

PQI – 3303 – Fenômenos de Transporte III

Departamento de Engenharia Química da EPUSP

1. Coeficiente Convectivo de Transporte de Massa

A equação de continuidade da espécie química A em um sistema binário pode ser expressa por:

$$\frac{\partial \rho_A}{\partial t} = -\text{div}(\rho_A \vec{v} + \vec{J}_A) + \dot{r}_A = -\text{div}(\vec{n}_A) + \dot{r}_A \quad [1]$$

$$\text{onde: } \vec{n}_A = \vec{n} x_A + \vec{J}_A = \rho \vec{v} x_A + \vec{J}_A \quad [2]$$

O fluxo mássico global de A, \vec{n}_A , é determinado pelo fluxo difusivo \vec{J}_A , usualmente expresso pela "lei" de Fick, e pelo escoamento (convecção), geralmente equacionado pela equação de Navier-Stokes.

Em alguns poucos casos, o equacionamento exato e o cálculo do fluxo \vec{n}_A é factível. Tal limitação é devida principalmente à complexidade do escoamento, que depende da geometria, propriedades e regime de escoamento (laminar ou turbulento).

Este fenômeno é análogo ao observado no caso de transferência de calor, e portanto o procedimento será o mesmo, isto é, pelo emprego de um coeficiente convectivo k , análogo ao h da transferência de calor.

Considere uma superfície (interface) em contato com o meio fluido, conforme ilustrado na figura 1. Supõe-se que na superfície tem-se um soluto A que é transferido para o fluido. A partir do perfil de concentração (no caso, fração mássica) de A, define-se o coeficiente convectivo de transporte de massa, k_x , pela expressão:

$$k_x = \frac{J_A}{x_{AS} - x_{A\infty}} = \frac{-\rho D_A (\partial x_A / \partial z)_{z=0}}{x_{AS} - x_{A\infty}} \quad [3]$$

onde x_{AS} = fração mássica de A na interface, $x_{A\infty}$ = fração mássica de A no seio do fluido.

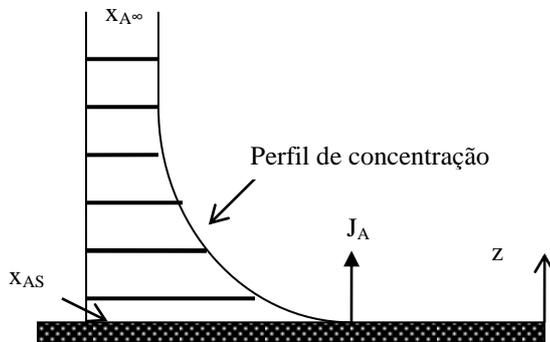


Figura 1 - Perfil de concentração

Assumiu-se que para $z = 0$, $v \approx 0$ - condição conhecida como de *baixo transporte de massa* - e, por consequência, o fluxo mássico de A é dado por: $n_A \cong J_A$.

A principal dificuldade para a obtenção do coeficiente convectivo é a determinação do perfil de concentrações. De fato, na maioria das situações, o cálculo do coeficiente convectivo de transporte de massa é obtido a partir de correlações semi-empíricas e expresso em termos do número de Sherwood, Sh , análogo ao número de Nusselt, Nu , da transferência de calor.

O fluxo total de transporte de massa de A pode ser expresso por:

$$n_A = k_x(x_{AS} - x_{A\infty}) \quad [4]$$

Como existem várias formas de expressar a força motriz, para a transferência de massa, tem-se também diferentes formas para expressar os coeficientes convectivos e fluxos, tais como:

$$\tilde{N}_A = k_{\tilde{x}}(\tilde{x}_{AS} - \tilde{x}_{A\infty}) \quad [5]$$

$$n_A = k_{\rho}(\rho_{AS} - \rho_{A\infty}) \quad [6]$$

$$\tilde{N}_A = k_{\tilde{\rho}}(\tilde{\rho}_{AS} - \tilde{\rho}_{A\infty}) \quad [7]$$

$$\tilde{N}_A = k_P(P_{AS} - P_{A\infty}) \quad [8]$$

Sendo: \tilde{x}_A = fração molar, ρ_A = concentração mássica, $\tilde{\rho}_A$ = concentração molar, P_A = pressão parcial (obviamente apenas para sistemas gasosos).

Um bom exercício é deduzir as unidades dos diferentes coeficientes apresentados acima.

No caso do transporte de massa o próprio processo difusivo compõe, de forma complexa, o escoamento e, portanto, são necessárias análises específicas. Assim, na seqüência, são apresentados alguns casos específicos.

2. Contradifusão Equimolar

Considere uma camada de gás unidimensional adjacente a uma interface. Os perfis de concentração e os fluxos totais estão especificados na figura que segue. O sistema é binário (A/B) e no caso de contra difusão equimolar tem-se: $\tilde{N}_A = -\tilde{N}_B$.

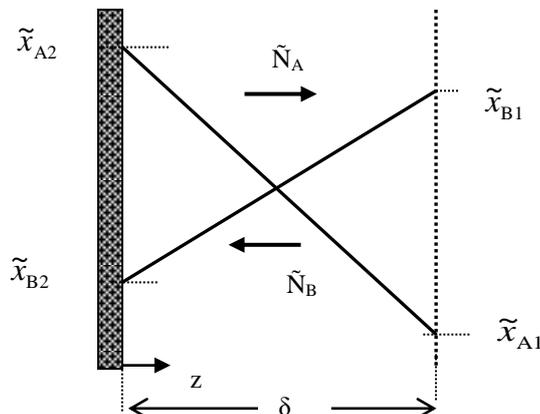


Figura 2 - Filme fase gás

Para o fluxo total, resulta:

$$\tilde{N}_A = -\tilde{N}_B \Rightarrow \tilde{N} = 0 \quad [9]$$

O fluxo de A é dado por:

$$\tilde{N}_A = \tilde{x}_A \tilde{N} + \tilde{I}_A = \tilde{I}_A = -\tilde{\rho} D_{AB} \frac{d\tilde{x}_A}{dz} \quad [10]$$

Integrando-se, resulta:

$$\tilde{N}_A = \tilde{\rho} \frac{D_{AB}}{\delta} (\tilde{x}_{A2} - \tilde{x}_{A1}) \quad [11]$$

Analogamente para o componente B, resulta:

$$\tilde{N}_B = \tilde{\rho} \frac{D_{AB}}{\delta} (\tilde{x}_{B2} - \tilde{x}_{B1}) \quad [12]$$

A partir das definições expressas pelas equações [5] e [7], os coeficientes convectivos de transporte de massa podem ser expressos pelas equações [13] e [14]:

$$k_{\tilde{x}} = \tilde{\rho} \frac{D_{AB}}{\delta} \quad [13]$$

$$k_{\tilde{\rho}} = \frac{D_{AB}}{\delta} \quad [14]$$

3. Difusão de A em B parado

Trata-se do problema discutido no experimento de Stefan, cujo resultado é expresso por:

$$\tilde{N}_A = \frac{\tilde{\rho} D_{AB}}{L \tilde{x}_{BLN}} (\tilde{x}_{A,0} - \tilde{x}_{A,L}) \quad [15]$$

ou em termos de concentração molar:

$$\tilde{N}_A = \frac{D_{AB}}{L \tilde{x}_{BLN}} (\tilde{\rho}_{A,0} - \tilde{\rho}_{A,L}) \quad [16]$$

Em termos do coeficiente convectivo de transporte de massa, tem-se:

$$\tilde{N}_A = k_{\tilde{\rho}} (\tilde{\rho}_{A,0} - \tilde{\rho}_{A,L}) \quad [17]$$

$$\text{onde: } k_{\tilde{\rho}} = \frac{D_{AB}}{L \tilde{x}_{BLN}} = \frac{k'_{\tilde{\rho}}}{\tilde{x}_{BLN}} \quad [18]$$

Observe que $k'_{\tilde{\rho}}$ independe da composição.

$$\text{Para sistemas diluídos } \tilde{x}_{BLN} \rightarrow 1 \text{ e } k_{\tilde{\rho}} \cong k'_{\tilde{\rho}} \quad [19]$$

4. Fluxos arbitrários e escoamento turbulento.

O equacionamento do escoamento turbulento pressupõe a adoção de modelos de turbulência. Considere o seguinte modelo para o fluxo difusivo, expresso em função da difusividade turbilhonar, ϵ_D :

$$\tilde{I}_A = -\tilde{\rho}(D_{AB} + \varepsilon_D) \frac{d\tilde{x}_A}{dz} \quad [20]$$

Substituindo-se na equação de fluxo total de A, tem-se:

$$\begin{aligned} \tilde{N}_A &= \tilde{x}_A \tilde{N} + \tilde{I}_A = \\ &= \tilde{x}_A (\tilde{N}_A + \tilde{N}_B) - \tilde{\rho}(D_{AB} + \varepsilon_D) \frac{d\tilde{x}_A}{dz} \end{aligned} \quad [21]$$

Para uma camada de fluido unidimensional adjacente à interface, de espessura δ (figura 1), tem-se, da integração da equação [21], para $\tilde{\rho}(D_{AB} + \varepsilon_D)$ constante:

$$\tilde{N}_A = \left(\frac{\tilde{N}_A}{\tilde{N}_A + \tilde{N}_B} \right) \tilde{\rho} \frac{(D_{AB} + \varepsilon_D)}{\delta} \ln \left[\frac{\frac{\tilde{N}_A}{\tilde{N}_A + \tilde{N}_B} - \tilde{x}_{AL}}{\frac{\tilde{N}_A}{\tilde{N}_A + \tilde{N}_B} - \tilde{x}_{A0}} \right] \quad [22]$$

A equação [22] pode ser reescrita como:

$$\tilde{N}_A = \frac{k'_{\tilde{\rho}}}{\beta} (\tilde{\rho}_{A0} - \tilde{\rho}_{AL}) \quad [23]$$

$$\text{onde: } \beta = \frac{\left\{ \frac{\tilde{N}_A}{(\tilde{N}_A + \tilde{N}_B)} \right\} - \tilde{x}_{AL} - \left\{ \frac{\tilde{N}_A}{(\tilde{N}_A + \tilde{N}_B)} \right\} - \tilde{x}_{A0}}{\left(\frac{\tilde{N}_A}{\tilde{N}_A + \tilde{N}_B} \right) \ln \left\{ \frac{\left\{ \frac{\tilde{N}_A}{(\tilde{N}_A + \tilde{N}_B)} \right\} - \tilde{x}_{AL}}{\left\{ \frac{\tilde{N}_A}{(\tilde{N}_A + \tilde{N}_B)} \right\} - \tilde{x}_{A0}} \right)} \quad [24]$$

$$\text{e } k'_{\tilde{\rho}} = \frac{D_{AB} + \varepsilon_A}{\delta} \quad [25]$$

Nos casos particulares aqui estudados, tem-se: contradifusão equimolar $\rightarrow \beta = 1$, difusão de A em B parado $\rightarrow \beta = \tilde{x}_{BLN}$.

5. Coeficiente Global de Transporte de Massa

A figura 3 ilustra a região próxima a uma interface gás-líquido, através da qual tem-se o transporte do componente A. Nota-se a continuidade do potencial químico de A na interface, que corresponde à hipótese de equilíbrio neste ponto. Os gradientes de potencial químico e de concentrações indicam o sentido do fluxo de transporte de massa.

A descontinuidade da fração molar na interface é justificada pelo potencial químico e as frações molares na interface \tilde{x}_{Ai} e \tilde{y}_{Ai} , guardam uma relação de equilíbrio. No caso gás-líquido, esta relação pode ser expressa pela "lei" de Henry, válida para muitos sistemas diluídos. Na condição de equilíbrio a pressão parcial de A, P_{Ai} , está relacionada à fração molar, \tilde{x}_{Ai} , pela relação:

$$P_{Ai} = H_A \tilde{x}_{Ai} \quad [26]$$

Neste caso resulta a relação de equilíbrio:

$$\tilde{y}_{Ai} = \frac{H_A}{P} \tilde{x}_{Ai} \quad [27]$$

onde: H_A é a constante de Henry (atm/fração molar) e P é a pressão do sistema.

Esta relação é geralmente generalizada para:

$$\tilde{y}_{Ai} = m \tilde{x}_{Ai} \quad [28]$$

onde: m é a solubilidade de A.

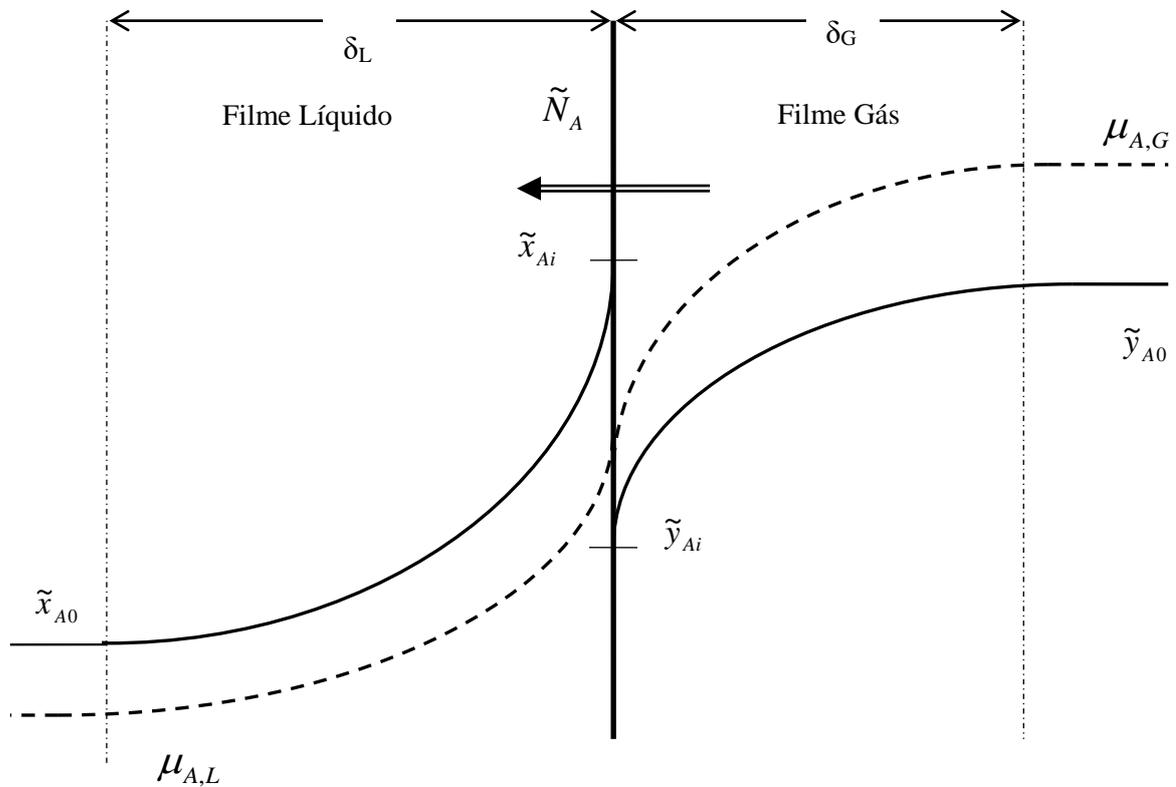


Figura 3 - Perfil de concentração na interface gás-líquido

O modelo do duplo-filme, de Lewis-Whitman, pressupõe a existência de dois filmes adjacentes à interface, dentro dos quais ocorre todo o gradiente de concentração, isto é, a partir da fronteira do filme ($z=\delta$), no seio do fluido, as concentrações são admitidas constantes e iguais a \tilde{x}_{A0} e \tilde{y}_{A0} .

Para a aplicação do transporte entre fases em processos da engenharia química (absorção, desabsorção, extração, etc.) é necessário definir um coeficiente global de transporte de massa, análogo ao coeficiente global de transferência de calor, U .

Nas fases gás e líquido, próximo à interface, o fluxo total de A pode ser expresso por:

$$\tilde{N}_A = k_{\tilde{y}}(\tilde{y}_{A0} - \tilde{y}_{Ai}) \quad [29]$$

$$\tilde{N}_A = k_{\tilde{x}}(\tilde{x}_{Ai} - \tilde{x}_{A0}) \quad [30]$$

A força motriz do processo de transporte de massa é dada por:

$$(\mu_{A0,G} - \mu_{A0,L}) \quad [31]$$

onde: $\mu_{A0,G}$ e $\mu_{A0,L}$ são os potenciais químicos de A nos seios do gás e do líquido, respectivamente.

Como na interface, $\mu_{Ai,G} = \mu_{Ai,L}$, pode-se então reescrever a força motriz da seguinte forma:

$$(\mu_{A0,G} - \mu_{A0,L}) = (\mu_{A0,G} - \mu_{Ai,G}) - (\mu_{Ai,L} - \mu_{A0,L}) \quad [32]$$

Devido às dificuldades de se operar com o potencial químico, emprega-se um artifício no qual expressa-se a diferença de potencial químico em termos de diferenças de fração molar da fase gás, mesmo na fase líquida. Tal equacionamento está apresentado na equação abaixo, que considera a relação de equilíbrio [28]:

$$(\tilde{y}_{A0} - \tilde{y}_{A0}^*) = (\tilde{y}_{A0} - \tilde{y}_{Ai}) - \left(\underbrace{m\tilde{x}_{Ai}}_{\tilde{y}_{Ai}} - \underbrace{m\tilde{x}_{A0}^*}_{\tilde{y}_{A0}^*} \right) \quad [33]$$

onde: $(\tilde{y}_{A0} - \tilde{y}_{A0}^*)$ é a força motriz global em termos de fração molar da fase gás e, \tilde{y}_{A0}^* , é a fração molar de A no gás em equilíbrio com o líquido de fração molar \tilde{x}_{A0} , isto é: $\tilde{y}_{A0}^* = m\tilde{x}_{A0}$.

A figura 4 ilustra tal situação, apresentando um perfil "fictício" de \tilde{y}_A na fase líquida.

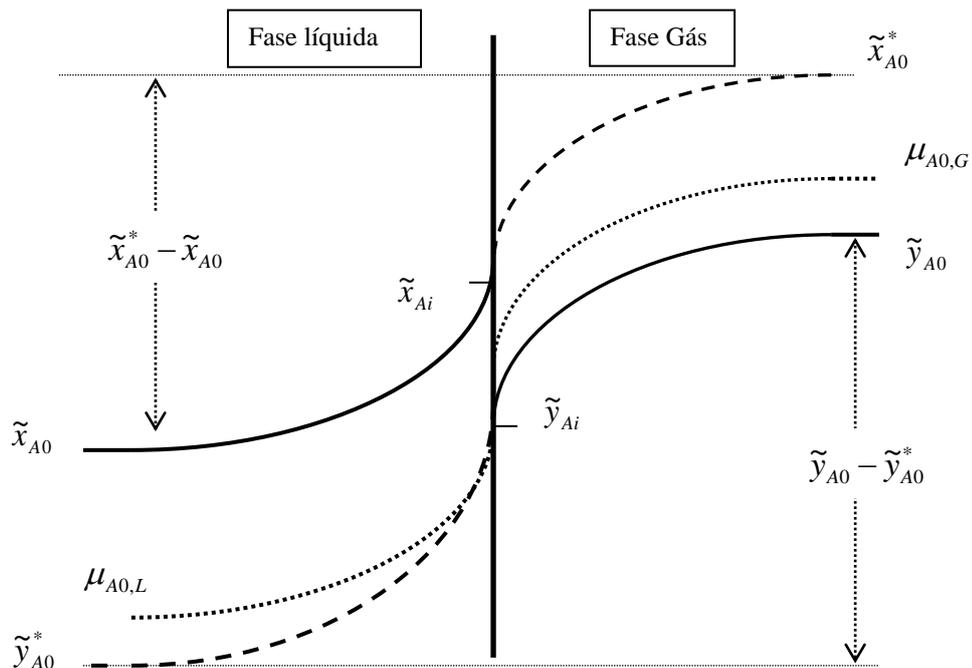


Figura 4 - "Forças Motrizes"

Das equações [29] e [30], tem-se:

$$(\tilde{y}_{A0} - \tilde{y}_{Ai}) = \frac{\tilde{N}_A}{k_{\tilde{y}}} \quad [34]$$

$$(\tilde{x}_{Ai} - \tilde{x}_{A0}) = \frac{\tilde{N}_A}{k_{\tilde{x}}} \quad [35]$$

Multiplicando-se a equação [35] por m e somando-se com a [34], resulta para o fluxo total de A:

$$\tilde{N}_A = K_{\tilde{y}} (\tilde{y}_{A0} - \tilde{y}_{A0}^*) \quad [36]$$

onde:

$$\frac{1}{K_{\tilde{y}}} = \frac{1}{k_{\tilde{y}}} + \frac{m}{k_{\tilde{x}}} \quad [37]$$

Definindo-se, assim, o coeficiente global de transporte de massa referido à fase gás, $K_{\tilde{y}}$, que é expresso por:

Este coeficiente global incorpora as características do escoamento em ambas as fases e a própria solubilidade do soluto A.

Analogamente, pode-se definir o coeficiente global referido à fase líquida, conforme apresentado nas equações abaixo.

$$\tilde{N}_A = K_{\tilde{x}} (\tilde{x}_{A0}^* - \tilde{x}_{A0}) \quad [38]$$

$$\frac{1}{K_{\tilde{x}}} = \frac{1}{mk_{\tilde{y}}} + \frac{1}{k_{\tilde{x}}} \quad [39]$$

A análise aqui apresentada e desenvolvida para interface gás-líquida pode ser generalizada para interfaces fluido-fluido.

6. Bibliografia complementar

Recomenda-se a leitura do seguinte artigo publicado na Regeq (<http://www.hottopos.com/regeq14/index.htm>): *Coefficientes Convectivos De Transporte De Massa* - de autoria do Prof. Wilson Miguel Salvagnini.