Fundamentos da transferência de massa

Prof. Alexei Essiptchouk

Dep. Engenharia Ambiental
Instituto de Ciência e Tecnologia
Universidade Estadual Paulista
“Júlio de Mesquita Filho”

Introdução

- A transferência de massa é a base para muitos processos físicos, químicos e biológicos
  - aeração de águas residuais;
  - purificação de minérios e isótopos;
  - deposição químico de vapor;
  - oxigenação do sangue;
  - transporte de íons através das membranas dentro do rim;
  - etc

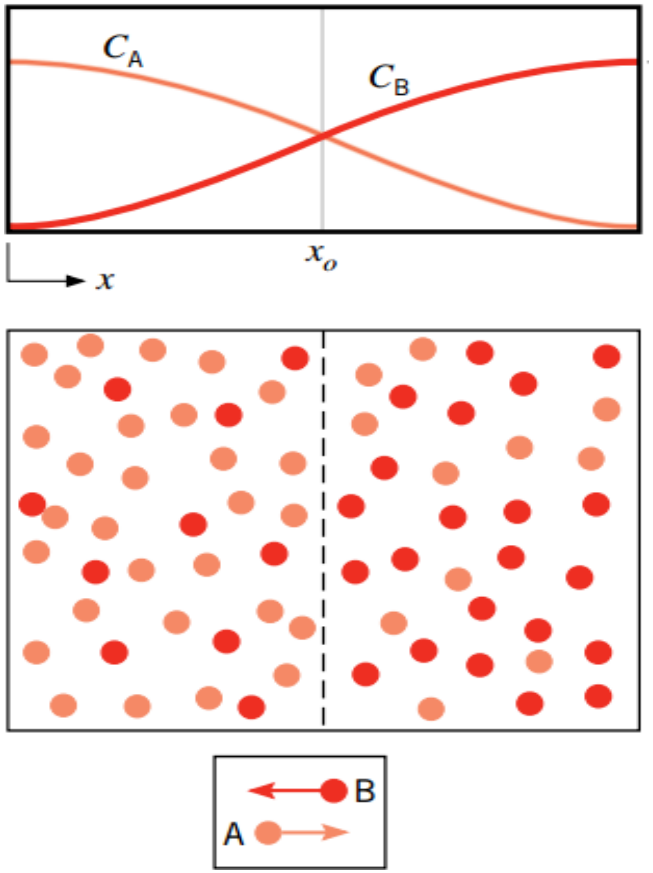
Introdução

- Dois modos distintos de transporte
  - transferência de massa molecular (por movimento molecular aleatório em fluidos quiescentes)
  - transferência de massa convectiva (de uma superfície para um fluido em movimento, auxiliada pelas características dinâmicas do fluxo)
- Os dois mecanismos frequentemente agem simultaneamente

Difusão molecular

- Difusão molecular - transporte macroscópico de massa, independente de qualquer convecção dentro do sistema
- Difusão molecular é massa em trânsito como resultado de uma diferença de concentrações de uma espécie em uma mistura
- Potencial motriz – gradiente de concentração
- Análogos:
  - Transferência de calor por condução
  - Transferência de momento num escoamento laminar

Princípio físico



- Câmara com 2 espécies A e B separadas por uma divisora
- Temperatura e pressão são mesmas
- Num instante t=0 a divisora é removida

- A probabilidade de A atravessar o plano x_0 de esquerda para direita é mesma para outro direção
- Como a concentração de A, $C_A|_{x0-0} > C_A|_{x0+0}$ $\rightarrow$ existe transporte líquido do A no direção x

Para $t \rightarrow \infty$ C_A e C_B uniformes $\rightarrow$ não há transporte líquido

Exemplo

Transferência de massa é influenciada pelo espaçamento molecular

Gás	>	Líquido	>	Sólido
NO_x em ar		O_2 em H_2O		Hélio em Pyrex

Definições

- *Transferência de massa* ou *Difusão* acontece somente em misturas
- Mistura é constituída de dois ou mais espécies (constituintes químicos)
- Avaliação da mistura envolve um exame do efeito de cada componente
- Discutimos a base comum: espécie, concentração, fração molar, velocidade e fluxo.

Espécie

- Espécie é uma molécula identificável (CO_2, N_2) que pode ser transportada e/ou convertida em outras espécies
- Exemplo: $CO_2 \rightarrow CO + O$
- Uma mistura (por exemplo, ar) também pode ser identificada como uma espécie
- Para gases ideais

  Pressão parcial constituinte $$p_i = \rho_i R_i T = c_i RT$$
- c_i é concentração molar
- R = 8,314 J/(mol K) – constante universal de gás

$$R_i = \frac{R}{M_i}$$

Concentração

- Concentração **mássica**, ρ_A, [kg/m^3], da espécie é definida como a massa do componente A que está presente em unidade de volume da mistura

$$\rho_A = \frac{m_A}{V}$$

- A concentração mássica total ou densidade é a massa total da mistura contida na unidade de volume

$$\rho = \frac{m}{V} = \sum_{i=1}^{n} \rho_i$$

- Fração mássica da espécie A

$$w_A = \frac{\rho_A}{\sum_{i=1}^{n} \rho_i} \qquad \sum_{i=1}^{n} w_i = 1$$

Concentração

- Concentração **molar**, c_A , [kmol/m^3], é definida como o número de mols da espécie *A* que está presente em unidade de volume da mistura
- A relação entre concentração mássica e concentração molar

$$c_A = \frac{\rho_A}{M_A}$$

- Para fase gasosa

$$p_A V = n_A RT \qquad c_A = \frac{n_A}{V} = \frac{p_A}{RT}$$

- Concentração molar total $$c = \sum_{i=1}^{n} c_i$$

- Para mistura gasosa $$c = \frac{n_{total}}{V} = \frac{p}{RT}$$

Fração molar

- Fração molar para líquidos ou sólidos, x_A , e para mistura gasosa, y_A , são concentrações molares da especie A dividida por concentração molar total

$$x_A = \frac{c_A}{c} \qquad y_A = \frac{c_A}{c}$$

- Para misturas gasosas (lei de Dalton)

$$y_A = \frac{c_A}{c} = \frac{p_A / RT}{p / RT} = \frac{p_A}{p}$$

- Fração mássica $$w_i = \frac{\rho_i}{\rho}$$

- Soma das frações $$\sum_{i=1}^{n} x_i = 1 \qquad \sum_{i=1}^{n} y_i = 1 \qquad \sum_{i=1}^{n} m_i = 1$$

Velocidade mássica

- Em mistura, as especies diferentes, normalmente, possuam velocidades diferentes
- Velocidade mássica média (*mass-average*) para mistura multicomponente

$$\boldsymbol{u}=\frac{\sum_{i=0}^{n}\rho_i\boldsymbol{u_i}}{\sum_{i=0}^{n}\rho_i}=\frac{\sum_{i=0}^{n}\rho_i\boldsymbol{u_i}}{\rho}$$

- $\boldsymbol{u_i}$ é a velocidade absoluta da espécie *i* relativamente ao eixo de coordenadas estacionário
- Velocidade relativa de difusão em termos de velocidade mássica

$$\boldsymbol{u_i}-\boldsymbol{u}$$

Velocidade molar

- Mesmo procedimento em termos de velocidade molar

- Velocidade molar média (*molar-average*)

$$\boldsymbol{U} = \frac{\sum_{i=0}^{n} c_i \boldsymbol{u_i}}{\sum_{i=0}^{n} c_i} = \frac{\sum_{i=0}^{n} c_i \boldsymbol{u_i}}{c}$$

- Velocidade relativa de difusão em termos de velocidade molar $\boldsymbol{u_i} - \boldsymbol{U}$

De acordo com a lei de Fick, uma espécie pode ter a velocidade relativa às velocidades mássica e molar somente se *existirem gradientes de concentração*

Fluxos

- O fluxo mássico ou molar – é quantidade *vetorial* que representa a *quantidade* de A transferida por difusão por *unidade de tempo* e por *unidade de área* perpendicular à direção de transferência.
- O fluxo pode ser definido com referência
  - às coordenadas fixas no espaço,
  - coordenadas que estão se movendo com a velocidade média
    - mássica $\boldsymbol{u}$
    - molar $\boldsymbol{U}$
- O fluxo mássico ou molar, além de gradiente de concentração, depende dos gradientes de **temperatura**, **pressão** ou **força externa**. Em maioria dos casos esses efeitos são desprezíveis

Lei de Fick

- Uma relação *empírica* para o fluxo molar, primeiramente postulada por Fick e, consequentemente, frequentemente referida como a primeira lei de Fick, *define a difusão do componente A em um sistema isotérmico e isobárico*.

$$\boldsymbol{J_A} = -D_{AB} \nabla c_A \qquad \boldsymbol{j_A} = -D_{AB} \nabla \rho_A$$

J_A – fluxo molar

j_A – fluxo mássico

D_{AB} – coeficiente de difusão binária ou difusividade mássica

c_A e ρ_A - são concentração molar e mássica da espécie A para condições isotérmicas e isobáricas

Lei de Fick

- Uma relação de fluxo mais geral que não é restrita a sistemas isotérmicos e isobáricos é escrita em termos de frações molar e mássica

$$\boldsymbol{J_A} = -c\, D_{AB} \nabla y_A \qquad \boldsymbol{j_A} = -\rho\, D_{AB} \nabla m_A$$

c e ρ - são concentração total e densidade (constantes) para condições isotérmicas e isobáricas

Lei de Fick

Stefan (1872) e Maxwell (1877) provaram que o fluxo de massa, em relação a um sistema fixo de coordenadas, era o resultado de duas contribuições:

- do gradiente de concentração

- do movimento global

Massa total transportada	=	Transporte por difusão	+	Movimento global do fluido

$$N_{A,z} = J_{A,z} + c_A V_z$$

Lei de Fick

Para um sistema *binário* (componentes A e B) com uma velocidade média U_z constante na direção z, o fluxo molar na direção z em relação à velocidade média molar pode ser expresso

$$\boldsymbol{J_A} = c_A\left(u_{A,z} - U_z\right) = -c\,D_{AB}\frac{dy_A}{dz} \qquad U_z = \frac{\sum_{i=0}^{n} c_i \boldsymbol{u_i}}{c} = \frac{1}{c}\left(c_A u_{A,z} + c_B u_{B,z}\right)$$

Ou

$$c_A u_{A,z} = -c\,D_{AB}\frac{dy_A}{dz} + c_A U_z = -c\,D_{AB}\frac{dy_A}{dz} + y_A\left(c_A u_{A,z} + c_B u_{B,z}\right)$$

Como

$$N_{A,z} = c_A u_{A,z} \qquad N_{B,z} = c_B u_{B,z}$$

$$\boxed{N_{A,z} = -c\,D_{AB}\frac{dy_A}{dz} + y_A\left(N_{A,z} + N_{B,z}\right)}$$ Equação da taxa de Fick

Fluxos

$$N_{A,z} = -c\,D_{AB}\frac{dy_A}{dz} + y_A\left(N_{A,z} + N_{B,z}\right)$$

Fluxo $N_{A,z}$ inclui dois componentes

- **Difusão**: Fluxo molar devido ao gradiente de concentração (*concentration gradient contribution*)

$$-c\,D_{AB}\nabla y_A$$

- **Advecção**: Fluxo molar, resultante do movimento volumétrico da espécie A

$$y_A\left(N_{A,z} + N_{B,z}\right) = y_A\left(c_A u_{A,z} + c_B u_{B,z}\right) = y_A\,c\,\boldsymbol{U} = c_A\,\boldsymbol{U}$$

Fluxos

Equação pode ser generalizada para 3D

$$\boldsymbol{N_A} = -c\, D_{AB} \nabla y_A + y_A \left(\boldsymbol{N_A} + \boldsymbol{N_B} \right)$$

Para uma mistura multicomponente

$$\boldsymbol{N_A} = -c\, D_{AM} \nabla y_A + y_A \sum_{i=1}^{n} \boldsymbol{N_i}$$

Em termos da densidade mássica

$$\boldsymbol{n_A} = -\rho\, D_{AB} \nabla w_A + w_A \left(\boldsymbol{n_A} + \boldsymbol{n_B} \right)$$

Onde

$$\boldsymbol{n_A} = \rho_A \boldsymbol{u_A} \qquad \boldsymbol{n_B} = \rho_B \boldsymbol{u_B}$$

Sob condições isotérmicas e isobáricas

$$\boldsymbol{n_A} = \underbrace{-D_{AB} \nabla \rho_A}_{\text{Difusão}} + \underbrace{w_A \left(\boldsymbol{n_A} + \boldsymbol{n_B} \right)}_{\text{Advecção}}$$

Coeficiente de difusão, D_{AB}, em gases

Da lei de Fick determinamos a dimensão do coeficiente de difusão

$$D_{AB} = \frac{-J_{A,z}}{dc_A/dz} = \left(\frac{M}{L^2 t}\right)\left(\frac{1}{M/L^3 \cdot 1/L}\right) = \frac{L^2}{t}$$

Dimensão, L^2/T, é idêntica à de outras envolvidas no FT: viscosidade ν e difusividade térmica α.

Coeficiente de difusão, D_{AB}, em gases

No modelo mais simples (teoria cinética dos gases) para o coeficiente de autodifusão (espécie A se difunde através do seu isotopo A*)

$$D_{AA^*} = \frac{1}{3}\lambda u$$

$$\lambda = \frac{kT}{\sqrt{2}\pi\sigma_A^2 p}$$ O caminho livre (ou livre percurso médio

$$u = \sqrt{\frac{8kNT}{\pi M_A}}$$ A velocidade média da espécie A

Substituindo $$D_{AA^*} = \frac{2T^{\frac{3}{2}}}{3\pi^{\frac{3}{2}}\sigma_A^2 p}\sqrt{\frac{k^3 N}{M_A}}$$

$$\boxed{D_{AA^*} \sim T^{\frac{3}{2}}}$$

$$\boxed{D_{AA^*} \sim \frac{1}{p}}$$

Correlações para D_{AB}

Levando em conta as espécies diferentes e atração/repulsão entre as espécies

$$D_{AB} = \frac{0.001858\, T^{\frac{3}{2}} \sqrt{\frac{1}{M_A} + \frac{1}{M_B}}}{p\, \sigma_{AB}^2\, \Omega_D}$$

D_{AB} – coeficiente de difusão (cm^2/s)

T – temperatura absoluta(K)

M_A e M_B – massas molares das espécies A e B (g/mol)

P – pressão absoluta (atm)

σ_{AB} – diâmetro de colisão do par binário A e B ($\mathring{A}$) um parâmetro de Lennard-Jones

Ω_D - "integral de colisão" para difusão molecular, normalmente é tabulado em função de kT/ϵ_{AB}

k – constante de Boltzmann, 1.38×10^{-16} (erg/K)

ϵ_{AB} – energia de interação molecular (erg)

Correlações para D_{AB}

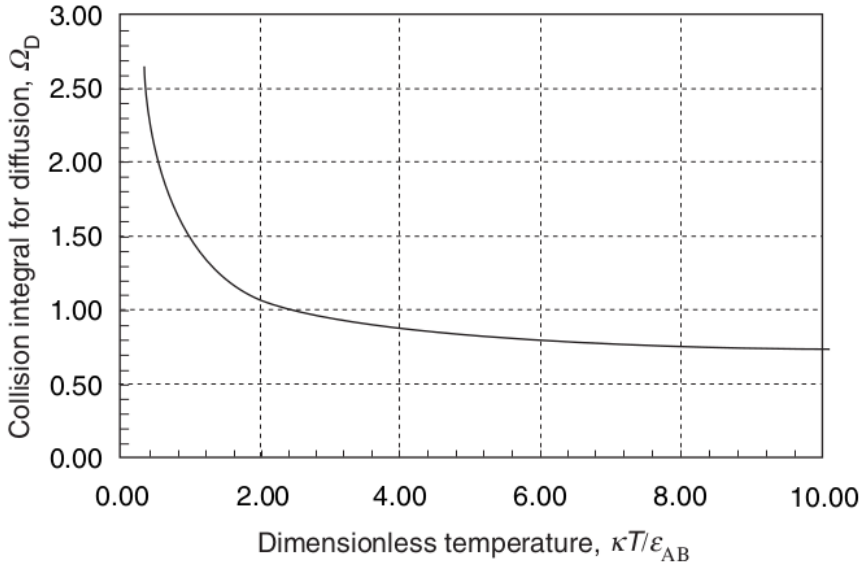
Para um sistema binário composto de moléculas não polares os parâmetros de Lennard-Jones podem ser combinados de modo empírico

$$\sigma_{AB} = \frac{\sigma_A + \sigma_B}{2}$$

$$\epsilon_{AB} = \sqrt{\epsilon_A \epsilon_B}$$

Para pressões abaixo de 25 atm e qualquer temperatura o coeficiente de difusão pode ser extrapolado

$$D_{AB_{T_2},P_1} = D_{AB_{T_1},P_1} \left(\frac{P_1}{P_2}\right) \left(\frac{T_2}{T_1}\right)^{3/2} \frac{\Omega_D|_{T_1}}{\Omega_D|_{T_2}}$$



"Integral de colisão"

Problema

Avalie o coeficiente de difusão do dióxido de carbono no ar a 20 C e pressão atmosférica. Compare este valor com o valor experimental relatado na tabela.

$$D_{AB} = \frac{0.001858\, T^{\frac{3}{2}} \sqrt{\frac{1}{M_A} + \frac{1}{M_B}}}{p\, \sigma_{AB}^2\, \Omega_D}$$

$$T = 273 + 20 = 293\,\mathrm{K} \qquad p = 1\,\mathrm{atm}$$

$$M_{CO2} = 44$$

$$M_{air} = 29$$

$$\sigma_{AB} = \frac{\sigma_A + \sigma_B}{2} \qquad \epsilon_{AB} = \sqrt{\epsilon_A \epsilon_B}$$

Table K.2 Lennard–Jones force constants calculated from viscosity data†

Compound	Formula	ϵ_A/κ, in (K)	σ, in Å
Acetylene	C_2H_2	185	4.221
Air		97	3.617
Argon		124	3.418
Arsine	AsH_3	281	4.06
Benzene	C_6H_6	440	5.270
Bromine		520	4.268
i-Butane		313	5.341
n-Butane	C_4H_{10}	410	4.997
Carbon dioxide	CO_2	190	3.996
Carbon disulfide	CS_2	488	4.438
Carbon monoxide	CO	110	3.590

$$\sigma_{AB}=\frac{\sigma_A+\sigma_B}{2}=\frac{3.996+3.617}{2}=3.806\ \mathring{A}$$

$$\epsilon_{AB}=\sqrt{\epsilon_A\epsilon_B}$$

$$\frac{\epsilon_{AB}}{kT}=\frac{1}{T}\sqrt{\frac{\epsilon_A}{k}\frac{\epsilon_B}{k}}=\frac{\sqrt{190\times 97}}{293}=\frac{136}{293}=0.463$$

Table K.1 The collision integrals, Ω_μ and Ω_D based on the Lennard–Jones potential†

$\kappa T/\epsilon$	$\Omega_\mu = \Omega_k$ (for viscosity and thermal conductivity)	Ω_D (for mass diffusivity)	kT/ϵ	$\Omega_\mu = \Omega_k$ (for viscosity and thermal conductivity)	Ω_D (for mass diffusivity)
			1.75	1.234	1.128
0.30	2.785	2.662	1.80	1.221	1.116
0.35	2.628	2.476	1.85	1.209	1.105
0.40	2.492	2.318	1.90	1.197	1.094
0.45	2.368	2.184	1.95	1.186	1.084
0.50	2.257	2.066	2.00	1.175	1.075
0.55	2.156	1.966	2.10	1.156	1.057
0.60	2.065	1.877	2.20	1.138	1.041
0.65	1.982	1.798	2.30	1.122	1.026

$$\frac{kT}{\epsilon_{AB}} = 2.16$$

$$\Omega_D = \frac{1.041 - 1.057}{2.2 - 2.1}(2.16 - 2.1) = 1.047$$

$$D_{AB} = \frac{0.001858\, T^{\frac{3}{2}} \sqrt{\frac{1}{M_A} + \frac{1}{M_B}}}{p\, \sigma_{AB}^2\, \Omega_D} = \frac{0.001858 \times 293^{\frac{3}{2}} \sqrt{\frac{1}{44} + \frac{1}{29}}}{1 \times 3.806^2 \times 1.047} = 0.147\ \mathrm{cm^2/s}$$

Comparação dos resultados

System	T (K)	$D_{AB}P$(cm^2 atm/s)	$D_{AB}P$(m^2 Pa/s)
Air			
Ammonia	273	0.198	2.006
Aniline	298	0.0726	0.735
Benzene	298	0.0962	0.974
Bromine	293	0.091	0.923
Carbon dioxide	273	0.136	1.378
Carbon disulfide	273	0.0883	0.894
Chlorine	273	0.124	1.256
Diphenyl	491	0.160	1.621

$D_{AB} = 0.147\ \mathrm{cm}^2/\mathrm{s}$

Precisamos corrigir valor para 20°C

Correção dados tabeladas para temperatura de 20 °C

$$D_{AB_{T_2},P_1} = D_{AB_{T_1},P_1}\left(\frac{P_1}{P_2}\right)\left(\frac{T_2}{T_1}\right)^{3/2}\frac{\Omega_D|_{T_1}}{\Omega_D|_{T_2}}$$

$p_1 = p_2 = 1$ atm $\quad T_1 = 293$ K $\quad T_2 = 273$ K

Para $T_1 = 293$ K calculamos $\quad \Omega_D = 1.047$

Para $T_1 = 273$ K $\quad \frac{\epsilon_{AB}}{kT} = \frac{136}{273} = 0.498 \quad \Omega_D = 1.074$

$$D_{AB,T_1} = 0.136\left(\frac{1}{1}\right)\left(\frac{293}{273}\right)^{3/2}\left(\frac{1.074}{1.047}\right) = 0.155\,\text{cm}^2/\text{s}$$

Compare com calculados 0.147