

FENÔMENO DE TRANSPORTE III

Prof. Gerônimo Virginio Tagliaferro

Bibliografia:

- [1] Fundamentos de Transferência de Calor e Massa – Incropera, F. P.; Dewitt, D. P. – Ed. Guanabara Koogan**
- [2] Fenômenos de Transporte - Bennet, C. O.; Myers, J. E. – Ed. McGraw-Hill**
- [3] Fenômenos de Transporte - Pitts, D. R.; Sisson, L. E. – Ed. McGraw-Hill**
- [4] Mass Transfer Operations - Treybal, R. E. – Ed. McGraw-Hill**
- [5] Fundamentos de Transferência de Massa - Cremasco, M. A. – Ed. UNICAMP**
- [6] Fenômenos de Transporte - Bird, R. B.; Stewart, W. E.; Lightfoot, E. N. – Ed. Reverté**
- [7] Fundamentals of Momentum Heat and Mass Transfer - Welty, J. R.; Wilson, R. E.; Wicks, C. E. – Ed. John Wiley & Sons**
- [8] Cinética Química Aplicada e Cálculo de Reatores - Schmal, M. – Ed. Guanabara Dois**

1- INTRODUÇÃO

Que olhar deve ser lançado à ciência da transferência de massa? Antes de qualquer um, é termos a consciência de que ela é inerente à natureza. O nosso convívio com essa ciência, antes mesmo de considerá-la como tal, vem do instante do *big-bang*, em que o que havia, matéria/energia, estava *concentrado* numa singularidade, da qual tudo se diluiu: como açúcar na xícara de chá.

Encontramos transferência de massa na indústria, no laboratório, na cozinha, no corpo humano, enfim em todo lugar em que há diferença de “concentração” de uma determinada espécie para que ocorra o seu transporte.

A transferência de calor é promovida pelos gradientes de temperatura. A transferência de massa num sistema ocorre de maneira análoga. A difusão de massa numa mistura de vários componentes ocorre devido aos gradientes de concentração.

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

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

2-TRANSFERÊNCIA DE MASSA: DIFUSÃO vs. CONVECÇÃO MÁSSICA

De acordo com a segunda lei da termodinâmica ($dS \geq 0$), haverá fluxo de matéria (ou 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 contêm o soluto podem abrigar população de uma ou mais espécies químicas distintas do soluto, as quais são denominadas de *solvente*. O conjunto *soluto/solvente*, por sua vez, é conhecido como mistura (para gases) ou solução (para líquidos). Tanto uma quanto a outra constituem 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”

Observa-se desse enunciado uma nítida relação de *causa* e *efeito*. Para causa: diferença de concentração de soluto existe o efeito da transferência de massa. Ao estabelecer este binômio, floresce o aspecto científico dos fenômenos de transferência de massa que, sistematicamente, é posto da seguinte maneira:

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

Para que uma espécie se movimente de uma região a outra é necessário 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:

$$(movimento\ da\ matéria) \propto (força\ motriz)$$

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

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

A resistência presente na equação 1 está relacionada com:

- * interação soluto/meio**
- * interação soluto/meio + ação externa**

A transferência de massa posta de acordo com a equação 1 pode ocorrer em 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 urgentes seriam:

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

Exemplo:

- **Mar calmo, um surfista e sua prancha. Para deslocar-se de um certo lugar a outro, o surfista faz das mãos remos e assim, ao locomover-se, entra em contato íntimo com o mar.**

Identificando {
Soluto = surfista
Meio = Mar
Movimento = mão
→ Contribuição Difusiva

Aparece uma onda de bom tamanho e carrega o surfista.

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

ou também:

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

Observe nas situações descritas que o contato íntimo está associado à interação (surfista/mar) ou (solute/meio). Neste caso, tem-se a contribuição difusiva. Já na situação em que o surfista se deixa carregar pelo mar, existe a ação do mar em levar a prancha de um lugar para outro, acarretando a contribuição convectiva. Pode haver terceira situação na qual as duas citadas há pouco ocorrem simultaneamente.

Existem diversos mecanismos de transferência de massa. A classificação dada por *R. B. Bird* abrange oito tipos:

- 1- Difusão molecular (ordinária), resultante de um gradiente de concentração.**
- 2- Difusão térmica, resultante de um gradiente de temperatura;**
- 3- Difusão devido à pressão, que ocorre em virtude de um gradiente de pressão;**
- 4- Difusão forçada, que resulta de outras forças externas além das gravitacionais;**
- 5- Transferência de massa por convecção forçada;**
- 6- Transferência de massa por convecção natural;**
- 7- Transferência de massa turbulenta, resultante das correntes de redemoinho existente num fluido;**
- 8- Transferência de massa entre as fases que ocorre em virtude do não equilíbrio através da interface.**

Os quatro primeiros tipos ocorrem com *transferência de massa molecular*, os quatro últimos ocorrem com *transferência de massa por convecção*.

2- CONCENTRAÇÕES, VELOCIDADES E FLUXOS

2.1 Concentrações

Concentração mássica:

$$\rho_i = \frac{m_i}{V} \quad \text{massa da espécie } i \text{ por unidade de volume da solução}$$

Concentração molar:

$$C_i = \frac{n_i}{V} = \frac{m_i}{M_i V} = \frac{\rho_i}{M_i} \quad \text{número de mols da espécie } i \text{ por unidade de volume da solução}$$

Fração mássica:

$$w_i = \frac{\rho_i}{\rho}$$

concentração mássica da espécie i dividida pela concentração mássica total.

onde:
$$\rho = \sum_{i=1}^n \rho_i$$

Fração molar:

$$x_i = \frac{C_i}{C}$$

concentração molar da espécie i dividida pela concentração molar total da solução.

onde:
$$C = \sum_{i=1}^n C_i$$

A notação para gases de fração molar será:
$$y_i = \frac{C_i}{C}$$

Definições básicas para uma mistura binária (A + B):

$$\rho = \rho_A + \rho_B \quad (\text{concentração mássica da solução})$$

$$C = C_A + C_B \quad (\text{concentração molar da mistura})$$

$$\rho_A = C_A M_A \quad (\text{concentração mássica de A ou B})$$

$$\rho_B = C_B M_B$$

$$C_A = \frac{\rho_A}{M_A} \quad (\text{concentração molar de A ou B})$$

$$C_B = \frac{\rho_B}{M_B}$$

$$C = \frac{\rho}{M} \quad (\text{concentração molar da mistura})$$

$$\omega_A = \frac{\rho_A}{\rho}$$

(fração mássica de A ou B)

$$\omega_B = \frac{\rho_B}{\rho}$$

$$x_A = \frac{C_A}{C}$$

(fração molar de A ou B para líquidos)

$$x_B = \frac{C_B}{C}$$

$$y_A = \frac{C_A}{C}$$

(fração molar de A ou B para gases)

$$y_B = \frac{C_B}{C}$$

Relações adicionais de uma mistura binária:

$$x_A + x_B = 1 \quad (\text{molar para líquidos})$$

$$y_A + y_B = 1 \quad (\text{molar para gases})$$

$$\omega_A + \omega_B = 1 \quad (\text{mássico})$$

$$y_A M_A + y_B M_B = M \quad (\text{molar para gases})$$

$$x_A M_A + x_B M_B = M \quad (\text{molar para líquidos})$$

$$\frac{\omega_A}{M_A} + \frac{\omega_B}{M_B} = \frac{1}{M} \quad (\text{mássico})$$

Por definição temos: $w_i = \frac{\rho_i}{\rho}$ $\rho = CM$

Portanto temos: $w_i = \frac{C_i M_i}{CM} = y_i \frac{M_i}{M} = x_i \frac{M_i}{M}$

$$x_A = \frac{\frac{\omega_A}{M_A}}{\frac{\omega_A}{M_A} + \frac{\omega_B}{M_B}} \quad \text{(molar)}$$

$$\omega_A = \frac{x_A M_A}{x_A M_A + x_B M_B} \quad \text{(mássico)}$$

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)	

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:

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

- Respostas

Espécie Química	Massa molecular (g/gmol)	Fração molar	Fração mássica $w_i = y_i \times M_i / M$
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

$$w_i = \frac{C_i M_i}{CM}$$

$$w_i = y_i \cdot \frac{M_i}{M}$$

2.2 Velocidades

Quando mencionamos velocidade, esta não será apenas de uma molécula da espécie i , mas sim a média de n moléculas dessas espécies contidas em um elemento de volume. Como a solução é uma mistura de distintas espécies químicas, a velocidade com a qual escoa 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} (\bar{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- à de eixos estacionários: $\vec{V} = 0$

2- à da solução (para velocidade mássica): $\left(\vec{v}_i - \vec{V} \right)$

3- à da solução (para velocidade molar): $\left(\vec{v}_i - \bar{V} \right)$

O resultado oriundo das diferenças dos itens 2 e 3 denomina-se *velocidade de difusão*.

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

De modo a compreender o significado dessa velocidade, atende para a seguinte metáfora:

Em um rio há diversas espécies de peixes como lambarí, traíra, pacu, etc. Existe uma velocidade média absoluta inerente a cada espécie que está associada ao seu cardume. Por exemplo: a velocidade do lambarí é a velocidade do cardume de lambarí e assim por diante. Desse modo, se considerarmos o cardume (espécie) “i” à do rio, teremos a “velocidade de difusão da espécie i”.

Exemplo 2 – Sabendo que as velocidades absolutas das espécies químicas presentes na mistura gasosa do exemplo 1 são: $v_{\text{CO}_2,z} = 10 \text{ cm/s}$, $v_{\text{O}_2} = 13 \text{ cm/s}$, $v_{\text{H}_2\text{O},z} = 19 \text{ cm/s}$ e $v_{\text{N}_2,z} = 11 \text{ cm/s}$. Determine:

- Velocidade média molar da mistura;
- Velocidade média mássica da mistura;
- Velocidade de difusão do O_2 na mistura, tendo como referência a velocidade média molar da mistura.
- Idem item (c), tendo como referência à velocidade média mássica da mistura.

2.3 Fluxos

No item anterior sempre que houve a menção “velocidade”, havia para ela algum complemento:

- da espécie química ou
- da solução.

No caso dos peixes, a complementação fora:

- dos peixes (cardume) ou
- do rio

Evidenciou-se que, ao mencionar *peixe*, estava implícito o conjunto de uma determinada espécie, ou seja, cardume. O cardume de peixes trazem a idéia de concentração de uma certa espécie. Escreve-se, dessa maneira, o seguinte produto do qual resulta a definição de fluxo total:

$$(FLUXO) = (VELOCIDADE)(CONCENTRAÇÃO)$$

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

Se considerarmos que os diversos cardumes de peixes passem por debaixo de uma ponte, a qual está situada perpendicularmente ao escoamento do rio (observe que a área entre os colchetes na unidade de fluxo é aquela situada perpendicularmente sob a ponte), 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:

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

Definimos anteriormente a “velocidade de difusão” como sendo a diferença entre a velocidade absoluta 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 um *fenômeno difusivo* e o fluxo associado será devido à *contribuição difusiva*, escrita como:

$$J_{A,Z} = C_A (v_{A,Z} - V_Z) \quad (2)$$

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

V_Z : velocidade do rio (meio) na direção Z

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

$$J_{A,Z}^C = C_A V_Z \quad (3)$$

A equação anterior representa a contribuição convectiva analisada por aquele observador parado, pescando tranqüilamente sobre uma ponte. A equação 1 é vista, também da seguinte maneira:

$$N_{A,Z} = C_A (v_{A,Z} - V_Z) + C_A V_Z \quad (4)$$

a qual representa o fluxo decorrente do cardume A nadar na direção Z, enquanto o rio estiver escoando.

Portanto, o fluxo molar total referenciado a um eixo estacionado partindo da equação (1) será:

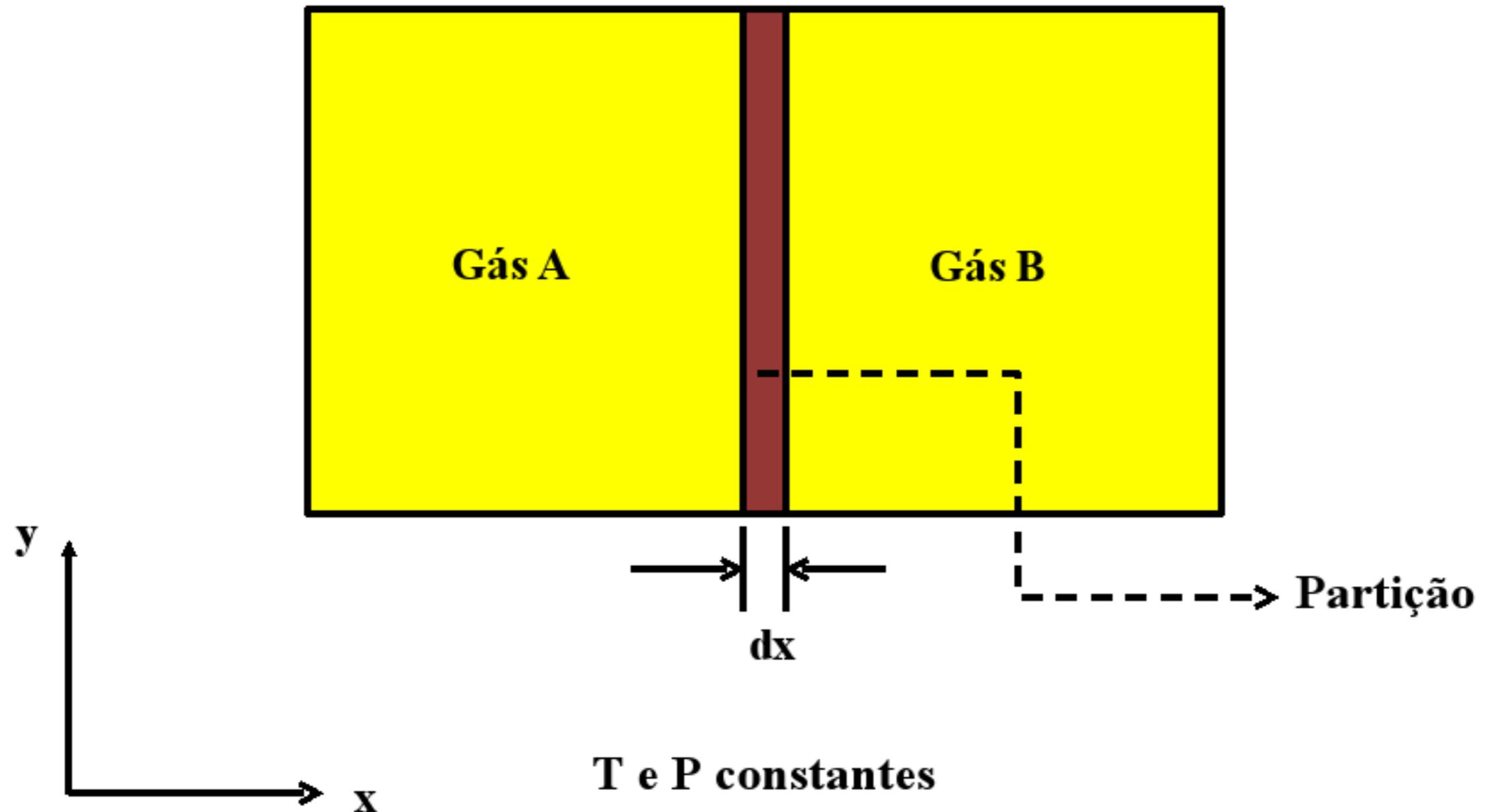
$$N_{A,z} = \underbrace{C_A (v_{A,z} - V_z)}_{\text{Contribuição difusiva}} + C_A V_z \quad (5)$$

Fluxo total de A ref. a um eixo estacionário

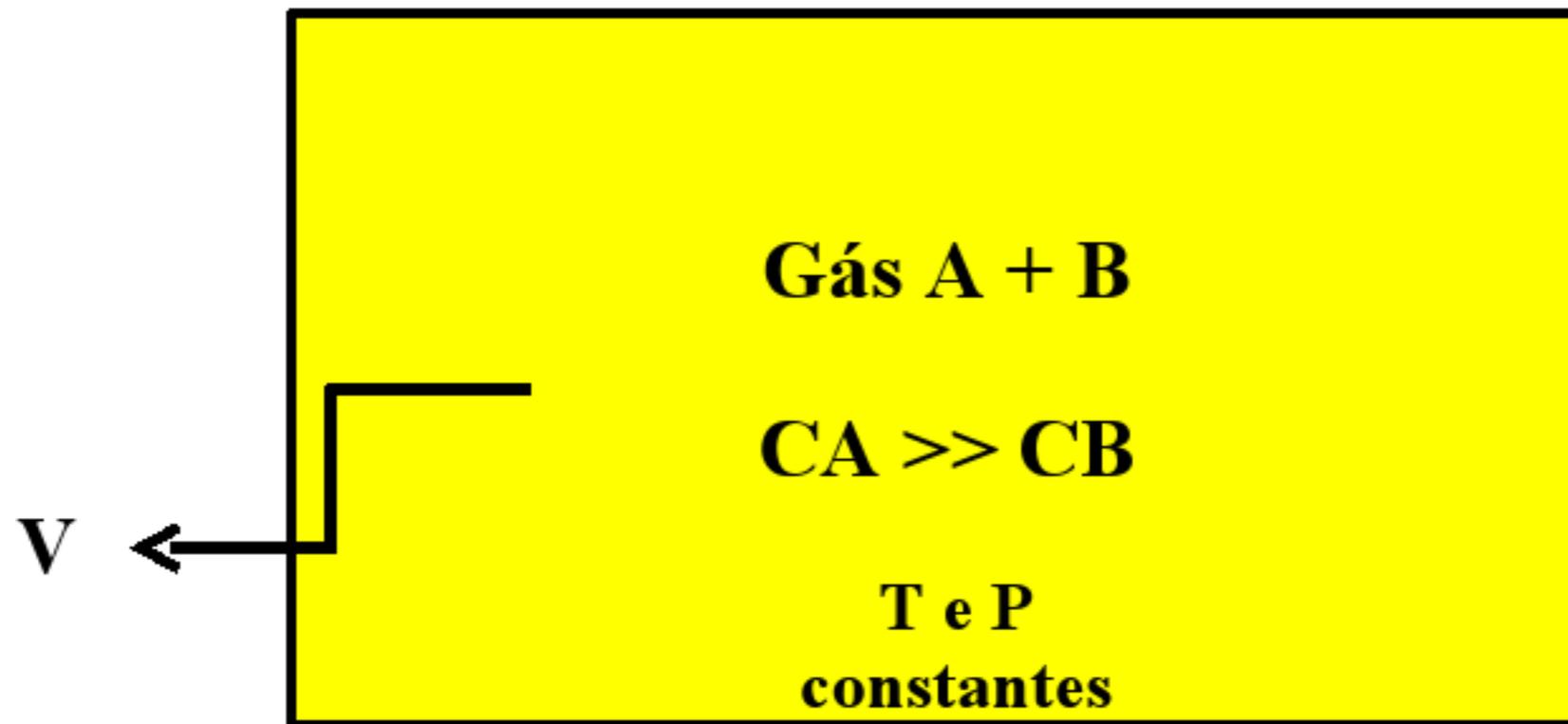
Contribuição Convectiva

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:



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

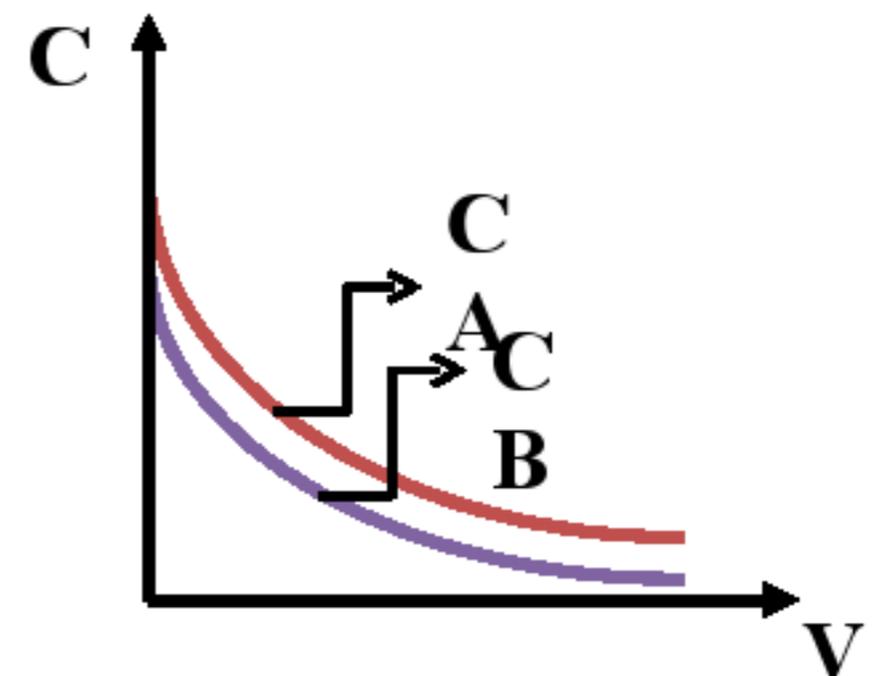


$$C_A = \frac{n_A}{V}$$

$$C = C_A + C_B$$

$$C_B = \frac{n_B}{V}$$

$$V = V_A + V_B$$



Este fenômeno é regido pela *primeira lei de Fick*, que pode ser expressa pela seguinte equação:

$$\vec{J}_A = -CD_{AB} \frac{dy_A}{dy} = -CD_{AB} \vec{\nabla} y_A \quad (6)$$

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

Onde:

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];

$$y_A = \frac{C_A}{C}$$

A partir da equação 5, toma-se uma mistura binária (A+B), em que C_A representa a concentração molar da espécie química A e \vec{v}_A , a velocidade absoluta de A e \vec{V} a velocidade média molar local da solução, respectivamente. O fluxo molar total da espécie A referenciado a eixos estacionários será:

$$\vec{N}_A = C_A (\vec{v}_A - \vec{V}) + C_A \vec{V} \quad (7)$$

Como consequência da equação 7:

$$\vec{N}_A = C_A \vec{v}_A \quad (8)$$

sendo que o fluxo \vec{N}_A posto desta forma é denominado fluxo absoluto molar da espécie A.

A parcela correspondente à contribuição difusiva é:

$$\vec{J}_A = C_A (\vec{v}_A - \vec{V}) \quad (9)$$

sendo restrita segundo a lei ordinária da difusão:

$$\vec{J}_A = -D_{AB} \vec{\nabla} C_A \quad (10)$$

Como a concentração total da solução é constante e considerando o soluto A em fase gasosa, a relação para gases será:

$$\vec{J}_A = -CD_{AB} \vec{\nabla} y_A \quad (11)$$

Levando a definição de velocidade média molar, para uma mistura binária, na parcela da contribuição convectiva, o resultado fica:

$$C_A \bar{V} = C_A \frac{(C_A \bar{v}_A + C_B \bar{v}_B)}{C}$$

$$C_A \bar{V} = y_A (\bar{N}_A + \bar{N}_B) \quad (12)$$

Substituindo as equações 11 e 12 na equação 7, temos:

$$N_{A,z} = J_A + J_A^C = -CD_{A,B} \frac{dy_A}{dz} + y_A (N_{A,z} + N_{B,z}) \quad (13)$$

A equação 13 representa o fluxo total da espécie A em uma mistura binária (A+B), válida para gases.

Para líquido a equação 13 torna-se:

$$\vec{N}_A = -CD_{AB} \vec{\nabla} X_A + X_A (\vec{N}_A + \vec{N}_B) \quad (14)$$

No caso de fluxo mássico do soluto A referenciado a eixos estacionários, o procedimento é análogo ao molar, ou seja:

$$\vec{n}_A = -\rho D_{AB} \vec{\nabla} w_A + w_A (\vec{n}_A + \vec{n}_B) \quad (15)$$

As equações 11, 12 e 13 são denominadas primeira *lei de Fick* escrita para \vec{N}_A e \vec{n}_A . No caso de eleger apenas a direção z para o fluxo, tais equações serão, respectivamente:

$$N_{A,Z} = -CD_{AB} \frac{dy_A}{dz} + y_A (N_{A,Z} + N_{B,Z}) \quad (16)$$

$$N_{A,Z} = -CD_{AB} \frac{dx_A}{dz} + x_A (N_{A,Z} + N_{B,Z}) \quad (17)$$

$$n_{A,Z} = -\rho D_{AB} \frac{dw_A}{dz} + w_A (n_{A,Z} + n_{B,Z}) \quad (18)$$

O fluxo total para uma espécie química “1” presente em uma mistura com “n” espécies químicas será dado por:

$$\vec{N}_1 = -C.D_{1,M} \vec{\nabla} y_1 + y_1 \sum_{j=1}^n \vec{N}_j \quad (19)$$

$$\vec{\nabla} y_1 = \sum_{j=2}^n \frac{1}{CD_{1j}} (y_1 \vec{N}_j - y_j \vec{N}_1) \quad (20)$$

$$D_{1,M} = \frac{\vec{N}_1 \sum_{j=2}^n y_j - y_1 \sum_{j=2}^n \vec{N}_j}{\sum_{j=2}^n \frac{1}{D_{1j}} (y_1 \vec{N}_j - y_j \vec{N}_1)} \quad (21)$$

A equação 21 é conhecida como a equação de *Stefan-Maxwell*, ela é útil para a determinação do coeficiente de difusão na situação em que o meio não é estagnado; na ventura de sê-lo $\vec{N}_j = 0$ (para todas as espécies j). Neste caso, a equação 21 torna-se:

$$D_{1,M} = \frac{\vec{N}_1 \sum_{j=2}^n y_j}{\sum_{j=2}^n \frac{y_j \vec{N}_1}{D_{1j}}} \quad (22)$$

Como \bar{N}_1 não entra no somatório, a equação 22 torna-se:

$$D_{1,M} = \frac{\sum_{j=2}^n y_j}{\sum_{j=2}^n \frac{y_j}{D_{1j}}} = \frac{(1 - y_1)}{\frac{y_2}{D_{12}} + \frac{y_3}{D_{13}} + \frac{y_4}{D_{14}} + \dots + \frac{y_n}{D_{1n}}} \quad (23)$$