

PQI – 3303 – Fenômenos de Transporte III

Aula 01

José Luís de Paiva

Departamento de Engenharia Química da EPUSP

Escola Politécnica da USP - Departamento de Engenharia Química
PQI 3303 – Fenômenos de Transporte III - 2º quadrimestre de 2023

1 – Professores

José Luís de Paiva, Jose Luis Pires Camacho e Marcelo Martins Seckler

2 - Principais tópicos do programa:

1. Introdução à transferência de massa. Difusão molecular e Difusividade.
2. Difusão binária.
3. Coeficientes convectivos de transporte de massa.
4. Equações de projeto para coeficientes convectivos de transporte de massa.
5. Transporte simultâneo de calor e massa.
6. Absorção.
7. Adsorção.
8. Separação por membranas.

3 - Bibliografia

Básica:

- Notas de aulas de FT III – material disponível (**Moodle**).
- 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
- Perry's Chemical Engineer's Handbook, 1997 – Mc Graw Hill
- McCabe, Smith and Harriot - Unit Operations in Chemical Engineering, 6th ed. , 2001 - Mc Graw Hill.

Complementar:

- Cussler, E.L. - Diffusion: Mass Transfer in Fluid Systems, 3rd ed., 2009 – Cambridge University Press
- Sherwood, Pigford and Wilke - Mass Transfer, 1975 – Mc Graw Hill
- Cremasco, M. A.- Difusão Mássica, 2019, 1ª ed. - Editora Edgar Blucher
- Mills, A. F. Mass Transfer. Prentice Hall NJ, 2001.
- Asano, K. Mass Transfer – From Fundamentals to Modern Industrial Applications. Wiley-VCH, 2006.

Agenda

1. Introdução
2. Fluxos e Forças
3. Equação da Conservação Microscópica
4. Equação da Continuidade
5. Equação da Continuidade para Espécie A
6. “Lei” de Fick
7. Coeficientes de Difusão – Difusividades
 1. Difusividades – Gases
 2. Difusividades – Líquidos
8. Outros fenômenos difusivos
9. Difusão na presença de potencial elétrico

1. Introdução

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

Equilíbrio termodinâmico x Fenômenos de Transportes

Termodinâmica do equilíbrio

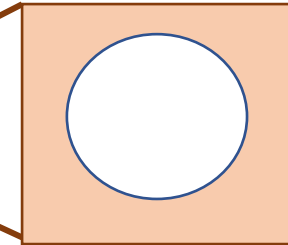
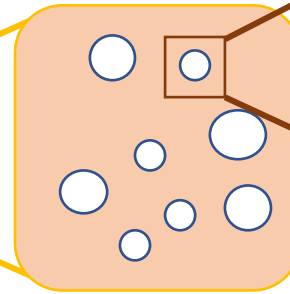
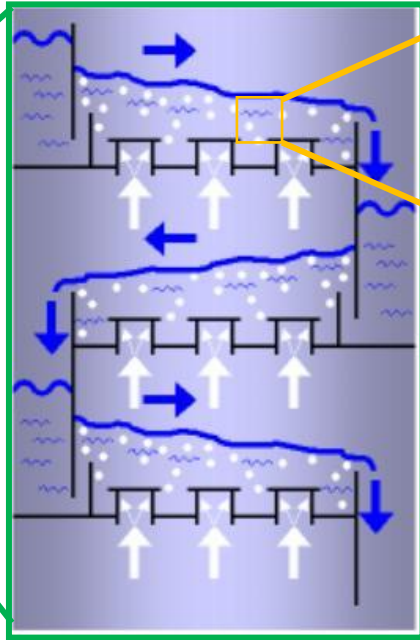
**Onde
chegar**

X

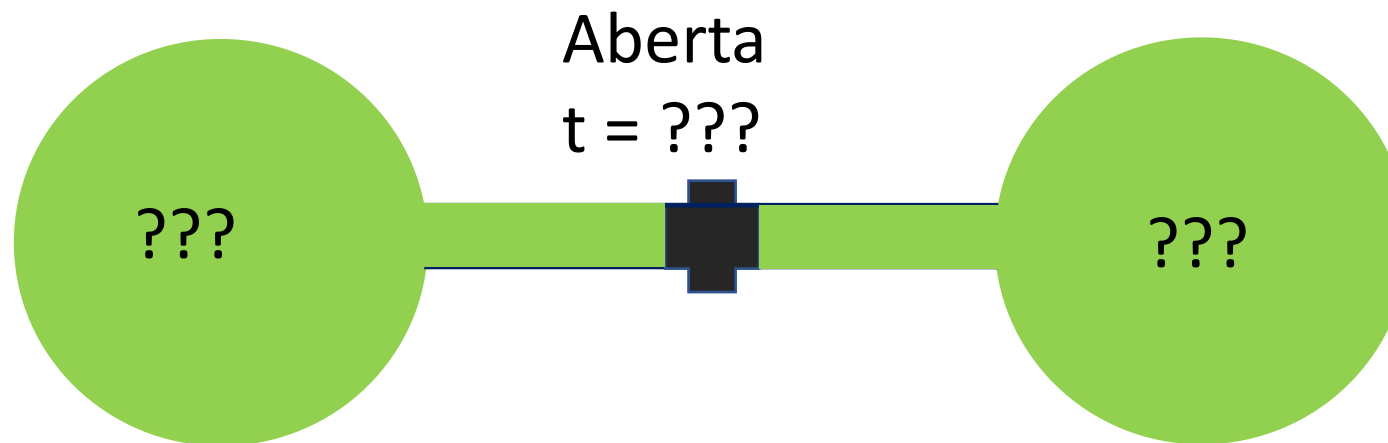
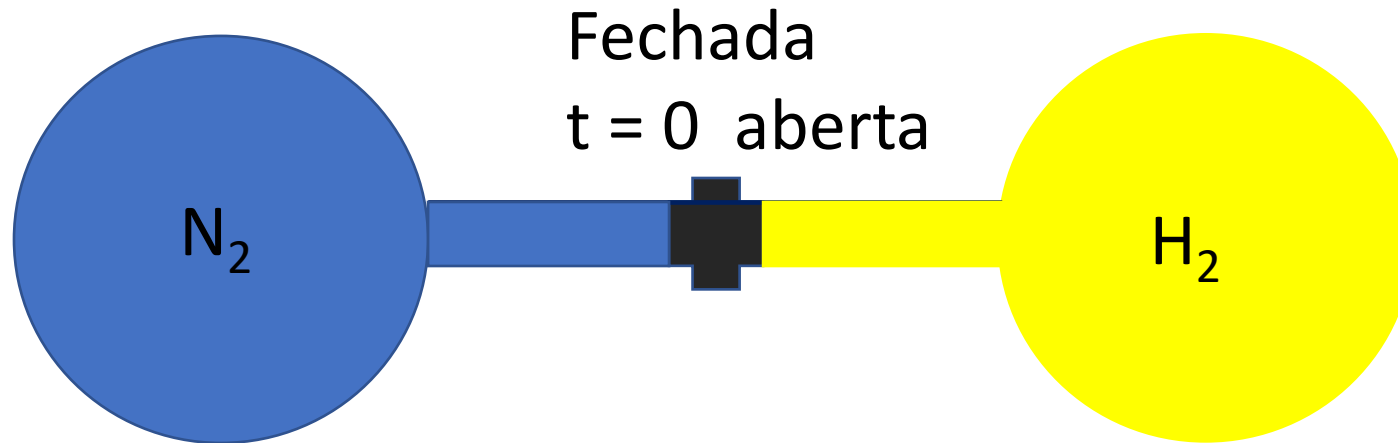
Termodinâmica dos Processos Irreversíveis (TPI)

**Com que
velocidade**

Estágio de Equilíbrio e FT's



DIFUSÃO DE MASSA



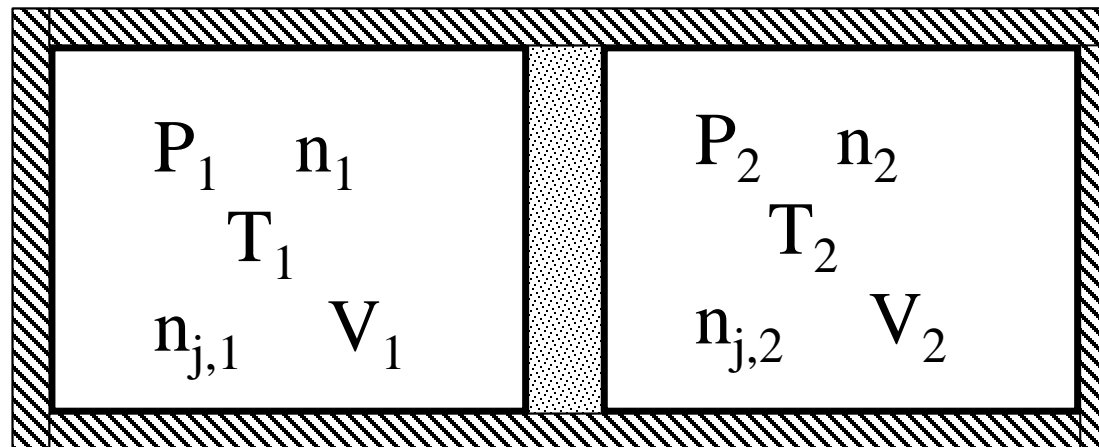
P e T constantes

$$V_{\text{esquerdo}} = V_{\text{direito}}$$

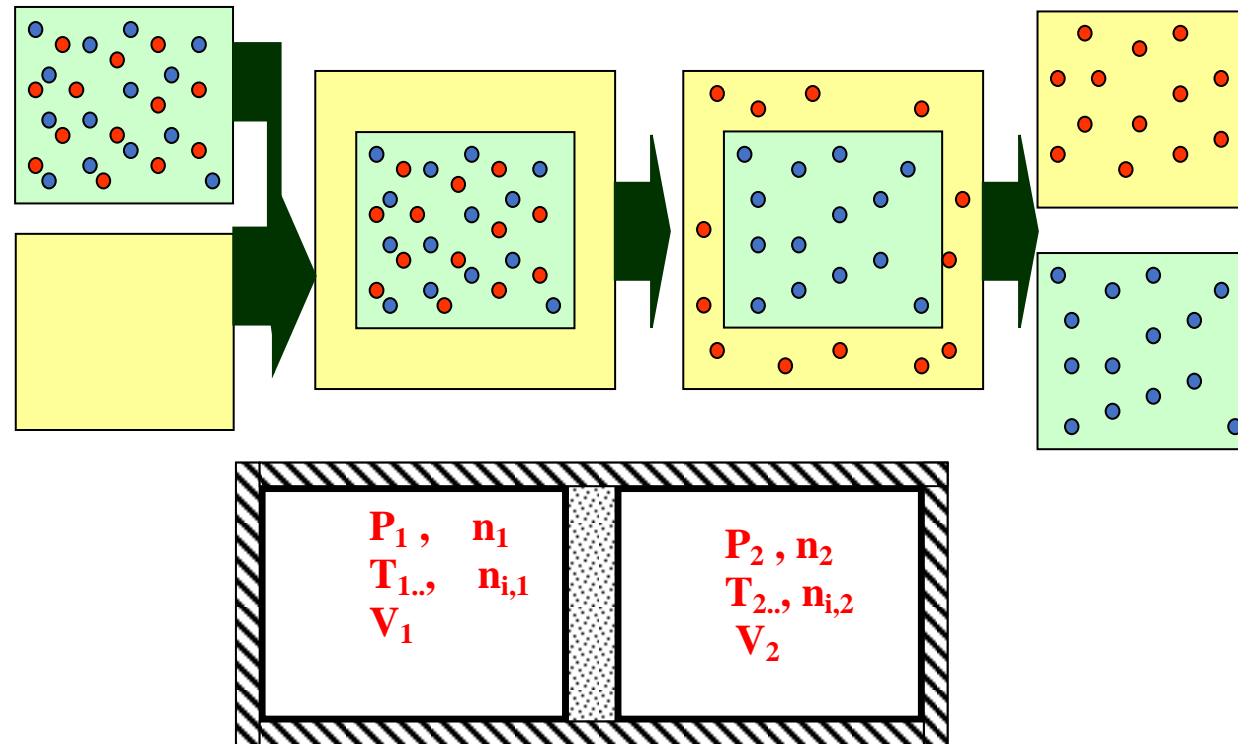
2. Fluxos e Forças

- 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.



Força Motriz para Transporte de Massa - TPI



- Sistema multicomponente, sem reação química, isolado do meio externo e sem campo de força externo.
- Os subsistemas 1 e 2 estão em equilíbrio.
- A irreversibilidade está associada à membrana (fixa, não isolante térmico e semi-permeável para i)

Força Motriz - TPI

$$dV = dV_1 = dV_2 = 0$$

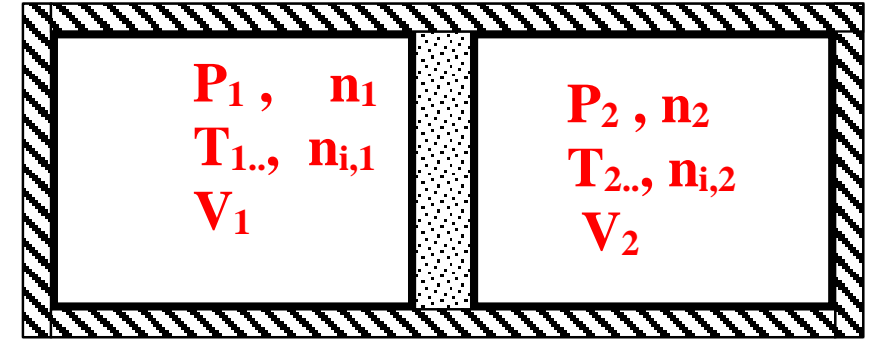
$$dU = dU_1 + dU_2 = 0 \Rightarrow dU_1 = -dU_2$$

$$dn = dn_1 + dn_2 = 0 \Rightarrow dn_1 = -dn_2$$

$$dn_i = dn_{i,1} + dn_{i,2} = 0 \Rightarrow dn_{i,1} = -dn_{i,2}$$

$$dn_j = dn_{j,1} = dn_{j,2} = 0$$

$$dS = dS_1 + dS_2 = S_p$$



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

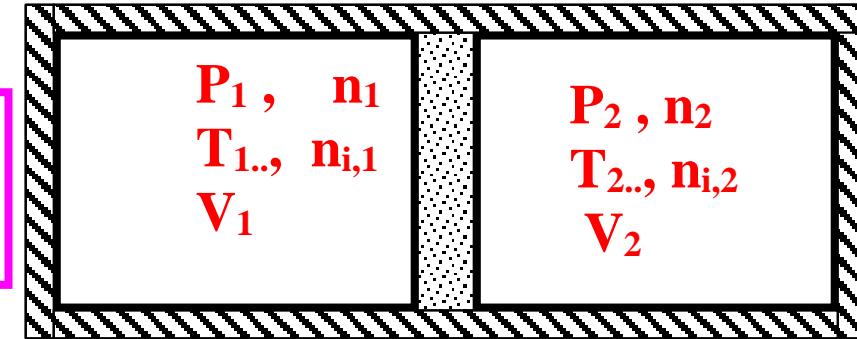
$$dS_1 = \frac{dU_1}{T_1} + \frac{P_1}{T_1} dV_1 - \sum_{i=1}^N \frac{\mu_{i,1}}{T_1} dn_{i,1}$$

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

$$S_p = dS_1 + dS_2 = \left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right) dU_1 + \left(\frac{P_1}{T_1} - \frac{P_2}{T_2} \right) \underbrace{dV_1}_0 - \sum_{i=1}^N \left(\frac{\mu_{i,1}}{T_1} - \frac{\mu_{i,2}}{T_2} \right) dn_{i,1}$$

Força Motriz - TPI

$$S_p = dS_1 + dS_2 = \left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right) dU_1 + \left(\frac{P_1}{T_1} - \frac{P_2}{T_2} \right) \underbrace{dV_1}_0 - \sum_{i=1}^N \left(\frac{\mu_{i,1}}{T_1} - \frac{\mu_{i,2}}{T_2} \right) dn_{i,1}$$



$$\dot{\sigma} = \frac{1}{A dz} \frac{dS_p}{d\theta} = \frac{\dot{S}_p}{A dz} = \frac{d\dot{U}_1}{A} \frac{d(1/T)}{dz} - \sum_{i=1}^N \frac{d\dot{n}_{i,1}}{A} \frac{d(\mu_i/T)}{dz} = J_u \frac{d(1/T)}{dz} - \sum_{i=1}^N J_i \frac{d(\mu_i/T)}{dz}$$

$$\dot{\sigma} = -\frac{1}{T^2} J_u \frac{dT}{dz} - \sum_{i=1}^N J_i \left(\frac{1}{T} \frac{d\mu_i}{dz} - \frac{\mu_i}{T^2} \frac{dT}{dz} \right)$$

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

Forças motrizes para transferência de calor e de massa :

$$\frac{dT}{dz}$$

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

3. Equação da Conservação Microscópica

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

LAGRANGE EULER CONVECÇÃO DIFUSÃO PRODUÇÃO

$$\rho \frac{D\varphi}{Dt} = \frac{\partial \rho \varphi}{\partial t} + \operatorname{div} \rho \vec{v} \varphi = -\operatorname{div} \vec{j}_{\varphi} + \dot{\sigma}_{\nabla \varphi}$$

VARIAÇÃO TEMPORAL ESCOAMENTO "LEIS" E MODELOS

$$\rho \frac{D\varphi}{Dt} = \rho \frac{\partial \varphi}{\partial t} + \underbrace{\varphi \frac{\partial \rho}{\partial t} + \varphi \operatorname{div} \rho \vec{v} + \rho \vec{v} \cdot \operatorname{grad} \varphi}_{=0, \text{continuidade}} = -\operatorname{div} \vec{j}_{\varphi} + \dot{\sigma}_{\nabla \varphi}$$

$$\rho \frac{D\varphi}{Dt} = \rho \frac{\partial \varphi}{\partial t} + \rho \vec{v} \cdot \operatorname{grad} \varphi = -\operatorname{div} \vec{j}_{\varphi} + \dot{\sigma}_{\nabla \varphi}$$

4. Equação da Continuidade

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

$$\rho \frac{D1}{Dt} = 0 = \frac{\partial \rho}{\partial t} + \text{div } \rho \vec{v} = 0 + 0$$

$$\frac{\partial \rho}{\partial t} = - \text{div } \rho \vec{v}$$

$$\frac{D\rho}{Dt} = \frac{\partial \rho}{\partial t} + \vec{v} \bullet \text{grad } \rho$$

$$\frac{D\rho}{Dt} = - \rho \text{div } \vec{v}$$

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 $\varphi = x_A$:

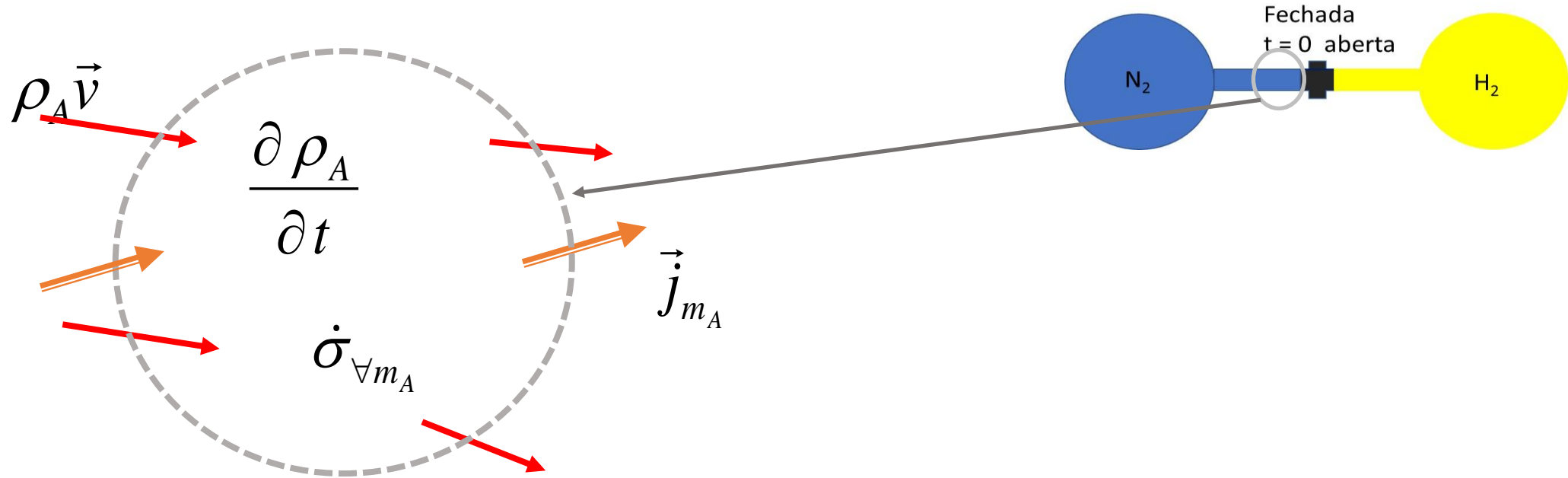
$$\rho \frac{D x_A}{D t} = \frac{\partial \rho x_A}{\partial t} + \operatorname{div} \rho \vec{v} x_A = -\operatorname{div} \vec{J}_A + \dot{r}_A$$

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

$$\rho \frac{D x_A}{D t} = \rho \frac{\partial x_A}{\partial t} + x_A \frac{\partial \rho}{\partial t} + x_A \operatorname{div} \rho \vec{v} + \rho \vec{v} \cdot \operatorname{grad} x_A = -\operatorname{div} \vec{J}_A + \dot{r}_A$$

$$\rho \frac{D x_A}{D t} = \rho \frac{\partial x_A}{\partial t} + \rho \vec{v} \cdot \operatorname{grad} x_A = -\operatorname{div} \vec{J}_A + \dot{r}_A$$

Equação da Continuidade para a espécie A



$$\frac{\partial \rho_A}{\partial t} = - \operatorname{div} \vec{n}_A + \dot{r}_{\forall A}$$

Fluxo mássico total de A (kg A/(m² s)), convecção + difusão:

$$\vec{n}_A = \rho_A \vec{v} + \vec{j}_A$$

$$\vec{n}_A = \omega_A \vec{n} + \vec{j}_A$$

Equação da Continuidade para a espécie A

$$\Phi = m_A \Rightarrow \varphi = \frac{\partial \Phi}{\partial m} = \omega_A \quad \text{Fração mássica de A} \quad \boxed{\rho_A = \rho \omega_A}$$

$$\rho \frac{D\omega_A}{Dt} = \frac{\partial \rho_A}{\partial t} + \text{div } \rho_A \vec{v} = - \text{div } \vec{j}_A + \dot{\sigma}_{\nabla A}$$

difusão reação química

$$\frac{\partial \rho_A}{\partial t} = - \text{div } \underbrace{(\rho_A \vec{v} + \vec{j}_A)}_{\vec{n}_A} + \dot{r}_{\nabla A}$$

Fluxo mássico total de A (kg A/(m² s)), convecção + difusão:

$$\vec{n}_A = \rho_A \vec{v} + \vec{j}_A$$

$$\vec{n} = \rho \vec{v}$$

$$\vec{n}_A = \frac{\rho_A}{\rho} \vec{n} + \vec{j}_A = \omega_A \vec{n} + \vec{j}_A$$

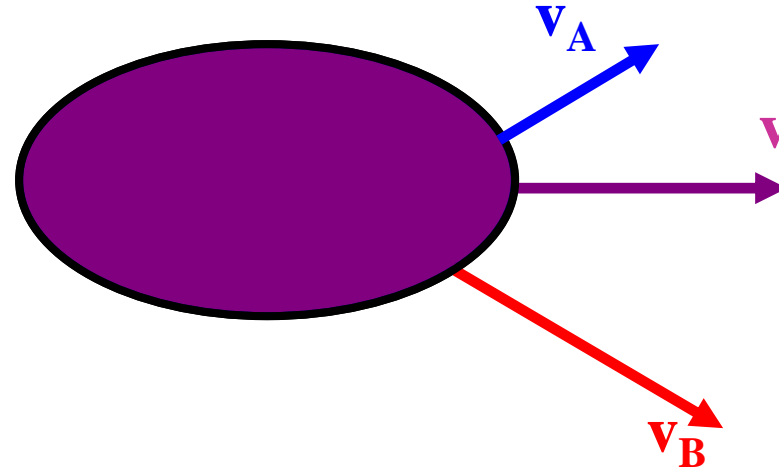
FLUXOS MÁSSICOS: DIFUSIVOS E CONVECTIVOS

Sistema Binário

ρ_A - kg A/m³

$$\vec{V}_A = \frac{\vec{n}_A}{\rho_A}$$

$$\vec{V}_B = \frac{\vec{n}_B}{\rho_B}$$



DIFUSÃO (Definição)

Fluxo (difusivo) em relação ao centro mássico

$$\vec{n}_A = \rho_A \vec{V}_A = \rho_A \vec{V} + \vec{j}_A \Rightarrow \boxed{\vec{j}_A = \rho_A (\vec{V}_A - \vec{V})} \quad \text{kg A/(m}^2 \text{ s)}$$

VELOCIDADE DO CENTRO DE MASSA

$$\vec{n} = \rho \vec{V} = \rho_A \vec{V}_A + \rho_B \vec{V}_B \Rightarrow \boxed{\vec{V} = \omega_A \vec{V}_A + \omega_B \vec{V}_B}$$

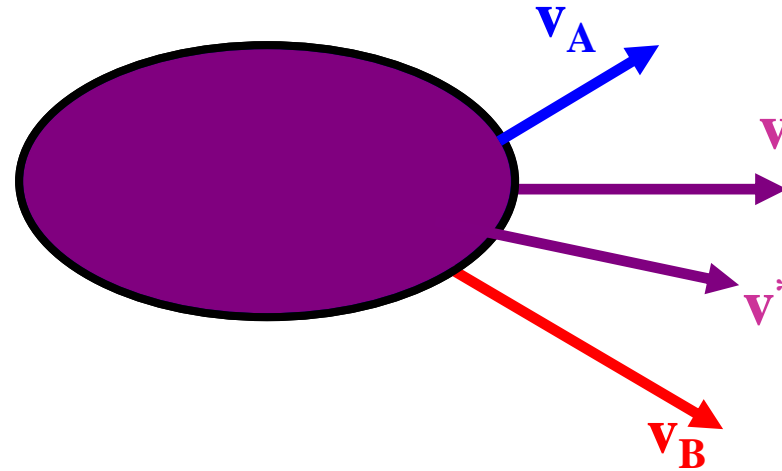
FLUXOS MOLARES: DIFUSIVOS E CONVECTIVOS

Sistema Binário

C_A - kgmol A/m³

$$\vec{V}_A = \frac{\vec{N}_A}{C_A}$$

$$\vec{V}_B = \frac{\vec{N}_B}{C_B}$$



DIFUSÃO (Definição)

Fluxo (difusivo) em relação ao centro molar

$$\vec{N}_A = C_A \vec{V}_A = C_A \vec{V}^* + \vec{J}_A^* \Rightarrow \boxed{\vec{J}_A^* = C_A (\vec{V}_A - \vec{V}^*)} \text{ g mol A/(m}^2 \text{ s)}$$

VELOCIDADE DO CENTRO MOLAR

$$\vec{N} = C \vec{V}^* = C_A \vec{V}_A + C_B \vec{V}_B \Rightarrow \boxed{\vec{V}^* = x_A \vec{V}_A + x_B \vec{V}_B}$$

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:

$$\vec{J}_A = -\rho D_{AB} \text{grad } x_A$$

$$\vec{\tilde{I}}_A = -\tilde{\rho} D_{AB} \text{grad } \tilde{x}_A$$

Equações Constitutivas

"LEI DE FICK" – DIFUSÃO DE MASSA

$$\varphi = \omega_A$$

$$\rho \frac{D\omega_A}{Dt} = -\text{div } \vec{j}_A + \dot{\sigma}_{\nabla A}$$

Difusão : "Lei" de Fick - Sistema binário (A/B)

$$\vec{j}_A = -\rho D_{AB} \text{grad } \omega_A \quad \omega_A : \text{fração mássica}$$

$$\vec{J}_A^* = -C D_{AB} \text{grad } X_A \quad X_A : \text{fração molar}$$

D_{AB} : Difusividade de A em B

Produção: "Leis" Cinéticas – Velocidade de reação - r_A

$$\dot{\sigma}_{\nabla A} = \dot{r}_i \cong v_{ij} K_j \prod_i \omega_i^{v_{ij}}$$

Equação da continuidade para espécie A

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

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

- 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.

“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)
centro de massa	$\vec{J}_A = -\rho D_{AB} \text{grad } x_A$	$\vec{\tilde{J}}_A = -\frac{\rho}{M_A} D_{AB} \text{grad } x_A$
centro molar	$\vec{I}_A = -M_A \tilde{\rho} D_{AB} \text{grad } \tilde{x}_A$	$\vec{\tilde{I}}_A = -\tilde{\rho} D_{AB} \text{grad } \tilde{x}_A$

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 :

$$\lambda = \frac{1}{\sqrt{2}\pi d^2 N_{AV} \tilde{\rho}} = \frac{RT}{\sqrt{2}\pi d^2 N_{AV} P} \qquad \bar{c} = \sqrt{\frac{8RT}{\pi M}}$$

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

Chapman-Enskog

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

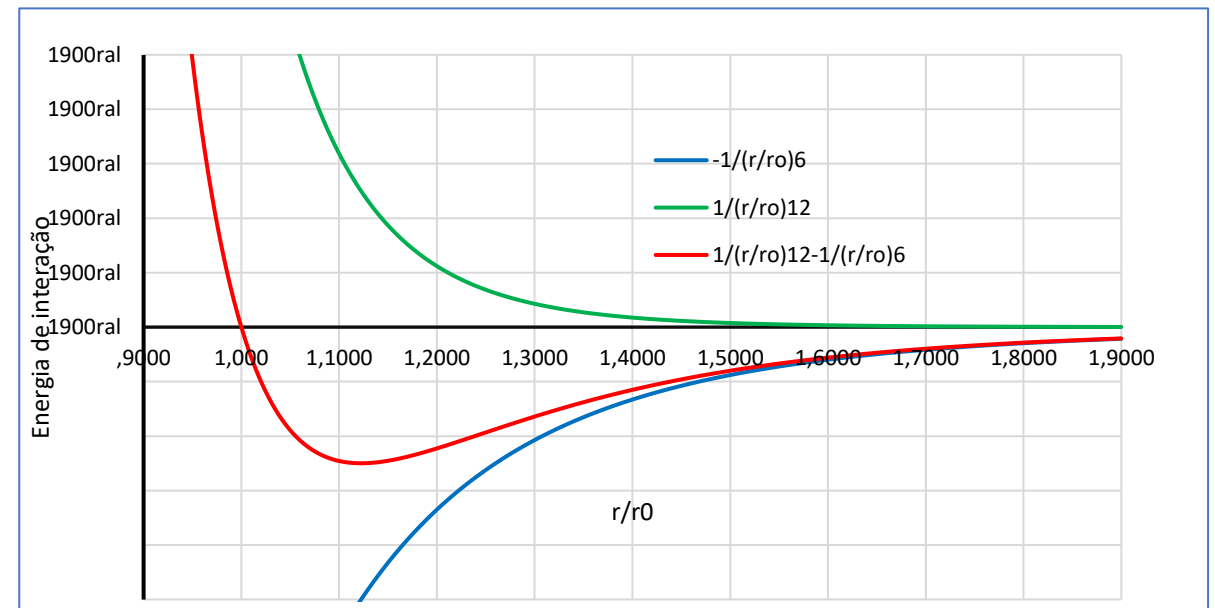
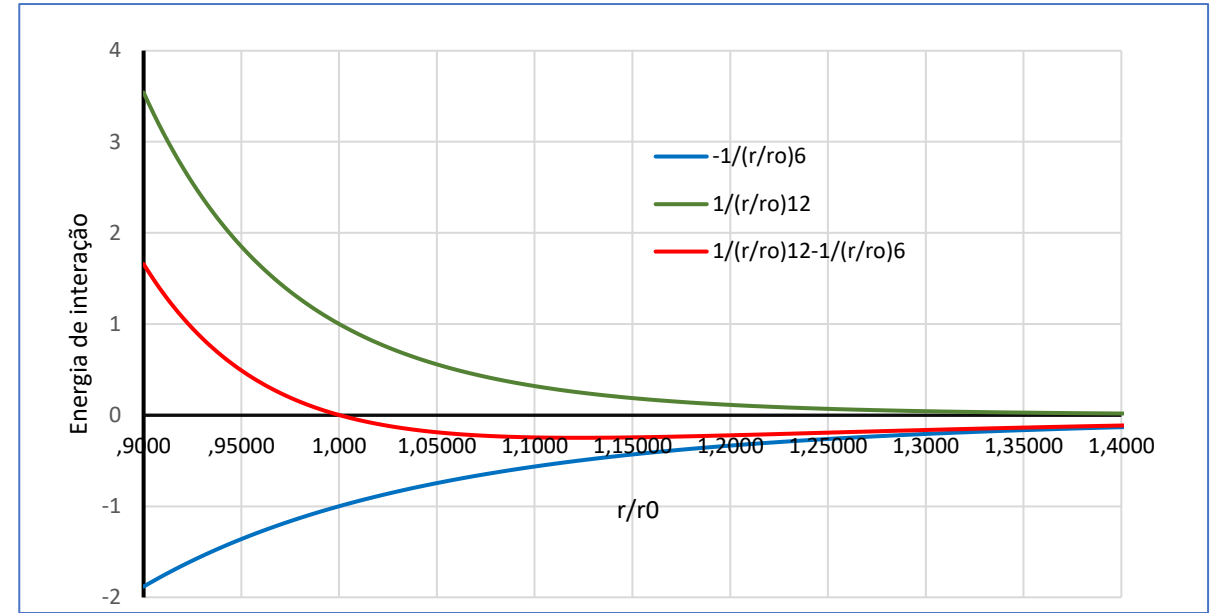
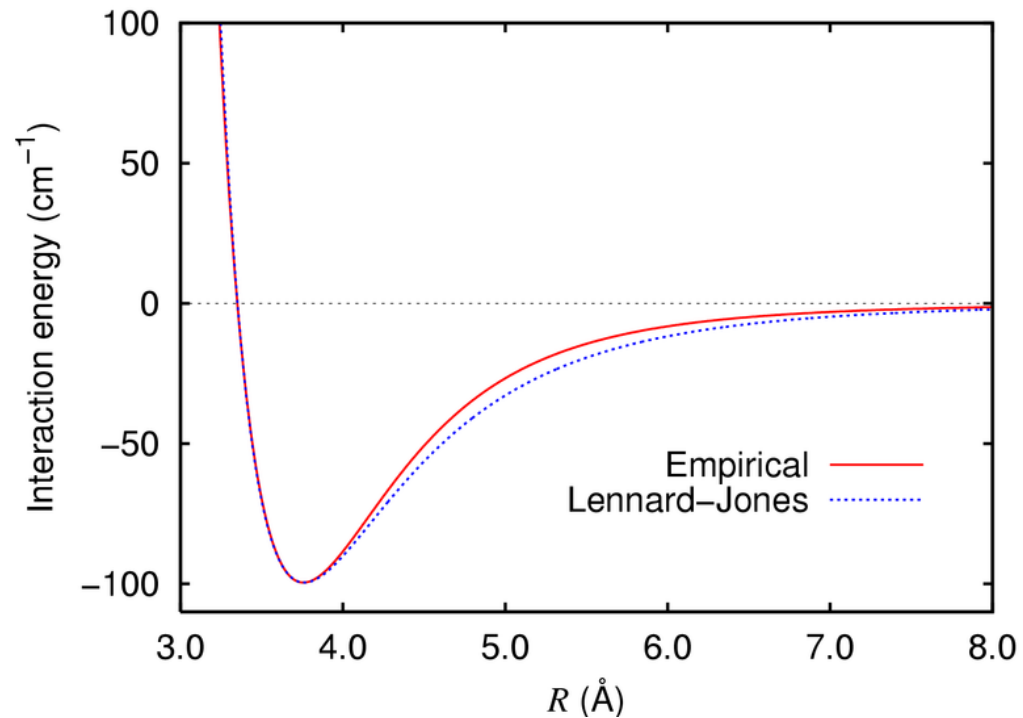
$$D_{AB} = 1,858 \cdot 10^{-27} \frac{T^{3/2}}{\sigma_{AB}^2 \Omega_D P} \left(\frac{1}{M_A} + \frac{1}{M_B} \right)^{1/2}$$

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

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

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

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



Fuller, Schettler e Giddings (1966)

- 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.

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

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.

Considera a difusão do soluto (moléculas consideradas esféricas com diâmetro do soluto \gg diâmetro do solvente) em líquido (solvente) diluído.

$$D = \frac{kT}{6\pi\mu_L R_0}$$

Wilke e Chang

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

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

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

Powell, Vignes e Laffer

- 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**.

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

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

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

Nernst

- 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**:

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

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 por:

$$\tilde{\mu}_i = \mu_i + z_i F \psi$$

- 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:

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

Mecanismos complexos de Difusão de Massa

$$\vec{J}_i = -D_i \left[\frac{C_i}{RT} (\text{grãd } \mu_i)_{T,P} + \frac{1}{RT} (\varphi_{vi} - w_i) \text{grãd } P - \frac{\rho_i}{RT} \left(\vec{g}_i - \sum_{k=1}^n w_k \vec{g}_k \right) \right] + \frac{D_i^{(T)}}{M_i} \frac{\text{grãd } T}{T}$$

DIFUSÃO

**ORDINÁRIA
FICK**

PRESSÃO

FORÇADA

**TÉRMICA
SORET**

φ_{vi} = fração volumétrica de i

w_i = fração mássica de i

ρ_i = concentração mássica de i

C_i = concentração molar de i

\vec{g}_i = força de campo exercida em i

$D_i^{(T)}$ = coeficiente de termodifusão

$(\mu_i)_{T,P}$ = potencial químico, T e P ctes