

# 3 Introdução à Transferência de Massa

5a/6a. Aula

# Transporte Molecular

- Transporte de Energia (condução)
- Transporte de Massa (difusão)
  - Exemplo: vidro de perfume aberto numa sala com ar parado

# Transporte Molecular – Lei de Fick

- Mistura gasosa não reativa das espécies A e B
- Para um plano imaginário entre as duas massas, fluxo de massas 1D:

$$\begin{array}{ccc} \dot{m}_A'' & = & Y_A \left( \dot{m}_A'' + \dot{m}_B'' \right) - \rho D_{AB} \frac{dY_A}{dx} \\ \downarrow & & \downarrow \qquad \qquad \qquad \downarrow \\ \text{Fluxo mássico} & & \text{Fluxo mássico} \qquad \qquad \text{Fluxo mássico} \\ \text{de A (kg/m}^2\text{s)} & & \text{de A devido ao escoamento} \qquad \text{de A devido à difusão} \\ & & \text{da mistura (kg/m}^2\text{s)} \qquad \qquad \text{molecular (kg/m}^2\text{s)} \end{array} \quad (125)$$

# Transporte Molecular – Lei de Fick

- Mistura gasosa não reativa das espécies A e B
- Para um plano imaginário entre as duas massas, fluxo de massas 1D:

Fluxo mássico:

$$\dot{m}_A'' = \dot{m}_A/A \quad (126)$$

Coeficiente de difusão binário:  $D_{AB}$  [ $m^2/s$ ]

$$Y_A(\dot{m}_A'' + \dot{m}_B'') = Y_A \dot{m}'' \equiv \text{Fluxo "BULK" de A}$$

$$-\rho D_{AB} \frac{dY_A}{dx} \equiv \text{Fluxo difusivo de A; } \dot{m}_{A,dif}''$$

{ Dependência do gradiente de  $Y_A$   
Sinal negativo (fluxo positivo  
no sentido do gradiente negativo)

ainda:

$$\begin{array}{c} \dot{m}'' \\ \downarrow \\ \text{Fluxo mássico} \\ \text{da mistura } [kg/m^2s] \end{array} = \dot{m}_A'' + \dot{m}_B'' \quad (127)$$

# Transporte Molecular – Lei de Fick

- Mistura gasosa não reativa das espécies A e B

Para caso 1-D; substituindo (125) em (127):

$$\dot{m}'' = \left( Y_A \dot{m}'' - \rho D_{AB} \frac{dY_A}{dx} \right) + \left( Y_B \dot{m}'' - \rho D_{BA} \frac{dY_B}{dx} \right)$$
$$\dot{m}'' = (Y_A + Y_B) \dot{m}'' - \rho D_{AB} \frac{dY_A}{dx} - \rho D_{BA} \frac{dY_B}{dx}$$

mas da conservação da massa:  $Y_A + Y_B = 1$ , então:

$$-\rho D_{AB} \frac{dY_A}{dx} - \rho D_{BA} \frac{dY_B}{dx} = 0 \quad (128)$$

$$\sum \dot{m}_{i,dif}'' = 0 \quad (129)$$

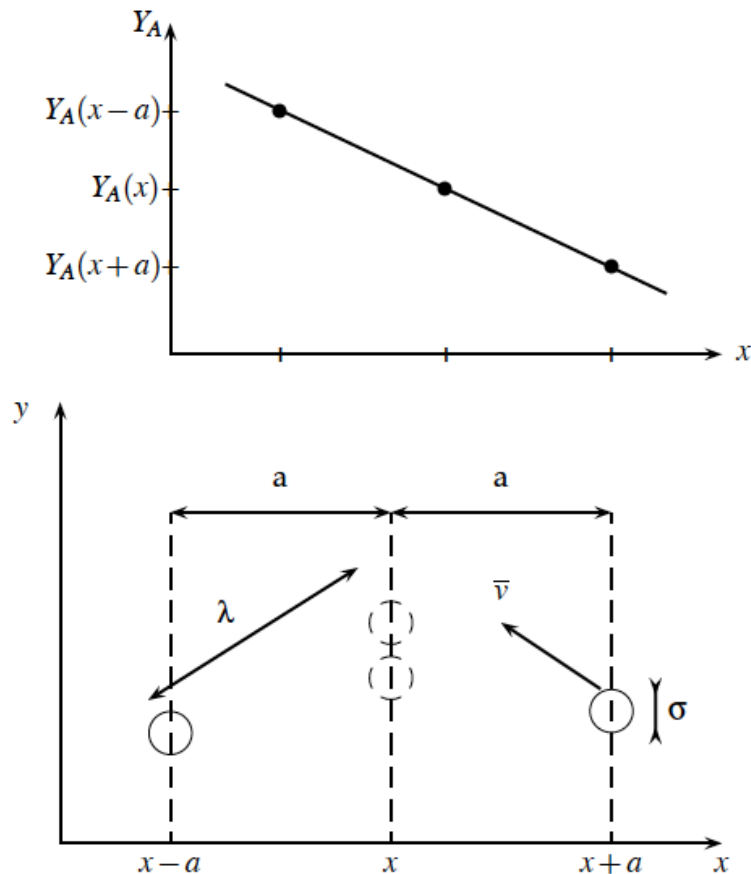
$$\begin{aligned} \dot{m}_{i,dif}'' &\propto \frac{dY_i}{dx} \rightarrow \text{Difusão ordinária} \\ \dot{m}_{i,dif}'' &\propto \frac{dT}{dx} \rightarrow \text{Difusão térmica (Soret)} \\ \dot{m}_{i,dif}'' &\propto \frac{dP}{dx} \rightarrow \text{Difusão por pressão} \end{aligned}$$

# Aspectos do Transporte Molecular

- Conceitos do transporte molecular de massa e energia que resultam nas leis macroscópicas de transferência de energia (Fourier) e massa (Fick)
- Hipóteses:
  - Moléculas não interativas
  - Mistura binária
  - Sem escoamento "Bulk"
  - 1-D
  - Igual peso molecular
  - Gradientes Suaves  $\rightarrow$  linear

# Aspectos do Transporte Molecular

- Considere uma camada estacionária, 1D, de uma mistura binária gasosa A e B de moléculas rígidas



# Aspectos do Transporte Molecular

- Considere uma camada estacionária, 1D, de uma mistura binária gasosa A e B de moléculas rígidas

- Velocidade média das moléculas de A

$$\bar{v} \equiv \left( \frac{8k_0T}{\pi m_A} \right)^{1/2} \quad (130)$$

- Frequência de colisão por unid. de área

$$Z_A'' = \frac{1}{4} \left( \frac{n_A}{V} \right) \bar{v} \quad (131)$$

- Caminho livre médio:

$$\lambda = \frac{1}{\sqrt{2}\pi \left( \frac{n_{tot}}{V} \right) \sigma^2} \quad (132)$$

- Distância perpendicular média entre planos da última e próxima colisão:

$$a = \frac{2}{3}\lambda \quad (133)$$



# Aspectos do Transporte Molecular

O fluxo líquido de A no plano x é dado pela diferença no fluxo de moléculas de A nos sentidos positivo e negativo de x:

$$\dot{m}_A'' = \dot{m}_{A,(+)x}'' - \dot{m}_{A,(-)x}'' \quad (134)$$

ou

$$\dot{m}_A'' = (Z_A'')_{x-a} m_A - (Z_A'')_{x+a} m_A \quad (135)$$

$(Z_A'')_{x-a}$ : Número de moléculas de A cruzando o plano x, vindas do plano  $x - a$ , por unidade de tempo e área

Ainda:  $\rho \equiv \frac{m_{tot}}{v_{tot}}$ ,

$$Z_A'' m_A = \frac{1}{4} \frac{n_a \cdot m_A}{m_{tot}} \cdot \rho \bar{v} = \frac{1}{4} Y_A \rho \bar{v} \quad (136)$$

# Aspectos do Transporte Molecular

- Substituindo-se Eq. 136 em Eq. 135 resulta:

$$\dot{m}_A'' = \frac{1}{4} \rho \bar{v} (Y_{A,x-a} - Y_{A,x+a}) \quad (138)$$

Com a hipótese do gradiente linear:

$$\frac{dY_A}{dx} = \frac{Y_{A,x+a} - Y_{A,x-a}}{2a} = \frac{Y_{A,x+a} - Y_{A,x-a}}{4\lambda/3} \quad (137)$$

$$\dot{m}_A'' = -\rho \frac{\bar{v}\lambda}{3} \frac{dY_A}{dx} \quad (139)$$

- Comparando-se Eq. 139 em Eq. 125 identifica-se:

$$D_{AB} = \frac{\bar{v}\lambda}{3} \quad (140)$$

# Aspectos do Transporte Molecular

- Difusividade Binária - Dependência da Pressão e Temperatura

com as expressões (130) a (133):

$$D_{AB} = \frac{2}{3} \left( \frac{k_B^3 T}{\pi^3 m_A} \right)^{1/2} \frac{T}{\sigma^2 P} \quad (141)$$

com  $PV = nk_B T$  ou

(12b)

$$D_{AB} \propto T^{3/2} P^{-1}$$

para o fluxo mássico:

(12c)

$$\rho D_{AB} \propto \left( \frac{P}{T} \right) \left( T^{3/2} P^{-1} \right) \propto T^{1/2}$$

em geral, a fraca dependência de  $T$ , é desconsiderada e  $\rho D = cte$ .

# Aspectos do Transporte Molecular

- Transferência de Energia - Condução – Lei de Fourier

- Sistema análogo, para transporte molecular de energia
- Frequência de colisões de todas moléculas:

$$Z'' = \frac{1}{4} \left( \frac{n_{tot}}{V} \right) \bar{v} \quad (142)$$

- Modo de armazenagem de energia:

Translação → Energia Cinética

- Fluxo líquido de energia (cinética):

$$\dot{Q}_x'' = Z'' (k_e)_{x-a} - Z'' (k_e)_{x+a} \quad (143)$$

energia cinética da molécula:

$$k_e = \frac{1}{2} m \bar{v}^2 = \frac{3}{2} k_B T \quad (144)$$

# Aspectos do Transporte Molecular

- Transferência de Energia - Condução – Lei de Fourier

Fluxo líquido de energia relacionada com T:

$$\dot{Q}_x'' = \frac{3}{2} k_B Z'' (T_{x-a} - T_{x+a}) \quad (145)$$

mas:

$$\frac{dT}{dx} = \frac{T_{x+a} - T_{x-a}}{2a} \quad (146)$$

- Substituindo-se Eqs. 146 e 142 na Eq. 145

$$\dot{Q}_x'' = -\frac{1}{2} k_B \left( \frac{n}{V} \right) \bar{v} \lambda \frac{dT}{dx} \quad (147)$$

# Aspectos do Transporte Molecular

- Lei de Fourier

$$\dot{Q}_x'' = -k \frac{dT}{dx} \quad (148)$$

- Comparando-se Eqs. 147 Eq. 148

$$k = \frac{1}{2} k_b \left( \frac{n}{V} \right) \bar{v} \lambda \quad (149)$$

ou

$$k = \left( \frac{k_B^3}{\pi^3 m \sigma^4} \right)^{1/2} T^{1/2} \quad (150)$$

# Aspectos do Transporte Molecular

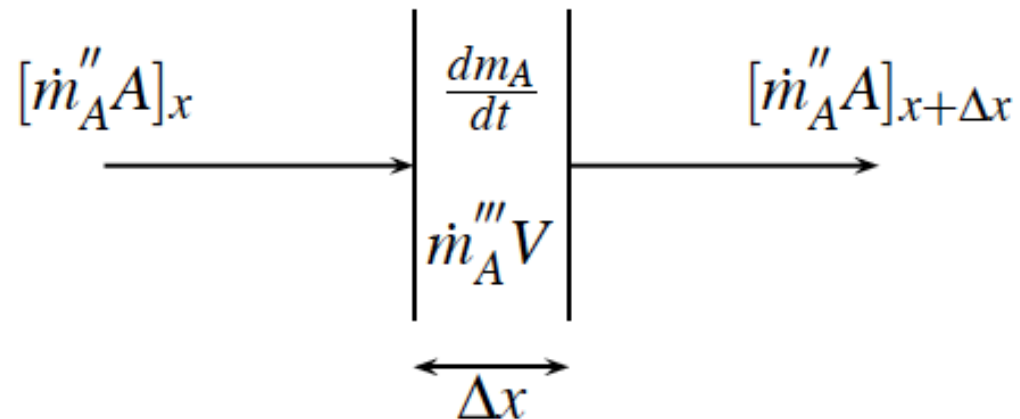
- Condutividade Térmica – Dependência da Pressão e Temperatura

$$k \propto T^{1/2} \quad (151)$$
$$\rho D_{AB} \propto T^{1/2}$$

Para gases reais, a dependência de T é maior.

# Equação de conservação da massa

- Volume de controle 1D
- Fluxo Bulk e de difusão (ordinária)
- Reação química no V.C.





# Equação de conservação da massa

- Balanço de massa da espécie A:

$$\begin{array}{ccccccc}
 \frac{dm_{A,VC}}{dt} & = & [\dot{m}''_A A]_x & - & [\dot{m}''_A A]_{x+\Delta x} & + & \dot{m}'''_A V \\
 \downarrow & & \downarrow & & \downarrow & & \downarrow \\
 \text{Taxa de variação} & & \text{Fluxo mássico} & & \text{Fluxo mássico} & & \text{Produção/Destruição} \\
 \text{temporal de A} & & \text{de A para} & & \text{de A para fora} & & \text{de A no V.C.} \\
 \text{no V.C.} & & \text{dentro de V.C.} & & \text{de V.C.} & & \text{devido às reações} \\
 & & & & & & \text{químicas}
 \end{array} \tag{152}$$

com as relações:

$$m_{A,VC} = Y_A m_{VC} = Y_A \rho V_{VC} \quad e \quad V_{VC} = A \Delta x$$

# Equação de conservação da massa

(152) pode ser reescrita como:

$$A\Delta x \frac{\partial}{\partial t}(\rho Y_A) = A \left[ Y_A \dot{m}'' - \rho D_{AB} \frac{\partial Y_A}{\partial x} \right]_x - A \left[ Y_A \dot{m}'' - \rho D_{AB} \frac{\partial Y_A}{\partial x} \right]_{x+\Delta x} + \dot{m}_A'' A \Delta x$$

÷ por  $A\Delta x$  e fazendo  $\lim_{\Delta x \rightarrow 0}$ :

$$\frac{\partial}{\partial t}(\rho Y_A) = - \frac{\partial}{\partial x} \left[ Y_A \dot{m}'' - \rho D_{AB} \frac{\partial Y_A}{\partial x} \right] + \dot{m}_A''' \quad (153)$$

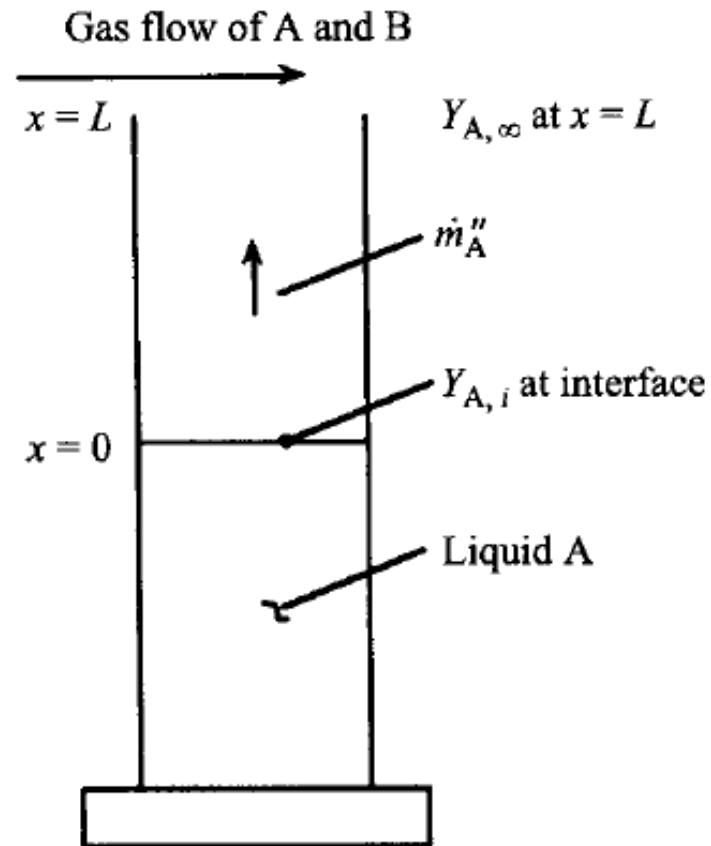
para regime permanente:

$$\dot{m}_A''' - \frac{d}{dx} \left[ Y_A \dot{m}'' - \rho D_{AB} \frac{dY_A}{dx} \right] = 0 \quad (154)$$

# Transporte Molecular – Problema de Stefan

- Coluna de líquido A num cilindro, a altura é mantida constante ou se movimenta lentamente (quasi steady state);
- Mistura gasosa A+B escoia no topo da coluna;
- Se a concentração na interface liq-vapor for maior que na corrente gasosa, haverá fluxo de massa da coluna para a corrente;

# Transporte Molecular – Problema de Stefan



# Transporte Molecular – Problema de Stefan

- Fluxo mássico na interface é constante (steady state)

$$\dot{m}''(x) = \text{constant} = \dot{m}_A'' + \dot{m}_B''.$$

- Fluxo mássico de B é nulo, pois B não é solúvel no líquido A. Então

$$\dot{m}_A'' = \dot{m}''(x) = \text{constant}.$$

# Transporte Molecular – Problema de Stefan

- Então a Eq. 154 torna-se

$$\dot{m}_A'' = Y_A \dot{m}_A'' - \rho \mathcal{D}_{AB} \frac{dY_A}{dx}.$$

- Rearranjando, tem-se

$$-\frac{\dot{m}_A''}{\rho \mathcal{D}_{AB}} dx = \frac{dY_A}{1 - Y_A}.$$

- Admitindo-se o produto  $\rho \mathcal{D}_{AB}$  constante e integrando-se, tem-se

$$-\frac{\dot{m}_A''}{\rho \mathcal{D}_{AB}} x = -\ln[1 - Y_A] + C,$$

# Transporte Molecular – Problema de Stefan

- A constante de integração é obtida de Condição de Contorno na interface

$$Y_A(x = 0) = Y_{A,i}$$

- A distribuição de A ao longo de x é então:

$$Y_A(x) = 1 - (1 - Y_{A,i}) \exp\left[\frac{\dot{m}_A'' x}{\rho D_{AB}}\right]$$

- O fluxo mássico de A é obtido aplicando-se acima em  $x=L$ , ou seja,  $Y_A(x = L) = Y_{A,\infty}$ :

$$\dot{m}_A'' = \frac{\rho D_{AB}}{L} \ln\left[\frac{1 - Y_{A,\infty}}{1 - Y_{A,i}}\right]$$

# Transporte Molecular – Problema de Stefan

- Condição de Contorno na interface Líquido-Vapor;
- Assumindo Equilíbrio de fases na interface, a pressão de A na fase gasosa é dada pela pressão de saturação à temperatura do líquido:

$$P_{A,i} = P_{\text{sat}}(T_{\text{liq},i}).$$

- A pressão parcial de A na interface é relacionada à fração molar na interface e à fração mássica por

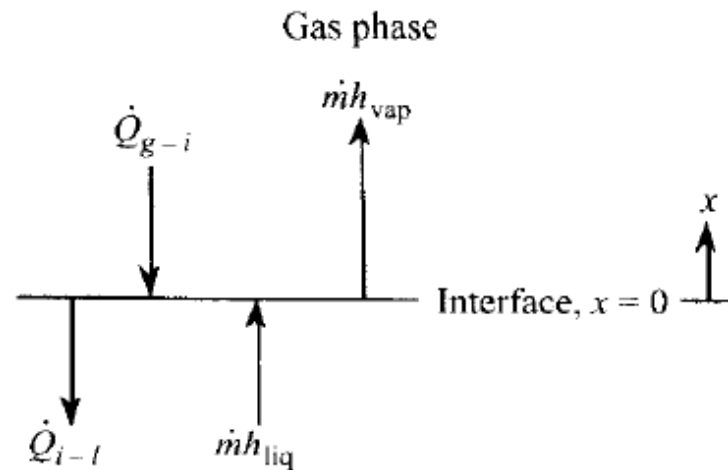
$$\chi_{A,i} = P_{\text{sat}}/P_i$$

$$Y_{A,i} = \frac{P_{\text{sat}}(T_{\text{liq},i})}{P} \frac{MW_A}{MW_{\text{mix},i}}$$



# Transporte Molecular – Problema de Stefan

- Balanço de energia na interface para determinação da temperatura



- A temperatura na interface é contínua

$$T_{\text{liq},i}(x = 0^-) = T_{\text{vap},i}(x = 0^+) = T(0),$$

# Transporte Molecular – Problema de Stefan

- Balanço de energia na interface em regime permanente

$$\dot{Q}_{g-i} - \dot{Q}_{i-l} = \dot{m}(h_{\text{vap}} - h_{\text{liq}}) = \dot{m}h_{fg}$$

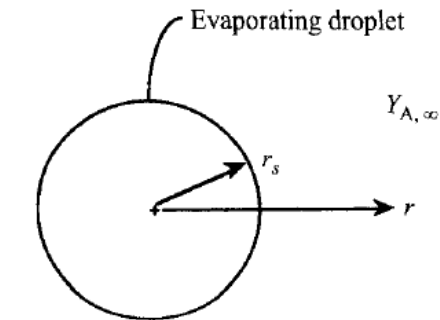
- Assim, o fluxo de calor líquido equilibra a taxa de evaporação:

$$\dot{Q}_{\text{net}} = \dot{m}h_{fg}$$

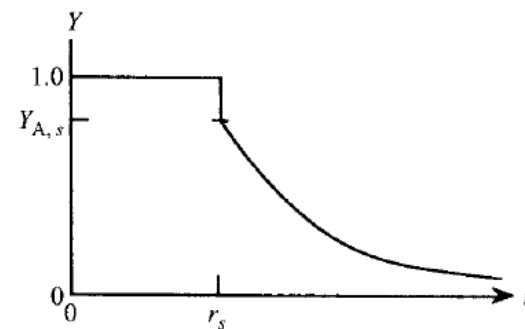
# Transporte Molecular – Evaporação de gotas

- O problema de evaporação de uma gota num ambiente quiescente é similar ao Problema de Stefan em um sistema de coordenadas esférico

# Transporte Molecular – Evaporação de gotas



(a)



(b)

**Figure 3.6** Evaporation of a liquid droplet in a quiescent environment.

# Transporte Molecular – Evaporação de gotas

- Energia (calor) é fornecida do ambiente para a gota o suficiente para equilibrar a taxa de evaporação (quasi steady state);
- Vapor difunde da superfície da gota para o gás ambiente;
- A perda de massa causa a redução do raio da gota até sua completa evaporação;
- **Objetivo**: calcular a taxa de evaporação de vapor em função do tempo

# Evaporação de gotas - Hipóteses

- 1) Quase estacionário – a cada instante é como se estivesse em regime estacionário;
- 2) Temperatura da gota constante, uniforme e fixada abaixo do ponto de ebulição do líquido – Processo controlado pela difusão;
- 3) Fração mássica do vapor na superfície da gota dada pelo equilíbrio de fases na temperatura da gota;
- 4) Propriedades termodinâmicas e de transporte constantes.

# Evaporação de gotas

- Taxa de Evaporação

Conservação do fluxo global de massa:

$$\dot{m}'' = \dot{m}_A'' + \dot{m}_B'' = \dot{m}_A'' \quad \dot{m}_B = 0.$$

$$\dot{m}(r) = \text{constant} = 4\pi r^2 \dot{m}''.$$

A taxa de massa é constante, não o fluxo global de massa.c

# Evaporação de gotas

- Taxa de Evaporação

Conservação da espécie A em coordenadas esféricas:

$$\dot{m}_A'' = Y_A \dot{m}_A'' - \rho D_{AB} \frac{dY_A}{dr}$$

Substituindo-se a taxa de massa constante,

$$\dot{m} = -4\pi r^2 \frac{\rho D_{AB}}{1 - Y_A} \frac{dY_A}{dr}$$



# Evaporação de gotas

- Taxa de Evaporação
- Integrando-se e aplicando-se a condição de contorno na superfície da gota  $Y_A(r = r_s) = Y_{A,s}$

$$Y_A(r) = 1 - \frac{(1 - Y_{A,s}) \exp[-\dot{m}/(4\pi\rho\mathcal{D}_{AB}r)]}{\exp[-\dot{m}/(4\pi\rho\mathcal{D}_{AB}r_s)]}$$

A taxa de evaporação pode ser determinada aplicando-se condição ao longe da gota  $r \rightarrow \infty$   $Y_A = Y_{A,\infty}$

$$\dot{m} = 4\pi r_s \rho \mathcal{D}_{AB} \ln \left[ \frac{(1 - Y_{A,\infty})}{(1 - Y_{A,s})} \right]$$

# Evaporação de gotas

- Número de Transferência  $B_Y$
- O argumento da expressão anterior pode ser re-escrito em termos no Número de Transferência  $B_Y$

$$1 + B_Y \equiv \frac{1 - Y_{A,\infty}}{1 - Y_{A,s}}$$

$$B_Y = \frac{Y_{A,s} - Y_{A,\infty}}{1 - Y_{A,s}}.$$

A taxa de evaporação pode ser escrita como:

$$\dot{m} = 4\pi r_s \rho D_{AB} \ln(1 + B_Y).$$

# Evaporação de gotas

- Número de Transferência  $B_y$
- O Número de Transferência  $B_y$  é como se fosse a força motriz da difusão (evaporação)

# Evaporação de gotas

- Conservação da massa para a gota

$$\frac{dm_d}{dt} = -\dot{m}$$

- Com a massa da gota  $m_d = \rho_l V = \rho_l \pi D^3 / 6,$
- Com a expressão da taxa de evaporação tem-se

$$\frac{dD}{dt} = -\frac{4\rho D_{AB}}{\rho_l D} \ln(1 + B_Y).$$

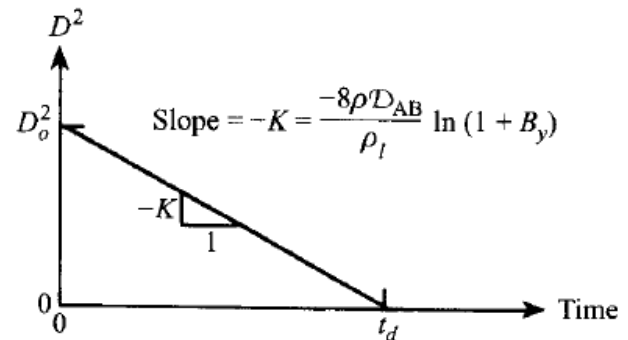
# Evaporação de gotas

- Lei  $D^2$

$$\frac{dD^2}{dt} = -\frac{8\rho\mathcal{D}_{AB}}{\rho_l} \ln(1 + B_Y).$$

- Assim a taxa de decréscimo de  $D^2$  é constante
- Constante de Evaporação  $K$

$$K = \frac{8\rho\mathcal{D}_{AB}}{\rho_l} \ln(1 + B_Y).$$



# Evaporação de gotas

- Tempo de vida da gota pode ser obtido da integração:

$$\int_{D_0^2}^0 dD^2 = - \int_0^{t_d} K dt,$$

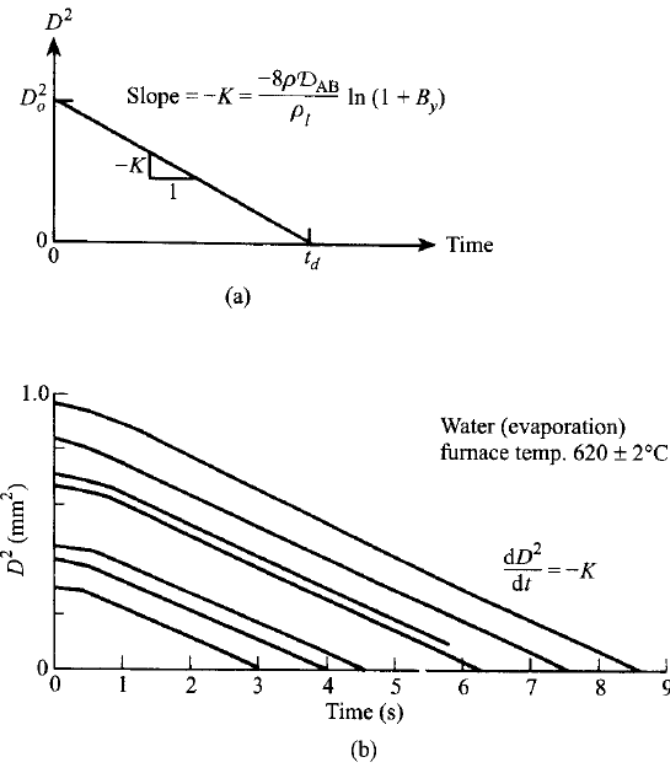
$$t_d = D_0^2 / K$$

# Evaporação de gotas

- Integrando-se a expressão até um tempo  $t$  e diâmetro  $D$ , tem-se a Lei  $D^2$ :

$$D^2(t) = D_0^2 - Kt.$$

# Evaporação de gotas



**Figure 3.7** The  $D^2$  law for droplet evaporation. (a) Simplified analysis. (b) Experimental data from Ref. [8] for water droplets with  $T_\infty = 620^\circ\text{C}$ .  
 | Reprinted by permission of The Combustion Institute.