

# MAT

Serie  A

Conferencias, seminarios  
y trabajos de Matemática

ISSN: 1515-4904

4

*VI Seminario sobre  
Problemas de  
Frontera Libre y  
sus Aplicaciones.*

*Segunda Parte*

Departamento  
de Matemática,  
Rosario,  
Argentina  
2001

UNIVERSIDAD AUSTRAL

FACULTAD DE CIENCIAS EMPRESARIALES



# MAT

## SERIE A : CONFERENCIAS, SEMINARIOS Y TRABAJOS DE MATEMÁTICA

### No. 4

#### VI SEMINARIO SOBRE PROBLEMAS DE FRONTERA LIBRE Y SUS APLICACIONES Segunda Parte

**Domingo A. Tarzia (Ed.)**

#### INDICE

- **Omar Gil**, “El problema de Hele-Shaw como un problema límite para la ecuación de los medios porosos”, 1-10.
- **Juan C. Reginato – Domingo A. Tarzia**, “Estimations of nutrient uptakes by roots of crops through a moving boundary model”, 11-16.
- **Oscar D. Quiroga – Luis T. Villa – Fernando Suarez**, “Problemas de frontera libre en procesos de transferencia de materia y energía con reacción química”, 17-22.
- **Edgardo A. Spiazzi – Rodolfo H. Mascheroni**, “Modelo de deshidratación osmótica de alimentos vegetales”, 23-32.
- **Eduardo A. Santillan Marcus – Domingo A. Tarzia**, “Exact solutions for phase change processes in humid porous half spaces”, 33-38.

**Rosario, Septiembre 2001**

## **PROBLEMAS DE FRONTERA LIBRE EN PROCESOS DE TRANSFERENCIA DE MATERIA Y ENERGIA CON REACCION QUIMICA**

**Oscar D. Quiroga, Luis T. Villa y Fernando Suarez**

INIQUI - Facultad de Ingeniería  
Universidad Nacional de Salta. Buenos Aires 177 , 4400 Salta , Argentina.  
e- mail : villal @ Ciunsa .edu.ar

**RESUMEN.** En el presente trabajo, dentro del amplio espectro de procesos que pueden encuadrarse en el tipo de problemas consignado en el título, se ha tomado en consideración solo un caso específico sencillo de modelar cual es el referido a un fenómeno isotérmico de disolución de sólidos no porosos en líquidos.

El término reacción se ha conceptualizado según su acepción mas amplia que es la correspondiente al de transformación.

Se analizan las distintas etapas involucradas en el proceso en cuestión desde el momento en que ambas fases se ponen en contacto. Asimismo, los correspondientes regímenes cinéticos emergentes según cual sea la etapa controlante de la velocidad de disolución.

Se toma un determinado tipo de régimen para ilustrar el modelado y simulación de la solución matemática del problema en un caso específico.

**Palabras Claves:** Disolución - transformación - partícula no porosa - régimen cinético.

**ABSTRACT.** In the present, from the lot of process which allows a free boundary problem as a descriptive model, a simple specific case, such as the isothermal nonporous solid - liquid dissolution is considered.

The term reaction has been considered in its more general aception which is as a transformation.

The different stages implied in the process are analized. Also, the corresponding kinetical regimes comming out according to the controlling step on the dissolution velocity.

A determinated type of regime is take into account in order to illustrate the modelling, and the simulation of the corresponding mathematical solution for a specific case is obtained.

**Key Words:** Dissolution - Transformation - Non porous particle - Kinetical regime.

### **INTRODUCCIÓN**

Desde los trabajos pioneros en el tema allá por 1896 hasta la fecha la cinética de la disolución de sólidos en líquidos es un tema que ha despertado el interés de prominentes científicos e ingenieros. De acuerdo con Rice y Jones (1979), su historia es rica en paradojas y debates manifiestos, pudiendo decirse que desde comienzos del siglo xx se viene realizando un esfuerzo científico considerable, dirigido principalmente a establecer si el mecanismo de disolución del sólido es controlado por la cinética de la superficie o de la difusión.

## ECUACIONES FUNDAMENTALES DEL MODELADO

### Balance de masa del reactivo sólido en la partícula

Consideramos el caso de una partícula sólida constituida por un reactivo B que en presencia de un disolvente A se transforma en un soluto líquido:



Para este caso, tal como ha sido demostrado por Quiroga et al. (1996), la variación que experimenta la masa de B en la partícula reactante, debida únicamente a la interacción fisicoquímica que experimenta con el fluido A que la rodea, puede expresarse como:

$$\frac{dX}{dt} = \frac{\Omega m_B N_B}{M^0} \quad (1.2)$$

en la cual han quedado excluidos los fenómenos de disgregación o de rotura que puede experimentar la partícula, como así también los de aglomeración o de sinterización con otras partículas. X, y  $N_B$  han sido definidos como

$$X = \frac{M^0 - M}{M} \quad (1.3)$$

$$N_B = K_C (C_{B\Omega} - C_B) \quad (1.4)$$

donde  $C_{B\Omega}$  es la concentración molar de soluto sobre la superficie  $\Omega$  de la partícula

### Formulación de $\Omega$ para partículas no porosas, constituidas por un sólido reactivo puro y superficie interfacial uniformemente reactiva

Cuando la partícula está formada por un sólido reactivo puro no poroso y la superficie interfacial presenta un mismo grado de reactividad en toda su extensión, su superficie externa  $\Omega$  y X se hallan vinculados por la siguiente ecuación

$$\Omega = \Omega^0 (1 - X)^{m/(1+m)} \quad (1.5)$$

y,  $\Omega^0$  y  $M^0$ , por la siguiente

$$\frac{\Omega^0}{M^0} = \frac{2(1+m)}{r_{B\ell^0}} \quad (1.6)$$

Donde  $\ell^0$  es la menor de longitudes características de la partícula, y  $m$  es un coeficiente de forma, cuyos valores son  $m = 0$ , para láminas;  $m = 1$ , para agujas;  $m = 2$ , para esferas o partículas que se transforman homotéticamente

### Relación de vínculo entre $C_B$ y $X$

Cuando la disolución tiene lugar en un contactor del tipo tanque agitado discontinuo,  $C_B$  y  $X$  quedan vinculados entre si por la siguiente ecuación:

$$C_B = C_B^* YX \quad (1.7)$$

Donde  $C_B^*$  es la concentración molar de saturación del soluto; e  $Y$  es el factor de saturación, definido como

$$Y = \frac{M^0}{m_B C_B^* V_L} \quad (1.8)$$

### REGIMENES CINÉTICOS

La disolución de sólidos en líquidos, es un proceso que se desarrolla en estado no estacionario, y desde el punto de vista de la cinética química, se caracteriza por el hecho de que en su velocidad se hallan involucradas un conjunto de etapas en serie, las cuales deben ser analizadas desde el mismo momento en que ambas fases se ponen en contacto. Para el caso particular de la disolución de una partícula sólida no porosa en contacto con un solvente líquido, estas etapas son las siguientes:

Etapa (D. 1): Adsorción del disolvente.

Etapa (D. 2): Disociación del sólido en iones o moléculas (formación del soluto).

Etapa (D. 3): Desorción del soluto.

Etapa (D. 4): Interdifusión del solvente y del soluto a través de la capa límite que rodea a la partícula.

En todos los casos, la velocidad observada de la disolución es dada por la velocidad de la etapa más lenta, dependiendo cada una de estas de un conjunto de variables, como por ej. : las propiedades fisicoquímicas de las especies químicas (concentración, viscosidad, coeficiente de difusión, etc.); la temperatura; la velocidad relativa entre las fases; y el tamaño y la forma de partícula.

A través de todas estas etapas y de las variables que determinan sus respectivas velocidades, es posible prever que mientras dura la disolución de la partícula, su velocidad proceda en alguno de los regímenes siguientes:

**Régimen I o régimen de control por transferencia de masa:** la velocidad de la disolución es controlada por la velocidad de la Etapa (D.4).

**Régimen II o régimen de control químico:** La velocidad de la disolución es controlada por la etapa (D.2) o, a través de un mecanismo combinado, por las velocidades de las Etapas (D.1) a (D.3)

**Régimen III o régimen de control mixto** Las velocidades de las Etapas (D.1) a (D.4) son todas del mismo orden de magnitud.

Es de destacar que, mas allá de los diversos regímenes postulados para interpretar el fenómeno tal cual se ilustró precedentemente, desde el punto de vista macroscópico, la característica común es de que se tiene un frente móvil (frontera libre) (por ejemplo el radio instantáneo de la partícula que se va disolviendo). La dinámica de la frontera libre y en consecuencia la del grado de transformación o conversión del sólido, tendrá que ver con la oportunidad o no del régimen propuesto en relación al hecho real.

### MODELADO DE DISOLUCIÓN EN RÉGIMEN I

Si la velocidad de la disolución es controlada por la velocidad de transferencia de masa del soluto desde la superficie interfacial hacia el seno de la fase líquida, o del solvente desde el seno de la fase líquida hasta la superficie interfacial, entonces puede suponerse que las velocidades de las Etapas (D.1) a (D.3) son altas, y por consiguiente, en cortos tiempos de contacto,  $C_{B\Omega}$  alcanza el valor de  $C_B^*$  resultando así:

$$N_B = K_C (C_B^* - C_B) \quad (1.9)$$

El cual es un modelo propuesto en (1897), y fue posteriormete adoptado por una cantidad de investigadores que les sucedieron. Si bien es cierto que el cumplimiento de la hipótesis  $C_{B\Omega} = C_B^*$  se ha observado experimentalmente en numerosos casos, como veremos luego, su validez no es estrictamente universal, sino que depende de la velocidad con que  $C_{B\Omega}$  alcanza el punto de saturación.

Por combinación de las ecs. (2), (4), (5), (7) y (9), se obtiene

$$\frac{dX}{dt} = (1+m)h_c(1-YX)(1-X)^{\frac{m}{1+m}} \quad (1.10)$$

con  $h_c$  definido como

$$h_c = \frac{2m_B K_c C_B^*}{r_B \ell^0} \quad (1.11)$$

### APLICACIÓN DEL MODELO AL TRATAMIENTO DE DATOS EXPERIMENTALES

Tomando datos difundidos en la literatura para el caso de la disolución de cloruro de sodio (sal común) en agua (se suponen partículas esféricas:  $m = 2$ ) en condiciones tales que el parámetro  $Y$  del modelo es pequeño, a continuación se presenta gráficamente el resultado de simular la resolución de la ecuación (1.10) sujeta a la condición inicial  $X(0) = 0$ .

Los resultados se ilustran en las figuras 1 y 2. Con referencia a tales figuras se pueden confrontar valores experimentales de la conversión en función del tiempo de evolución del proceso.

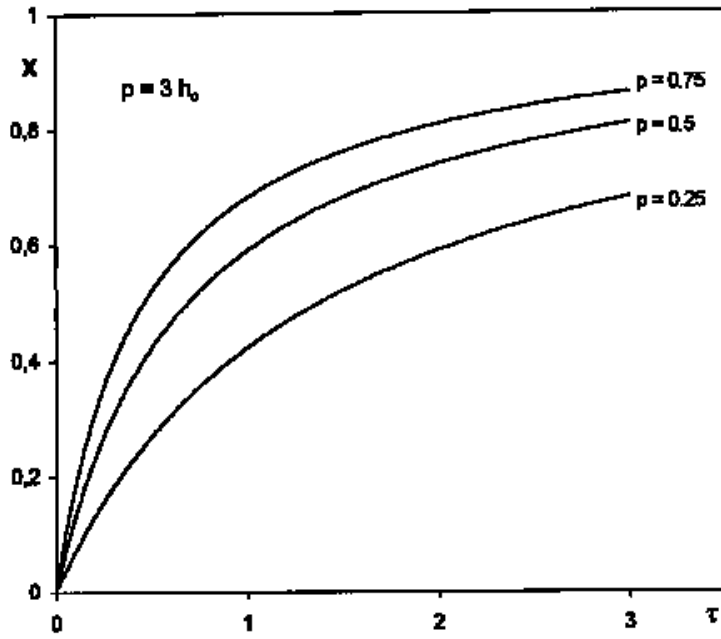


Fig. 1

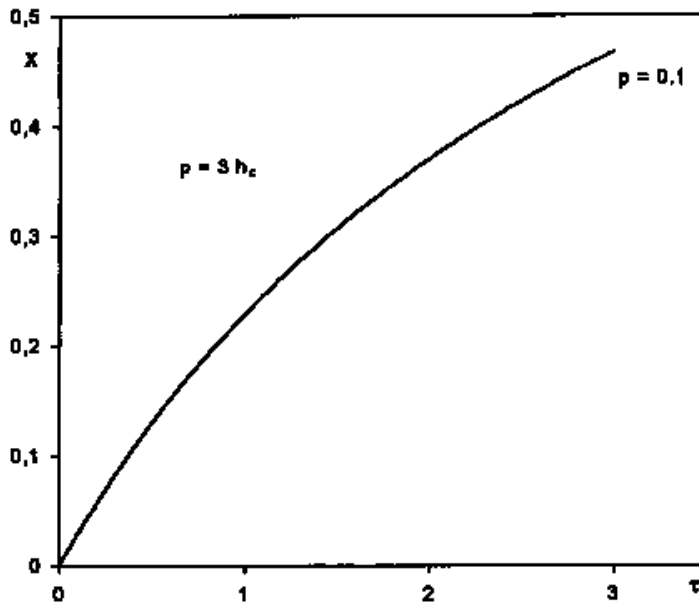


Fig. 2

**NOTACIÓN**

A = disolvente

B = soluto

 $C_B$  = concentración molar del soluto en el seno de la fase líquida,  $\text{Kmol/m}^3$  $C_{B\Omega}$  = concentración molar del soluto sobre la superficie externa de la partícula,  $\text{Kmol/m}^3$  $C_B^*$  = concentración molar de saturación del soluto,  $\text{Kmol/m}^3$  $K_c$  = coeficiente de transferencia de masa  $\text{m/s}$ 

K = constante de equilibrio de la disolución

M = masa de sólido B, Kg

 $M^0$  = masa inicial de solido B, Kg $m_B$  = peso molecular del sólido B, Kg/Kmol $N_B$  = flujo molar de soluto sobre la superficie externa de la partícula  $\text{Kmol/s m}^2$  $V_L$  = volumen de la solución,  $\text{m}^3$ 

X = conversión del sólido B

Y = factor de saturación

 $r_d$  = velocidad de disociación de las moléculas del sólido  $\text{Kmol/s m}^2$ 

t = tiempo, s

**Letras griegas** $\delta$  = espesor de la capa límite que rodea la partícula, m $\rho_B$  = densidad del reactivo sólido,  $\text{Kg/m}^3$  $\Omega$  = superficie externa de la partícula,  $\text{m}^2$ **REFERENCIAS**

[1] QUIROGA O. D., AVANZA J. R., FUSCO A. J & VILLA L. T., “*Transformaciones Fluido Sólido reactivo. Parte I. Caracterización, ecuaciones fundamentales del modelado y clasificación*”, Proceedings LATCYM 96 (1996), Vol 2, 1155 – 1160.

[2] RICE R. G. & JONES P. J., “*Complete dissolution of spherical particles in free fall*”, Chem. Eng. Sci., 34 (1979).