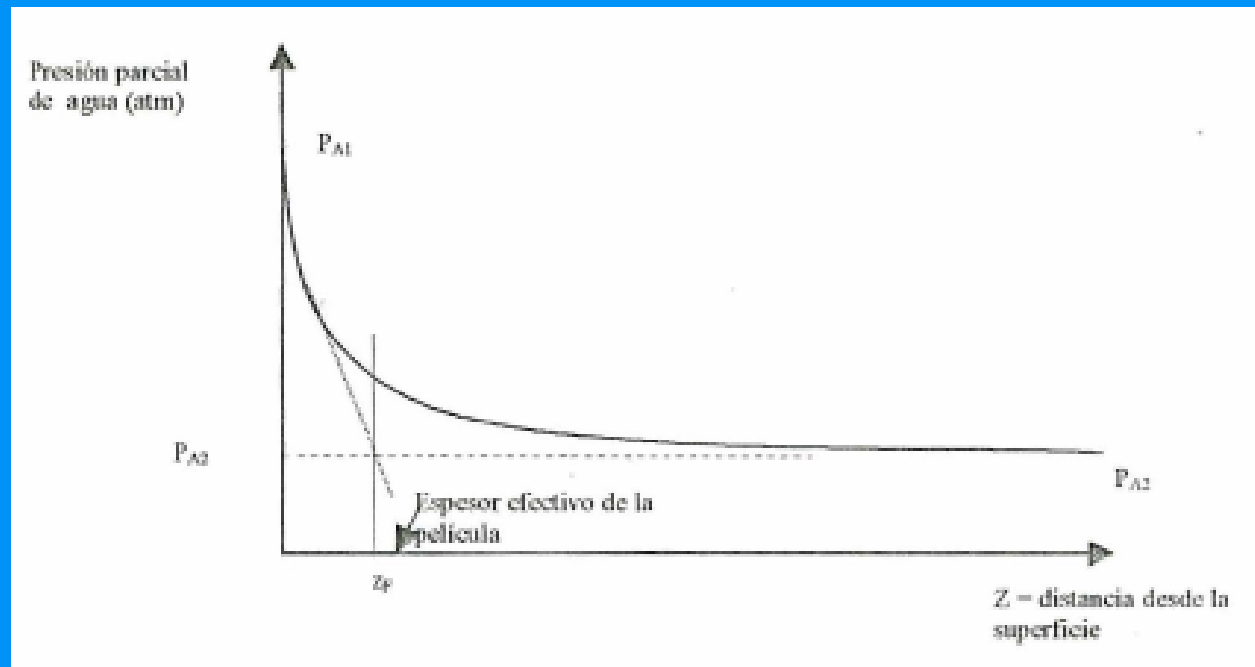
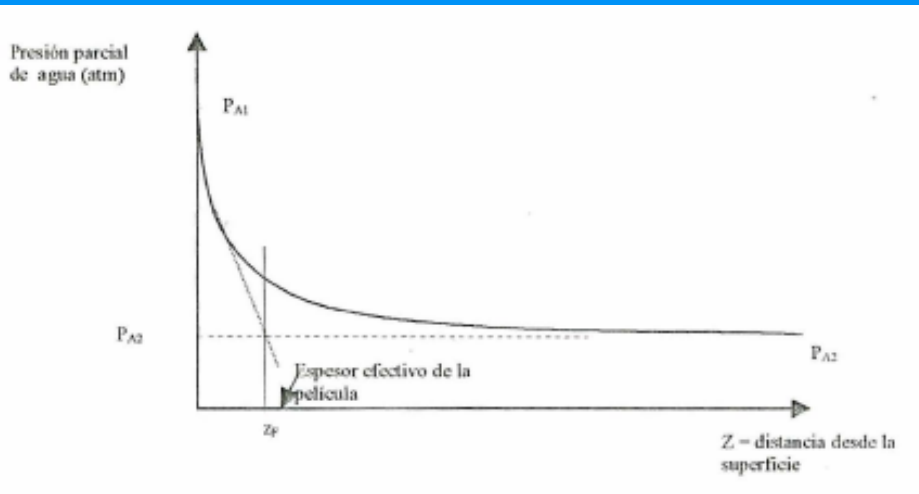


Figura 3. Representación de la Teoría de la Película.



La representación y utilización de este gráfico presenta dos dificultades fundamentales: (a) la imposibilidad de muestrear gas en las cercanías de la placa; y (b) no se puede distinguir el límite en forma precisa en las tres zonas.

Para solucionar el problema (b) la teoría de la película postula que la concentración seguirá la curva punteada de la figura 3, de tal forma que la diferencia de presión total ($P_{A1} - P_{A2}$) se atribuye a la difusión molecular dentro de una "película efectiva" de espesor z_F .

Restricción, la película debe ser muy delgada, a fin de que la cantidad de soluto dentro de la misma fuese muy pequeña en relación a la cantidad que pasa a través de ella, o a fin de que el gradiente de concentración en la película se alcanzará con rapidez.

Es claro que a partir de estas consideraciones la teoría de la película establece que las z de las ecuaciones (4.5, (4.7), (4.8) y (4.9) se toman como z_F . Las expresiones de transferencia aplicando esta teoría ahora serán:

Para Gases

a) Contradifusión equimolal en E-E.

$$N_A = \frac{D_{AB}}{RTz_F}(p_{A1} - p_{A2}) = k_G'(p_{A1} - p_{A2}) \quad (4.10)$$

con

$$k_G' = \frac{D_{AB}}{RTz_F} \quad (4.11)$$

b) Difusión de A en B que no difunde (E-E)

$$N_A = \frac{D_{AB} p_t}{RTz_F \bar{p}_{BM}}(p_{A1} - p_{A2}) = k_G(p_{A1} - p_{A2}) \quad (4.12)$$

con

$$k_G = \frac{D_{AB} p_t}{RTz_F \bar{p}_{BM}} \quad (4.13)$$

Para Líquidos

a) Contradifusión equimolal en E-E.

$$N_A = \frac{D_{AB}}{z_F} (C_{A1} - C_{A2}) = \frac{c D_A}{z_F} (x_{A1} - x_{A2}) = k'_x (x_{A1} - x_{A2}) \quad (4.14)$$

con $k_L = \frac{D_{AB}}{z_F}$ $k'_x = \frac{D_{AB} C}{z_F}$ (4.15)

b) Difusión de A en B que no difunde (E-E)

$$N_A = \frac{D_{AB}}{z_F} \frac{C}{C_{BM}} (x_{A1} - x_{A2}) = k_x (x_{A1} - x_{A2}) = k_L (C_{A1} - C_{A2}) \quad (4.16)$$

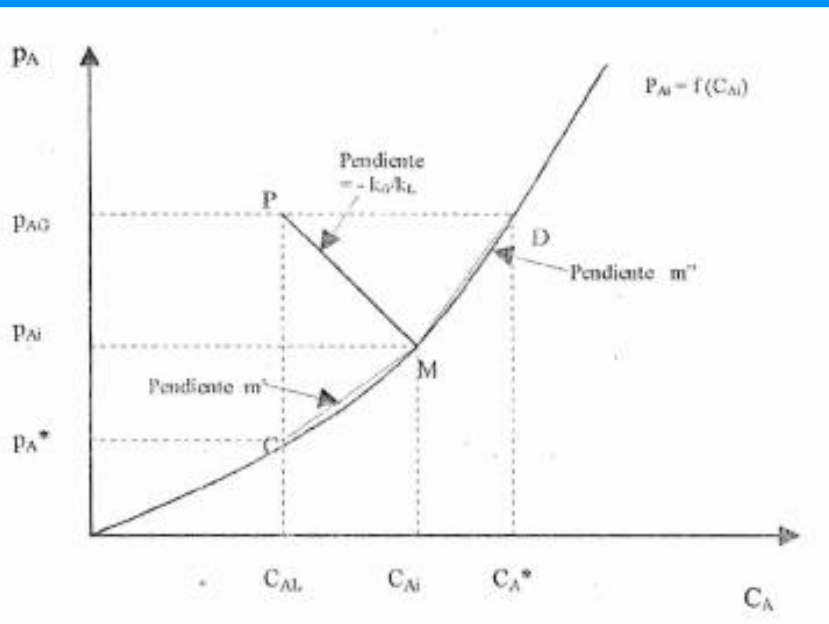
con $k_L = \frac{D_{AB}}{z_F C_{BM}}$ $k_X = \frac{D_{AB} C}{z_F C_{BM}}$ (4.17)

los k (k'_G , k_G , k'_x , k'_L , k_x , k_L) son conocidos como “*coeficientes de T-M*”. Existen diferentes formas de expresarlos y vincularlos.

Por lo tanto la Teoría de la Película predice que los coeficientes de transferencia, para diferentes solutos que están siendo transferidos bajo las mismas condiciones de flujo de fluidos (z_F iguales), son directamente proporcionales a los coeficientes de difusión (D_{AB}) de los solutos.

COEFICIENTES TOTALES DE T-M

En las determinaciones experimentales de la v de T-m, generalmente es posible determinar, por muestreo y análisis, las concentraciones de soluto en la masa total o en el seno de los fluidos. Sin embargo, el muestreo adecuado de los fluidos en la interfase es generalmente imposible, puesto que la $>$ parte de la diferencia de concentración como $p_{AG} - p_{Ai}$ tienen lugar a distancias extremadamente pequeñas



Consideremos la siguiente situación

Un aparato ordinario de muestreo resultaría tan grande en comparación a esta distancia que sería imposible acercarse lo suficiente a la interfase. Por lo tanto, el muestreo y el análisis proporcionarían p_{AG} y C_{AL} pero no p_{Ai} ni C_{Ai} . En estas circunstancias, sólo puede determinarse un efecto global en función de las concentraciones en la masa principal.

Puesto que la curva de distribución en el equilibrio es única a T y P dadas, entonces p_{A^*} en equilibrio con C_{AL} es una medida adecuada de C_{AL} tanto como C_{AL} misma, mas aún tiene la misma base que p_{AG} . Entonces el efecto completo de la T-m de las dos fases puede medirse en función de un coeficiente Global de T-m K_G .

$$N_A = K_G (p_{AG} - p_A^*) \quad (4.18)$$

A partir de la geometría de la curva.

$$p_{AG} - p_A^* = (p_{AG} - p_{Ai}) + (p_{Ai} - p_A^*) = (p_{AG} - p_{Ai}) + m'(C_{Ai} - C_{AL}) \quad (4.19)$$

en donde m' es la pendiente de la cuerda CM. Sustituyendo las diferencias de concentración por sus equivalentes (ecuaciones de coeficientes globales).

$$\frac{N_A}{K_G} = \frac{N_A}{k_G} + \frac{m' N_A}{k_L} \quad (4.20)$$

Esta expresión muestra la relación entre los coeficientes de T para cada fase por separado; el coeficiente global tendrá la forma de una suma de resistencias (de aquí el término de teoría de "doble resistencia").

En la misma forma C_{A^*} es una medida de p_{AG} y puede utilizarse para definir otro coeficiente global, K_L :

$$N_A = K_L (C_{A^*} - C_{AL}) \quad (4.21)$$

y se demuestra fácilmente que:

$$\frac{1}{K_L} = \frac{1}{m'' k_G} + \frac{1}{k_L} \quad (4.22)$$

en donde m'' es la pendiente de la cuerda MD. Las ecuaciones (4.20) y (4.22) llevan a las siguientes relaciones entre las resistencias de masa.

$$\frac{\text{Resistencia en la fase gaseosa}}{\text{Resistencia total en las dos fases}} = \frac{1/k_G}{1/K_G}$$

(4.23)

$$\frac{\text{Resistencia en la fase líquida}}{\text{Resistencia total en las dos fases}} = \frac{1/k_L}{1/K_L}$$

(4.24)

Suponiendo que los valores numéricos de k_L y k_G son aproximadamente iguales, puede demostrarse fácilmente la importancia de la pendiente de las cuerdas de la curva en el equilibrio. Si m' es pequeña (la curva de distribución en el equilibrio es muy plana), de tal forma que en el equilibrio sólo una pequeña concentración de A en el gas proporciona una concentración muy grande en el líquido (el soluto A es muy soluble en el líquido), entonces el término m'/k_L en la ecuación (4.20) se hace poco importante, la resistencia principal se representa por $1/k_G$ y se dice que la velocidad de T-m está controlada por la fase gaseosa. Llevando al extremo lo anterior se tiene que:

$$\frac{1}{K_G} \cong \frac{1}{k_G}$$

$$P_{AG} - P_A^* \cong P_{AG} - P_{Ai} \quad (4.25)$$

En estas circunstancias, ni los cambios muy grandes en el porcentaje de k_L , afectarán significativamente a K_G , y será mas adecuado dirigir los esfuerzos al aumento de la rapidez de T-m mediante la $\downarrow$ de la resistencia de la fase gaseosa.

Inversamente, cuando m'' es muy grande (el soluto A es relativamente insoluble en el líquido), con k_L y k_G casi iguales, el 1° término del lado derecho de la ecuación (4.22) se hace poco importante y la resistencia principal a la T-m se presenta dentro del líquido; entonces se dice que este controla la velocidad. Finalmente se obtiene:

$$\frac{1}{K_L} \cong \frac{1}{k_L}$$

$$C_A^* - C_{AL} \cong C_{AL} - C_{AL} \quad (4.26)$$

En estos casos, los esfuerzos para efectuar cambios grandes en la rapidez de T-m se deben dirigir a las condiciones que modifican el coeficiente del líquido k_L . Para los casos en que k_L y k_G no son casi iguales, la figura anterior muestra que el tamaño relativo de la relación k_L/k_G y de m' (o m'') determinará la localización de la resistencia que controla la T-m.

Teoría de la Penetración

Higbie, hizo hincapié en que en muchos casos el tiempo de exposición de un fluido a la T-m es pequeño y por lo tanto no llega a desarrollarse el gradiente de concentración de la teoría de la película, característico del E-E. Esta Teoría de Higbie fue concebida para describir el contacto entre dos fluidos, como muestra la figura:

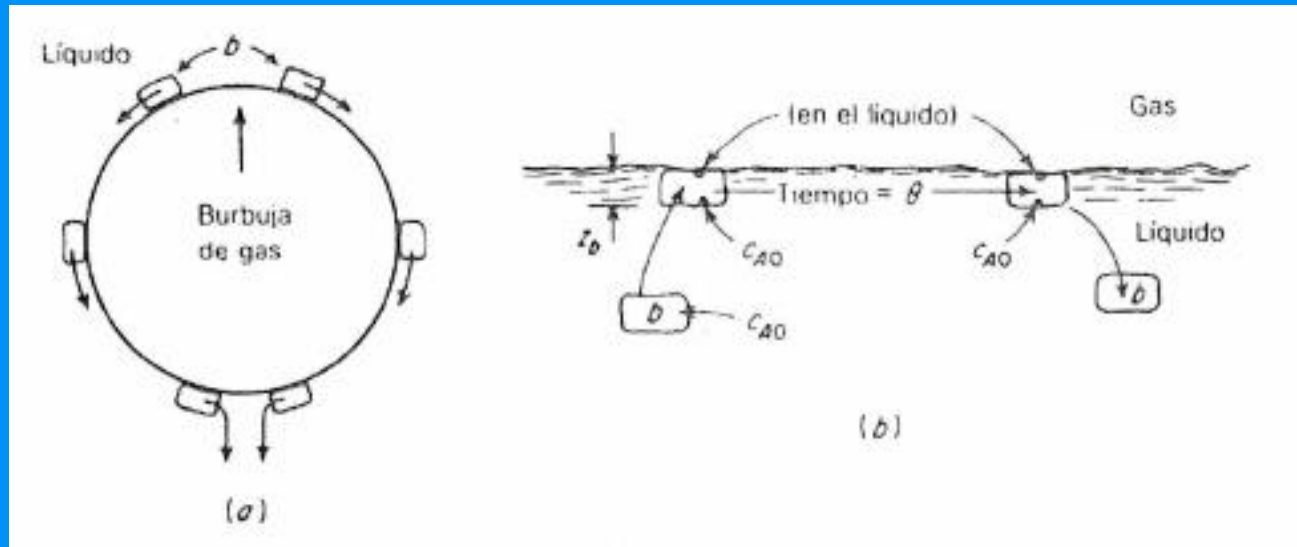


Figura 5.
Teoría de la Penetración

En la Figura (a), una burbuja de gas asciende a través de un líquido que absorbe al gas. Una partícula del líquido b que se encuentra inicialmente en la parte superior de la burbuja, está en contacto con el gas durante el tiempo t_c que la burbuja requiere para ascender una distancia igual a su diámetro, mientras que la partícula líquida resbala a lo largo de la superficie de la burbuja.

Una aplicación a los casos en los cuales el líquido está en movimiento turbulento como la figura 5(b) muestra un remolino b que asciende desde las profundidades turbulentas del líquido y que permanece un tiempo t_c , a la acción del gas. En esta teoría, el tiempo de exposición se toma como una constante para todos los remolinos o partículas del líquido.

Al principio, la concentración del gas disuelto en el remolino es C_{A0} invariablemente; se considera que internamente el remolino está estancado. Cuando el remolino se expone al gas en la superficie, la concentración en el líquido en la interfase gas-líquido es C_{Ai} , la cual puede tomarse como la solubilidad en el equilibrio del gas en el líquido. Durante el tiempo t_c , la partícula líquida está sujeta a la difusión en E-No-E o penetración del soluto en la dirección y.

Higbie, supone que todos los remolinos que alcanzan la interfase tienen el mismo tiempo de permanencia o contacto. Durante ese t_c , la difusión en el interior del remolino se expresa por la siguiente ecuación: (ρ y D_{AB} = ctes.).

$$\frac{\partial C_A}{\partial t} + \left(v_x \frac{\partial C_A}{\partial x} + v_y \frac{\partial C_A}{\partial y} + v_z \frac{\partial C_A}{\partial z} \right) - D_{AB} \left(\frac{\partial^2 C_A}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 C_A}{\partial y^2} + \frac{\partial^2 C_A}{\partial z^2} \right) - R_A = 0 \quad (4.27)$$

De acuerdo al modelo esta ecuación se puede simplificar

- 1) Si el remolino alcanzó la interfase y quedó detenido durante un cierto tiempo, se puede anular todo el término convectivo.
- 2) Suponemos que no hay reacción química, $R_A = 0$.
- 3) Consideremos que la transferencia se realiza en una sola dirección (y), luego esta ecuación queda como:

$$\frac{\partial C_A}{\partial t} = D_{AB} \frac{\partial^2 C_A}{\partial y^2} \quad (4.28)$$

3) consideremos que la transferencia se realiza en una sola dirección (y), luego esta ecuación queda como:

$$\frac{\partial C_A}{\partial t} = D_{AB} \frac{\partial^2 C_A}{\partial y^2} \quad (4.28)$$

Las condiciones de contorno apropiadas al modelo elegido son:

- 1) $C_A = C_{Ao}$ para $t = 0$ para todo y
- 2) $C_A = C_{As} = C_{Ai}$ para $t > 0$ $y = 0$
- 3) $C_A = C_{ao}$ para $y = \infty$ para todo t

Resolviendo (4.29) con las condiciones de contorno para dar

$$\frac{C_{As} - C_A}{C_{As} - C_{Ao}} = \text{erf} \frac{y}{2\sqrt{t_c} D_{AB}} \quad (4.29)$$

donde erf es la función error o integral error de Gauss, es decir

$$z = \frac{y}{2\sqrt{t_c} D_{AB}}$$

$$\text{erf } z = \frac{2}{\sqrt{\pi}} \int_0^z e^{-z^2} dz$$

Análisis Adimensional de T-M

En el caso de materia se define un número adimensional que contiene el k_L , coeficiente individual de materia, y que lleva el nombre de Nuselt para materia, Nu_{AB} (recordar el número de Nu para calor) y que es equivalente a otro número el Sherwood (Sh).

La mayoría de las correlaciones de materia son de la siguiente forma:

$$Nu_{AB} = Sh = a \cdot Re^\alpha \cdot Sc^\beta \quad (4.33)$$

o

$$\frac{k_L d}{D_{AB}} = a \left(\frac{\langle v \rangle \rho d}{\mu} \right)^\alpha \left(\frac{\mu}{\rho D_{AB}} \right)^\beta \quad (4.34)$$

En donde Nuselt para materia, Nu_{AB} y el Sherwood (Sc).

$$Nu_{AB} = Sh = \left(\frac{k_L d}{D_{AB}} \right) = \frac{\text{Transferencia efectiva de materia}}{\text{Transferencia de materia por difusion}} \quad (4.35)$$

$$Sc = \frac{\mu}{\rho D_{AB}} = \frac{\text{difusividad viscosa}}{\text{difusividad de materia}} \quad (4.36)$$

Analizando la ecuación (4.34) D_{AB} aparece elevado a la primera potencia del número de Sherwood y a un exponente (β) en el N° de Schmidt. Si se cumpliese la Teoría de la Penetración ($k_L \propto D_{AB}^{1/2}$) el exponente β debería ser 0,5. Si se cumpliese esta Teoría de la Película en donde $k_L \propto D_{AB}$, β debería ser igual a cero.

La mayoría de los datos experimentales obtenidos indican que el exponente β tiene un valor más próximo a 0,5, apoyando así la Teoría de la Penetración como un mecanismo más real para representar la T-M interfacial, en lugar de la Teoría de la Película.

Algunos resultados experimentales son:

1) Para T-M en columnas de pared mojada:

$$Sh = 0.023 (Re)^{0.82} (Sc)^{0.44}$$

2) Para T-M con flujo a través de esferas:

$$Sh = 0.347 Re^{0.62} Sc^{0.5}$$

3) Para T-M con flujos perpendiculares a cilindros:

$$Sh = 0.281 Re^{0.4} Sc^{0.56}$$

Modificación de Danckewerts de la Teoría de la Penetración

Danckewerts propone "que los tiempos de exposición de los remolinos en la interfase no son los mismos" y que la velocidad media de transferencia, $\tilde{N}_A$, depende de la distribución de estos remolinos por "grupos de edades" así la velocidad de transferencia será igual a:

$$N_A = \sum_{t=0}^{t=\infty} \left[\begin{array}{c} \text{fracción de superficie con} \\ \text{edad } t \end{array} \right] \times \left[\begin{array}{c} \text{velocidad instantánea de} \\ \text{transferencia de una superficie con} \\ \text{la misma edad } t \end{array} \right] \quad (4.37)$$

$$N_A = \sum_{t=0}^{t=\infty} \Phi_t dt (C_{As} - C_{Ao}) \sqrt{\frac{D_{AB}}{\pi t}}$$

integrando esta ecuación se obtiene la velocidad de transferencia para toda la interfase

$$N_A = \int_0^{\infty} \Phi_t (C_{As} - C_{Ao}) \sqrt{\frac{D_{AB}}{\pi t}} dt \quad (4.38)$$

Danckewerts propone la siguiente relación $\Phi_t = s e^{-st}$, donde s es la velocidad fraccionaria de renovación de superficie

$$N_A = (C_{As} - C_{Ao}) \sqrt{\frac{D_{AB}}{\pi t}} \int_0^{\infty} \frac{s e^{-st}}{t^{1/2}} dt = (C_{As} - C_{Ao}) (s D_{AB})^{1/2} \quad (4.39)$$

analizando con la definición de k_c

$$k_c (C_{As} - C_{Ao}) = (C_{As} - C_{Ao}) (\pi D_{AB})^{1/2}$$

por lo tanto:

$$k_c = (\pi D_{AB})^{1/2} \quad (4.40)$$

Ecuación que no constituye un medio directo para la predicción de k_c , pero confirma el resultado obtenido por Higbie.