Escola de Engenharia de Lorena
EEL – USP
Disciplina: Fenômenos de Transporte 3

Profa. Dra. Daniela Helena Pelegrine Guimarães
(email: dhguima@usp.br)

AVALIAÇÕES:
- P1:26/04/2017
- P2: 28/06/2017

PROVA DE RECUPERAÇÃO: 19 / JULHO / 2017

CONTEÚDO PROGRAMÁTICO:

1) FUNDAMENTOS DA TRANSFERÊNCIA DE MASSA;
2) EQUAÇÕES DIFERENCIAIS DE TRANSFERÊNCIA DE MASSA;
3) DIFUSÃO MOLECULAR NO ESTADO ESTACIONÁRIO;
4) DIFUSÃO MOLECULAR NO ESTADO TRANSIENTE;
5) TRANSFERÊNCIA DE MASSA CONVECTIVA;
6) CORRELAÇÕES PARA TRANSFERÊNCIA DE MASSA CONVECTIVA;
7) EQUIPAMENTOS DE TRANSFERÊNCIA DE MASSA.

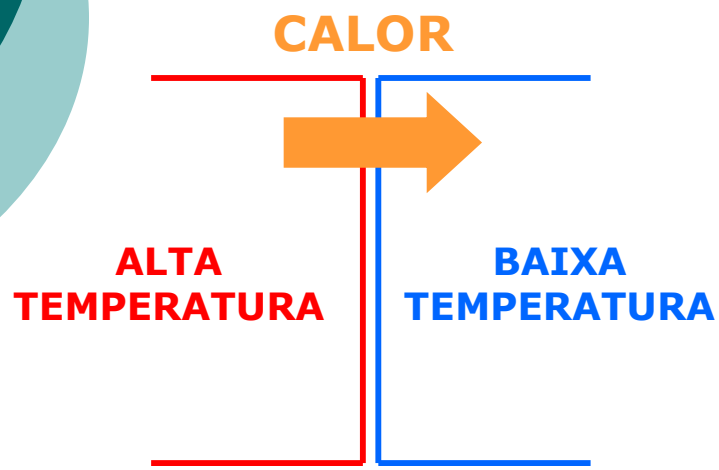
BIBLIOGRAFIA:

1) BIRD, R.B.; STEWART, W.E. LIGHTFOOD, E.N. Fenômenos de Trasnporte. Ed. Reverté.
2) CREMASCO, M.A. Fundamentos de Transferência de Massa. Ed. Unicamp.
3) INCROPERA, F.P.; DEWITT, D.P. Fundamentos da Transferência de Calor e Massa. Ed. Guanabara Koogan.
4) PITTS, D.R.; SISSON, L.E. Fenômenos de Transporte. Ed. McGraw-Hill.

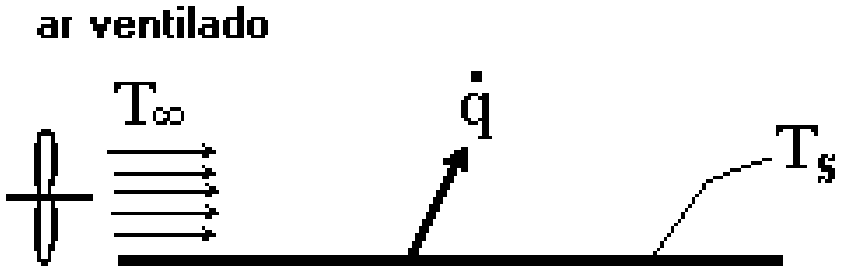
- **RELEMBRANDO...**

- **DA TRANSFERÊNCIA DE CALOR:**

- CONDUÇÃO:



- CONVECÇÃO:



- **EQUAÇÃO DO BALANÇO DE ENERGIA:**

$$\rho \hat{Cp} \frac{DT}{Dt} \equiv \rho \hat{Cp} \left(\frac{\partial T}{\partial t} + \left(v \cdot \nabla T \right) \right) = k \nabla^2 T + \mu \phi_v$$

TÓPICO 1: FUNDAMENTOS DA TRANSFERÊNCIA DE MASSA

I. DEFINIÇÃO DE TRANSFERÊNCIA DE MASSA;

II. TRANSFERÊNCIA DE MASSA EM PROCESSOS INDUSTRIAIS;

III. IMPORTÂNCIA EM ESTUDAR TRANSFERÊNCIA DE MASSA;

IV. MODOS DE TRANSFERÊNCIA DE MASSA;

V. CONCEITOS DE CONCENTRAÇÃO, VELOCIDADE E FLUXO;

VI. LEI DE FICK DA DIFUSÃO.

BIBLIOGRAFIA:

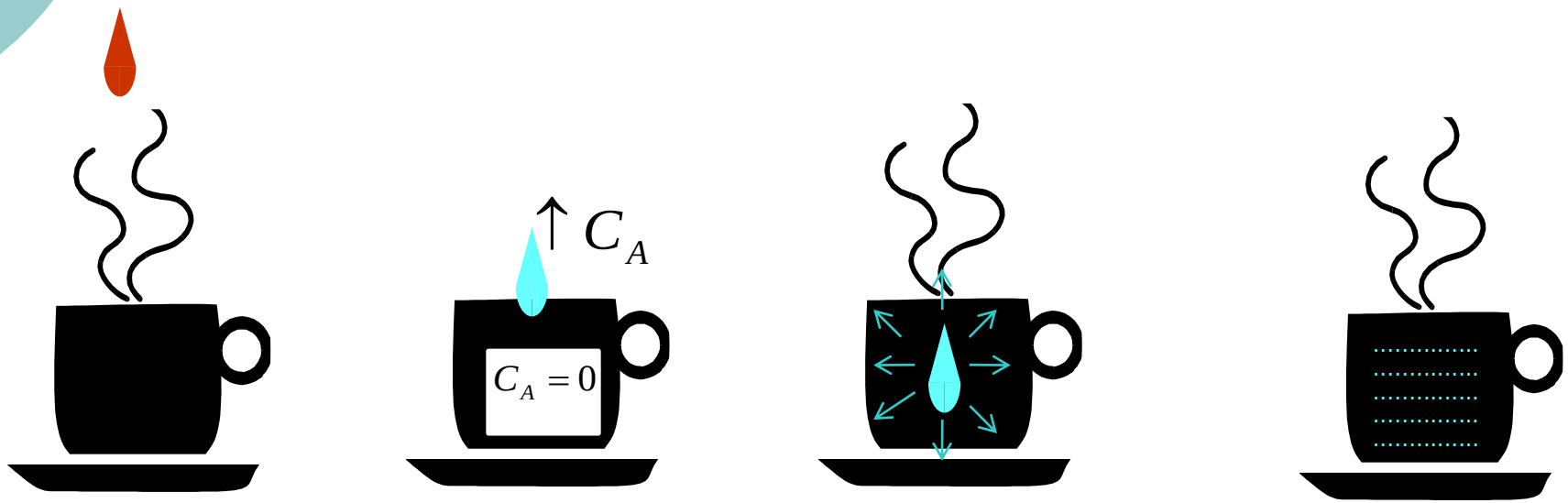
CREMASCO, M.A. Fundamentos de Transferência de Massa. Ed. Unicamp.

I. TRANSFERÊNCIA DE MASSA:

- **DEFINIÇÃO:**

- É A MASSA EM TRÂNSITO, COMO RESULTADO DA DIFERENÇA DE CONCENTRAÇÃO DE UMA ESPÉCIE EM UMA MISTURA. OU SEJA, É O MOVIMENTO RELATIVO DE UMA ESPÉCIE EM UMA MISTURA, DEVIDO À PRESENÇA DE UM GRADIENTE DE CONCENTRAÇÃO.

∴ **TRANSFERÊNCIA DE MASSA SÓ OCORRE EM MISTURAS!!**



GRADIENTE DE CONCENTRAÇÃO

$$\nabla C_A = 0$$

TM CESSA

- **RELEMBRANDO...**

NO CASO DA TRANSFERÊNCIA DE CALOR, O POTENCIAL MOTRIZ PARA O FLUXO DE ENERGIA É O GRADIENTE DE TEMPERATURA...

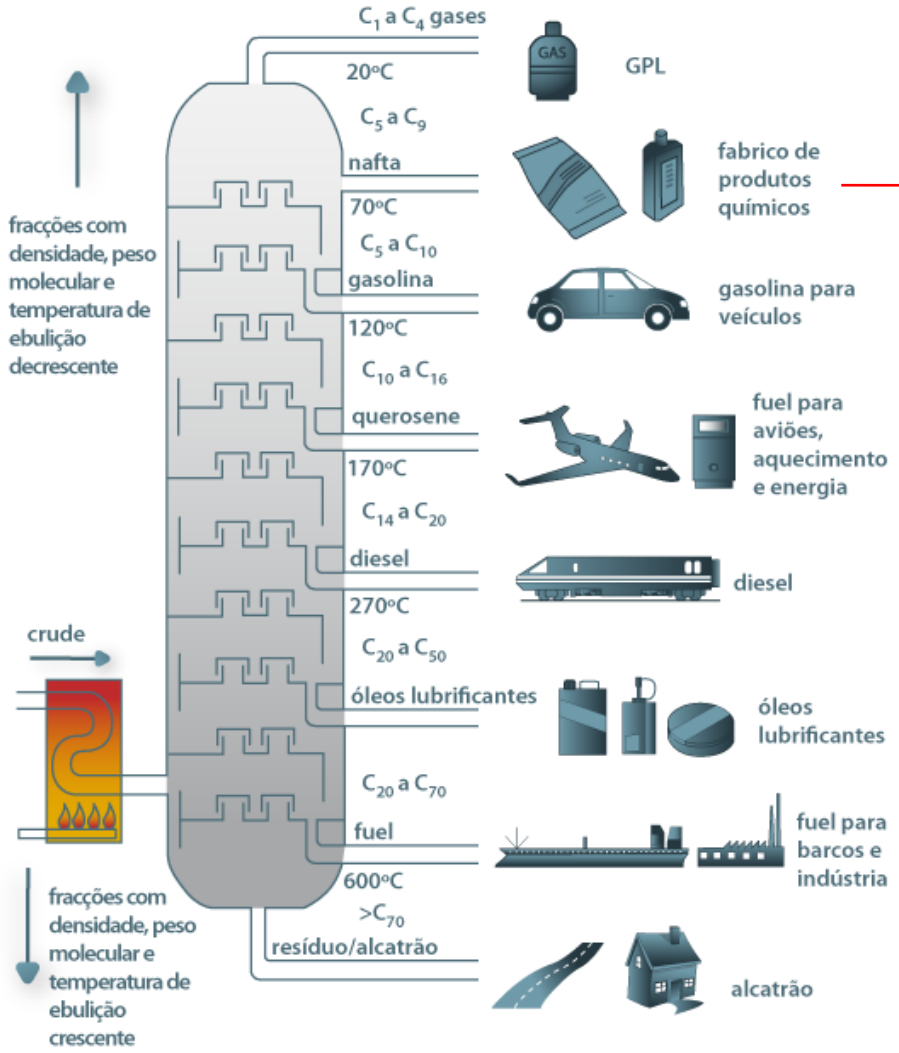
Fluxo	Força Motriz	Observações
Calor	Diferença de potencial térmico (Temperatura)	Quanto maior a diferença de temperatura, maior é o fluxo de calor.
Corrente Elétrica	Diferença de potencial elétrico (Voltagem)	Quanto maior é a diferença de voltagem, maior será a intensidade da corrente elétrica.
Fluido (líquido ou gás)	Diferença de potencial gravitacional (altura) ou de pressão	Quanto maior é a diferença de altura e/ou de pressão entre dois pontos do fluido, maior será a vazão do mesmo.

∴ **PARA QUE HAJA TRANSFERÊNCIA DE MASSA, DEVE HAVER GRADIENTE DE CONCENTRAÇÃO DE PELO MENOS UMA ESPÉCIE, EM UMA MISTURA...**

II. TRANSFERÊNCIA DE MASSA EM PROCESSOS INDUSTRIAIS:

PROCESSOS DE SEPARAÇÃO SÃO REALIZADOS NO INTUITO DE ISOLAR OS PRODUTOS DE INTERESSE PRIMÁRIO;

NO CASO DO PETRÓLEO: DESTILAÇÃO FRACIONADA



PLÁSTICOS,
POLIÉSTER,
CIZ DE CERA,
PARAFINA,
FIBRAS SINTÉTICAS,...

III. IMPORTÂNCIA DA TRANSFERÊNCIA DE MASSA:

√ RECUPERAÇÃO DE PRODUTOS SECUNDÁRIOS DE CONSIDERÁVEL VALOR ECONÔMICO;

√ FORNECE BASE PARA O ENTENDIMENTO DE COMO OS VÁRIOS PROCESSOS OPERAM, TAIS COMO:

√ **EXTRAÇÃO;**

√ **DESTILAÇÃO;**

√ **SECAGEM;**

√ **EVAPORAÇÃO;**

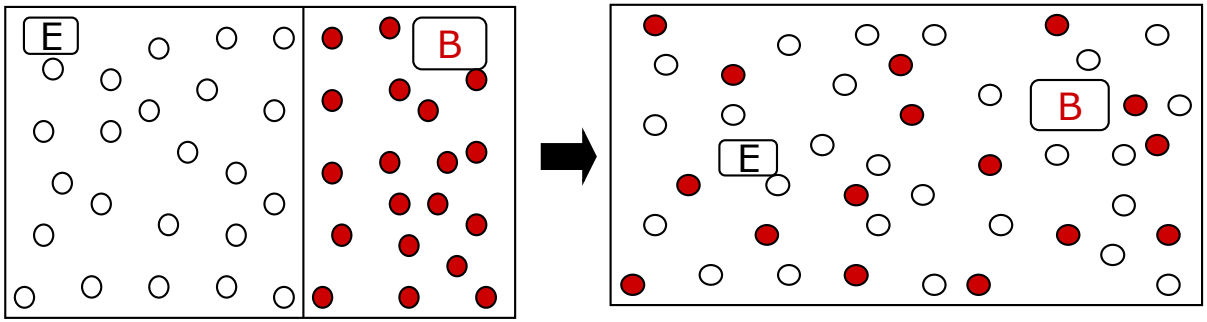
√ **ABSORÇÃO;**

√ **CRISTALIZAÇÃO.**

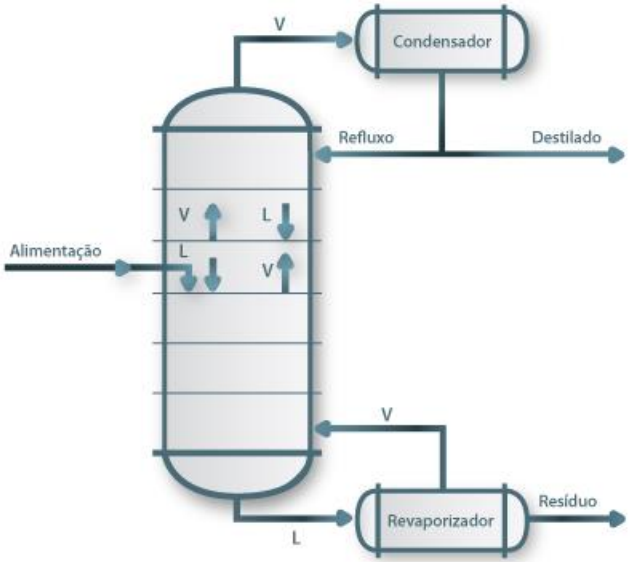
√ PROJETOS DE EQUIPAMENTOS DE SEPARAÇÃO.

IV. MODOS DE TRANSFERÊNCIA DE MASSA:

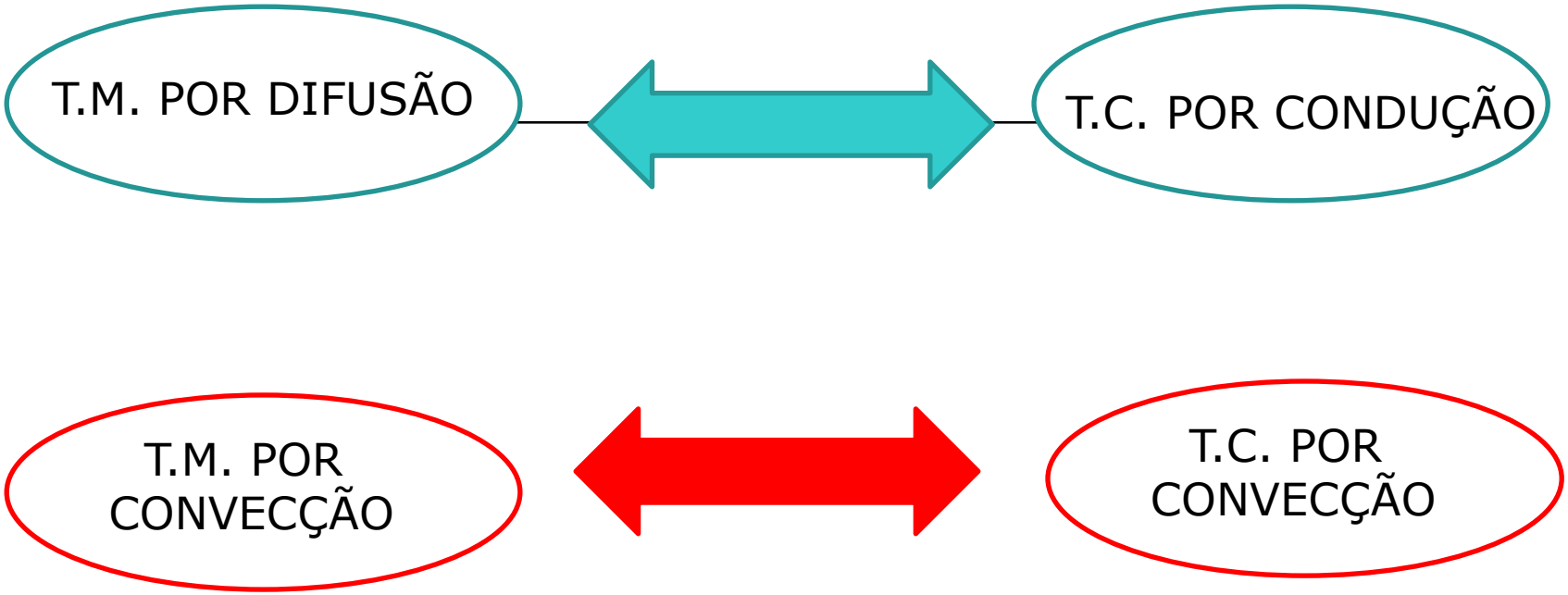
√ **DIFUSÃO:** TRANSPORTE DE UM COMPONENTE DE UMA MISTURA, EM ESCALA MICROSCÓPICA;



√ **CONVECÇÃO:** PORÇÕES DO FLUIDO SÃO TRANSPORTADOS DE UMA REGIÃO PARA OUTRA (ESCALA MACROSCÓPICA).



ANALOGIAS COM A TANSFERÊNCIA DE CALOR:



NO ENTANTO...

- NA T.C. AMBOS OS MECANISMOS, FREQUENTEMENTE, AGEM SIMULTANEAMENTE;

- NA T.M. UM DOS MECANISMOS PODE DOMINAR QUANTITATIVAMENTE.

V. CONCENTRAÇÕES, VELOCIDADES E FLUXOS:

V. 1 CONCENTRAÇÕES:

√ **CONCENTRAÇÃO MÁSSICA:** MASSA DA ESPÉCIE i POR UNIDADE DE VOLUME DA SOLUÇÃO:

$$\rho_i = \frac{m_i}{V}$$

√ **CONCENTRAÇÃO MOLAR:** NÚMERO DE MOLS DA ESPÉCIE i POR UNIDADE DE VOLUME DA SOLUÇÃO:

$$C_i = \frac{n_i}{V} = \frac{m_i}{M_i \cdot V} = \frac{\rho_i}{M_i}$$



√ **FRAÇÃO MÁSSICA:** CONCENTRAÇÃO MÁSSICA DA ESPÉCIE i COM RELAÇÃO À CONCENTRAÇÃO MÁSSICA TOTAL:

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

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

√ **FRAÇÃO MOLAR:** CONCENTRAÇÃO MOLAR DA ESPÉCIE i COM RELAÇÃO À CONCENTRAÇÃO MOLAR DA SOLUÇÃO:

$x_i = \frac{C_i}{C}$ (para líquidos)

$y_i = \frac{C_i}{C}$ (para gases)

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

DEFINIÇÕES BÁSICAS PARA UMA MISTURA BINÁRIA (A+B):

√ CONCENTRAÇÃO MÁSSICA DA SOLUÇÃO: $\rho = \rho_A + \rho_B$

√ CONCENTRAÇÃO MOLAR DA MISTURA: $C = C_A + C_B$

√CONCENTRAÇÃO MÁSSICA DE A OU B:

$$\begin{cases} \rho_A = C_A \cdot M_A \\ \rho_B = C_B \cdot M_B \end{cases}$$

√CONCENTRAÇÃO MOLAR DE A OU B:

$$\begin{cases} C_A = \dfrac{\rho_A}{M_A} \\ C_B = \dfrac{\rho_B}{M_B} \end{cases}$$

√CONCENTRAÇÃO MOLAR DA MISTURA: $C = \dfrac{\rho}{M}$

√ FRAÇÃO MÁSSICA DE A OU B:

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

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

√ FRAÇÃO MOLAR DE A OU B PARA LÍQUIDOS:

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

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

√ FRAÇÃO MOLAR DE A OU B PARA GASES:

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

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

RELAÇÕES MÁSSICAS ADICIONAIS DE UMA MISTURA BINÁRIA:

√ $\omega_A + \omega_B = 1$

√ $\frac{\omega_A}{M_A} + \frac{\omega_B}{M_B} = \frac{1}{M}$

√ $\omega_A = \frac{x_A \cdot M_A}{x_A \cdot M_A + x_B \cdot M_B}$

RELAÇÕES MOLARES ADICIONAIS DE UMA MISTURA BINÁRIA:

√ $\begin{cases} x_A + x_B = 1 & \text{(líquidos)} \\ y_A + y_B = 1 & \text{(gases)} \end{cases}$

√ $x_A \cdot M_A + x_B \cdot M_B = M$

√ $x_A = \frac{\frac{\omega_A}{M_A}}{\frac{\omega_A}{M_A} + \frac{\omega_B}{M_B}}$

EXEMPLO 1: DETERMINE O PESO 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 A MISTURA.

EXEMPLO 2: CALCULE A FRAÇÃO MOLAR DE 100 KG DE UMA MISTURA COM A SEGUINTE COMPOSIÇÃO MÁSSICA:

Componente	% mássica
O_2	16
CO	4
CO_2	17
N_2	63

EXEMPLO 3: A COMPOSIÇÃO DO AR É, MUITAS VEZES, DADA EM TERMOS DAS DUAS ESPÉCIES PRINCIPAIS NA MISTURA DE GASES:

$$y_{O_2} = 0{,}21$$

$$y_{N_2} = 0{,}79$$

DETERMINAR A FRAÇÃO MÁSSICA DE O_2 E N_2 E O PESO MOLECULAR MÉDIO DO AR A 25°C E 1 ATM.

V. 2 VELOCIDADES: MÉDIA DOS VALORES DE VELOCIDADE DAS DIFERENTES ESPÉCIES QUÍMICAS EXISTENTES EM UMA SOLUÇÃO:

√ **VELOCIDADE MÉDIA MÁSSICA:**

$$\vec{v} = \frac{\sum_{i=1}^{n} \rho_i \cdot \vec{v}_i}{\sum_{i=1}^{n} \rho_i}$$

Velocidade local com que a massa atravessa uma seção unitária

√ **VELOCIDADE MÉDIA MOLAR:**

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

$\rho_i \cdot \vec{v}_i$

$C_i \cdot \vec{v}_i$

VELOCIDADE LOCAL COM QUE A MASSA ATRAVESSA UMA SEÇÃO UNITÁRIA, PODENDO ESTAR REFERENCIADA A OUTROS TIPOS DE VELOCIDADE, TAIS COMO:

i) velocidade dos eixos estacionários:

$$\left(\vec{v} = 0\right)$$

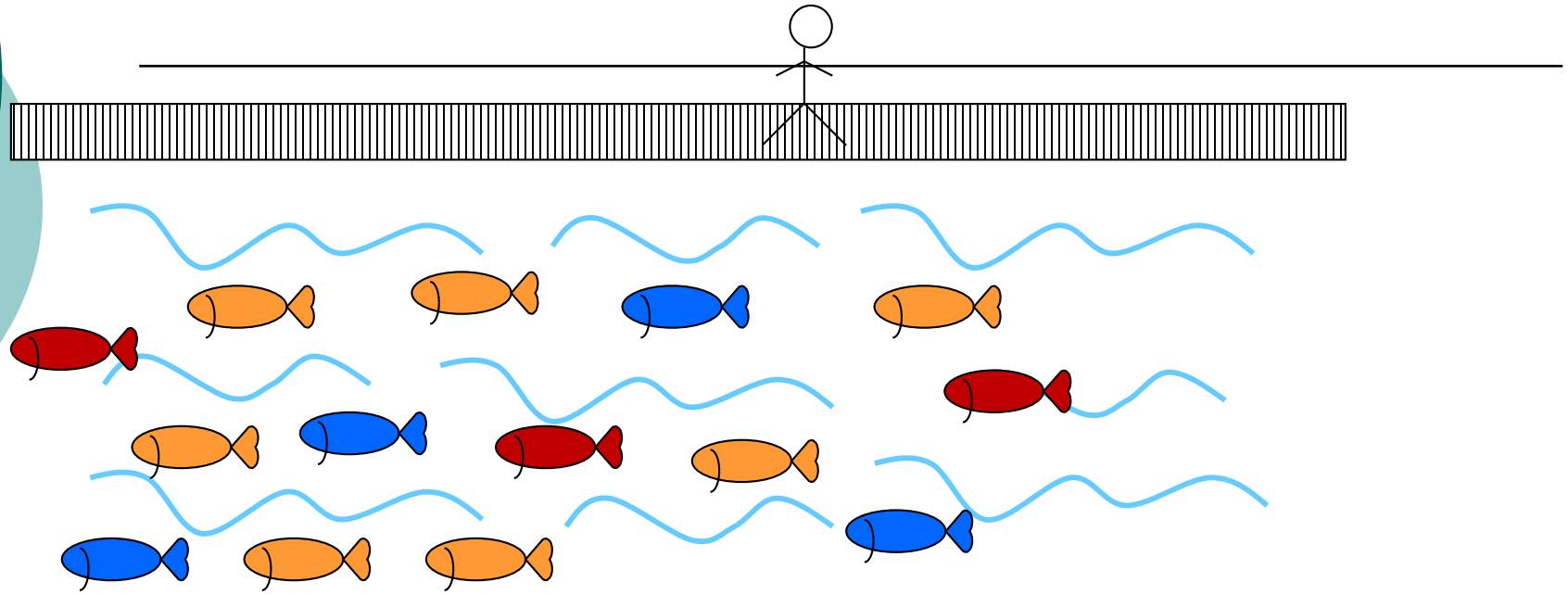
ii) Velocidade da solução:

$\left(\vec{v}_i - \vec{v}\right)$ (PARA VELOCIDADE MÁSSICA)

$\left(\vec{v}_i - \vec{V}\right)$ (PARA VELOCIDADE MOLAR)

VELOCIDADE DE DIFUSÃO

ANALOGIA: SUPONDO QUE, EM UM RIO HÁ DIVERSAS ESPÉCIES DE PEIXES (LAMBARÍ, TRAÍRA, PACU,...). EXISTE UMA VELOCIDADE MÉDIA ABSOLUTA INERENTE A CADA CARDUME. A QUESTÃO É *"QUE VELOCIDADE É ESTA ASSOCIADA AO FLUXO?"*



SE CONSIDERARMOS A VELOCIDADE MÉDIA ABSOLUTA DO CARDUME "a" COM RELAÇÃO À VELOCIDADE MÉDIA DO RIO, TEREMOS A VELOCIDADE DE DIFUSÃO DO CARDUME "i".

EXEMPLO 4: SABENDO QUE AS VELOCIDADES ABSOLUTAS DAS ESPÉCIES QUÍMICAS PRESENTES NA MISTURA GASOSA DO EXEMPLO 1 SÃO:

$\nu_{CO,Z}$=10 CM/S, $\nu_{O2,Z}$=13 CM/S, $\nu_{H2O,Z}$=19 CM/S, $\nu_{N2,Z}$=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;

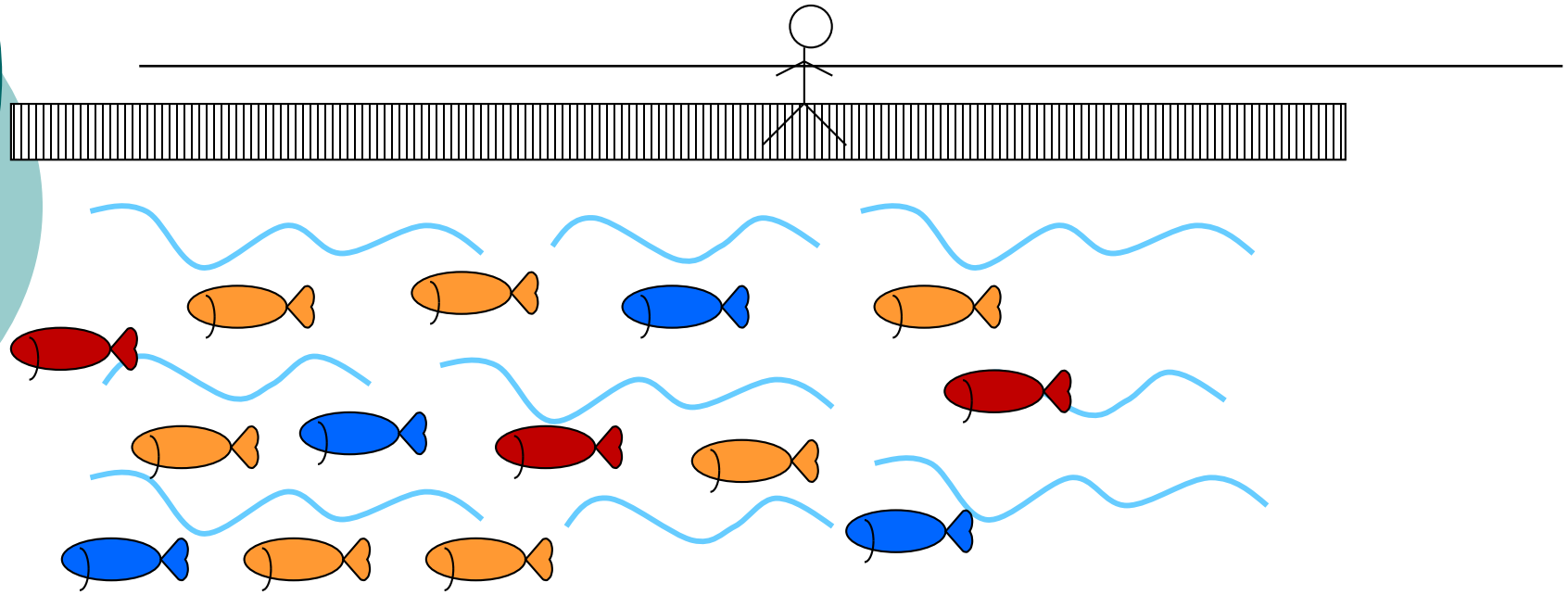
D. IDEM AO ITEM C), TENDO COMO REFERÊNCIA A VELOCIDADE MÉDIA MÁSSICA DA MISTURA.

V. 3 FLUXOS: É UM VETOR QUANTITATIVO ATRIBUÍDO À QUANTIDADE DA ESPÉCIE PARTICULAR, QUE PASSA EM UM INTERVALO DE TEMPO ATRAVÉS DE UMA ÁREA NORMAL AO VETOR.

$$(FLUXO) = (VELOCIDADE) \cdot (CONCENTRAÇÃO)$$

$$SI \Rightarrow \left[\frac{Kg \ \ (ou \ \ Kmol)}{m^2 \cdot s} \right]$$

ANALOGIA: SUPONDO QUE, EM UM RIO HÁ DIVERSAS ESPÉCIES DE PEIXES (LAMBARÍ, TRAÍRA, PACU,...). EXISTE UM FLUXO INERENTE A CADA CARDUME. A QUESTÃO É *"QUE VELOCIDADE É ESTA ASSOCIADA AO FLUXO?"*



$$\begin{pmatrix} MOVIMENTO\ DA\ ESPÉCIE \\ OBSERVADO\ DA\ PONTE \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} MOVIMENTO\ DA\ ESPÉCIE \\ DECORRENTE\ DO\ ATO \\ DE\ NADAR\ NO\ RIO \end{pmatrix} + \begin{pmatrix} MOVIMENTO\ DA\ ESPÉCIE \\ RESULTANTE\ DO \\ ESCOAMENTO\ DO\ RIO \end{pmatrix} \quad (1)$$

$$\begin{pmatrix}\text{MOVIMENTO DA ESPÉCIE}\\ \text{OBSERVADO DA PONTE}\end{pmatrix} = \begin{pmatrix}\text{MOVIMENTO DA ESPÉCIE}\\ \text{DECORRENTE DO ATO}\\ \text{DE NADAR NO RIO}\end{pmatrix} + \begin{pmatrix}\text{MOVIMENTO DA ESPÉCIE}\\ \text{RESULTANTE DO}\\ \text{ESCOAMENTO DO RIO}\end{pmatrix}$$

A B

A FLUXO ASSOCIADO À CONTRIBUIÇÃO DIFUSIVA:

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

$v_{A,\,Z} \Rightarrow$ VELOCIDADE DA ESPÉCIE "A" NA DIREÇÃO Z

$V_Z \Rightarrow$ VELOCIDADE DO RIO (MEIO) NA DIREÇÃO Z

B FLUXO DA ESPÉCIE DEVIDO À VELOCIDADE DO MEIO $\Rightarrow$ CONTRIBUIÇÃO CONVECTIVA (OU ADVEÇÃO):

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

∴ A EQUAÇÃO (1) PODE SER, MATEMATICAMENTE, REPRESENTADA POR:

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

CONTRIBUIÇÃO DIFUSIVA

CONTRIBUIÇÃO CONVECTIVA

$$N^*_{A,z} = C_A \cdot \left(v_{A,\,Z} - v_Z\right) + C_A \cdot v_Z$$ **(COM RELAÇÃO À VELOCIDADE MÉDIA MÁSSICA)**

$N_{A,Z}$ = FLUXO TOTAL DA ESPÉCIE "A" REFERENCIADO A UM EIXO ESTACIONÁRIO

OU, EM TERMOS DE CONCENTRAÇÃO MÁSSICA, O FLUXO MÁSSICO PODE SER CALCULADO POR:

$$n_{A,\,Z} = j_{A,\,Z} + j^C_{A,Z} = \rho_A \cdot \left(v_{A,\,Z} - V_Z\right) + \rho_A \cdot V_Z$$

$$n^*_{A,z} = j^*_{A,z} + j^{*C}_{A,Z} = \rho_A \cdot \left(v_{A,\,Z} - v_Z\right) + \rho_A \cdot v_Z$$ **(COM RELAÇÃO À VEL.MÁSSICA)**

EXEMPLO 5: SABENDO QUE A MISTURA DESCRITA NO EXEMPLO 4 ESTÁ A 1 ATM E 105°C, DETERMINE:

A. FLUXO DIFUSIVO MOLAR DE O2 NA MISTURA;
B. FLUXO ~~DIFUSIVO MÁSSICO DE O_2 NA MISTURA~~;
C. CONTRIBUIÇÃO DO FLUXO CONVECTIVO MOLAR DE O_2 NA MISTURA;
D. CONTRIBUIÇÃO DO FLUXO CONVECTIVO MÁSSICO DE O_2 NA MISTURA;
E. FLUXO MÁSSICO TOTAL REFERENCIADO A UM EIXO ESTACIONÁRIO;
F. FLUXO MOLAR TOTAL REFERENCIADO A UM EIXO ESTACIONÁRIO.

EXEMPLO 6: DENOMINANDO $\vec{J}_A^{\,*} = C_A\left(\vec{v}_A - \vec{V}\right)$ DEMOSNTRE, PARA UMA MISTURA BINÁRIA, QUE:

$$\vec{J}_A^{\,*} = \vec{N}_A - \varpi_A\left(\vec{N}_A + \frac{M_B}{M_A}\vec{N}_B\right)$$

EXEMPLO 7: A PARTIR DE $\vec{J}_1 = C_1\left(\vec{v}_1 - \vec{V}\right)$ DEMOSNTRE QUE:

$$\vec{J}_1 = \sum_{j=1}^{n}\left(y_j\vec{N}_1 - y_1\vec{N}_j\right)$$

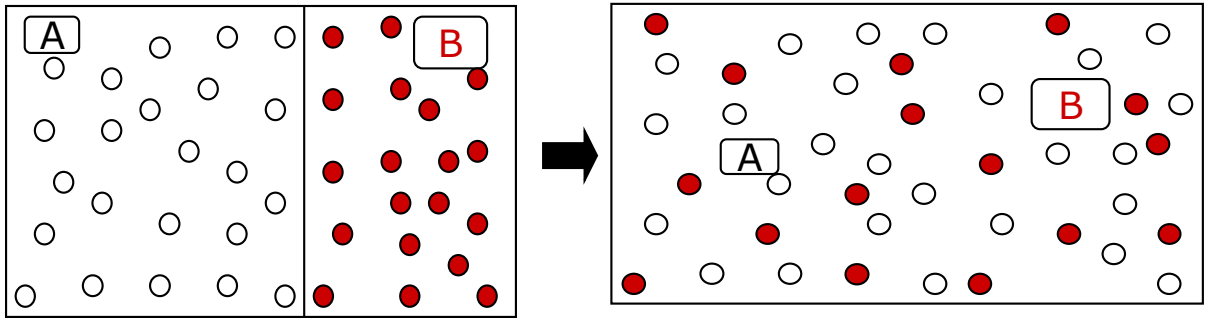
EXEMPLO 6: DENOMINANDO $\vec{J}_A^{\,*} = C_A\left(\vec{v}_A - \vec{v}\right)$ DEMOSNTRE, PARA UMA MISTURA BINÁRIA, QUE:

$$\vec{J}_A^{\,*} = \vec{N}_A - \varpi_A\left(\vec{N}_A + \frac{M_B}{M_A}\vec{N}_B\right)$$

EXEMPLO 7: A PARTIR DE $\vec{J}_1 = C_1\left(\vec{v}_1 - \vec{V}\right)$ DEMOSNTRE QUE:

$$\vec{J}_1 = \sum_{j=1}^{n}\left(y_j\vec{N}_1 - y_1\vec{N}_j\right)$$

VI. DIFUSÃO: LEI DE FICK:



TAL FENÔMENO É REGIDO PELA **LEI DE FICK**, REPRESENTADA MATEMATICAMENTE POR:

$$J_{A,z} = -D_{A,B}\frac{\partial C_A}{\partial z}$$

$$j_{A,z} = -D_{A,B}\frac{\partial \rho_A}{\partial z}$$

CONSIDERANDO A DIFUSÃO MOLECULAR DO COMPONENTE A EM UMA MISTURA BINÁRIA (A, B), ISOBÁRICA E ISOTÉRMICA, PARA UMA DIFUSÃO SOMENTE NA DIREÇÃO Z:

$$J_{A,z} = -D_{A,B}\frac{\partial C_A}{\partial z}$$

$J_{A,z}$ = *fluxo molar do componente A* $\left[Kmol/m^2.s\right]$;

$\partial C_A/\partial z$ = *gradiente de concentração molar do componente A* $\left[Kmol/m^3\right]$;

$D_{A,B}$ = *difusuvudade mássica* $\left[m^2/s\right]$.

EM TERMOS DE FRAÇÃO MOLAR:

$$J_{A,z} = -CD_{A,m}\frac{\partial y_A}{\partial z}$$

C = *concentração molar da mistura* $\left[Kmol/m^3\right]$;

y_A = *fração molar do componente A* $\left[Kmol/m^3\right]$;

EM UNIDADES MÁSSICAS:

$$j_{A,z} = -D_{A,B}\frac{\partial \rho_A}{\partial z}$$

$j_{A,z}$ = *fluxo mássico do componente A* $\left[Kg/m^2.s\right]$;

ρ_A = *concentração mássica do componente A* $\left[Kg_A/V\right]$

EM TERMOS DE FRAÇÃO MÁSSICA:

$$j_{A,z} = -\rho \cdot D_{A,B}\frac{\partial \omega_A}{\partial z}$$

ρ = *concentração mássica da mistura* $\left[Kg/m^3\right]$;

ω_A = *fração mássica do componente A*

EXEMPLO 8: A PARTIR DE $\vec{J}_1 = C_1\left(\vec{v}_1 - \vec{V}\right)$ DEMOSNTRE QUE, PARA UMA MISTURA BINÁRIA:

$$\vec{\nabla} y_1 = \sum_{j=2}^{n=2} \frac{1}{C \cdot D_{ij}} \left(y_1 \vec{N}_j - y_j \vec{N}_1 \right)$$

VI.1 DIFUSIVIDADE MÁSSICA (D_{AB}): CONSTANTE DE PROPROCIONALIDADE ENTRE O FLUXO DE MASSA E O GRADIENTE DE CONCENTRAÇÃO. ELA REPRESENTA O GRAU DE "RAPIDEZ" COM QUE A DIFUSÃO OCORRE.

$$D_{AB} = \frac{-J_{A,z}}{dC_A/dz} \equiv \left(\frac{M}{L^2 t}\right)\left(\frac{1}{M/L^3 \cdot 1/L}\right) \equiv \frac{L^2}{t}$$

- LÍQUIDOS $\left(10^{-6} - 10^{-5}\ \boldsymbol{cm^2/s}\right)$
- SÓLIDOS $\left(10^{-9} - 10^{-1}\ cm^2/s\right)$
- GASES $\left(5 \cdot 10^{-1} - 10^{-1}\ \boldsymbol{cm^2/s}\right)$

$$GASES > LÍQUIDOS > SÓLIDOS$$

DIFUSIVIDADE DEPENDE DA TEMPERATURA E CONCENTRAÇÃO

DIFUSIVIDADE DEPENDE ESSENCIALMENTE DA PRESSÃO.

VALORES DOS COEFICIENTES DE DIFUSIVIDADE DE ALGUNS GASES EM ÁGUA A 20°C:

GÁS	$D \cdot 10^9 \left(m^2/s \right)$
AMÔNIA	1,8
DIÓXIDO DE CARBONO	1,8
HIDROGÊNIO	5,3
NITROGÊNIO	1,9
OXIGÊNIO	2,1

VALORES DOS COEFICIENTES DE DIFUSIVIDADE DE ALGUNS GASES E VAPORES EM AR À 20°C E 1 atm:

GÁS	$D \cdot 10^6 \left(m^2/s \right)$
AMÔNIA	17,0
BENZENO	7,7
DIÓXIDO DE CARBONO	13,8
ÁLCOOL ETÍLICO	10,2
HIDROGÊNIO	61,1
METANOL	13,3
NITROGÊNIO	13,2
OXIGÊNIO	17,8
DIÓXIDO DE ENXÔFRE	10,3
VAPOR DE ÁGUA	21,9

VI.1.1 DIFUSÃO EM FASE GASOSA:

1- CORRELAÇÕES PARA ESTIMATIVA DO COEFICIENTE DE DIFUSÃO PARA GASES APOLARES:

A) EQUAÇÃO DE CHAPMAN-ENSKOG:

$$D_{AB} = 1{,}858 \cdot 10^{-3} \cdot \frac{T^{3/2}}{P\sigma_{AB}^{2}\Omega_{D}} \cdot \sqrt{\frac{1}{M_A} + \frac{1}{M_B}}$$

$D_{AB} \rightarrow COEF.\ DE\ DIFUSÃO\ \left(cm^2/s\right)$;

$P \rightarrow PRESSÃO\ TOTAL\ \left(atm\right)$;

$\sigma_i \rightarrow DIÂMETRO\ DE\ COLISÃO\ \left(A\right)$;

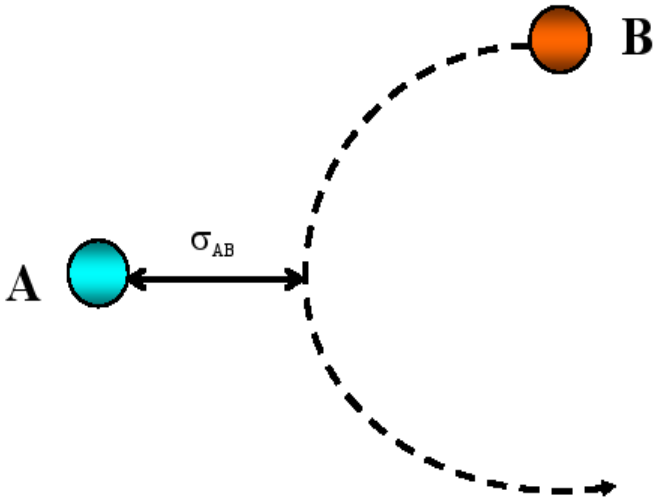
$\sigma_{AB} \rightarrow DISTÂNCIA\ LIMITE\ \left(A\right)$;

$T \rightarrow TEMPERATURA\ \left(K\right)$;

$\Omega \rightarrow INTEGRAL\ DE\ COLISÃO\ \left(adm\right)$.

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, na qual é repelida pela primeira, conforme a figura abaixo.



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

$V_b = VOLUME\ MOLAR\ \left(cm^3/gmol\right)$

$\sigma_i \neq DIÂMETRO\ MOLECULAR$

[a] Tabela 1.2a:
Propriedades de gases e de líquidos inorgânicos.

Espécies	Fórmula molecular	Massa molecular (g/gmol)	T_b (K)	V_b [b] (cm^3/gmol)	T_c (K)	P_c (atm)	V_c (cm^3/gmol)	w	μ_p (debyes)	R_i (Å)
água	H_2O	18,015	373,2	18,7[1]	647,3	217,6	56,0	0,344	1,8	0,6150
amônia	NH_3	17,031	239,7	25,0[1]	405,6	111,3	72,5	0,25	1,5	0,8533
argônio	Ar	39,948	87,3		150,8	48,1	74,9	-0,004	0,0	–
bromo	Br_2	159,808	331,9	53,2[2]	584,0	102,0	127,0	0,132	0,2	1,076
dióxido de carbono	CO_2	44,010	194,7	34,0[2]	304,2	72,8	94,0	0,225	0,0	0,9918
dióxido de enxofre	SO_2	64,063	263,0	43,8[1]	430,8	77,8	122,0	0,251	1,6	1,6738
hidrogênio	H_2	2,016	20,4	14,3[2]	33,2	12,8	65,0	-0,22	0,0	0,3708
Hélio-4	He (4)	4,003	4,21	–	5,19	2,24	57,3	-0,387	0,0	0,8077
monóxido de carbono	CO	28,010	81,7	30,7[2]	132,9	34,5	93,1	0,049	0,1	0,5582
neônio	Ne	20,183	27,0		44,4	27,2	41,7	0,0	0,0	0,8687
nitrogênio	N_2	28,013	77,4	31,2[2]	126,2	33,5	89,5	0,04	0,0	0,5471
óxido nitroso	N_2O	44,013	184,7	36,4[2]	309,6	71,5	97,4	0,16	0,2	1,1907
oxigênio	O_2	31,999	90,2	25,6[2]	154,6	49,8	73,4	0,021	0,0	0,6037

[a] Fonte: Reid, R. C., Prausnitz, J. M. and Sherwood, T. K. *The Properties of Gases & Liquids*, 3. ed., New York, McGraw-Hill, 1977.

[b] Utilizou-se das seguintes fontes: [1] Reid, Prausnitz and Sherwood (1977); [2] Welty, J. R., Wilson, K. E. and Wicks, E. *Fundamentals of Momentum, Heat and Mass Transfer*, 2. ed., New York, John Wiley, 1976; [3] Equação de Tyn e Callus, eq.(1.76).

[a] Tabela 1.2b:

Propriedades de gases e de líquidos orgânicos.

Espécies	Fórmula molecular	Massa molecular (g/gmol)	T_b (K)	V_b [b] (cm^3/gmol)	T_c (K)	P_c (atm)	V_c (cm^3/gmol)	w	μ_p (debyes)	R‡ (Å)
ácido acético	$C_2H_4O_2$	60,052	391,1	64,1[1]	594,4	57,1	171,0	0,454	1,3	2,5950
acetona	C_3H_6O	58,080	329,4	77,5[1]	508,1	46,4	209,0	0,309	2,9	2,7404
benzeno	C_6H_6	78,114	353,3	96,5[1]	562,1	48,3	259,0	0,212	0,0	3,0037
clorofórmio	$CHC\ell_3$	119,378	334,3	96,5[3]	536,4	54,0	239,0	0,216	1,1	3,1779
ciclohexano	C_6H_{12}	84,162	353,9	117,0[1]	553,4	40,2	308,0	0,213	0,3	3,2605
etano	C_2H_6	30,07	184,5	53,6[3]	305,4	48,2	148,0	0,098	0,0	1,8314
etanol	C_2H_6O	46,069	351,5	60,8[3]	516,2	63,0	167,0	0,635	1,7	2,2495
glicerol	$C_3H_8O_3$	92,095	563,0	94,8[3]	726,0	66,0	255,0	–	3,0	–
n-hexano	C_6H_{14}	86,178	341,9	140,06[3]	507,4	29,3	370,0	0,296	0,0	3,8120
metano	CH_4	16,043	111,7	37,7[1]	190,6	45,4	99,0	0,008	0,0	1,1234
metanol	CH_4O	32,042	337,8	42,5[1]	512,6	79,9	118,0	0,559	1,7	1,5360
naftaleno	$C_{10}H_8$	128,174	491,1	156,0[3]	748,4	40,0	410,0	0,302	0,0	–
n-pentano	C_5H_{12}	72,151	309,2	114,0[3]	469,6	33,3	304,0	0,251	0,0	3,3858
tetracloreto de carbono	$CC\ell_4$	153,823	349,7	102,0[1]	556,4	45,0	276,0	0,194	0,0	3,4581
tolueno	C_7H_8	92,141	383,8	118,7[3]	591,7	40,6	316,0	0,257	0,4	3,4432

[a] Fonte: Reid, R. C., Prausnitz, J. M. and Sherwood, T. K. *The Properties of Gases & Liquids*, 3. ed., New York, McGraw-Hill, 1977.

[b] Utilizou-se das seguintes fontes: [1] Reid, Prausnitz and Sherwood (1977); [2] Welty, J. R., Wilson, K. E. and Wicks, E., *Fundamentals of Momentum, Heat and Mass Transfer*, 2. ed., New York, John Wiley, 1976; [3] Equação de Tyn e Callus,

$\Omega \rightarrow$ ENERGIA MÁXIMA DE ATRAÇÃO ENTRE AS MOLÉCULAS A E B; EXPRESSA A DEPENDÊNCIA DO DIÂMETRO DE COLISÃO COM A TEMPERATURA.

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

$$T^* = TEMPERATURA\ REDUZIDA = \frac{k \cdot T}{\varepsilon_{AB}}$$

$\varepsilon_{AB} \rightarrow$ ENERGIA MÁXIMA DE ATRAÇÃO ENTRE DUAS MOLÉCULAS.

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

$$\frac{\varepsilon_{AB}}{k} = \sqrt{\frac{\varepsilon_A}{k}\frac{\varepsilon_B}{k}}$$

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

$$\frac{\varepsilon_i}{k} = 1{,}15.T_b \qquad (i = A \text{ ou } B)$$

T_b = temperatura normal de ebulição em Kelvin
k = constante de Boltzmann

B) EQUAÇÃO DE *WILKE E LEE*:

$$D_{AB} = \frac{b \cdot 10^{-3} \cdot (T)^{3/2}}{P \cdot \sigma_{AB}^{2} \cdot \Omega_{D}} \cdot \sqrt{\frac{1}{M_A} + \frac{1}{M_B}}$$

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

OBS: A SUBSTITUIÇÃO DO VALOR DE b NA EQUAÇÃO DE *Wilke e Lee* FORNECE UMA CORRELAÇÃO PARA A ESTIMATIVA DO COEFICIENTE DE DIFUSÃO EM GASES PARA A SITUAÇÃO EM QUE PELO MENOS UMA DAS ESPÉCIES DA MISTURA APRESENTE MASSA MOLECULAR SUPERIOR A 45g/gmol.

EXEMPLO 9: DETERMINE O COEFICIENTE DE DIFUSÃO DO H_2 EM N_2 A 15°C E 1 ATM. COMPARE O VALOR OBTIDO COM O VALOR EXPERIMENTAL D_{AB}=0,743 cm^2/s, UTILIZANDO A EQUAÇÃO DE *Chapman e Ensog* E A EQUAÇÃO DE *Wilke e Lee*.
DADOS TABELADOS (CREMASCO, PG.50)

Espécies	M_i (g/gmol)	V_b (cm^3/gmol)	T_b (K)	μ_p (debyes)
H_2 (A)	2,016	14,3	20,4	0
N_2 (B)	28,013	31,2	77,4	0

NOS CASOS DE NÃO SE ENCONTRAR O VALOR TABELADO PARA O V_b, PODE-SE UTILIZAR O CÁLCULO DO VOLUME DE Le Bas, O QUAL É OBTIDO A PARTIR DOS VOLUMES ATÔMICOS DAS ESPÉCIES QUÍMICAS QUE COMPÕE A MOLÉCULA EM QUESTÃO. OBTÉM-SE O VALOR DE V_b PELA SOMA DAS CONTRIBUIÇÕES DOS ÁTOMOS PROPORCIONAIS AO NÚMERO DE VEZES QUE APARECEM NA FÓRMULA MOLECULAR.

EXEMPLO 10: CALCULAR O DIÂMETRO DE COLISÃO DO ETANO (C_2H_6).

Tabela 1.3, pg 51, M.A. Cremasco

Espécies	Volume atômico ($cm^3/gmol$)	Espécies	Volume atômico ($cm^3/gmol$)
Bromo	27,0	N_2 em aminas secundárias	12,0
Carbono	14,8	Oxigênio, Exceto como citado abaixo	7,4
Cloro	21,6	Oxigênio em metil ésteres	9,1
Hidrogênio	3,7	Oxigênio em éter metílico	9,9
Iodo	37,0	Oxigênio em outros ésteres	11,0
N_2 em dupla ligação	15,6	Oxigênio em ácidos	12,0
N_2 em aminas primárias	10,5	Enxofre	25,6

QUANDO CERTAS ESTRUTURAS CÍCLICAS ESTÃO PRESENTES NO COMPOSTO ESTUDADO, ALGUMAS CORREÇÕES SÃO FEITAS, LEVANDO-SE EM CONTA A CONFIGURAÇÃO ESPECÍFICA DO ANEL.

- PARA UM ANEL CONSTITUÍDO DE 3 MEMBROS: - 6;
- PARA UM ANEL CONSTITUÍDO DE 4 MEMBROS: - 8,5;
- PARA UM ANEL CONSTITUÍDO DE 5 MEMBROS: - 11,5;
-PARA UM ANEL BENZÊNICO: - 15;
-PARA UM ANEL NAFTALÊNICO: -30;
-PARA UM ANEL ATRACENO: - 47,5.

EXEMPLO: PARA O TOLUENO (C_7H_8):

2- CORRELAÇÕES PARA ESTIMATIVA DO COEFICIENTE DE DIFUSÃO PARA GASES POLARES:

- CORRELAÇÃO DE *Brokaw* (1969):

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

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

$$\delta_{AB} = \sqrt{\delta_A \cdot \delta_B}$$

$$\delta_i = \frac{1{,}94 \cdot 10^3 \cdot \mu_{Pi}^2}{Vb_i \cdot Tb_i}$$

$$\mu_{Pi} = MOMENTO\ DIPOLAR\ (debyes)$$ (TABELA 1.2 CREMASCO)

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

DIÂMETRO DE COLISÃO DE *Brokaw*

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

$$\frac{\varepsilon_i}{K} = 1{,}18\left(1 + 1{,}3\delta_i^2\right)Tb_i$$

ENERGIA MÁXIMA DE ATRAÇÃO DE *Brokaw*

$$\frac{\varepsilon_{AB}}{K} = \sqrt{\frac{\varepsilon_A}{K} \cdot \frac{\varepsilon_B}{K}}$$

EXEMPLO11: ESTIME O COEFICIENTE DE DIFUSÃO DO VAPOR D´ÁGUA EM AR SECO A 25°C E 1 ATM. COMPARE O RESULTADO COM O VALOR EXPERIMENTAL QUE É 0,26 cm^2/s.
DADOS: (TABELA 1.2ª, pg. 50 CREMASCO)

Espécie	M_i (g/gmol)	V_b (cm^3/gmol)	T_b (K)	μ_p (debyes)
Vapor de água (A)	18,015	18,7	373,2	1,8

AR SECO (B): $\sigma_B = 3{,}711A;\ \mu_P = 0\ \ (APOLAR);\ \frac{\varepsilon_B}{k} = 78{,}6K; M_B = 28{,}85\ g/gmol$

3- ESTIMATIVA DO D_{AB} A PARTIR DE UM D_{AB} CONHECIDO EM OUTRA TEMPERATURA E PRESSÃO:

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

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

EXEMPLO 12: ESTIME O COEFICIENTE DE DIFUSÃO DO VAPOR D´ÁGUA EM AR SECO A 40°C E 1 ATM POR INTERMÉDIO DAS EQUAÇÕES (*) E (**). COMPARE OS RESULTADOS COM O VALOR EXPERIMENTAL QUE É 0,288 cm^2/s.

4- ESTIMATIVA DO COEFICIENTE DE DIFUSÃO DE UM SOLUTO EM UMA MISTURA ESTAGNADA DE MULTICOMPONENTES:

NO CASO DE UMA ESPÉCIE SE DIFUNDIR EM UM MEIO COMPOSTO DE n ESPÉCIES QUÍMICAS, CARACTERIZANDO A DIFUSÃO DE A NUMA ESPÉCIE GASOSA UTILIZA-SE, COM BOA APROXIMAÇÃO, A RELAQÇÃO PROPOSTA POR *Wilke* (1950), PARA UM MEIO ESTAGNADO.

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

$D_{1,M} \rightarrow$ COEFICIENTE DE DIFUSÃO DO COMPONENTE 1 NA MISTURA GASOSA (cm^2/s);

$D_{1,i} \rightarrow$ COEFICIENTE DE DIFUSÃO DO COMPONENTE 1 ATRAVÉS DO COMPONENTE i NA MISTURA GASOSA (cm^2/s).

EXEMPLO 13: ESTIME O COEFICIENTE DE DIFUSÃO DO VAPOR D`ÁGUA A 25°C E 1 atm EM AR SECO ESTAGNADO, CONSIDERANDO-O UMA MISTURA BINÁRIA CONTENDO 79% (EM MOLS) DE NITROGÊNIO E 21% (EM MOLS) DE OXIGÊNIO. COMPARE O RESULTADO OBTIDO COM O VALOR EXPERIMENTAL QUE É 0,26 cm^2/s.