

Fenômenos de Transporte III

Aula 04

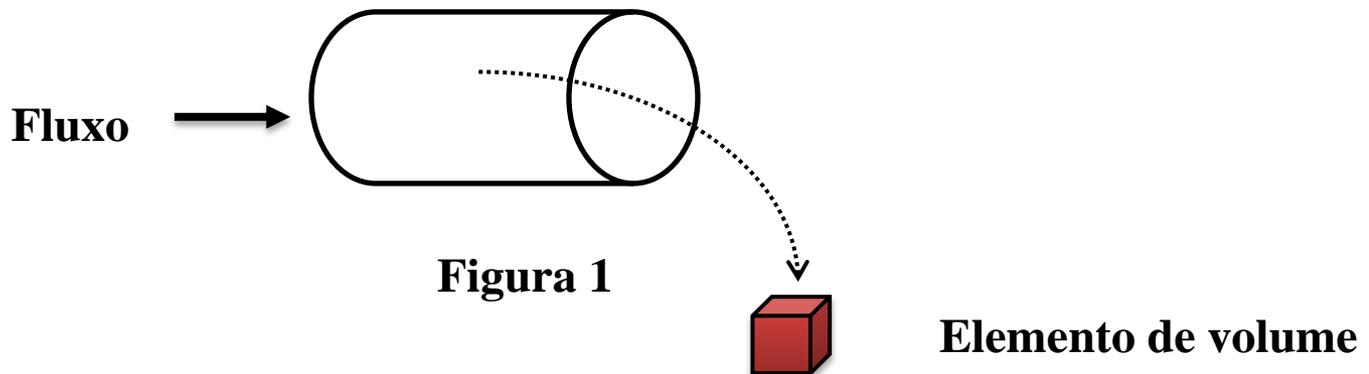
Prof. Gerônimo

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 a transformações.

4.1- Equação da continuidade mássica de um soluto

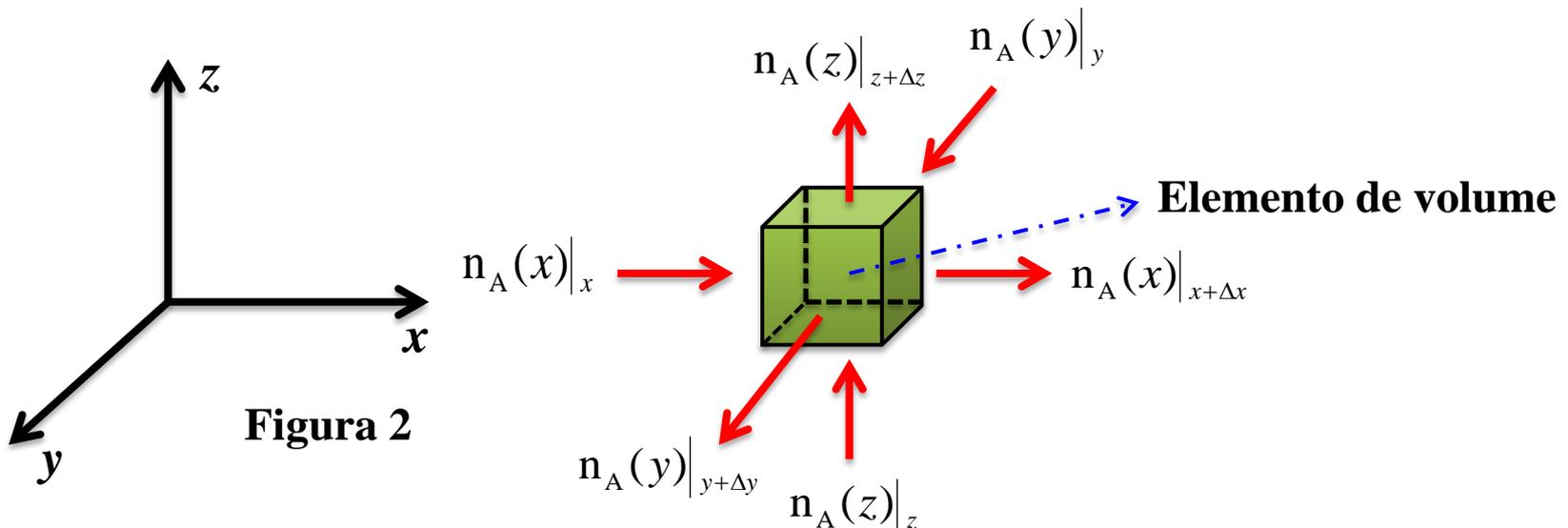
A equação da continuidade mássica de um certo soluto A nasce do balanço de taxa de matéria, a qual flui através das fronteiras de um elemento de volume eleito no meio contínuo e daquela taxa que varia no interior do elemento de volume, o qual está representado na Figura 1.



O balanço material para uma dada espécie química A através de um volume de controle apropriado é:

$$\left(\begin{array}{c} \text{Taxa de massa} \\ \text{que entra no} \\ \text{volume de} \\ \text{controle} \end{array} \right) - \left(\begin{array}{c} \text{Taxa de massa} \\ \text{que sai do} \\ \text{volume de} \\ \text{controle} \end{array} \right) + \left(\begin{array}{c} \text{Taxa de produção} \\ \text{de massa no} \\ \text{volume de} \\ \text{controle} \end{array} \right) = \left(\begin{array}{c} \text{Taxa de acúmulo} \\ \text{de massa no} \\ \text{volume de} \\ \text{controle} \end{array} \right) \quad (24)$$

Elegendo a espécie A como soluto, faz-se um balanço material à partir da equação 24 e Figura 2 :



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

$$\vec{n}_A = \rho_A \vec{v}_A \left(\frac{\text{massa}}{\text{área.tempo}} \right) \quad (25)$$

O balanço de massa realizado na direção x fica:

1- Entrada de A através da face ABCD:

$$n_A(x)|_x \Delta y \Delta z \left(\frac{\text{massa}}{\text{tempo}} \right) \quad (26)$$

2- Saída de A através da face EFGH:

$$n_A(x)|_{x+\Delta x} \Delta y \Delta z \left(\frac{\text{massa}}{\text{tempo}} \right) \quad (27)$$

3- Taxa de produção de A por reação química no interior do elemento de volume:

$$r_A''' \Delta x \Delta y \Delta z \left(\frac{\text{massa}}{\text{tempo}} \right) \quad (28)$$

onde 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 sobrescrito ($'''$) 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:

$$\frac{\partial \rho_A}{\partial t} \Delta x \Delta y \Delta z \left(\frac{\text{massa}}{\text{tempo}} \right) \quad (29)$$

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 nas direções x, y e z, este ficam:

$$n_A(x)|_{x+\Delta x} = n_A(x)|_x + \frac{\partial}{\partial x} [n_A(x)|_x] \Delta x$$

$$n_A(y)|_{y+\Delta y} = n_A(y)|_y + \frac{\partial}{\partial y} [n_A(y)|_y] \Delta y$$

$$n_A(z)|_{z+\Delta z} = n_A(z)|_z + \frac{\partial}{\partial z} [n_A(z)|_z] \Delta z$$

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

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

Simplificando os termos comuns e dividindo por $\Delta x \Delta y \Delta z$ temos:

$$\frac{\partial \rho_A}{\partial t} = -\frac{\partial}{\partial x} [n_A(x)|_x] - \frac{\partial}{\partial y} [n_A(y)|_y] - \frac{\partial}{\partial z} [n_A(z)|_z] + r_A'''$$

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

$$\frac{\partial \rho_A}{\partial t} = - \left[\frac{\partial n_{A,x}}{\partial x} + \frac{\partial n_{A,y}}{\partial y} + \frac{\partial n_{A,z}}{\partial z} \right] + r_A'''$$

onde:

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

Portanto:

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

ou

$$\boxed{\frac{\partial \rho_A}{\partial t} + \vec{\nabla} \cdot \vec{n}_A = r_A'''} \quad (30)$$

que é 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.

As Tabelas 3.1 e 3.2 (*Cremasco, M.A.*) apresentam a equação da continuidade para a espécie A em termos de seu fluxo absoluto mássico e molar em coordenadas retangulares, cilíndricas e esféricas, respectivamente.

Para a espécie B, a equação da continuidade mássica é análoga a espécie A, ou seja:

$$\frac{\partial \rho_B}{\partial t} + \vec{\nabla} \cdot \vec{n}_B = r_B''' \quad (31)$$

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

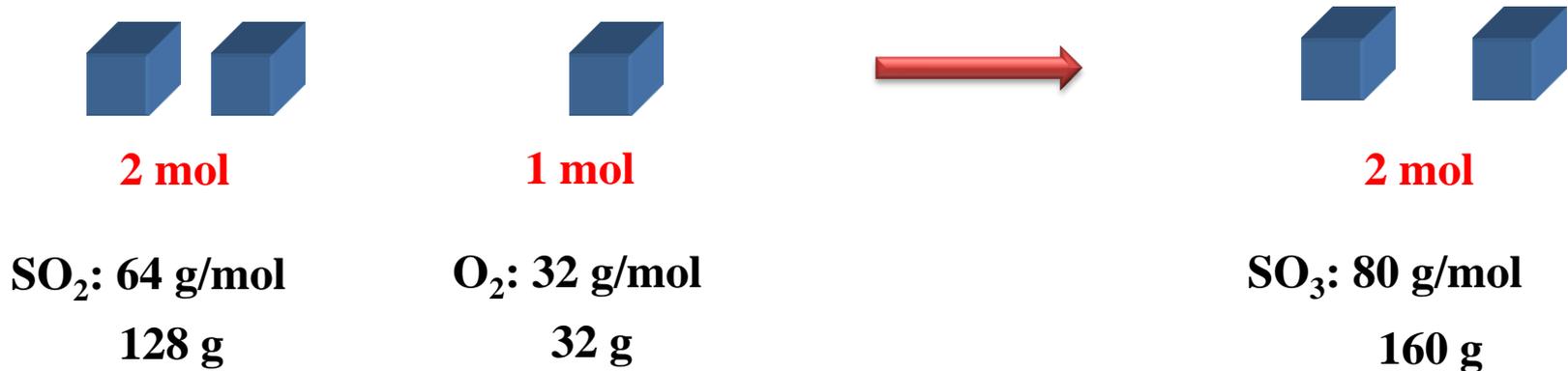
$$\frac{\partial \rho_A}{\partial t} + \frac{\partial \rho_B}{\partial t} + \vec{\nabla} \cdot \vec{n}_A + \vec{\nabla} \cdot \vec{n}_B = r_A''' + r_B'''$$

Pela lei da conservação da massa temos:

$$r_A''' = -r_B''' \quad (\text{para cada massa de A produzido, desaparece o mesmo para B})$$



Analisando a reação do ponto de vista de **massa**



Observa-se que a **massa é conservada** na reação.

Pela lei da conservação da massa temos:

$$r_A''' = -r_B''' \quad (\text{para cada massa de A produzido, desaparece o mesmo para B})$$

Assim:

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

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

Considerando que:

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

$$\rho = \rho_A + \rho_B$$

temos:

$$\frac{\partial \rho}{\partial t} + \vec{\nabla} \cdot \vec{n} = 0 \quad (32)$$

(equação da continuidade mássica para uma mistura binária)

Considerando: $\vec{n} = \rho \vec{v}$, a equação anterior fica:

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

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:

$$\underbrace{\frac{\partial \rho}{\partial t} + \vec{v} \cdot \vec{\nabla} \rho}_{\frac{D\rho}{Dt} \equiv \text{Derivada Substantiva}} + \rho \left[\vec{\nabla} \cdot \vec{v} \right] = 0$$

$$\boxed{\frac{D\rho}{Dt} + \rho \left[\vec{\nabla} \cdot \vec{v} \right] = 0} \quad (33)$$

No caso da concentração mássica da solução, ρ , ser constante, temos que:

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

4.2- Equação da continuidade molar de um soluto A

Seja a equação da continuidade mássica de um soluto A:

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

Dividindo esta equação pela massa molecular do soluto A, temos:

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

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

Por analogia, a equação da continuidade molar para o soluto B será:

$$\boxed{\frac{\partial C_B}{\partial t} + \vec{\nabla} \cdot \vec{N}_B = R_B'''} \quad (34)$$

A equação da continuidade molar para uma mistura binária é escrita como:

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

ou

$$\boxed{\frac{\partial C}{\partial t} + \vec{\nabla} \cdot C \vec{V} = R_A''' + R_B'''} \quad (35)$$

(equação da continuidade molar para uma mistura binária)

Geralmente o número de moles não se conserva, portanto: $R_A''' + R_B''' \neq 0$

Abrindo o divergente no termo convectivo, temos:

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

A derivada substantiva será:

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

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

$$\frac{DC}{Dt} + C \left[\vec{\nabla} \cdot \vec{V} \right] = R_A''' + R_B''' \quad (36)$$

Exemplo:



Analisando a reação do ponto vista de **mol**



2 mol



1 mol



2 mol

Observa-se que o número de **mol não se conserva** na reação.

4.3- Equações da continuidade de um 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 fenómeno molecular e interativo soluto/meio.

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 mássico da espécie A como sendo:

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

onde:

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

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

Portanto, a equação da continuidade fica:

$$\frac{\partial \rho_A}{\partial t} + \vec{\nabla} \cdot \left[-D_{AB} \vec{\nabla} \rho_A + \rho_A \vec{v} \right] = r_A'''$$

$$\underbrace{\frac{\partial \rho_A}{\partial t}}_{\text{ACÚMULO}} + \underbrace{\vec{\nabla} \cdot \left[\rho_A \vec{v} \right]}_{\text{CONTRIBUIÇÃO CONVECTIVA}} = \underbrace{\vec{\nabla} \cdot \left[D_{AB} \vec{\nabla} \rho_A \right]}_{\text{CONTRIBUIÇÃO DIFUSIVA}} + \underbrace{r_A'''}_{\text{GERAÇÃO}} \quad (\text{Mássico})$$

$$\underbrace{\frac{\partial C_A}{\partial t}}_{\text{ACÚMULO}} + \underbrace{\vec{\nabla} \cdot \left[C_A \vec{v} \right]}_{\text{CONTRIBUIÇÃO CONVECTIVA}} = \underbrace{\vec{\nabla} \cdot \left[D_{AB} \vec{\nabla} C_A \right]}_{\text{CONTRIBUIÇÃO DIFUSIVA}} + \underbrace{R_A'''}_{\text{GERAÇÃO}} \quad (\text{Molar})$$

5- CONDIÇÕES DE CONTORNO

O conhecimento das distribuições espaciais e temporal de concentração de uma determinada espécie advém da solução de uma equação da continuidade apropriada.

Torna-se, portanto, necessária a apresentação de condições que viabilizem aquela solução.

Inspecionando, 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.

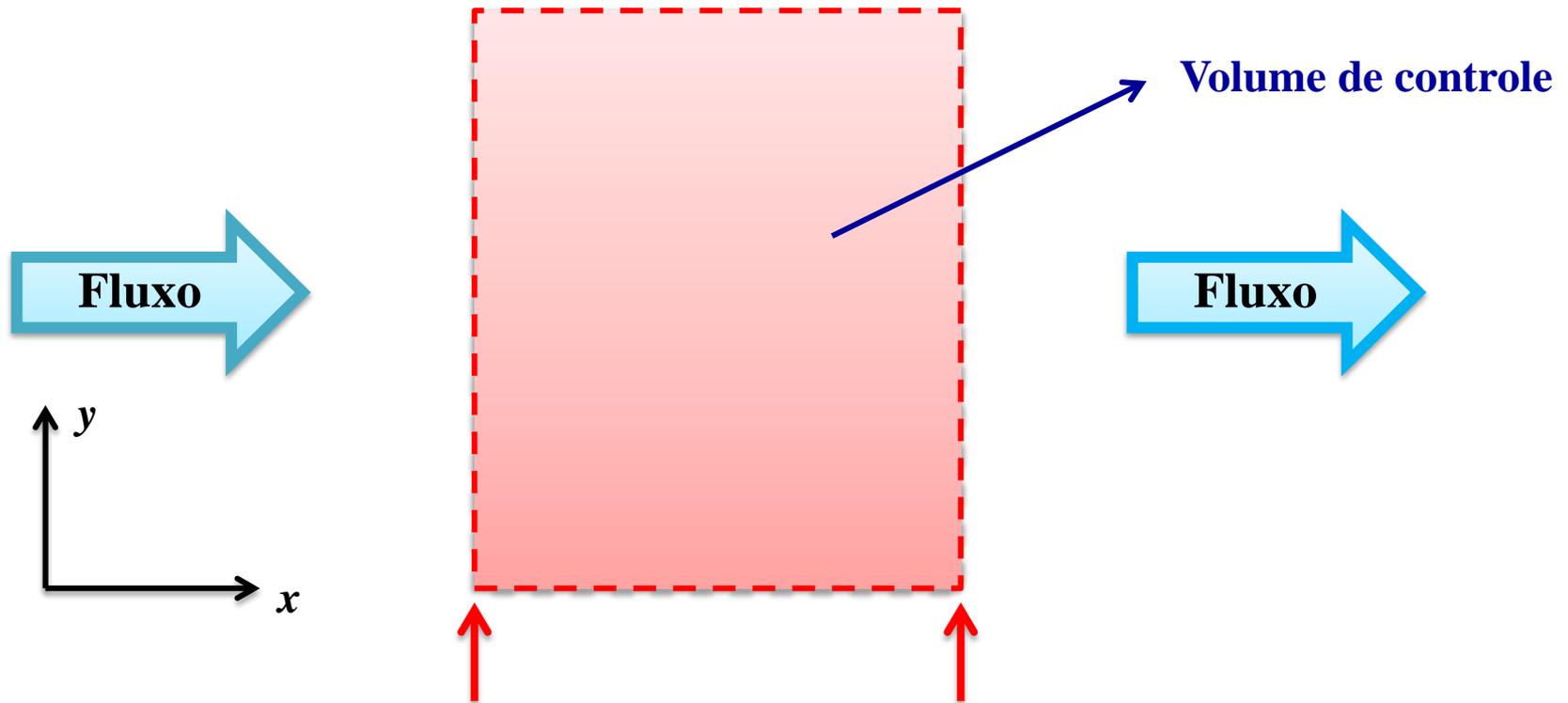
i) Condição inicial: implica o conhecimento da propriedade concentração ou fração (mássica ou molar) do soluto no início do processo de transferência de massa.

$[t = 0, C_A = C_{A0}, \rho_A = \rho_{A0}, x_A = x_{A0}, w_A = w_{A0}]$, em um determinado espaço.

ii) Condições de contorno: referem-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, as condições de fronteira são:

5.1- Concentração ou fração do soluto especificada numa determinada fase

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*:



Fronteira *s*
Inicial

$$\rho_A = \rho_{A,S}$$

$$C_A = C_{A,S}$$

$$w_A = w_{A,S}$$

$$x_A = x_{A,S}$$

$$y_A = y_{A,S}$$

Fronteira *s*
Final

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

$$P_{A,s} = y_{A,s} P \quad (37)$$

"Numa mistura gasosa, a pressão de cada componente é independente da pressão dos demais, a pressão total (P) é igual à soma das pressões parciais dos componentes".

$$P = \sum_{i=1}^n P_i$$

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

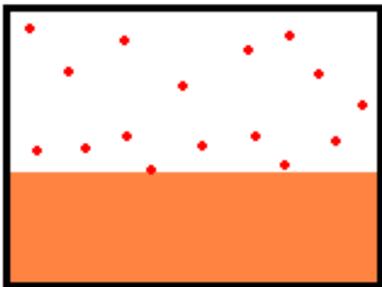
$$P_{A,s} = x_{A,s} P_A^{\text{VAP}} \quad (38)$$

Na química, a lei de Raoult (pronuncia-se "Raul") é dedicada a *François-Marie Raoult* (1830-1901) e afirma que a pressão parcial de cada componente em uma solução ideal é dependente da pressão de vapor dos componentes individuais puros e da fração molar dos mesmos componentes.

A pressão de vapor pode ser obtida pela equação de *Antoine*:

$$\ln P_A^{\text{VAP}} = E - \frac{F}{(T + G)} \quad (39)$$

Na equação de *Antoine* utiliza-se a temperatura em Kelvin. O resultado oriundo da pressão de vapor é expresso em mmHg.



A pressão de vapor de uma substância depende somente da temperatura e não do volume; isto é, um recipiente que contém líquido e vapor em equilíbrio a uma temperatura fixa, a pressão é independente das quantidades relativas de líquido e de vapor presentes

A tabela a seguir mostra alguns valores para as constantes E, F e G para algumas espécies químicas.

ESPÉCIES	E	F	G
ÁGUA	18,3036	3816,44	- 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 de *Raoult-Dalton*:

$$x_{A,S} P_A^{\text{VAP}} = y_{A,S} P \quad (40)$$

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

$$y_{A,S} = \frac{P_A^{\text{VAP}}}{P}$$

No caso de solução diluída ($x_{A,S} \rightarrow 0$), a *lei de Raoult* é retomada na forma da *lei de Henry* de acordo com:

$$P_{A,S} = x_{A,S} H \quad (41)$$

A solubilidade de um gás dissolvido em um líquido é proporcional à pressão parcial do gás acima do líquido. Este é o enunciado da *lei de Henry*.

A *lei de Henry* aplica-se somente quando a concentração do soluto e a sua pressão parcial são baixas, isto é, quando o gás e sua solução são essencialmente ideais, e quando o soluto não interage fortemente de nenhuma maneira com o solvente.

A constante “H” de *Henry* para alguns gases dissolvidos em água estão presentes na tabela a seguir:

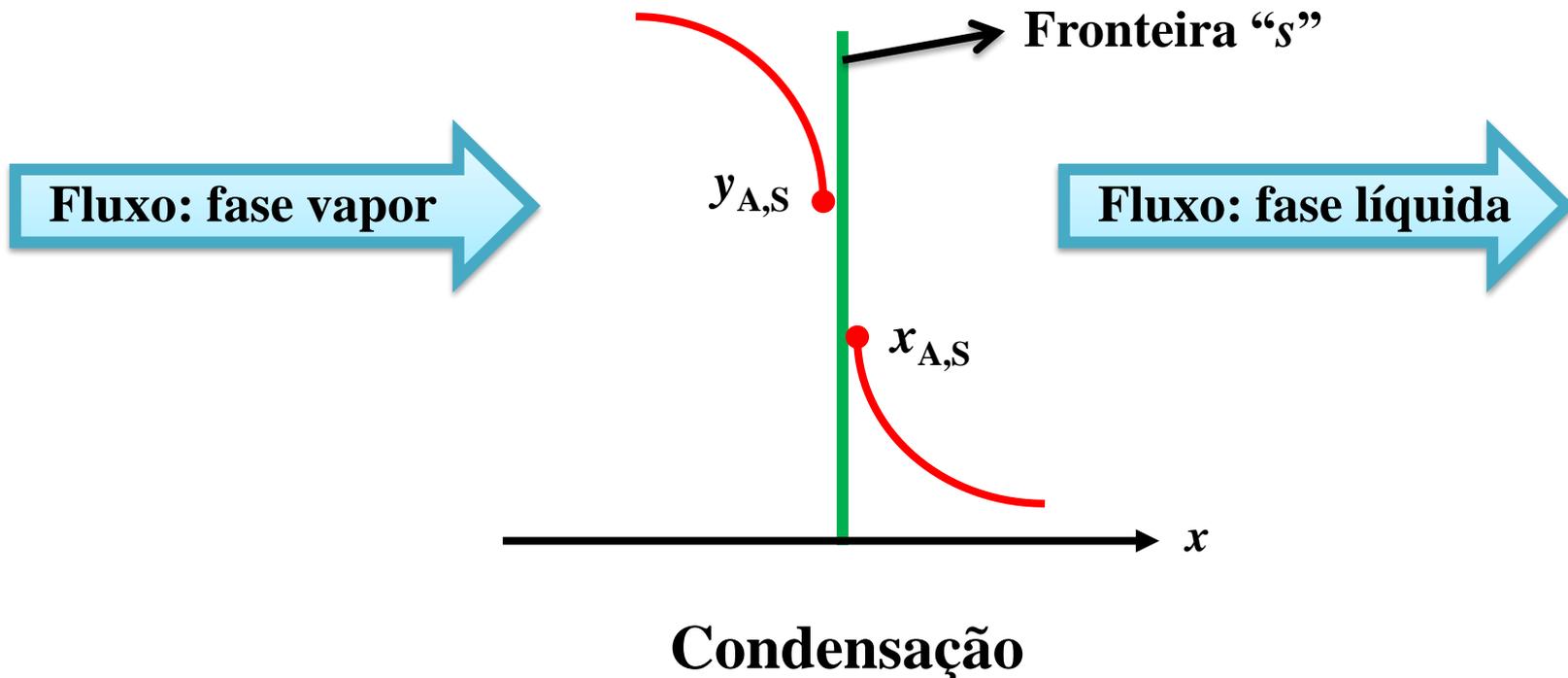
Valores de H em atm para gases dissolvidos em água: ($H \times 10^{-4}$)

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 *lei de Dalton* com a *lei de Henry*, resultando

$$y_{A,S} = mx_{A,S} \quad \text{ou} \quad P_{A,S} = m^* C_{A,S} \quad (42)$$

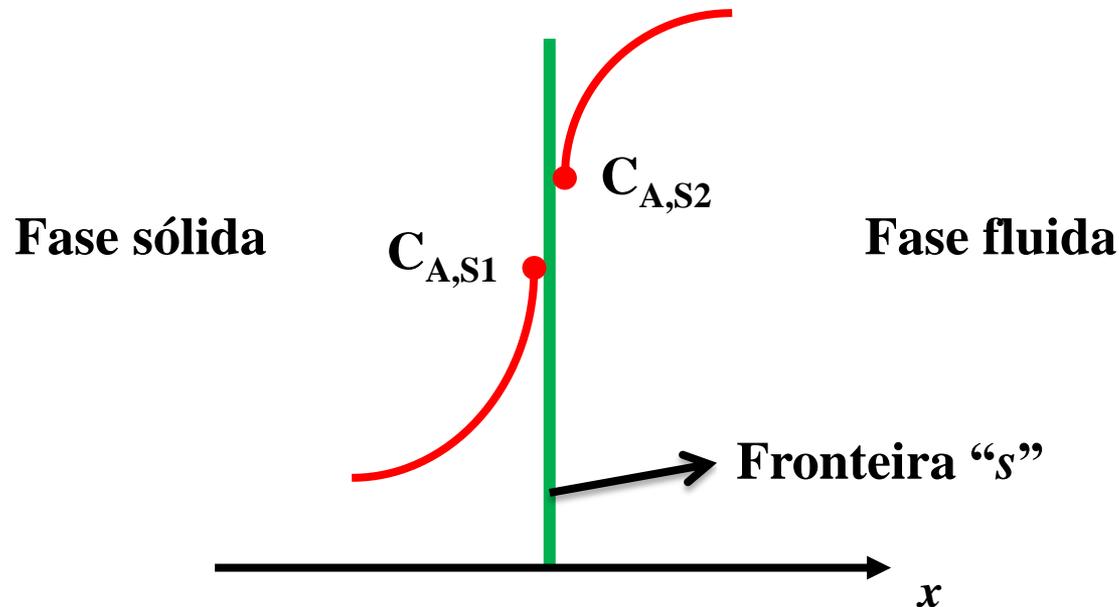
onde $m = H/P$ e $m^* = H/C$



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 líquida. Na ventura de ele estar distribuído e *diluído* nas fases *sólido-fluido*, a relação de equilíbrio é escrita analogamente à *lei de Henry* segundo:

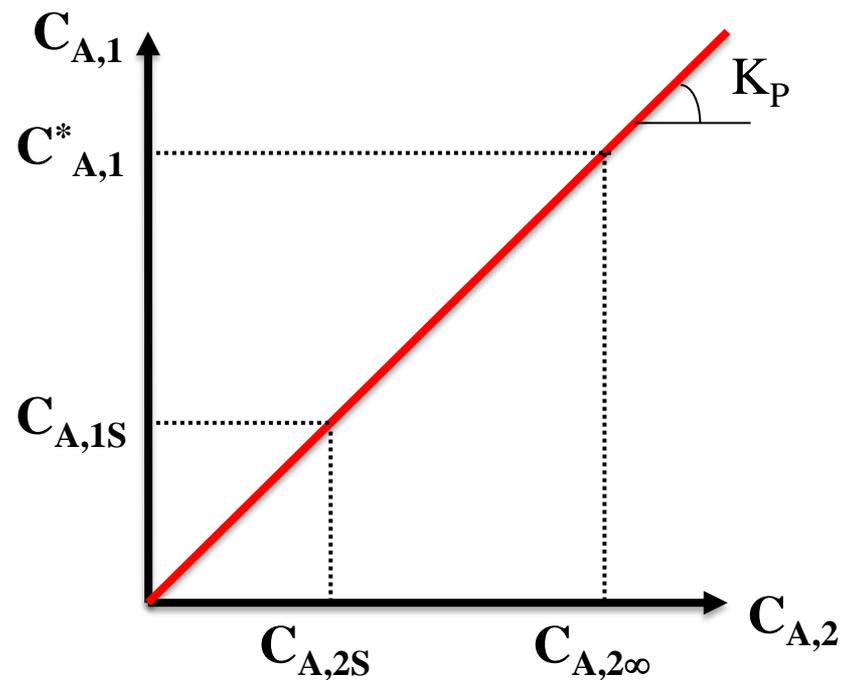
$$C_{A,1S} = K_P C_{A,2S} \quad (43)$$

sendo K_P o coeficiente de distribuição (ou de partição).



Essa relação é útil nas operações que envolvem as **fases sólido/fluido** quando se deseja especificar uma relação de equilíbrio entre a concentração do soluto presente no interior do sólido e aquela no seio da fase fluida ou seja:

$$C_{A,1}^* = K_P C_{A,2\infty} \quad (44)$$



Exemplo 01: Calcular os dados de equilíbrio sob a forma y versus x para o sistema *m*-xileno / *o*-xileno à pressão total de 0,4 atm (x_A e y_A são as frações molares de *m*-xileno na fase líquida e na fase vapor respectivamente). São dadas as pressões de vapor dos componentes em atm na tabela a seguir:

Temperatura (°C)	P_A^V <i>m</i> -xileno (A)	P_B^V <i>o</i> -xileno (B)
111,6	0,460	0,400
110,9	0,445	0,390
110,1	0,430	0,383
109,4	0,420	0,375
108,7	0,415	0,365
107,9	0,400	0,360

Solução: Os componentes sendo isômeros, suas soluções líquidas são ideais, razão pela qual a *lei de Raoult* poderá ser utilizada. À pressão total de 0,4 atm os vapores produzidos são ideais e a *lei de Dalton* se aplica. Combinando estas leis resulta:

$$m - \text{xileno} \quad x_A P_A^{\text{VAP}} = y_A P \quad (1)$$

$$o - \text{xileno} \quad x_B P_B^{\text{VAP}} = y_B P ; (1 - x_A) P_B^{\text{VAP}} = (1 - y_A) P \quad (2)$$

Somando as duas equações temos:

$$P = x_A P_A^{\text{VAP}} + (1 - x_A) P_B^{\text{VAP}}$$

$$P = x_A P_A^{\text{VAP}} + P_B^{\text{VAP}} - x_A P_B^{\text{VAP}}$$

$$P - P_B^{\text{VAP}} = x_A (P_A^{\text{VAP}} - P_B^{\text{VAP}})$$



$$x_A = \frac{P - P_B^{\text{VAP}}}{P_A^{\text{VAP}} - P_B^{\text{VAP}}} \quad (3)$$

Da equação (1) temos:

$$y_A = \frac{x_A P_A^{\text{VAP}}}{P} \quad (4)$$

Por exemplo, $T = 111,6^{\circ}\text{C}$, resulta:

$$x_A = \frac{0,4 - 0,4}{0,46 - 0,4} = 0$$

$$y_A = 0$$

Para $T = 110,9^{\circ}\text{C}$:

$$x_A = \frac{0,4 - 0,369}{0,445 - 0,39} = 0,182$$

$$y_A = 0,182 \frac{0,445}{0,4} = 0,202$$

Procedendo dessa forma com as demais temperaturas, resultam as composições constantes da tabela a seguir:

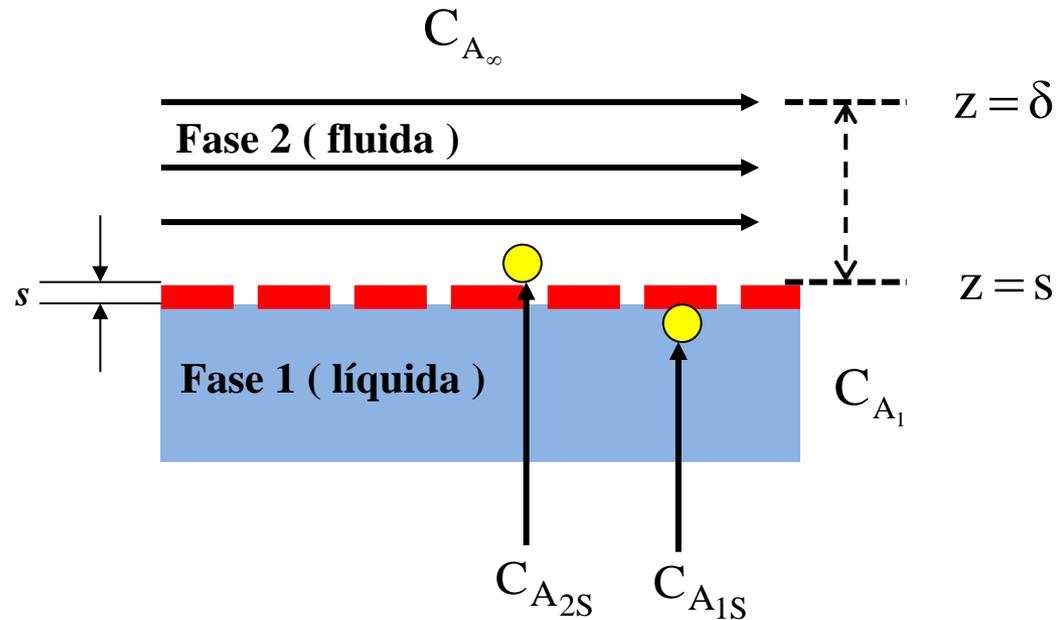
Temperatura (°C)	x_A	y_A	$x_B = 1 - x_A$	$y_B = 1 - y_A$
111,6	0	0	1	1
110,9	0,182	0,202	0,818	0,798
110,1	0,362	0,389	0,638	0,362
109,4	0,556	0,583	0,417	0,583
108,7	0,700	0,726	0,300	0,700
107,9	1,000	1,000	0	0

5.2- Condições de fluxo

As informações apresentadas até aqui referem-se às composições do soluto “A” especificadas na fronteira de uma fase ou na interface entre duas fases. Existem aquelas em que o soluto flui de uma fase para outra, pressupondo que a interface não ofereça resistência ao transporte do soluto. Nessa situação teremos uma condição de continuidade de fluxo na fronteira s , conhecida como *condição de Neuman*.

Considerando o contato entre duas fases, em que a **fase 1** é suposta como *líquido estagnado* ou *sólido poroso*, o fluxo do soluto na fronteira s será devido à *concentração difusiva*.

A **fase 2** será suposta **fluida**. Admitiremos que ela esteja contida numa região compreendida entre a fronteira s , que separa da **fase 1**, até numa certa distância δ .



Das equações (17) e (18) da aula 1, bem como admitindo a *diluição do soluto*, temos:

$$N_{A,Z}|_{z=\delta} = -CD_{ef1} \frac{dx_{A1}}{dz} + \underbrace{x_{A1}(N_{A,Z} + N_{B,Z})}_{\approx 0} \quad (\text{Molar})$$

$$N_{A,Z}|_{z=\delta} = -CD_{ef1} \frac{dx_{A1}}{dz} = -D_{ef1} \frac{dC_{A1}}{dz}$$

$$N_{A,Z}|_{z=\delta} = -D_{ef1} \frac{dC_{A1}}{dz} \quad (45)$$

$$n_{A,Z}|_{z=\delta} = -\rho D_{ef1} \frac{dw_{A1}}{dz} + \underbrace{w_{A1}(n_{A,Z} + n_{B,Z})}_{\approx 0} \quad (\text{Mássico})$$

$$n_{A,Z}|_{z=\delta} = -\rho D_{ef1} \frac{dw_{A1}}{dz} = -D_{ef1} \frac{d\rho_{A1}}{dz}$$

$$n_{A,Z}|_{z=\delta} = -D_{ef1} \frac{d\rho_{A1}}{dz} \quad (46)$$

Consideremos que nessa região (fase 2) existe também o transporte do soluto até a interface, de tal modo que seu fluxo possa ser descrito por *convecção mássica* na forma:

$$N_{A,Z} = k_{m_2} (C_{A_{2S}} - C_{A_{2\infty}}) \quad (47)$$

ou

$$n_{A,Z} = k_{m_2} (\rho_{A_{2S}} - \rho_{A_{2\infty}}) \quad (48)$$

k_{m_2} = coeficiente convectivo de transferência de massa da fase 2 (comprimento/tempo)

em que o subscrito “2S” indica concentração de A na fase 2 e contida na interface s . Esta concentração está em equilíbrio termodinâmico com a concentração de A na fase 1 e contida na interface s ou “1S” por intermédio da relação da equação 43, ou seja:

$$C_{A,1S} = K_P C_{A,2S} \quad (43)$$

Ao admitirmos que a interface não ofereça resistência à mobilidade do soluto, teremos a continuidade do fluxo de matéria na fronteira considerada, de modo que $z = s$ tem-se a igualdade dos fluxos (45) e (47) ou (46) e (48). Em termos molares, temos

$$-D_{ef1} \left. \frac{dC_{A1}}{dz} \right|_{z=s} = k_{m2} (C_{A2s} - C_{A2\infty}) \quad (49)$$

Note nesta expressão que o soluto está *distribuído* nas fases 1 e 2. Como a equação da continuidade de A é desenvolvida para uma única região de transferência de massa, as condições de contorno devem delimitar esta região. Assim sendo, escreve-se a igualdade (49) para uma única fase, como por exemplo para a fase 1. Para tanto, substitui-se $C_{A,2s}$ pela equação 43, resultando:

$$-D_{ef1} \left. \frac{dC_{A1}}{dz} \right|_{z=s} = k_{m2} \left(\frac{C_{A1s}}{K_p} - C_{A2\infty} \right) \quad (50)$$

$$-D_{\text{ef1}} \frac{dC_{A_1}}{dz} \Big|_{z=s} = \frac{k_{m_2}}{K_p} (C_{A_{1S}} - K_p C_{A_{2\infty}}) \quad (50)$$

Identificando a equação 44 em 50 e arrumando o resultado obtido, chega-se:

$$C_{A,1}^* = K_p C_{A,2\infty} \quad (44)$$

$$\frac{dC_{A_1}}{dz} \Big|_{z=s} = \frac{k_{m_2}}{D_{\text{ef1}} K_p} (C_{A_1}^* - C_{A_{1S}}) \quad (51)$$

Ao multiplicarmos a equação 51 pela **semi-espessura da matriz “s”**, tem-se como resultado:

$$\frac{s dC_{A_1}}{dz} \Big|_{z=s} = \frac{s k_{m_2}}{D_{\text{ef1}} K_p} (C_{A_1}^* - C_{A_{1S}})$$

$$\frac{dC_{A_1}}{dz/s} \Big|_{z=s} = \frac{s k_{m_2}}{D_{\text{ef1}} K_p} (C_{A_1}^* - C_{A_{1S}})$$

$$dz' = dz/s \rightarrow z' = z/s ; \text{ para } z = s \rightarrow z' = 1$$

$$\left. \frac{dC_{A_1}}{dz'} \right|_{z'=1} = \text{Bi}_M \left(C_{A_1}^* - C_{A_1S} \right) \quad (52)$$

$$\text{Bi}_M = \frac{sk_{m_2}}{D_{ef_1} K_p} \quad (53)$$

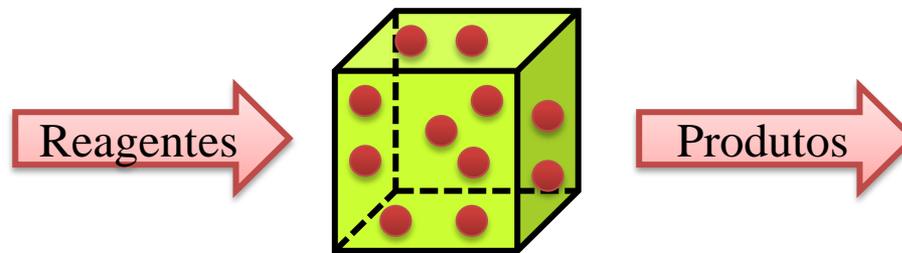
A equação (53) é o *número de Biot mássico*. Este número representa a relação entre a resistência interna à difusão de um determinado soluto no meio em que se intenta estudar o fenômeno de transferência de massa e a resistência à convecção mássica associada ao meio externo que envolve o primeiro.

O *número de Biot mássico* é válido na situação em que o soluto se encontra diluído no meio externo; no caso de ele estar concentrado, a relação de equilíbrio é considerada em separado.

5.3- Reação química conhecida

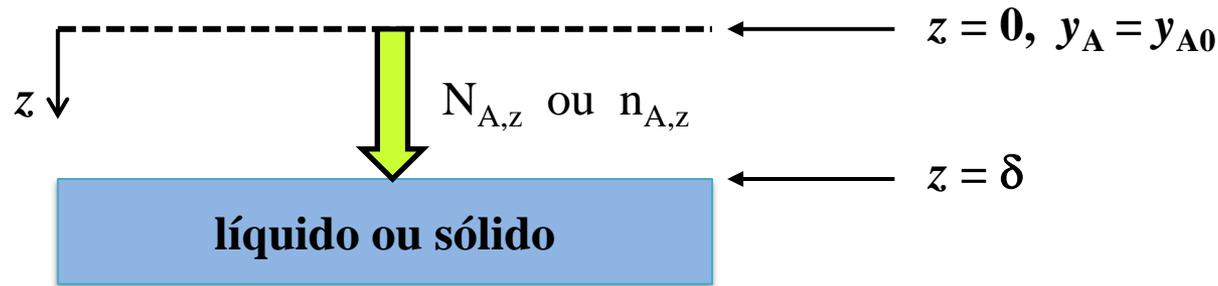
Aqui distinguem-se dois tipos de reações químicas:

i – Reação homogênea: a reação química ocorre em toda a solução, ou seja, em todos os pontos do elemento de volume representado pela figura abaixo e, 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.



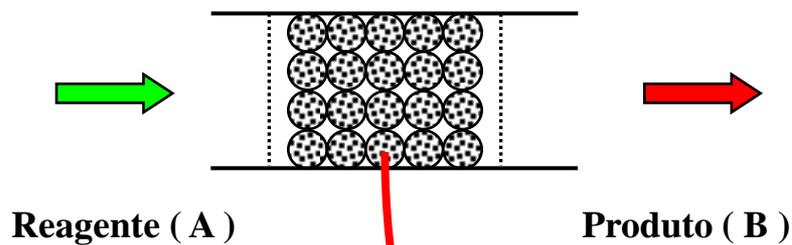
$$\boxed{\frac{\partial C_A}{\partial t} + \vec{\nabla} \cdot \vec{N}_A = R_A'''} \quad \text{ou} \quad \boxed{\frac{\partial \rho_A}{\partial t} + \vec{\nabla} \cdot \vec{n}_A = r_A'''}$$

ii – Reação heterogênea: a reação química ocorre na superfície de uma partícula, a qual é considerada como uma fronteira à região onde há o transporte do soluto. Nesse caso, o termo reacional R_A'' ou r_A'' aparecerá como condição de contorno e não na equação diferencial que rege o processo de transferência de massa. Observe na equação anterior a notação do termo reacional. Nele, há o sobrescrito (") indicando que a reação ocorre na superfície "s" em $z = \delta$.

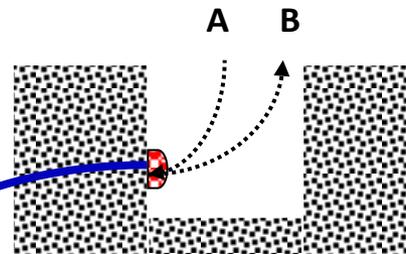


$$\text{para } z = \delta \left\{ \begin{array}{l} R_A'' = N_{A,z} \Big|_{z=\delta} = -k_s C_A = -k_s y_A C \\ y_A = -\frac{N_{A,z} \Big|_{z=\delta}}{k_s C} \end{array} \right.$$

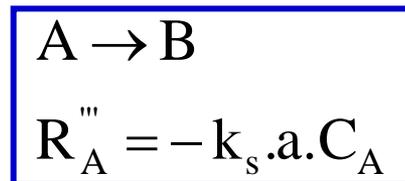
(Molar)
Reação de 1° ordem



Por outro lado, na situação em que houver difusão intraparticular (difusão de uma espécie química dentro dos poros) acompanhada de reação química nos sítios ativos de um dado catalisador, o termo reacional aparecerá na equação da continuidade de “A” tal qual como nas reações homogêneas e o sistema serão dito pseudo-homogêneo.



Poros do catalisador



Reação de 1° ordem

a = área da superfície catalítica por unidade de volume do catalisador (cm^2/cm^3)

k_s = constante de velocidade (cm/s)

C_A = concentração do reagente (mol/cm^3)

5.4- Considerações finais

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

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

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

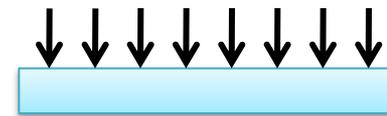
$$\vec{N}_A = -C \cdot D_{AB} \vec{\nabla} y_A + y_A \left(\vec{N}_A + \vec{N}_B \right) \quad (\text{Fase gasosa})$$

$$\vec{N}_A = -C \cdot D_{AB} \vec{\nabla} x_A + x_A \left(\vec{N}_A + \vec{N}_B \right) \quad (\text{Fase líquida})$$

} (Molar)

$$\vec{n}_A = -\rho D_{AB} \vec{\nabla} w_A + w_A \left(\vec{n}_A + \vec{n}_B \right) \quad (\text{Mássico})$$

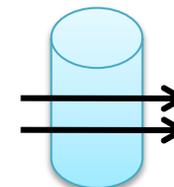
Geometria Plana



Equação da continuidade molar em coordenadas retangulares

$$\frac{\partial C_A}{\partial t} + \left(\frac{\partial N_{A,x}}{\partial x} + \frac{\partial N_{A,y}}{\partial y} + \frac{\partial N_{A,z}}{\partial z} \right) = R_A'''$$

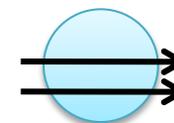
Geometria Cilíndrica



Equação da continuidade molar em coordenadas cilíndricas

$$\frac{\partial C_A}{\partial t} + \left[\frac{1}{r} \frac{\partial (r N_{A,r})}{\partial r} + \frac{1}{r \sin \theta} \frac{\partial N_{A,\theta}}{\partial \theta} + \frac{\partial N_{A,z}}{\partial z} \right] = R_A'''$$

Geometria Esférica



Equação da continuidade molar em coordenadas esféricas

$$\frac{\partial C_A}{\partial t} + \left[\frac{1}{r^2} \frac{\partial (r^2 N_{A,r})}{\partial r} + \frac{1}{r \sin \theta} \frac{\partial (\sin \theta N_{A,\theta})}{\partial \theta} + \frac{1}{r \sin \theta} \frac{\partial N_{A,\varphi}}{\partial \varphi} \right] = R_A'''$$

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 ($\frac{\partial C_A}{\partial t} = 0$ ou $\frac{\partial \rho_A}{\partial t} = 0$)

ou transiente ($\frac{\partial C_A}{\partial t} \neq 0$ ou $\frac{\partial \rho_A}{\partial t} \neq 0$) ? **Há acúmulo de matéria?**

3- Identificar o meio onde ocorre o fenômeno de transferência de massa e 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? ou Sistema unidimensional?

6- Como é que é esse fluxo? Que tipo de coordenada: cartesiana ou polar?

7- O termo difusivo presente no fluxo é importante?

8- O termo convectivo presente no fluxo é importante?

**9- Existe alguma informação sobre a relação entre o fluxo de A e de B?
(Para uma mistura binária!)**

10- O fluxo líquido de B é nulo? Por quê?

11- Estabelecer as condições de contorno e inicial adequadas.

12- Resolver o problema!