

Transferência de massa por difusão e advecção

Analisaremos o transporte de massa de uma certa espécie química em uma mistura de fluidos.

1 Composição de misturas

Concentração molar da espécie A : $C_A = \frac{n_A}{V}$ [kmol/m³]

Concentração mássica da espécie i : $\rho_A = \frac{m_A}{V}$ [kg/m³]

$$\rho_A = \mathcal{M}_A C_A \quad (\mathcal{M}_A \text{ é a massa molar da espécie } A)$$

Número total de moles por unidade de volume da mistura: $C = \sum_i C_i$

Massa específica da mistura: $\rho = \sum_i \rho_i$

Fração molar : $x_A = \frac{C_A}{C} \quad (\sum x_i = 1)$ Fração mássica : $m_A = \frac{\rho_A}{\rho} \quad (\sum m_i = 1)$

Para gases ideais: $C_A = \frac{p_A}{\bar{R}_A T}$ $\rho_A = \frac{p_A}{R_A T}$

2 Conservação das espécies químicas

Num sistema, $\frac{Dn_A}{Dt} = \dot{n}_A$, onde \dot{n}_A é a taxa de produção da espécie A (por reação química, por exemplo).

Para um $\forall C$, aplicamos o TTR:

$$\int_{\forall C} \frac{\partial C_A}{\partial t} dV + \int_{SC} C_A \vec{V}_A \cdot \vec{n} dA = \int_{\forall C} \dot{C}_A dV$$

onde o segundo termo é o vetor de fluxo de moles da substância A através da SC .

Em base mássica:
$$\int_{\forall C} \frac{\partial \rho_A}{\partial t} dV + \int_{SC} \rho_A \vec{V}_A \cdot \vec{n} dA = \int_{\forall C} \dot{\rho}_A dV$$

As formulações diferenciais equivalentes são:

$$\frac{\partial C_A}{\partial t} + (\vec{V}_A \cdot \nabla) C_A = \dot{C}_A \qquad \frac{\partial \rho_A}{\partial t} + (\vec{V}_A \cdot \nabla) \rho_A = \dot{\rho}_A$$

Analisaremos os termos fonte e de fluxo.

2.1 Termo fonte

A produção de uma espécie A por uma reação química é objeto de estudo da cinética química e é normalmente modelada por:

$$\dot{C}_A = -kf(C_A, C_B, C_C, \dots)$$

onde k é a constante de taxa e depende da temperatura, e C_A, C_B, C_C, \dots são as concentrações dos reagentes A, B, C, \dots . Para um único reagente:

$$\dot{C}_A = -kC_A^n$$

onde o expoente n é a ordem da reação.

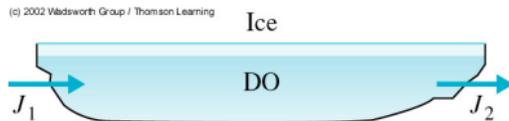
Reação de ordem zero: $\dot{C}_A = -k_0$ Reação de 1ª ordem: $\dot{C}_A = -k_1C_A$

Exercício 1

Um lago de volume 10^4 m^3 coberto de gelo sofre aumento da taxa de deoxigenação devido a uma taxa elevada de demanda de oxigênio dentro dos sedimentos do lago. Antes da data do congelamento, a concentração de oxigênio dissolvido (OD) no lago é de $12,4 \text{ mg/L}$. Suponha que a transferência de OD ocorra na interface sedimento água segundo a relação $r = kC$, em que a constante de taxa $k = 0,1 \text{ dia}^{-1}$ e C é a concentração mássica de OD no lago bem misturado. A fim de aumentar a concentração de OD no lago, retira-se água do lago e esta é exposta à atmosfera. A água, reabastecida com oxigênio da atmosfera, é reintroduzida no lago abaixo do gelo. A descarga de entrada e de saída é de 2 L/s e o OD de entrada é $13,8 \text{ mg/L}$. O limite inferior de sobrevivência de OD é de 3 mg/L para peixes de águas frias.

- a) Estime a concentração de OD no lago 30 dias após a data de congelamento.

b) Quantos dias os peixes conseguem sobreviver no lago?



Solução: Conservação de massa para OD (espécie A):

$$\int_{\forall C} \frac{\partial \rho_A}{\partial t} dV + \int_{SC} \rho_A \vec{V}_A \cdot \vec{n} dA = \int_{\forall C} \dot{\rho}_A dV$$

Considerando que a concentração seja homogênea no lago, que seja uniforme na seção de entrada (1) e que seja igual à do lago na seção de saída (2), temos:

$$\frac{d\rho_A}{dt} V = j_1 - j_2 + \dot{\rho}_A V = Q\rho_{A,e} - Q\rho_A - k\rho_A V$$

$$\frac{d\rho_A}{dt} + \left(\frac{Q}{V} + k\right) \rho_A = \frac{Q\rho_{A,e}}{V}$$

Esta é uma equação diferencial linear de primeira ordem. Para resolvê-la, admitimos uma função $\mu = e^{\int(\frac{Q}{V}+k) dt} = e^{(\frac{Q}{V}+k)t}$ e multiplicamos os dois lados da equação por μ :

$$e^{(\frac{Q}{V}+k)t} \frac{d\rho_A}{dt} + \left(\frac{Q}{V} + k\right) e^{(\frac{Q}{V}+k)t} \rho_A = \frac{Q\rho_{A,e}}{V} e^{(\frac{Q}{V}+k)t}$$

Reconhecemos que: $\frac{d}{dt} \left[e^{(\frac{Q}{V}+k)t} \rho_A \right] = \frac{Q\rho_{A,e}}{V} e^{(\frac{Q}{V}+k)t}$

Integrando os dois lados: $\int \frac{d}{dt} \left[e^{(\frac{Q}{V}+k)t} \rho_A \right] dt = \int \frac{Q\rho_{A,e}}{V} e^{(\frac{Q}{V}+k)t} dt$

$$e^{(\frac{Q}{V}+k)t} \rho_A = \left(\frac{Q}{V} + k\right)^{-1} \frac{Q\rho_{A,e}}{V} e^{(\frac{Q}{V}+k)t} + C_1$$

$$\rho_A = C_1 e^{-\left(\frac{Q}{V} + k\right)t} + \frac{Q\rho_{A,e}}{Q + Vk}$$

Aplicando a condição inicial:

$$[\rho_A(t = 0) = \rho_{A,0}] \quad \Rightarrow \quad C_1 = \rho_{A,0} - \frac{Q\rho_{A,e}}{Q + Vk}$$

Assim:

$$\rho_A(t) = \rho_{A,eq} + (\rho_{A,0} - \rho_{A,eq})e^{-\left(\frac{Q}{V} + k\right)t}$$

onde $\rho_{A,eq} = \frac{Q\rho_{A,e}}{Q + Vk}$ é a concentração de equilíbrio ($t \rightarrow \infty$).

$$\rho_{A,eq} = \frac{0,002 \times 13,8 \times 10^{-3}}{0,002 + 10^4 \times \frac{0,1}{24 \times 60 \times 60}} = 2,03 \text{ g/m}^3 = 2,03 \text{ mg/L}$$

a) Após 30 dias ($30 \times 24 \times 60 \times 60 = 2,592 \times 10^6$ s):

$$\rho_A = 2,03 + (12,4 - 2,03)e^{-\left(\frac{0,002}{10^4} + \frac{0,1}{24 \times 60 \times 60}\right) \times 2,592 \times 10^6} = 2,34 \text{ mg/L}$$

b) Tempo para concentração atingir o valor de 3 mg/L:

$$t = -\ln\left(\frac{\rho_{A,f} - \rho_{A,eq}}{\rho_{A,0} - \rho_{A,eq}}\right) \left(\frac{V}{Q + kV}\right)$$

$$t = -\ln\left(\frac{3 - 2}{12,4 - 2}\right) \left(\frac{10^4}{0,002 + \frac{0,1}{24 \times 60 \times 60} \times 10^4}\right) = 1725205 \text{ s} \approx 20 \text{ dias}$$

2.2 Termo de fluxo

O fluxo mássico absoluto da espécie A é $\rho_A \vec{V}_A$. Definimos a velocidade mássica média da mistura binária, \vec{V} , com

$$\rho \vec{V} = \rho_A \vec{V}_A + \rho_B \vec{V}_B \quad \Rightarrow \quad \vec{V} = m_A \vec{V}_A + m_B \vec{V}_B$$

Definimos então o fluxo mássico da espécie A em relação à velocidade mássica média da mistura,

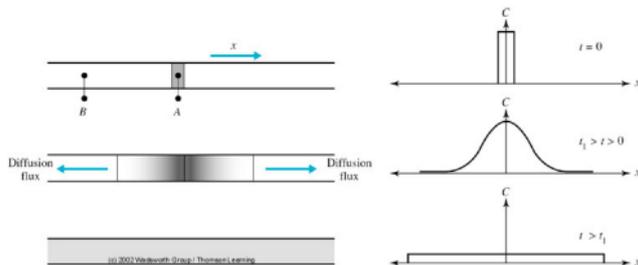
$$\vec{j}_A'' \equiv \rho_A (\vec{V}_A - \vec{V})$$

De modo que podemos reescrever o fluxo absoluto da espécie A como

$$\rho_A \vec{V}_A = \underbrace{\vec{j}_A''}_{\text{difusão}} + \underbrace{\rho_A \vec{V}}_{\text{advecção}}$$

2.3 Fluxo difusivo

- Transporte de massa por difusão é massa em trânsito como resultado da diferença de concentrações de uma espécie em uma mistura.
- O gradiente de concentrações é o potencial motriz da difusão de massa de uma dada espécie.
- O transporte de massa por difusão tem origem na atividade molecular.
- Ocorre mais facilmente em gases, depois líquidos e por último em sólidos.



2.3.1 Lei de Fick da difusão

O fluxo difusivo molar da espécie A, J''_A [kmol/(s · m²)], em uma mistura de A e B, na direção x , é dado pela lei de Fick (análoga à lei de Fourier da condução):

$$J''_A = -D_{AB} \frac{\partial C_A}{\partial x}$$

sendo D_{AB} uma propriedade da mistura binária, conhecida por coeficiente de difusão binária ou coeficiente de difusão de massa.

Multiplicando-se os dois lados da equação pela massa molar da espécie A, \mathcal{M}_A , obtém-se a lei de Fick em base mássica:

$$j''_A = -D_{AB} \frac{\partial \rho_A}{\partial x}$$

onde j''_A é o fluxo mássico da espécie A [kg/(s · m²)].

Considerando as três dimensões do espaço:

$$\vec{j}_A'' = -D_{AB}\nabla C_A = -CD_{AB}\nabla x_A \quad \vec{j}_A'' = -D_{AB}\nabla \rho_A = -\rho D_{AB}\nabla m_A$$

2.4 Equação de transporte de uma espécie

Se D_{AB} for constante:

$$\frac{\partial C_A}{\partial t} + (\vec{V} \cdot \nabla)C_A = D_{AB}\nabla^2 C_A + \dot{C}_A \quad \frac{\partial \rho_A}{\partial t} + (\vec{V} \cdot \nabla)\rho_A = D_{AB}\nabla^2 \rho_A + \dot{\rho}_A$$

Para meio estacionário ($\vec{V} = 0$):

$$\nabla^2 C_A + \frac{\dot{C}_A}{D_{AB}} = \frac{1}{D_{AB}} \frac{\partial C_A}{\partial t} \quad \nabla^2 \rho_A + \frac{\dot{\rho}_A}{D_{AB}} = \frac{1}{D_{AB}} \frac{\partial \rho_A}{\partial t}$$

2.4.1 Condições de contorno

Podem ser do tipo Dirichlet ou Neumann.

- Na interface de um líquido na qual a espécie A é fracamente solúvel com um gás que contém a espécie A, podemos usar a lei de Henry

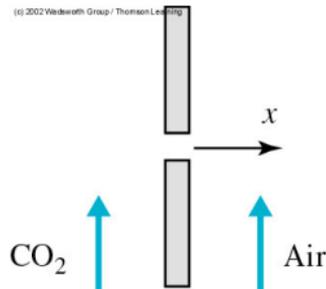
$$x_A(0) = \frac{p_A}{H} \quad (H = \text{constante de Henry, tabelada})$$

- Numa interface gás-sólido, a concentração pode ser obtida com a solubilidade S :

$$C_A(0) = Sp_A$$

Exercício 2

Duas correntes de gás puro, CO_2 e ar, escoam na mesma direção em um canal. O canal encontra-se dividido em volumes iguais por um pedaço de parede de vidro de 1 cm de espessura. No ponto médio da parede de vidro, um orifício de $3,14 \text{ cm}^2$ permite a difusão de CO_2 no ar e a difusão de ar no CO_2 . A concentração de CO_2 a montante do orifício é zero na corrente de ar e 35 mol/m^3 na corrente de CO_2 . Sabendo que o coeficiente de difusão binária do CO_2 no ar é $D_{AB} = 0,16 \times 10^{-4} \text{ m}^2/\text{s}$, estime:



- O fluxo molar do estado de CO_2 para o ar no estado estacionário.
- A massa de CO_2 que passa através do orifício em 2 horas.

Solução:

a) $\frac{\partial^2 C_{\text{CO}_2}}{\partial x^2} = 0 \Rightarrow$ distribuição linear de C_{CO_2} , $D_{\text{AB}} = 0,16 \times 10^{-4} \text{ m}^2/\text{s}$

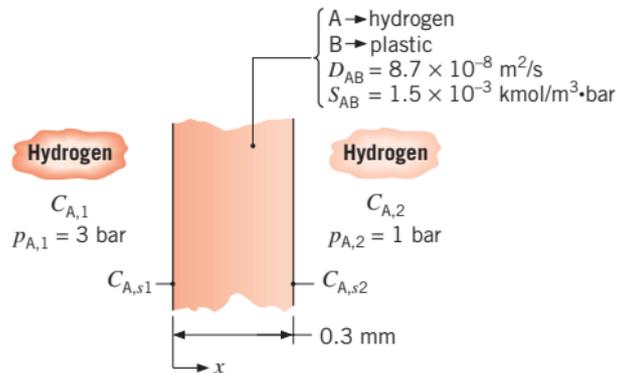
$$J''_{\text{CO}_2} = -D_{\text{AB}} \frac{dC_{\text{CO}_2}}{dx} = -0,16 \times 10^{-4} \times \frac{0 - 35}{0,01} = 0,056 \text{ mol}/(\text{m}^2 \cdot \text{s})$$

b) $\Delta M_{\text{CO}_2} = J''_{\text{CO}_2} A \mathcal{M}_{\text{CO}_2} \Delta t = 0,056 \times 3,14 \times 10^{-4} \times 44,01 \times 2 \times 3600$

$$\Delta M_{\text{CO}_2} = 5,57 \text{ g}$$

Exercício 3

Hidrogênio gasoso é mantido a pressões de 3 bar e de 1 bar nos lados opostos de uma membrana plástica com 0,3 mm de espessura. A temperatura é de 25 °C e o coeficiente de difusão binária do hidrogênio no plástico é igual a $8,7 \times 10^{-8} \text{ m}^2/\text{s}$. A solubilidade do hidrogênio na membrana é de $1,5 \times 10^{-3} \text{ kmol}/(\text{m}^3 \cdot \text{bar})$. Qual é o fluxo mássico difusivo de hidrogênio através da membrana?



Solução:

$$\frac{\partial^2 C_A}{\partial x^2} = 0 \quad \Rightarrow \quad C_A(x) = \mathbb{C}_1 x + \mathbb{C}_2$$

$$\begin{cases} x = 0, C_A = C_{A,s1} & \Rightarrow \quad \mathbb{C}_2 = C_{A,s1} \\ x = L, C_A = C_{A,s2} & \Rightarrow \quad \mathbb{C}_1 = \frac{C_{A,s2} - C_{A,s1}}{L} \end{cases}$$

Para uma interface gás-sólido, $C_A = Sp_A$. Assim:

$$C_{A,s1} = 1,5 \times 10^{-3} \times 3 = 4,5 \times 10^{-3} \text{ kmol/m}^3$$

$$C_{A,s2} = 1,5 \times 10^{-3} \times 1 = 1,5 \times 10^{-3} \text{ kmol/m}^3$$

O fluxo molar difusivo é:

$$J_A'' = -D_{AB} \frac{\partial C_A}{\partial x} = 8,7 \times 10^{-8} \times \frac{(4,5 - 1,5) \times 10^{-3}}{3 \times 10^{-4}} = 8,7 \times 10^{-7} \text{ kmol/(s} \cdot \text{m}^2)$$

O fluxo mássico difusivo é dado por:

$$j_A'' = J_A'' \mathcal{M}_A = 8,7 \times 10^{-7} \times 2 = 1,74 \times 10^{-6} \text{ kg}/(\text{s} \cdot \text{m}^2)$$
