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: $C_A = \dfrac{n_A}{\cancel{V}}$ [kmol/m^3]

Concentração mássica da espécie i: $\rho_A = \dfrac{m_A}{\cancel{V}}$ [kg/m^3]

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

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

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

2 Conservação das espécies químicas

Num sistema, $\dfrac{\mathrm{D}n_\mathrm{A}}{\mathrm{D}t} = \dot{n}_\mathrm{A}$, onde $\dot{n}_\mathrm{A}$ é a taxa de produção da espécie A (por reação química, por exemplo).

Para um ${V\mkern-14mu-}C$, aplicamos o TTR:

$$\int_{{V\mkern-14mu-}C} \frac{\partial C_{\mathrm{A}}}{\partial t}\,\mathrm{d}{V\mkern-14mu-} + \int_{SC} C_{\mathrm{A}} \vec{V}_{\mathrm{A}} \cdot \vec{n}\,\mathrm{d}A = \int_{{V\mkern-14mu-}C} \dot{C}_{\mathrm{A}}\,\mathrm{d}{V\mkern-14mu-}$$

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

Em base mássica: $$\int_{{V\mkern-14mu-}C} \frac{\partial \rho_{\mathrm{A}}}{\partial t}\,\mathrm{d}{V\mkern-14mu-} + \int_{SC} \rho_{\mathrm{A}} \vec{V}_{\mathrm{A}} \cdot \vec{n}\,\mathrm{d}A = \int_{{V\mkern-14mu-}C} \dot{\rho}_{\mathrm{A}}\,\mathrm{d}{V\mkern-14mu-}$$

As formulações diferenciais equivalentes são:

$$\frac{\partial C_{\mathrm{A}}}{\partial t} + (\vec{V}_{\mathrm{A}} \cdot \nabla) C_{\mathrm{A}} = \dot{C}_{\mathrm{A}} \qquad\qquad \frac{\partial \rho_{\mathrm{A}}}{\partial t} + (\vec{V}_{\mathrm{A}} \cdot \nabla) \rho_{\mathrm{A}} = \dot{\rho}_{\mathrm{A}}$$

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:

$$\dot{C}_{\mathrm{A}} = -kf(C_{\mathrm{A}}, C_{\mathrm{B}}, C_{\mathrm{C}}, \ldots)$$

onde k é a constante de taxa e depende da temperatura, e $C_{\mathrm{A}}, C_{\mathrm{B}}, C_{\mathrm{C}}, \ldots$ são as concentrações dos reagentes A, B, C, ... Para um único reagente:

$$\dot{C}_{\mathrm{A}} = -kC_{\mathrm{A}}^{n}$$

onde o expoente n é a ordem da reação.

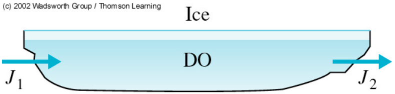
Reação de ordem zero: $\dot{C}_{\mathrm{A}} = -k_0$ Reação de 1ª ordem: $\dot{C}_{\mathrm{A}} = -k_1 C_{\mathrm{A}}$

Exercício 1

Um lago de volume $10^4\,\mathrm{m}^3$ coberto de gelo sofre aumento da taxa de desoxigenação 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 mg/L. Suponha que a transferência de OD ocorra na interface sedimento água segundo a relação $r = kC$, em que a constante de taxa $k = 0{,}1\,\mathrm{dia}^{-1}$ 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 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?



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,

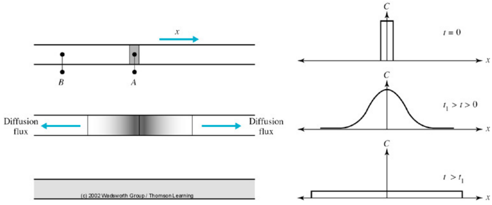
$$\vec{j}''_A \equiv \rho_A(\vec{V}_A - \vec{V})$$

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

$$\rho_{\mathrm{A}} \vec{V}_{\mathrm{A}} = \underbrace{\vec{j}''_{\mathrm{A}}}_{\text{difusão}} + \underbrace{\rho_{\mathrm{A}} \vec{V}}_{\text{advecção}}$$

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 · m^2)], em uma mistura de A e B, na direção x, é dado pela <u>lei de Fick</u> (análoga à lei de Fourier da condução):

$$J''_{\mathrm{A}} = -D_{\mathrm{AB}} \frac{\partial C_{\mathrm{A}}}{\partial x}$$

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

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

$$j''_{\mathrm{A}} = -D_{\mathrm{AB}} \frac{\partial \rho_{\mathrm{A}}}{\partial x}$$

onde j''_{A} é o fluxo mássico da espécie A $[\mathrm{kg}/(\mathrm{s} \cdot \mathrm{m}^2)]$.

Considerando as três dimensões do espaço:

$$\vec{J}''_{\mathrm{A}} = -D_{\mathrm{AB}} \nabla C_{\mathrm{A}} = -C D_{\mathrm{AB}} \nabla x_{\mathrm{A}} \qquad \vec{j}''_{\mathrm{A}} = -D_{\mathrm{AB}} \nabla \rho_{\mathrm{A}} = -\rho D_{\mathrm{AB}} \nabla m_{\mathrm{A}}$$

2.4 Equação de transporte de uma espécie

Se D_{AB} for constante:

$$\frac{\partial C_{\mathrm{A}}}{\partial t} + (\vec{V} \cdot \nabla) C_{\mathrm{A}} = D_{\mathrm{AB}} \nabla^2 C_{\mathrm{A}} + \dot{C}_{\mathrm{A}} \qquad \frac{\partial \rho_{\mathrm{A}}}{\partial t} + (\vec{V} \cdot \nabla) \rho_{\mathrm{A}} = D_{\mathrm{AB}} \nabla^2 \rho_{\mathrm{A}} + \dot{\rho}_{\mathrm{A}}$$

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

$$\nabla^2 C_\text{A} + \frac{\dot{C}_\text{A}}{D_\text{AB}} = \frac{1}{D_\text{AB}} \frac{\partial C_\text{A}}{\partial t} \qquad \nabla^2 \rho_\text{A} + \frac{\dot{\rho}_\text{A}}{D_\text{AB}} = \frac{1}{D_\text{AB}} \frac{\partial \rho_\text{A}}{\partial t}$$

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

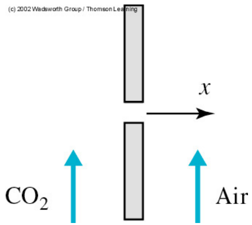
$$x_\text{A}(0) = \frac{p_A}{H} \qquad (H = \text{constante de Henry, tabelada})$$

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

$$C_\text{A}(0) = S p_\text{A}$$

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 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 $D_{AB} = 0{,}16 \times 10^{-4}\ m^2/s$, estime:

a) O fluxo molar do estado de CO_2 para o ar no estado estacionário.

b) A massa de CO_2 que passa através do orifício em 2 horas.

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 $8{,}7 \times 10^{-8}\ \mathrm{m^2/s}$. A solubilidade do hidrogênio na membrana é de $1{,}5 \times 10^{-3}\ \mathrm{kmol/(m^3 \cdot bar)}$. Qual é o fluxo mássico difusivo de hidrogênio através da membrana?