

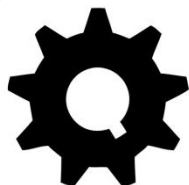


UFG

UNIVERSIDADE
FEDERAL DE GOIÁS

Instituto de Química

IQ - UFG



ENGENHARIA QUÍMICA

Universidade Federal de Goiás

Equação Geral da Conservação da Massa para Componentes em Misturas e Condições de Contorno

Professor Dyrney Araújo dos Santos
Universidade Federal de Goiás
Curso Graduação em Engenharia Química
Disciplina: Fenômenos de Transporte 3
site: www.dyrney.com

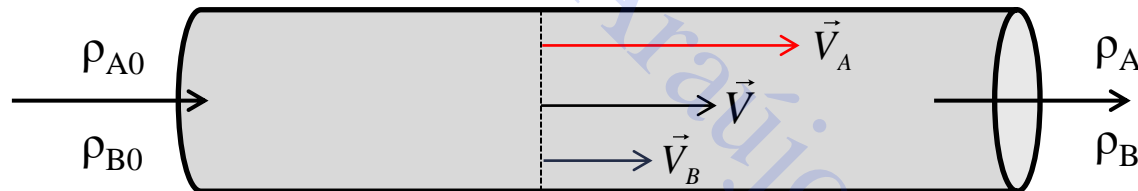
2. Equação da Conservação em Mistura

2.1 Equações da Taxa em Meios Não Estacionários

Comentário: A difusão de uma espécie sempre envolve o movimento de moléculas ou átomos de um local para o outro o que pode desencadear um movimento global macroscópico. O movimento macroscópico pode também ser ocasionado por bombas (líquido), sopradores (gases) ou movimentos atmosféricos. Neste caso, além do fluxo difusivo (**dado pela Lei de Fick**), tem-se que levar em consideração o fluxo advectivo.

Conceito de Fluxo mássico (ou molar) absoluto de uma espécie

Para tanto, considere as espécies **A** e **B** em uma mistura binária onde ocorre uma reação: **A** → **B**



sendo: \vec{V} = velocidade mássica média para a mistura

\vec{V}_A = velocidade absoluta da espécie A (difusão + advecção)

\vec{V}_B = velocidade absoluta da espécie B (difusão + advecção)

Desta forma, tem-se: $\rho_{A0} > \rho_A$ e $\rho_{B0} < \rho_B$

E, conseqüentemente, $(\vec{V}_A - \vec{V}) > 0 \rightarrow$ difusão para frente

$(\vec{V}_B - \vec{V}) < 0 \rightarrow$ contradifusão

2. Equação da Conservação em Mistura

2.1 Equações da Taxa em Meios Não Estacionários

- **Base Mássica:** normalmente usada quando as equações de Navier-Stokes são requeridas no processo

Os **fluxos mássicos absolutos** para as espécies A (\vec{n}_A) e B (\vec{n}_B) estão relacionados com suas respectivas **velocidades absolutas** por

$$\vec{n}_A = \frac{\dot{m}_A}{A} = \rho_A \vec{V}_A \quad \text{e} \quad \vec{n}_B = \frac{\dot{m}_B}{A} = \rho_B \vec{V}_B \quad \text{sendo } A \text{ a área da seção transversal ao escoamento}$$

O **fluxo mássico absoluto da mistura** pode, então, ser obtido a partir da **conservação da massa**

$$\vec{n} = \rho \vec{V} = \vec{n}_A + \vec{n}_B = \rho_A \vec{V}_A + \rho_B \vec{V}_B$$

dividindo tudo por ρ , tem-se a **velocidade mássica média da mistura**

$$\vec{V} = w_A \vec{V}_A + w_B \vec{V}_B$$

Eq.1

OBS.: Velocidade que seria medida por um sensor de velocidade (Tubo de Pitot, anemômetro de fio quente, placa de orifício etc.). É a velocidade requerida nas equações que representam as conservações de massa, de momento e energia.

Desta forma, pode-se também definir o **fluxo mássico difusivo da espécie A** em relação à **velocidade mássica média da mistura** como

$$\vec{j}_A = \rho_A (\vec{V}_A - \vec{V}) \quad \text{Eq.2} \quad \text{logo}$$

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

↑ Fluxo absoluto
↑ Fluxo difusivo
↑ Fluxo advectivo

2. Equação da Conservação em Mistura

2.1 Equações da Taxa em Meios Não Estacionários

Substituindo a **Lei de Fick** e as relações dos fluxos definidas anteriormente, pode-se reescrever a equação anterior como

$$\vec{n}_A = -\rho D_{AB} \nabla w_A + w_A (\vec{n}_A + \vec{n}_B)$$

De forma análoga, para a espécie B, teremos:

$$\vec{j}_B = \rho_B (\vec{V}_B - \vec{V}) \quad \text{logo} \quad \vec{n}_B = \vec{j}_B + \rho_B \vec{V} \quad \longrightarrow \quad \vec{n}_B = -\rho D_{AB} \nabla w_B + w_B (\vec{n}_A + \vec{n}_B)$$

Fluxo absoluto

Fluxo difusivo

Fluxo advectivo

OBS. 1: Substituindo a Eq. 1 na Eq. 2 para os componentes A e B e somando as equações, tem-se:

$$\begin{cases} \vec{j}_A = \rho_A V_A - \rho_A w_A V_A - \rho_A w_B V_B \\ \vec{j}_B = \rho_B V_B - \rho_B w_A V_A - \rho_B w_B V_B \end{cases} \quad + \quad \vec{j}_A + \vec{j}_B = 0 \quad \longrightarrow \quad \vec{j}_A = -\vec{j}_B$$

Os fluxos das espécies A e B devem ser iguais em magnitude, mas com sinal contrário

Logo, substituindo a Lei de Fick unidimensional, tem-se: $-\rho D_{AB} \frac{dw_A}{dx} = \rho D_{BA} \frac{dw_B}{dx}$ (Eq.3)

Visto que: $w_A + w_B = 1$ Derivando com relação a x: $\frac{dw_A}{dx} = -\frac{dw_B}{dx}$ (Eq.4)

Logo, se $\rho = \text{constante}$ (solução diluída), tem-se Eq.4 em Eq.3
 (OBS.: isto é válido apenas para gases visto que a difusividade em líquidos depende da viscosidade):

$$D_{AB} = D_{BA}$$

2. Equação da Conservação em Mistura

2.1 Equações da Taxa em Meios Não Estacionários

- **Base Molar:** normalmente usada quando reações químicas estão envolvidas. Facilita a resolução de problemas que envolvem misturas de gases visto que a **T** e **P** constantes, **C** é constante

Os **fluxos molares absolutos** para as espécies A (\vec{N}_A) e B (\vec{N}_B) estão relacionados com suas respectivas **velocidades absolutas** por

$$\vec{N}_A = \frac{\dot{N}_A}{A} = C_A \vec{V}_A \quad \text{e} \quad \vec{N}_B = \frac{\dot{N}_B}{A} = C_B \vec{V}_B \quad \text{sendo } A \text{ a área da seção transversal ao escoamento}$$

O **fluxo molar absoluto da mistura** pode ser obtido a partir da conservação da matéria abaixo

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

dividindo tudo por **C**, tem-se a **velocidade molar média da mistura**

$$\vec{V}^* = y_A \vec{V}_A + y_B \vec{V}_B$$

A velocidade molar média é diferente da velocidade mássica média, a menos que as frações mássicas e molares sejam as mesmas

Finalmente, assim como foi feito para o fluxo mássico, pode-se também definir o **fluxo molar difusivo da espécie A** em relação à **velocidade molar média da mistura** como :

$$\vec{J}_A^* = C_A (\vec{V}_A - \vec{V}^*) \quad \text{logo} \quad \vec{N}_A = \vec{J}_A^* + C_A \vec{V}^* \quad \longrightarrow \quad \vec{N}_A = -CD_{AB} \nabla y_A + y_A (\vec{N}_A + \vec{N}_B)$$

Fluxo absoluto
Fluxo difusivo
Fluxo advectivo

2. Equação da Conservação em Mistura

2.1 Equações da Taxa em Meios Não Estacionários

De forma análoga, para a espécie B, teremos:

$$\vec{J}_B^* = C_B (\vec{V}_B - \vec{V}^*) \quad \text{logo} \quad \vec{N}_B = \vec{J}_B^* + C_B \vec{V}^* \quad \longrightarrow \quad \boxed{\vec{N}_B = -CD_{AB} \nabla y_B + y_B (\vec{N}_A + \vec{N}_B)}$$

Fluxo absoluto
Fluxo difusivo
Fluxo advectivo

De forma semelhante ao que foi demonstrado em termos mássicos, substituindo a relação da velocidade molar média nas equações dos fluxos difusivos, tem-se:

$$\begin{cases} \vec{J}_A^* = C_A V_A - C_A y_A V_A - C_A y_B V_B \\ \vec{J}_B^* = C_B V_B - C_B y_A V_A - C_B y_B V_B \end{cases} \quad \longrightarrow \quad \vec{J}_A^* + \vec{J}_B^* = 0 \quad \longrightarrow \quad \vec{J}_A^* = -\vec{J}_B^*$$

Os fluxos das espécies A e B devem ser iguais em magnitude, mas com sinal contrário

Logo, substituindo a Lei de Fick unidimensional, tem-se: $-CD_{AB} \frac{dy_A}{dx} = CD_{BA} \frac{dy_B}{dx}$ (Eq.5)

Visto que: $y_A + y_B = 1$ Derivando com relação a x: $\frac{dy_A}{dx} = -\frac{dy_B}{dx}$ (Eq.6)

Logo, se **C = constante** (solução diluída), tem-se Eq.6 em Eq.5
 (OBS.: isto é válido apenas para gases visto que a difusividade em líquidos depende da viscosidade):

$$\boxed{D_{AB} = D_{BA}}$$

2. Equação da Conservação em Mistura

2.2 Aproximação de Meio Estacionário

Meio Estacionário: Quando a difusão de uma quantidade muito pequena da espécie **A** ocorre no interior de uma espécie **B** estagnada, o movimento molecular associado à transferência de massa **não induzirá movimentação global significativa do meio**. Adicionalmente, quando não há escoamento macroscópico ocasionado por bombas ou sopradores, diz-se que o **Meio é Estacionário**.

Logo, para soluções **não homogêneas e estacionárias**, podemos assumir os fluxos mássicos e molares absolutos da espécie **A** como sendo, respectivamente:

$$\vec{n}_A = \vec{j}_A = -\rho D_{AB} \nabla w_A$$

$$\vec{N}_A = \vec{J}_A^* = -CD_{AB} \nabla y_A$$

Comentários importante:

Em um meio estacionário em base mássica, para cada unidade de massa da espécie **A** movendo-se em uma direção, uma unidade de massa da espécie **B** move-se na direção oposta, o que resulta em um velocidade mássica média nula.

Em um meio estacionário em base molar, no entanto, para cada mol da espécie **A** movendo-se em uma direção, um mol da espécie **B** move-se na direção oposta, o que resulta em uma velocidade molar média nula. Porém, isso pode resultar na vazão mássica líquida em uma direção, que pode ser medida pelo sensor de velocidade, já que as **massas de diferentes moléculas são diferentes**.

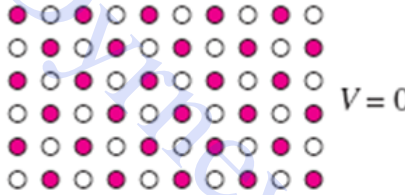
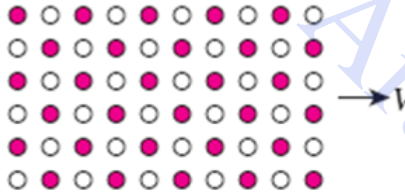
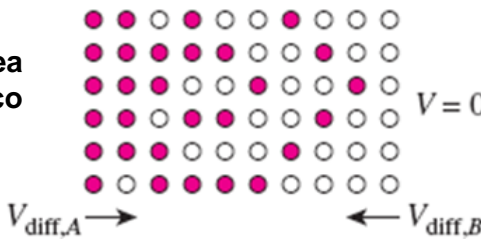
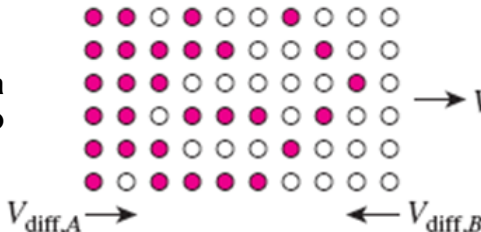
2. Equação da Conservação em Mistura

2.3 Resumo das possibilidades em transferência de massa

Exemplo: Base Mássica com $\rho = \rho_A + \rho_B = \text{constante}$

Fonte (modificado): Çengel e Ghajar (2012)

● A ○ B

		<u>Densidade</u>	<u>Velocidade</u>	<u>Fluxo mássico</u>
<p>a) Mistura homogênea sem movimento macroscópico de massa</p> 	$\rho_A = \text{constante}$ $\rho_B = \text{constante}$ $\rho = \rho_A + \rho_B = \text{constante}$	$V_A = 0$ $V_B = 0$ $V = 0$	$\vec{n}_A = 0$ $\vec{n}_B = 0$ $\vec{n} = 0$	
<p>b) Mistura homogênea com movimento macroscópico de massa</p> 	$\rho_A = \text{constante}$ $\rho_B = \text{constante}$ $\rho = \rho_A + \rho_B = \text{constante}$	$V_A = V$ $V_B = V$ $V = V$	$\vec{n}_A = \rho_A V$ $\vec{n}_B = \rho_B V$ $\vec{n} = \rho V = \vec{n}_A + \vec{n}_B$	
<p>c) Mistura não homogênea sem movimento macroscópico de massa</p> 	$\rho_A \neq \text{constante}$ $\rho_B \neq \text{constante}$ $\rho = \rho_A + \rho_B = \text{constante}$	$V_A = V_{\text{difusão, A}}$ $V_B = V_{\text{difusão, B}}$ $V = 0$	$\vec{n}_A = \vec{j}_A = \rho_A (V_A - V)$ $\vec{n}_B = \vec{j}_B = \rho_B (V_B - V)$ $\vec{n} = \rho V = 0$ $(\vec{n}_A = -\vec{n}_B)$	
<p>d) Mistura não homogênea com movimento macroscópico de massa</p> 	$\rho_A \neq \text{constante}$ $\rho_B \neq \text{constante}$ $\rho = \rho_A + \rho_B = \text{constante}$	$V_A = V + V_{\text{difusão, A}}$ $V_B = V + V_{\text{difusão, B}}$ $V = V$	$\vec{n}_A = \vec{j}_A + \rho_A V$ $\vec{n}_B = \vec{j}_B + \rho_B V$ $\vec{n} = \vec{n}_A + \vec{n}_B$	

2. Equação da Conservação em Mistura

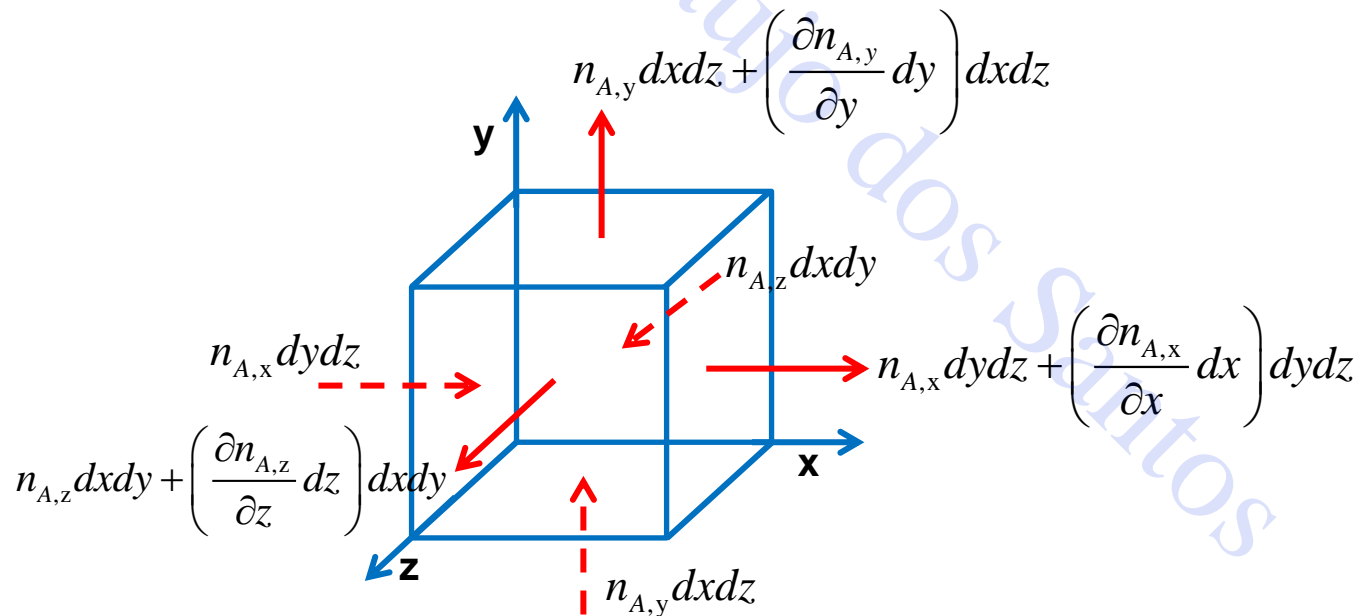
2.4 Equação da Conservação da Massa para Componentes em Mistura

Comentário: Qualquer espécie **A** pode entrar e sair de um volume de controle infinitesimal devido tanto ao movimento do fluido (advecção) quanto à difusão através da superfície de controle.

Da lei de conservação da massa para uma espécie **A** qualquer, tem-se:

$$\dot{m}_{A,entra} + \dot{m}_{A,gerada} - \dot{m}_{A,sai} = \dot{m}_{A,acumulada}$$

Análise dos termos de entrada e saída: considere as taxas de massa da espécie **A** que transpassam as faces de um volume de controle infinitesimal em uma mistura binária (espécies **A** e **B**). O volume do elemento abaixo, em coordenadas cartesianas, é dado por $dx dy dz$



2. Equação da Conservação em Mistura

2.4 Equação da Conservação da Massa para Componentes em Mistura

As taxas mássicas de entrada e saída da espécie A do volume podem ser resumidas na tabela abaixo

Faces	Taxa mássica de entrada [MT ⁻¹]	Taxa mássica de saída [MT ⁻¹]
x	$n_{A,x} dydz$	$n_{A,x} dydz + \left(\frac{\partial n_{A,x}}{\partial x} dx \right) dydz$
y	$n_{A,y} dx dz$	$n_{A,y} dx dz + \left(\frac{\partial n_{A,y}}{\partial y} dy \right) dx dz$
z	$n_{A,z} dx dy$	$n_{A,z} dx dy + \left(\frac{\partial n_{A,z}}{\partial z} dz \right) dx dy$

Análise do termo de geração: adicionalmente, podem existir reações químicas volumétricas (homogêneas) em todo o meio. A taxa na qual a espécie A é gerada no interior do volume de controle devido a essas reações é representada por

$$\dot{m}_{A,gerada} = r_A dx dy dz$$

Sendo r_A a taxa de aumento ou diminuição da massa de A por unidade de volume da mistura [kg/(m³.s) no S.I.]

2. Equação da Conservação em Mistura

2.4 Equação da Conservação da Massa para Componentes em Mistura

Análise do tempo de acúmulo: Todos os processos anteriores podem alterar a massa da espécie **A** acumulada no interior do volume por meio da taxa

$$\dot{m}_{A,acumulada} = \frac{\partial \rho_A}{\partial t} dx dy dz$$

- Finalmente, retornando à equação do balanço de massa para a espécie **A** no **volume de controle infinitesimal**, e substituindo os respectivos termos, tem-se:

$$\begin{aligned} \frac{\partial \rho_A}{\partial t} dx dy dz = & \cancel{n_{A,x} dy dz} + \cancel{n_{A,y} dx dz} + \cancel{n_{A,z} dx dy} - \left(\cancel{n_{A,x} dy dz} + \frac{\partial n_{A,x}}{\partial x} dx dy dz \right) \\ & - \left(\cancel{n_{A,y} dx dz} + \frac{\partial n_{A,y}}{\partial y} dy dx dz \right) - \left(\cancel{n_{A,z} dx dy} + \frac{\partial n_{A,z}}{\partial z} dz dx dy \right) + r_A dx dy dz \end{aligned}$$

Após simplificações e dividindo tudo pelo volume infinitesimal **dx dy dz**, tem-se:

$$\frac{\partial \rho_A}{\partial t} + \frac{\partial n_{A,x}}{\partial x} + \frac{\partial n_{A,y}}{\partial y} + \frac{\partial n_{A,z}}{\partial z} = r_A$$

Esta é a **equação de conservação da massa** para a espécie **A** em uma mistura Binária (espécies **A** e **B**).

De forma similar, para o componente **B** na mistura binária, tem-se:

$$\frac{\partial \rho_B}{\partial t} + \frac{\partial n_{B,x}}{\partial x} + \frac{\partial n_{B,y}}{\partial y} + \frac{\partial n_{B,z}}{\partial z} = r_B$$

OBS.: n representa o fluxo absoluto da espécie, ou seja, **advectivo + difusivo**, como visto anteriormente

2. Equação da Conservação em Mistura

2.4 Equação da Conservação da Massa para Componentes em Mistura

Suas respectivas equações diferenciais na forma compacta (em termos do divergente), são (para uma mistura binária contendo **A** e **B**):

$$\boxed{\frac{\partial \rho_A}{\partial t} + \nabla \cdot \vec{n}_A = r_A} \quad \text{e} \quad \boxed{\frac{\partial \rho_B}{\partial t} + \nabla \cdot \vec{n}_B = r_B}$$

Por analogia, a equação de conservação em termos da concentração molar pode ser obtida dividindo-se as equações anteriores por M_A (massa molar de **A**) e M_B (massa molar de **B**), respectivamente:

$$\boxed{\frac{\partial C_A}{\partial t} + \nabla \cdot \vec{N}_A = R_A} \quad \text{e} \quad \boxed{\frac{\partial C_B}{\partial t} + \nabla \cdot \vec{N}_B = R_B}$$

Sendo agora R a taxa de aumento ou diminuição de mols de **A** ou **B** por unidade de volume da mistura [mol/(m³.s) no S.I.]

OBS.: Numa mistura binária, a soma das equações de conservação das massas das espécies **A** e **B** resultará em uma equação semelhante à **equação da continuidade (massa total)**, como esperado

$$\begin{cases} \frac{\partial \rho_A}{\partial t} + \nabla \cdot \vec{n}_A = r_A \\ \frac{\partial \rho_B}{\partial t} + \nabla \cdot \vec{n}_B = r_B \end{cases} + \rightarrow \boxed{\frac{\partial \rho}{\partial t} + \nabla \cdot (\rho \vec{V}) = 0} \quad \text{Visto que } r_A + r_B = 0$$

Porém $R_A + R_B \neq 0$

A massa de um componente que “desaparece” devido a uma reação química é igual a massa de outros componentes que aparecem, **ao contrário do número de moles.**

2. Equação da Conservação em Mistura

2.5 Casos Especiais da Equação Geral

a) Sistema envolvendo difusão e advecção com ρ (ou C) e D_{AB} constantes, transiente e com reação química homogênea

$$\frac{\partial \rho_A}{\partial t} + \nabla \cdot \vec{n}_A = r_A \quad \text{ou} \quad \frac{\partial C_A}{\partial t} + \nabla \cdot \vec{N}_A = R_A$$

Substituindo os fluxos absolutos pelas relações desenvolvidas anteriormente, tem-se, em termos mássicos:

$$\frac{\partial \rho_A}{\partial t} + \nabla \cdot (-\rho D_{AB} \nabla w_A + w_A (\vec{n}_A + \vec{n}_B)) = r_A \quad \longrightarrow \quad \boxed{\frac{\partial \rho_A}{\partial t} + \vec{V} \cdot \nabla \rho_A - D_{AB} \nabla^2 \rho_A = r_A}$$

Dividindo tudo pela massa molar da espécie A, tem-se, em termos molares:

$$\boxed{\frac{\partial C_A}{\partial t} + \vec{V}^* \cdot \nabla C_A - D_{AB} \nabla^2 C_A = R_A}$$

b) Meio estacionário (apenas fluxo difusivo) com ρ (ou C) e D_{AB} constantes, transiente e com reação química homogênea

$$\boxed{\frac{\partial \rho_A}{\partial t} - D_{AB} \nabla^2 \rho_A = r_A}$$

ou, em termos de moles:

$$\boxed{\frac{\partial C_A}{\partial t} - D_{AB} \nabla^2 C_A = R_A}$$

2. Equação da Conservação em Mistura

2.5 Casos Especiais da Equação Geral

c) Meio estacionário (apenas fluxo difusivo) com ρ e D_{AB} constantes, transiente e sem reação química homogênea

$$\frac{\partial \rho_A}{\partial t} = D_{AB} \nabla^2 \rho_A$$

ou, em termos de moles:

$$\frac{\partial C_A}{\partial t} = D_{AB} \nabla^2 C_A$$

Usualmente conhecida como a “2ª Lei de Fick”.

OBS.: as equações acima são restritas para a difusão em sólidos ou em líquidos em repouso e para sistemas binários de gases ou líquidos, nos quais N_A é igual em magnitude, mas atuando em direção oposta a N_B , condição denominada contradifusão equimolar.

d) Meio estacionário (apenas fluxo difusivo) com ρ e D_{AB} constantes, estado estacionário e sem reação química homogênea

$$D_{AB} \nabla^2 \rho_A = 0$$

ou, em termos de moles:

$$D_{AB} \nabla^2 C_A = 0$$

OBS.: as equações acima são conhecidas como “Equações de Laplace”

OBS.: Todas as equações foram aqui escritas na forma vetorial, de modo que elas se aplicam a qualquer sistema de coordenadas ortogonais: coordenadas retangulares, cilíndricas e esféricas.

2. Equação da Conservação em Mistura

2.6 Equação Geral da Conservação da Massa para Componentes em Mistura, em termos do Fluxo Absoluto, em Diferentes Sistemas de Coordenadas

Sistema de Coordenadas Cartesianas:

$$\left\{ \begin{array}{l} \frac{\partial \rho_A}{\partial t} + \frac{\partial n_{A,x}}{\partial x} + \frac{\partial n_{A,y}}{\partial y} + \frac{\partial n_{A,z}}{\partial z} = r_A \\ \frac{\partial C_A}{\partial t} + \frac{\partial N_{A,x}}{\partial x} + \frac{\partial N_{A,y}}{\partial y} + \frac{\partial N_{A,z}}{\partial z} = R_A \end{array} \right.$$

OBS.: As mesmas equações podem se estendidas para os demais componentes da mistura, por analogia.

Sistema de Coordenadas Cilíndricas:

$$\left\{ \begin{array}{l} \frac{\partial \rho_A}{\partial t} + \frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial r} (r n_{A,r}) + \frac{1}{r} \frac{\partial n_{A,\theta}}{\partial \theta} + \frac{\partial n_{A,z}}{\partial z} = r_A \\ \frac{\partial C_A}{\partial t} + \frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial r} (r N_{A,r}) + \frac{1}{r} \frac{\partial N_{A,\theta}}{\partial \theta} + \frac{\partial N_{A,z}}{\partial z} = R_A \end{array} \right.$$

Sistema de Coordenadas Esféricas:

$$\left\{ \begin{array}{l} \frac{\partial \rho_A}{\partial t} + \frac{1}{r^2} \frac{\partial}{\partial r} (r^2 n_{A,r}) + \frac{1}{r \sin(\theta)} \frac{\partial}{\partial \theta} (\sin(\theta) n_{A,\theta}) + \frac{1}{r \sin(\theta)} \frac{\partial n_{A,\phi}}{\partial \phi} = r_A \\ \frac{\partial C_A}{\partial t} + \frac{1}{r^2} \frac{\partial}{\partial r} (r^2 N_{A,r}) + \frac{1}{r \sin(\theta)} \frac{\partial}{\partial \theta} (\sin(\theta) N_{A,\theta}) + \frac{1}{r \sin(\theta)} \frac{\partial N_{A,\phi}}{\partial \phi} = R_A \end{array} \right.$$

2. Equação da Conservação em Mistura

2.7 Equação da Conservação da Massa para o Componente **A**, em termos da Velocidade Mássica Média da Mistura, para ρ (ou C) e D_{AB} constantes em Diferentes Sistemas de Coordenadas

Sistema de Coordenadas Cartesianas:

$$\frac{\partial \rho_A}{\partial t} + u \frac{\partial \rho_A}{\partial x} + v \frac{\partial \rho_A}{\partial y} + w \frac{\partial \rho_A}{\partial z} = D_{AB} \left[\frac{\partial^2 \rho_A}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 \rho_A}{\partial y^2} + \frac{\partial^2 \rho_A}{\partial z^2} \right] + r_A$$

Sistema de Coordenadas Cilíndricas:

$$\frac{\partial \rho_A}{\partial t} + V_r \frac{\partial \rho_A}{\partial r} + \frac{V_\theta}{r} \frac{\partial \rho_A}{\partial \theta} + V_z \frac{\partial \rho_A}{\partial z} = D_{AB} \left[\frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial r} \left(r \frac{\partial \rho_A}{\partial r} \right) + \frac{1}{r^2} \frac{\partial^2 \rho_A}{\partial \theta^2} + \frac{\partial^2 \rho_A}{\partial z^2} \right] + r_A$$

Sistema de Coordenadas Esféricas:

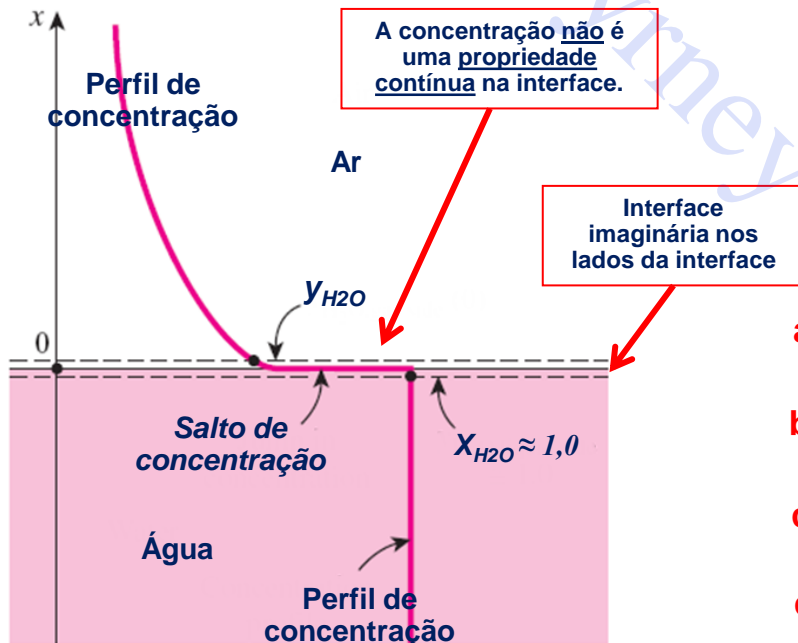
$$\frac{\partial \rho_A}{\partial t} + V_r \frac{\partial \rho_A}{\partial r} + \frac{V_\theta}{r} \frac{\partial \rho_A}{\partial \theta} + V_\phi \frac{1}{r \sin(\theta)} \frac{\partial \rho_A}{\partial \phi} = D_{AB} \left[\frac{1}{r^2} \frac{\partial}{\partial r} \left(r^2 \frac{\partial \rho_A}{\partial r} \right) + \frac{1}{r^2 \sin(\theta)} \frac{\partial}{\partial \theta} \left(\sin(\theta) \frac{\partial \rho_A}{\partial \theta} \right) + \frac{1}{r^2 \sin^2(\theta)} \frac{\partial^2 \rho_A}{\partial \phi^2} \right] + r_A$$

OBS.: As equações acima foram escritas em **Base Mássica**, porém, para converter para **Base Molar** é necessário apenas substituir ρ_A por C_A , r_A por R_A e V por V^* , ou em outras palavras, dividir cada equação por M_A (massa molar de **A**). As mesmas equações podem se estendidas para os demais componentes da mistura, por analogia.

2. Equação da Conservação em Mistura

2.8 Principais Condições de Contorno

Em função da “descontinuidade” da concentração na interface entre duas fases, ao especificar a condição de contorno, é necessário especificar o lado do contorno: **Considerar duas superfícies imaginárias nos dois lados da interface (ver desenho abaixo).**



OBS. 1: ao contrário da temperatura, as concentrações da espécie nos dois lados de uma interface gás-líquido não são necessariamente iguais.

Fonte (modificado): Çengel e Ghajar (2012)

- 1) Concentração da espécie A (que se transfere) na superfície é especificada
(Ex: em $x = 0$) (Condição de Dirichlet)

Pode ser expressa em termos de:

- a) Concentração Mássica: $\rho_A(0, t) = \rho_{A,s}$
- b) Concentração Molar: $C_A(0, t) = C_{A,s}$
- c) Fração Mássica: $w_A(0, t) = w_{A,s}$
- d) Fração Molar (líquidos ou sólidos): $x_A(0, t) = x_{A,s}$
- e) Fração Molar (gases): $y_A(0, t) = y_{A,s}$ ou $P_A(0, t) = y_{A,s}P$

Lei de Dalton

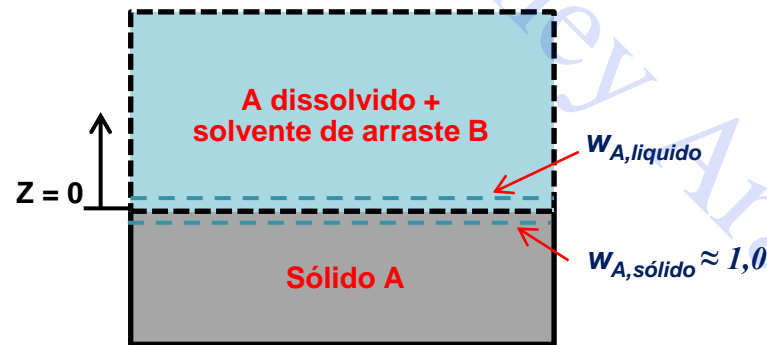
OBS. 2: A informação da concentração especificada no contorno é normalmente obtida a partir da exigência de que o **“EQUILÍBRIO TERMODINÂMICO”** existe na interface.

2. Equação da Conservação em Mistura

2.8 Principais Condições de Contorno

Equilíbrio Sólido → Líquido: em uma dada temperatura, apenas uma certa quantidade de sólido pode ser dissolvida em uma certa quantidade de líquido.

Solubilidade: representa a quantidade máxima de sólido que pode ser dissolvida no líquido na temperatura especificada



Exemplo: A solubilidade do sal (NaCl) em água a 310 K é 36,5 kg por 100 kg de água.

Logo, a fração mássica de sal na salmora na interface, $w_{A,S}$, é simplesmente

$$w_{A,líquido} = \frac{m_{sal}}{m_{total}} = \frac{36,5 \text{ Kg}}{(100 + 36,5) \text{ Kg}} = 0,267$$

ou 26,7%

Solubilidade em kg por 100 kg de H₂O

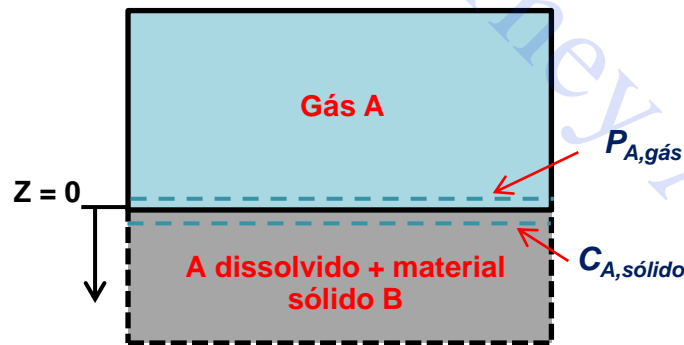
Temperatura, K	Solute	
	Salt, NaCl	Calcium Bicarbonate, Ca(HCO ₃) ₂
273.15	35.7	16.15
280	35.8	16.30
290	35.9	16.53
300	36.2	16.75
310	36.5	16.98
320	36.9	17.20
330	37.2	17.43
340	37.6	17.65
350	38.2	17.88
360	38.8	18.10
370	39.5	18.33
373.15	39.8	18.40

Fonte: Welty et al. (2017)

2. Equação da Conservação em Mistura

2.8 Principais Condições de Contorno

Equilíbrio Gás → Sólido: alguns processos de dissolução de um gás em um sólido são reversíveis (Ex.: hidrogênio em titânio, semelhante ao CO_2 na H_2O) requerendo contato constante do sólido com o gás. Outros são irreversíveis (Ex.: oxigênio em titânio formando TiO_2 estável).



Coefficiente de Solubilidade de gases selecionados em sólidos (ζ)

Gas	Solid	T, K	ζ kmol/m ³ · bar
O ₂	Rubber	298	0.00312
N ₂	Rubber	298	0.00156
CO ₂	Rubber	298	0.04015
He	SiO ₂	293	0.00045
H ₂	Ni	358	0.00901

Fonte: Welty et al. (2017)

A concentração da espécie de gás **A** no sólido na interface $C_{A,sólido}$ (kmol/m³) é proporcional à pressão parcial da espécie **A** no gás $P_{A,gás}$ (bar) e a constante de proporcionalidade ζ (kmol/(m³·bar)) é denominada de coeficiente de solubilidade

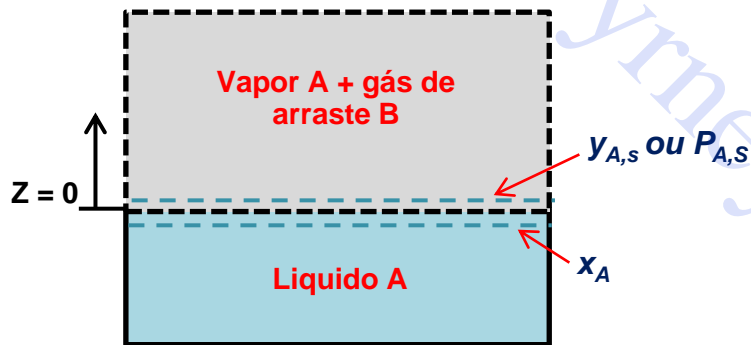
$$C_{A,sólido} = \zeta P_A$$

Comentário: O produto do coeficiente de solubilidade (ζ) e o coeficiente de difusão do gás no sólido (D_{AB}) é conhecido como permeabilidade \mathcal{P} ($\mathcal{P} = \zeta \cdot D_{AB}$) e é a medida da capacidade do gás para penetrar em um sólido. É inversamente proporcional à espessura e tem unidade **kmol/(s·bar)**.

2. Equação da Conservação em Mistura

2.8 Principais Condições de Contorno

Equilíbrio Líquido → Gás: uma relação aproximada para a evaporação de um líquido em um gás é dada pela **Lei de Raoult** abaixo



$$y_{A,S} P = P_{A,s} = x_A P_{A,sat}$$

sendo $P_{A,sat}$ a pressão de saturação da espécie **A** na temperatura da interface e P a pressão total no lado da fase gasosa

Hipóteses da Lei de Raoult: (pode ser pensada como sendo “para o solvente”)

- ✓ A fase vapor é um gás ideal (válida para pressões baixas a moderadas);
- ✓ A fase líquida é uma solução ideal (válida para espécies compostas de moléculas com tamanhos semelhantes e de mesma natureza química (Ex: etanol/propanol, benzeno/tolueno, etc.)

OBS.: Para o gás pouco solúvel no líquido ($X_A \approx 1$), implica: $P_{A,s} = P_{A,sat}$ (pressão parcial = pressão de saturação)

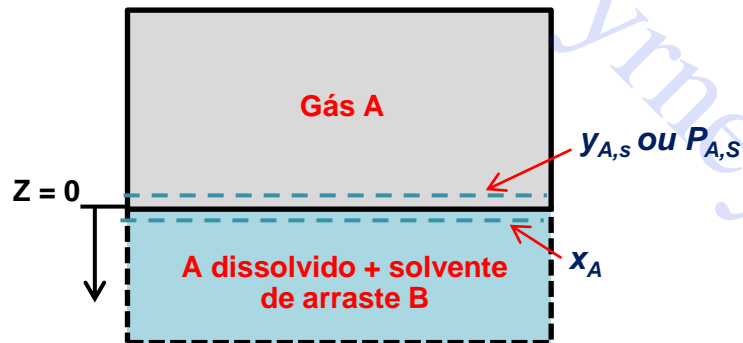
OBS.: Mesmo se tratando de solução real, se o gás é pouco solúvel no líquido ($X_A \approx 1$), a solução real pode ser aproximada como ideal, necessitando-se apenas da consideração de gás ideal

OBS.: A Lei de Raoult só pode ser aplicada para espécies em condições “subcríticas” (temperatura abaixo da temperatura crítica) pois necessita da pressão de saturação

2. Equação da Conservação em Mistura

2.8 Principais Condições de Contorno

Equilíbrio Gás → Líquido: uma relação aproximada para processos que envolvem a absorção de um gás em um líquido é dada pela **Lei de Henry** abaixo



$$y_{A,S}P = P_{A,s} = x_A H_A \quad \text{sendo } H \text{ (bar) a constante de Henry}$$

Hipóteses da Lei de Henry: (pode ser pensada como sendo “para o soluto”)

- ✓ A fase vapor é um gás ideal (válida para pressões baixas a moderadas);
- ✓ Soluções diluídas;

OBS.: Concentração do gás dissolvido (x_A) é **inversamente** proporcional à constante de Henry (H)

OBS.: H é diretamente proporcional à temperatura (T), logo, o gás pode se expelido do líquido pelo aquecimento

OBS.: x_A é diretamente proporcional à pressão parcial (P_A), logo, o gás pode ser dissolvido no líquido pelo aumento da pressão do gás.

Constante de Henry H (em bar) para alguns gases em H_2O para pressões baixas a moderadas)

Solute	290 K	300 K	310 K	320 K	330 K	340 K
H ₂ S	440	560	700	830	980	1140
CO ₂	1280	1710	2170	2720	3220	—
O ₂	38,000	45,000	52,000	57,000	61,000	65,000
H ₂	67,000	72,000	75,000	76,000	77,000	76,000
CO	51,000	60,000	67,000	74,000	80,000	84,000
Air	62,000	74,000	84,000	92,000	99,000	104,000
N ₂	76,000	89,000	101,000	110,000	118,000	124,000

Fonte: Welty et al. (2017)

2. Equação da Conservação em Mistura

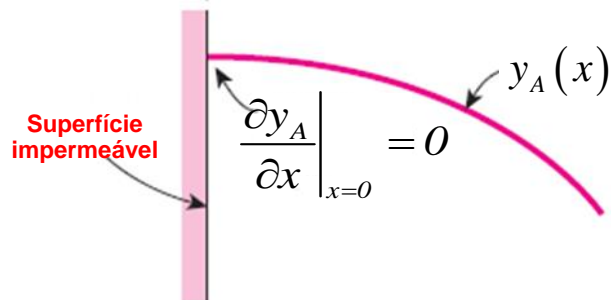
2.8 Principais Condições de Contorno

2) Fluxo da espécie A (que se transfere) na superfície é especificada (Ex: em $x = 0$) (Condição de Neumann)

a) Fluxo Molar dado:
$$-CD_{AB} \left. \frac{\partial x_A}{\partial x} \right|_{x=0} = \vec{J}_{A,S}^*$$

b) Fluxo Mássico dado:
$$-\rho D_{AB} \left. \frac{\partial w_A}{\partial x} \right|_{x=0} = \vec{j}_{A,S}$$

3) Superfície impermeável (Ex: em $x = 0$)



Fonte (modificado): Çengel e Ghajar (2012)

a) Base Molar:
$$N_{A,x} \Big|_{x=0} = -CD_{AB} \left. \frac{\partial y_A}{\partial x} \right|_{x=0} = 0 \rightarrow \left. \frac{\partial y_A}{\partial x} \right|_{x=0} = 0$$

b) Base Mássica:
$$n_{A,x} \Big|_{x=0} = -\rho D_{AB} \left. \frac{\partial w_A}{\partial x} \right|_{x=0} = 0 \rightarrow \left. \frac{\partial w_A}{\partial x} \right|_{x=0} = 0$$

4) Fluxo convectivo de massa na superfície (Ex: em $x = 0$)

a) Base Molar:
$$N_{A,x} \Big|_{x=0} = k_c (C_{A,s} - C_{A,\infty})$$

b) Base Mássica:
$$n_{A,x} \Big|_{x=0} = k_c (\rho_{A,s} - \rho_{A,\infty})$$

sendo: $C_{A,S}$ (ou $\rho_{A,S}$) a concentração de A na superfície em $x = 0$; $C_{A,\infty}$ (ou $\rho_{A,\infty}$) a concentração de A na corrente livre de escoamento; k_c o coeficiente convectivo de transferência de massa.

OBS.: Esta Equação é análoga à Lei de Resfriamento de Newton (Transferência de Energia)

2. Equação da Conservação em Mistura

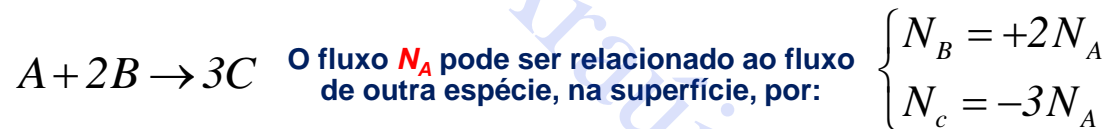
2.8 Principais Condições de Contorno

5) Uma superfície onde ocorre uma reação química (Catálise Heterogênea) (Ex: em $x = 0$)

Podem ocorrer três situações comuns (todas relacionadas com catálise heterogênea em superfícies):

a) O fluxo de uma espécie pode ser *relacionado* ao fluxo de outra espécie pela **estequiometria da reação química**

Exemplo: Considere a reação química genérica na superfície de contorno, em que os reagentes **A** e **B** se difundem para a superfície e o produto **C** se difunde para fora da superfície



b) Uma **taxa finita de reação química** pode ocorrer na superfície, podendo causar um fluxo na mesma

Exemplo: o componente **A** é consumido em uma reação de primeira ordem na superfície

$$N_A \Big|_{x=0} = -k_s C_{A,S} \quad \text{sendo } k_s \text{ (m/s) a constante de taxa de reação na superfície}$$

c) Reação química **“instantânea”** na superfície

OBS.: neste caso, $C_{A,S} = 0$, se a espécie **A** for o reagente limitante da reação química

2. Equação da Conservação em Mistura

2.9 Estudos de Caso envolvendo transferência de Massa

Serão desenvolvidos em sala de aula Estudos de Caso que irão envolver a determinação dos perfis de distribuição de concentração (ou fração) mássica (ou molar) e os fluxos (ou taxas) mássicos (ou molares), nas seguintes condições:

- ❑ difusão e advecção em estado estacionário e sem reação química homogênea ou heterogênea;
- ❑ difusão e advecção em estado estacionário com reação química heterogênea (catalisador);
- ❑ difusão pura em estado estacionário e com reação química homogênea;
- ❑ difusão e advecção em estado pseudo-estacionário e sem reação química homogênea ou heterogênea;
- ❑ dentre outras condições.

Bibliografia

ÇENGEL, Y.A e GHAJAR, A.J.; *Transferência de calor e massa, McGraw Hill, 4ª edição, 2012.*

WELTY, J. R.; RORRER, G. L.; FOSTER, D.G. Fundamentos de Transferência de Momento, de Calor e de Massa; tradução e revisão técnica Verônica Calado, 6. ed., Rio de Janeiro: LTC, 2017.