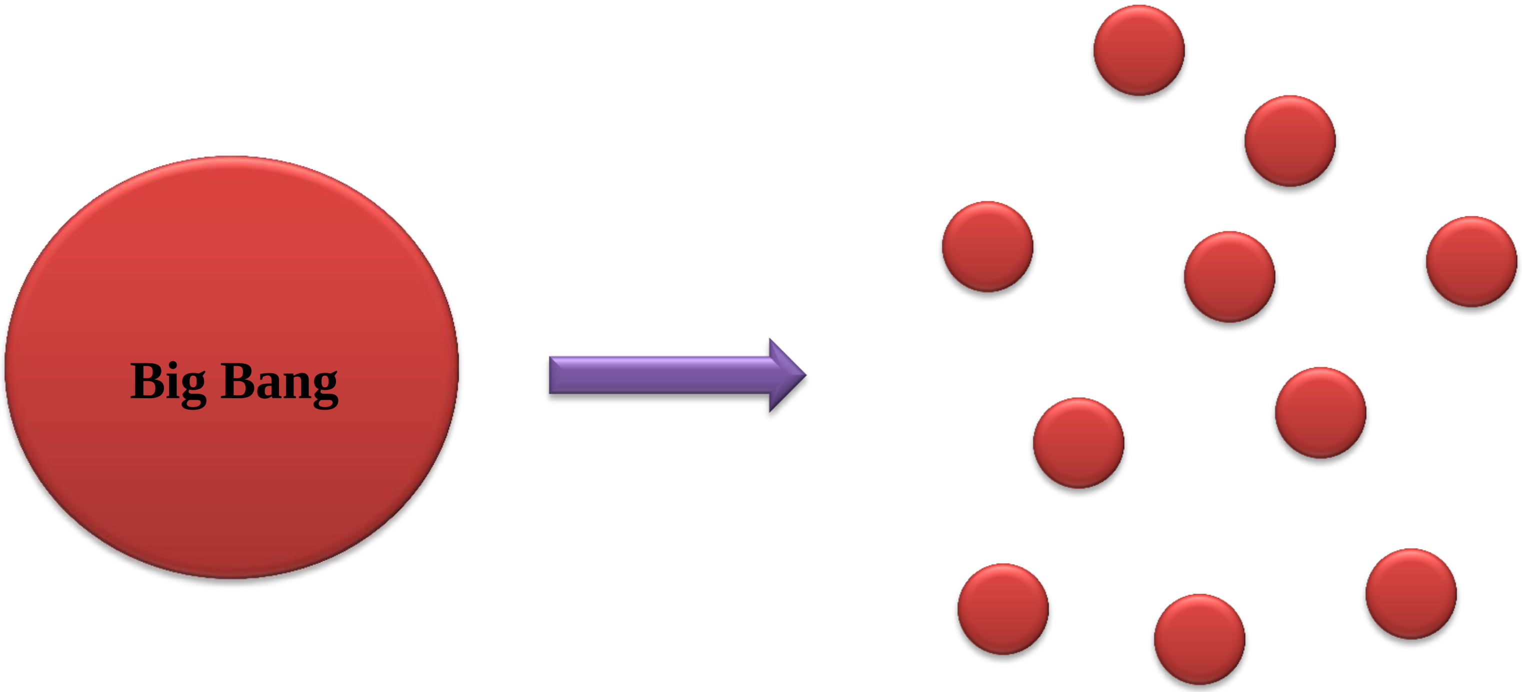
Transferência de massa

Aula 9

Prof. Gerônimo

1- INTRODUÇÃO

Entende-se por transferência de massa, o transporte de um componente de uma região de alta concentração para outra de baixa concentração.



1- INTRODUÇÃO

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.

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 ≥ 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* na transferência de massa. Para causa: diferença de concentração de soluto, existe o efeito da transferência de massa. Portanto:

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

A diferença de concentração do soluto, enquanto causa, traduz-se em *força motriz* necessária ao movimento da espécie considerada de uma região a outra; levando-nos a:

$$\left(movimento\ da\ matéria\right)\ \alpha\ \left(força\ motriz\right)$$

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:

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

A resistência presente na equação anterior está relacionada com:

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

A transferência de massa 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 conseqüência 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.

$$\text{Identificando}: \begin{cases} \text{soluto} = \text{surfista} \\ \text{meio} = \text{mar} \\ \text{movimento} = \text{mãos} \end{cases} \longrightarrow \text{Contribuição Difusiva}$$

Aparece uma onda de bom tamanho e carrega o surfista.

$$\text{Identificando}:\begin{cases}\text{soluto} = \text{surfista}\\ \text{meio} = \text{mar}\\ \text{movimento} = \text{onda}\end{cases} \longrightarrow \text{Contribuição Convectiva}$$

ou também:

$$\text{Identificando}:\begin{cases}\text{soluto} = \text{surfista}\\ \text{meio} = \text{mar}\\ \text{movimento} = \text{mãos} + \text{onda}\end{cases} \longrightarrow \text{Contribuição Difusiva e Convectiva}$$

Observe nas situações descritas que o contato íntimo está associado à interação (surfista/mar) ou (soluto/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 a 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:

$$\boxed{\rho_{\mathrm{i}} = \frac{\mathrm{m_i}}{\mathrm{V}}}$$

massa da espécie i por unidade de volume da solução

Concentração molar:

$$\boxed{C_i = \frac{\mathrm{n_i}}{\mathrm{V}} = \frac{\mathrm{m_i}}{\mathrm{M_i V}} = \frac{\rho_{\mathrm{i}}}{\mathrm{M_i}}}$$

número de mols da espécie i por unidade de volume da solução

Fração mássica:

$$\boxed{w_i = \frac{\rho_{\mathrm{i}}}{\rho}}$$

concentração mássica da espécie i dividida pela concentração mássica total.

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

Fração molar:

$$\boxed{x_i = \frac{C_{\mathrm{i}}}{C}}$$

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

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

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

Quando relacionado com a fase gasosa em condições ideais, as concentrações molares são expressas em termos de pressões parciais, isto é:

$$\boxed{P_i V = n_i RT = \frac{m_i RT}{M_i}}$$

$$\boxed{\rho_i = \frac{m_i}{V} = \frac{P_i M_i}{RT}} \qquad \boxed{C_i = \frac{n_i}{V} = \frac{P_i}{RT}}$$

onde P_i é a pressão parcial do componente i na fase gasosa e R é a constante universal dos gases.

Para uma mistura gasosa ideal temos:

$$\boxed{C = \frac{P}{RT}} \qquad \boxed{\rho = \frac{m}{V} = \frac{PM}{RT}}$$

onde P é a pressão total da mistura gasosa.

Quando relacionado com a fase gasosa em condições ideais, as frações molares y_i são expressas em termos de pressões parciais, isto é:

$$y_i = \frac{C_i}{C} = \frac{\dfrac{P_i}{\cancel{R}\cancel{T}}}{\dfrac{P}{\cancel{R}\cancel{T}}} \Longrightarrow \boxed{y_i = \frac{P_i}{P}}$$

Representação algébrica da Lei de Dalton

$$\boxed{P_i = y_i P}$$

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

$$\rho = \rho_{\mathrm{A}} + \rho_{\mathrm{B}}$$

(concentração mássica da solução)

$$\rho_A = \mathrm{C_A M_A}$$

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

(concentração mássica de A ou B)

$$C = C_{\mathrm{A}} + C_{\mathrm{B}}$$

$$C = \frac{\rho}{\mathrm{M}}$$

(concentração molar da mistura)

$$C_A = \frac{\rho_{\mathrm{A}}}{\mathrm{M_A}}$$

$$C_B = \frac{\rho_{\mathrm{B}}}{\mathrm{M_B}}$$

(concentração molar de A ou B)

$$\left.\begin{aligned}\omega_A &= \frac{\rho_{\mathrm{A}}}{\rho} \\[2ex] \omega_B &= \frac{\rho_{\mathrm{B}}}{\rho}\end{aligned}\right\} \quad \textbf{(fração mássica de A ou B)}$$

$$\left.\begin{aligned}x_A &= \frac{C_{\mathrm{A}}}{C} \\[2ex] x_B &= \frac{C_{\mathrm{B}}}{C}\end{aligned}\right\} \quad \textbf{(fração molar de A ou B para líquidos)}$$

$$\left.\begin{aligned}y_A &= \frac{C_A}{C} \\[2ex] y_B &= \frac{C_B}{C}\end{aligned}\right\} \quad \textbf{(fração molar de A ou B para gases)}$$

Relações adicionais de uma mistura binária (A + B):

$$x_A + x_B = 1$$ **(molar para líquidos)**

$$y_A + y_B = 1$$ **(molar para gases)**

$$\omega_A + \omega_B = 1$$ **(mássico)**

$$y_A M_A + y_B M_B = M$$ **(massa molar média para gases)**

$$x_A M_A + x_B M_B = M$$ **(massa molar média para líquidos)**

$$\frac{\omega_A}{M_A} + \frac{\omega_B}{M_B} = \frac{1}{M}$$ **(massa molar médio mássico)**

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

Portanto temos: $$\boxed{w_i = \frac{\rho_i}{\rho} = \frac{C_i M_i}{CM} = x_i \frac{M_i}{M} = y_i \frac{M_i}{M}}$$ **ou** $$\boxed{x_i = \frac{\frac{w_i}{M_i}}{\frac{1}{M}}}$$

$$x_A M_A + x_B M_B = M \qquad \boxed{w_A = \frac{x_A M_A}{x_A M_A + x_B M_B}}$$ **(mássico)**

$$\frac{w_A}{M_A} + \frac{w_B}{M_B} = \frac{1}{M} \qquad \boxed{x_A = \frac{\frac{w_A}{M_A}}{\frac{w_A}{M_A} + \frac{w_B}{M_B}}}$$ **(molar em fase líquida)**

Exemplo 01: **Determine a massa molecular da seguinte mistura gasosa: 5% de CO, 20% de H_2O, 4% de O_2 e 71% de N_2. Calcule, também, as frações mássicas das espécies que compõe essa mistura:**

a) Solução:

$$M = y_{CO} M_{CO} + y_{O_2} M_{O_2} + y_{H_2O} M_{H_2O} + y_{N_2} M_{N_2}$$

$$M = (0{,}05)(28{,}01) + (0{,}04)(31{,}999) + (0{,}2)(18{,}015) + (0{,}71)(28{,}013)$$

$$M = 26{,}173 \text{ g/gmol}$$

b) Solução:

Frações mássicas:

$$w_i = \frac{\rho_i}{\rho} \;;\; \rho_i = C_i M_i \;;\; \rho = CM$$

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

Espécie química	**Massa molecular M (g/gmol)**	**Fração molar y_i**	**Fração mássica $w_i = y_i M_i / M$**
CO	28,01	0,05	0,0535
O_2	31,999	0,04	0,0489
H_2O	18,015	0,20	0,1377
N_2	28,013	0,71	0,7599

Exemplo 02: **Calcule a massa molecular do ar considerando-o como uma mistura nas seguintes proporções:**

a) 79% de N_2 e 21% de O_2

b) 78,09% N_2 , 20,65% de O_2 , 0.93% de Ar (argônio) e 0,33 de CO_2

a) Solução:

$$M_{Ar} = y_{O_2} M_{O_2} + y_{N_2} M_{N_2} = 0{,}21(31{,}999) + 0{,}79(28{,}013)$$

$$M_{Ar} = 28{,}85\,\mathrm{g/gmol}$$

b) Solução:

$$M_{Ar} = y_{O_2} M_{O_2} + y_{N_2} M_{N_2} + y_{Ar} M_{Ar} + y_{CO_2} M_{CO_2}$$

$$M_{Ar} = 0{,}2065(31{,}999) + 0{,}7809(28{,}01) + 9{,}3\mathrm{x}10^{-3}(39{,}948) + 3{,}3\mathrm{x}10^{-3}(44{,}01)$$

$$M_{Ar} = 28{,}99\,\mathrm{g/gmol}$$

Exemplo 03: **Calcule a concentração mássica da mistura e de cada componente a 1 atm e 25°C, assim como as frações mássicas de cada espécie presente nos item (a) do exercício anterior.**

a) Concentração mássica do N_2

$$P_{N_2} = y_{N_2} P = 0{,}79(1\,\text{atm}) = 0{,}79\,\text{atm}$$

$$\rho_{N_2} = \frac{P_{N_2} M_{N_2}}{RT} = \frac{(0{,}79\,\text{atm})(28{,}01\,\text{g/gmol})}{(82{,}05\,\text{atm.g/gmol.K})(298{,}15\text{K})}$$

$$\rho_{N_2} = 9{,}05\text{x}10^{-4}\,\text{g/cm}^3$$

b) Concentração mássica do O_2

$$P_{O_2} = y_{O_2} P = 0{,}21(1\,\text{atm}) = 0{,}21\,\text{atm}$$

$$\rho_{O_2} = \frac{P_{O_2} M_{O_2}}{RT} = \frac{(0{,}21\,\text{atm})(31{,}999\,\text{g/gmol})}{(82{,}05\,\text{atm.g/gmol.K})(298{,}15\text{K})}$$

$$\rho_{O_2} = 2{,}75\text{x}10^{-4}\,\text{g/cm}^3$$

c) Concentração mássica da mistura:

$$\rho = \sum_{i=1}^{n} \rho_i = \rho_{O_2} + \rho_{N_2} = (2{,}75 + 9{,}05)10^{-4} = 1{,}18\text{x}10^{-3}\,\text{g/cm}^3$$

d) Fração mássica do N_2

$$w_{N_2} = \frac{\rho_{N_2}}{\rho} = \frac{9{,}05\text{x}10^{-4}\,\text{g/cm}^3}{1{,}18\text{x}10^{-3}\,\text{g/cm}^3}$$

$$w_{N_2} = 0{,}767$$

e) Fração mássica do O_2

$$w_{O_2} = \frac{\rho_{O_2}}{\rho} = \frac{2{,}75\text{x}10^{-4}\,\text{g/cm}^3}{1{,}18\text{x}10^{-3}\,\text{g/cm}^3}$$

$$w_{O_2} = 0{,}233$$

Exemplo 04: **Calcule a massa molecular do ar úmido com $y_{água}$ = 0,05. Suponha o ar puro como uma mistura ideal das espécies químicas contidas no item (a) do exercício 01. Calcule também a fração mássica do vapor d'água.**

$$M_{AR\ úmido} = y_{H_2O} M_{H_2O} + y_{AR} M_{AR} = y_{H_2O} M_{H_2O} + \left(1 - y_{H_2O}\right) M_{AR}$$

$$M_{AR\ úmido} = (0{,}05)(18{,}015\ g/gmol) + (1 - 0{,}05)(28{,}85\ g/gmol)$$

$$M_{AR\ úmido} = 28{,}31\ g/gmol$$

$$\rho_{Ar\ úmido} = \frac{PM_{Ar\ úmido}}{RT} = \frac{(1atm)(28{,}31\ g/gmol)}{(82{,}05\ atm.g/gmol.K)(298{,}15K)}$$

$$\rho_{Ar\ úmido} = 1{,}157x10^{-3}\ g/cm^3$$

$$P_{H_2O} = y_{H_2O} P = 0{,}05(1 atm) = 0{,}05\ atm$$

$$\rho_{H_2O} = \frac{P_{H_2O} M_{H_2O}}{RT} = \frac{(0{,}05\ atm)(18{,}015\ g/gmol)}{(82{,}05\ atm.g/gmol.K)(298{,}15 K)}$$

$$\rho_{H_2O} = 3{,}719 x 10^{-5}\ g/cm^3$$

$$w_{H_2O} = \frac{\rho_{H_2O}}{\rho_{Ar\ úmido}} = \frac{3{,}719 x 10^{-5}\ g/cm^3}{1{,}157 x 10^{-3}\ g/cm^3}$$

$$w_{H_2O} = 0{,}032$$

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:

$$\boxed{\vec{V} = \frac{\sum_{i=1}^{n} \rho_i \vec{V}_i}{\sum_{i=1}^{n} \rho_i}}$$

(velocidade média mássica)

$$\boxed{\vec{V} = \frac{\sum_{i=1}^{n} C_i \vec{V}_i}{\sum_{i=1}^{n} C_i}}$$

(velocidade média molar)

onde $\rho_i \vec{v}_i \; (C_i \vec{v}_i)$ **é uma velocidade local com que a massa da solução atravessa uma seção unitária colocada perpendicularmente à velocidade** $\vec{v} \; (\vec{V})$**. 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): $\left(\vec{v}_i - \vec{V} \right)$

O resultado oriundo das diferenças dos itens 2 e 3 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 05: Sabendo que as velocidades absolutas das espécies químicas presentes na mistura gasosa do exemplo 01 são: $v_{CO,z}$ = 10 cm/s, $v_{O2,z}$ = 13 cm/s, $v_{H2O,z}$ = 19 cm/s, $v_{N2,z}$ = 11 cm/s, determine:

a) A velocidade média molar da mistura;

b) A velocidade mássica da mistura;

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

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

Obs: Utilizar as composições molares e mássicas dos gases do exemplo 1.

Solução:

a) Da definição da velocidade média molar da mistura para a direção z, temos:

$$V_Z = \frac{\sum_{i=1}^{n} C_i v_{i,z}}{\sum_{i=1}^{n} C_i} \qquad \textbf{(1)}$$

mas

$$C = \sum_{i=1}^{n} C_i \; ; \; y_i = \frac{C_i}{C} ; C_i = y_i C \qquad \textbf{(2)}$$

Substituindo (2) em (1), temos:

$$\boxed{V_Z = \sum_{i=1}^{n} y_i v_{i,z}}$$

$$V_z = y_{CO} v_{CO,z} + y_{O_2} v_{O_2,z} + y_{H_2O} v_{H_2O,z} + y_{N_2} v_{N_2,z} \qquad \textbf{(3)}$$

$$V_z = y_{CO} v_{CO,z} + y_{O_2} v_{O_2,z} + y_{H_2O} v_{H_2O,z} + y_{N_2} v_{N_2,z}$$

$$V_z = (0{,}05)(10) + (0{,}04)(13) + (0{,}2)(19) + (0{,}71)(11)$$

$$V_z = 12{,}63\ \text{cm/s}$$

b) **Da definição da** **velocidade média mássica da mistura** **para a direção z, temos:**

$$v_Z = \frac{\sum_{i=1}^{n} \rho_i v_{i,z}}{\sum_{i=1}^{n} \rho_i} \qquad \textbf{(4)}$$

Porém

$$\rho = \sum_{i=1}^{n} \rho_i\ ;\ w_i = \frac{\rho_i}{\rho} ; \rho_i = w_i \rho \qquad \textbf{(5)}$$

Substituindo (5) em (4), temos:

$$v_z = \sum_{i=1}^{n} w_i v_{i,z}$$

$$v_z = w_{CO} v_{CO,z} + w_{O_2} v_{O_2,z} + w_{H_2O} v_{H_2O,z} + w_{N_2} v_{N_2,z} \qquad \textbf{(6)}$$

Conhece-se os valores de w_i do exemplo 01:

$$v_z = w_{CO} v_{CO,z} + w_{O_2} v_{O_2,z} + w_{H_2O} v_{H_2O,z} + w_{N_2} v_{N_2,z}$$

$$v_z = (0{,}0535)(10) + (0{,}0489)(13) + (0{,}1377)(19) + (0{,}7599)(11)$$

$$v_z = 12{,}15 \text{ cm/s}$$

c) Da definição de velocidade de difusão do O_2, referenciada à velocidade média molar na direção z, temos:

$$\left(\vec{v}_i - \overrightarrow{V} \right) = \left(v_{O_2,z} - V_z \right) = 13 - 12{,}63 = 0{,}37 \text{ cm/s}$$

d) Da definição de velocidade de difusão do O_2, referenciada à velocidade média mássica na direção z, temos:

$$\left(\vec{v}_i - \vec{v} \right) = \left(v_{O_2,z} - v_z \right) = 13 - 12{,}15 = 0{,}85 \text{ cm/s}$$

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, foi:
- 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 traz a idéia de concentração de uma certa espécie. Escreve-se, dessa maneira, o seguinte produto do qual resulta a definição de fluxo total:

$$\boxed{(\text{FLUXO}) = (\text{Velocidade})(\text{Concentração})}$$

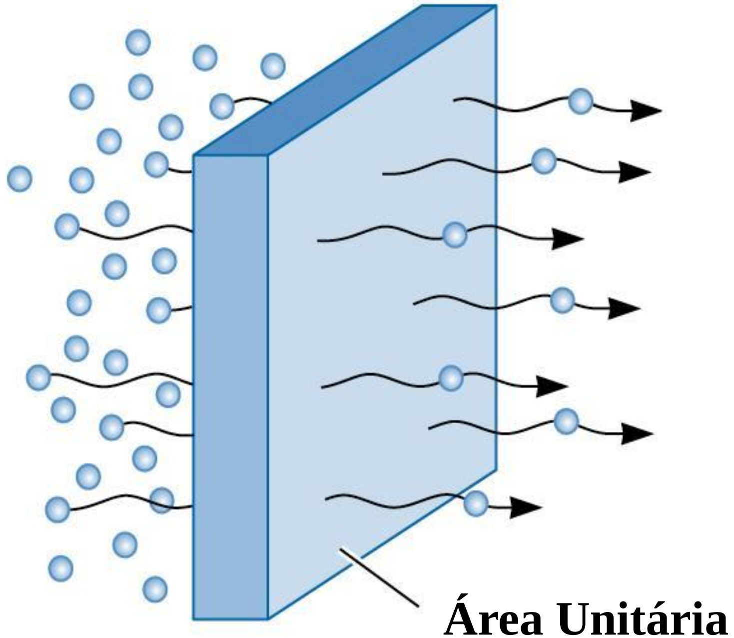
sendo a unidade de fluxo:

$$\left[\frac{massa(ou\ mols)}{área\,.\,tempo}\right]$$

FLUXO: Quantidade de matéria que atravessa uma superfície com uma determinada área num intervalo de tempo.

O fluxo é gerado pelo gradiente de concentração.

$$\text{FLUXO} = \frac{\text{Mols (ou Massa)}}{(\text{Área superficial})(\text{Tempo})} = \frac{\text{mols}}{\text{m}^2\text{s}} \text{ ou } \frac{\text{Kg}}{\text{m}^2\text{s}}$$



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 está 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:

$$\begin{pmatrix} \text{Movimento de A} \\ \text{observado da ponte} \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} \text{Movimento de A} \\ \text{decorrente do ato} \\ \text{de nadar no rio} \end{pmatrix} + \begin{pmatrix} \text{Movimento de A} \\ \text{resultante do} \\ \text{escoamento do rio} \end{pmatrix} \qquad \textbf{(1)}$$

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:

$$\boxed{J_{A,Z} = C_A\left(v_{A,Z} - V_Z\right)} \qquad (2)$$

$v_{A,Z}$: **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:

$$\boxed{J^{C}_{A,Z} = C_A V_Z} \qquad (3)$$

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

$$\boxed{N_{A,Z} = C_A\left(v_{A,Z} - V_Z\right) + C_A V_Z} \qquad (4)$$

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

Assim, a equação 4 é válida para o fluxo unidirecional de qualquer espécie química A, referenciada à coordenada estacionária Z.

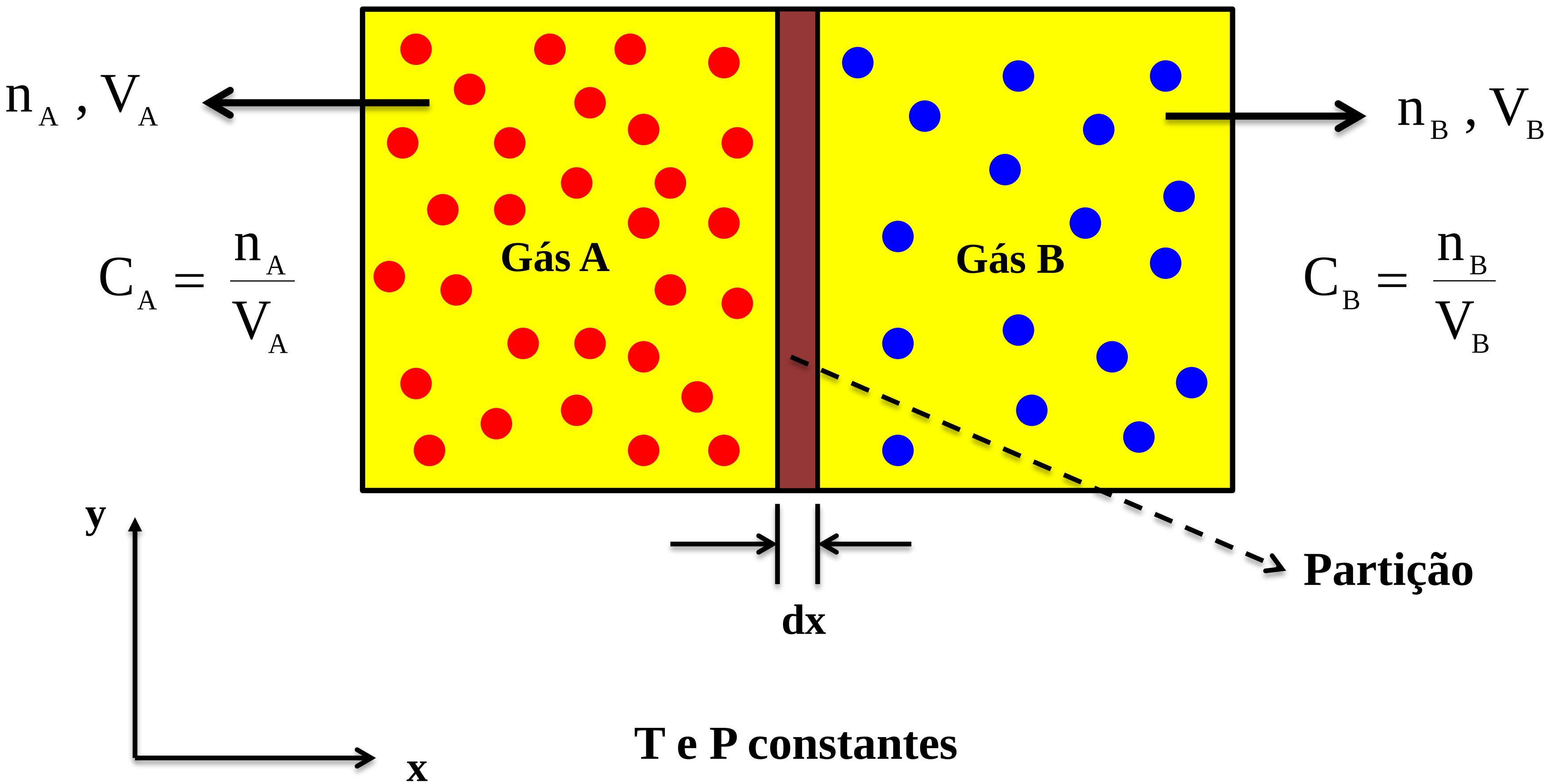
$$\begin{pmatrix}\text{Fluxo total de A}\\ \text{referenciado a um}\\ \text{eixo estacionário}\end{pmatrix} = \begin{pmatrix}\text{Fluxo resultante}\\ \text{da contribuição}\\ \text{difusiva}\end{pmatrix} + \begin{pmatrix}\text{Fluxo resultante}\\ \text{do movimento}\\ \text{global da solução}\end{pmatrix}$$

ou

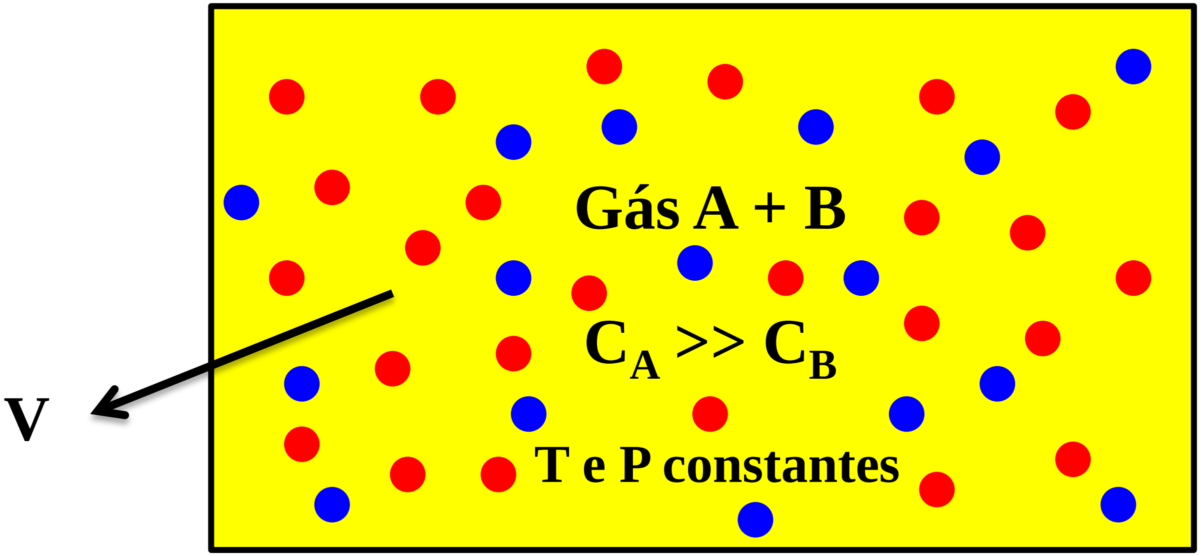
$$\boxed{\begin{pmatrix}\text{Fluxo total da espécie A}\\ \text{referenciado a um eixo}\\ \text{estacionário}\end{pmatrix} = \begin{pmatrix}\text{Contribuição}\\ \text{difusiva}\end{pmatrix} + \begin{pmatrix}\text{Contribuição}\\ \text{convectiva}\end{pmatrix}} \quad \textbf{(5)}$$

3- LEI DE FICK DA DIFUSÃO (1855)

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



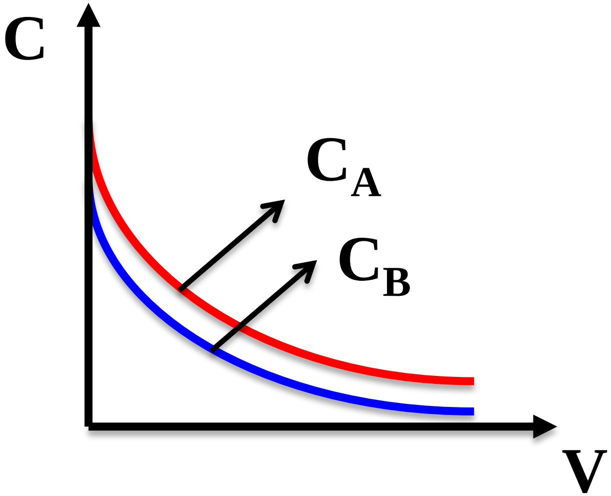
Ao retirar-se a partição, os dois gases difundem um através do outro até que a concentração de ambos seja uniforme em todo o volume "V".



As concentrações de cada gás serão, respectivamente:

$$C_A = \frac{n_A}{V} \qquad C = C_A + C_B$$

$$C_B = \frac{n_B}{V} \qquad V = V_A + V_B$$



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

$$\boxed{\vec{J}_A = -CD_{AB}\frac{dy_A}{dx} = -CD_{AB}\nabla y_A = -D_{AB}\nabla C_A} \quad \textbf{(6)}$$

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

onde:

C = Concentração molar total [mols/cm^3]

$\vec{J}_A$ **= Densidade de fluxo molar de difusão [mol/cm^2.s]**

D_{AB} = Coeficiente de difusão da espécie A em relação a espécie B ou difusividade [cm^2/s ou m^2/s]

$$y_A = \frac{C_A}{C} \qquad \nabla C_A = \frac{dC_A}{dx}$$

$$\boxed{\nabla C_A = \frac{dC_A}{dx}}$$

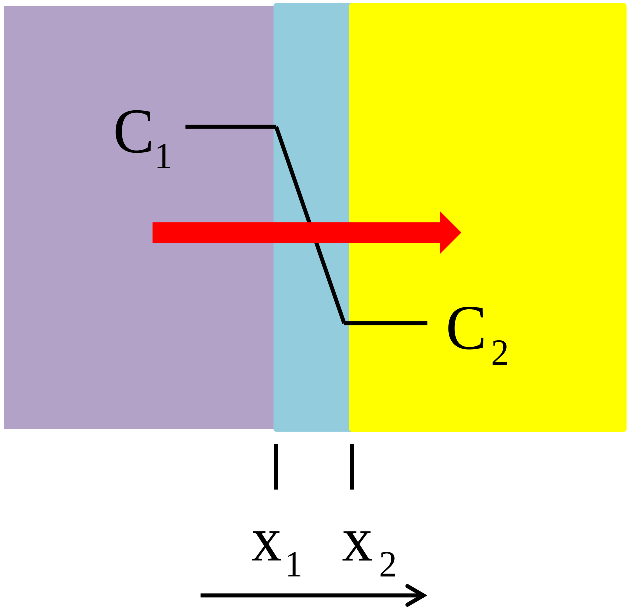
Gradiente de concentração

Se for linear:

$$\frac{dC_A}{dx} \cong \frac{\Delta C_A}{\Delta x} = \frac{C_{A_{final}} - C_{A_{inicial}}}{x_{final} - x_{inicial}}$$

$$\boxed{\vec{J}_A = -D_{AB}\frac{dC_A}{dx} \cong -D_{AB}\frac{\Delta C_A}{\Delta x}}$$

Lei de Fick para difusão em estado estacionário



Exemplo 06: O diclorometano é um ingrediente comum em decapantes de tintas. Além de causar irritações, pode ser absorvido pela pele. Deve-se usar luvas de proteção quando manipular este decapante. Usando-se luvas de borracha butílica (0,04 cm de espessura), qual é o fluxo de diclorometano através da luva?

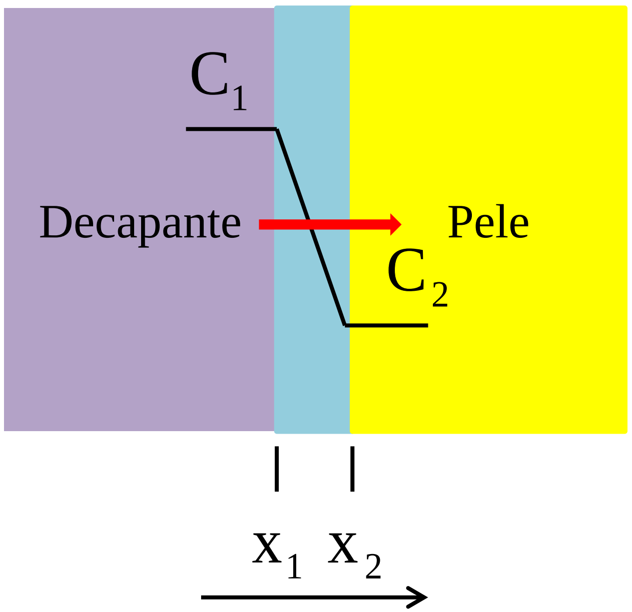
Dados:

Coeficiente de difusão em borracha butílica: 110×10^{-12} m^2/s

Concentrações superficiais:

$C_1 = 440$ Kg/m^3

$C_2 = 20$ Kg/m^3



$$\vec{J}_A = -D_{AB}\frac{dC_A}{dx} \cong -D_{AB}\frac{\Delta C_A}{\Delta x} = -D_{AB}\frac{C_{A_2} - C_{A_1}}{x_2 - x_1}$$

$$\vec{J}_A = -\left(110x10^{-12}\,m^2/s\right)\frac{(20-440)\,kg/m^3}{0{,}04x10^{-2}\,m}$$

$$\vec{J}_A = 1{,}16x10^{-4}\,kg/m^2.s$$

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 da solução, respectivamente. O fluxo molar total da espécie A referenciado a eixos estacionários será:

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

Como consequência da equação 7:

$$\boxed{\vec{N}_A = C_A\vec{v}_A} \qquad \textbf{(8)}$$

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:

$$\boxed{\vec{J}_A = C_A\left(\vec{v}_A - \vec{V}\right)} \qquad \textbf{(9)}$$

sendo restrita segundo a lei ordinária da difusão:

$$\boxed{\vec{J}_A = -D_{AB}\,\overrightarrow{\nabla C_A}} \qquad \textbf{(10)}$$

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

$$\boxed{\vec{J}_A = -CD_{AB}\,\overrightarrow{\nabla y_A}} \qquad \textbf{(11)}$$

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

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

$$\boxed{C_A \vec{V} = y_A \left(\vec{N}_A + \vec{N}_B\right)} \quad \textbf{(12)}$$

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

$$\boxed{\vec{N}_A = -CD_{AB} \vec{\nabla} y_A + y_A \left(\vec{N}_A + \vec{N}_B\right)} \quad \textbf{(13)}$$

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:

$$\boxed{\vec{N}_A = -CD_{AB}\vec{\nabla}x_A + x_A\left(\vec{N}_A + \vec{N}_B\right)} \quad \textbf{(14)}$$

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

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

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:

$$\boxed{N_{A,Z} = -CD_{AB}\frac{dy_A}{dz} + y_A\left(N_{A,Z} + N_{B,Z}\right)} \qquad \textbf{(16)}$$

$$\boxed{N_{A,Z} = -CD_{AB}\frac{dx_A}{dz} + x_A\left(N_{A,Z} + N_{B,Z}\right)} \qquad \textbf{(17)}$$

$$\boxed{n_{A,Z} = -\rho D_{AB}\frac{dw_A}{dz} + w_A\left(n_{A,Z} + n_{B,Z}\right)} \qquad \textbf{(18)}$$

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

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

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

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

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:**

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

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

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