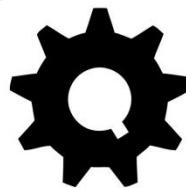




UFG
UNIVERSIDADE
FEDERAL DE GOIÁS

Instituto de Química
IQ - UFG



ENGENHARIA QUÍMICA
Universidade Federal de Goiás

Difusão de Massa Transiente para Componentes em Misturas

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

3 . Difusão de Massa Transiente

3.1 Comentários Iniciais

Alguns processos que envolvem difusão transiente de massa

- processos de secagem de carvão, madeira, produtos alimentares, grãos, etc.;
- processos de endurecimento da superfície do aço com carbono a altas temperaturas (**utiliza-se altas temperaturas para aumentar a difusividade do carbono no sólido**);
- processos de dopagem em materiais semicondutores (dopagem em silício para fabricar placas de circuitos eletrônicos, etc.)
- processos fabricação de joiás (**Ex.:** safira clara recebe a cor azul ao ser embalada com óxido de titânio e de ferro em pó em uma estufa a cerca de 2000°C durante cerca de 1 mês sendo que as moléculas de titânio e ferro penetram menos de 0,5 mm durante o processo);

As **Equações Gerais de Conservação para o componente “A”**, contendo o termo transiente, além da variação espacial e o termo de geração, em base mássica e molar são, respectivamente:

$$\frac{\partial \rho_A}{\partial t} + \nabla \cdot \vec{n}_A = r_A$$

$$\frac{\partial C_A}{\partial t} + \nabla \cdot \vec{N}_A = R_A$$

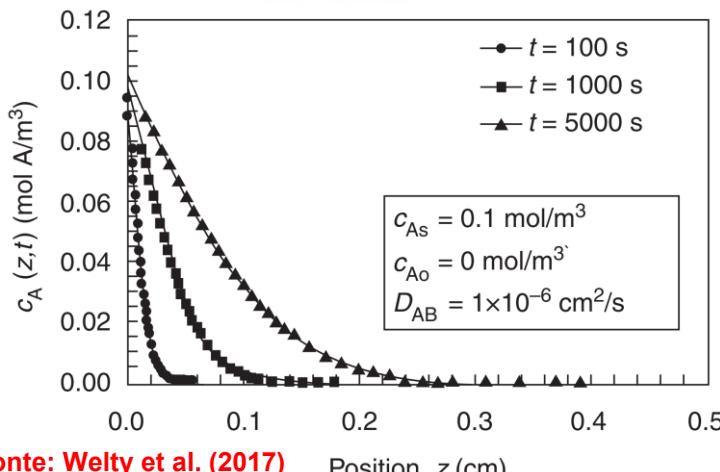
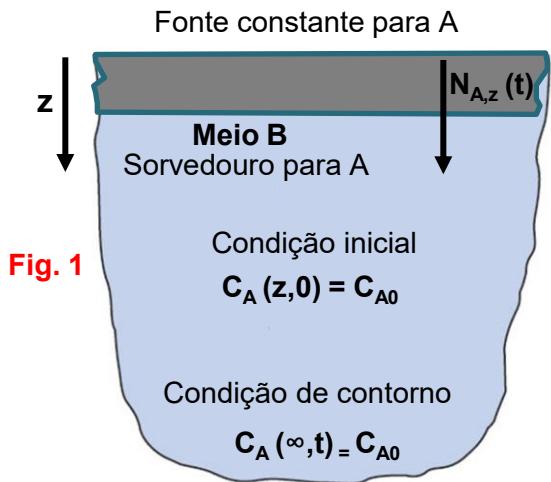
A solução analítica destas equações diferenciais completas com condições de contorno complexas é geralmente proibitivo (**usa-se o cálculo numérico**). Consideraremos aqui as soluções de alguns processos práticos de menor complexidade

3 . Difusão de Massa Transiente

3.2 Difusão em um Meio Semi-Infinito

Comentário: Considera-se que o soluto que está sendo transferido não penetra muito no meio de difusão, ou seja, a fronteira oposta do meio não exerce nenhuma influência (**meio semi-infinito**).

Situação de ocorrência: tempo de difusão curto ou sistemas com D_{AB} muito pequeno (em fase líquida ou sólida).
Ex.: absorção de O_2 em um tanque de água profundo; dopagem de silício; endurecimento do aço



Exemplo: perfis de concentração para a difusão transiente de “A” em meio semi-infinito

Hipóteses: não há advecção; não há termo de geração ($R_A = 0$); D_{AB} é constante; concentração inicial uniforme ($C_A(z, t=0) = C_{A0}$); gradiente da concentração de “A” unidimensional (apenas em z)

Equação Geral:

$$\frac{\partial C_A}{\partial t} + \nabla \cdot \left(-CD_{AB} \nabla x_A + x_A \sum_i \vec{N}_i \right) = R_A$$

Equação Simplificada após utilizar as hipóteses:

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

Equação Simplificada em coordenadas cartesianas:

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

Condições inicial e de contorno de acordo com Fig. 1:

$$C_A(z, t=0) = C_{A0}, \text{ condição inicial}$$

$$C_A(z=0, t) = C_{AS}, \text{ condição de contorno}$$

$$C_A(z \rightarrow \infty, t) = C_{A0}, \text{ condição de contorno}$$

3 . Difusão de Massa Transiente

3.2 Difusão em um Meio Semi-Infinito

Para simplificar as condições de contorno, ou seja, torná-las homogêneas, será utilizada a seguinte transformação da concentração de “A”

$$\theta = C_A - C_{A0}$$

A equação diferencial e suas condições inicial e de contorno se tornam

$$\frac{\partial \theta}{\partial t} = D_{AB} \frac{\partial^2 \theta}{\partial z^2} \quad \text{Eq. 1 com} \quad \begin{aligned} \theta(z, t=0) &= 0, \text{ condição inicial} \\ \theta(z=0, t) &= C_{AS} - C_{A0}, \text{ condição de contorno} \\ \theta(z \rightarrow \infty, t) &= 0, \text{ condição de contorno} \end{aligned}$$

Para resolver esta “EDP”, pode ser aplicado a “Transformada de Laplace”, cujo resultado da aplicação na Eq. 1 é dada por:

$$s\bar{\theta} - 0 = D_{AB} \frac{d^2 \bar{\theta}}{dz^2} \quad \text{ou} \quad \frac{d^2 \bar{\theta}}{dz^2} - \frac{s}{D_{AB}} \bar{\theta} = 0 \quad \text{Eq. 2}$$

Comentário: A Transformada de Laplace transformou a “EDP” (θ função de z e t) em uma “EDO” ($\bar{\theta}$ função de z e s)

Aplicando a “Transformada de Laplace”, também, nas condições de contorno, tem-se:

$$\begin{cases} \bar{\theta}(z=0) = \frac{C_{AS} - C_{A0}}{s}, \text{ condição de contorno} \\ \bar{\theta}(z \rightarrow \infty) = 0, \text{ condição de contorno} \end{cases}$$

Recordar: Algumas Transformadas de Laplace - L{}

$$L\left\{ \frac{\partial \theta}{\partial t}(z, t) \right\} = s\bar{\theta}(z, s) - \theta(z, t=0)$$

$$L\left\{ \frac{\partial^2 \theta}{\partial z^2}(z, t) \right\} = \frac{d^2}{dz^2} \bar{\theta}(z, s)$$

3 . Difusão de Massa Transiente

3.2 Difusão em um Meio Semi-Infinito

A solução geral da Eq.2 é dada por, sendo A_1 e B_1 as constantes de integração (Recordar Equação Característica – EDO com coeficientes constantes)

$$\bar{\theta} = A_1 \exp\left(z\sqrt{s/D_{AB}}\right) + B_1 \exp\left(-z\sqrt{s/D_{AB}}\right)$$

- Para a condição de contorno: $\bar{\theta}(z \rightarrow \infty) = 0$

$$0 = A_1 \exp\left(\infty\sqrt{s/D_{AB}}\right) + B_1 \exp\left(-\infty\sqrt{s/D_{AB}}\right) \longrightarrow A_1 = 0 \quad (\bar{\theta} \text{ deve ser finito})$$

- Para a condição de contorno: $\bar{\theta}(z = 0) = \frac{C_{AS} - C_{A0}}{s}$

$$\frac{(C_{AS} - C_{A0})}{s} = B_1 \exp\left(-0 \times \sqrt{s/D_{AB}}\right) \longrightarrow B_1 = \frac{(C_{AS} - C_{A0})}{s}$$

Logo, a solução analítica se reduz a

$$\boxed{\bar{\theta} = \frac{(C_{AS} - C_{A0})}{s} \exp\left(-z\sqrt{s/D_{AB}}\right)} \quad \text{Eq. 3}$$

Comentário: É necessário a aplicação da “Transformada de Laplace Inversa” para retornar à variável original no domínio do tempo

3 . Difusão de Massa Transiente

3.2 Difusão em um Meio Semi-Infinito

Aplicando a “Transformada de Laplace Inversa” à Eq. 3, tem-se:

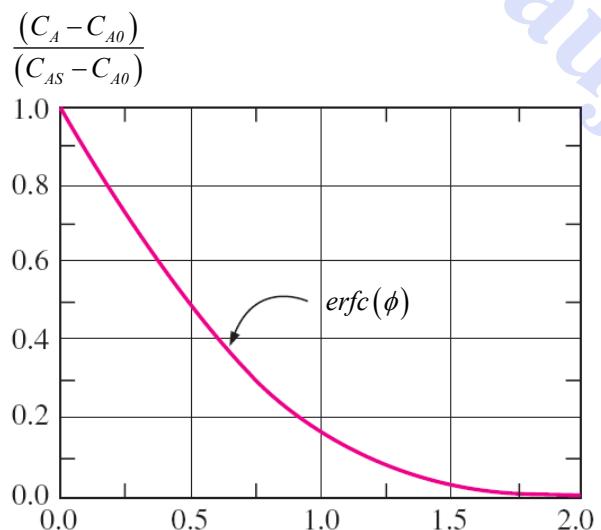
$$\theta = (C_{AS} - C_{A0}) \operatorname{erfc}\left(\frac{z}{2\sqrt{D_{AB}t}}\right) \text{ ou } \frac{(C_A - C_{A0})}{(C_{AS} - C_{A0})} = \operatorname{erfc}\left(\frac{z}{2\sqrt{D_{AB}t}}\right) = 1 - \operatorname{erf}\left(\frac{z}{2\sqrt{D_{AB}t}}\right)$$

A função erro é definida como:
 $\operatorname{erf}(\phi) = \frac{2}{\sqrt{\pi}} \int_0^{\phi} e^{-u^2} du$

sendo $\operatorname{erf}(\alpha)$ e $\operatorname{erfc}(\alpha)$ a função erro e a função erro complementar, respectivamente

Comentário 1: A difusão transiente descrita pela Eq.4 aplica-se melhor sob a condição que (sendo L a espessura real do meio suposto semi-infinito):

$$L > D_{AB}t$$



Comentário 2: A função erro é uma função matemática padrão, assim como as funções seno e tangente, cujo valor varia entre 0 e 1 (Ver Tabela e Figura ao lado)

Fonte (modificado): Çengel e Ghajar (2012)

$$\phi = \frac{z}{2\sqrt{D_{AB}t}}$$

ϕ	$\operatorname{erf} \phi$	ϕ	$\operatorname{erf} \phi$
0	0.0	0.85	0.7707
0.025	0.0282	0.90	0.7970
0.05	0.0564	0.95	0.8209
0.10	0.1125	1.0	0.8427
0.15	0.1680	1.1	0.8802
0.20	0.2227	1.2	0.9103
0.25	0.2763	1.3	0.9340
0.30	0.3286	1.4	0.9523
0.35	0.3794	1.5	0.9661
0.40	0.4284	1.6	0.9763
0.45	0.4755	1.7	0.9838
0.50	0.5205	1.8	0.9891
0.55	0.5633	1.9	0.9928
0.60	0.6039	2.0	0.9953
0.65	0.6420	2.2	0.9981
0.70	0.6778	2.4	0.9993
0.75	0.7112	2.6	0.9998
0.80	0.7421	2.8	0.9999

Fonte: Welty et al. (2017)

3 . Difusão de Massa Transiente

3.2 Difusão em um Meio Semi-Infinito

O fluxo unidimensional ($N_{A,z}$) da difusão da espécie “A” no meio semi-infinito na superfície do meio ($z = 0$) é dado por:

$$N_A \Big|_{z=0} = -D_{AB} \frac{dC_A}{dz} \Big|_{z=0} \quad \text{sendo} \quad \frac{dC_A}{dz} \Big|_{z=0} = -\frac{(C_{AS} - C_{A0})}{\sqrt{\pi D_{AB} t}}$$

Recordar:

$$\frac{d}{dz} \operatorname{erf}(u) = \frac{2}{\sqrt{\pi}} e^{-u^2} u'$$

Logo:
$$N_A \Big|_{z=0} = \sqrt{\frac{D_{AB}}{\pi t}} (C_{AS} - C_{A0})$$

A massa total da espécie “A” transferida com o tempo t (m_A) pode ser determinada integrando o fluxo em relação ao tempo como mostrado abaixo, sendo A_{tr} a área da seção transversal à transferência, M_A a massa molar de “A” e m_{A0} a massa inicial de “A” ($t = 0$)

$$m_A(t) - m_{A0} = A_{tr} M_A \int_0^t N_A \Big|_{z=0} dt \longrightarrow m_A(t) - m_{A0} = A_{tr} M_A \int_0^t \sqrt{\frac{D_{AB}}{\pi t}} (C_{AS} - C_{A0}) dt$$

Logo:
$$m_A(t) = m_{A0} + A_{tr} M_A \sqrt{\frac{4D_{AB}t}{\pi}} (C_{AS} - C_{A0})$$

3 . Difusão de Massa Transiente

Exercício Proposto 4: Considere a dopagem de fósforo no silício puro cristalino a 1100°C , que representa uma temperatura suficientemente alta para promover a difusão do fósforo. A concentração de fósforo na superfície do silício (C_{AS}) é de $2,5 \times 10^{20}$ átomos de P/cm³ de Si sólido, que é relativamente diluída. Adicionalmente, o revestimento rico em fósforo é considerado uma fonte infinita relativa à quantidade transferida de átomos de P, de modo que C_{AS} pode ser considerado constante.

Determine a profundidade do filme fino de Si-P após 1 hora, se a concentração desejada for de 1% do valor na superfície ($2,5 \times 10^{18}$ átomos de P/cm³ de Si sólido).

Dado: o coeficiente de difusão dos átomos de P (espécie “A”) no silício (espécie “B”) é dado por $D_{\text{AB}} = 6,5 \times 10^{-13}$ cm²/s a 1100°C (1373K).

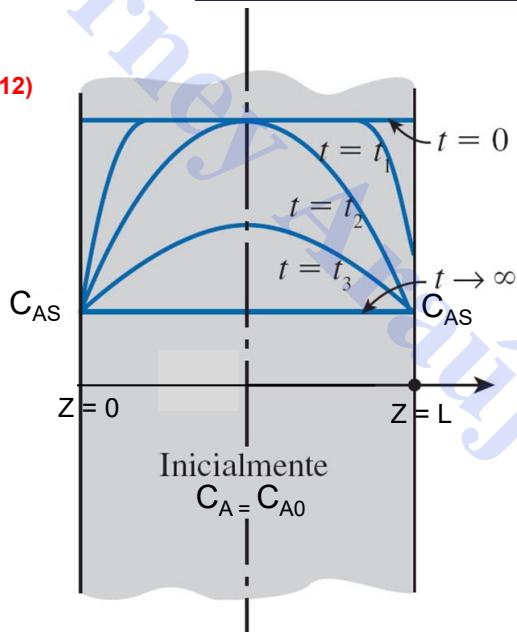
3 . Difusão de Massa Transiente

3.3 Difusão em um Meio Dimensionalmente Finito

Considere a difusão molecular unidimensional de um soluto “A” (**sem advecção**) através de uma placa sólida de espessura uniforme, L, em estado transiente.

A Equação da difusão simplificada, em coordenadas retangulares, para o caso descrito pode ser escrita conforme abaixo:

Fonte (modificado): Çengel e Ghajar (2012)



$$\frac{\partial C_A}{\partial t} = D_{AB} \frac{\partial^2 C_A}{\partial z^2} \quad (\text{Eq.1})$$

$$C_A(z, t=0) = C_{A0}, \text{ condição inicial}$$

$$C_A(z=0, t) = C_{AS}, \text{ condição de contorno}$$

$$C_A(z=L, t) = C_{AS}, \text{ condição de contorno}$$

Para simplificar as condições de contorno, as concentrações podem ser expressas em termos da variação adimensional de concentração “Y”, dada por

$$Y = \frac{(C_A - C_{AS})}{(C_{A0} - C_{AS})}$$

derivando duas vezes com relação a “z”, tem-se

$$\frac{\partial Y}{\partial z} = \frac{1}{(C_{A0} - C_{AS})} \frac{\partial C_A}{\partial z}, \quad 1^{\text{a}} \text{ Derivada}$$

$$\frac{\partial^2 Y}{\partial z^2} = \frac{1}{(C_{A0} - C_{AS})} \frac{\partial^2 C_A}{\partial z^2}, \quad 2^{\text{a}} \text{ Derivada}$$

3 . Difusão de Massa Transiente

3.3 Difusão em um Meio Dimensionalmente Finito

Derivando uma vez com relação a t , tem-se:

$$\frac{\partial Y}{\partial t} = \frac{1}{(C_{A0} - C_{AS})} \frac{\partial C_A}{\partial t}$$

Substituindo na Equação Original (Eq.1), tem-se:

$$(Eq.2) \quad \frac{\partial Y}{\partial t} = D_{AB} \frac{\partial^2 Y}{\partial z^2}$$

sujeito às condições de contorno:

$Y(z, t=0) = 1$, condição inicial

$Y(z=0, t) = 0$, condição de contorno

$Y(z=L, t) = 0$, condição de contorno

Note que após a transformação de variável, as duas condições de contorno são agora homogêneas e o valor de "Y" ficou restrito ao intervalo de 0 a 1.

Para resolver esta “EDP”, pode ser aplicado o “Método de Separação de Variáveis”, em que:

Considera-se que haja uma solução produto para a equação diferencial sendo este produto composto por uma função apenas do tempo “t”, $T(t)$ e por uma função apenas da posição “z”, $Z(z)$, da forma

$$(Eq.3) \quad Y(z, t) = T(t)Z(z)$$

Comentário: Se esta função for solução da equação diferencial, ela deve satisfazê-la após a substituição.

derivando a solução uma vez com relação à t e duas com relação à z , tem-se, respectivamente:

$$\frac{\partial Y}{\partial t} = Z \frac{dT}{dt} \quad \text{e} \quad \frac{\partial^2 Y}{\partial z^2} = T \frac{d^2 Z}{dz^2}$$

3 . Difusão de Massa Transiente

3.3 Difusão em um Meio Dimensionalmente Finito

Substituindo as derivadas na Eq. 2, tem-se:

$$Z \frac{dT}{dt} = D_{AB} T \frac{d^2 Z}{dz^2} \quad \text{dividindo por "D}_{AB}\cdot T \cdot Z\text{"}, torna-} \quad \frac{1}{D_{AB} T} \frac{dT}{dt} = \frac{1}{Z} \frac{d^2 Z}{dz^2} \quad (\text{Eq.4})$$

O lado esquerdo da equação Eq. 4 depende apenas de “t” e o lado direito apenas de “z”. Logo, ambos só podem ser iguais a uma constante. Para este estudo, já foi verificado que esta constante deverá ser negativa ($-\lambda^2$), pois caso contrário (positiva ou nula), obter-se-á uma solução não física ou trivial.

Assim, são originadas as seguintes EDOs:

$$\frac{1}{D_{AB} T} \frac{dT}{dt} = -\lambda^2 \quad \longrightarrow \quad \frac{dT}{dt} + \lambda^2 D_{AB} T = 0 \quad (\text{Eq.5})$$

$$\frac{1}{Z} \frac{d^2 Z}{dz^2} = -\lambda^2 \quad \longrightarrow \quad \frac{d^2 Z}{dz^2} + \lambda^2 Z = 0 \quad (\text{Eq.6})$$

Cujas soluções gerais são dadas por, respectivamente:

$$T = C_1 e^{-D_{AB} \lambda^2 t} \quad \text{e} \quad Z = C_2 \cos(\lambda z) + C_3 \sin(\lambda z) \quad (\text{Eqs.7 e 8})$$

3 . Difusão de Massa Transiente

3.3 Difusão em um Meio Dimensionalmente Finito

Substituindo as soluções gerais (Eqs. 7 e 8) na solução produto proposta anteriormente (Eq. 3), tem-se:

$$Y(z,t) = C_1 e^{-D_{AB}\lambda^2 t} [C_2 \cos(\lambda z) + C_3 \sin(\lambda z)]$$

ou

$$Y(z,t) = [A \cos(\lambda z) + B \sin(\lambda z)] e^{-D_{AB}\lambda^2 t} \quad (\text{Eq.9})$$

Comentário: As constantes $A=C_1 C_2$, $B=C_1 C_3$ e λ são obtidas por meio das condições inicial e de contorno na solução geral

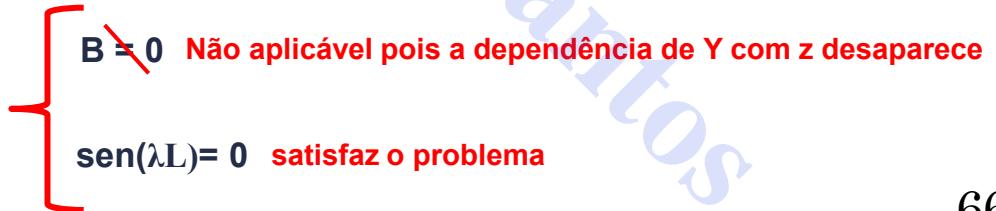
- Para a condição de contorno: $Y(z=0, t)=0$

$$0 = [A \cos(\lambda \cdot 0) + B \sin(\lambda \cdot 0)] e^{-D_{AB}\lambda^2 t} \rightarrow A = 0$$

- Para a condição de contorno: $Y(z=L, t)=0$

$$0 = B \sin(\lambda \cdot L) e^{-D_{AB}\lambda^2 t}$$

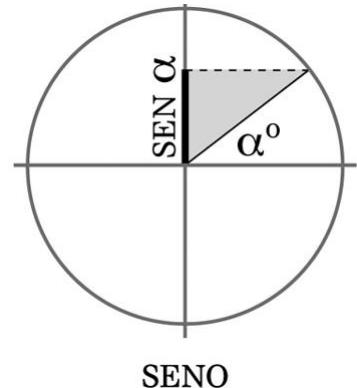
duas possibilidades



3 . Difusão de Massa Transiente

3.3 Difusão em um Meio Dimensionalmente Finito

Desta forma, a responsabilidade recairá sobre a função senoidal (deverá ser nula)



Para que a função senoidal seja nula, é necessário que $\lambda L = n\pi$ ou $\lambda = \frac{n\pi}{L}$ com $(n = 1, 2, 3, 4, 5\dots)$

Obs: O valor $n = 0$ foi descartado, pois ele implicaria que $Y(z,t) = 0$.

Fazendo as devidas substituições e reconhecendo que a constante “B” pode depender de “n”, tem-se:

$$Y = B_n \operatorname{sen}\left(\frac{n\pi z}{L}\right) e^{-D_{AB}(n\pi/L)^2 t}$$

Comentário: A solução particular desta equação é composta por infinitas soluções (a depender de n).

Visto que o problema é linear, a solução geral é dada pela soma das soluções particulares através do Princípio da Superposição. Logo:

$$Y = \sum_{n=1}^{\infty} B_n \operatorname{sen}\left(\frac{n\pi z}{L}\right) e^{-D_{AB}(n\pi/L)^2 t}$$

3 . Difusão de Massa Transiente

3.3 Difusão em um Meio Dimensionalmente Finito

- Por fim, para se determinar B_n aplica-se a condição inicial: $Y(z, t = 0) = I$

$$I = \sum_{n=1}^{\infty} B_n \operatorname{sen}\left(\frac{n\pi z}{L}\right) \quad (\text{Eq.10})$$

A determinação de B_n se mostra um pouco complicada, porém há um método padrão disponível. O método envolve escrever uma expansão em série infinita em termos de **funções ortogonais**.

***Relembrando:** Um conjunto infinito de funções $g_1(z)$, $g_2(z)$, $g_3(z)$... $g_n(z)$, é considerado ortogonal num intervalo $a < z < b$, se:

$$\int_a^b g_m(z) g_n(z) dz = 0 \quad \text{com } (m \neq n)$$

Funções trigonométricas exibem ortogonalidade.

Estratégia Matemático: A utilidade deste conceito no presente problema reside no fato de que qualquer função matemática “ $f(z)$ ” pode ser representada por uma série infinita de funções ortogonais “ $g_n(z)$ ” como a segue

$$f(z) = \sum_{n=1}^{\infty} P_n g_n(z) \quad (\text{Eq.11})$$

3 . Difusão de Massa Transiente

3.3 Difusão em um Meio Dimensionalmente Finito

Multiplicando os dois membros por “ $g_n(x)$ ” e integrando no intervalo $[a,b]$

$$\int_a^b f(z) g_n(z) dz = \int_a^b g_n(z) \sum_{n=1}^{\infty} P_n g_n(z) dz$$

Abrindo a expressão do somatório do lado direito, tem-se:

$$\begin{aligned} \int_a^b f(z) g_n(z) dz &= \int_a^b g_n(z) [P_1 g_1(z) + P_2 g_2(z) + P_3 g_3(z) + \dots + P_n g_n(z) + \dots] dz \\ &= P_1 \int_a^b g_n(z) g_1(z) dz + P_2 \int_a^b g_n(z) g_2(z) dz + P_3 \int_a^b g_n(z) g_3(z) dz + \dots + P_n \int_a^b g_n(z) g_n(z) dz + \dots \end{aligned}$$

Zerando os termos de integrais contendo funções diferentes,

$$\int_a^b f(z) g_n(z) dz = P_1 \times 0 + P_2 \times 0 + P_3 \times 0 + \dots + P_n \int_a^b g_n^2(z) dz + 0$$

Logo,

$$\int_a^b f(z) g_n(z) dz = P_n \int_a^b g_n^2(z) dz$$

3 . Difusão de Massa Transiente

3.3 Difusão em um Meio Dimensionalmente Finito

Explicitando P_n , resulta em:

$$P_n = \frac{\int_a^b f(z) g_n(z) dz}{\int_a^b g_n^2(z) dz} \quad (\text{Eq.12})$$

Retornando ao problema transiente e comparando as Eq.10 e Eq.11

$$I = \sum_{n=1}^{\infty} B_n \sin\left(\frac{n\pi z}{L}\right) \quad \text{e} \quad f(z) = \sum_{n=1}^{\infty} P_n g_n(z)$$

da comparação
têm-se:

$$\begin{cases} f(z) = I \\ g_n(z) = \sin\left(\frac{n\pi z}{L}\right) \end{cases}$$

Substituindo $f(z)$ e $g(z)$ na equação de P_n (Eq.12), determinada anteriormente, tem-se:

$$P_n = \frac{\int_0^L I \times \sin\left(\frac{n\pi z}{L}\right) dz}{\int_0^L \sin^2\left(\frac{n\pi z}{L}\right) dz} \quad \longrightarrow \quad P_n = \frac{2}{\pi} \frac{(-1)^{n+1} + 1}{n}$$

3 . Difusão de Massa Transiente

3.3 Difusão em um Meio Dimensionalmente Finito

Desta forma, após encontrar P_n pode-se voltar à (Eq.11) para escrevê-la de uma forma análoga à equação envolvendo a condição inicial do problema (Eq.10) :

$$f(z) = \sum_{n=1}^{\infty} P_n g_n(z) \longrightarrow I = \sum_{n=1}^{\infty} \left(\frac{2(-1)^{n+1} + 1}{\pi n} \right) \sin\left(\frac{n\pi z}{L}\right) \quad (\text{Eq.13})$$

Comparando a Eq. 13 com a equação envolvendo a condição inicial do problema (Eq.10):

$$\begin{aligned} & (\text{Eq.13}) \quad I = \sum_{n=1}^{\infty} \left(\frac{2(-1)^{n+1} + 1}{\pi n} \right) \sin\left(\frac{n\pi z}{L}\right) \\ & (\text{Eq.10}) \quad I = \sum_{n=1}^{\infty} B_n \sin\left(\frac{n\pi z}{L}\right) \end{aligned} \quad \boxed{B_n = \left(\frac{2(-1)^{n+1} + 1}{\pi n} \right)}$$

3 . Difusão de Massa Transiente

3.3 Difusão em um Meio Dimensionalmente Finito

Finalmente, após encontrar todas as constantes de integração, tem-se a solução para o problema transiente de difusão

$$Y = \sum_{n=1}^{\infty} \left(\frac{2}{\pi} \frac{(-1)^{n+1} + 1}{n} \right) \sin\left(\frac{n\pi z}{L}\right) e^{-D_{AB}(n\pi/L)^2 t}$$

ou

$$\frac{(C_A - C_{AS})}{(C_{A0} - C_{AS})} = \sum_{n=1}^{\infty} \left(\frac{2}{\pi} \frac{(-1)^{n+1} + 1}{n} \right) \sin\left(\frac{n\pi z}{L}\right) e^{-D_{AB}(n\pi/L)^2 t}$$

Em qualquer posição **z** e em qualquer tempo **t** o fluxo de **A** é dado por

$$N_{A,z} = -D_{AB} \frac{\partial C_A}{\partial z} \quad \text{ou}$$

$$N_{A,z} = (C_{AS} - C_{A0}) \sum_{n=1}^{\infty} \left(\frac{2}{\pi} \frac{(-1)^{n+1} + 1}{n} \right) \cos\left(\frac{n\pi z}{L}\right) e^{-D_{AB}(n\pi/L)^2 t}$$

Dependendo das condições de contorno ou inicial (Ex.: convecção na superfície, etc.), a solução analítica torna-se complexa ou inexistente. Nestes casos utiliza-se Métodos Numéricos ou Métodos Gráficos como será visto no próximo tópico

3 . Difusão de Massa Transiente

3.4 Gráficos de Concentração-Tempo para Geometrias Simples

Consideração: O Método Gráfico pode ser utilizado para processos de transferência de massa transiente por convecção na fronteira. Existem vários gráficos, porém, serão mostrados os Diagramas de Gurney-Lurie.

Hipóteses: não há advecção no interior do meio de interesse (ex.: sólido); não há termo de geração ($R_A = 0$); D_{AB} é constante; concentração inicial uniforme ($C_A(x, t=0) = C_{A0}$); embora sejam elaborados para transporte unidimensional, podem ser estendidos para transporte bi e tridimensional.

As seguintes variáveis são consideradas nos Diagramas de “Gurney-Lurie”:

(a) $m = \frac{D_{AB}}{k_c x_1}$ m: razão entre a resistência à transferência de massa por convecção e a resistência à transferência de massa por difusão; x_1 : dimensão característica do sistema. Se:
 $m \approx 0$ → processo controlado pela difusão (resistência convectiva nula) ou $C_{AS} = C_{A\infty}$
 $m >> 0$ → processo controlado pela convecção ou $C_{AS} \neq C_{A\infty}$

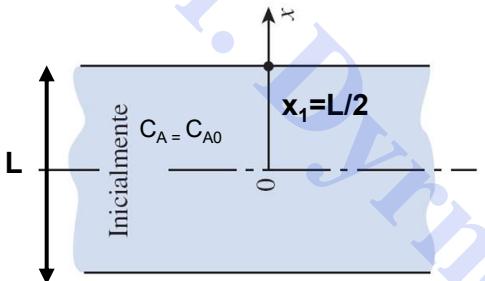
(b) $Y = \frac{C_A - C_{A\infty}}{C_{A0} - C_{A\infty}}$ ou $Y = \frac{C_A - C_{AS}}{C_{A0} - C_{AS}}$ ($m \approx 0$) Y: concentração adimensionalizada; $C_{A\infty}$ a concentração de “A” no seio do fluido de arraste; C_{AS} a concentração de “A” na superfície; C_{A0} a concentração uniforme inicial de “A” ($t = 0$).

(c) $X = \frac{D_{AB}t}{x_1^2}$ X: tempo adimensionalizado

(d) $n = \frac{x}{x_1}$ n: posição adimensionalizada; x: qualquer posição no interior do sistema

3 . Difusão de Massa Transiente

PLACAS INFINITAS: largura e altura muito maiores do que a espessura (L)



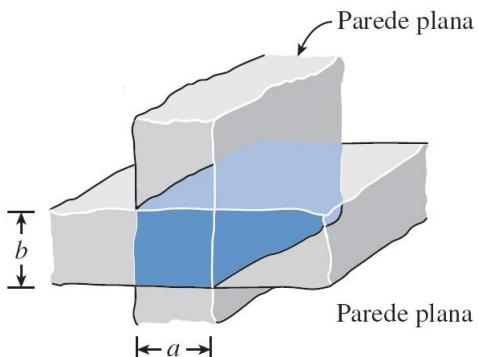
a) Transferência de massa pelas duas faces (inferior e superior)

$$\text{Neste caso, tem-se: } x_1 = \frac{L}{2} \quad \text{e} \quad X = \frac{4D_{AB}t}{L^2}$$

b) Transferência de massa por uma das faces (inferior ou superior)

$$\text{Neste caso, tem-se: } x_1 = L \quad \text{e} \quad X = \frac{D_{AB}t}{L^2}$$

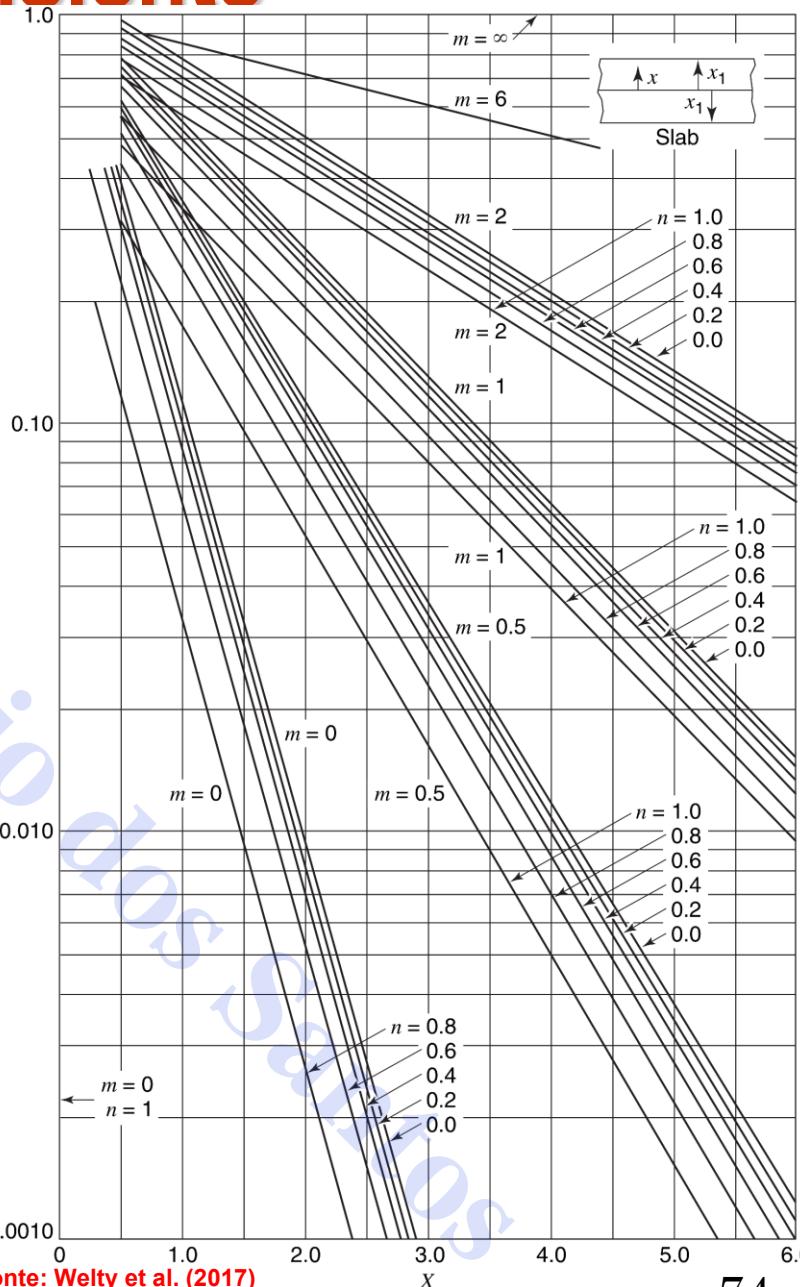
c) Transferência de massa bi ou tridimensional



Ex.: bidimensional $Y \approx Y_a Y_b$

$$\text{Sendo: } Y_a = Y\left(x_1 = \frac{a}{2}\right)$$

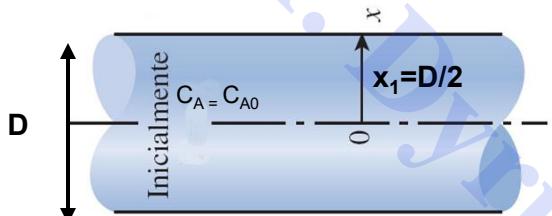
$$Y_b = Y\left(x_1 = \frac{b}{2}\right)$$



Fonte: Welty et al. (2017)

3 . Difusão de Massa Transiente

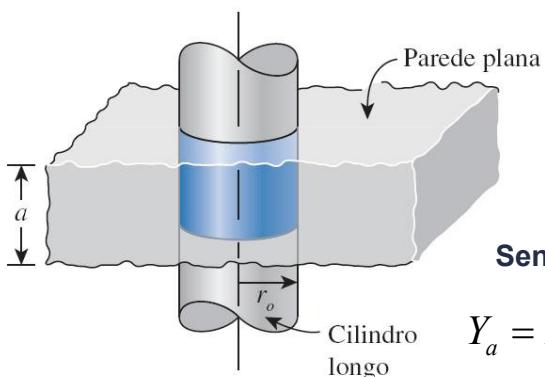
CILINDRO INFINITO: comprimento é muito maior do que o raio



Neste caso, tem-se:

$$x_1 = \frac{D}{2} \quad \text{e} \quad X = \frac{4D_{AB}t}{D^2}$$

No caso em que um cilindro não é considerado longo, pode-se usar os diagramas fazendo a interseção do cilindro infinito com uma placa infinita, como mostrado abaixo:



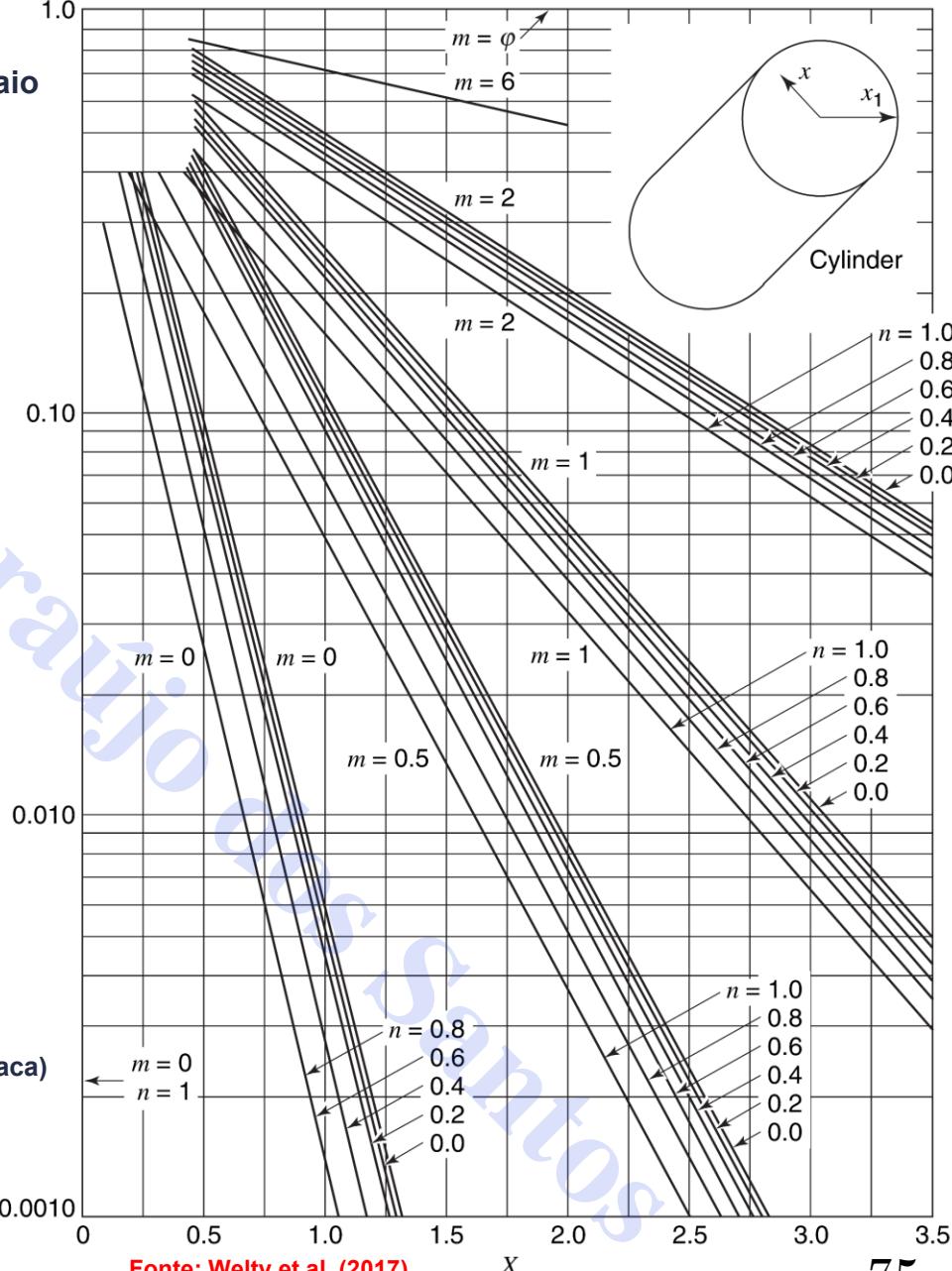
Neste caso, tem-se:

$$Y = Y_r Y_a$$

Sendo:

$$Y_a = Y\left(x_1 = \frac{a}{2}\right) \text{(diagrama da placa)}$$

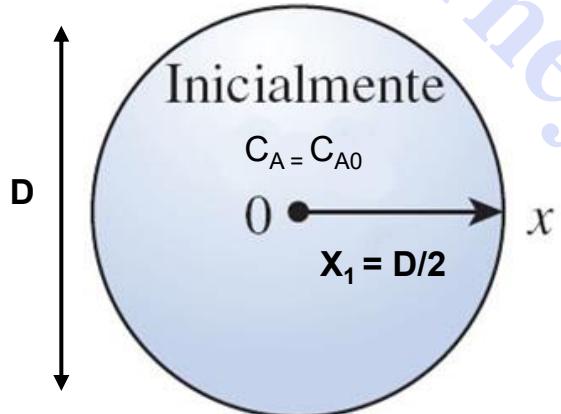
$$Y_r = Y\left(x_1 = \frac{D}{2}\right) \text{(diagrama do cilindro)}$$



Fonte: Welty et al. (2017)

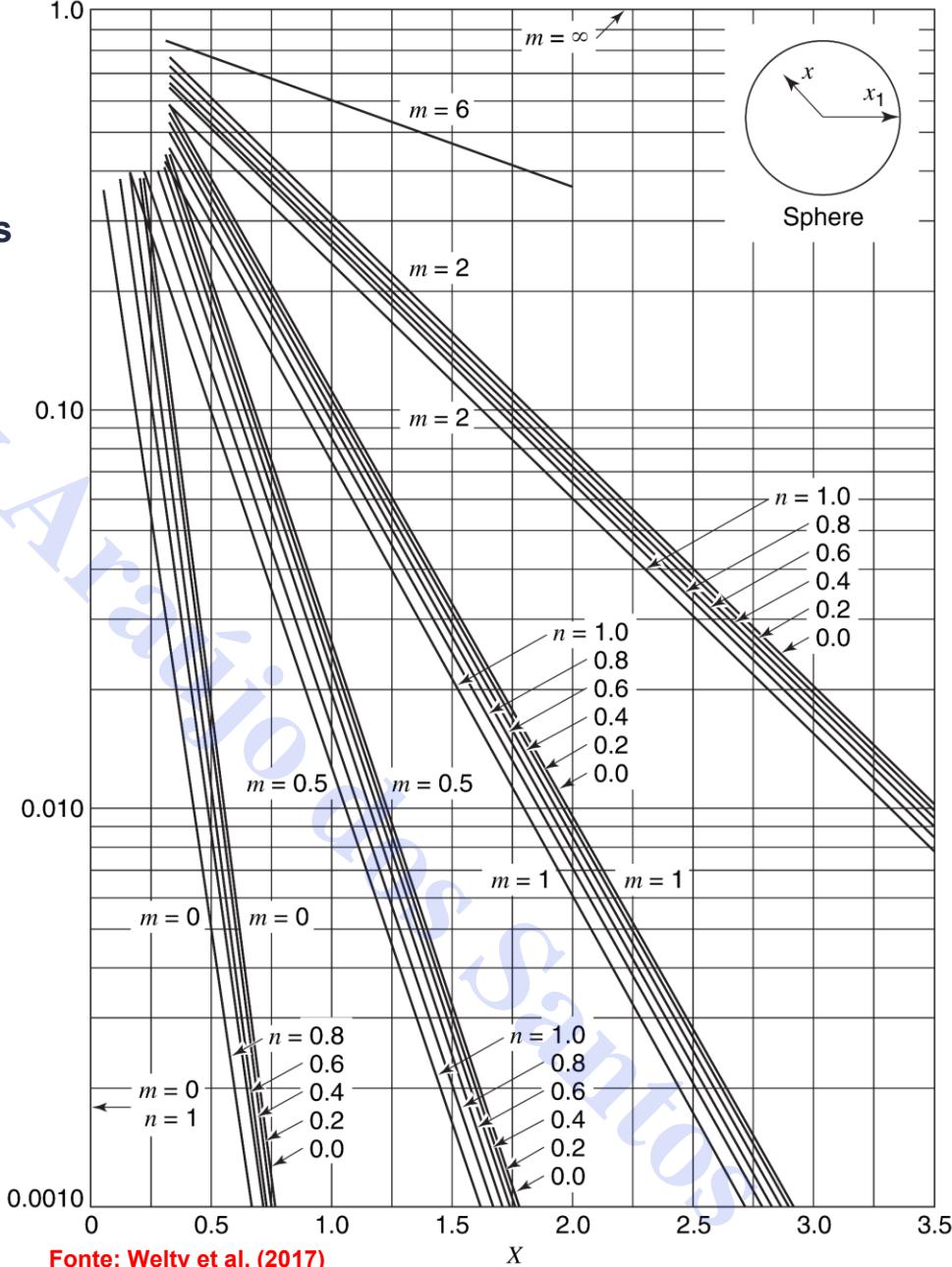
3 . Difusão de Massa Transiente

ESFERA: neste caso, considera-se apenas transferência de massa na direção radial



Logo, tem-se:

$$x_1 = \frac{D}{2} \quad \text{e} \quad X = \frac{4D_{AB}t}{D^2}$$



3 . Difusão de Massa Transiente

Exercício Proposto 5: Grânulos esféricos de polímeros, de **3,0 mm** de diâmetro, contêm solvente residual proveniente de um processo de fusão de polímero. Inicialmente, o grânulo contém **0,20%** em massa de solvente residual, uniformemente distribuídos dentro do polímero. O solvente residual será removido do material granular por secagem dos grânulos em um leito fluidizado por ar. Esse sorvedouro para transferência de massa fará com que as moléculas do solvente dentro dos grânulos se transfiram para a sua superfície. O escoamento do ar pelo leito fluidizado é muito elevado, de modo que as resistências convectivas à transferência de massa sejam desprezíveis e a concentração efetiva do vapor de solvente emitido para o ar é igual a zero. Nas condições do processo do leito fluidizado, o coeficiente de difusão efetivo das moléculas do solvente residual no material polimérico é **$4,0 \times 10^{-7} \text{ cm}^2/\text{s}$** .

- a) Qual o tempo (**em horas**) necessário para que o solvente alcance **0,002%** em massa no centro do grânulo?

- b) Qual o tempo (**em segundos**) necessário para que o solvente atinja uma composição igual a **0,06%** em massa, em uma profundidade de **0,1 mm** a partir da superfície do grânulo.

Bibliografia

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