

PQI – 3303 – Fenômenos de Transporte III

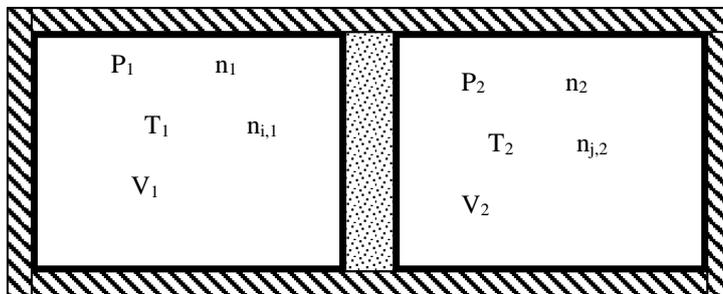
Departamento de Engenharia Química da EPUSP

1.Introdução

Nesta disciplina serão estudados fenômenos de transporte de massa e algumas das principais aplicações em processos da engenharia química.

2.Fluxos e Forças

Para uma melhor caracterização do que se entende por Fenômenos de Transporte, analisemos a relação entre os fluxos e forças termodinâmicos em uma situação já discutida no curso de Termodinâmica: um sistema isolado subdividido, através de uma membrana, em dois subsistemas distintos que interagem através desta.



Considere o sistema multicomponente, sem reação química e isolado do meio externo, inclusive com a ausência de campos de força externos. Os subsistemas 1 e 2 são mantidos em equilíbrio e a irreversibilidade está associada à membrana, que é fixa, não isolante térmico e permeável ao componente i (semi-permeável). As restrições dos sistemas são expressas por:

$$\begin{aligned} dV &= dV_1 = dV_2 = 0 \\ dU &= dU_1 + dU_2 = 0 \Rightarrow dU_1 = -dU_2 \\ dn &= dn_1 + dn_2 = 0 \Rightarrow dn_1 = -dn_2 \\ dn_i &= dn_{i,1} + dn_{i,2} = 0 \Rightarrow dn_{i,1} = -dn_{i,2} \\ dn_j &= dn_{j,1} = dn_{j,2} = 0 \\ dS &= dS_1 + dS_2 = S_p \end{aligned}$$

onde: V é o volume; U , energia interna; n , número de mols; n_i , número de mols do componente i , S , entropia; S_p , produção de entropia.

Aplicando-se a relação fundamental:

$$dU = TdS - pdV + \sum_{i=1}^N \mu_i dn_i \Rightarrow dS = \frac{dU}{T} + \frac{P}{T} dV - \sum_{i=1}^N \frac{\mu_i}{T} dn_i$$

aos dois subsistemas, resulta:

$$dS_1 = \frac{dU_1}{T_1} + \frac{P_1}{T_1} dV_1 - \sum_{i=1}^N \frac{\mu_{i,1}}{T_1} dn_{i,1}$$

$$dS_2 = \frac{dU_2}{T_2} + \frac{P_2}{T_2} dV_2 - \sum_{i=1}^N \frac{\mu_{i,2}}{T_2} dn_{i,2}$$

Da combinação das equações acima resulta, para a produção de entropia S_p , a equação:

$$S_p = dS_1 + dS_2 = \left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right) dU_1 + \left(\frac{P_1}{T_1} - \frac{P_2}{T_2} \right) dV_1 - \sum_{i=1}^N \left(\frac{\mu_{i,1}}{T_1} - \frac{\mu_{i,2}}{T_2} \right) dn_{i,1}$$

A produção volumétrica de entropia na membrana (de área A e espessura dz) é expressa pelo produto dos fluxos pelas forças, conforme as equações, onde desconsideramos o caráter vetorial e tensorial:

$$\begin{aligned} \dot{\sigma} &= \frac{1}{Adz} \frac{dS_p}{d\theta} = \frac{\dot{S}_p}{Adz} = \frac{d\dot{U}_1}{A} \frac{d(1/T)}{dz} - \sum_{i=1}^N \frac{d\dot{n}_{i,1}}{A} \frac{d(\mu_i/T)}{dz} = J_u \frac{d(1/T)}{dz} - \sum_{i=1}^N J_i \frac{d(\mu_i/T)}{dz} \\ \dot{\sigma} &= -\frac{1}{T^2} J_u \frac{dT}{dz} - \sum_{i=1}^N J_i \left(\frac{1}{T} \frac{d\mu_i}{dz} - \frac{\mu_i}{T^2} \frac{dT}{dz} \right) \end{aligned}$$

$$T\dot{\sigma} = -\frac{1}{T} \underbrace{J_u}_{\text{fluxo}} \underbrace{\frac{dT}{dz}}_{\text{força}} - \sum_{i=1}^N \underbrace{J_i}_{\text{fluxo}} \underbrace{\left(\frac{d\mu_i}{dz} - \frac{\mu_i}{T} \frac{dT}{dz} \right)}_{\text{força}}$$

As forças motrizes para transferência de calor e de massa são, respectivamente:

$$\frac{dT}{dz} \text{ e } \left(\frac{d\mu_i}{dz} - \frac{\mu_i}{T} \frac{dT}{dz} \right)$$

No caso de transporte de massa adota-se, por simplificação (?), como força motriz apenas o gradiente do potencial químico $d\mu_i/dz$ (a T cte).

3. Equação da Conservação Microscópica

O balanço microscópico de uma propriedade ϕ genérica em um meio contínuo é expresso por:

$$\rho \frac{D\phi}{Dt} = \frac{\partial \rho \phi}{\partial t} + \text{div } \rho \vec{v} \phi = -\text{div } \vec{j}_\phi + \dot{\sigma}_{V_\phi} \quad [1]$$

4. Equação da Continuidade

A equação da continuidade, expressa o princípio da conservação de massa, corresponde a $\phi=1$, onde não há nem difusão e nem produção de massa. Portanto, resulta para a equação de continuidade:

$$\rho \frac{D1}{Dt} = 0 = \frac{\partial \rho}{\partial t} + \text{div } \rho \bar{v} = 0 + 0 \quad [2]$$

$$\frac{\partial \rho}{\partial t} = -\text{div } \rho \bar{v} \quad [3]$$

substituindo-se $\frac{D\rho}{Dt} = \frac{\partial \rho}{\partial t} + \bar{v} \bullet \text{grad } \rho$ em [3], tem-se

$$\frac{D\rho}{Dt} = -\rho \text{div } \bar{v} \quad [4]$$

5. Equação da Continuidade para Espécie A

No caso de um sistema com mais de um componente e adotando-se como medida de concentração de uma espécie química (A) a fração mássica x_A , tem-se, do balanço microscópico, para $\phi = x_A$:

$$\rho \frac{Dx_A}{Dt} = \frac{\partial \rho x_A}{\partial t} + \text{div } \rho \bar{v} x_A = -\text{div } \vec{J}_A + \dot{r}_A \quad [5]$$

Substituindo-se a equação da continuidade [3], tem-se:

$$\rho \frac{Dx_A}{Dt} = \rho \frac{\partial x_A}{\partial t} + x_A \frac{\partial \rho}{\partial t} + x_A \text{div } \rho \bar{v} + \rho \bar{v} \cdot \text{grad } x_A = -\text{div } \vec{J}_A + \dot{r}_A \quad [6]$$

$$\rho \frac{Dx_A}{Dt} = \rho \frac{\partial x_A}{\partial t} + \rho \bar{v} \cdot \text{grad } x_A = -\text{div } \vec{J}_A + \dot{r}_A \quad [7]$$

O termo de produção, \dot{r}_A , é equacionado pela somatória das reações químicas que envolvem a espécie A.

6. "Lei" de Fick

A força motriz associada à difusão de massa é o gradiente do potencial químico, no entanto, face à dificuldade de quantificação deste potencial, adota-se um modelo mais simples no qual o potencial é o gradiente de concentração. Este é expresso pela equação fenomenológica (modelo) para o fluxo difusivo de massa em um sistema binário (A e B), conhecida como "Lei" de Fick, que pode ser expressa em termos mássicos e molares:

$$\vec{J}_A = -\rho D_{AB} \text{grad } x_A \quad (\text{MÁSSICO}) \quad [8]$$

$$\vec{I}_A = -\tilde{\rho} D_{AB} \text{grad } \tilde{x}_A \quad (\text{MOLAR}) \quad [9]$$

onde: \vec{J}_A é o fluxo mássico difusivo [kg A/(m².s)] em relação ao **centro de massa** do sistema; D_{AB} a difusividade (m²/s) de A em relação a B; ρ a densidade (kg/m³) do meio; x_A a fração mássica de A (kg A/kg

total); \vec{I}_A é o fluxo molar difusivo [gmol A/(m².s)] em relação ao **centro molar** do sistema; D_{AB} a difusividade (m²/s) de A em relação a B; $\tilde{\rho}$ a densidade (gmol/m³) do meio e \tilde{x}_A a fração molar de A (gmol A/gmol total).

Observe que a difusividade D_{AB} é a mesma em ambas as equações.

Substituindo-se a "lei" de Fick na equação [7] e considerando-se o caso particular do produto ρD_{AB} constante, tem-se:

$$\rho \frac{Dx_A}{Dt} = \frac{\partial \rho_A}{\partial t} + \text{div} \rho_A \vec{v} = \rho D_{AB} \text{lap} x_A + \dot{r}_A \quad [10]$$

Geralmente a opção pelo equacionamento do fluxo difusivo em relação à velocidade do centro molar, \vec{v} , ou à velocidade do centro de massa, \vec{v} , é função do estado de agregação do meio, isto é: no caso de gás geralmente adota-se o centro molar e no caso de líquido geralmente o centro de massa.

A tabela abaixo apresenta a "Lei" de Fick para diferentes cenários.

Velocidade de referência (m/s)	Fluxo difusivo mássico (kg de A/m ² s)	Fluxo difusivo molar (gmol de A/m ² s)
\vec{v} , centro de massa	$\vec{J}_A = -\rho D_{AB} \text{grad} x_A$	$\vec{J}_A = -\frac{\rho}{M_A} D_{AB} \text{grad} x_A$
\vec{v} , centro molar	$\vec{I}_A = -M_A \tilde{\rho} D_{AB} \text{grad} \tilde{x}_A$	$\vec{I}_A = -\tilde{\rho} D_{AB} \text{grad} \tilde{x}_A$

7. Coeficientes de Difusão - Difusividades

Neste tópico são apresentadas as correlações mais usuais para cálculo de difusividades em sistemas binários.

7.1 Difusividades - Gases

A previsão teórica da difusividade pode ser elaborada a partir da mecânica estatística clássica, admitindo-se o modelo nas quais as moléculas são esferas rígidas (de diâmetro d). Deste modelo deduz-se que a difusividade, D , é proporcional ao livre caminho médio, λ , e à velocidade média molecular, \bar{c} , expressos pelas equações abaixo:

$$\lambda = \frac{1}{\sqrt{2}\pi d^2 N_{AV} \tilde{\rho}} = \frac{RT}{\sqrt{2}\pi d^2 N_{AV} P} \quad [11]$$

$$\bar{c} = \sqrt{\frac{8RT}{\pi M}} \quad [12]$$

$$D \propto \bar{c} \lambda = \frac{T^{3/2}}{P d^2 \sqrt{M}} \quad [13]$$

Um modelo teórico mais elaborado é o de **Chapman-Enskog**, cuja equação, para um sistema binário A/B, é expressa por:

$$D_{AB} = 1,858 \cdot 10^{-27} \frac{T^{3/2}}{\sigma_{AB}^2 \Omega_D P} \left(\frac{1}{M_A} + \frac{1}{M_B} \right)^{1/2} \quad [14]$$

onde: D_{AB} = difusividade de A em B (m^2/s); M_A = massa molecular de A (kg/kgmol); M_B = massa molecular de B (kg/kgmol); P = pressão (atm);

T = temperatura (K); σ_{AB} = diâmetro de colisão (m) = $\frac{\sigma_A + \sigma_B}{2}$; ε_{AB}

= energia máxima de atração = $\frac{\varepsilon_{AB}}{k} = \left(\frac{\varepsilon_A}{k} \times \frac{\varepsilon_B}{k} \right)^{1/2}$; Ω_D = integral de colisão.

Neste modelo a interação (atração e repulsão) entre as moléculas é obtida do potencial 6-12 de Lennard - Jones:

$$\phi_{AB}(r) = 4\varepsilon_{AB} \left[\left(\frac{\sigma_{AB}}{r} \right)^{12} - \left(\frac{\sigma_{AB}}{r} \right)^6 \right] \quad [15]$$

A equação semi-empírica de **Fuller, Schettler e Giddings** (1966) é fortemente recomendada, porém apresenta desvios para pressões altas. Foi obtida a partir de vasta compilação de dados experimentais:

$$D_{AB} = 10^{-9} \frac{T^{1,75}}{P \left[\left(\sum_i v_i \right)_A^{1/3} + \left(\sum_i v_i \right)_B^{1/3} \right]^2} \left(\frac{1}{M_A} + \frac{1}{M_B} \right)^{1/2} \quad [16]$$

onde: D_{AB} = difusividade de A em B (m^2/s); M_A = massa molecular de A (kg/kgmol); M_B = massa molecular de B (kg/kgmol); P = pressão (atm); T = temperatura (K); v_i = volume atômico estrutural ($m^3/kgatom$), que podem ser obtidos da tabelas 2-2 do livro de Maddox e Hines (anexo).

7.2 Difusividades - Líquidos

O modelo teórico de **Stokes-Einstein** é conceitualmente importante para o estudo de difusão de macromoléculas em meio líquido, no entanto é pouco aplicado na sua forma original. Foi concebido considerando-se a difusão do soluto (moléculas consideradas esféricas) em líquido (solvente) diluído.

$$D = \frac{kT}{6\pi\mu_L R_0} \quad [17]$$

onde: D = difusividade do soluto no líquido; k = constante de Boltzmann; R_0 = Raio da molécula de soluto; μ_L = viscosidade do solvente (líquido) e T = temperatura (K).

A equação de **Wilke e Chang** é muito utilizada no caso de soluções diluídas para sistemas não-eletrólitos:

$$\frac{D_{AB}^0 \mu_B}{T} = 7,4 \cdot 10^{-8} \frac{(\lambda M_B)^{1/2}}{V_A^{0,6}} \quad [18]$$

onde: D_{AB}^0 = difusividade de A diluído no solvente B (cm²/s); M_B = massa molecular de B; V_A = volume molar de Lebas que pode ser obtido da Tabela 2-1 do livro de Maddox e Hines (cm³/gmol); μ_B = viscosidade do solvente B (cP); T = temperatura (K) e λ = fator de associação que depende do solvente considerado (vide tabela que segue).

Solvente	λ
Água	2,6
Metanol	1,9
Etanol	1,5
Benzeno	1,0
Éter	1,0
Heptano	1,0
Apolar	1,0

Existem várias equações que permitem o cálculo da difusividade de A em B para soluções líquidas binárias concentradas em função dos coeficientes de atividade. As equações mais conhecidas são as de **Powell, Vignes e Laffer**.

$$\text{Powell: } \frac{D_{AB} \mu_{AB}}{T} = \left[\left(\frac{D_{BA}^0 \mu_A}{T} - \frac{D_{AB}^0 \mu_B}{T} \right) \tilde{x}_A + \frac{D_{AB}^0 \mu_B}{T} \right] \left(1 + \frac{d \ln \gamma_A}{d \ln \tilde{x}_A} \right) \quad [19]$$

$$\text{Vignes: } D_{AB} = (D_{AB}^0)^{\tilde{x}_B} (D_{BA}^0)^{\tilde{x}_A} \left(1 + \frac{d \ln \gamma_A}{d \ln \tilde{x}_A} \right) \quad [20]$$

$$\text{Laffer: } D_{AB} \mu_{AB} = (D_{AB}^0 \mu_B)^{\tilde{x}_B} (D_{BA}^0 \mu_A)^{\tilde{x}_A} \left(1 + \frac{d \ln \gamma_A}{d \ln \tilde{x}_A} \right) \quad [21]$$

No caso de sistemas líquidos na presença de eletrólitos a mobilidade do íon é afetada pelo próprio campo elétrico resultante do processo difusivo. A difusividade do cation e anion são praticamente iguais. A difusividade é expressa, para sistema diluído, pela equação de **Nernst**:

$$D_{AB}^0 = \frac{RT}{F^2} \frac{\lambda_+^0 \lambda_-^0}{\lambda_+^0 + \lambda_-^0} \frac{|Z_-| + |Z_+|}{|Z_- Z_+|} = 8,931 \cdot 10^{-14} T \frac{\lambda_+^0 \lambda_-^0}{\lambda_+^0 + \lambda_-^0} \frac{|Z_-| + |Z_+|}{|Z_- Z_+|} \quad [22]$$

onde : D_{AB}^0 = difusividade de AB para diluição infinita (m²/s); λ^0 = condutância do íon para diluição infinita; F = constante de Faraday (A .s/eq) (A/cm²) (cm/V) (cm³/eq); Z = valência do íon.

Dados de condutância iônica em solução aquosa diluída são apresentados na tabela 2-7 livro de Maddox e Hines (anexo).

8. Outros fenômenos difusivos

A difusão em fluidos e sólidos pode ocorrer por outros mecanismos além da difusão comum (Fick). A **difusão térmica** (efeito Soret) decorre do gradiente de temperatura pode ser importante no caso de gradientes térmicos significativos. A **difusão por pressão** é importante no caso de altos gradientes de pressão (situação observada em operações de centrifugação). A **difusão forçada** é devido a campos de forças que atuam nas diferentes espécies químicas do meio fluido (caso típico de processos eletroquímicos - item 9). Outros fenômenos difusivos peculiares ocorrem em meios porosos, como a **difusão de Knudsen e acoplamentos**.

Outro importante aspecto é a difusão de pequenas partículas (aerossóis, pós, smog, etc..). O processo de difusão comum neste caso é por **movimento browniano**. Tem-se também a termoforese (devido ao gradiente de temperatura), neste caso.

9. Difusão na presença de potencial elétrico

O transporte de massa em sistemas eletrólitos é , obviamente, influenciado pela presença de campo elétrico. Se faz necessário a utilização do potencial eletroquímico $\tilde{\mu}_i$, definido pela equação [23], ao invés do potencial químico μ_i .

$$\tilde{\mu}_i = \mu_i + z_i F \Psi \quad [23]$$

onde: Ψ = potencial elétrico ; F = constante de Faraday; z_i = carga elétrica do íon.

O fluxo difusivo é então associado ao gradiente do potencial eletroquímico, e expresso pela equação de Nernst-Planck:

$$\tilde{I}_A = -\tilde{\rho} D_i \left(\text{grad } \tilde{x}_A + \frac{z_i F}{RT} \text{grad } \Psi \right) \quad [24]$$

Bibliografia

- *Bennett & Myers - Fenômenos de Transporte, 2ª ed. 1978 - Mc Graw Hill*
- *Cremasco, M. A.- Fundamentos de Transferência de Massa, 2011, 2ª ed. - Editora da Unicamp*
- *Maddox & Hines - Mass Transfer - Fundamentals and Applications, 1985 - Prentice Hall*