

ESCOLA DE ENGENHARIA DE LORENA – USP

PROF. GERONIMO V. TAGLIAFERRO

TRANSFERÊNCIA DE MASSA

Ementa:

Introdução à transferência de massa de massa; concentrações, velocidades e fluxos; equações da continuidade em transferência de massa; aplicações na engenharia; coeficiente de difusão em gases; coeficiente de difusão em líquidos e coeficiente de difusão em sólidos.

Bibliografia:

- 1 – Fundamentos de Transferência de Calor e Massa – Incropera, F. P.; Dewit, D. P. – Ed. Guanabara Koogan
- 2 – Fundamentos de Transferência de Massa – Cremasco, M. A. – Ed. UNICAMP
- 3 – Fenômeno de Transporte – Bird, R. B. ; et all – Ed. Reverté.
- 4 – Cinética Química Aplicada e Cálculo de Reatores – Schmal, M. – Ed. Guanabara Dois.

1 – INTRODUÇÃO

Encontramos a transferência de massa em todo local, na indústria, no laboratório, na cozinha, no corpo humano, na natureza, enfim em todo local onde há **“diferença de concentração”** de uma determinada espécie para que ocorra o seu transporte. A transferência de calor é provida pelos gradientes de temperaturas. A transferência de massa num sistema ocorre de maneira análoga. A difusão de massa numa mistura de vários componentes ocorre aos gradientes de concentração.

O fluxo de massa ocorre no sentido das regiões de alta para baixa concentração. A este fenômeno denomina-se “*difusão molecular de massa*”.

O transporte de massa pode também estar associado à convecção, processo este no quais porções do fluido são transportadas de uma região a outra do escoamento em escala macroscópica.

De acordo com a Segunda lei da Termodinâmica, haverá fluxo de matéria (Massa, ou mols) de uma região de maior a outra de menor concentração de uma determinada espécie química. Esta espécie que é transferida denomina-se *Soluto*.

As regiões que contém o soluto podem abrigar população de uma ou mais espécies química distintas, as quais são denominadas de *Solvente*. O conjunto *Soluto/Solvente*, por sua vez, é conhecido como mistura (para gases) ou solução (para líquidos). Nos dois casos é o meio onde ocorrerá o fenômeno de transferência de massa.

“Transferência de massa é um fenômeno ocasionado pela diferença de concentração, maior para menor, de um determinado soluto em um certo meio”.

“A causa gera o fenômeno, provoca a sua transformação, ocasionando o movimento”

Para que uma espécie se movimente de uma região a outra é necessária uma determinada “*força motriz*”. Assim, o movimento da matéria devido a diferença de concentração do soluto com o meio, é diretamente proporcional a força motriz, ou seja:

(movimento da matéria) α (força motriz)

O teor da resposta de reação desse movimento, em virtude da ação motriz, está associado à resistência oferecida pelo meio ao transporte do soluto como:

$$(\text{movimento da matéria}) = \frac{1}{(\text{resistência ao transporte})} (\text{forçamotriz}) \quad (1)$$

A resistência presente na equação (1) acima está relacionada com:

- Interação soluto/meio
- Interação soluto/meio + ação externa

A transferência de massa de acordo com a equação (1) ocorre a nível macroscópico, cuja força motriz é a diferença de concentração e a resistência ao transporte está associada à interação soluto/meio + ação externa. Essa ação externa relaciona-se com as características dinâmicas do meio e geometria do lugar onde ele se encontra. Esse fenômeno é conhecido como **convecção mássica**. Por outro lado, o movimento das espécies (soluto) no meio, é conhecido como **difusão**.

Na transferência de massa há diversas contribuições, mas as mais importantes são:

1. **Contribuição difusiva:** transporte de matéria devido às interações moleculares,
2. **Contribuição convectiva:** auxílio ao transporte de matéria como consequência do movimento do meio.

Exemplo: Mar calmo, um surfista e sua prancha.

$$\text{Identificando} \left\{ \begin{array}{l} \text{Soluto} = \text{surfista} \\ \text{Meio} = \text{Mar} \\ \text{Movimento} = \text{mão} \end{array} \right. \rightarrow \text{Contribuição Difusiva}$$

Aparece uma onda de bom tamanho e carrega o surfista.

$$\text{Identificando} \left\{ \begin{array}{l} \text{Soluto} = \text{surfista} \\ \text{Meio} = \text{Mar} \\ \text{Movimento} = \text{onda} \end{array} \right. \rightarrow \text{Contribuição Convectiva}$$

Ou também:

$$\text{Identificando} \left\{ \begin{array}{l} \text{Soluto} = \text{surfista} \\ \text{Meio} = \text{Mar} \\ \text{Movimento} = \text{mãos} + \text{onda} \end{array} \right. \rightarrow \text{Contribuição Difusiva e Convectiva}$$

Na contribuição difusiva o surfista (soluto) interage com o mar (meio).

Na contribuição convectiva o surfista (soluto) se deixa carregar pelo mar (meio), existindo uma ação do mar em levar a prancha de um lugar para outro.

Transferência de massa por difusão \Rightarrow Transferência de calor por condução

Transferência de massa por convecção \Rightarrow Transferência de calor por convecção

A difusão ordinária pode ocorrer em gases, líquidos ou sólidos. Devido ao espaçamento entre as moléculas, a taxa de difusão é muito mais elevada em gases do que em líquidos; ela é mais elevada nos líquidos do que nos sólidos.

2 - CONCENTRAÇÕES VELOCIDADES E FLUXOS

Concentração mássica: $\rho_i = \frac{m_i}{V}$ massa da espécie i por unidade de volume da solução

Concentração molar: $C_i = \frac{n_i}{V} = \frac{m_i}{M_i V} = \frac{\rho_i}{M_i}$ número de mols da espécie i por unidade de volume da solução.

Fração Mássica: $W_i = \frac{\rho_i}{\rho}$ concentração mássica da espécie i dividida pela concentração mássica

total, sendo $\rho = \sum_{i=1}^n \rho_i$

Fração molar: $x_i = \frac{C_i}{C}$ concentração molar da espécie i dividida pela concentração molar total

da solução, sendo: $C = \sum_{i=1}^n C_i$

Para gases a notação da fração molar será: $y_i = \frac{C_i}{C}$

NO CASO DE UMA MISTURA BINÁRIA, TEMOS:

Tabela 1: Definições e relações básicas para uma mistura binária.

Definições básicas	$\rho = \rho_A + \rho_B$ (concentração mássica da solução)
	$\rho_A = C_A \cdot M_A$ (concentração mássica de A/volume de solução)
	$w_A = \rho_A / \rho$ (fração mássica de A)
	$C = C_A + C_B$ (concentração molar da mistura)
	$C_A = \rho_A / M_A$ (concentração molar de A/volume de solução)
	$x_A = C_A / C$ (fração molar de A para líquidos) e y_A para gases
	$M = \rho / C$ (massa molecular da mistura)

Relações adicionais para uma mistura binária:

Tabela 2 – Definições adicionais

Relações Adicionais	$x_A + x_B = 1$ (líquidos) ou $y_A + y_B = 1$ (gases)
	$w_A + w_B = 1$ (Mássico)
	$y_A M_A + y_B M_B = M$ (Molar para gases)
	$x_A M_A + x_B M_B = M$ (Molar para líquidos)
	$\frac{w_A}{M_A} + \frac{w_B}{M_B} = \frac{1}{M}$ (Mássico)

EXEMPLO 1 Determine a massa molecular da seguinte mistura gasosa: 5% de CO, 20% de H₂O, 4% de O₂ e 71% de N₂. Calcule, também, as frações mássicas das espécies que compõem essa mistura.

Solução: Da definição:

$$M = \left(y_{CO} \cdot M_{CO} + y_{O_2} \cdot M_{O_2} + y_{H_2O} \cdot M_{H_2O} + y_{N_2} \cdot M_{N_2} \right) \quad (1)$$

Da tab. (1) retiramos as massas moleculares das espécies presentes na mistura considerada.

Assim:

$$M = (0,05 \cdot 28,01) + (0,04 \cdot 31,999) + (0,20 \cdot 18,015) + (0,71 \cdot 28,013) = 26,173 \text{ g / gmol} \quad (2)$$

Frações mássicas

$$\text{Da definição: } w_i = \rho_i / \rho \quad (3)$$

$$\text{Da definição: } \rho_i = C_i M_i \quad (4)$$

$$\text{Da definição: } \rho = C \cdot M \quad (5)$$

Substituindo (4) e (5) em (3):

$$w_i = \frac{C_i M_i}{C M} \quad (6)$$

Identificando a definição para gases, em (6):

$$w_i = y_i \frac{M_i}{M} \quad (7)$$

De posse de (7), da Tabela (1 e 2) e do resultado (2), construímos a seguinte tabela de resultados:

Espécie Química	Massa molecular	Fração molar	Fração mássica
	(g/gmol)		$w_i = y_i \times M_i / M$
CO	28,01	0,05	0,0535
O ₂	31,999	0,04	0,0489
H ₂ O	18,015	0,20	0,1377
N ₂	28,013	0,71	0,7599

- VELOCIDADES

Quando mencionamos velocidade, esta não será apenas de uma molécula da espécie “i”, mas sim a média de n moléculas dessas espécies contida em um elemento de volume. Como a solução é uma mistura de distintas espécies químicas, a velocidade com o qual escoar esta solução é dada pelas seguintes equações:

$$\vec{v} = \frac{\sum_{i=1}^n \rho_i \vec{v}_i}{\sum_{i=1}^n \rho_i} \quad (\text{Velocidade média mássica})$$

$$\vec{V} = \frac{\sum_{i=1}^n C_i \vec{v}_i}{\sum_{i=1}^n C_i} \quad (\text{Velocidade média molar})$$

Observe que ρv (Cv para mols) é a velocidade local com que a massa da solução atravessa uma seção unitária colocada perpendicularmente à velocidade \vec{v} (\vec{V} para mols)

Convém salientar que \vec{v}_i é uma velocidade absoluta, pois diz respeito à espécie química “i”. Essa velocidade pode estar referenciada a outro tipo de velocidade:

1 – A eixos estacionários $\rightarrow \bar{v} = 0$

2 - A da solução (para velocidade mássica) $\rightarrow (\bar{v}_i - \bar{v}_i)$ (velocidade abs. – vel. Média)

3 – A da solução (para velocidade molar) $\rightarrow (\bar{v}_i - \bar{V}_i)$ (Velocidade abs. – Vel. Média)

“A DIFERENÇA ENTRE A VELOCIDADE ABSOLUTA E A VELOCIDADE MÉDIA (MOLAR OU MÁSSICA) DENOMINA-SE VELOCIDADE DE DIFUSÃO”

Exemplo 2 – sabendo que as velocidades absolutas das espécies químicas presentes na mistura gasosa do exemplo 1 são: $v_{CO_2} = 10$ cm/s, $v_{O_2} = 13$ cm/s, $v_{H_2O,z} = 19$ cm/s e $v_{N_2,z} = 11$ cm/s. Determine:

a) Velocidade média molar da mistura;

b) Velocidade média mássica da mistura;

c) Velocidade de difusão do O_2 na mistura, tendo como referência a velocidade média molar da mistura.

d) Idem item (c), tendo como referência à velocidade média mássica da mistura.

FLUXO

(FLUXO) = (VELOCIDADE) (CONCENTRAÇÃO)

Sendo a unidade de fluxo: $\left[\frac{\text{massa(ou mols)}}{\text{área x tempo}} \right]$

Identificando $\left\{ \begin{array}{l} \text{Solute} = \text{Cardumes de peixes} \\ \text{Meio} = \text{Rio} \\ \text{Movimento} = \text{Peixe} + \text{Rio} \end{array} \right. \rightarrow \text{Contribuição Difusiva e Convectiva}$

Se considerarmos que os diversos cardumes de peixes passem por debaixo de uma ponte, a qual está situada perpendicularmente ao escoamento do rio, fica a seguinte questão: que velocidade é esta associada ao fluxo?? Qualquer que seja a velocidade, ou seja, velocidade do rio, velocidade

de difusão do cardume ou velocidade absoluta do cardume, o fluxo total do cardume “A” referenciado a um eixo estacionário é dado por:

$$\left(\begin{array}{c} \text{Movimento de A} \\ \text{observado na ponte} \end{array} \right) = \left(\begin{array}{c} \text{Movimento de A} \\ \text{decorrente do ato} \\ \text{de nadar no rio} \end{array} \right) + \left(\begin{array}{c} \text{Movimento de A} \\ \text{resultante do} \\ \text{escoamento do rio} \end{array} \right) \quad (\text{Eq 1})$$

Definimos anteriormente a “velocidade de difusão” como sendo a diferença entre a velocidade da espécie química “i” com a velocidade média (molar ou mássica). Assim, no exemplo dos cardumes de peixes em um rio, implica a interação cardume A/rio, portanto num **fenômeno difusivo** o fluxo associado será devido à **contribuição difusiva**, escrita como:

$$J_{A,Z} = C_A (v_{A,Z} - V_Z) \quad (\text{Contribuição difusiva})$$

Sendo: $v_{A,Z}$ = velocidade da espécie A (peixe “i” ou cardume “i”) na direção Z:

V_Z = velocidade do rio (meio) na direção Z.

Suponha agora que, ao invés de nadar, o cardume A deixa-se levar pelo rio. O movimento do cardume será devido à velocidade do meio. O fluxo associado, neste caso, decorre da **contribuição convectiva**:

$$J_{A,Z}^C = C_A V_Z \quad (\text{Contribuição convectiva})$$

Portanto, o fluxo total **Molar** referente à equação 1 é:

$$N_{A,Z} = \underbrace{C_A (v_{A,Z} - V_Z)}_{\text{Contribuição difusiva}} + C_A V_Z \quad \text{Contribuição Convectiva}$$

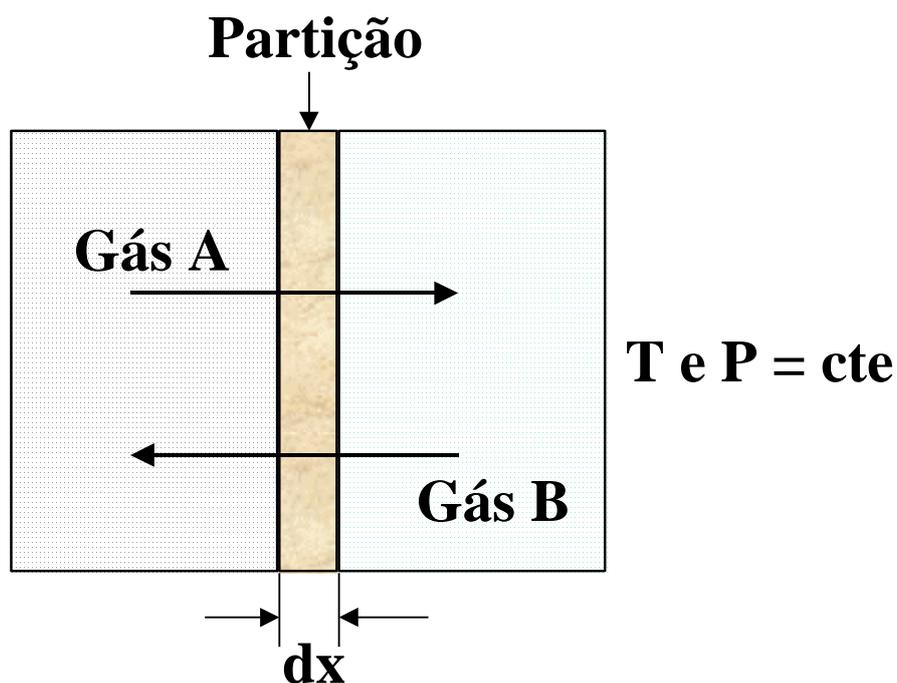
Fluxo total de A ref. a um eixo estacionário

Exemplo 3 – Sabendo que a mistura descrita no exemplo 2 está a 1 atm e 105 °C, determine:

- Fluxo difusivo molar de O_2 na mistura;
- Fluxo difusivo mássico de O_2 na mistura;
- Contribuição do fluxo convectivo molar de O_2 na mistura;
- Contribuição do fluxo convectivo mássico de O_2 na mistura;
- Fluxo mássico total referenciado a um eixo estacionário;
- Fluxo molar total referenciado a um eixo estacionário

3 - LEI DE FICK DA DIFUSÃO

Considere um recipiente que contém dois gases A e B ($C_A \gg C_B$), inicialmente separados entre si por uma partição:



Retira-se a partição, os dois gases difundem um através do outro até que a concentração de ambos seja uniforme em todo o volume.

Este fenômeno é redigido pela **1ª LEI DE FICK**, que pode ser expressa pela seguinte equação:

$$\vec{j} = -\rho D_{AB} \frac{dW_A}{dx} = -\rho D_{AB} \vec{\nabla} W_A$$

O sinal negativo indica o decréscimo da concentração da espécie A com o sentido do fluxo, sendo:

ρ = Concentração mássica total [g/cm³];

\vec{j}_A = Densidade de fluxo de massa de difusão ou fluxo de massa molecular da espécie A em relação à velocidade mássica média molar da mistura, ou fluxo difusivo das espécies química A na direção x [g/cm².s];

$W_A = \frac{\rho_A}{\rho}$. Fração mássica de A

$D_{A,B}$ = Coeficiente de difusão da espécie química A em B ou coeficiente de difusão do soluto A em B [cm²/s].

Em unidades molares, a densidade molar de fluxo será:

$$\vec{J}_A = -CD_{AB} \frac{dX_A}{dx} = -CD_{AB} \vec{\nabla} X_A$$

Sendo:

C = Concentração molar total [mols/cm³];

\vec{J}_A = Densidade de fluxo molar de difusão [mol/cm².s];

$D_{A,B}$ = Coeficiente de difusão da espécie A em relação a espécie B [cm²/s];

$X_A = \frac{C_A}{C}$ Fração molar

FLUXO TOTAL DE ACORDO COM A 1ª LEI DE FICK

(MISTURA BINÁRIA)

FLUXO = VELOCIDADE X CONCENTRAÇÃO

$$\left[\begin{array}{l} \text{FLUXO TOTAL DA ESPÉCIE "A"} \\ \text{REFERENCIÁDO A UM EIXO} \\ \text{ESTACIONÁRIO} \end{array} \right] = \left[\begin{array}{l} \text{FLUXO DEVIDO} \\ \text{À CONTRIBUIÇÃO} \\ \text{DIFUSIVA} \end{array} \right] + \left[\begin{array}{l} \text{FLUXO DEVIDO} \\ \text{À CONTRIBUIÇÃO} \\ \text{CONVECTIVA} \end{array} \right]$$

$$N_{A,z} = \underbrace{C_A (v_{A,z} - V_z)}_{\text{Contribuição difusiva}} + \underbrace{C_A V_z}_{\text{Contribuição Convectiva}}$$

Fluxo total de A ref. a um eixo estacionário

DE ACORDO COM A 1ª LEI DE FICK

$$J_{A,z} = -CD_{AB} \frac{dy_A}{dz}$$

NA CONTRIBUIÇÃO CONVECTIVA, TEMOS:

$$C_A \vec{V} = C_A \left(\begin{array}{c} N_A \quad N_B \\ \frac{C_A V_A + C_B V_B}{C} \end{array} \right)$$

COMO $y_A = C_A/C$ ENTÃO :

$$C_A \vec{V} = y_A (N_A + N_B)$$

PORTANTO:

$$N_{A,z} = J_A + J_A^C = -CD_{A,B} \frac{dy_A}{dz} + y_A (N_{A,z} + N_{B,z})$$

FLUXO TOTAL MOLAR PARA GASES

$$N_{A,z} = -CD_{A,B} \frac{dx_A}{dz} + x_A (N_{A,z} + N_{B,z})$$

FLUXO TOTAL MOLAR PARA LÍQUIDO

$$n_{A,z} = -\rho D_{A,B} \frac{dw_A}{dz} + w_A (n_{A,z} + n_{B,z})$$

FLUXO TOTAL MÁSSICO PARA LÍQUIDO

**FLUXO TOTAL PARA UMA ESPÉCIE QUÍMICA “1” PRESENTE EM UMA MISTURA COM “n”
ESPÉCIES QUÍMICAS**

$$\vec{N}_1 = -CD_{1,M} \vec{\nabla}_{y_1} + y_1 \sum_{J=1}^n \vec{N}_J$$

$$\vec{\nabla}_{y1} = \sum_{j=2}^n \frac{1}{CD_{1j}} (y_i \bar{N}_j - y_j \bar{N}_1)$$

Isolando o coeficiente de difusão “D”. A equação abaixo é conhecida como a equação de **Stefan-Manwell**, ela é útil para determinação do coeficiente de difusão na situação onde o meio não é estagnado.

$$D_{1,M} = \frac{\bar{N}_1 \sum_{j=2}^n y_j - y_1 \sum_{j=2}^n \bar{N}_j}{\sum_{j=2}^n \frac{1}{D_{1j}} (y_i \bar{N}_j - y_j \bar{N}_1)}$$

Se o meio for estagnado $\bar{N}_j = 0$ (para todas as espécies j), temos:

$$D_{1,M} = \frac{\bar{N}_1 \sum_{j=2}^n y_j}{\sum_{j=2}^n \frac{y_j \bar{N}_1}{D_{1j}}}$$

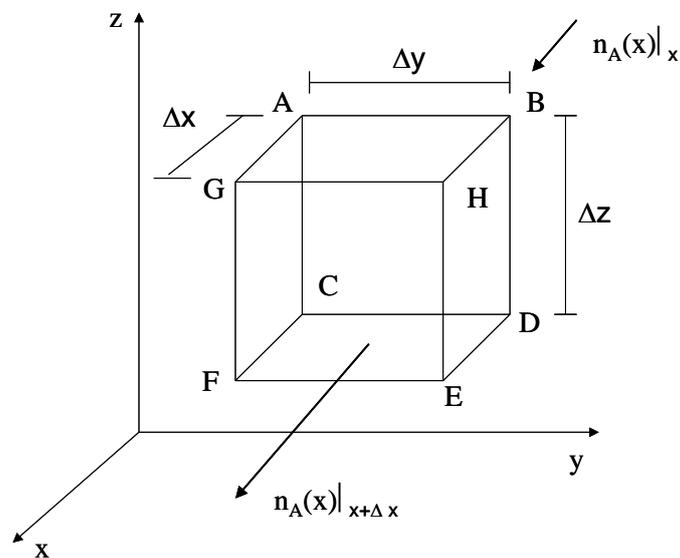
Como o \bar{N}_1 não entra no somatório, a equação fica:

$$D_{1,M} = \frac{\sum_{j=2}^n y_j}{\sum_{j=2}^n \frac{y_j}{D_{1j}}} = \frac{(1 - y_1)}{\frac{y_2}{D_{1,2}} + \frac{y_3}{D_{1,3}} + \frac{y_4}{D_{1,4}} + \dots + \frac{y_n}{D_{1,n}}}$$

4 – EQUAÇÕES DA CONTINUIDADE EM TRANSFERÊNCIA DE MASSA

As equações da continuidade permitem analisar pontualmente o fenômeno de transferência de massa por intermédio do conhecimento da distribuição de concentração de um determinado soluto no tempo e no espaço, sujeito ou não as transformações.

A equação da continuidade mássica de um soluto A, nasce do balanço de taxa de matéria, a qual flui através das fronteiras de um elemento de volume eleito no meio contínuo e daquela taxa que varia no interior do elemento de volume.



Fluxo mássico global de A através de um volume de controle

Sabendo que o **fluxo mássico absoluto** de A é dado pela equação:

$$\vec{n}_A = \rho_A \vec{V}_A \left(\frac{\text{massa}}{\text{área} \cdot \text{tempo}} \right)$$

1 – Entrada de A através da face ABCD:

$$n_A(x)|_x \Delta y \Delta z \left(\frac{\text{massa}}{\text{tempo}} \right) \text{Entrada}$$

2 – Saída de A através da face EFGH.

$$n_A(\mathbf{x})|_{x+\Delta x} \Delta y \Delta z \left(\frac{\text{massa}}{\text{tempo}} \right) \text{ Saída}$$

3 – A taxa de produção de A por **reação química** no interior do elemento de volume é:

$$r_A''' \Delta x \Delta y \Delta z \left(\frac{\text{massa}}{\text{tempo}} \right) \text{ Taxa de produção}$$

Sendo r_A''' é a taxa de produção de massa de A por unidade de tempo e de volume devido à reação química no interior do elemento de volume. O termo (''') indica que a reação química ocorre em todos os pontos no interior do volume de controle.

4 – Taxa de acúmulo ou variação de massa de A no interior do elemento de volume por unidade de tempo:

$$\frac{\partial \rho_A}{\partial t} \Delta x \Delta y \Delta z \left(\frac{\text{massa}}{\text{tempo}} \right) \text{ Acúmulo}$$

Utilizando-se a definição de derivada parcial: $f(x+\Delta x) \cong f(x) + \frac{\partial f(x)}{\partial x} dx$

Aplicada ao fluxo mássico absoluto de A este fica:

$$\underbrace{n_A(\mathbf{x})|_{x+\Delta x}}_{\text{Sai}} = n_A(\mathbf{x})|_x + \frac{\partial}{\partial x} [n_A(\mathbf{x})|_x] dx$$

Realizando um balanço de material análogo nas direções y e z e substituindo os resultados na equação de balanço de massa, temos:

$$\begin{aligned}
 & \underbrace{n_A(x)|_x \Delta y \Delta z}_{\text{Entrada (x)}} - \underbrace{\left\{ n_A(x)|_x + \frac{\partial}{\partial x} [n_A(x)|_x \Delta x] \right\} \Delta y \Delta z}_{\text{Saída (x)}} + \\
 & \underbrace{n_A(y)|_y \Delta x \Delta z}_{\text{Entrada (y)}} - \underbrace{\left\{ n_A(y)|_y + \frac{\partial}{\partial y} [n_A(y)|_y \Delta y] \right\} \Delta x \Delta z}_{\text{Saída (y)}} + \\
 & \underbrace{n_A(z)|_z \Delta x \Delta y}_{\text{Entrada (z)}} - \underbrace{\left\{ n_A(z)|_z + \frac{\partial}{\partial z} [n_A(z)|_z \Delta z] \right\} \Delta x \Delta y}_{\text{Saída (z)}} + \\
 & \underbrace{r_A''' \Delta x \Delta y \Delta z}_{\text{Produção}} = \underbrace{\frac{\partial \rho_A}{\partial t} \Delta x \Delta y \Delta z}_{\text{Acumula}}
 \end{aligned}$$

Simplificando os termos comuns, temos:

$$\underbrace{\frac{\partial \rho_A}{\partial t}}_{\text{Acumula}} = \underbrace{-\frac{\partial}{\partial x} [n_A(x)|_x] - \frac{\partial}{\partial y} [n_A(y)|_y] - \frac{\partial}{\partial z} [n_A(z)|_z \Delta z]}_{\text{Fluxo nas três direções}} + \underbrace{r_A'''}_{\text{Produção (gera)}}$$

Considerando que $n_A(i)|_i = n_{A,i}$ ($i = x; y; z$)

$$\underbrace{\frac{\partial \rho_A}{\partial t}}_{\text{Acumula}} = \underbrace{-\left[\frac{\partial n_{A,x}}{\partial x} + \frac{\partial n_{A,y}}{\partial y} + \frac{\partial n_{A,z}}{\partial z} \right]}_{\text{Fluxo de A na direção x, y e z}} + \underbrace{r_A'''}_{\text{Gera}}$$

Sendo:

$$\left[\frac{\partial n_{A.x}}{\partial x} + \frac{\partial n_{A.y}}{\partial y} + \frac{\partial n_{A.z}}{\partial z} \right] = \vec{\nabla} \cdot \vec{n}_A \equiv \text{Operador Divergente}$$

Portanto:

$$\frac{\partial \rho_A}{\partial t} = - \vec{\nabla} \cdot \vec{n}_A + r_A'''$$

ou

$$\frac{\partial \rho_A}{\partial t} + \vec{\nabla} \cdot \vec{n}_A = r_A'''$$

Equação da continuidade mássica do soluto A em coordenadas retangulares

Essa equação representa a variação de concentração mássica ρ_A , fruto do movimento de A e de sua produção ao consumo.

Para uma espécie B, a equação da continuidade mássica é análoga à espécie A:

$$\frac{\partial \rho_B}{\partial t} + \vec{\nabla} \cdot \vec{n}_B = r_B'''$$

Para uma mistura binária (A + B), temos:

$$\frac{\partial \rho_A}{\partial t} + \frac{\partial \rho_B}{\partial t} + \vec{\nabla} \cdot \vec{n}_A + \vec{\nabla} \cdot \vec{n}_B = r_A''' + r_B'''$$

Pela lei da conservação da massa, temos: $r_A''' + r_B''' = 0$, para cada massa de A produzida, desaparece o mesmo de B.

$$\frac{\partial}{\partial t} [\rho_A + \rho_B] + \vec{\nabla} \cdot [\vec{n}_A + \vec{n}_B] = 0$$

$$\vec{n} = \vec{n}_A + \vec{n}_B \text{ e}$$

$$\vec{\rho} = \rho_A + \rho_B$$

$$\boxed{\frac{\partial \rho}{\partial t} + \vec{\nabla} \cdot \vec{n} = 0}$$

Equação da continuidade mássica para uma mistura binária

Pelo fato de $\vec{n} = \rho \vec{v}$ e visto que ρ ser escalar, temos:

$$\frac{\partial \rho}{\partial t} + \vec{\nabla} \cdot [\rho \vec{v}] = 0$$

Da análise vetorial, temos:

$$\vec{\nabla} \cdot [\rho \vec{v}] = \vec{v} \cdot \vec{\nabla} \rho + \rho [\vec{\nabla} \cdot \vec{v}]$$

Substituindo na equação anterior, temos:

$$\underbrace{\frac{\partial \rho}{\partial t} + \vec{v} \cdot \vec{\nabla} \rho}_{\frac{D\rho}{Dt} \equiv \text{derivada substantiva}} + \rho [\vec{\nabla} \cdot \vec{v}] = 0$$

$$\frac{D\rho}{Dt} + \rho \vec{\nabla} \cdot \vec{v} = 0$$

No caso da concentração mássica ρ ser constante, temos:

$$\vec{\nabla} \cdot \vec{v} = 0$$

EQUAÇÃO DA CONTINUIDADE MOLAR DE UM SOLUTO A

Para obter, a equação da continuidade molar para a espécie A, é extremamente simples, basta dividir a Eq. Da continuidade mássica pela massa molecular M_A .

Definindo: $R_A''' = r_A''' / M_A$, temos:

$$\frac{\partial C_A}{\partial t} + \vec{\nabla} \cdot \vec{N}_A = R_A'''$$

Equação da continuidade molar para a espécie A.

$$\frac{\partial C_B}{\partial t} + \vec{\nabla} \cdot \vec{N}_B = R_B'''$$

Equação da continuidade molar para a espécie A.

Para uma mistura binária, temos:

$$\frac{\partial}{\partial t} (C_A + C_B) + \frac{\partial}{\partial t} (\vec{N}_A + \vec{N}_B) = R_A''' + R_B'''$$

ou

$$\frac{\partial C}{\partial t} + \vec{\nabla} \cdot C\vec{v} = R_A''' + R_B'''$$

Geralmente o número de moles não se conserva, salvo quando para cada mol produzido de A, desapareça o mesmo de B (ou vice-versa).

Abrindo o divergente no termo convectivo, temos:

$$\frac{\partial C}{\partial t} + \vec{v}\vec{\nabla}C + C[\vec{\nabla}\cdot\vec{v}] = R_A''' + R_B'''$$

Neste caso a derivada substantiva será:

$$\frac{DC}{Dt} = \frac{\partial C}{\partial t} + \vec{v}\vec{\nabla}C$$

Portanto, a equação da continuidade molar para uma mistura binária será:

$$\frac{DC}{Dt} + C[\vec{\nabla}\cdot\vec{v}] = R_A''' + R_B'''$$

Equação da continuidade molar para uma mistura binária

EQUAÇÕES DA CONTINUIDADE DO SOLUTO “A” EM TERMOS DA LEI ORDINÁRIA DA DIFUSÃO

Quando se escreve o fluxo difusivo do soluto em termos da sua velocidade de difusão, aflora mais uma velocidade relativa do que um fenômeno molecular e interativo soluto/meio. Esse fenômeno, por sua vez, aparece quando tal fluxo é posto em termos a lei ordinária da difusão ou **primeira lei de Fick**, que se caracteriza por apresentar o coeficiente de difusão: grandeza que melhor representa a interação soluto/meio, pois está intimamente relacionada com o mecanismo que rege a difusão.

Seja a equação da continuidade mássica de um soluto A:

$$\frac{\partial \rho_A}{\partial t} + \vec{\nabla} \cdot \vec{n}_A = r_A'''$$

Seja o fluxo global ou fluxo total da **espécie A** como sendo:

$$\vec{n}_A = \vec{j}_A + \vec{j}_A^C$$

$$\vec{j}_A = -D_{AB} \vec{\nabla} \rho_A \quad (\text{contribuição difusiva})$$

$$\vec{j}_A^C = \rho_A \vec{v} \quad (\text{contribuição convectiva})$$

Portanto a equação da continuidade fica:

$$\frac{\partial \rho_A}{\partial t} + \vec{\nabla} \cdot \left[\underbrace{-D_{AB} \vec{\nabla} \rho_A}_{\text{Difusivo}} + \underbrace{\rho_A \vec{v}}_{\text{Convectivo}} \right] = r_A''' \quad (\text{mássico})$$

$$\underbrace{\frac{\partial C_A}{\partial t}}_{\text{Acúmulo}} + \vec{\nabla} \cdot \left[\underbrace{-D_{AB} \vec{\nabla} C_A}_{\text{Difusiva}} + \underbrace{C_A \vec{v}}_{\text{Convectiva}} \right] = \underbrace{R_A'''}_{\text{Geração}} \quad (\text{molar})$$

4.1 – CONDIÇÕES DE CONTORNO

O conhecimento das distribuições espacial e temporal de concentração de uma determinada espécie advém da solução de uma equação da continuidade apropriada. Torna-se, portanto, necessária à apresentação de condições que viabilizem aquela solução. Inspeccionando, por exemplo, as duas equações da continuidade anteriores (mássica e molar), verifica-se que a concentração de A modifica-se no tempo e no espaço bem como devido ao seu consumo ou geração. As condições que possibilitarão a solução dessa equação serão realizadas nas variáveis espaciais e na temporal.

1- Condição inicial: implica o conhecimento da propriedade concentração ou fração (mássica ou molar) do soluto no início do processo de transferência de massa.

[$t = 0$; $C_A = C_{A0}$; $\rho_A = \rho_{A0}$; $X_A = X_{A0}$; $W_A = W_{A0}$], em um determinado espaço.

2 – Condições de contorno: refere-se ao valor ou informação da concentração ou fração (mássica ou molar) do soluto em posições específicas no volume de controle ou nas fronteiras desse volume. Basicamente, tais condições de fronteiras ao:

Depois de identificar a região onde ocorre a transferência de massa, temos numa determinada fronteira “S” as seguintes condições de contorno de primeira espécie ou de Dirichlet:

- a) Concentração mássica, $\rho_A = \rho_{A,S}$
- b) Concentração molar, $C_A = C_{A,S}$
- c) Fração mássica, $W_A = W_{A,S}$
- d) Fração molar: $X_A = X_{A,S}$, para líquidos ou sólidos
- e) Fração molar: $y_A = y_{A,S}$, para gases

A fração molar de A para fase gasosa ideal está relacionada com a sua pressão parcial segundo a lei de Dalton:

$$P_{A,S} = y_{A,S}P$$

No caso dessa fase ser líquida, a condição numa dada fronteira, para uma solução ideal, advém da lei de Raoult:

$$P_{A,S} = X_{A,S}P^{\text{vap}}$$

Sendo a pressão de vapor obtida pela equação de Antoine:

$$\ln P_A^{\text{vap}} = E - \frac{F}{(T + G)}$$

A tabela a seguir mostra alguns valores para as constantes E, F e G para algumas espécies químicas. Na equação de Antoine utiliza-se a temperatura em Kelvin. O resultado oriundo da pressão de vapor é expresso em mmHg.

Tabela das Constantes da equação de Antoine

Espécies	E	F	G
Água	18,3036	3618,44	-46,13
Benzeno	15,9008	2788,51	-64,38
Tolueno	16,0137	3096,52	-53,67
Metanol	18,5875	3626,55	-34,29
Etanol	19,9119	3803,98	-41,68

Na hipótese de equilíbrio termodinâmico na fronteira “S” ou interface entre as fases líquida e gasosa, considerando-as ideais, são igualadas as equações de Raoult e de Dalton, resultando na equação Raoult-Dalton:

$$X_{A,S}P^{\text{vap}} = y_{A,S}P$$

Supondo a fase líquida constituída somente da espécie química A ($X_{A,S} = 1$), a equação anterior fica como:

$$y_{A,S} = \frac{P_{A,S}^{\text{vap}}}{P}$$

No caso de solução diluída ($X_{A,S} = 0$), a lei de Raoult é retornada na forma na fronteira da lei de Henry de acordo com:

$$P_{A,S} = X_{A,S} H$$

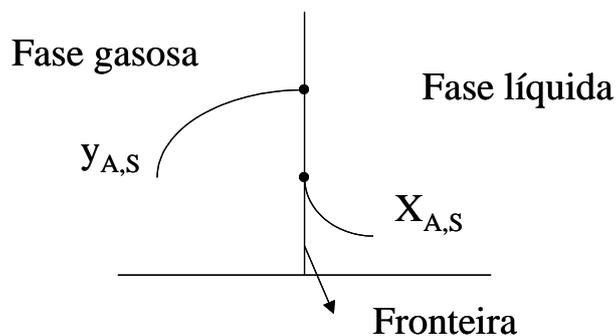
As constantes de Henry para alguns gases dissolvidos em água estão presentes na Tabela a seguir:

Tabela dos Valores de H para gases em água: ($H \times 10^{-4}$), (pressão em atm)

T (° C)	H ₂	N ₂	O ₂	CO	CO ₂
0	5,79	5,29	2,55	3,52	0,0728
10	6,36	6,68	3,27	4,42	0,104
20	6,83	8,04	4,01	5,36	0,142
30	7,29	9,24	4,75	6,20	0,186

Na condição de equilíbrio termodinâmico líquido-vapor na fronteira ou interface "S" e admitindo fases ideais, igualam-se correspondentes a lei de Dalton coma lei de Henry, resultando:

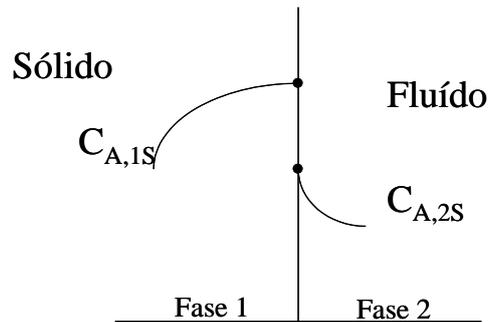
$$y_{A,S} = mX_{A,S} \quad \text{ou} \quad P_{A,S} = m \cdot C_{A,S}$$



Equilíbrio líquido-vapor

Sendo $m = H/P$ e $m^* = H/C$. As relações de equilíbrio líquido-vapor são utilizadas, por exemplo, nos fenômenos de absorção e dessorção. Nesses fenômenos o soluto A está contido nas fases gasosas, e líquidas. Na ventura de ele estar distribuído e *diluído* nas fases sólido-fluído, a relação de equilíbrio será reescrita analogamente à lei de Henry segundo:

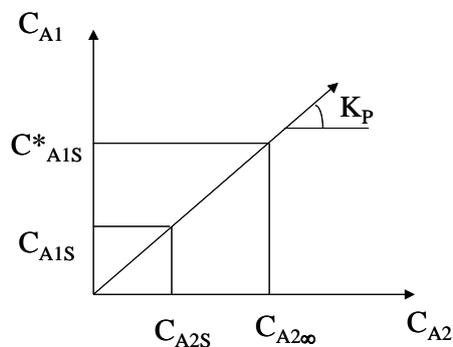
$$C_{A,1S} = K_P C_{A,2S}$$



Equilíbrio sólido-fluído

Sendo o K_P o coeficiente de distribuição (ou partição). O índice 1 indica fase sólida e o 2, fase fluída. Esse coeficiente surge em função da distribuição desigual do soluto na fronteira que separa as fases 1 e 2. Essa relação é útil nas operações que envolvem as fases sólido/fluído quando se deseja especificar uma relação de equilíbrio entre a concentração do soluto presente no interior do sólido e aquela no seio da fase fluída ou seja:

$$C^*_{A,1S} = K_P C_{A,2\infty}$$



A concentração de referência

REAÇÃO QUÍMICA CONHECIDA

Aqui se distinguem dois tipos de reações químicas:

1 – Reação homogênea: a reação química ocorre em toda a solução, ou seja, em todos os pontos do elemento de volume (representado pela figura do volume de controle), por extensão, em todo o meio onde ocorre o transporte de A. Nesse caso, a descrição da reação química aparece diretamente como termo da equação da continuidade molar ou mássica de A por intermédio de R_A''' ou r_A''' , respectivamente.

2 – Reação heterogênea: a reação química ocorre na superfície de uma partícula, a qual é considerada como uma fronteira à região onde há transporte do soluto. Nesse caso, o termo reacional aparecerá como condição de contorno e não na equação diferencial que rege o fenômeno de transferência de massa. Contudo, na situação em que houve difusão intraparticular (difusão de uma espécie química dentro dos poros de um sólido) acompanhada de reação química nos sítios ativos de um dado catalisador, o termo reacional aparecerá na equação da continuidade como nas reações homogêneas e o sistema será dito pseudo-homogêneo.

A taxa de produção (ou consumo) de uma determinada espécie química, presente na solução, está associada à reação que pode ocorrer durante o transporte do soluto. No nosso caso, iremos admitir que as reações são descritas por funções simples (irreversível, ordem zero, primeira ordem ou pseudoprimeira ordem). Se a espécie A vir a ser gerada por uma reação de primeira ordem e estiver orientada no sentido do fluxo de matéria, o seu fluxo de produção será:

$$R_A'' = \vec{N}_{A,z} /_{z=s} = k_s C_A$$

Sendo o subscrito ($'''$) indica que a reação ocorre no meio difusivo ou seja dentro do elemento de volume. O subscrito ($''$) indica que a reação ocorre na superfície “S” de uma partícula ou catalisador.

CONSIDERAÇÕES FINAIS

Qualquer que seja a situação lembre-se de que existem basicamente duas equações: a da continuidade (molar e mássica) de A e a do seu fluxo global (molar e mássica), que em grandezas molares são:

$$\frac{\partial C_A}{\partial t} + \vec{\nabla} \cdot \vec{N}_A = R_A''' \quad (\text{molar})$$

$$\frac{\partial \rho_A}{\partial t} + \vec{\nabla} \cdot \vec{n}_A = r_A''' \quad (\text{Mássica})$$

$$\vec{N}_A = -CD_{A,B} \vec{\nabla} y_A + y_A (\vec{N}_A + \vec{N}_B) \quad (\text{fase gasosa})$$

$$\vec{N}_A = -CD_{A,B} \vec{\nabla} x_A + x_A (\vec{N}_A + \vec{N}_B) \quad (\text{fase líquida})$$

$$\vec{n}_A = -\rho D_{A,B} \vec{\nabla} W_A + w_A (\vec{n}_A + \vec{n}_B) \quad (\text{Mássica})$$

Não há como fugir delas!!!!!!

Refleta sobre as seguintes sugestões para quando você estiver diante de um problema de transferência de massa:

1 – Ler com atenção o que está sendo pedido;

2 – O regime de transporte é permanente $\left(\frac{\partial C_A}{\partial t} = 0 \text{ ou } \frac{\partial \rho_A}{\partial t} = 0 \right)$ ou transiente

$\left(\frac{\partial C_A}{\partial t} \neq 0 \text{ ou } \frac{\partial \rho_A}{\partial t} \neq 0 \right)$? Há acúmulo de matéria??

3 – Identificar o meio onde ocorre o fenômeno de transferência de massa e a sua geometria. (Que tipo de coordenada: cartesiana ou polar?);

4 – O meio é reacional? (O termo de reação aparece na equação da continuidade do soluto ou como condição de contorno?);

5 – O fluxo é multidirecional? (Sistema unidimensional).

6 – Como é esse fluxo? (Que tipo de coordenada?);

- 7 – O termo difusivo presente no fluxo é importante? O termo convectivo é importante?;
- 8 – Existe alguma informação sobre a relação entre o fluxo de A e B? (para mistura binária);
- 9 – O fluxo líquido de B é nulo? Por que?
- 10 – Estabelecer as condições de contorno e inicial adequada;
- 11 – Divirta-se!!!!

EXERCÍCIOS

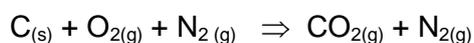
1) Um certo gás “A” difunde por uma película estagnada de ar (gás “B”), de 0,5 cm de profundidade num tubo capilar que contém H_2SO_4 . A concentração do gás “A” na borda do tubo é 0,25 % em moles e na superfície do ácido é nula. Considerando regime permanente e temperatura e pressão constante, determine o perfil de fração molar do soluto “A” desde a boca do tubo até a superfície do ácido.

2) Uma gota de água sob a forma de esfera é suspensa em um ambiente que contém ar seco e estagnado a 25 °C e 1 atm. Nessa temperatura e pressão, a pressão de vapor da água é 22 mmHg. Considerando que o raio da gota seja 0,5 cm e que o ambiente tende ao infinito, descreva a distribuição da fração molar do vapor d’água no ambiente, assim como as condições de contorno.

3) A queima da grafite (carbono puro) no ar pode ser descrita por meio das seguintes etapas:

1 – O oxigênio difunde através de uma película de ar que envolve a partícula de grafite até atingir a superfície do sólido.

1 – Há o contato do O_2 com a superfície da grafite, proporcionando a seguinte reação:



Que é descrita pela reação química irreversível de primeira ordem:

$$R''_{\text{O}_2} = -K_s C_{y_{\text{O}_2}}$$

3 – Difusão do CO_2 , como produto da reação, da superfície da grafite para a película de ar.

Admitindo que a partícula de grafite tenha a forma esférica, deseja-se obter a equação da continuidade molar que descreve a distribuição da fração molar do O_2 no ar, assim como as condições de contorno.

DIFUSÃO EM REGIME PERMANENTE SEM REAÇÃO QUÍMICA

$$\frac{\partial C_A}{\partial t} + \vec{\nabla} \cdot \vec{N}_A = R_A''' \quad \rightarrow \quad \vec{\nabla} \cdot \vec{N}_A = 0 \quad (\text{molar})$$

$$\frac{\partial \rho_A}{\partial t} + \vec{\nabla} \cdot \vec{n}_A = r_A''' \quad \rightarrow \quad \vec{\nabla} \cdot \vec{n}_A = 0 \quad (\text{Mássica})$$

$$\vec{N}_A = -CD_{A,B} \vec{\nabla} y_A + y_A (\vec{N}_A + \vec{N}_B) \quad (\text{fase gasosa})$$

$$\vec{N}_A = -CD_{A,B} \vec{\nabla} x_A + x_A (\vec{N}_A + \vec{N}_B) \quad (\text{fase líquida})$$

$$\vec{n}_A = -\rho D_{A,B} \vec{\nabla} w_A + w_A (\vec{n}_A + \vec{n}_B) \quad (\text{Mássica})$$

Difusão unidimensional em regime permanente

Mássico

Coordenada retangular: $\frac{d}{dz} n_{A,z} = 0$

Coordenada cilíndrica: $\frac{d}{dr} (r n_{A,r}) = 0$

Coordenada esférica: $\frac{d}{dr} (r^2 n_{A,r}) = 0$

Molar

Coordenada retangular: $\frac{d}{dz} N_{A,z} = 0$

Coordenada cilíndrica: $\frac{d}{dr} (r N_{A,r}) = 0$

Coordenada esférica: $\frac{d}{dr} (r^2 N_{A,r}) = 0$

FLUXO DE MATÉRIA DE A

Fluxo global de A:
$$N_{A,z} = -\frac{CD_{A,B}}{(1-y_A)} \frac{dy_A}{dz}$$

Como o fluxo é constante em qualquer lugar na região de transporte, inclusive na fronteira ou interface considerada.

$$y_{A1} + y_{A2} = 0 \quad y_A + y_B = 1$$

$$N_{A,z} = \left(\frac{CD_{A,B}}{y_B} \right) \frac{dy_B}{dz}$$

Separando as variáveis e integrando:

$$N_{A,z} = \left(\frac{CD_{A,B}}{z_2 - z_1} \right) \ln \left(\frac{y_{B2}}{y_{B1}} \right)$$

Substituindo a média logarítmica, temos:

$$N_{A,z} = \left(\frac{CD_{A,B}}{z_2 - z_1} \right) \left(\frac{y_{B2} - y_{B1}}{y_{B,médio}} \right)$$

Em termos da fração de A:

$$N_{A,z} = \left(\frac{CD_{A,B}}{z_2 - z_1} \right) \left(\frac{y_{A1} - y_{A2}}{y_{B,médio}} \right)$$

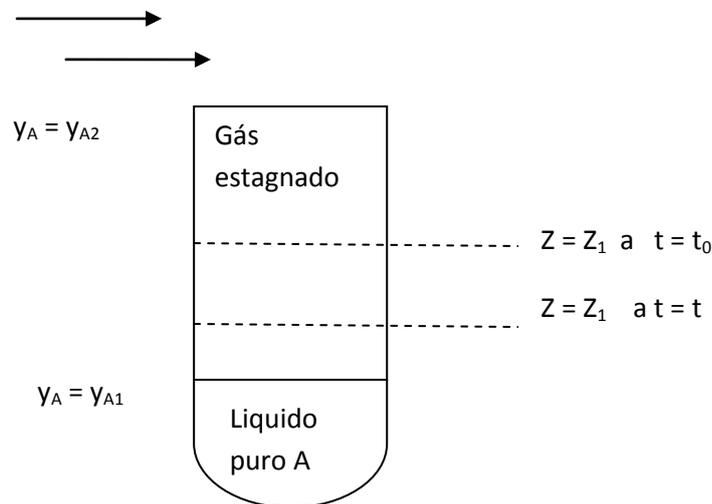
Se o soluto for um gás ideal, temos:

$$C = \frac{P}{RT} \quad y_A = \frac{P_A}{P}$$

$$N_{A,z} = \left(\frac{D_{A,B}P}{RT(z_2 - z_1)} \right) \left(\frac{P_{A1} - P_{A2}}{P_{B,médio}} \right)$$

DIFUSÃO PSEUDO-ESTACIONÁRIA NUM FILME GASOSO ESTAGNADO

A figura abaixo ilustra um capilar semipreenchido por líquido puro volátil A. Supondo que sobre esse líquido exista um filme gasoso estagnado, deseja-se avaliar o coeficiente de fusão do vapor de A nesta película. Após intervalo de tempo considerável, nota-se a variação do nível do líquido, a partir do topo de capilar.



Para $t = t_0$ (tempo inicial de observação) o nível está em $Z_1 = Z_1(t_0)$

Para $t = t$ (tempo final de observação) o nível está em $Z_1 = Z_1(t)$

$$N_{A,z} = \left(\frac{CD_{A,B}}{Z} \right) \left(\frac{y_{A1} - y_{A2}}{y_{B,médio}} \right)$$

$$N_{A,z} = \left(\frac{\rho_{A_L}}{M_A} \right) \left(\frac{dz}{dt} \right)$$

Sendo ρ_{AL} e M_A , a massa específica e A e a sua massa molecular.

Em condição pseudo-estacionária, igualam-se as duas equações acima.

$$\frac{CD_{A,B}(y_{A1} - y_{A2})}{Z y_{B,médio}} = \left(\frac{\rho_{A_L}}{M_A} \right) \left(\frac{dz}{dt} \right)$$

O sistema estando à temperatura e pressão constante pode-se integrar de $t = 0$ a $t = t$ com $z = z(t_0)$ a $z = z(t)$.

$$D_{A,B} = \left(\frac{\rho_{A_L}}{M_A} \right) \frac{y_{B,m\u00e9dio}}{C(y_{A_1} - y_{A_2})t} \left(\frac{z_t^2 - z_{t_0}^2}{2} \right)$$

Com isso, pode-se determinar facilmente o $D_{A,B}$ a partir da equa\u00e7\u00e3o acima, acompanhando o desn\u00edvel do l\u00edquido ap\u00f3s algum tempo no experimento.

CONTRA DIFUS\u00c3O EQUIMOLAR

Ocorre quando:

$$N_{A,z} = -N_{B,z}$$

Como o regime de transfer\u00eancia \u00e9 permanente e o meio difusivo n\u00e3o \u00e9 reacional, a equa\u00e7\u00e3o da continuidade de A que rege contra difus\u00e3o equimolar.

$$N_{A,z} = -D_{A,B} \frac{dC_A}{dz}$$

Integrando, temos:

$$N_{A,z} = -\frac{D_{A,B}}{z_2 - z_1} (C_{A_2} - C_{A_1})$$

Para um meio gasoso o $C_A = \frac{P_A}{RT}$

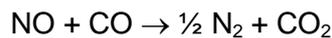
$$N_{A,z} = -\frac{D_{A,B}(P_{A_2} - P_{A_1})}{RT(z_2 - z_1)}$$

Exercícios:

1) Um capilar de 30 cm de altura contém 2 cm de etanol. Calcule o tempo necessário para que o nível do álcool decresça em 0,02 cm, considerando que o capilar esteja preenchido por ar seco e estagnado a 1 atm e 25 °C. Suponha que o vapor de etanol é totalmente arrastado no topo de capilar. Nessas condições, são conhecidos: $\rho_{Al} = 0,787 \text{ g/cm}^3$, $P_A^{Vap} = 160,75 \text{ mmHg}$, $M_A = 46,069 \text{ g/mol}$.

2) Uma panela aberta com 0,2 m de diâmetro e 80 mm de altura (acima da água a 27°C) está exposta ao ar ambiente a 27 °C e 25 % de umidade relativa. Determine a taxa de evaporação, admitindo que ocorra somente difusão mássica. Determine também a taxa de evaporação considerando o movimento global. Dados: $0,26 \times 10^{-4} \text{ m}^2/\text{s}$; $P^{Vap} = 0,03531 \text{ bar}$ e $v_g = 39,13 \text{ m}^3/\text{kg}$ (volume específico).

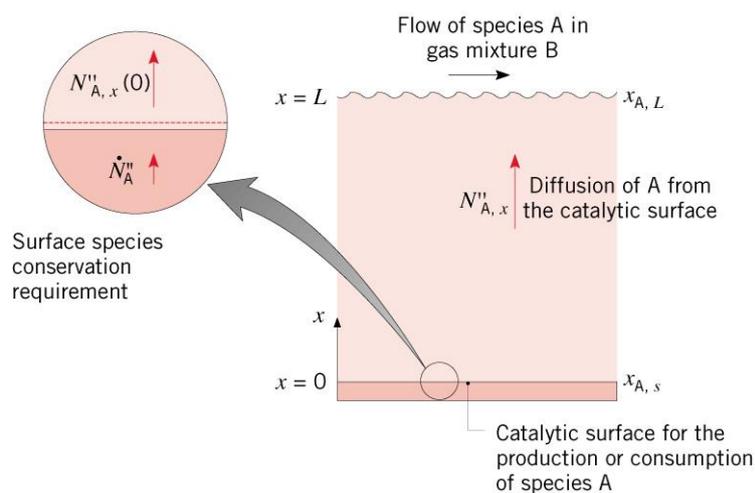
3) Emissões de óxido de nítrico (NO) pela descarga de automóveis podem ser reduzidas com o uso de um conversor catalítico, no qual a seguinte reação ocorre na superfície do catalisador:



A concentração de NO é reduzida pela passagem dos gases de exaustão sobre a superfície do catalisador e a taxa de redução no catalisador é governada por uma reação de primeira ordem com a forma dada pela equação:

$$N_A'' = -K_1'' C_A$$

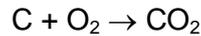
Como uma primeira aproximação, pode-se supor que o NO atinge a superfície por difusão unidimensional através de um fino filme de gás com espessura L , que se encontra adjacente à superfície. Ver figura.



Considere uma situação na qual o gás de exaustão está a 500 °C e 1,2 bar, e a fração molar do NO é de $x_{A,L} = 0,15$. Para $D_{A,B} = 10^{-4} \text{ m}^2/\text{s}$, $K_1'' = 0,05 \text{ m/s}$ e espessura do filme $L = 1 \text{ mm}$, qual é a fração

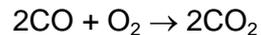
molar do NO na superfície do catalisador e qual a taxa de remoção do NO para uma superfície com área $A = 200 \text{ cm}^2$.

4) Carvão Pulverizado, com partículas que podem ser aproximadas por esferas com raio $r_0 = 1 \text{ mm}$, é queimado em uma atmosfera de oxigênio puro a 1450 K e 1 atm . Oxigênio é transferido para a superfície das partículas por difusão, onde é consumido pela reação química:



A taxa de reação é de primeira ordem e tem a forma $N_A'' = -K_1'' C_A (A = \text{O}_2)$, onde $K_1'' = 0,01 \text{ m/s}$. Desprezando as variações em r_0 , determine a taxa de consumo molar de O_2 , em kmol/s , em condições de regime estacionário. A 1450 K , o coeficiente de difusão binária do O_2 e do CO_2 é de $1,71 \times 10^{-4} \text{ m}^2/\text{s}$.

5) UM reator catalítico de platina em um carro é usado para converter monóxido de carbono em dióxido de carbono em uma reação de oxidação com a a forma:



A transferência de espécie entre a superfície catalítica e os gases de exaustão ocorre por difusão em um filme de espessura $L = 10 \text{ mm}$. Considere um gás de exaustão que tem pressão $1,2 \text{ bar}$, uma temperatura de $500 \text{ }^\circ\text{C}$ e uma fração molar de CO de $0,0012$. Sendo constante a taxa de reação do catalisador de $K_1'' = 0,005 \text{ m/s}$ e o coeficiente de difusão do CO na mistura de $10^{-4} \text{ m}^2/\text{s}$, determine: Qual a concentração molar do CO na superfície do catalisador? Qual é a taxa de remoção de CO por unidade de área do catalisador?

5 – DIFUSÃO DE GASES

A lei de Fick, como foi discutida anteriormente, associa o coeficiente de difusão ao inverso da resistência a ser vencida pelo soluto e que é governada pela interação **soluto/meio**. Portanto, **o coeficiente de difusão ($D_{A,B}$) é definido como a mobilidade do soluto no meio governada pela interação soluto/meio.**

A obtenção do coeficiente de difusão para gases é definida via teoria das colisões, sendo função da temperatura, pressão. A mobilidade do soluto é influenciada por T e P do sistema e é dificultada pelo tamanho das moléculas.

“É mais fácil atravessar uma floresta que contenha cem árvores idênticas, cada qual com diâmetro igual a 10 cm, do que atravessar essa mesma floresta e com o mesmo número de árvore se cada uma tivesse 100 cm de diâmetro”

Análise semelhante é feita quanto a ação da pressão:

“Quanto mais apertadas estiverem as árvores, maior será a dificuldade em atravessar a floresta”

Portanto, o coeficiente de difusão pode ser entendido como sendo a mobilidade de um soluto no meio durante um processo de transferência de massa de uma região de maior concentração para uma região de menor concentração de massa, conforme a definição da primeira lei de Fick da difusão.

5.1 – CORRELAÇÃO PARA ESTIMATIVA DO COEFICIENTE DE DIFUSÃO PARA GASES APOLARES

A) Equação de Chapman-Enskog

$$D_{AB} = \frac{bx10^{-3} T^{\frac{3}{2}}}{P\sigma_{AB}^2 \Omega_D} \left(\frac{1}{M_A} + \frac{1}{M_B} \right)^{\frac{1}{2}}$$

Sendo o termo b igual a 1,858.

O resultado da substituição dessa constante na equação anterior é a clássica expressão de Chapman-Enskog.

$$D_{AB} = 1,858 \times 10^{-3} \frac{T^{\frac{3}{2}}}{P \sigma_{AB}^2 \Omega_D} \left(\frac{1}{M_A} + \frac{1}{M_B} \right)^{\frac{1}{2}}$$

D_{AB} = coeficiente de difusão da espécie A na espécie B em cm^2/s .

M_A e M_B = massas moleculares das substâncias gasosas A e B.

P = pressão total em atm.

σ_i = diâmetro de colisão (Å) ($i = A$ ou B).

σ_{AB} = Distância limite (Å).

$$\sigma_{AB} = \frac{\sigma_A + \sigma_B}{2}, \quad \sigma_i = 1,18 \cdot V_b^{\frac{1}{3}}$$

T = Temperatura em Kelvin.

V_b = Volume molar em cm^3/mol (Tab. 1.2 a,b)

$$\Omega_D = \frac{A}{T^{*B}} + \frac{C}{\exp[D.T^*]} + \frac{E}{\exp[F.T^*]} + \frac{G}{\exp[H.T^*]} \quad (\text{integral de colisão})$$

$$T^* = \frac{k.T}{\varepsilon_{AB}} \quad (\text{temperatura reduzida}), \quad k = \text{cont. de Boltzmann}$$

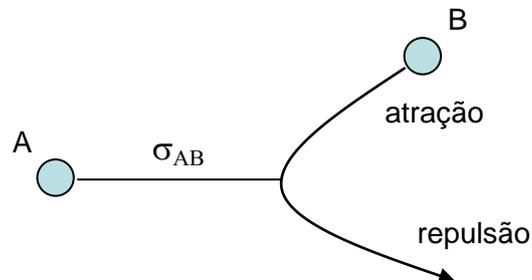
$$\frac{\varepsilon_{AB}}{k} = \sqrt{\frac{\varepsilon_A}{k} \cdot \frac{\varepsilon_B}{k}} \quad (\text{energia máxima de atração entre duas moléculas})$$

$$\frac{\varepsilon_i}{k} = 1,15 \cdot T_b \quad (i = A \text{ ou } B), \quad T_b = \text{temperatura normal de ebulição em Kelvin}$$

A = 1,06036	C = 0,1930	E = 1,03587	G = 1,76474
B = 0,15610	D = 0,47635	F = 1,52996	H = 3,89411

Definições:

σ_{AB} = É uma distância limite de colisão entre as moléculas A e B, ou seja, quando uma molécula B em movimento vindo ao encontro de uma molécula A parada, a molécula B chegará a uma distância limite σ_{AB} , na qual é repelida pela primeira, conforme figura abaixo.



Colisão entre duas moléculas considerando a atração e repulsão entre elas.

σ_i (para $i = A$ ou B) = É um diâmetro característico da espécie química "i" e diferente do seu diâmetro molecular ou atômico. É definido como sendo o diâmetro de colisão.

ϵ_{AB} = Este parâmetro representa a energia máxima de atração entre duas moléculas.

Ω_{AB} = Este parâmetro é conhecido como *integral de colisão* e está associado à energia máxima de atração entre as moléculas A e B e é função da temperatura. Este parâmetro expressa a dependência do diâmetro de colisão com temperatura, da qual é inversamente proporcional.

B) EQUAÇÃO DE WILKE E LEE

Wilke e Lee propuseram a seguinte expressão para a constante b.

$$b = 2,17 - \frac{1}{2} \left[\frac{1}{M_A} + \frac{1}{M_B} \right]^{\frac{1}{2}}$$

Que substituindo na equação de Chapman e Enskog fornece uma correlação para a estimativa do coeficiente de difusão em gases para a situação em que pelo menos uma das espécies da mistura apresenta massa molecular superior a 45g/mol.

$$D_{AB} = b = 2,17 - \frac{1}{2} \left[\frac{1}{M_A} + \frac{1}{M_B} \right]^{\frac{1}{2}} \cdot \frac{T^{\frac{3}{2}}}{P \sigma_{AB}^2 \Omega_D} \left(\frac{1}{M_A} + \frac{1}{M_B} \right)^{\frac{1}{2}} \times 10^{-3}$$

As Tabelas 1.2a e 1.2b (CREMASCO, M. A.) apresenta as propriedades de gases e de líquidos inorgânicos e orgânicos.

Exercício 1 - Determine o coeficiente de difusão do H₂ em N₂ a 15 °C e a 1 atm. Compare o valor obtido com o valor experimental, utilizando a equação de Chapman e Enskog e a equação de Wilke e Lee.

5.2 - CORRELAÇÃO PARA A ESTIMATIVA DO COEFICIENTE DE DIFUSÃO PARA GASES POLARES.

Para uma mistura de gases que contenham componentes polares ou pelo menos um dos componentes polar. A equação será a mesma, porém é necessário adicionar o fator polaridade na integral de colisão e energia de colisão. **Brokaw** (1969) sugeriu a seguinte correlação na integral de colisão (Ω_D).

$$\Omega_D = \Omega_D^* + \left(0,196 \cdot \frac{\delta_{AB}^2}{T^*} \right)$$

$$\Omega_D^* = \frac{A}{T^{*B}} + \frac{C}{\exp[D.T^*]} + \frac{E}{\exp[F.T^*]} + \frac{G}{\exp[H.T^*]}$$

$$\delta_{AB} = \sqrt{\delta_A \cdot \delta_B} \quad (\text{termo relativo a polaridade})$$

$$\delta_i = \frac{1,94 \times 10^3 \cdot \mu_{pi}^2}{V_{bi} \cdot T_{bi}} \quad (i = A \text{ ou } B)$$

μ_{pi} = momento dipolar (debyes) - Tabela 1.2

$$\sigma_i = \left[\frac{1,585 \cdot V_{bi}}{(1 + 1,3\delta_i^2)} \right]^{\frac{1}{3}} \quad (\text{diâmetro de colisão de Brokaw})$$

$$\sigma_{AB} = \sqrt{\sigma_A \cdot \sigma_B}$$

$$\frac{\epsilon_i}{k} = 1,18(1 + 1,3\delta_i^2) T_{bi} \quad (\text{energia máxima de atração de Brokaw})$$

$$\frac{\epsilon_{AB}}{k} = \sqrt{\frac{\epsilon_A}{k} \cdot \frac{\epsilon_B}{k}}$$

A proposta de Brokaw é recomendada para a estimativa do coeficiente de difusão tanto para o par: polar/polar quanto para o par polar/apolar. E quando for apolar/ polar, o σ_{AB} que deverá ser utilizado neste caso será:

$$\sigma_{AB} = \frac{\sigma_A + \sigma_B}{2} \quad \text{ou} \quad \sigma_{AB} = \sqrt{\sigma_A \cdot \sigma_B}$$

Exercício 2 – Estime o coeficiente de difusão do NH_3 em metanol a 25 °C e 1 atm.

5.3 – ESTIMATIVA DO D_{AB} A PARTIR DE UM D_{AB} CONHECIDO EM OUTRA TEMPERATURA E PRESSÃO.

$$\frac{D_{AB(T_2, P_2)}}{D_{AB(T_1, P_1)}} = \left(\frac{P_1}{P_2} \right) \left(\frac{T_2}{T_1} \right)^{\frac{3}{2}} \left(\frac{\Omega_{D(T_1)}}{\Omega_{D(T_2)}} \right) \quad \text{ou}$$

$$\frac{D_{AB(T_2, P_2)}}{D_{AB(T_1, P_1)}} = \left(\frac{P_1}{P_2} \right) \left(\frac{T_2}{T_1} \right)^{1,75}$$

5.4 – COEFICIENTE DE DIFUSÃO DE UM SOLUTO EM UMA MISTURA ESTAGNADA DE MULTICOMPONENTES

Estudou-se, até então, a difusão de uma determinada espécie química “A” através de um meio constituído por outra (espécie B) ou pela mesma espécie química, compondo um sistema binário. No entanto, a espécie pode difundir em um meio composto de “n espécies químicas”, caracterizando a difusão de “A” numa mistura gasosa. Neste caso utiliza-se, com boa aproximação, a relação proposta por Wilke (1950) para um meio estagnado.

$$D_{1,M} = \frac{(1 - y_1)}{\sum_{\substack{i=2 \\ i \neq 1}}^n \frac{y_i}{D_{1,i}}}$$

Sendo: $D_{1,M}$ = Coeficiente de difusão do componente 1 na mistura gasosa (cm^2/s)

$D_{1,i}$ = Coeficiente de difusão do componente 1 através do componente i da mistura gasosa (cm^2/s).

Exemplo: Vapor de água em ar seco:

1 = H_2O

2 = N_2 (79%), $y_2 = 0,79$

3 = O_2 (21%), $y_3 = 0,21$

Para o ar seco o $y_1 = 0$ (não tem vapor d' água).

$$D_{1,M} = \frac{1}{\frac{y_2}{D_{1,2}} + \frac{y_3}{D_{1,3}}} \quad \left[\text{cm}^2 / \text{s} \right]$$

6 – DIFUSÃO DE LÍQUIDOS

6.1 – DIFUSÃO DE UM SOLUTO NÃO-ELETROLÍTICO EM SOLUÇÕES LÍQUIDAS DILUÍDAS.

Um soluto não-eletrolítico é aquele que em contato com uma solução líquida, não se decompõe em íons. Por exemplo: dissolução de gases ou a difusão de hidrocarbonetos em soluções líquidas diluídas. Quanto à característica de uma solução diluída, ela se refere à quase ausência de soluto no meio onde acontece a difusão, em que C_A ou $X_A \rightarrow 0$.

Equação de Wilke e Chang (1955)

$$\frac{D_{AB}^0 \cdot \mu_B}{T} = 7,4 \times 10^{-8} \cdot \frac{(\phi \cdot M_B)^{\frac{1}{2}}}{Vb_A^{0,6}}$$

Sendo:

μ = Viscosidade do solvente em cp (centipoise)

T = Temperatura do meio em Kelvin

V_{bA} = Volume molar do soluto (cm^3/mol)

ϕ = Parâmetro de associação do solvente.

$\phi = 2,6$ (água); $\phi = 1,5$ (etanol); $\phi = 1,9$ (metanol) e $\phi = 1,0$ (restante)

M_B = Massa molecular do solvente (g/mol)

$D_{A,B}^0$ = Difusividade do soluto (A) no solvente (B) em cm^2/s .

Exemplo: Estime o coeficiente do CCl_4 em hexano a 25°C utilizando-se a correlação de Wilke e Chang. Compare o resultado obtido com o valor experimental $D_{A,B}^0 = 3,70 \times 10^{-5} \text{ cm}^2/\text{s}$.

6.2 - DIFUSÃO DE UM SOLUTO NÃO-ELETROLÍTICO EM SOLUÇÕES LÍQUIDAS CONCENTRADA.

a) Correlação de Wilke (1949)

$$\mu_{AB} \cdot D_{AB}^* = x_A \cdot \mu_A \cdot D_{BA}^0 + x_B \cdot \mu_B \cdot D_{AB}^0$$

Sendo:

μ_{AB} = Viscosidade da solução eletrolítica (cp)

μ_A = Viscosidade da solução A (cp)

μ_B = Viscosidade da solução B (cp)

x_A e x_B = fração molar das espécies A e B, respectivamente.

$$D_{AB} = \alpha \cdot D_{AB}^* \quad \alpha = 1 - 0,354 \cdot x_A \cdot x_B$$

α = correlação de não-idealidade da solução no fluxo de matéria.

$D_{A,B}^0$ e $D_{B,A}^0$ = coeficiente de difusão binária em líquidos em diluição infinita (Tab 1.6).

b) Correlação de Leffer e Cullinan (1970)

$$\mu_{AB} \cdot D_{AB}^* = \left(\mu_A \cdot D_{BA}^0 \right)^{x_A} \left(\mu_B \cdot D_{AB}^0 \right)^{x_B}$$

$$D_{AB} = \alpha \cdot D_{AB}^* \quad \alpha = 1 - 0,354 \cdot x_A \cdot x_B$$

Exemplo: Utilizando-se os valores dos coeficientes de difusão em diluição infinita presentes na tabela (1,6), estime o D_{AB} para o sistema $\text{CCl}_4/\text{hexano}$ a 25°C , no qual a fração molar do hexano é 0,43. A essa temperatura as viscosidades da solução, do tetracloreto de carbono e do hexano, são respectivamente: 0,515 cp; 0,86 cp e 0,30 cp. Compare o resultado obtido com o valor experimental $2,6 \times 10^{-5} \text{ cm}^2/\text{s}$. Utilize a correlação de Wilke.

6.3 – OBTENÇÃO DO COEFICIENTE DE DIFUSÃO DE ELETRÓLITOS EM SOLUÇÕES LUÍQUIDAS DILUÍDAS

Uma quantidade de sal, ao dissociar-se totalmente, irá gerar quantidades de íons proporcionais ao módulo da sua valência: *princípio da eletroneutralidade*. Desta forma, os íons formados em solução que irão difundir como se fossem “moléculas” independentes.

$$D_A^o = \left[\frac{\left(|z_1| + |z_2| \right) D_1 D_2}{\left(|z_1| D_1 + |z_2| D_2 \right)} \right]$$

Sendo: Z_i = íons formados em solução.

D_i = Coeficientes de difusão iônica em diluição infinita (VER TABELA 1.8)

A Tab. 1.9 apresenta diversos valores experimentais para este coeficiente em água a 25°C .

6.4 – DIFUSÃO DE ELETRÓLITOS EM SOLUÇÕES LÍQUIDAS CONCENTRADAS.

Não há teoria que capaz de descrever o fenômeno na sua totalidade. O que se tem são informações experimentais.

Gordon (1937).

$$D_A = D_A^0 \left(1 + m \frac{\partial \ln \gamma_{\pm}}{\partial m} \right) \left(\frac{1}{\bar{c}_w \bar{V}_w} \right) \left(\frac{\mu_w}{\mu_{AB}} \right)$$

sendo:

m - molalidade (mols por soluto)/(kg de solvente)

$$m = \frac{1000 w_A}{(M_A (1 - w_A))} \text{ sendo } w_A \text{ a fração mássica do soluto (kg soluto/kg solução)}$$

M_A - massa molecular do soluto (sal)

\bar{c}_w - (mol de água/cm³ de solução);

\bar{V}_w - volume parcial molal da água na solução, (cm³ / mol);

μ_w - viscosidade da água, cp.

μ_{AB} - viscosidade da solução eletrolítica, cp.

O termo $\left(1 + m \frac{\partial \ln \gamma_{\pm}}{\partial m} \right)$ normalmente é estimado por método gráfico. Mas pode ser proposta a expressão:

$$\left(1 + m \frac{\partial \ln \gamma_{\pm}}{\partial m} \right) = 1 + \sum_{i=1}^{10} A_i m^i$$

Aconselha-se a utilização do polinômio para $m < 4$. Os constantes de A_i estão na Tabela 1.12.

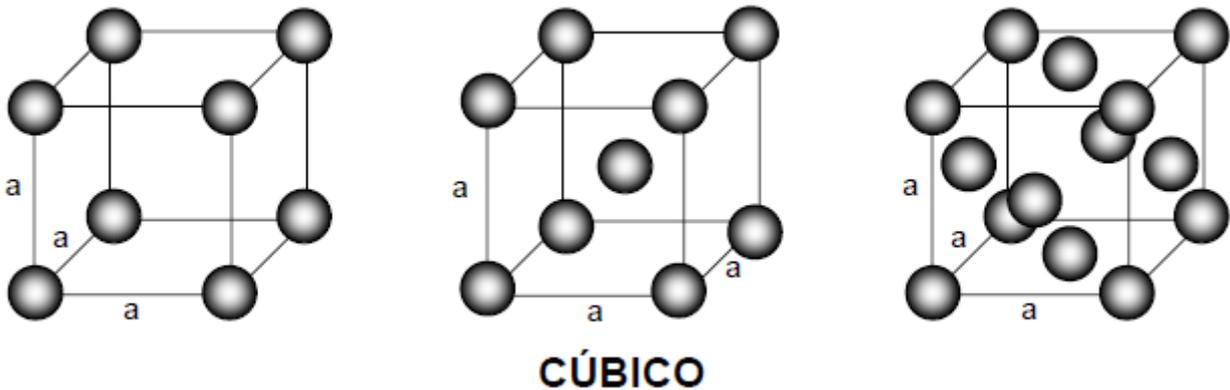
Exemplo:

Estime o coeficiente de difusão do sal de cozinha a 25°C em água. A fração mássica do sal é 0,15. Utilize as equações acima e compare os resultados obtidos com o valor experimental $1,538 \times 10^{-5}$ cm²/s. Dados: $\mu_w = 0,894$ cp; $\mu_{AB} = 1,20$ cp; $M_{NaCl} = 58,442$ g/mol.

6.5 – DIFUSÃO EM SÓLIDOS CRISTALINOS

Considerando o sólido cristalino não poroso. A difusão em sólidos é determinada segundo a teoria do salto energético. Além da interação soluto/sólido cristalino, que há o aspecto molecular do salto energético e tanto a interação quanto o salto estão relacionados com a resistência molecular à difusão do penetrante.

A estrutura cristalina dos sólidos influencia na difusão devido ao arranjo da rede cristalina.



Dessa forma a equação proposta será:

$$D_{AB} = D_0 e^{-\frac{Q}{RT}}$$

Sendo:

Q – Energia de ativação difusional (cal/mol);

R – Constantes dos gases (1,987 cal/mol.K);

T – Temperatura absoluta (K);

D_0 – Coeficiente de difusão sem que houvesse a necessidade do salto energético, ou seja, aquele coeficiente dependente tão somente da interação soluto/átomo da matriz (cm^2/s) (Tab 1.13).

Exemplo

Estime a difusividade do carbono em Fe (bcc) e em Fe (fcc) a 1000 °C. analise os resultados obtidos.