PQI – 3303 – Fenômenos de Transporte III
Departamento de Engenharia Química da EPUSP

1. Fluxos Difusivos e Globais

Considere um fluido (meio contínuo) constituído de N componentes (multicomponente). Admite-se que o meio é a superposição de N componentes. Caracteriza-se o escoamento pela velocidade $\vec{v}$, do centro de massa.

Expressa-se a equação da continuidade (de conservação) da espécie química i por:

$$\rho \frac{D x_i}{D t} = \frac{\partial \rho x_i}{\partial t} + \operatorname{div} \rho x_i \vec{v} = -\operatorname{div} \vec{J}_i + \dot{r}_i \qquad [1]$$

Da observação de Lagrange, tem-se:

$$\rho \frac{D x_i}{D t} = -\operatorname{div} \vec{J}_i + \dot{r}_i \qquad [2]$$

E da observação de Euler, tem-se:

$$\frac{\partial \rho x_i}{\partial t} = -\operatorname{div}\left(\rho x_i \vec{v} + \vec{J}_i\right) + \dot{r}_i \qquad [3]$$

$\vec{n}_i$ é o fluxo mássico global de i (kg/m^2.s), que considera o transporte total (convectivo + difusivo) de i, conforme expresso abaixo:

$$\vec{n}_i = \rho \vec{v} x_i + \vec{J}_i = \rho_i \vec{v} + \vec{J}_i \qquad [4]$$

Define-se a velocidade da espécie i pela relação:

$$\vec{n}_i = \rho_i \vec{v}_i \qquad [5]$$

onde: ρ_i é concentração mássica de A e $\vec{v}_i$ a velocidade da espécie i.

O fluxo mássico global (todos os componentes) é calculado pela somatória:

$$\vec{n} = \sum_i^N \vec{n}_i = \sum_i^N \rho_i \vec{v}_i = \rho \vec{v} \qquad [6]$$

Sabendo-se que $\vec{v}$ é a velocidade do centro de massa e ρ a concentração mássica total. Tem-se, portanto, para a velocidade do centro de massa:

$$\vec{v} = \frac{1}{\rho} \sum_i^N \rho_i \vec{v}_i = \sum_i^N \frac{\rho_i}{\rho} \vec{v}_i = \sum_i^N x_i \vec{v}_i \qquad [7]$$

Das equações [4] e [6], tem-se:

$$\vec{n}_i = \vec{n} x_i + \vec{J}_i \qquad [8]$$

E das equações [4] e [5], tem-se:

$$\rho_i \vec{v}_i = \rho_i \vec{v} + \vec{J}_i \qquad [9]$$

Resultando para o fluxo mássico difusivo a expressão:

$$\vec{J}_i = \rho_i(\vec{v}_i - \vec{v}) \quad [10]$$

Como conseqüência, tem-se:

$$\sum_i^N \vec{J}_i = \sum_i^N \rho_i(\vec{v}_i - \vec{v}) = \sum_i^N \rho_i\vec{v}_i + \sum_i^N \rho_i\vec{v} = \rho\vec{v} + \vec{v}\sum_i^N \rho_i = 0 \quad [11]$$

No caso binário (A/B), tem-se para expressão [11]:

$$\sum_i^N \vec{J}_i = \vec{J}_A + \vec{J}_B = 0 \Rightarrow \vec{J}_A = -\vec{J}_B \quad [12]$$

Aplicando-se a "lei" de Fick, dada por:

$$\vec{J}_A = -\rho D_{AB}\, \mathrm{gr\vec{a}d}\, x_A \quad [13]$$

$$\vec{J}_B = -\rho D_{BA}\, \mathrm{gr\vec{a}d}\, x_B \quad [14]$$

Tem-se de [12]:

$$-\rho D_{AB}\, \mathrm{gr\vec{a}d}\, x_A - \rho D_{BA}\, \mathrm{gr\vec{a}d}\, x_B = 0$$

$$-\rho D_{AB}\, \mathrm{gr\vec{a}d}\, x_A - \rho D_{BA}\, \mathrm{gr\vec{a}d}(1 - x_A) = 0$$

$$-\rho D_{AB}\, \mathrm{gr\vec{a}d}\, x_A + \rho D_{BA}\, \mathrm{gr\vec{a}d}\, x_A = 0$$

Obtém-se, assim, o seguinte resultado fundamental:

$$D_{AB} = D_{BA} \quad [15]$$

Todo o desenvolvimento e equacionamento apresentado nesta aula pode ser feito, analogamente, para os fluxos molares.

A equação de continuidade da espécie química i (equação de conservação) é expressa em termos molares por:

$$\rho\frac{D\tilde{x}_i}{Dt} = \frac{\partial \rho\tilde{x}_i}{\partial t} + \mathrm{div}\,\tilde{\rho}\,\vec{\tilde{v}}\,\tilde{x}_i = -\mathrm{div}\,\vec{\tilde{I}}_i + \tilde{\dot{R}}_i \quad [16]$$

$$\frac{\partial \rho\tilde{x}_i}{\partial t} + \mathrm{div}(\tilde{\rho}\,\vec{\tilde{v}}\,\tilde{x}_i + \vec{\tilde{I}}_i) = \tilde{\dot{R}}_i \quad [17]$$

Assim, tem-se, para o fluxo molar total do componente i:

$$\vec{\tilde{N}}_i = \tilde{\rho}_i\,\vec{v}_i = \frac{\rho_i}{M_i}\vec{v}_i = \frac{\vec{n}_i}{M_i} \quad [18]$$

E para o fluxo molar total:

$$\sum_i^N \vec{\tilde{N}}_i = \sum_i^N \tilde{\rho}_i\,\vec{v}_i = \vec{\tilde{N}} = \tilde{\rho}\vec{\tilde{v}} \quad [19]$$

onde $\vec{\tilde{v}}$ é a velocidade do centro de molar e $\tilde{\rho}$ a concentração molar total.

A velocidade do centro molar é expressa por:

$$\tilde{\vec{v}} = \sum_i^N \frac{\tilde{\rho}_i}{\tilde{\rho}} \vec{v}_i = \sum_i^N \tilde{x}_i \vec{v}_i \qquad [20]$$

Os fluxos molares difusivos e totais são expressos por:

$$\tilde{\vec{I}}_i = \tilde{\rho}_i \left(\vec{v}_i - \tilde{\vec{v}} \right) \qquad [21]$$

$$\tilde{\vec{N}}_i = \tilde{x}_i \tilde{\vec{N}} + \tilde{\vec{I}}_i \qquad [22]$$

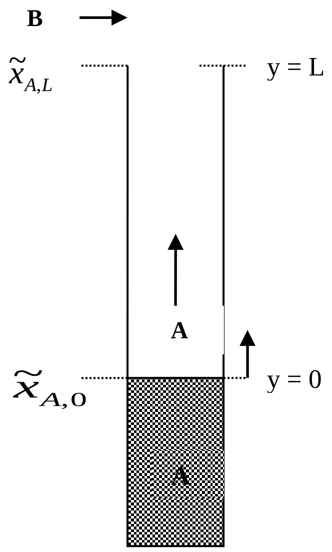
$$\sum_i^N \tilde{\vec{I}}_i = 0 \qquad [23]$$

A tabela abaixo resume a relação entre os fluxos difusivos e totais.

Velocidade de referência	**Fluxo mássico** (kg de A/m^2s)	**Fluxo molar** (gmol de A/m^2s)
Nula	$\vec{n}_i = \rho_i \vec{v}_i$	$\tilde{\vec{N}}_i = \tilde{\rho}_i \vec{v}_i$
$\vec{v}$, centro de massa	$\vec{J}_i = \rho_i \left(\vec{v}_i - \vec{v} \right)$	$\tilde{\vec{J}}_i = \tilde{\rho}_i \left(\vec{v}_i - \vec{v} \right)$
$\tilde{\vec{v}}$, centro molar	$\vec{I}_i = \rho_i \left(\vec{v}_i - \tilde{\vec{v}} \right)$	$\tilde{\vec{I}}_i = \tilde{\rho}_i \left(\vec{v}_i - \tilde{\vec{v}} \right)$

2. Experimento de Stefan – Difusão de A em B parado

A figura abaixo ilustra um sistema no qual um solvente A está contido em um longo tubo capilar, e o seu vapor difunde-se para fora do tubo. Todo sistema é mantido à temperatura e pressão constantes. No meio externo tem-se o escoamento de um gás B, que insolúvel no líquido A.



Considere como volume de controle a região do tubo contendo gás. Na condição de regime permanente o nível do líquido é, de alguma forma, mantido constante, apesar da evaporação de A.

O balanço molar de A é dado pela equação [17]:

$$\frac{\partial \tilde{\rho}\,\tilde{x}_A}{\partial t} + \mathrm{div}\,(\tilde{\rho}\,\vec{\tilde{v}}\,\tilde{x}_A + \vec{\tilde{I}}_A) = \dot{\tilde{R}}_A \qquad [24]$$

Na condição de regime permanente e na ausência de reação química, resulta:

$$\mathrm{div}\,(\tilde{\rho}\,\vec{\tilde{v}}\,\tilde{x}_A + \vec{\tilde{I}}_A) = \mathrm{div}\,\vec{\tilde{N}}_A = 0 \qquad [25]$$

Considerando-se o problema como unidimensional, tem-se:

$$\mathrm{div}\,\vec{\tilde{N}}_A = 0 \Rightarrow \frac{d\tilde{N}_{A,y}}{dy} = 0 \Rightarrow \tilde{N}_{A,y} = cte \qquad [26]$$

Analogamente, para o componente B, tem-se:

$$\mathrm{div}\,(\tilde{\rho}\,\vec{\tilde{v}}\,\tilde{x}_B + \vec{\tilde{I}}_B) = \mathrm{div}\,\vec{\tilde{N}}_B = 0 \qquad [27]$$

Como o fluxo total de B é nulo (B é insolúvel no líquido A), resulta:

$$\tilde{N}_{B,y} = 0 \qquad [28]$$

Substituindo-se esses resultados na equação [22], tem-se:

$$\tilde{N}_A = \tilde{x}_A\tilde{N} + \tilde{I}_A = \tilde{x}_A\left(\tilde{N}_A + \underbrace{\tilde{N}_B}_{0}\right) + \vec{\tilde{I}}_A$$

$$\tilde{N}_A = \frac{\vec{\tilde{I}}_A}{(1-\tilde{x}_A)} = cte \qquad [29]$$

Substituindo-se a ”lei” de Fick, resulta:

$$\tilde{N}_A = \frac{\tilde{\rho} D_{AB}}{(1-\tilde{x}_A)}\frac{d\tilde{x}_A}{d\,y} = cte \qquad [30]$$

Integrando-se, tem-se:

$$\int_0^L \tilde{N}_A dy = -\int_{\tilde{x}_{A0}}^{\tilde{x}_{AL}} \tilde{\rho}\,D_{AB}\frac{d\tilde{x}_A}{(1-\tilde{x}_A)} \Rightarrow \tilde{N}_A\int_0^L dy = -\tilde{\rho} D_{AB}\int_{\tilde{x}_{A0}}^{\tilde{x}_{AL}}\frac{d\tilde{x}_A}{(1-\tilde{x}_A)} \qquad [31]$$

O fluxo molar de A é dado por:

$$\tilde{N}_A = \frac{\tilde{\rho}\,D_{AB}}{L}\ln\left(\frac{1-\tilde{x}_{A,L}}{1-\tilde{x}_{A,0}}\right) \qquad [32]$$

ou, por:

$$\tilde{N}_A = \frac{\tilde{\rho}\,D_{AB}}{L}\ln\left(\frac{\tilde{x}_{B,L}}{\tilde{x}_{B,0}}\right) \qquad [33]$$

O fluxo total de A, $\tilde{N}_A$, é constante ao longo de y, assim como o termo $\tilde{\rho}\, D_{AB}$. Observe a conveniência de trabalhar com a concentração molar, neste caso, pois apesar das composições variarem ao longo de y a concentração molar depende apenas de P e T.

A equação [33] pode ser reescrita da seguinte forma:

$$\tilde{N}_A = \frac{\tilde{\rho}\, D_{AB}}{L}\left(\frac{\tilde{x}_{A,0} - \tilde{x}_{A,L}}{\tilde{x}_{B,L} - \tilde{x}_{B,0}}\right)\ln\left(\frac{\tilde{x}_{B,L}}{\tilde{x}_{B,0}}\right) \qquad [34]$$

$$\tilde{N}_A = \frac{\tilde{\rho}\, D_{AB}}{L\,\tilde{x}_{BLN}}\left(\tilde{x}_{A,0} - \tilde{x}_{A,L}\right) \qquad [35]$$

onde a fração molar de B média logarítmica, $\tilde{x}_{BLN}$, é dado por:

$$\tilde{x}_{BLN} = \frac{\tilde{x}_{B,L} - \tilde{x}_{B,0}}{\ln\left(\tilde{x}_{B,L} / \tilde{x}_{B,0}\right)} \qquad [36]$$

3. Equação de conservação da A na forma diferencial para os diferentes sistemas de coordenadas.

For a binary mixture, ρ and D_{AB} constant, and r_A zero.

$$\frac{D\rho_A}{D\theta} = D_{AB}\,\nabla^2\rho_A$$

Rectangular coordinates:

$$\frac{\partial\rho_A}{\partial\theta'} + u_x\frac{\partial\rho_A}{\partial x} + u_y\frac{\partial\rho_A}{\partial y} + u_z\frac{\partial\rho_A}{\partial z} = D_{AB}\left(\frac{\partial^2\rho_A}{\partial x^2} + \frac{\partial^2\rho_A}{\partial y^2} + \frac{\partial^2\rho_A}{\partial z^2}\right)$$

Cylindrical coordinates:

$$\frac{\partial\rho_A}{\partial\theta'} + u_r\frac{\partial\rho_A}{\partial r} + \frac{u_\theta}{r}\frac{\partial\rho_A}{\partial\theta} + u_z\frac{\partial\rho_A}{\partial z} = D_{AB}\left[\frac{1}{r}\frac{\partial}{\partial r}\left(r\frac{\partial\rho_A}{\partial r}\right) + \frac{1}{r^2}\frac{\partial^2\rho_A}{\partial\theta^2} + \frac{\partial^2\rho_A}{\partial z^2}\right]$$

Spherical coordinates:

$$\frac{\partial\rho_A}{\partial\theta'} + u_r\frac{\partial\rho_A}{\partial r} + \frac{u_\theta}{r}\frac{\partial\rho_A}{\partial\theta} + \frac{u_\phi}{r\sin\theta}\frac{\partial\rho_A}{\partial\phi} = D_{AB}\left[\frac{1}{r^2}\frac{\partial}{\partial r}\left(r^2\frac{\partial\rho_A}{\partial r}\right) + \frac{1}{r^2\sin\theta}\frac{\partial}{\partial\theta}\left(\sin\theta\frac{\partial\rho_A}{\partial\theta}\right) + \frac{1}{r^2\sin^2\theta}\frac{\partial^2\rho_A}{\partial\phi^2}\right]$$

Bibliografia

- Bennett & Myers - Fenômenos de Transporte, 2ª ed. 1978 – Mc Graw Hill