ENGENHARIA QUÍMICA
Universidade Federal de Goiás

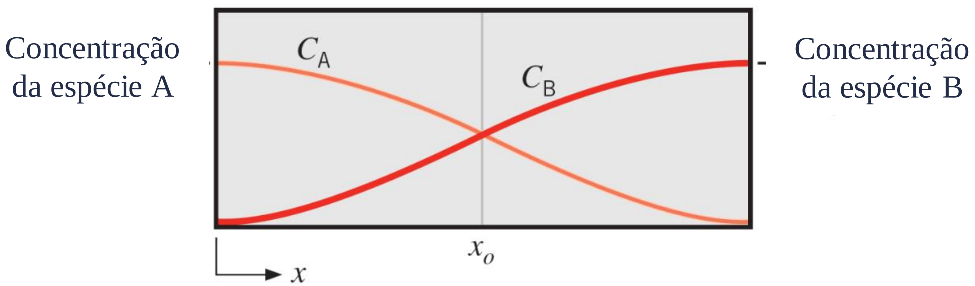
Introdução à Transferência de Massa por Difusão

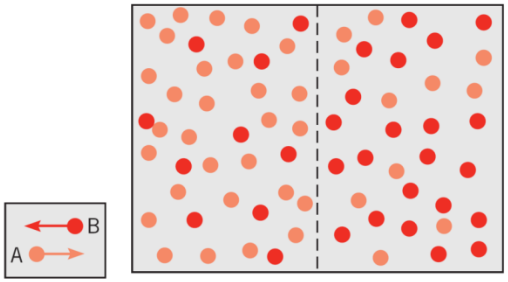
Professor Dyrney Araújo dos Santos
Universidade Federal de Goiás
site: www.dyrney.com

6. Origem Física e Equações de Taxa

6.1 Origem Física

Conceito: **Transferência de massa é massa em trânsito como o resultado de uma diferença de concentrações de uma espécie em uma mistura**



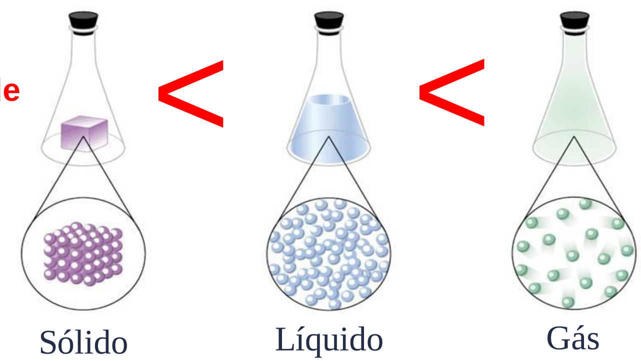


Removendo-se uma divisória entre recipientes contendo duas espécies diferentes (A e B) ocorrerá um fluxo difusivo das espécies *contrário ao gradiente de suas concentrações*

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*.

Observação: **A difusão mássica pode ocorrer em líquidos, sólidos e gases.**

Facilidade de Difusão



A transferência de massa é fortemente influenciada pelo espaçamento molecular.

6. Origem Física e Equações de Taxa

6.2 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): massa do componente *i* (m_i) presente num volume *V*, por unidade de volume

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

Concentração molar (C_i): quantidade de moles de *i* (n_i) presentes num volume *V*, por unidade de volume

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

A concentração mássica (kg/m^3) e a concentração molar (kmol/m^3) estão relacionadas através da massa molar da espécie, M_i (kg/kmol), de modo que

$$\frac{\rho_i}{C_i} = \frac{m_i}{n_i} = \frac{m_i}{\frac{m_i}{M_i}} \longrightarrow \rho_i = M_i C_i$$

6. Origem Física e Equações de Taxa

6.2 Composição de Misturas

Como ρ_i representa a massa da espécie i por unidade de volume da mistura, a densidade da mistura é dado por

$$\rho = \sum_i \rho_i$$

Analogamente, o número total de mols por unidade de volume da mistura é

$$C = \sum_i C_i$$

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

$$w_i = \frac{\rho_i}{\rho} \longrightarrow \rho_i = w_i \rho \quad \textbf{logo} \quad \sum_i w_i = 1$$

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

$$x_i = \frac{C_i}{C} \longrightarrow C_i = x_i C \quad \textbf{logo} \quad \sum_i x_i = 1$$

6. Origem Física e Equações de Taxa

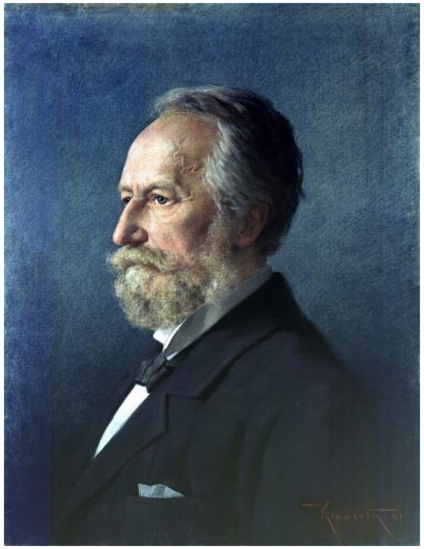
6.3 Lei de Fick para a Difusão Mássica

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

$$\vec{j}_A = -\rho D_{AB} \nabla w_A$$ em termos mássicos

ou

$$\vec{J}_A^* = -C D_{AB} \nabla x_A$$ em termos molares



Adolf Eugen Fick (1766-1844)

Sendo:

$\vec{j}_A$: fluxo mássico difusivo da espécie A [kg/(m^2.s) no S.I.]

$\vec{J}_A^*$: fluxo molar difusivo da espécie A [kmol/(m^2.s) no S.I.]

D_{AB} : coeficiente de difusividade [m^2/s no S.I.]

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.***

6. Origem Física e Equações de Taxa

6.3 Lei de Fick para a Difusão Mássica

- **Difusividade D_{AB} em gases**: 10^{-5} m²/s < D_{AB} < 10^{-4} m²/s

  Admitindo comportamento de gás ideal, a teoria cinética pode ser usada para mostrar que (ver maiores detalhes em Bird et. al):

$$D_{AB} \propto \frac{T^{3/2}}{P}$$

D_{AB} em gases aumenta com a temperatura e diminui com a pressão

- **Difusividade D_{AB} em líquidos**: 10^{-9} m²/s < D_{AB} < 10^{-8} cm²/s

  Para soluções líquidas binárias, é necessário confiar exclusivamente em medições experimentais. Normalmente D_{AB} aumenta com o aumento da temperatura (Incropera e Dewitt).

- **Difusividade D_{AB} em sólidos**: 10^{-33} cm²/s < D_{AB} < 10^{-9} cm²/s

  O mecanismo da difusão de gases, líquidos e sólidos em sólidos é extremamente complicado e teorias generalizadas não estão disponíveis (Incropera e Dewitt).

6. Origem Física e Equações de Taxa

6.3 Lei de Fick para a Difusão Mássica

Dados de difusão binária e misturas selecionadas a uma atmosfera (Incropera e Dewitt)

Substância A	Substância B	T (K)	D_{AB} (m^2/s)
Gases			
NH_3	Ar	298	$0{,}28 \times 10^{-4}$
H_2O	Ar	298	$0{,}26 \times 10^{-4}$
CO_2	Ar	298	$0{,}16 \times 10^{-4}$
Naftaleno	Ar	300	$0{,}62 \times 10^{-5}$
Soluções Diluídas			
Cafeína	H_2O	298	$0{,}63 \times 10^{-9}$
Etanol	H_2O	298	$0{,}12 \times 10^{-8}$
Glicose	H_2O	298	$0{,}69 \times 10^{-9}$
Sólidos			
O_2	Borracha	298	$0{,}21 \times 10^{-9}$
H_2	Fe	293	$0{,}26 \times 10^{-12}$
Al	Cu	293	$0{,}13 \times 10^{-33}$

6. Origem Física e Equações de Taxa

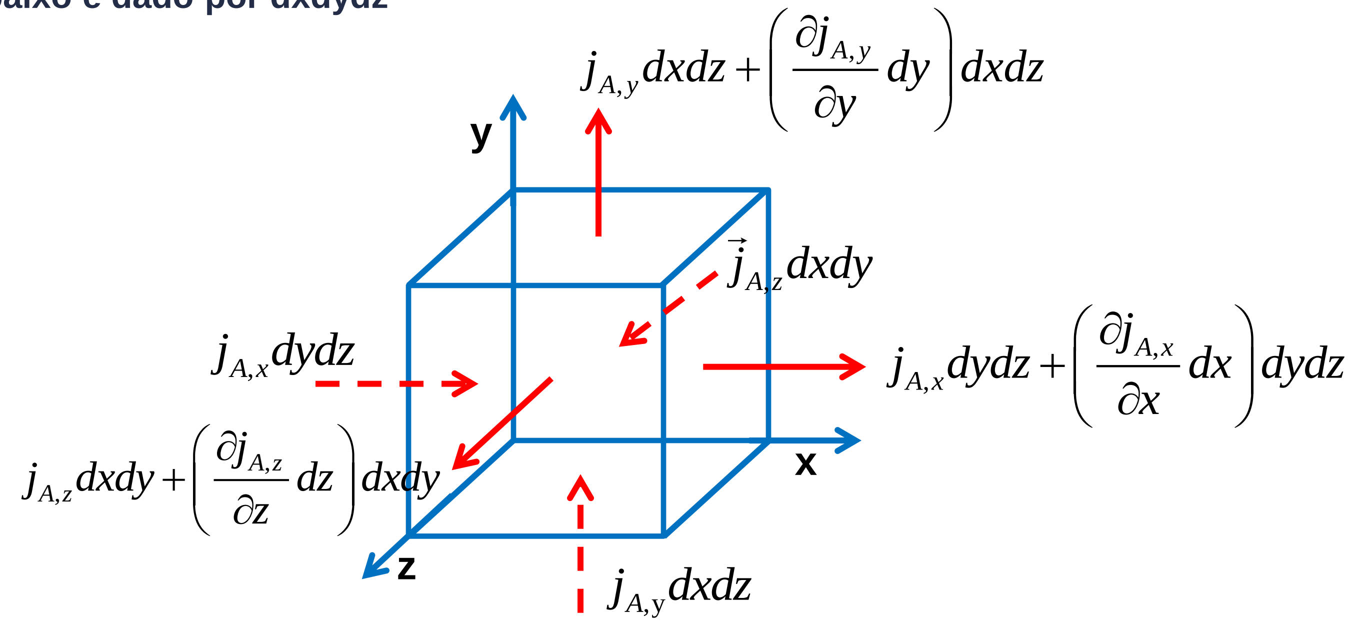
6.4 Equação da Conservação da Massa para Componentes em Mistura

Comentário: **Qualquer espécie A pode entrar e sair de um volume de controle infinitesimal através da difusão (caso exista gradiente de concentração de A) através da superfície de controle.**

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

$$\boxed{\dot{M}_{A,\text{entra}} + \dot{M}_{A,\text{gerada}} - \dot{M}_{A,\text{sai}} = \dot{M}_{A,\text{acumulada}}}$$

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 é dado por dxdydz**



6. Origem Física e Equações de Taxa

6.6 Equação da Conservação da Massa para Componentes em Mistura

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

$$\boxed{\dot{M}_{A,gerada} = \dot{n}_A dxdydz}$$

Sendo $\dot{n}_A$ a taxa de aumento ou diminuição da massa de A por unidade de volume da mistura [kg/(m³.s) no S.I.]

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

$$\boxed{\dot{M}_{A,acumulada} = \frac{\partial \rho_A}{\partial t} dxdydz}$$

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

$$\frac{\partial \rho_A}{\partial t} dxdydz = \cancel{j_{A,x} dydz} + \cancel{j_{A,y} dxdz} + \cancel{j_{A,z} dxdy} - \left(\cancel{j_{A,x} dydz} + \frac{\partial j_{A,x}}{\partial x} dxdydz \right)$$

$$- \left(\cancel{j_{A,y} dxdz} + \frac{\partial j_{A,y}}{\partial y} dydxdz \right) - \left(\cancel{j_{A,z} dxdy} + \frac{\partial j_{A,z}}{\partial z} dzdxdy \right) + \dot{n}_A dxdydz$$

6. Origem Física e Equações de Taxa

6.6 Equação da Conservação da Massa para Componentes em Mistura

Após simplificações e dividindo tudo pelo volume infinitesimal dxdydz, tem-se:

$$\boxed{\frac{\partial \rho_A}{\partial t}+\frac{\partial j_{A,x}}{\partial x}+\frac{\partial j_{A,y}}{\partial y}+\frac{\partial j_{A,z}}{\partial z}=\dot{n}_A}$$

ou

$$\boxed{\frac{\partial \rho_A}{\partial t}+\nabla.\vec{j}_A=\dot{n}_A}$$

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

- **De forma similar, a equação em termos da concentração molar pode ser obtida dividindo-se a equação anterior por M_A (massa molar de A)**

$$\boxed{\frac{\partial C_A}{\partial t}+\nabla.\vec{J}_A^{*}=\dot{N}_A}$$

Sendo agora $\dot{N}_A$ a taxa de aumento ou diminuição de mols de A por unidade de volume da mistura [mol/(m³.s) no S.I.]

a) <u>Sistema envolvendo difusão com ρ (ou C) e D_{AB} constantes, Transiente e Sistema Reacional</u>

$$\frac{\partial \rho_A}{\partial t}+\nabla.\vec{j}_A=\dot{n}_A \longrightarrow \boxed{\frac{\partial \rho_A}{\partial t}-D_{AB}\nabla^2\rho_A=\dot{n}_A}$$

ou, em termos de moles:

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

6. Origem Física e Equações de Taxa

6.7 Casos Especiais

b) Sistema envolvendo difusão com ρ e D_{AB} constantes, Transiente e Sistema Não Reacional

tem-se:

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

ou, em termos de moles:

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

c) Sistema envolvendo difusão com ρ e D_{AB} constantes, Estado estacionário e Sistema Não Reacional

tem-se:

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

ou, em termos de moles:

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

6. Origem Física e Equações de Taxa

6.8 Equação Geral da Conservação da Massa para Componentes em Mistura em Diferentes Sistemas de Coordenadas

Sistema de Coordenadas Cartesianas:

$$\begin{cases} \dfrac{\partial \rho_A}{\partial t} + \dfrac{\partial j_{A,x}}{\partial x} + \dfrac{\partial j_{A,y}}{\partial y} + \dfrac{\partial j_{A,z}}{\partial z} = \dot{n}_A \\ \dfrac{\partial C_A}{\partial t} + \dfrac{\partial J^*_{A,x}}{\partial x} + \dfrac{\partial J^*_{A,y}}{\partial y} + \dfrac{\partial J^*_{A,z}}{\partial z} = \dot{N}_A \end{cases}$$

Sistema de Coordenadas Cilíndricas:

$$\begin{cases} \dfrac{\partial \rho_A}{\partial t} + \dfrac{1}{r}\dfrac{\partial}{\partial r}\left(r j_{A,r}\right) + \dfrac{1}{r}\dfrac{\partial j_{A,\theta}}{\partial \theta} + \dfrac{\partial j_{A,z}}{\partial z} = \dot{n}_A \\ \dfrac{\partial C_A}{\partial t} + \dfrac{1}{r}\dfrac{\partial}{\partial r}\left(r J^*_{A,r}\right) + \dfrac{1}{r}\dfrac{\partial J^*_{A,\theta}}{\partial \theta} + \dfrac{\partial J^*_{A,z}}{\partial z} = \dot{N}_A \end{cases}$$

Sistema de Coordenadas Esféricas:

$$\begin{cases} \dfrac{\partial \rho_A}{\partial t} + \dfrac{1}{r^2}\dfrac{\partial}{\partial r}\left(r^2 j_{A,r}\right) + \dfrac{1}{r sen(\theta)}\dfrac{\partial}{\partial \theta}\left(sen(\theta)\, j_{A,\theta}\right) + \dfrac{1}{r sen(\theta)}\dfrac{\partial j_{A,\phi}}{\partial \phi} = \dot{n}_A \\ \dfrac{\partial C_A}{\partial t} + \dfrac{1}{r^2}\dfrac{\partial}{\partial r}\left(r^2 J^*_{A,r}\right) + \dfrac{1}{r sen(\theta)}\dfrac{\partial}{\partial \theta}\left(sen(\theta)\, J^*_{A,\theta}\right) + \dfrac{1}{r sen(\theta)}\dfrac{\partial J^*_{A,\phi}}{\partial \phi} = \dot{N}_A \end{cases}$$