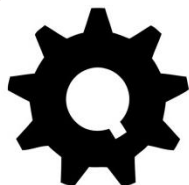




Instituto de Química
IQ - UFG



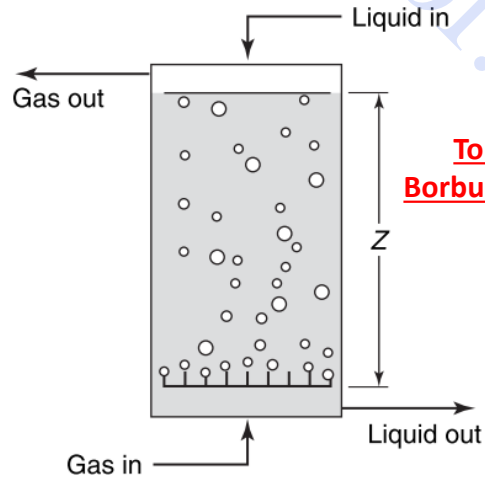
ENGENHARIA QUÍMICA
Universidade Federal de Goiás

Introdução à Transferência de Massa por Difusão

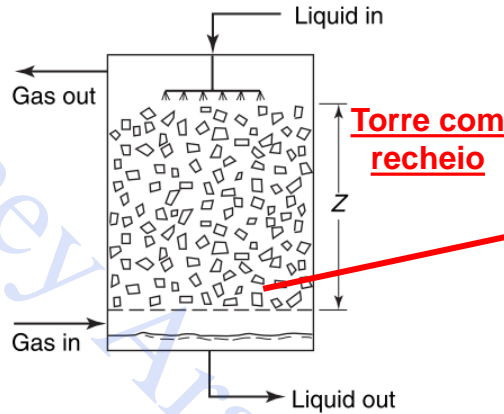
Professor Dyrney Araújo dos Santos
Universidade Federal de Goiás
Curso: Graduação em Engenharia Química
Disciplina: Fenômenos de Transporte 3
site: www.dyrney.com

1. Origem Física e Equações de Taxa

1.1 Alguns Equipamentos e operações que envolvem transferência de Massa

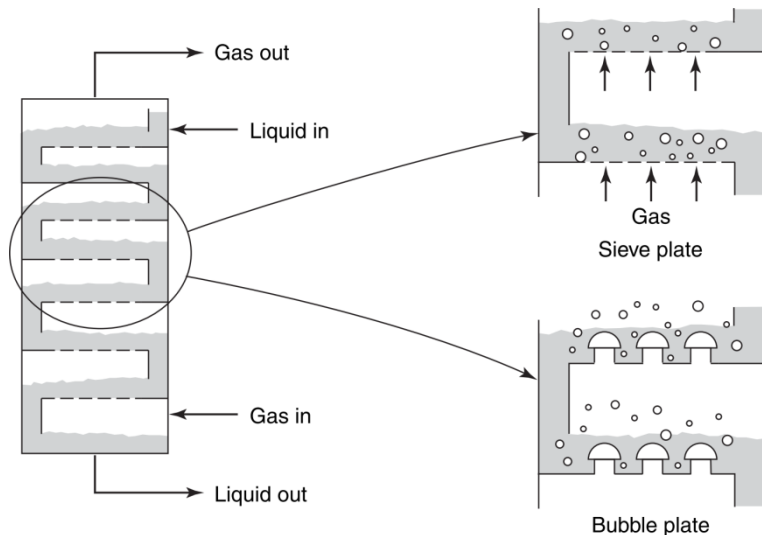


Torre de Borbulhamento

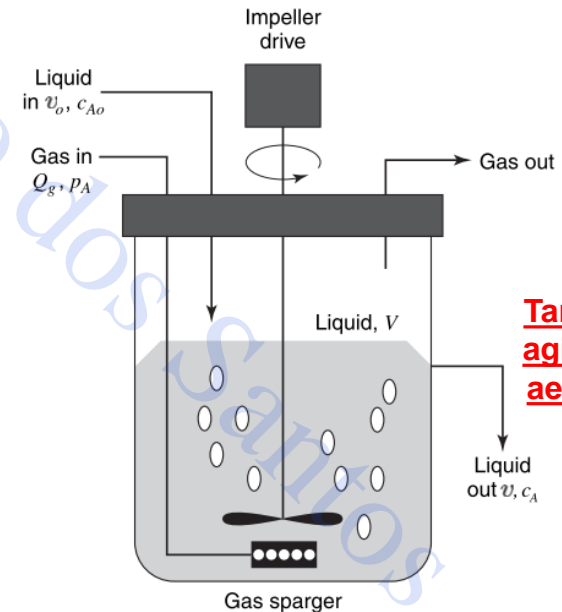


Torre com recheio

Tipos de Recheios



Coluna de Destilação



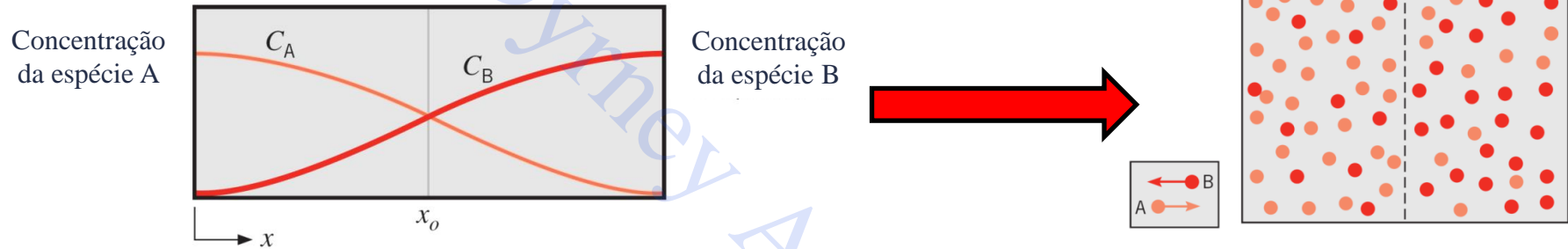
Tanque agitado aerado

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**)

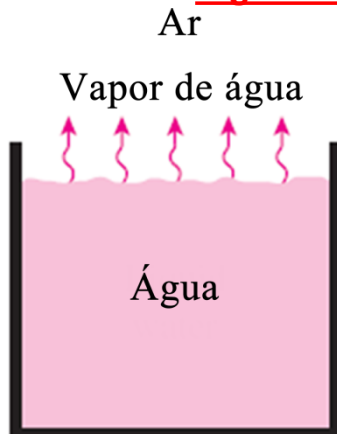
Fonte das Figuras: Çengel e Ghajar (2012)



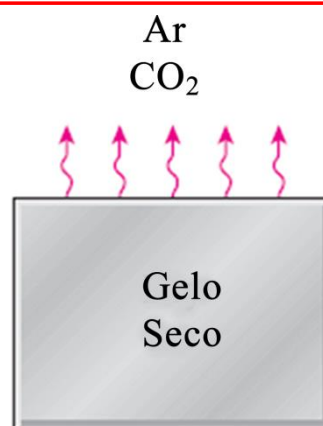
Removendo-se uma divisória entre recipientes contendo duas espécies diferentes (A e B) ocorrerá um fluxo difusivo das espécies **contrário ao gradiente de suas concentrações**

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.

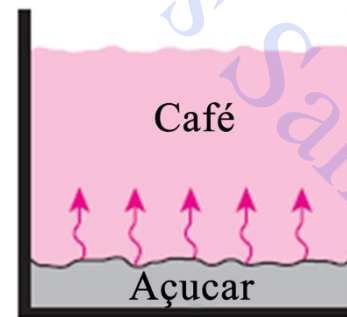
Alguns exemplos de Transferência de Massa que envolvem líquidos e/ou sólidos



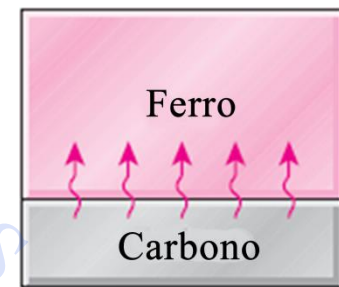
(a) Líquido para gás



(b) Sólido para gás



(c) Sólido para líquido



(d) Sólido para sólido

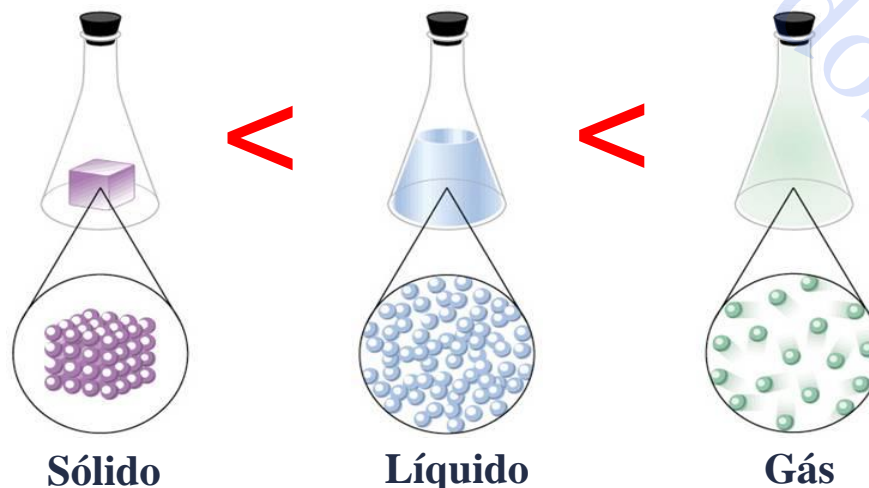
Fonte das Figuras: Welty et al. (2017)

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 á 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

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

OBS.: normalmente y é utilizado para misturas gasosas e x para misturas líquidas.

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

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

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

OBS.: 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% H₂**, **40% CO₂** e **10% CH₄** (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.

Obs: Considere a mistura como uma mistura de gases ideais e a constante dos gases como sendo **0,08206 m³.atm/(kmol.K)**

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

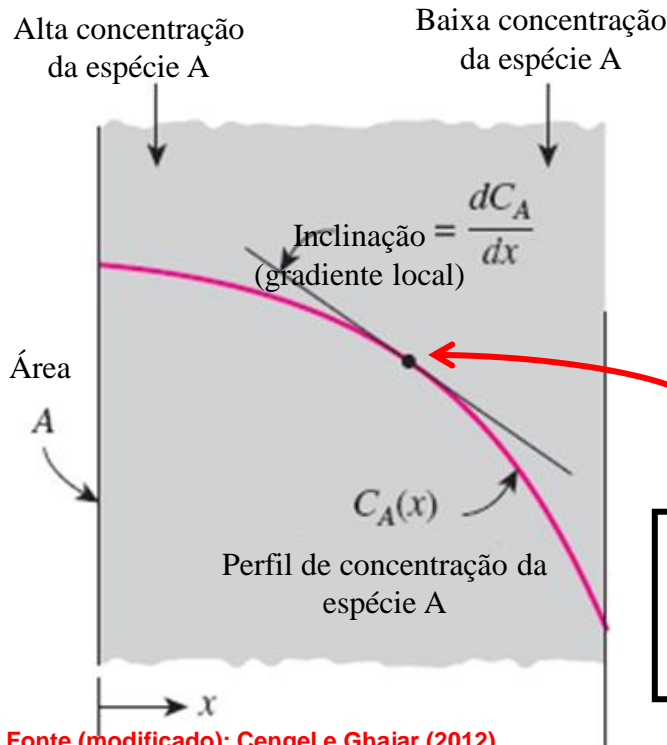
1.4 Lei de Fick para a Difusão Mássica

OBS.: 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:

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



OBS.: 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**):

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

OBS.: 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 de gases são muito maiores do que os coeficiente de difusão dos líquidos e estes maiores do que os coeficientes de difusão dos 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):

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

| | | |
|----------------------------|---|----------------------|
| $a = 2,745 \times 10^{-4}$ | } | 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):

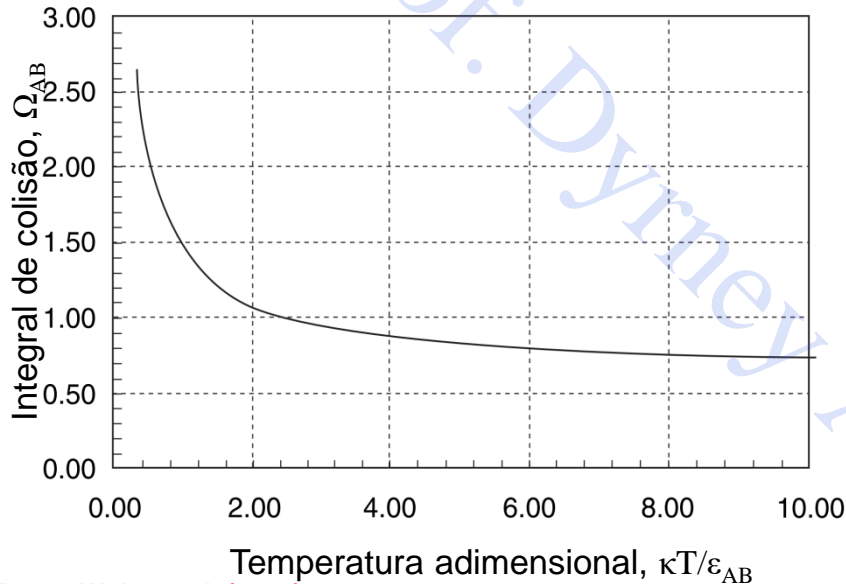
$$D_{AB} = 0,001858T^{3/2} \frac{(1/M_A + 1/M_B)^{1/2}}{P\sigma_{AB}^2\Omega_{AB}} \quad \text{sendo: } \begin{cases} \Omega_{AB} : \text{integral de colisão (adimensional).} \\ \sigma_{AB} : \text{diâmetro de colisão (\AA)} \end{cases}$$

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))

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.

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

Fonte: Welty et al. (2017)

OBS.: 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:

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

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

OBS.: 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:

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

OBS.: 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} - $m^2/s \times 10^5$)

| 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 $[DAB] = \text{m}^2/\text{s}$; $[P] = \text{atm}$ e $[T] = \text{K}$

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**.

OBS.: 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 |

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

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)

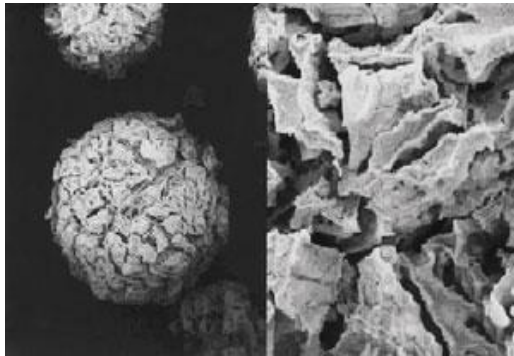
OBS.: Existem outras correlações, por exemplo, para estimar o **coeficiente de difusão** para **solutos iônicos em fase líquida**. Para maiores detalhes ver **Welty et al. (2017)**.

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.



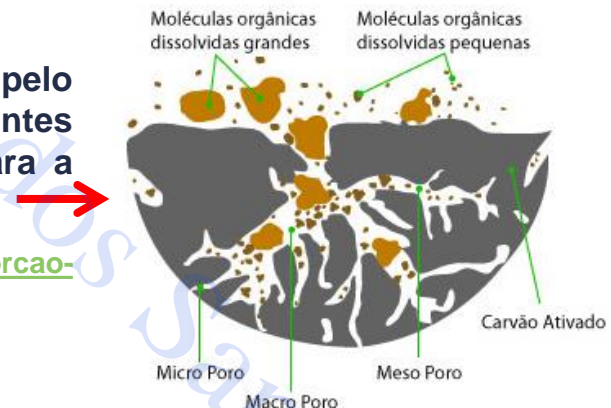
← **Catalisadores porosos:** partículas porosas, que contêm sítios ativos catalíticos nas paredes dos poros. Os catalisadores porosos têm alta área superficial interna para promover reações na superfície catalítica.

(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



OBS.: 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

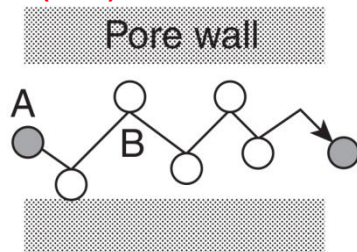
Existem, basicamente, dois tipos de difusão em poros: a **Difusão de Knudsen**, de gases em poros cilíndricos e a **Difusão Limitada**, de solutos em poros cilíndricos cheios de solvente

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.**

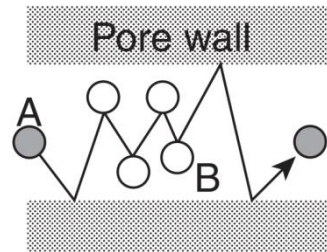
Possibilidades de difusão no interior do poro: influência molecular e da difusão de Knudsen na difusão efetiva em função do **Número de Knudsen (Kn)**

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

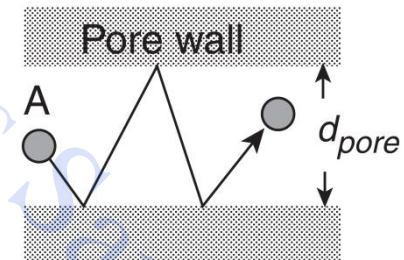
Fonte: Welty et al. (2017)



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



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



a) Somente difusão de Knudsen
 $Kn > 10$

OBS.: 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.

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

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).

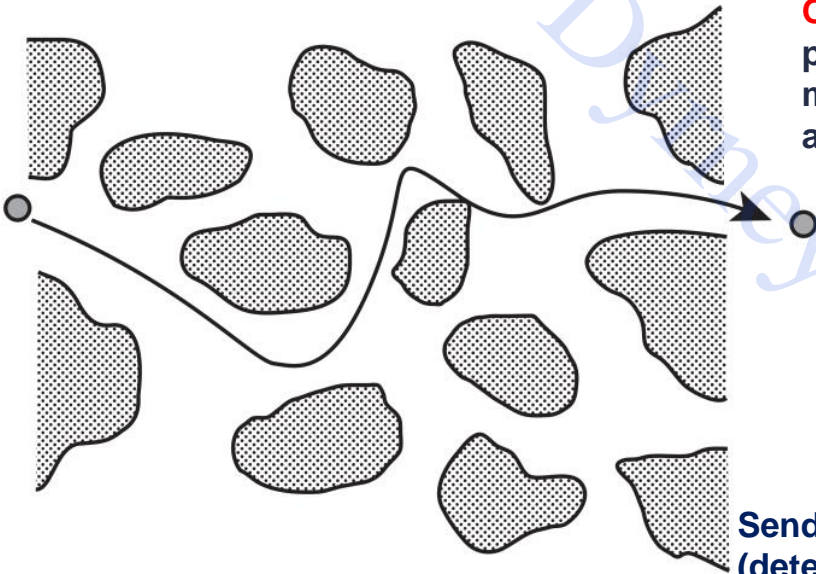
Sendo as unidades $[D_{KA}] = \text{cm}^2/\text{s}$; $[d_{\text{poro}}] = \text{cm}$; $[M_A] = \text{g/gmol}$; $[T] = \text{K}$

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



OBS. 3: 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.

OBS. 4: 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

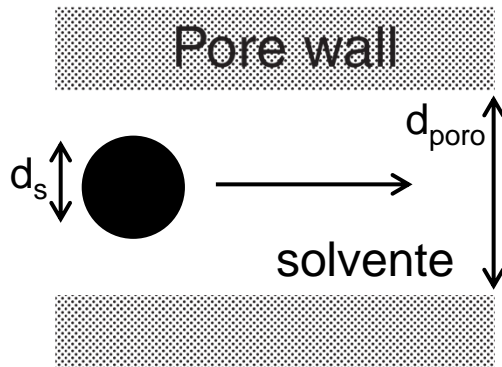
ii) **Difusão Limitada**: considere a difusão de uma molécula de soluto (A) por um estreito poro capilar cheio de solvente líquido (B). Quando o diâmetro molecular se aproxima do diâmetro do poro, o transporte difusivo do soluto é limitado pela presença do poro e de sua parede.

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 (cm²/s); F_1 e F_2 são fatores de correção (adimensionais); e φ o diâmetro de poro reduzido (adimensional)

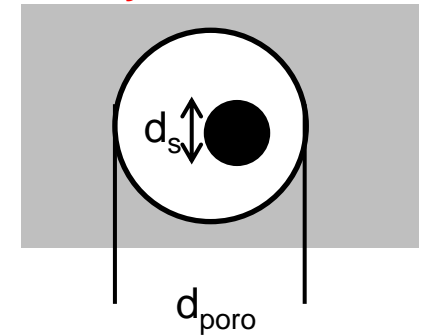
Fonte: Welty et al. (2017)



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.

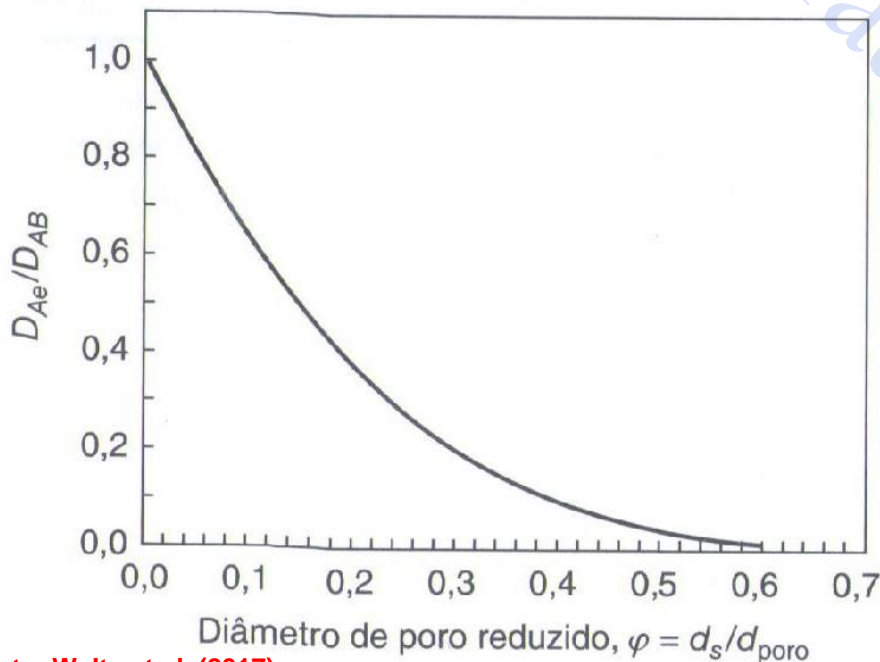
1. Origem Física e Equações de Taxa

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** .

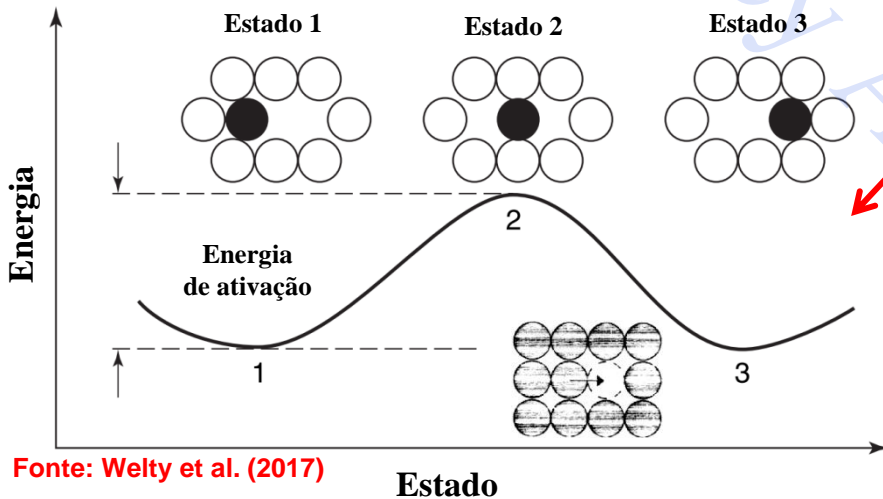
1. Origem Física e Equações de Taxa

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 gases, líquidos e sólidos em sólidos é extremamente complicado e teorias generalizadas não estão disponíveis (Incropera e Dewitt, 2015).

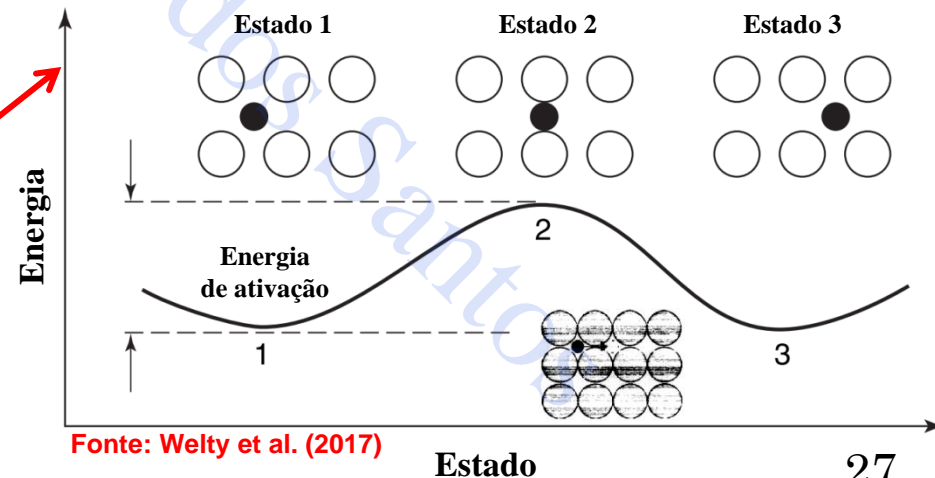
Os dois principais mecanismos de difusão em sólidos são apresentados abaixo:



Fonte: Welty et al. (2017)

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.



Fonte: Welty et al. (2017)

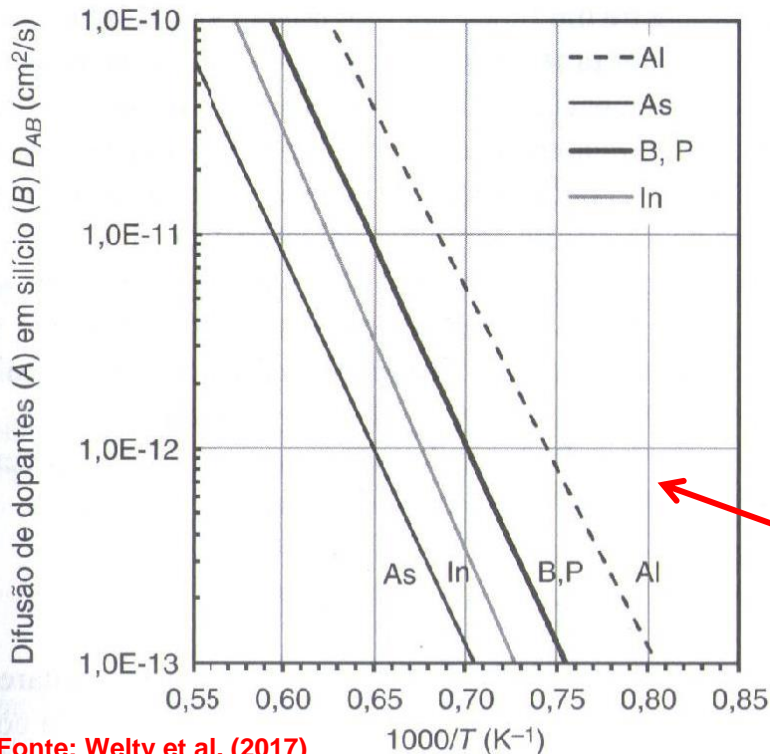
1. Origem Física e Equações de Taxa

1.5 Difusividade Mássica ou Coeficiente de Difusão

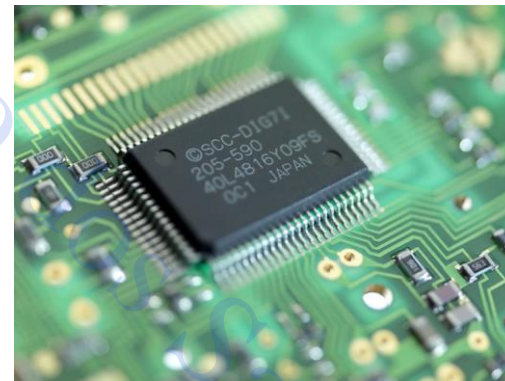
Para sistemas diluídos, foi observado que D_{AB} de solutos em sólidos aumenta com o acréscimo da temperatura, de acordo com a formulação de Arrhenius, a seguir:

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

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)

OBS. 2: 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

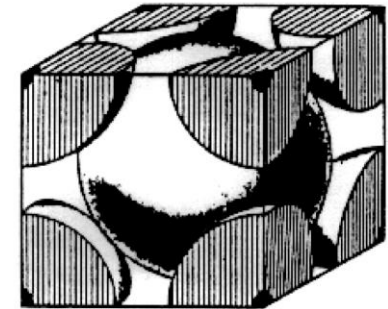
1.5 Difusividade Mássica ou Coeficiente de Difusão

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

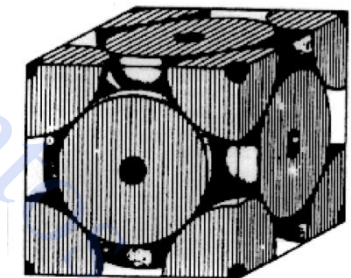
| Dopante | D_0 (cm ² /s) | Q (kJ/gmol) |
|---------|----------------------------|-------------|
| Al | 2,61 | 319,1 |
| As | 0,658 | 348,1 |
| B, P | 11,1 | 356,2 |
| Ga | 0,494 | 312,6 |
| In | 15,7 | 373,5 |

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.