



Transporte de materia molecular en régimen estacionario en mezclas binarias

| | |
|--------------------------|---|
| Apellidos, nombre | Castelló Gómez, María Luisa (mcasgo@upv.es) Fito Suñer, Pedro (pedfisu@tal.upv.es) Tarrazó Morell, José (jtarrazo@tal.upv.es) |
| Departamento | Departamento de Tecnología de Alimentos |
| Centro | Universitat Politècnica de València |

1 Resumen

En este artículo vamos a presentar las características básicas que hay que tener en cuenta a la hora de tratar un **fenómeno de transporte de materia** en régimen estacionario, que es muy frecuente en la industria química y alimentaria.

Tabla 1. Casos de transporte de materia

| Ejemplos de transporte de materia |
|---|
| 1. DESHIDRATACIÓN / REHIDRATACIÓN: Transporte de agua (líquida o vapor) a través de un producto o a través del aire en el caso de operaciones de secado |
| 2. Pérdida de aromas durante el SECADO y ALMACENAMIENTO de productos |
| 3. LIXIVIACIÓN: Operación de extracción sólido-líquido. Transferencia de solutos desde un sólido hacia un líquido (azúcar, té o café) por percolación. |
| 4. INFUSIÓN: Transferencia de solutos desde un fluido a un sólido (transferencia de colores, aromas o agentes de acondicionamiento y curado: SALADO de carnes y pescados) |
| 5. PERMEABILIDAD de gases y líquidos a través de membranas y materiales envasados |

2 Introducción

La transferencia de masa se verifica cuando el componente de una mezcla emigra en una misma fase o de una fase a otra, a causa de la diferencia de concentración entre dos puntos. El transporte tendrá lugar de la zona de mayor a la de menor concentración, porque representa la tendencia del sistema a alcanzar el equilibrio químico (Figura 1).

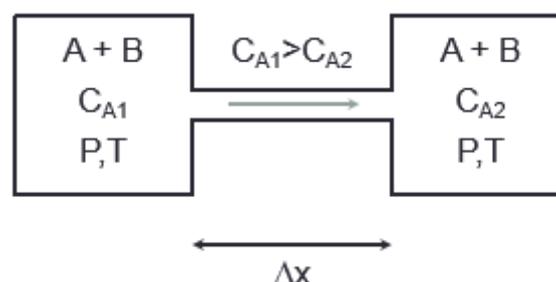


Figura 1. Esquema del proceso de transferencia de materia en un sistema de mezcla binaria (A y B) entre dos puntos separados una cierta distancia (Δx), siendo la concentración másica c (kg de A/m^3) en el punto 1 mayor que en el punto 2

La **difusión** (transporte de materia) es más compleja que la conducción de calor o el transporte de cantidad de movimiento, pues se opera con mezclas (normalmente mezclas binarias de gases) (Ibarz y Ribas, 2005). En una mezcla en la que hay difusión, las velocidades de los componentes individuales son distintas.

La **1ª LEY DE FICK**, se basa en la teoría cinética de los gases ideales, que determina que un medio compuesto por distintas moléculas, en permanente colisión debido al movimiento browniano, con distinta proporcionalidad entre ellas dentro de un volumen acotado, tenderán a equilibrar su proporción mediante colisiones elásticas entre ellas. Para que esto ocurra, el medio ha de tener comportamiento ideal, de tal manera que, una diferencia de proporción o concentración de una especie A, entre dos puntos alejados del sistema acotado generarán un flujo de dicha especie. La relación entre el gradiente que provoca el transporte y el flujo de A inducido será constante e igual a una propiedad física del medio denominada difusividad. Considerando el transporte del componente A en una única dirección (y), la 1ª Ley de Fick se puede expresar con la ecuación 1 (Bird Stewart y Lighfoot, 2007).

$$\left(\frac{n_A}{A}\right) = N_{Ay} = -D_A \frac{dc_A}{dy} \quad (\text{ecuación 1})$$

Donde:

n_A : velocidad de transferencia de materia o caudal molar (moles A/s)

A: área de transferencia de materia (m^2)

N_A : flujo de materia (kmoles de A/s m^2)

c_A : concentración molar (kmoles de A/ m^3)

D_A : difusividad molecular del componente A en medio, coeficiente de difusión (m^2/s)

Dado que la ley de Fick no contemplaba la variación de concentración debida al transporte de otras especies químicas, **MAXWELL-STEFAN** plantearon un modelo para poder corregir dicho efecto contemplando las velocidades parciales y los flujos de todas las especies químicas en movimiento dentro de un medio (Bird, Stewart y Lighfoot, 2007).

La mezcla puede estar en movimiento con una determinada velocidad media (v^*).

$$\mathbf{v}^* = \frac{\sum_{j=1}^n c_j \mathbf{v}_j}{\sum_j c_j} \quad (\text{ecuación 2})$$

Por otra parte, la velocidad de difusión de j con respecto de un sistema de coordenadas móvil que se desplaza a la velocidad media molar de la mezcla sería: $\mathbf{v}_j - \mathbf{v}^*$

Si planteamos el flujo molar del componente A respecto a unos ejes que se mueven con la velocidad media molar (N_{Ay}^*), podemos obtener el flujo de materia referida a coordenadas estacionarias, multiplicando la concentración molar del componente A por su velocidad (v_A) ($N_A = c_A \cdot v_A$). De esta manera, en una mezcla binaria, la densidad de flujo de materia en relación a velocidad media molar sería (Ibarz y Ribas, 2005):

$$\begin{aligned}\vec{N}_A^* &= c_A(\vec{v}_A - \vec{v}^*) = c_A\vec{v}_A - c_A \frac{c_A\vec{v}_A + c_B\vec{v}_B}{c} \\ \vec{N}_A^* &= c_A\vec{v}_A - x_A(c_A\vec{v}_A + c_B\vec{v}_B) = \vec{N}_A - x_A(\vec{N}_A + \vec{N}_B) \\ \vec{N}_A &= \vec{N}_A^* + x_A(\vec{N}_A + \vec{N}_B) \quad (\text{ecuación 3})\end{aligned}$$

Sabiendo que $\vec{N}_{Ay} = -D_{AB} \frac{dc_A}{dy}$

De esta manera se obtiene el modelo de Maxwell-Stefan según la ecuación 4.

$$\vec{N}_{Ay} = x_A(\vec{N}_A + \vec{N}_B) - cD_{AB} \frac{dx_A}{dy} \quad (\text{ecuación 4})$$

Flujo molar de A resultante del movimiento global del fluido
Flujo debido exclusivamente al gradiente de concentraciones

3 Objetivos

Una vez se lea detenidamente este documento se será capaz de:

- Calcular la **velocidad con la que se transporte un componente** en el seno de una mezcla binaria
- Estimar el **espesor** necesario del material de **interfase** entre dos regiones que tienen diferente concentración de un determinado componente
- Predecir la **difusividad de materia** con el fin de establecer la **cinética** de transporte de materia del proceso

4 Desarrollo

Para poder abordar estos objetivos, debemos realizar algunas transformaciones asociadas al comportamiento ideal de las especies químicas que se transportan. Al sólo poderse aplicar el modelo de Fick a sistemas ideales, es posible realizar transformaciones aplicando la ecuación de los gases ideales. Así, en la tabla 2 se recogen estos parámetros junto con las transformaciones más habituales (Fito, 2013).

Tabla 2. Nomenclatura de los parámetros involucrados en la transferencia de materia (*transformaciones directas con la ecuación de los gases ideales $PV=nRT$)

| PARÁMETROS | SÍMBOLO/ECUACIÓN |
|---|---|
| Concentración molar total = kmoles totales/m ³ | $c_T = \frac{n_T}{V} = \frac{P_T}{RT} (*)$ Siendo n_T el número total de moles en la mezcla, R la constante de los gases ideales, V , P_T y T el volumen, la presión y temperatura del sistema |
| Concentración molar de un componente = kmoles A /m ³ | $c_A = \frac{n_A}{V} = \frac{P_A}{RT} (*) = \frac{\rho_A}{M_A}$ Siendo M_A el peso molecular del componente A y n_A el número total de moles de A |
| Concentración másica (kg A/m ³) | ρ_A |
| Fracción másica (g A/g totales) | $w_A = \frac{\rho_A}{\rho_T}$ Siendo ρ_T la densidad de la mezcla binaria |
| Fracción molar (kmoles A/kmoles totales) | $x_A = \frac{c_A}{c_T} = \frac{P_A}{P_T} (*)$ y su cambio desde la concentración: $c_A = x_A \frac{P}{RT}$ |

4.1 Contradifusión molecular

Tiene lugar cuando en una mezcla binaria ambos componentes difunden en sentido contrario (Figura 1). Puede darse en DESTILACIÓN.

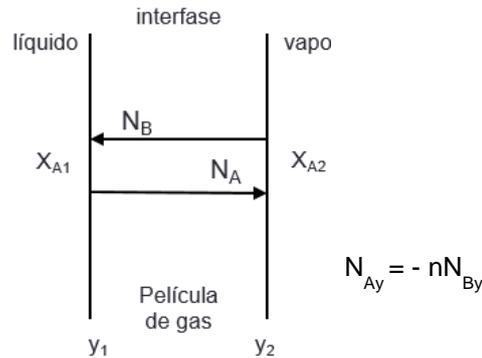


Figura 1. Esquema de contradifusión molecular en una mezcla binaria

Suponiendo que $N_{Ay} = -N_B$, diríamos que la **contradifusión es equimolecular**. En este caso, A_1 y A_2 son las áreas perpendiculares al transporte de materia permeables a los componentes A y B. Tanto A como B difunden a través de las dos superficies. Reorganizando e integrando la ecuación 4:

$$\int_{x_{A1}}^{x_{A2}} -c_T D_{AB} dx_A = \int_{y_1}^{y_2} N_{Ay} dy \quad (\text{ecuación 5})$$

Si el valor del área no depende de la distancia y admitiendo que D_{AB} permanece constante:

$$N_{AY} = \frac{c_T D_{AB} (x_{A1} - x_{A2})}{(y_2 - y_1)} \quad (\text{ecuación 6})$$

En el caso de que se trate de gases ideales, se puede trabajar con presiones parciales, de manera que la ecuación anterior podría expresarse como:

$$N_{Ay} = \frac{D_{AB}}{RT} \frac{P_{A1} - P_{A2}}{y_2 - y_1} \quad (\text{ecuación 7})$$

Si se produjera contradifusión, pero uno de los componentes viajara a una velocidad mayor que el otro ($N_B = r \cdot N_A$) diríamos que hay **contradifusión molecular** y la ecuación se obtendría de integrar la siguiente expresión del modelo de Maxwell-Stefan:

$$N_A = x_A (N_A - r \cdot N_A) - D_{AB} \frac{dc_A}{dy} \quad (\text{ecuación 8})$$

Vamos a ver un par de ejemplos de contradifusión de materia para comprobar si hemos entendido la ley de Fick.

4.1.1 Ejemplo de Contradifusión equimolecular

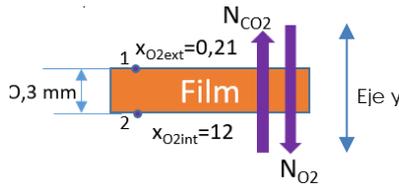
Se pretende diseñar un envase, para fresas cortadas, en forma de tarrina rígida, con cierre térmico de un film plástico permeable al CO_2 y al O_2 de 0,3 mm de espesor. La fresa cortada y envasada genera un caudal de O_2 de $1,09 \cdot 10^{-7}$ mol/s, y otro caudal

de CO₂ de igual valor, pero de sentido contrario. Una vez alcanzado el régimen estacionario el O₂ representa el 12% en volumen del espacio de cabeza de la tarrina.

¿Qué valor tendrá la difusividad del O₂ a través del film plástico, si la concentración de oxígeno externa es del 21% en volumen y la temperatura de conservación es de 8°C?

Datos: Tanto en el interior como en el exterior del envase, la presión es de 1 atm. Las dimensiones de la tapa son 10 x 20 cm

El flujo de ambos componentes se puede relacionar así: $N_{O_2} = -N_{CO_2}$



$$N_{O_2y} = x_{O_2}(N_{O_2} + N_{CO_2}) - D_{O_2} \frac{dc_{CO_2}}{dy}$$

$$N_{O_2} = \frac{n_{O_2}}{A} = 5,46 \cdot 10^{-9} \frac{kmol}{sm^2}$$

Paso 1: Situamos el eje y la dirección del flujo neto y esto nos permite acotar posteriormente la integración. En este caso: $N_{O_2y} = -N_{CO_2}$

Paso 2: Sustituir la relación de flujos en el modelo de Maxwell-Stefan obtenemos:

$$N_{O_2} = -D_{O_2} \frac{dc_{CO_2}}{dy}$$

Paso 3: Transformamos la concentración molar a fracción molar para poder acotar la integración posteriormente y al poder considerarse el aire como gas ideal es posible transformar la concentración total según las transformaciones que os hemos mostrado en la tabla 2.

$$N_{O_2} \int_{y_{ext}}^{y_{int}} dy = -D_{O_2} \frac{P}{RT} \int_{x_{O_2}^{ext}}^{x_{O_2}^{int}} dx_{O_2}$$

Al integrar tendremos:

$$N_{O_2} = -D_{O_2} \frac{P}{RT} \left(\frac{x_{O_2}^{int} - x_{O_2}^{ext}}{y_{int} - y_{ext}} \right)$$

Despejando de la ecuación anterior la difusividad del oxígeno:

$$D_{O_2} = \frac{0,082 \cdot 281}{1} \cdot \frac{0,3 \cdot 10^{-3}}{(0,21 - 0,12)} \cdot 5,46 \cdot 10^{-9} = 4,19 \cdot 10^{-10} m^2/s$$

4.1.2 Ejemplo de Contradifusión molecular

Si en el caso anterior, el caudal de dióxido de carbono es un 20% mayor, ¿cuál sería la difusividad del O₂?

Ahora el flujo de ambos componentes se relaciona así: $1,2 \cdot N_{O_2} = -N_{CO_2}$

Seguimos los pasos comentados en el apartado anterior:

$$N_{O_2y} = x_{O_2}(N_{O_2} - 1,2 \cdot N_{O_2}) - D_{O_2} \frac{dc_{CO_2}}{dy}$$

$$N_{O_2} (1 + 0,2 \cdot x_{O_2}) = -D_{O_2} \frac{P}{RT} \frac{dx_{O_2}}{dy}$$

Separamos las variables e integramos con las acotaciones descritas anteriormente:

$$N_{O_2} \int_{y_{ext}}^{y_{int}} dy = -D_{O_2} \frac{P}{RT} \int_{x_{O_2}^{ext}}^{x_{O_2}^{int}} \frac{dx_{O_2}}{(1 + 0.2 \cdot x_{O_2})}$$

$$N_{O_2} (y_2 - y_1) = \frac{-1}{0.2} D_{O_2} \frac{P}{RT} \ln \left(\frac{1 + x_{O_2}^i}{1 + x_{O_2}^e} \right)$$

$$D_{O_2} = \frac{-N_{O_2} \cdot \text{espesor film} \cdot 0.2 \cdot R \cdot T}{P \cdot \ln \left(\frac{1 + 0.2 \cdot x_{O_2}^{int}}{1 + 0.2 \cdot x_{O_2}^{ext}} \right)} = 4.33 \cdot 10^{-10} m^2/s$$

4.2 Difusión de un componente en el seno de otro que permanece estático

Este mecanismo de transferencia se da cuando uno de los límites del sistema es permeable a uno sólo de los componentes de la mezcla, por ejemplo, a A. Esto ocurre en las operaciones de ABSORCIÓN, HUMIDIFICACIÓN, EXTRACCIÓN LÍQUIDO-LÍQUIDO, cuando en las proximidades de la interfase se puede considerar que el régimen de circulación es laminar. En estos casos la interfase es impermeable al componente B.

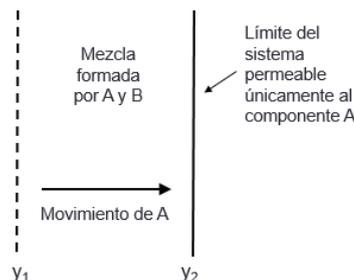


Figura 2. Esquema de difusión de materia de un componente a través de otro en reposo

Si el componente B no se mueve con respecto a los ejes fijos en el espacio tendremos que $N_B = 0$ con lo que ecuación de Maxwell-Stefan quedara :

$$N_{Ay} = x_A(N_A) - D_{AB} \frac{dc_A}{dy}$$

Si transformamos la concentración a fracción molar y situamos el eje y en la dirección del flujo neto obtendremos:

$$N_{Ay}(1 - x_A) = -D_{AB} \frac{P}{RT} \frac{dx_A}{dy}$$

Separamos variables:

$$N_A \int_{y_1}^{y_2} dy = -D_{AB} \frac{P}{RT} \int_{x_A^1}^{x_A^2} \frac{dx_A}{(1 - x_A)}$$

Obteniendo la ecuación 9:

$$N_A = D_{AB} \frac{P}{RT(y_2 - y_1)} \ln \left(\frac{1 - x_A^2}{(1 - x_A^1)} \right) \text{ (ecuación 9)}$$

4.2.1 Ejemplo de difusión de un componente en el seno de otro estacionario

Se instala una campana de extracción de humos sobre un equipo cilíndrico de extracción de aceite que utiliza hexano líquido a 30°C. El hexano cambia de estado y pasa al aire, manteniendo una concentración de saturación en el aire próximo al hexano líquido. La campana se instala para evitar que el aire de salida del extractor tenga una concentración de hexano suficiente como para que sea explosivo, considerándose nula la concentración de hexano en la campana. Si el hexano líquido está 20 cm por debajo de la salida del extractor, ¿a qué altura se tendrá que montar la campana?

Datos: Presión de saturación en aire del hexano a 30°C: 52,6 kPa.

Presión parcial máxima del hexano para que no sea explosivo: 7,5 kPa. Difusividad del hexano a través del aire: 0,088 cm²/s.

Considérese que el aire es prácticamente insoluble en hexano líquido.

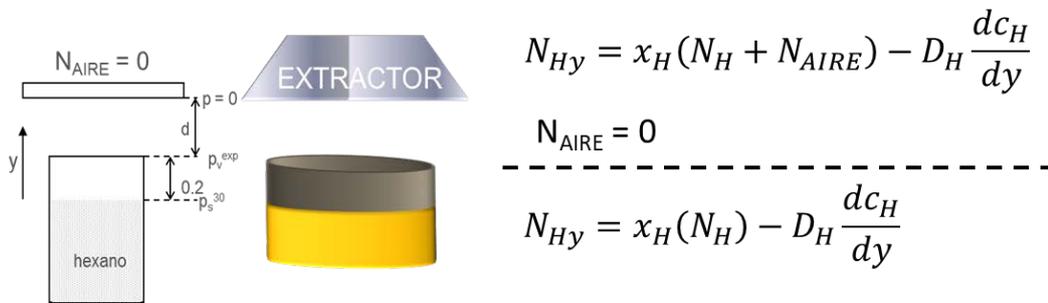


Figura 3. Descripción del extractor y aplicación al modelo de Maxwell-Stefan.

Paso 1: Situamos el eje y en la dirección del flujo neto de hexano (H) tal y como aparece en la figura 3.

Paso 2: Sustituimos la relación de flujos tal y como se muestra en la figura 3.

Paso 3: Transformamos las concentraciones a fracciones molares con las ecuaciones que se muestran en la tabla 2, obteniéndose la siguiente ecuación:

$$N_H(1 - x_H) = -D_H \frac{P}{RT} \frac{dx_H}{dy}$$

Separamos variables e integramos:

$$N_H \int_{y_1}^{y_2} dy = -D_H \frac{P}{RT} \int_{x_H^1}^{x_H^2} \frac{dx_H}{(1 - x_H)}$$

Para poder acotar habrá que transformar las presiones parciales a fracciones molares a partir de las ecuaciones de la tabla 2 sabiendo que la presión absoluta es de 101,325 kPa. Por tanto, si acotamos con los siguientes valores:

Para $y = 0$ la $p_H = 52,6$ kPa y la $x_H = 0,519$ kmol/kmol y para $y = 0,2$ la $p_H = 7,5$ kPa kPa y la $x_H = 0,074$ kmol/kmol. Así, obtendremos un flujo de $1,16 \cdot 10^{-6}$ kmol/s m².

Al encontrarnos en estado estacionario el flujo se mantendrá constante. Por lo tanto, es posible repetir la acotación sabiendo que el flujo no cambiará. Acotando de nuevo para $y = 0$ la $p_H = 52,6$ kPa y la $x_H = 0,519$ kmol/kmol y para $y = 0,2+d$ la $p_H = 0$ kPa kPa y la $x_H = 0$ kmol/kmol. Así obtendremos un valor de 0,0232 m para la distancia d a la que debe de montarse la campana.

4.3 Difusión de dos componentes en el mismo sentido en el seno de otro que permanece estático.

Este caso se produce cuando dos o más componentes difunden en el mismo sentido. Esto se suele producir porque el medio existente es estático, entendiéndose como medio estático el explicado en el apartado anterior. Esto ocurre, como ejemplo, en las operaciones de EXTRACCIÓN DE GASES SIN CONVECCIÓN, EXTRACCIÓN SÓLIDO LÍQUIDO EN SISTEMAS QUE NO USAN PERCOLACIÓN, EXTRACCIÓN POR ARRASTRE DE VAPOR.

Cuando uno de los límites del sistema no permite moverse al medio (un componente C) a través del cual difunden dos especies químicas en el mismo sentido (A y B) tendremos que $N_B = r \cdot N_A$ siendo r la relación de movilidad entre las dos especies químicas, con lo que ecuación de Maxwell-Stefan quedará:

$$N_A = x_A(N_A + r \cdot N_A) - D_{AB} \frac{dc_A}{dy}$$

Si transformamos la concentración a fracción molar y situamos el eje y en la dirección del flujo neto obtendremos:

$$N_{Ay}(1 - (1 + r)x_A) = -D_{AB} \frac{P}{RT} \frac{dx_A}{dy}$$

Separamos variables:

$$N_A \int_{y_1}^{y_2} dy = -D_{AB} \frac{P}{RT} \int_{x_A^1}^{x_A^2} \frac{dx_A}{(1 - (1 + r)x_A)}$$

Obteniendo la ecuación 10:

$$N_A = D_{AB} \frac{P}{(1+r)RT(y_2-y_1)} \ln \left(\frac{1-(1+r)x_A^2}{1-(1+r)x_A^1} \right) \quad (\text{ecuación 10})$$

4.3.1 Ejemplo de difusión de dos componentes en el mismo sentido en el seno de otro que permanece estático.

Una planta industrial de encurtidos procesa pepinillos variedad Liso por el método sevillano que consiste en una fermentación en salmuera a 25°C durante 30 días (reacción acetoláctica). En el proceso de fermentación acetoláctica se producen distintos compuestos entre los que se encuentra un compuesto volátil, ácido acético (AA), y un gas, dióxido de carbono (CO₂). Ambos compuestos difunden en el mismo sentido por el espacio de cabeza del tanque fermentador hasta la salida (figura 4), siendo 10 veces mayor el flujo de CO₂ que el de acético. La distancia desde la salmuera hasta la salida del tanque es de 20 cm, la fracción molar de CO₂ en la superficie de la salmuera es de 52% y en la salida se considera que se equilibra a la atmosfera (0,5%). Se pretende instalar un detector de CO₂ que de la alarma si la concentración de CO₂ se dispara. Para ello, se situará el detector a una altura que salte si supera una fracción molar de CO₂ del 20% (tal y como se muestra en la figura 4). **¿Qué valor tendrá el flujo de CO₂?, y ¿a qué distancia se instalará el detector?**

Datos: Difusividad molecular del CO₂: 1·10⁻⁷ m²/s; Temperatura: 25°C, Presión: 1 atm. Considerese que el aire a través del cual difunden el acético y el dióxido de carbono esta estático.

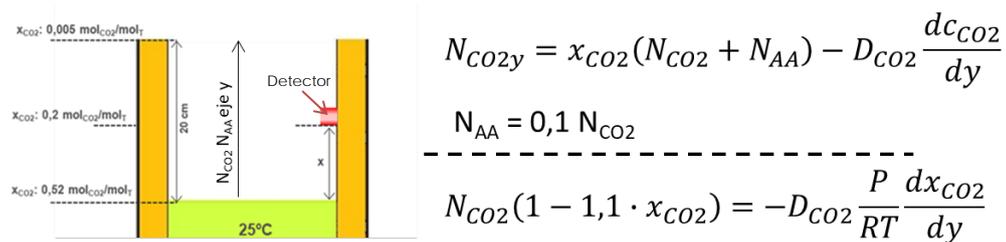


Figura 4. Descripción del sistema de detección y aplicación al modelo de Maxwell-Stefan.

Paso 1: Situamos el eje y en la dirección del flujo neto de CO_2 y de acético (figura 4).

Paso 2: Sustituimos la relación de flujos tal y como se muestra en la figura 4.

Paso 3: Transformamos las concentraciones a fracciones molares con las ecuaciones que se muestran en la tabla 2, obteniéndose la siguiente ecuación:

$$N_{CO_2}(1 - 1,1 \cdot x_{CO_2}) = -D_{CO_2} \frac{P}{RT} \frac{dx_{CO_2}}{dy}$$

Separamos variables e integramos:

$$N_{CO_2} \int_{y_1}^{y_2} dy = -D_{CO_2} \frac{P}{RT} \int_{x_{CO_2}^1}^{x_{CO_2}^2} \frac{dx_{CO_2}}{(1 - 1,1 \cdot x_{CO_2})}$$

El resultado de la integración será:

$$N_{CO_2} = D_{CO_2} \frac{P}{1,1 \cdot RT(y_2 - y_1)} \ln \left(\frac{1 - 1,1 \cdot x_{CO_2}^2}{1 - 1,1 \cdot x_{CO_2}^1} \right)$$

Para $y = 0$, la $x_{CO_2} = 0,52$ mol/mol y para $y = 0,2$ la $x_{CO_2} = 0,005$ mol/mol. Así, obtendremos un flujo de $1,568 \cdot 10^{-8}$ kmol/s m^2 .

Al encontrarnos en estado estacionario el flujo se mantendrá constante. Por lo tanto es posible repetir la acotación sabiendo que el flujo no cambiará. Acotando de nuevo para $y = 0$, la $x_{CO_2} = 0,52$ mol/mol y para $y = x$, la $x_{CO_2} = 0,2$ mol/mol. Con ello, obtendremos que la distancia x a la que habrá que colocar el detector será de $0,142$ m.

5 Cierre

A lo largo de este objeto de aprendizaje hemos visto como calcular a qué velocidad se transporta una especie química rodeada por otras especies químicas en movimiento. Para ello, hemos aplicado la ley de Fourier en un medio cambiante a través del modelo de Maxwell-Stefan. Hemos visto el desarrollo matemático en diferentes casos y posteriormente lo hemos aplicado en casos reales que se encuentran fácilmente en la industria.

6 Bibliografía

Bird, R.B., Stewart, W.E., Lightfoot, E.N. (2007). Transport Phenomena (2 ed.). Wiley.

Ibarz, A., Ribas, A. I. (2005). Operaciones unitarias en la ingeniería de alimentos. Mundi-Prensa Libros.

Fito, P.J. (2013) Screencast: Transferencia de materia. Politube. Disponible en: <https://media.upv.es/#/portal/video/f2fa0ec0-021d-11e6-851a-656f7e06a374>