

TRANSFERENCIA DE MASA A TRAVÉS DE INTERFACES

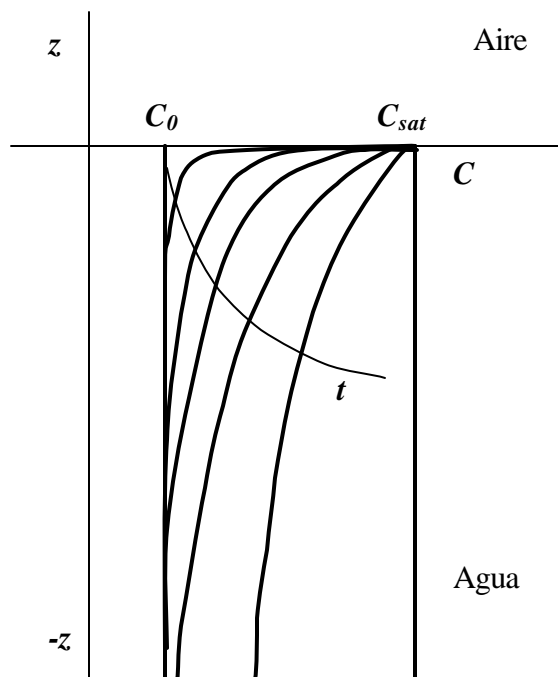
Prof. Aldo Tamburrino Tavantzis

Capa límite de concentración

Con el objeto de fijar ideas, consideremos el caso de un cuerpo de agua en reposo, abierto a la atmósfera, y con una concentración inicial de oxígeno disuelto C_0 , menor que la de saturación C_{sat} . Debido al déficit de O_2 en el agua, habrá un flujo desde el aire hacia la fase líquida. Este problema fue planteado y resuelto a comienzos de este curso, obteniéndose para el caso de un volumen semi-infinito la siguiente solución para la concentración C :

$$\frac{C - C_0}{C_{sat} - C_0} = 1 - \operatorname{erf}\left(\frac{-z}{\sqrt{4Dt}}\right) \quad (1)$$

donde z es la coordenada vertical, con origen en la superficie libre y positiva hacia arriba, t es el tiempo y D es el coeficiente de difusión molecular del oxígeno en agua.



En este caso, el flujo de O_2 desde el aire al agua es sólo por difusión molecular, por lo que lo calculamos mediante la ley de Fick:

$$F_z = -D \frac{\partial C}{\partial z} \Big|_0 = -(C_{sat} - C_0) \sqrt{\frac{D}{\pi t}} \quad (2)$$

Podemos calcular una longitud característica asociada al proceso de transferencia de masa. Las únicas variables que están de manera natural en el problema, que pueden generarnos una longitud son D y t , con dimensiones $[L^2 T^{-1}]$ y $[T]$, respectivamente. De este modo, es fácil ver que dicha longitud es

$$d_C \sim \sqrt{Dt} \quad (3)$$

El signo \sim de la longitud anterior indica que ella nos está dando una idea del orden de magnitud de d_C . Esta longitud característica corresponde al *espesor de la capa límite de concentración* y su concepto es idéntico al de espesor de la capa límite de velocidad, d , generada por la transferencia de momentum, estudiada en el curso de Mecánica de Fluidos. Es interesante notar que el espesor de la capa límite de concentración es mucho menor que la de velocidad. En esta última, el coeficiente de difusión involucrado es la viscosidad ν , asociado a la difusión de momentum, el que es un par de órdenes de magnitud mayor que el coeficiente de difusión de masa, D .

El valor exacto de d_C tiene un cierto grado de arbitrariedad. En analogía a lo estudiado para la capa límite de velocidad, podemos definir d_C como la distancia a la cual se tiene $C = 0,99 C_{sat}$, o el espesor desplazamiento de la capa límite de concentración, etc. Para recordar las distintas definiciones de espesores de la capa límite, se recomienda revisar los apuntes de curso de Mecánica de Fluidos, o la primera parte del curso de Hidráulica. También puede revisarse el artículo publicado en la Revista de la Sociedad Chilena de Ingeniería Hidráulica de Tamburrino (1996).

Podemos definir una velocidad de transferencia en la fase líquida k_L como

$$k_L \sim \frac{d_C}{t} \sim \sqrt{\frac{D}{t}} \quad (4)$$

Insisto en el uso del signo \sim en lugar de $=$, indicando que la relación anterior nos da sólo un orden de magnitud. Notar que el resultado dado por la Ec. 4 también puede obtenerse si se considera que las variables características que definen el problema son el coeficiente de difusión y el espesor de la capa límite de concentración, D y d_C , o sea, también es válido escribir:

$$k_L \sim \frac{D^2}{d_C}$$

La Ec. 2 presenta un coeficiente con dimensiones de velocidad, que difiere sólo en una constante de la velocidad de transferencia definida mediante la relación 4, por lo que, sin perder generalidad, se puede escribir:

$$F_z = -k_L(C_{sat} - C_0) \quad (5)$$

De este modo, para el caso de transferencia de O_2 desde la atmósfera a un cuerpo de agua en reposo, $k_L = \sqrt{D/(pt)}$.

Debemos notar que las ecuaciones anteriores involucran la concentración de saturación de O_2 en el agua y se ha planteado solamente lo que sucede en la fase líquida. Por continuidad, el flujo que existe en la fase líquida debe ser igual (con signo contrario) al de la fase gaseosa. Considerando que en gases el flujo se expresa en términos de las presiones parciales, el flujo en la fase gaseosa puede escribirse como:

$$F_z = k_G(p_G - p_i) \quad (6)$$

donde k_G es la velocidad de transferencia asociada a la fase gaseosa, p_G es la presión parcial del O_2 en la atmósfera, en un punto suficientemente alejado de la superficie libre como para considerar que no varía con z y p_i es la presión parcial de O_2 en la interfase.

Coeficiente global de transferencia de masa

Es muy difícil medir la presión parcial de la sustancia que se transporta de una fase a otra en la interfase misma (p_i), siendo más fácil conocer la presión parcial de equilibrio de la sustancia en la masa de la fase líquida, p^* . Del mismo modo, es más fácil determinar la concentración C^* de la sustancia en equilibrio con p_G que la concentración en la interfase, C_i . De este modo, más fácil que las Ecs. 5 o 6, resulta determinar el flujo a través de la interfase a partir de las relaciones siguientes:

$$F_z = K_G(p_G - p^*) \quad (7)$$

$$F_z = K_L(C^* - C_L) \quad (8)$$

donde K_G corresponde al coeficiente global de transferencia basado en la presión parcial de la sustancia en la fase gaseosa, y K_L es el coeficiente global de

transferencia basado en la concentración de la sustancia en la fase líquida. C_L es la concentración de la sustancia en la masa líquida, lejos de la interfase.

Utilizando la Ley de Henry, podemos ligar las presiones parciales con las concentraciones:

$$p_G = HC^* \quad , \quad p^* = HC_L \quad (9)$$

La Ec. 7 puede escribirse como $\frac{1}{K_G} = \frac{p_G - p^*}{F_z}$. Sumando y restando p_i al

numerador queda $\frac{1}{K_G} = \frac{p_G - p_i}{F_z} + \frac{p_i - p^*}{F_z}$, expresión que usando la ley de Henry se transforma en:

$$\frac{1}{K_G} = \frac{p_G - p_i}{F_z} + \frac{H(C_i - C_L)}{F_z} \quad (10)$$

de donde resulta una expresión para el coeficiente global de transferencia en términos de los coeficientes de cada fase al combinar la Ec. 10 con las Ecs. 5 y 6:

$$\frac{1}{K_G} = \frac{1}{k_G} + \frac{H}{k_L} \quad (11)$$

De manera análoga, podemos obtener la siguiente relación para el coeficiente de transferencia asociado a la fase líquida:

$$\frac{1}{K_L} = \frac{1}{Hk_G} + \frac{1}{k_L} \quad (12)$$

Flujos controlados por la fase gaseosa y flujos controlados por la fase líquida

Las relaciones anteriores pueden considerarse como expresiones que definen la resistencia al proceso de transferencia de la sustancia a través de la interfase, desde una fase a la otra. Ellas indican que el efecto relativo que tiene la resistencia de cada una de las fases depende de la solubilidad del gas, reflejado por el coeficiente de Henry. Para sistemas en los que la sustancia que se transporta a través de la interfase es muy soluble en la fase líquida (por ejemplo, amoníaco en agua), el valor de la constante de Henry, H , es muy pequeño, y de la Ec. 11 se deduce que K_G es prácticamente igual a k_G . En este caso, la mayor resistencia a la transferencia de masa la pone la fase gaseosa, por lo que se dice que es *controlado por la fase gaseosa*. Si, al contrario, la sustancia que se transporta es de baja solubilidad en la fase líquida (por ejemplo, O_2 o CO_2 en agua), el valor de H es muy grande, resultando de la Ec. 13 que K_L es

prácticamente igual a k_L y se dice que el sistema es *controlado por la fase líquida* ya que esta fase la que opone mayor resistencia a la transferencia de la sustancia a través de la interfase.

Modelos conceptuales para el proceso de transferencia de masa a través de la interfaz gas-líquido

Los modelos conceptuales se basan en los principios físicos que gobiernan la transferencia de masa a través de la interfaz. De este modo, estos modelos pueden agruparse en los basados en la “teoría de la película” (film theory), modelos de renovación de la superficie, modelos basados en la teoría cinética, modelos basados en las escalas del flujo, modelos de difusión turbulenta, etc.

El primer modelo de transferencia de masa a través de una interfaz, y el más simple de todos corresponde al de la teoría de la película, propuesto por Nerst en 1904. Este modelo supone que muy cerca de la interfaz existe una película estacionaria y que el proceso de transferencia es sólo debido a un proceso Fickiano de difusión molecular. Como la difusión molecular es un proceso mucho más lento que la difusión turbulenta, la resistencia a la transferencia de masa se localiza principalmente en la película. La suposición de flujo laminar uniforme en la región de la película, puede considerarse un gradiente lineal de concentración. Llamando l_f al espesor de la película, podemos escribir:

$$F = -D \left. \frac{\partial C}{\partial z} \right|_0 \approx D \frac{DC}{l_f} \quad (1)$$

Habíamos visto que el flujo puede expresarse en términos de un coeficiente (o velocidad) de transferencia k_L :

$$F = k_L DC \quad (2)$$

de donde resulta que k_L está dado por

$$k_L = \frac{D}{l_f} \quad (3)$$

Es fácil ver que en este modelo, la hidrodinámica del flujo está caracterizada por el espesor de la película, l_f , parámetro que no se conoce.

Notar que el enfoque de Nerst equivale a uno de capa límite (propuesto por Prandtl en 1904), correspondiendo el espesor de la película al espesor de la capa límite de concentración, d_C . Como k_L es más fácil de cuantificar experimentalmente que l_f , la Ec. 3 se usa para tener una idea del orden de magnitud del espesor de d_C .

Posteriormente, en 1924, Lewis y Whitman generalizaron (y popularizaron) la idea de Nerst, proponiendo la “teoría de las dos películas” (two film theory). En este caso se supone que se desarrollan dos capas límites de concentración, una a cada lado de la interfaz, de espesor en la fase gaseosa y d_{CL} en la fase líquida. Al igual que Nerst, consideran que estos espesores no varían en el tiempo ni en el espacio. Al aplicar este modelo a flujos turbulentos, se considera que a ambos lados de la interfaz, fuera de la capa límite de concentración, los fluidos están bien mezclados (Fig. 1).

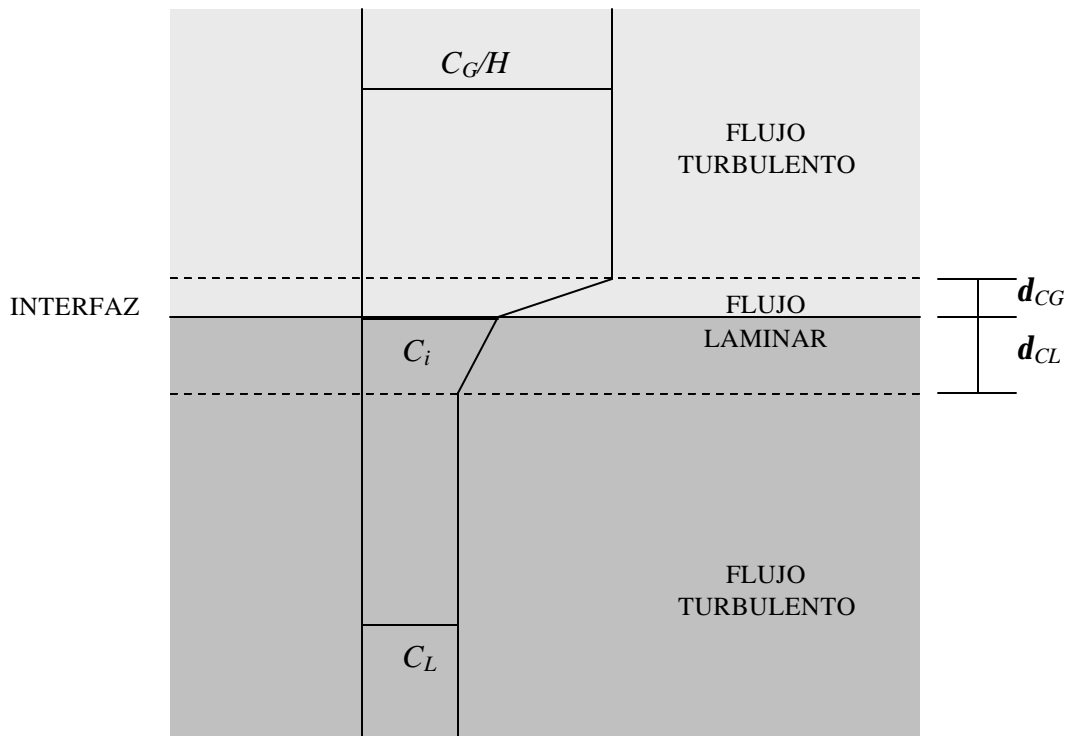


Fig. 1.- MODELO DE LEWIS Y WHITMAN (1924)

De este modo, podemos definir los coeficientes de transferencia asociados a la fase gaseosa y líquida respectivamente como

$$k_G = \frac{D_G}{d_G} \quad , \quad k_L = \frac{D_L}{d_L} \quad (4)$$

donde D_G y D_L son los coeficientes de difusión de la sustancia en el medio gaseoso y líquido, respectivamente.

Es frecuente encontrar en la literatura un parámetro adimensional denominado *número de Sherwood*, definido como

$$Sh = \frac{kL}{D}$$

donde k es el coeficiente de transferencia de masa, L es una longitud característica y D el coeficiente de difusión molecular. Eligiendo como longitud característica al espesor de la capa límite de concentración, resulta que el número de Sherwood asociado a la fase líquida y gaseosa son iguales a 1 ($Sh_G = Sh_L = 1$).

La “teoría de la película”, en la cual se basan los modelos anteriores, tiene el prestigio de ser el primer intento de dar una explicación sobre fundamentos físicos del fenómeno de transporte a través de una interfaz gas-líquido. Sin embargo tiene un error fundamental en su formulación, cual es el suponer que el espesor de la película es constante. En un flujo turbulento, esto está completamente alejado de la realidad, ya que las fluctuaciones de velocidad transportan masas de fluido hacia la superficie, resultando que el espesor está variando continuamente en el tiempo y en el espacio. La suposición de un espesor constante conduce a que $k \sim D$, lo que no concuerda con las mediciones. Se ha encontrado que la relación entre el coeficiente de transferencia y el de difusión no es lineal y, a pesar de la dispersión de los datos, para una superficie limpia, la relación se acerca más a $k \sim D^{1/2}$. (En el caso de transferencia de masa a través de una superficie rígida, la relación es $k \sim D^{2/3}$).

Lo que está sucediendo en la cercanía de la interfaz puede verse en forma gráfica en la Fig. 2. En las zonas donde existe un movimiento ascendente del flujo (generado por vórtices que se acercan a la superficie libre), el espesor de la capa límite de concentración disminuye considerablemente, pudiendo incluso “desaparecer” si la masa de fluido que llega a la superficie tiene una cantidad de movimiento suficientemente grande (En realidad, la capa límite no desaparece, ya que aunque un elemento de fluido proveniente de la región bien mezclada -con concentración C_L -, reemplace completamente una porción del fluido que estaba dentro de la capa límite de concentración, en el momento que entre en contacto con la fase gaseosa inmediatamente dará origen a una nueva capa límite, la que comenzará a crecer, hasta que suceda nuevamente otro evento de movimiento ascendente). Notar que siempre hemos considerado que la interfaz no se deforma, lo que puede suceder si el movimiento ascendente es muy energético. Una deformación de la superficie libre puede generar localmente gran curvatura de la interfaz, con efectos importantes debido a la tensión superficial. Además, estamos considerando que el movimiento que puede tener la fase gaseosa no es capaz de generar un esfuerzo de corte significativo en la interfaz (debido a la pequeña viscosidad del gas, en comparación con la del líquido). De este modo, el análisis que estamos haciendo no incluye eventuales efectos del viento en la transferencia

de a través de la interfaz (el viento tiene la capacidad, además de deformar la superficie, de generar olas que pueden romperse).

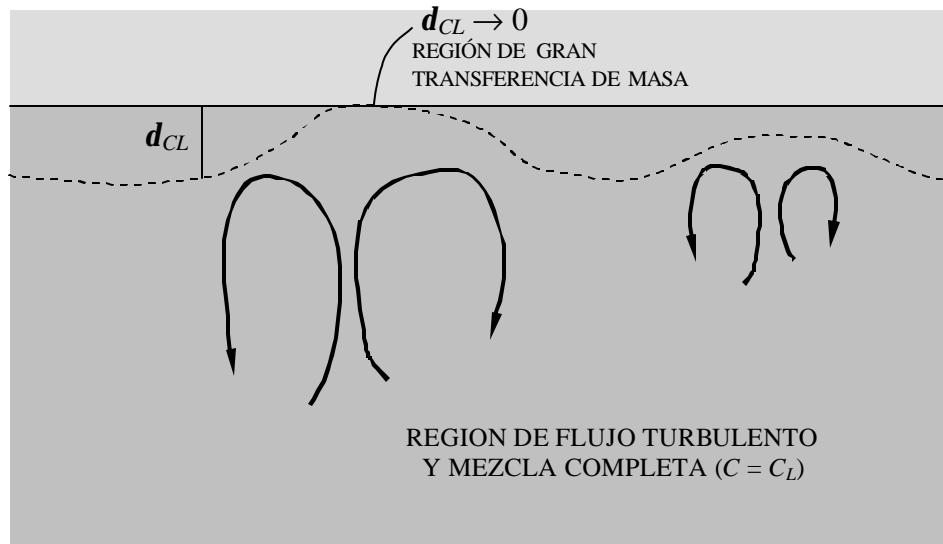


Fig. 2.- DISMINUCION DEL ESPESOR DE LA CAPA LIMITE DE CONCENTRACION DEBIDO A VORTICES ASCENDENTES

El flujo a través de la interfaz presenta variaciones tanto temporales como espaciales, debido a la variación del gradiente de concentración como resultado de la variación del espesor de la capa límite de concentración. En la Fig. 3a se esquematiza la variación temporal de d_c , para una posición fija sobre la superficie libre o interfaz. En la Fig. 3b se representan el flujo de masa a través de la interfaz. Es interesante destacar que la mayor contribución al flujo total se produce en intervalos muy cortos de tiempo, asociados a los instantes en que el espesor de la capa límite de concentración alcanza su valor mínimo.

Con el objeto de incluir la variación que tiene la capa límite de concentración, Higbie propuso en 1935 su modelo de “penetración”, donde el espesor de la capa límite está continuamente cambiando por los vórtices turbulentos que se acercan a la interfaz. Este espesor es más grande que la profundidad que puede ser penetrada por difusión molecular durante el tiempo que existe la película. De este modo, la mayor transferencia de masa ocurre en regiones de la superficie libre durante períodos de tiempo muy cortos y el coeficiente de transferencia que se calcula es un valor medio espacio-temporal. Higbie considera que todos los elementos de la interfaz tienen la misma edad y todos ellos son reemplazados cuando alcanzan una edad t_e .

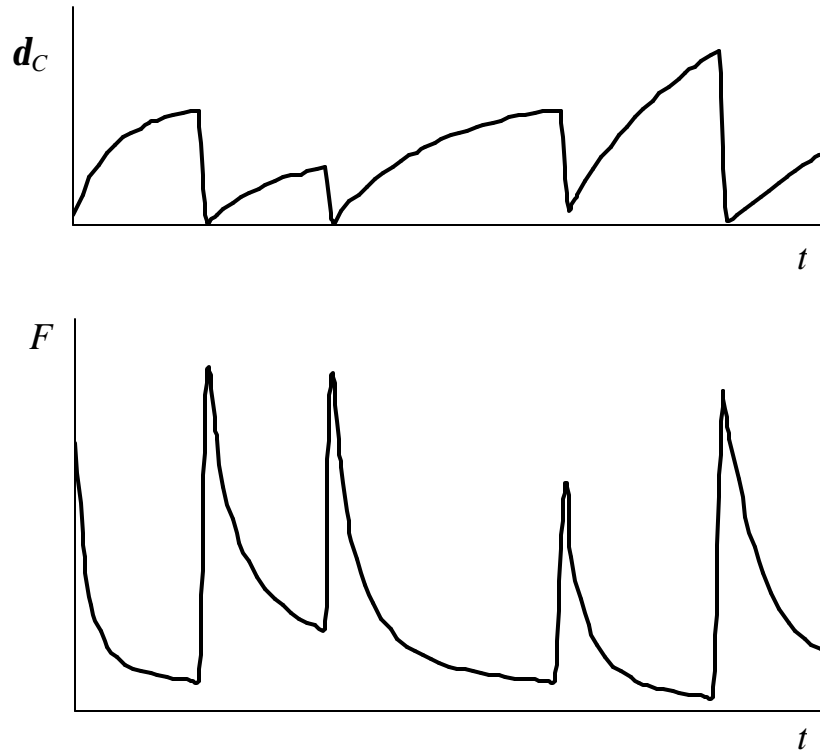


Fig. 3.-

Básicamente, el desarrollo analítico del modelo de Higbie es el siguiente: en la capa límite de concentración, el proceso de transferencia es por difusión molecular, y está dado por

$$\frac{\partial C}{\partial t} = D \frac{\partial^2 C}{\partial z^2} \quad (5)$$

Para un espesor infinito de la capa límite, las condiciones de borde e inicial son

$$\begin{aligned} C &= C_L & t &= 0 & z &> 0 \\ C &= C_L & t &> 0 & z &= d_c \rightarrow \infty \\ C &= C_i & t &> 0 & z &= 0 \end{aligned} \quad (6)$$

La solución de la ecuación diferencial anterior bajo las condiciones (6) fue obtenida al comienzo de este curso, siendo

$$C = C_L + (C_i - C_L) \operatorname{erf}\left(\frac{z}{2\sqrt{Dt}}\right) \quad (7)$$

de donde se obtiene el flujo a través de la interfaz:

$$F = -D \frac{\partial C}{\partial z} \Big|_0 = \sqrt{\frac{D}{\pi t}} (C_i - C_L) \quad (8)$$

La Ec. 8 indica el flujo para un tiempo t desde que se forma la capa límite de concentración. Considerando que, una vez que transcurre un intervalo t_e el líquido dentro de la capa límite es reemplazado por otro proveniente de las regiones más alejadas de la interfaz (con concentración C_L), para comenzar nuevamente el proceso, se tiene que el flujo medio temporal está dado por

$$\bar{F} = \frac{1}{t_e} \int_0^{t_e} F dt = 2 \sqrt{\frac{D}{\pi t_e}} (C_i - C_L) \quad (9)$$

de donde resulta que el coeficiente de transporte de masa global está dado por

$$K_L = 2 \sqrt{\frac{D}{\pi t_e}} \quad (10)$$

En 1951, Dankwerts propone el modelo conocido como *renovación de la superficie*, en el que mejora el modelo de Higbie al considerar que la interfaz está constituida por elementos de área que se están renovando continuamente, pero con un tiempo de residencia que no es constante, sino que la fracción de elementos de superficie que aún permanecen en el tiempo t sigue la ley

$$Q = e^{-\frac{t}{\tau}} \quad (11)$$

donde τ es el tiempo de residencia medio de un elemento de superficie. Este tiempo depende de las características del fluido e hidrodinámica del flujo. Q también puede entenderse como la fracción de elementos de superficie que no han sido removidos de la superficie después de un tiempo t . Si $P(t)$ es la probabilidad que un elemento de fluido en la interfaz en $t = 0$ continúe allí en el tiempo t , se cumple

$$Q = \int_t^{\infty} P(t) dt \quad (12)$$

de donde resulta que la función densidad de probabilidad es

$$P(t) = \frac{1}{t} e^{-\frac{t}{t}} \quad (13)$$

Considerando que $d_C \rightarrow \infty$ el flujo instantáneo está dado por la Ec. 8 y el flujo medio es

$$\bar{F} = \int_0^{\infty} P(t) F(t) dt \quad (14)$$

Reemplazando las expresiones para $F(t)$ y $P(t)$ resulta

$$\bar{F} = \sqrt{\frac{D}{pt^3}} (C_i - C_L) \int_0^{\infty} \frac{1}{\sqrt{t}} e^{-\frac{t}{t}} dt \quad (15)$$

El cambio de variable $s = \frac{t}{t}$ es de ayuda para ver que la integral de la Ec. 15 vale $\frac{\sqrt{p}}{2}$, por lo que el flujo medio está dado por

$$\bar{F} = \sqrt{\frac{D}{t}} (C_i - C_L) \quad (16)$$

de donde se tiene que el coeficiente de transferencia medio es

$$K_L = \sqrt{Dr} \quad (17)$$

donde $r = \frac{1}{t}$ es la tasa media de renovación de la superficie.

El modelo de Dankwerts fue modificado por Dobbins (1956) al considerar que la capa límite de concentración tiene un espesor finito, de tal manera que las condiciones de borde e inicial que aplica a la Ec. 5 son

$$\begin{array}{lll} C = C_L & t = 0 & 0 < z < d_C \\ C = C_L & t > 0 & z = d_C \\ C = C_i & t > 0 & z = 0 \end{array} \quad (18)$$

lo que implica que la distribución de concentración está dada por

$$C = C_L + (C_i - C_L) \sum_{n=0}^{\infty} \left(\operatorname{erf} \left(\frac{n+1 - \frac{z}{2d_C}}{\sqrt{\frac{Dt}{d_C^2}}} \right) - \operatorname{erf} \left(\frac{n + \frac{z}{2d_C}}{\sqrt{\frac{Dt}{d_C^2}}} \right) \right) \quad (19)$$

Dobbins consideró la distribución de edad de los elementos de superficie dada por Dankwerts (Ec. 12), obteniendo que el coeficiente de transferencia medio es:

$$K_L = \sqrt{Dr} \coth \sqrt{\frac{rd_C^2}{D}} \quad (20)$$

Notar que si $r \rightarrow 0$, se recupera el resultado de Nerst, $K_L \rightarrow \frac{D}{d_C}$, como es de esperar. Por otro lado, si $d_C \rightarrow \infty$ se llega al resultado de Dankwerts (Ec. 17). En la práctica, con valores $\sqrt{\frac{rd_C^2}{D}} > 3$ la solución es básicamente la de Dankwerts.

Otra modificación al modelo de Dankwerts fue presentada en 1963 por Marchello y Thor, quienes consideran que el líquido de la capa límite de concentración no es instantáneamente reemplazado por los eventos de renovación de la superficie, sino que se mezcla instantáneamente en tiempos que siguen la distribución utilizada por Dankwerts. En los periodos entre mezclas, es válida la Ec. 5. Suponen un valor finito de la capa límite. Con estas suposiciones se obtiene para el coeficiente de mezcla la siguiente expresión:

$$K_L = \frac{\sqrt{Dr}}{2} \frac{1 + \cosh \sqrt{\frac{rd_C^2}{D}}}{\sinh \sqrt{\frac{rd_C^2}{D}}} \quad (21)$$

Para valores pequeños de la tasa de renovación se llega al valor de Nerst y para valores grandes de ella se obtiene la mitad del resultado de Dankwerts.

Las relaciones para K_L presentadas anteriormente aún no han resuelto el problema de cuantificar la transferencia a través de la interfaz, ya que todas ellas dependen de un parámetro todavía desconocido (l_f o d_C , t_e o τ), dependiente de las características del flujo y del fluido.