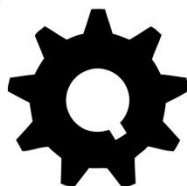




Instituto de Química
IQ - UFG



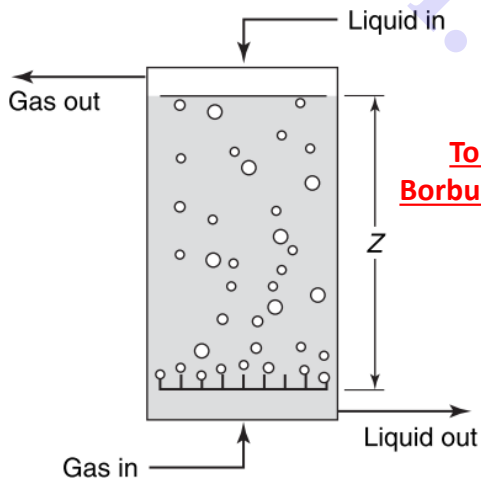
ENGENHARIA QUÍMICA
Universidade Federal de Goiás

Introdução à Transferência de Massa por Difusão

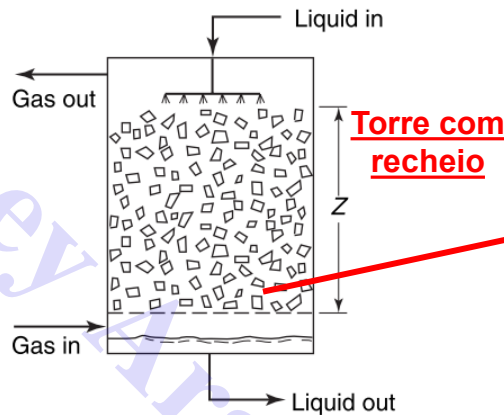
Professor Dyrney Araújo dos Santos
Universidade Federal de Goiás
Curso: Graduação em Engenharia Química
Disciplina: Fenômenos de Transporte 3
site: www.dyrney.com

1. Origem Física e Equações de Taxa

1.1 Alguns Equipamentos e operações que envolvem transferência de Massa

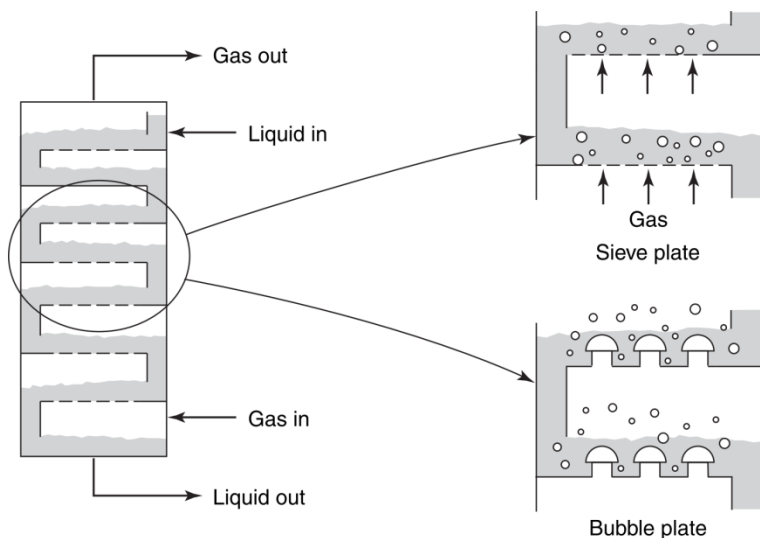


Torre de Borbulhamento

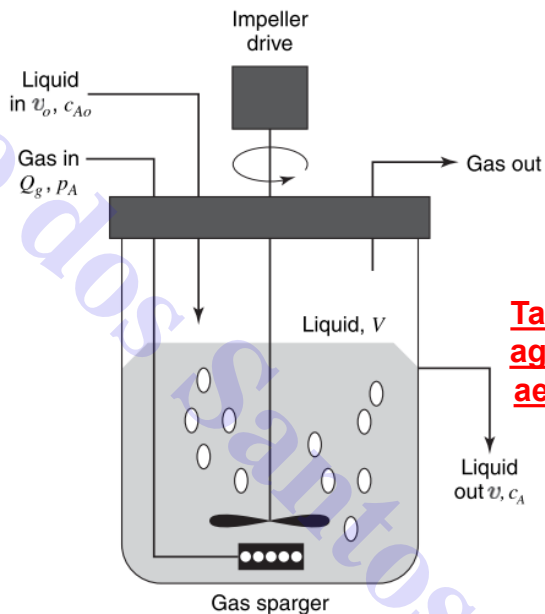


Torre com recheio

Tipos de Recheios



Coluna de Destilação



Tanque agitado aerado

1. Origem Física e Equações de Taxa

1.2 Origem Física

Conceito: Transferência de massa é a massa em trânsito como o resultado de uma diferença de concentrações de uma espécie em uma mistura (**o gradiente de concentração é a força motriz**)

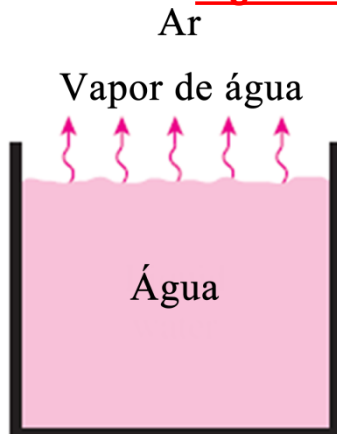
Fonte das Figuras: Çengel e Ghajar (2012)



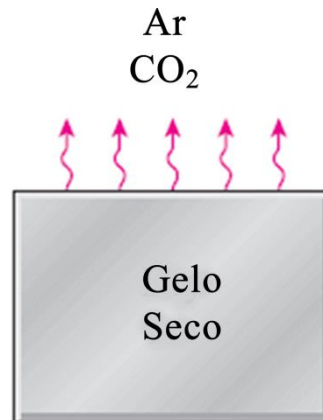
Removendo-se uma divisória entre recipientes contendo duas espécies diferentes (A e B) ocorrerá um **fluxo difusivo** das espécies **contrário ao gradiente de suas concentrações**

Transcorrido um tempo suficiente, são atingidas concentrações uniformes de A e B, e **não há mais transporte líquido** da espécie A ou da espécie B através do plano.

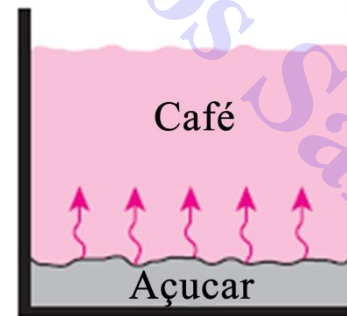
Alguns exemplos de Transferência de Massa que envolvem líquidos e/ou sólidos



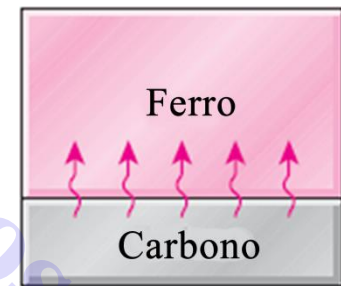
(a) Líquido para gás



(b) Sólido para gás



(c) Sólido para líquido



(d) Sólido para sólido

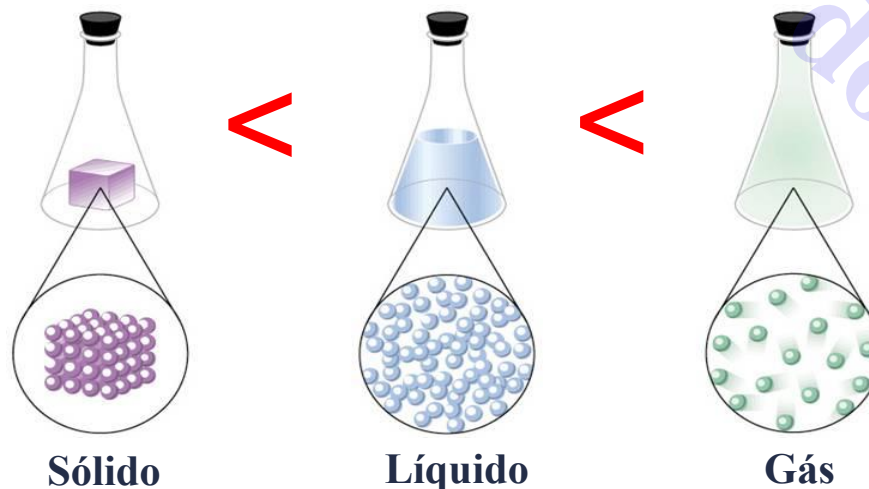
Fonte das Figuras: Welty et al. (2017)

1. Origem Física e Equações de Taxa

1.2 Origem Física

Influência de alguns fatores sobre o processo de difusão de massa

- **Colisões entre moléculas:** O processo de difusão é fortemente influenciado por processos de colisão em uma mistura gasosa e é dominado por moléculas mais pesadas (maiores massas e quantidades de movimento);
- **Temperatura e pressão:** a taxa de difusão depende da temperatura (medida de velocidade média das moléculas) e da pressão, sendo que a taxa de difusão é proporcional à temperatura e inversamente proporcional à pressão;
- **Espaçamento entre as moléculas:** quanto maior o espaçamento entre as moléculas, em geral, maior a taxa de difusão. Logo, as taxas de difusão costumam ser muito mais elevadas nos gases do que nos líquidos e nos líquidos do que nos sólidos.



Os sinais indicam a facilidade de difusão

1. Origem Física e Equações de Taxa

1.3 Composição de Misturas

Em uma mistura qualquer constituída por dois ou mais constituintes químicos (**espécies**), denotados aqui pelo índice “***i***”, tem-se as seguintes definições:

Concentração mássica (ρ_i) (kg/m^3) : massa do componente i (m_i) presente num pequeno volume V em um local dentro da mistura

$$\rho_i = \frac{m_i}{V}$$

Concentração molar (C_i) (kmol/m^3) : quantidade de moles de i (n_i) presentes num pequeno volume V em um local dentro da mistura

$$C_i = \frac{n_i}{V}$$

Como ρ_i representa a massa da espécie i por unidade de volume da mistura, a **densidade da mistura, ρ , (kg/m^3)** é dada por

$$\rho = \sum_i \rho_i$$

Analogamente, a **concentração molar da mistura, C , (kmol/m^3)** é dada por

$$C = \sum_i C_i$$

1. Origem Física e Equações de Taxa

1.3 Composição de Misturas

Fração mássica de um componente i (w_i): relação entre a massa do componente i e a massa total contida no volume V

$$w_i = \frac{\rho_i}{\rho} \longrightarrow \rho_i = w_i \rho \quad \text{aplicando o somatório de ambos os lados, tem-se:} \quad \sum_i w_i = 1$$

Fração molar de um componente i (y_i): relação entre o número de moles do componente i e o número de moles total no volume

$$y_i = \frac{C_i}{C} \longrightarrow C_i = y_i C \quad \text{aplicando o somatório de ambos os lados, tem-se:} \quad \sum_i y_i = 1$$

Normalmente **y** é utilizado para misturas gasosas e **x** para misturas líquidas.

A concentração mássica (**kg/m³**) e a concentração molar (**kmol/m³**) estão relacionadas através da massa molar da espécie, M_i (**kg/kmol**), de modo que

$$\frac{\rho_i}{C_i} = \frac{m_i}{n_i} = \frac{m_i}{m_i/M_i} \longrightarrow \rho_i = M_i C_i \quad \text{ou, para a mistura, tem-se:} \quad \rho = MC$$

sendo a massa molar da mistura, M (**kg/kmol**), dada por:

$$M = \frac{m}{n} = \frac{\sum n_i M_i}{n} = \sum \frac{n_i}{n} M_i \longrightarrow M = \sum y_i M_i$$

Finalmente, as frações de massa (**w_i**) e molar (**y_i**) na mistura estão relacionadas por:

$$w_i = \frac{\rho_i}{\rho} = \frac{C_i M_i}{CM} = y_i \frac{M_i}{M}$$

1. Origem Física e Equações de Taxa

1.3 Composição de Misturas

CASO ESPECIAL

Mistura de gases Ideais: para uma mistura de gases reais a uma baixa pressão, a concentração mássica e a concentração molar de qualquer constituinte estão relacionadas à pressão parcial do constituinte (P_i) através da lei do gás ideal, sem grande erro. Logo:

$$\rho_i = \frac{M_i P_i}{RT} \quad \text{e} \quad C_i = \frac{P_i}{RT}$$

sendo T e R a temperatura e a constante dos gases ideais, respectivamente.

Lei de Dalton: “Numa mistura de gases ideais, a pressão de cada componente é independente da pressão dos demais e a pressão total (P) é igual à soma das pressões parciais dos componentes”

$$P = \sum_i P_i$$

Logo,
$$\frac{P_i}{P} = \frac{C_i RT}{CRT} = y_i \quad \text{ou} \quad P_i = y_i P$$

Portanto, a fração de pressão da espécie i da mistura de gases ideais é equivalente à fração molar dessa espécie e pode ser usada no lugar dela na análise da transferência de massa.



John Dalton (1766-1844)
(Químico, meteorologista
e físico britânico)

1. Origem Física e Equações de Taxa

Exercício Proposto 1: Uma mistura gasosa, proveniente do processo de reforma de hidrocarbonetos, contém **50% H_2** , **40% CO_2** e **10% CH_4** (base molar) a **400°C (673 K)** e está submetida a uma pressão de **1,5 atm**. Determine a concentração molar e as frações mássicas de cada espécie na mistura, bem como a densidade da mistura.

Considere a mistura como uma mistura de gases ideais e a constante dos gases como sendo **0,08206 $\text{m}^3 \cdot \text{atm} / (\text{kmol} \cdot \text{K})$**

| | CO_2 | H_2 | CH_4 |
|-------------|---------------|--------------|---------------|
| M (kg/kmol) | 44,01 | 2,00 | 16,00 |

1. Origem Física e Equações de Taxa

1.4 Lei de Fick para a Difusão Mássica

Lei de Fick: representa a equação da taxa para a difusão mássica, sendo que para a transferência da espécie A em uma mistura binária de A e B, ela pode ser escrita na forma vetorial como

Em base mássica: $\vec{j}_A = \frac{\dot{m}_{dif,A}}{A} = -\rho D_{AB} \nabla w_A$

Em base molar: $\vec{J}_A^* = \frac{\dot{N}_{dif,A}}{A} = -CD_{AB} \nabla y_A$

Sendo: \vec{j}_A : fluxo mássico difusivo da espécie A [**kg/(m².s)** no S.I.]

\vec{J}_A^* : fluxo molar difusivo da espécie A [**kmol/(m².s)** no S.I.]

$\dot{m}_{dif,A}$: taxa mássica difusiva da espécie A [**kg/s** no S.I.]

$\dot{N}_{dif,A}$: taxa molar difusiva da espécie A [**kmol/s** no S.I.]

A : área da seção transversal à difusão [**m²** no S.I.]

D_{AB} : coeficiente de difusividade [**m²/s** no S.I.]



Adolf Eugen Fick
 (1829-1901)
 (Médico alemão)

Logo, o fluxo mássico ou molar da espécie A é proporcional ao gradiente da fração mássica ou molar de A, respectivamente. O sinal negativo indica que o fluxo é contrário ao gradiente.

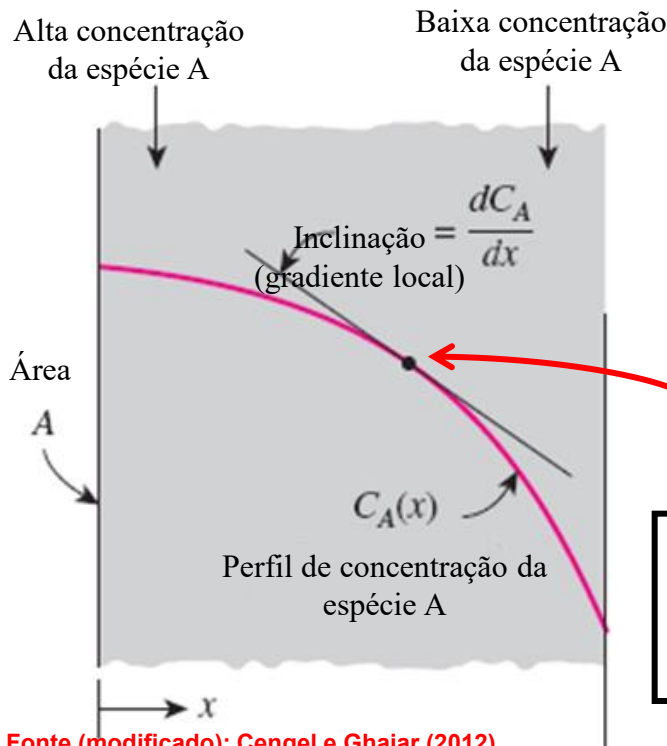
1. Origem Física e Equações de Taxa

1.4 Lei de Fick para a Difusão Mássica

Nota-se que o fluxo mássico da espécie no local é proporcional à densidade da mistura nesse local. Para o caso de uma mistura binária, formada pelas espécies “A” e “B”, tem-se:

$$\rho = \rho_A + \rho_B \quad \text{(base mássica; Mistura binária)} \quad \text{e} \quad C = C_A + C_B \quad \text{(base molar; Mistura binária)}$$

CASO ESPECIAL: A suposição de densidade ou concentração molar da mistura constante é geralmente apropriada para soluções de sólidos, líquidos e gases diluídos. Neste caso, a Lei de Fick pode ser reescrita como:



$$\vec{j}_A = -D_{AB} \nabla \rho_A \quad \text{ou} \quad \vec{J}_A^* = -D_{AB} \nabla C_A$$

O fluxo mássico ou molar também é proporcional ao gradiente de concentração em uma determinada posição no interior da mistura. Como exemplo, considere apenas a direção x em um eixo cartesiano, mostrada na figura ao lado. Neste caso, o fluxo é dado por, em uma determinada posição (**observe que, neste caso, o fluxo molar varia com a posição**):

$$\vec{J}_A^* = -D_{AB} \frac{dC_A}{dx}$$

Em casos de misturas de gases ou soluções de líquidos e sólidos concentrados, a suposição de concentração constante não pode ser feita. Neste caso, o fluxo molar ou mássico depende, simultaneamente, das concentrações de todas as espécies no meio.

1. Origem Física e Equações de Taxa

1.5 Difusividade Mássica ou Coeficiente de Difusão

COMENTÁRIOS:

- A constante de proporcionalidade na Lei de Fick, conhecida como **Difusividade de massa ou coeficiente de difusão binária (D_{AB})**, é definida como uma propriedade de transporte;
- possui unidade de m^2/s (S.I.) que é semelhante às unidades da **difusividade térmica (α)** e da **difusividade de quantidade de movimento (ν)**;
- D_{AB} depende da temperatura, da pressão e da composição do sistema, ou seja, $D_{AB} = f(T, P, y_A)$;
- como é de se esperar, com base na mobilidade das moléculas, os coeficientes de difusão em gases são muito maiores do que os coeficiente de difusão em líquidos e estes maiores do que os coeficientes de difusão em sólidos;
- em virtude da **natureza complexa da difusão de massa**, os coeficientes de difusão são normalmente **determinados experimentalmente** e, na ausência de dados experimentais, expressões semiteóricas foram desenvolvidas de modo a fornecer aproximações razoáveis.

A seguir serão mostradas algumas correlações para a estimativa de D_{AB} para alguns sistemas. Para maiores detalhes sobre estas e outras correlações, consultar “Bird et al. (2004)” e “Welty et al. (2017)”

1. Origem Física e Equações de Taxa

1.5 Difusividade Mássica ou Coeficiente de Difusão

A) Difusividade D_{AB} em gases: faixa normalmente encontrada, $10^{-5} \text{ m}^2/\text{s} < D_{AB} < 10^{-4} \text{ m}^2/\text{s}$

i) Para gases diluídos e baixas pressões, D_{AB} independe da composição da mistura e pode ser obtido a partir da Teoria Cinética dos Gases (Bird et al., 2004):

$$\frac{PD_{AB}}{(P_{CA}P_{CB})^{1/3} (T_{CA}T_{CB})^{5/12} \sqrt{\frac{1}{M_A} + \frac{1}{M_B}}} = a \left(\frac{T}{\sqrt{T_{CA}T_{CB}}} \right)^b$$

sendo:

| | | |
|----------------------------|---|----------------------|
| $a = 2,745 \times 10^{-4}$ | } | gases apolares |
| $b = 1,823$ | | |
| $a = 3,640 \times 10^{-4}$ | } | água + gás apolar |
| $b = 2,334$ | | |

P_C e T_C são a pressão crítica e a temperatura crítica dos componentes, respectivamente.

Usar as unidades: $[D_{AB}] = \text{cm}^2/\text{s}$; $[P] = \text{atm}$; $[T] = \text{K}$ e $[M] = \text{g/gmol}$

ii) Uma equação baseada nas forças intermoleculares para gases, cujas moléculas sejam não polares e não reativas, foi proposta por *Hirschfelder et al. (1949)*:

$$D_{AB} = 0,001858 T^{3/2} \frac{(1/M_A + 1/M_B)^{1/2}}{P \sigma_{AB}^2 \Omega_{AB}}$$

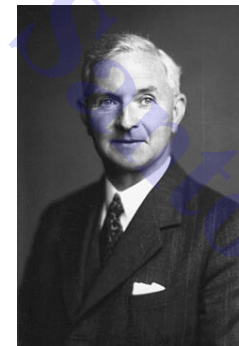
sendo:

| |
|--|
| Ω_{AB} : integral de colisão (adimensional) |
| σ_{AB} : diâmetro de colisão (Å) |

Usar as unidades $[D_{AB}] = \text{cm}^2/\text{s}$; $[P] = \text{atm}$; $[T] = \text{K}$ e $[M] = \text{g/gmol}$

Conhecidos como
parâmetros de
Lennard-Jones
(Tabelados – Bird
et al. (2004))

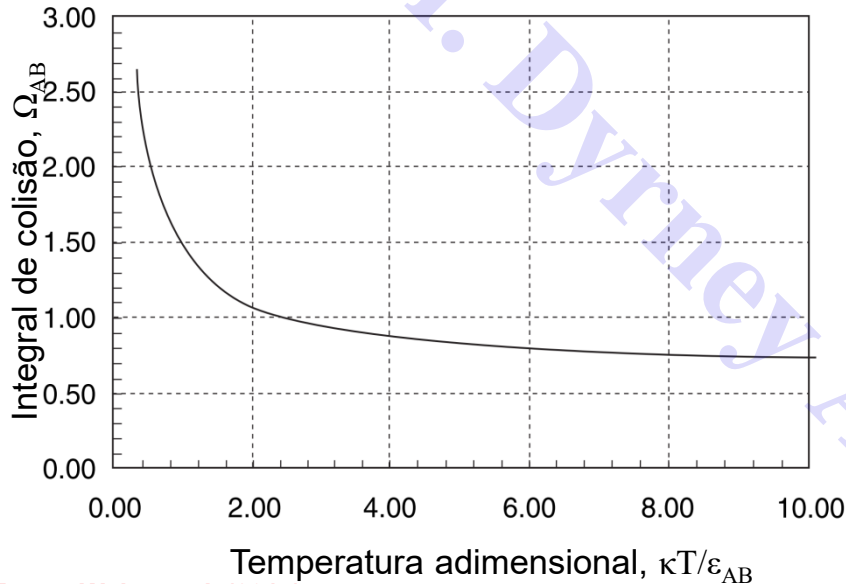
Observe que, para gases: $D_{AB} = D_{BA}$



John Edward
Lennard-Jones
(1894-1954)
(Matemático e
professor de física
teórica britânico)

1. Origem Física e Equações de Taxa

1.5 Difusividade Mássica ou Coeficiente de Difusão



A integral de colisão (Ω_{AB}) é função da temperatura adimensional ($\kappa T/\epsilon_{AB}$).

Sendo:

κ : constante de Boltzmann ($1,38 \times 10^{-16}$ erg/K)

ϵ_{AB} : energia de interação molecular para o sistema binário de A e B (em erg), também um parâmetro de Lennard-Jones.

erg ou “g.cm²/s²” é a unidade de energia no sistema C.G.S.

Fonte: Welty et al. (2017)

Os parâmetros de Lennard-Jones, σ e ϵ , estão disponíveis para muitos gases puros (“Exemplo de tabela no próximo slide”). Na ausência de valores experimentais, os mesmos podem ser estimados a partir das seguintes equações empíricas:

$$\sigma = 2,44 \left(\frac{T_C}{P_C} \right)^{1/3}$$

$$\frac{\epsilon}{\kappa} = 0,77 T_C$$

Para um sistema binário, composto de moléculas não polares, tem-se a seguinte combinação:

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

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

1. Origem Física e Equações de Taxa

1.5 Difusividade Mássica ou Coeficiente de Difusão

Constantes de forças de Lennard-Jones

| Compound | Formula | ϵ_A/κ , in (K) | σ , in Å |
|----------------------|----------------------------------|------------------------------|-------------------|
| Acetylene | C ₂ H ₂ | 185 | 4.221 |
| Air | | 97 | 3.617 |
| Argon | A | 124 | 3.418 |
| Arsine | AsH ₃ | 281 | 4.06 |
| Benzene | C ₆ H ₆ | 440 | 5.270 |
| Bromine | Br ₂ | 520 | 4.268 |
| <i>i</i> -Butane | C ₄ H ₁₀ | 313 | 5.341 |
| <i>n</i> -Butane | C ₄ H ₁₀ | 410 | 4.997 |
| Carbon dioxide | CO ₂ | 190 | 3.996 |
| Carbon disulfide | CS ₂ | 488 | 4.438 |
| Carbon monoxide | CO | 110 | 3.590 |
| Carbon tetrachloride | CCl ₄ | 327 | 5.881 |
| Carbonyl sulfide | COS | 335 | 4.13 |
| Chlorine | Cl ₂ | 357 | 4.115 |
| Chloroform | CHCl ₃ | 327 | 5.430 |
| Cyanogen | C ₂ N ₂ | 339 | 4.38 |
| Cyclohexane | C ₆ H ₁₂ | 324 | 6.093 |
| Ethane | C ₂ H ₆ | 230 | 4.418 |
| Ethanol | C ₂ H ₅ OH | 391 | 4.455 |
| Ethylene | C ₂ H ₄ | 205 | 4.232 |
| Fluorine | F ₂ | 112 | 3.653 |
| Helium | He | 10.22 | 2.576 |
| <i>n</i> -Heptane | C ₇ H ₁₆ | 282 [‡] | 8.88 ³ |
| <i>n</i> -Hexane | C ₆ H ₁₄ | 413 | 5.909 |
| Hydrogen | H ₂ | 33.3 | 2.968 |
| Water | H ₂ O | 356 | 2.649 |

Fonte: Welty et al. (2017)

1. Origem Física e Equações de Taxa

1.5 Difusividade Mássica ou Coeficiente de Difusão

iii) Com base nas equações anteriores (teoria cinética dos gases), fica evidente que o coeficiente de difusão em gases tende a umentar com a temperatura enquanto diminui com a pressão, de acordo com a seguinte relação:

$$D_{AB} \propto \frac{T^{3/2}}{P} \quad \text{ou} \quad \frac{D_{AB,1}}{D_{AB,2}} = \frac{P_2}{P_1} \left(\frac{T_1}{T_2} \right)^{3/2}$$

Esta relação é útil na determinação do coeficiente de difusão de gases em diferentes temperaturas e pressões a partir do conhecimento do coeficiente de difusão em uma determinada temperatura e pressão de referência.

Coeficientes de difusão binária de alguns gases no ar a 1 atm de pressão (D_{AB} - m²/sx10⁵)

| T (K) | O ₂ | CO ₂ | H ₂ | NO |
|-------|----------------|-----------------|----------------|------|
| 200 | 0,95 | 0,74 | 3,75 | 0,88 |
| 300 | 1,88 | 1,57 | 7,77 | 1,80 |
| 400 | 5,25 | 2,63 | 12,5 | 3,03 |
| 500 | 4,75 | 3,85 | 17,1 | 4,43 |
| 600 | 6,46 | 5,37 | 24,4 | 6,03 |
| 700 | 8,38 | 6,83 | 31,7 | 7,82 |
| 1000 | 15,2 | 12,4 | 56,9 | 14,1 |

1. Origem Física e Equações de Taxa

1.5 Difusividade Mássica ou Coeficiente de Difusão

iv) Coeficientes de Difusão do Vapor de Água na Atmosfera

Por sua importância prática, a difusão de vapor de água na atmosfera tem sido tema de vários estudos. Uma equação empírica, bastante popular, foi proposta por **Marrero e Mason (1972)** para a estimativa de D_{H_2O-Ar} (Çengel e Ghajar, 2012):

$$D_{H_2O-Ar} = 1,87 \times 10^{-10} \frac{T^{2,072}}{P} \quad \text{para} \quad 280 \text{ K} < T < 450 \text{ K}$$

Usar as unidades $[DAB] = m^2/s$; $[P] = atm$ e $[T] = K$

v) Coeficientes de Difusão Efetivos para Misturas Gasosas Multicomponentes

Os coeficientes de difusão são fundamentalmente definidos apenas para duas dadas espécies, ou seja, um par binário. A expressão a seguir é útil para a estimativa do coeficiente de difusão do **componente “1”** e uma mistura gasosa contendo **“n” componentes (D_{1-M})**:

$$D_{1-M} = \frac{1}{y_2^*/D_{1-2} + y_3^*/D_{1-3} + \dots + y_n^*/D_{1-n}} \quad \text{sendo} \quad y_n^* = \frac{y_n}{y_2 + y_3 + \dots + y_n} = \frac{y_n}{1 - y_1}$$

1. Origem Física e Equações de Taxa

Exercício Proposto 2: Determine a difusividade do CO_2 numa mistura com N_2 e O_2 (moléculas apolares) sabendo que: $y_{\text{O}_2} = 0,20$; $y_{\text{N}_2} = 0,70$; $y_{\text{CO}_2} = 0,10$ (base molar). A mistura está a **298 K** e **2 atm**.

Estime a difusividade por meio de duas correlações diferentes para posterior comparação.

Propriedades dos gases puros:

| | CO_2 | O_2 | N_2 |
|--------------------------|---------------|--------------|--------------|
| M (g/gmol) | 44,01 | 32 | 28,02 |
| P_C (atm) | 72,79 | 49,7 | 33,5 |
| T_C (K) | 304,13 | 154,4 | 126,2 |
| σ (Å) | 3,996 | 3,433 | 3,681 |
| ε/κ (K) | 190 | 113 | 91,5 |

1. Origem Física e Equações de Taxa

1.5 Difusividade Mássica ou Coeficiente de Difusão

B) Difusividade D_{AB} em líquidos: faixa normalmente encontrada, $10^{-9} \text{ m}^2/\text{s} < D_{AB} < 10^{-8} \text{ m}^2/\text{s}$

Para soluções líquidas binárias, é necessário confiar exclusivamente em medições experimentais. Normalmente D_{AB} aumenta com o aumento da temperatura e depende da concentração do soluto, devido às mudanças de viscosidade com a concentração (**Incropera e Dewitt, 2015**).

Wilke e Chang (1955) propuseram uma correlação para a estimativa de D_{AB} em uma solução líquida onde o soluto (não iônico) é considerado presente em diluição infinita

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

sendo: D_{AB} o coeficiente de difusão do soluto A no solvente líquido B (cm^2/s); μ_B a viscosidade do solvente B (cP); T a temperatura absoluta (K); M_B a massa molar do solvente (g/gmol); V_A o volume molecular do soluto A no seu ponto normal de ebulição (cm^3/gmol); e Φ_B o parâmetro de “associação” para o solvente B (adimensional).

V_A (cm^3/gmol) no ponto normal de ebulição

| | |
|-------------------------------|------|
| Hydrogen, H_2 | 14.3 |
| Oxygen, O_2 | 25.6 |
| Nitrogen, N_2 | 31.2 |
| Air | 29.9 |
| Carbon monoxide, CO | 30.7 |
| Carbon dioxide, CO_2 | 34.0 |
| Carbonyl sulfide, COS | 51.5 |
| Sulfur dioxide, SO_2 | 44.8 |

Fonte: Welty et al. (2017)

| Solvent | Φ_B |
|---|----------|
| Water | 2.26 |
| Methanol | 1.9 |
| Ethanol | 1.5 |
| Benzene, ether, heptane, and other unassociated solvents | 1.0 |

Fonte: Welty et al. (2017)

Observe que, para líquidos $D_{AB} \neq D_{BA}$, pois a viscosidade de um líquido pode variar muito de um líquido para outro.

1. Origem Física e Equações de Taxa

1.5 Difusividade Mássica ou Coeficiente de Difusão

Coeficientes de difusão binária de algumas soluções de líquidos diluídos a 1 atm

| T (K) | Substância A (soluto) | Substância B (solvente) | D_{AB} (m ² /s) |
|-------|-----------------------|-------------------------|------------------------------|
| 298 | Amônia | Água | $1,64 \times 10^{-9}$ |
| 298 | Benzeno | Água | $1,02 \times 10^{-9}$ |
| 298 | Ácido acético | Benzeno | $2,09 \times 10^{-9}$ |
| 298 | Etanol | Água | $0,84 \times 10^{-9}$ |
| 298 | Água | Etanol | $2,3 \times 10^{-9}$ |
| 298 | Ácido acético | Acetona | $3,31 \times 10^{-9}$ |
| 298 | Oxigênio | Água | $2,41 \times 10^{-9}$ |
| 280,6 | Etanol | Benzeno | $1,77 \times 10^{-9}$ |
| 298 | Etanol | Benzeno | $3,82 \times 10^{-9}$ |
| 298 | Metanol | Água | $0,84 \times 10^{-9}$ |
| 298 | Água | Glicerol | $0,0083 \times 10^{-9}$ |
| 298 | Hidrogênio | Água | $4,8 \times 10^{-9}$ |

Fonte: Cremasco (2015)

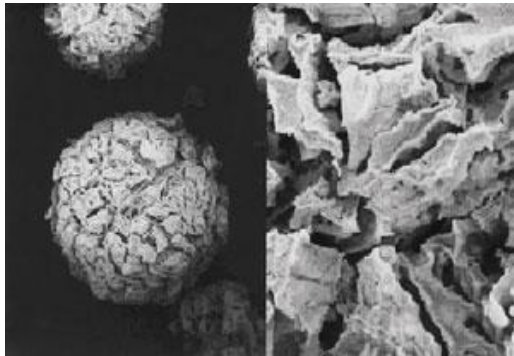
Existem outras correlações, por exemplo, para estimar o **coeficiente de difusão para solutos iônicos em fase líquida**. Para maiores detalhes ver **Welty et al. (2017)**.

1. Origem Física e Equações de Taxa

1.5 Difusividade Mássica ou Coeficiente de Difusão

C) Difusividade D_{AB} em Poros

Em muito casos a difusão molecular ocorre no interior dos poros de sólidos porosos.



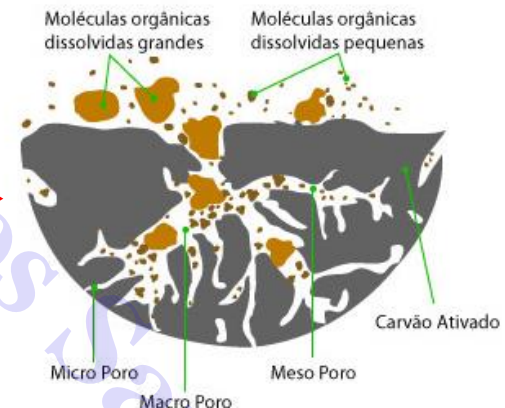
← **Catalisadores porosos:** partículas porosas, que contêm sítios ativos catalíticos nas paredes dos poros. Os catalisadores porosos têm alta área superficial interna para promover reações na superfície catalítica.

(Fonte da Figura: <http://revistapesquisa.fapesp.br/2008/11/01/menos-desperdicio/> - UNIFEI)

Adsorção: a separação de solutos de soluções diluídas pelo processo de adsorção é outro exemplo. Muitos materiais adsorventes são porosos, de modo a fornecer grande superfície interna para a adsorção do soluto.

(Fonte da Figura: <http://residuosagroindustriais.blogspot.com/2015/12/adsorcao-em-carvao-ativado-no.html>)

Estrutura do grão de carvão ativado



À medida que o diâmetro do poro se aproxima do tamanho da molécula que se difunde, essa molécula interage com a parede do poro

1. Origem Física e Equações de Taxa

1.5 Difusividade Mássica ou Coeficiente de Difusão

Existem, basicamente, dois tipos de difusão em poros: a **Difusão de Knudsen**, de gases em poros cilíndricos e a **Difusão Limitada**, de solutos em poros cilíndricos cheios de solvente

i) **Difusão de Knudsen**: se o diâmetro do poro for menor do que o livre percurso médio das moléculas de gás e se a densidade do gás for baixa, então as moléculas de gás irão colidir mais frequentemente com as paredes do poro do que entre elas. O fluxo de gás é reduzido por conta das colisões com a parede do poro.

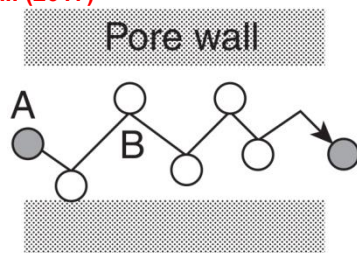


Martin Hans Christian Knudsen
 (1871-1949)
 (Físico e oceanógrafo dinamarquês)

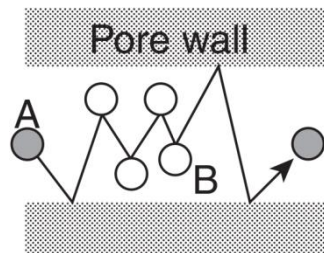
Possibilidades de difusão no interior do poro: influência molecular e da difusão de Knudsen na difusão efetiva em função do **Número de Knudsen (Kn)**

$$Kn = \frac{\lambda}{d_{\text{poro}}} = \frac{\text{comprimento do percurso livre médio da espécie que se difunde}}{\text{diâmetro do poro}}$$

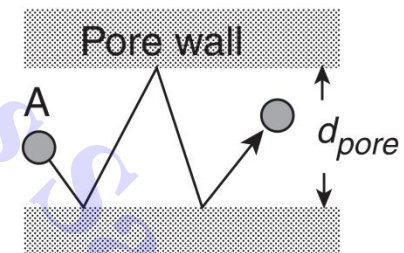
Fonte: Welty et al. (2017)



a) Somente difusão molecular
 $Kn < 0,1$



b) Difusão de Knudsen +
 difusão molecular
 $0,1 < Kn < 10$



a) Somente difusão de Knudsen
 $Kn > 10$

A difusão de Knudsen só se aplica a gases, visto que o percurso livre médio das moléculas de líquido é muito pequeno, tipicamente de tamanho próximo ao próprio diâmetro da molécula.

1. Origem Física e Equações de Taxa

1.5 Difusividade Mássica ou Coeficiente de Difusão

O livre percurso médio é cálculo com base na **Teoria Cinética dos Gases**, desenvolvida por Chapman e Cowling (1959):

$$\lambda = \frac{\kappa T}{\sqrt{2} \pi \sigma_A^2 P}$$

sendo: σ_A o diâmetro molecular de Lennard-Jones;
 κ : constante de Boltzmann ($1,38 \times 10^{-16}$ erg/K)

Para o cálculo do coeficiente de difusão de Knudsen (**Teoria Cinética dos Gases**), considera-se o diâmetro de poro (d_{poro}) ao invés do livre percurso médio (λ), uma vez que a espécie A tem mais chance de colidir com a parede do poro do que com outra molécula.

$$D_{KA} = \frac{d_{\text{poro}}}{3} \sqrt{\frac{8 \kappa N T}{\pi M_A}} \quad \text{ou} \quad D_{KA} = 4850 d_{\text{poro}} \sqrt{\frac{T}{M_A}}$$

Visto que: κ é constante de Boltzmann ($1,38 \times 10^{-16}$ erg/K) e N é o número de Avogadro ($6,022 \times 10^{23}$ moléculas/gmol).

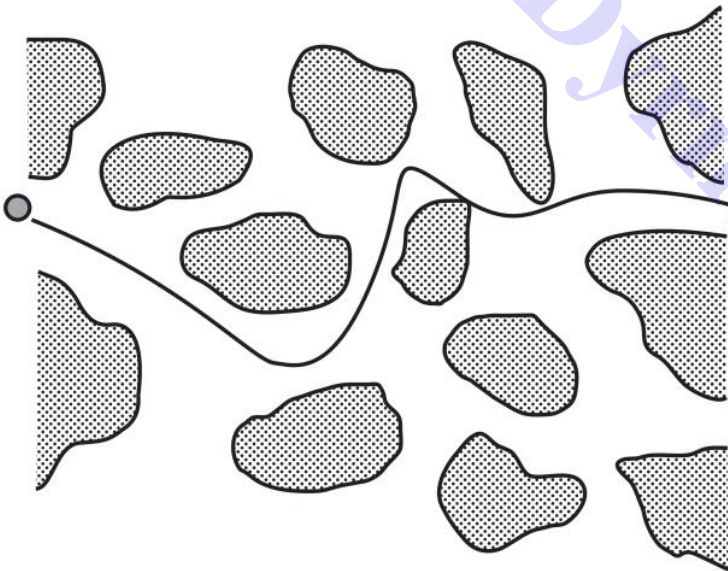
Sendo as unidades $[D_{KA}] = \text{cm}^2/\text{s}$; $[d_{\text{poro}}] = \text{cm}$; $[M_A] = \text{g/gmol}$; $[T] = \text{K}$

No caso em que ambas as difusões, Knudsen e molecular, são importantes, a **Difusividade Efetiva** (D_{Aef}), que leva em consideração ambas as contribuições, pode ser estimada como abaixo (mistura diluída de A em B):

$$\frac{1}{D_{Aef}} = \frac{1}{D_{AB}} + \frac{1}{D_{KA}} \quad \text{ou} \quad D_{Aef} = \frac{D_{AB} D_{KA}}{D_{AB} + D_{KA}}$$

1. Origem Física e Equações de Taxa

1.5 Difusividade Mássica ou Coeficiente de Difusão



As relações anteriores são baseadas na difusão em poros cilíndricos retos alinhados. Entretanto, na maioria dos materiais porosos, há poros de vários diâmetros, que se apresentam torcidos e interconectados entre si.

Para tais materiais, se um diâmetro médio de poro for assumido, uma correção para o coeficiente de difusão efetivo é dada por (D_{Aef}^*):

$$D_{Aef}^* = \varepsilon^2 D_{Aef}$$

Sendo ε a porosidade (adimensional) ou fração de vazios (determinada experimentalmente), dada por:

$$\varepsilon = \frac{\text{volume ocupado pelos poros no interior do sólido poroso}}{\text{volume total do sólido poroso (sólido + poros)}}$$

Nos casos em que os diâmetros dos poros sejam grandes ou a pressão seja elevada (difusão de Knudsen desprezível), a equação para a correção do coeficiente efetivo se torna:

$$D_{Aef}^* = \varepsilon^2 D_{AB}$$

Fonte: Welty et al. (2017)

1. Origem Física e Equações de Taxa

1.5 Difusividade Mássica ou Coeficiente de Difusão

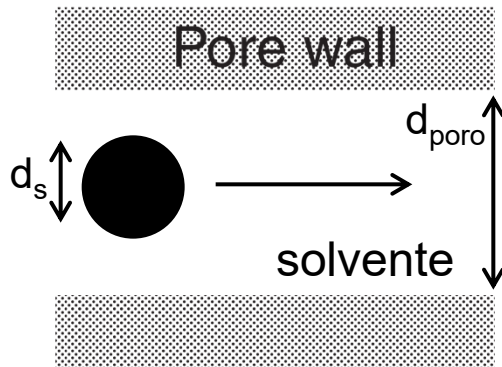
ii) **Difusão Limitada**: considere a difusão de uma molécula de soluto (**A**) por um estreito poro capilar cheio de solvente líquido (**B**). Quando o diâmetro molecular se aproxima do diâmetro do poro, o transporte difusivo do soluto é limitado pela presença do poro e de sua parede.

Modelos gerais para descrever a “Difusão Limitada” assume a forma

$$\frac{D_{Aef}}{D_{AB\infty}} = F_1(\varphi) F_2(\varphi)$$

sendo: $D_{AB\infty}$ o coeficiente de difusão do soluto A no solvente B em diluição infinita (cm^2/s); F_1 e F_2 são fatores de correção (adimensionais); e φ o diâmetro de poro reduzido (adimensional)

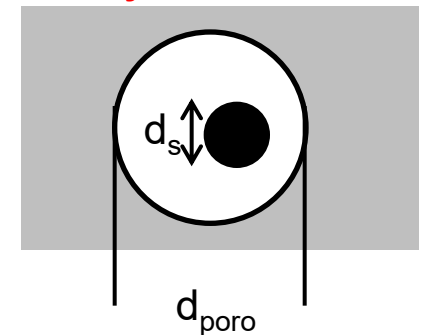
Fonte: Welty et al. (2017)



Diâmetro de poro reduzido

$$\varphi = \frac{d_s}{d_{poro}} = \frac{\text{diâmetro molecular do soluto}}{\text{diâmetro do poro}}$$

Seção transversal



Se:

$\varphi > 1$, soluto muito grande para entrar no poro (utilizado para separar biomoléculas grandes tais como proteínas de misturas aquosas diluídas contendo solutos menores);

φ próximo de 1, F_1 e F_2 se aproximam de zero (assintoticamente);

$\varphi = 1$, o coeficiente de difusão efetivo é zero.

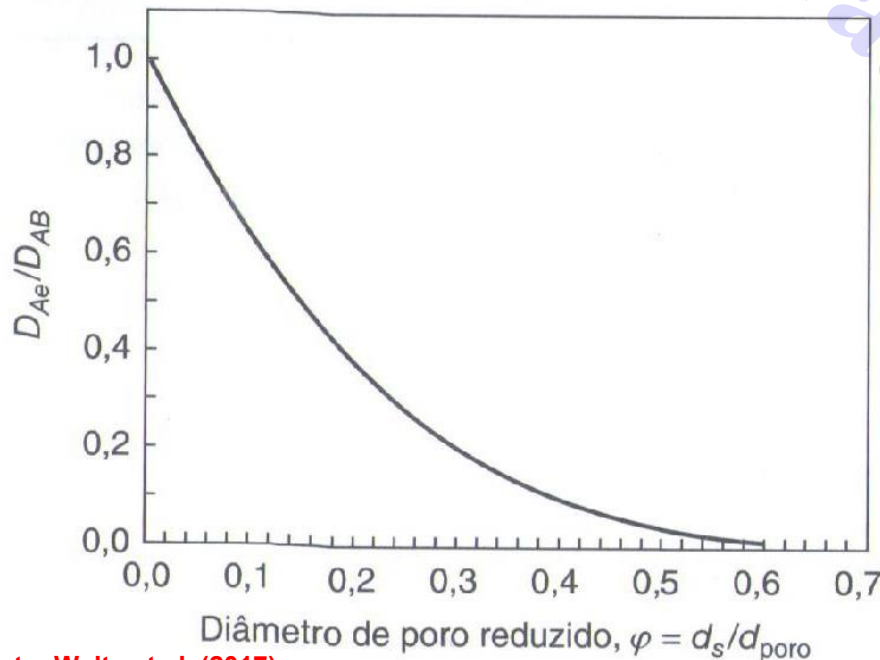
1. Origem Física e Equações de Taxa

1.5 Difusividade Mássica ou Coeficiente de Difusão

- ❖ **Fator F_1 :** conhecido como coeficiente de partição estérico, é baseado em argumentos geométricos simples para a exclusão estérica ou de tamanho.

$$F_1(\varphi) = \frac{\text{área disponível para o fluxo do soluto}}{\text{área total disponível para o fluxo}} = \frac{\pi(d_{\text{poro}} - d_s)^2}{\pi d_{\text{poro}}^2} = (1 - \varphi)^2 \quad \text{sendo } 0 \leq F_1(\varphi) \leq 1,0$$

- ❖ **Fator F_2 :** conhecido como fator de impedimento hidrodinâmico, é baseado em complexos cálculos hidrodinâmicos que envolvem o movimento browniano* do soluto no interior de um poro cheio de solvente.



A equação mais comum, desenvolvida por **Renkin (1957)**, é bastante razoável para o intervalo $0 < \varphi < 0,6$

$$F_2(\varphi) = 1 - 2,104\varphi + 2,09\varphi^3 - 0,95\varphi^5$$

* processo de difusão de partículas menores do que **0,1 μm** (partículas de neblina, fuligem, pólen na água, etc.) que agem como moléculas grandes. Já o movimento das partículas maiores (superiores a **0,1 μm**) é governado pelas leis de Newton (não há difusão).

1. Origem Física e Equações de Taxa

Exercício Proposto 3: Uma mistura diluída de gás carbônico (CO_2 : $M_A = 44\text{g/gmol}$) em gás etileno (C_2H_4 : $M_B = 28\text{g/gmol}$), ambos apolares, está difundindo para o interior de um material poroso (“tortuoso”) com porosidade de **0,45**. A pressão total do sistema é de **2,0 atm** e a temperatura é de **350K**. Estime o coeficiente de difusão efetivo do CO_2 no interior do material poroso que tem diâmetro médio de poro de **0,20 μm** .

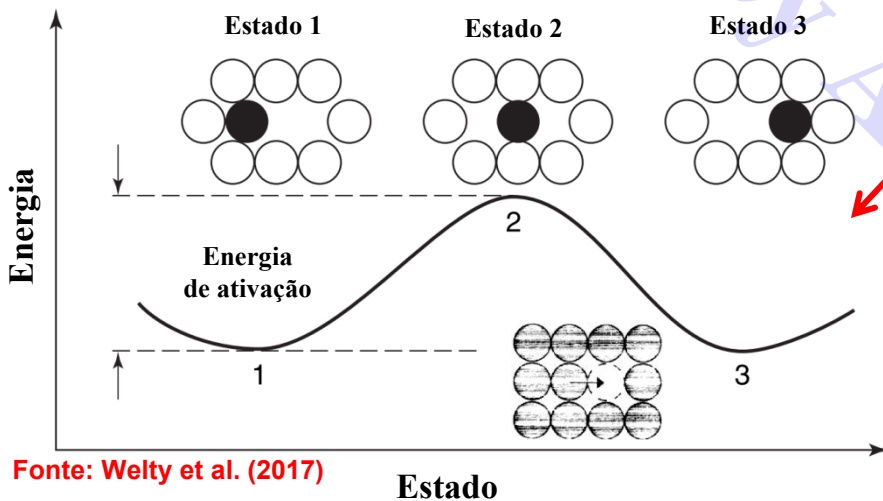
1. Origem Física e Equações de Taxa

1.5 Difusividade Mássica ou Coeficiente de Difusão

D) Difusividade D_{AB} em sólidos: faixa normalmente encontrada, $10^{-33} \text{ m}^2/\text{s} < D_{AB} < 10^{-9} \text{ m}^2/\text{s}$

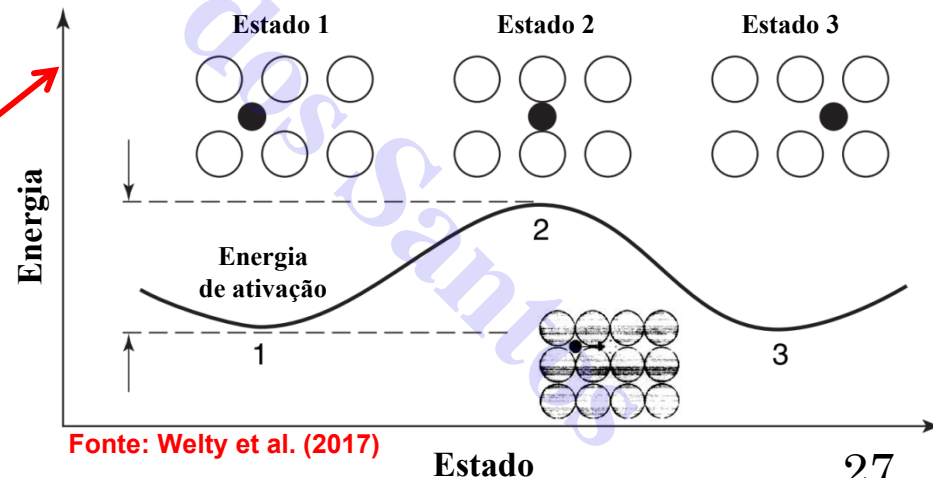
O mecanismo da difusão de um componente no interior de sólidos é extremamente complicado e teorias generalizadas não estão disponíveis (Incropera e Dewitt, 2015).

Os dois principais mecanismos de difusão em sólidos são apresentados abaixo:



Difusão intersticial: o átomo se move de uma posição intersticial para outra posição vizinha intersticial, sem que exista deslocamento de átomos da matriz cristalina. Neste mecanismo, é necessário que o tamanho dos átomos em difusão sejam relativamente pequenos quando comparados com os átomos da matriz. Ex.: difusão do carbono no ferro.

Difusão de vacância ou de substituição: o átomo transportado “salta” de uma posição na rede do sólido para um sítio não ocupado na rede vizinha. Os vazios ou vacâncias são **defeitos de equilíbrio** e estão sempre presentes em ligas e metais. Quanto maior a temperatura, mais vacâncias são observadas e maior será a difusão. As diferenças de tamanho atômico e energias de ligação afetam a difusão. Ex.: dopagem em silício.



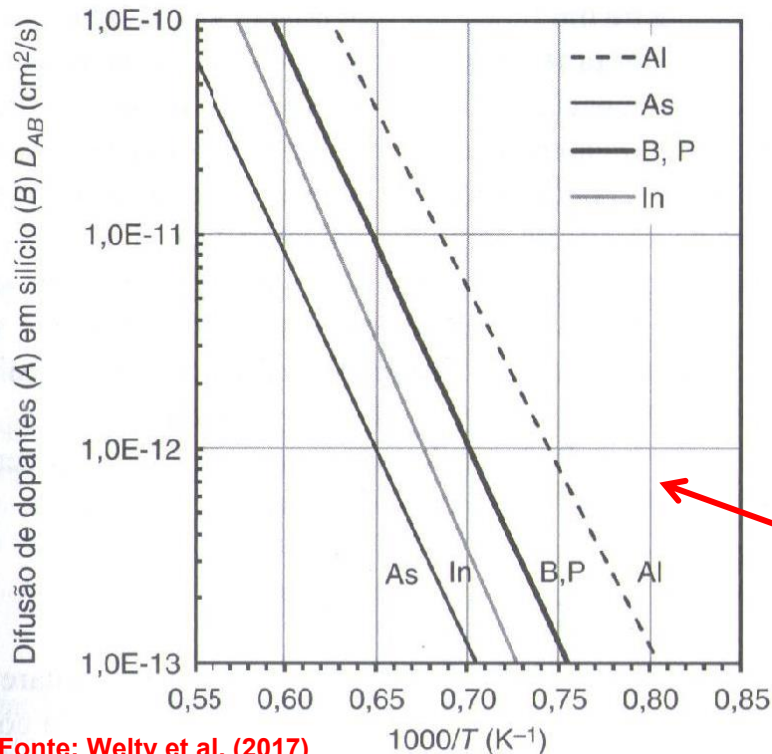
1. Origem Física e Equações de Taxa

1.5 Difusividade Mássica ou Coeficiente de Difusão

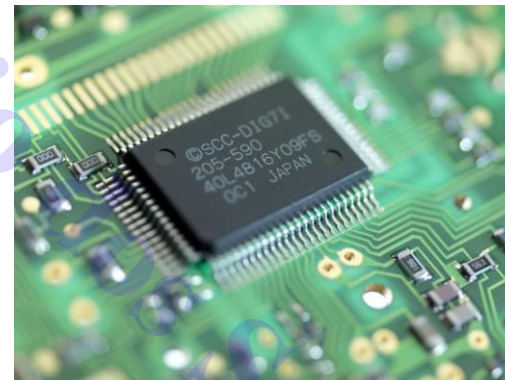
Para sistemas diluídos, foi observado que D_{AB} de solutos em sólidos aumenta com o acréscimo da temperatura, de acordo com a formulação de Arrhenius, a seguir:

$$D_{AB} = D_0 e^{-Q/RT} \quad \text{ou} \quad \ln(D_{AB}) = -\left(\frac{Q}{R}\right)\left(\frac{1}{T}\right) + \ln(D_0)$$

sendo: D_{AB} o coeficiente de difusão da espécie A no sólido B (cm^2/s); D_0 a constante do sistema soluto/solvente, Q a energia de ativação (J/gmol), R a constante termodinâmica ($8,314 \text{ J/(gmol.K)}$) e T a temperatura absoluta (K).



Exemplo: dopantes em silício sólido para a manufatura de semicondutores



Circuito eletrônico

Fonte: Science Photo Library - TEK IMAGE. / Getty Images

Dependência de D_{AB} com a temperatura (Ghandhi, 1983)
(As: arsênio; In: índio; B: boro; P: fósforo; Al: alumínio)

Os dados da Figura ao lado podem ser usados para estimar Q e D_0 para um dado dopante em silício empregando a equação linearizada acima

1. Origem Física e Equações de Taxa

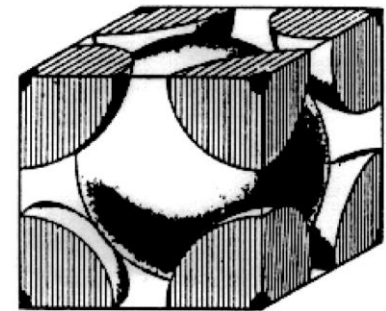
1.5 Difusividade Mássica ou Coeficiente de Difusão

Parâmetros de difusão de dopantes de substituição em silício (Ghandhi, 1983)

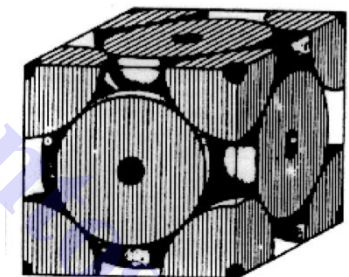
| Dopante | D_0 (cm ² /s) | Q (kJ/gmol) |
|---------|----------------------------|-------------|
| Al | 2,61 | 319,1 |
| As | 0,658 | 348,1 |
| B, P | 11,1 | 356,2 |
| Ga | 0,494 | 312,6 |
| In | 15,7 | 373,5 |

Parâmetros de difusão para solutos intersticiais em Ferro

| Estrutura | Soluto | D_0 (mm ² /s) | Q (kJ/gmol) |
|-----------|--------|----------------------------|-------------|
| bcc | C | 2,0 | 84,1 |
| bcc | N | 0,3 | 76,1 |
| bcc | H | 0,1 | 13,4 |
| fcc | C | 2,5 | 144,2 |



Ferro: célula cúbica de corpo centrado (bcc)



Ferro: célula cúbica de face centrada (fcc)

1. Origem Física e Equações de Taxa

1.5 Difusividade Mássica ou Coeficiente de Difusão

Coeficientes de difusão binária de algumas soluções sólidas a 1 atm

| T (K) | Substância A (soluto) | Substância B (solvente) | D_{AB} (m ² /s) |
|-------|-----------------------|-------------------------|------------------------------|
| 773 | Carbono | Ferro (fcc) | $5,0 \times 10^{-15}$ |
| 1273 | Carbono | Ferro (fcc) | $3,0 \times 10^{-11}$ |
| 298 | Dióxido de Carbono | Borracha natural | $1,1 \times 10^{-10}$ |
| 298 | Nitrogênio | Borracha natural | $1,5 \times 10^{-10}$ |
| 298 | Oxigênio | Borracha natural | $2,1 \times 10^{-10}$ |
| 773 | Zinco | Cobre | $4,0 \times 10^{-18}$ |
| 1273 | Zinco | Cobre | $5,0 \times 10^{-13}$ |
| 773 | Hélio | Pyrex [®] | $2,0 \times 10^{-12}$ |
| 293 | Hélio | Pyrex [®] | $4,5 \times 10^{-15}$ |
| 773 | Cobre | Alumínio | $4,0 \times 10^{-14}$ |
| 1273 | Cobre | Alumínio | $1,0 \times 10^{-10}$ |

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.

CREMASCO, M.A. Fundamentos de Transferência de massa, 3ed., Blucher, São Paulo, 2015.