



Transmissão de calor

3º ano

Aula 27 □ 13. Transferência de Massa

Tópicos:

- Introdução
- Analogia entre a Transferência de calor e de Massa
 - Difusão de massa
- Condições de Contorno
- Difusão de massa em regime permanente através de uma parede
- Difusão de massa transiente

13.1 Introdução

Muitos e importantes problemas de transferência de Calor encontrados na prática, implicam a transferências de massa. Por exemplo, cerca de um terço do calor que uma pessoa perde é devido à evaporação. Acontece que a transferência de calor é análoga à transferência de massa em muitos aspectos isto é existe uma estreita semelhança entre as relações de transferência calor e de massa.

13.1 Introdução

É comum observar-se que quando há um desequilíbrio de uma substância num meio, a natureza tende a restabelecer o "equilíbrio" ou "igualdade". Esta tendência é muitas vezes referida como a força motriz, que é o mecanismo por trás de muitos fenómenos de transporte que ocorrem naturalmente.

Se definir-se a quantidade de uma substância por unidade de volume como a concentração dessa substância, pode-se dizer que o fluxo de uma substância será sempre no sentido da diminuição da sua concentração.

13.1 Introdução

A substância simplesmente arrasta-se afastando-se durante o seu processo de redistribuição e, portanto, o fluxo é um processo de difusão.

A taxa de fluxo da substância é proporcional ao seu gradiente de concentração dC/dx , que é a alteração da concentração de **C** por unidade de comprimento na direcção do fluxo **x** e **A** a área na direcção normal ao fluxo, e é expressa como:

Fluxo



Área
Normal

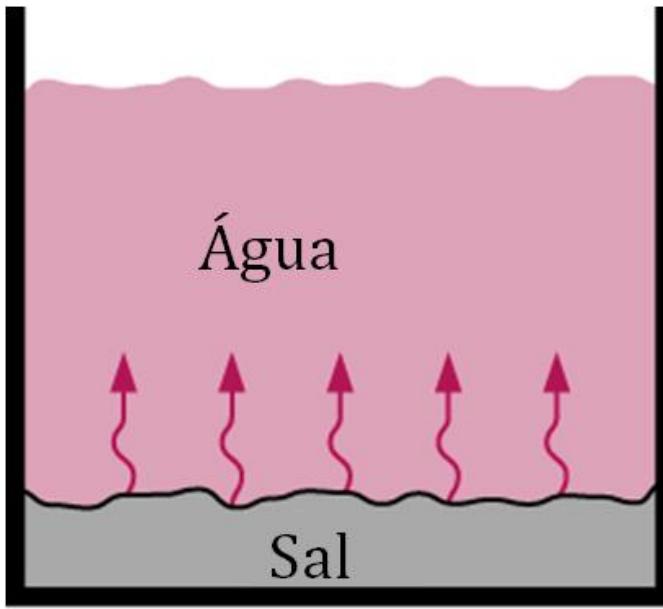
Gradiente de
Concentração

13.1 Introdução

$$Q = -k_{\text{diff}} A \frac{dC}{dx} \quad (13.1)$$

Onde a constante de proporcionalidade k_{diff} é o coeficiente de difusão do meio que é a medida de quão rápido a substância difunde-se num meio e o sinal negativo é para tornar o fluxo positivo na direcção positiva (note-se que dC/dx é uma grandeza negativa, já que a concentração diminui na direcção do fluxo).

13.1 Introdução



(a) Antes



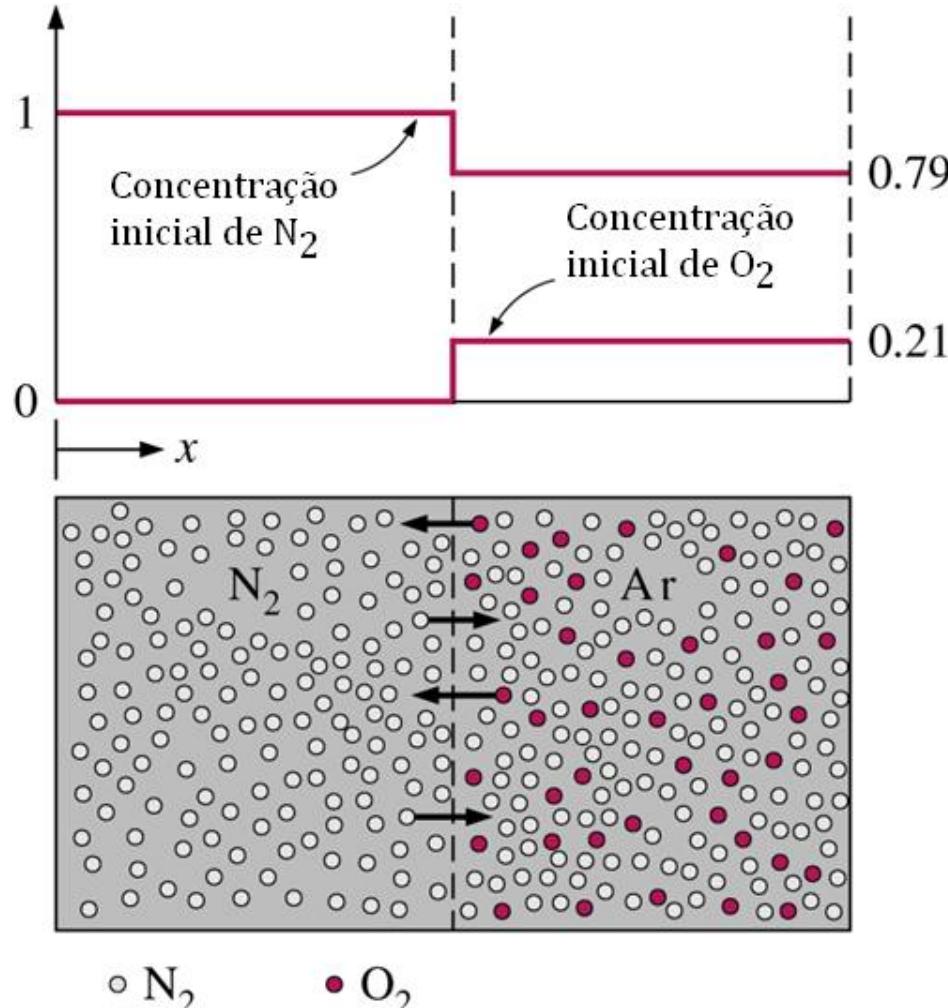
(b) Depois

Sempre que há diferença de concentração de uma substância num meio a natureza tende a igualar as concentrações forçando um fluxo da região de maior à de menor concentração.

13.1 Introdução

Considere-se um tanque que está dividido em duas partes iguais por uma partição. Inicialmente, a metade do tanque a esquerda contém nitrogênio N_2 gasoso enquanto o lado direito contém ar (aproximadamente 21 por cento O_2 e 79 por cento N_2) à mesma temperatura e pressão. A partição é retirada e como resultado, N_2 é transferido para a metade à direita. Da mesma forma O_2 é transferido para a esquerda. O processo continua até que concentrações uniformes de N_2 e O_2 sejam estabelecidas em todo o tanque de forma que o número de moléculas de N_2 (ou O_2) que se movem para a direita igualem o das que se movem para a esquerda resultando em 0 a transferência líquida de moléculas de N_2 ou O_2 ao longo de uma linha imaginária.

13.1 Introdução



Um tanque que contém N₂ e ar em seus dois compartimentos, e a difusão de N₂ no ar quando a partição é afastada.

13.2 Analogia entre as Transferências de Massa e de Calor

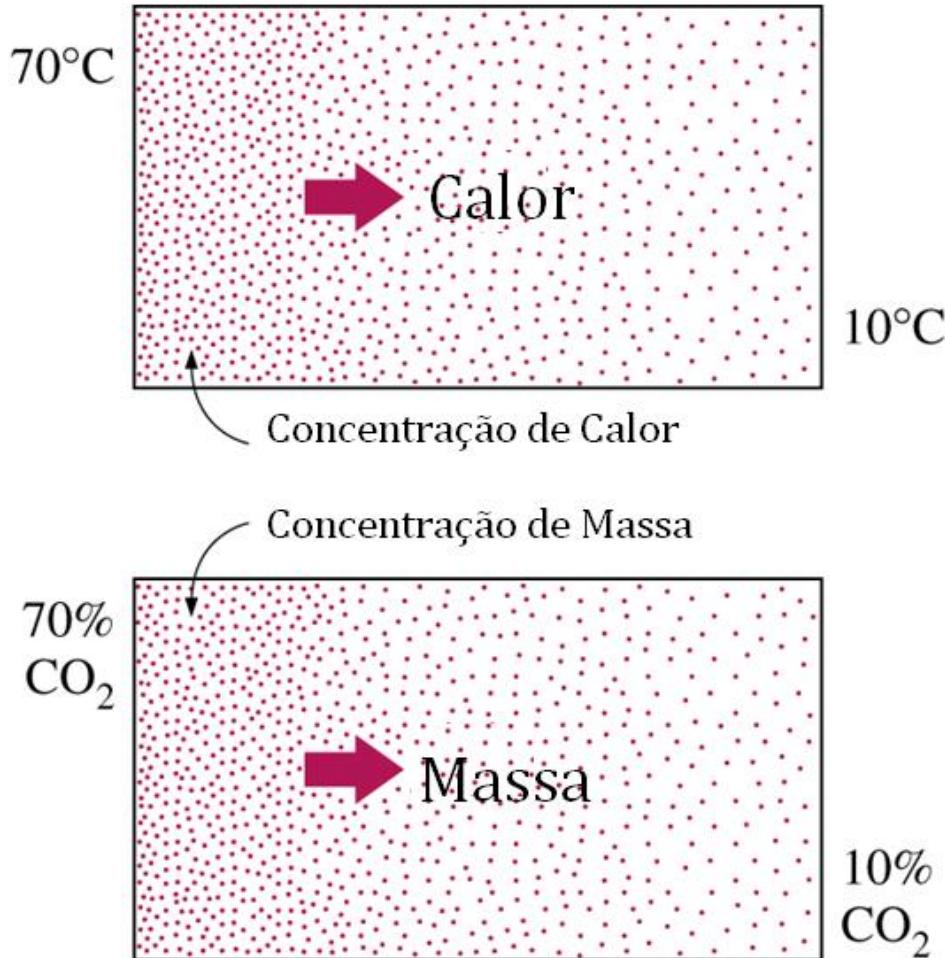
Os mecanismos de transferência de calor e de massa são análogos um ao outro, e assim pode-se desenvolver uma compreensão de transferência de massa com pequeno esforço simplesmente fazendo a comparação entre a transferência de calor e de massa.

Estabelecendo essa "ponte" entre as duas áreas aparentemente sem ligação tornará possível usar os conhecimentos de transferência de calor para resolver problemas de transferência de massa.

13.2.1 Temperatura

A força motriz para transferência de calor é a diferença de temperatura. Em contraste, a força motriz para transferência de massa é a diferença de concentração. Pode-se olhar para a temperatura como uma medida de "concentração de calor", e assim uma região com temperatura alta como uma que tem uma concentração de calor alta. Então, são transferidos calor e massa de regiões mais concentradas para as menos concentradas. Se não houver nenhuma diferença de temperatura entre duas regiões, então não há nenhuma transferência de calor. Igualmente, se não houver nenhuma diferença entre as concentrações de espécies em partes diferentes de um meio, não haverá nenhuma transferência de massa.

13.2.1 Temperatura



Analogia entre as
transferências de calor e
de massa

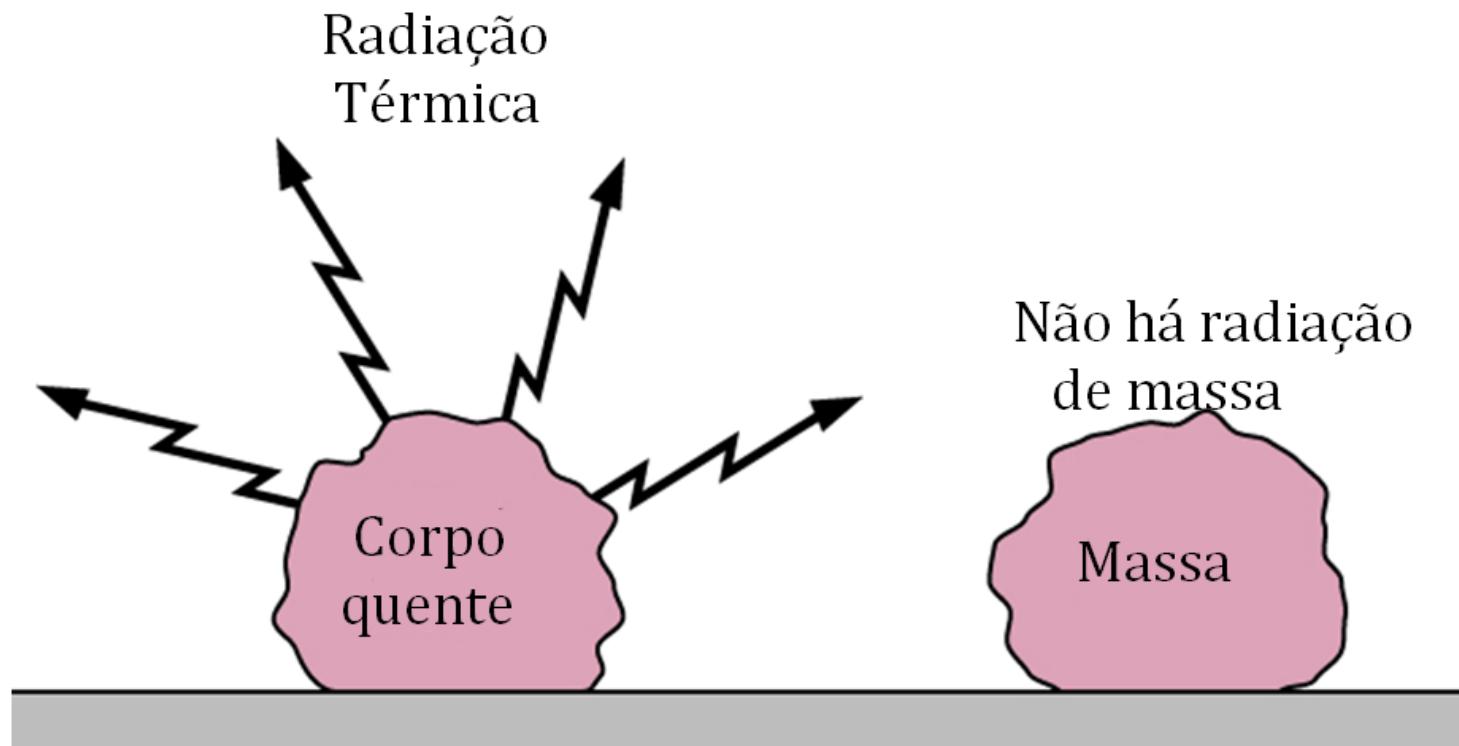
13.2.2 Condução

A massa só é transferida através de condução (chamada difusão) e pela convecção, e não há nenhuma coisa como "radiação de massa". A taxa de condução de calor numa direção x é proporcional ao gradiente térmico nessa direção dT/dx e é expressa pela lei de Fourier como:

$$\dot{Q}_{cond} = -kA \frac{dT}{dx} \quad (13.2)$$

onde k é a condutividade térmica do meio e A é a área normal na direção de transferência de calor.

13.2.2 Condução



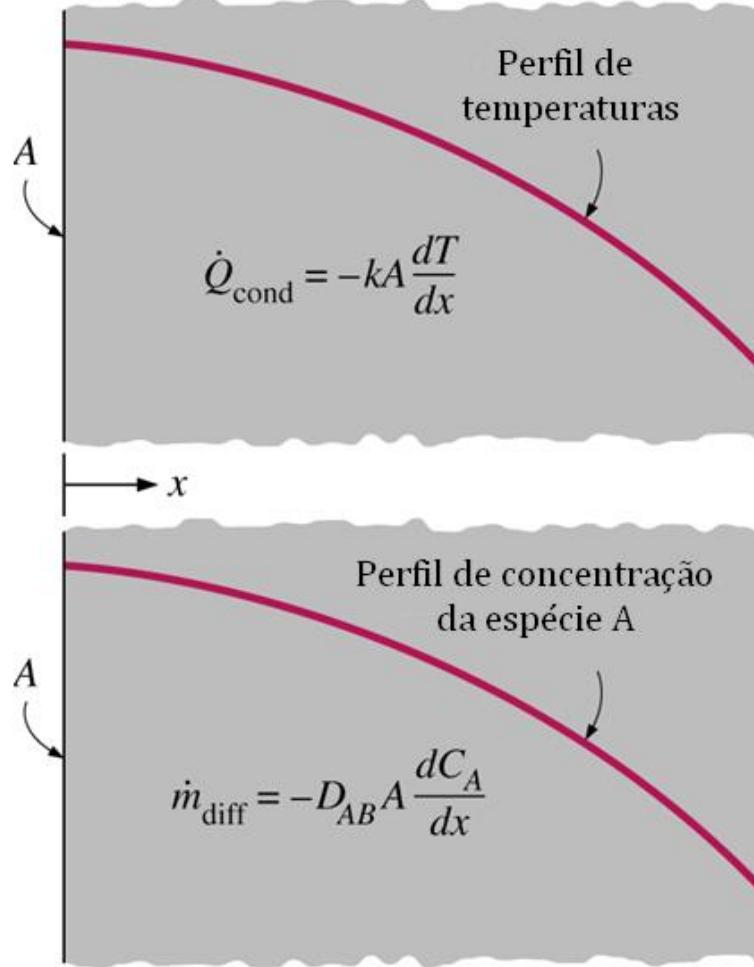
13.2.2 Condução

O Fluxo de massa transferido por difusão m_{diff} de uma espécie química A num meio estacionário na direcção x é proporcional ao gradiente de concentração nessa direcção dC/dx e é expresso pela lei de Fick de difusão por:

$$\dot{m}_{\text{diff}} = -D_{AB}A \frac{dC_A}{dx} \quad (13.3)$$

onde D_{AB} é o coeficiente de difusão (ou difusibilidade de massa) das espécies na mistura e C_A é a concentração das espécies na mistura naquele local.

13.2.2 Condução



Analogia entre a condução de calor e a difusão de massa

13.2.3 Geração

O termo geração de calor refere-se à conversão de alguma forma de energia como eléctrico, química, ou energia nuclear em energia de calorífica sensível no meio. A geração de calor acontece ao longo do meio e apercebe-se disso pela elevação da temperatura. Semelhantemente, alguns problemas de transferência de massa envolvem reacções químicas que acontecem dentro do meio e resultam na geração de espécies ao longo dele. A geração de espécies é um fenómeno de volume, e a taxa de geração pode variar de ponto para ponto no meio. As reacções que acontecem dentro do meio são chamadas reacções homogéneas e são análogas a geração de calor interna.

13.2.3 Geração

Em contraste, algumas reacções químicas resultam na geração de umas espécies à superfície como resultado de reacções químicas que acontecem à superfície devido ao contacto entre o meio e o ambiente. Este é um fenómeno de superfície, e como tal precisa de ser tratado como uma condição de fronteira. Em estudos de transferência de massa, tais reacções são chamadas **reacções heterogéneas** e são análogas ao fluxo de calor de superfície especificada em Transferência de Calor.

13.2.3 Geração

Na transferência de Calor o fluido próximo à superfície é substituído pelo fluido frio mais longe desta. No caso de não haver movimento do fluido, a convecção se reduz-se à condução. Da mesma forma, a convecção de massa (ou a transferência de massa convectiva) é o mecanismo de transferência de massa entre uma superfície e um fluido em movimento que envolve tanto a difusão de massa como o movimento do fluido.

13.2.4 Convecção

O movimento do fluido na transferência de massa também aumenta-a consideravelmente devido a remoção do fluido muito concentrado perto da superfície e substituíndo-o pelo fluido menos concentrado que se encontra mais longe. Na convecção de massa, define-se uma camada limite de concentração de forma análoga à camada limite térmica e definem-se novos números adimensionais em substituição dos números de Nusselt de Prandtl.

13.2.4 Convecção

A taxa de transferência de calor para o fluxo externo é convenientemente definida pela lei de resfriamento de Newton como:

$$Q_{conv} = h_{conv} A_s (T_s - T_\infty) \quad (13.4)$$

onde h_{conv} é o coeficiente de transferência de calor por convecção, A_s é a área da superfície e $T_s - T_\infty$ é a diferença de temperaturas na camada limite térmica. Da mesma forma, a taxa de transmissão em massa pode ser expressa como:

$$m_{conv} = h_{mass} A_s (C_s - C_\infty) \quad (13.5)$$

onde h_{mass} é o coeficiente de transferência de massa, A_s é a superfície, e $C_s - C_\infty$ é a diferença de concentração na camada limite de concentração.

13.3 Difusão de Massa

A Lei de Fick da difusão, proposta em 1855, diz que a taxa de difusão de espécies químicas num local numa mistura de gases (líquidos ou solução de sólidos) é proporcional ao gradiente da concentração dessa espécie no local.

Apesar de uma maior concentração de espécies significar mais moléculas da espécies por unidade de volume, a concentração de uma espécie pode ser expressa de diversas maneiras.

13.3.1 Base de Massa

Na base de massa, a concentração é expressa em termos de massa específica (ou concentração de massa), que é a massa por unidade de volume. Considerando-se um pequeno volume V num local dentro da mistura, a massa específica da espécie (índice i) e da mistura (sem índice) naquele local são dadas por:

$$\text{Massa específica parcial das espécies } i: \quad \rho_i = m_i/V \quad (13.6)$$

$$\text{Massa específica total da mistura:} \quad \rho = m/V = \sum m_i/V = \sum \rho_i \quad (13.7)$$

13.3.1 Base de Massa

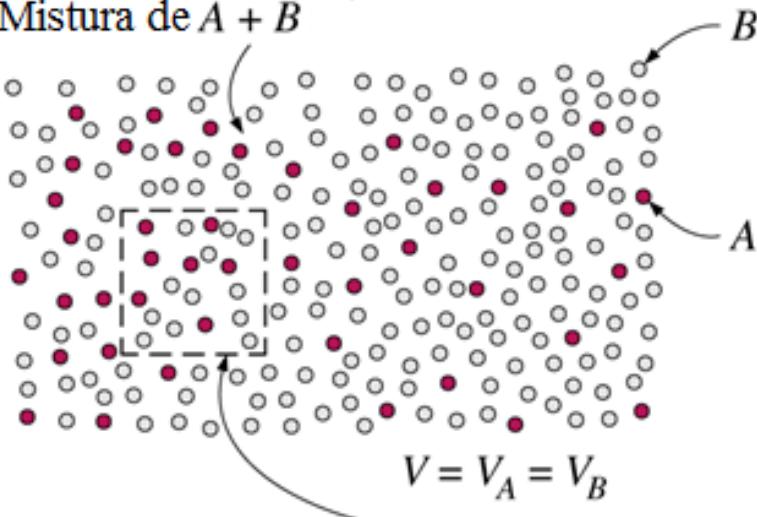
A massa específica de uma mistura num local é igual a soma das massas específicas dos seus constituintes no local. A concentração em massa também pode ser expressa na forma adimensional em termos da fração de massa como w

A fração mássica das espécies i: $w_i = \frac{m_i}{m} = \frac{m_i/V}{m/V} = \frac{\rho_i}{\rho}$ **(13.8)**

Note-se que a fração de massa de uma espécie varia entre 0 e 1, e a conservação de massa exige que a soma das frações de massa dos componentes de uma mistura seja igual a 1.

13.3.1 Difusão de Massa

Mistura de $A + B$



$$m = m_A + m_B$$

$$\rho = \rho_A + \rho_B$$

$$C = C_A + C_B$$

Base de massa:

$$\rho_A = \frac{m_A}{V}, \quad \rho = \frac{m}{V}, \quad w_A = \frac{\rho_A}{\rho}$$

Base molar:

$$C_A = \frac{N_A}{V}, \quad C = \frac{N}{V}, \quad y_A = \frac{C_A}{C}$$

Relação entre elas:

$$C_A = \frac{\rho_A}{M_A}, \quad w_A = y_A \frac{M_A}{M}$$

13.3.2 Base Molar

Na base molar, a concentração é expressa em termos de concentração molar (ou densidade molar), que é a quantidade de matéria em kmol por unidade de volume. Considerando um pequeno volume V num local dentro da mistura, a concentração molar de uma espécie (índice i) e da mistura (sem índice) nesse local são dadas por:

$$\text{Concentração parcial molar das espécies } i: \quad C_i = N_i/V \quad (\text{kmol/m}^3) \quad (13.9)$$

$$\text{Concentração total molar da mistura:} \quad C = N/V = \sum N_i/V = \sum C_i \quad (13.10)$$

13.3.2 Base Molar

A concentração molar de uma mistura num local é igual à soma das concentrações molares dos seus constituintes no local. A concentração molar também pode ser expressa na forma adimensional em termos da fração molar y como:

Fracção molar da espécie i:
$$y_i = \frac{N_i}{N} = \frac{N_i/V}{N/V} = \frac{C_i}{C}$$
 (13.11)

Novamente a fração molar de uma espécie varia entre 0 e 1, e a soma das frações molares dos componentes de uma mistura é igual a 1, $\sum y_i = 1$.

13.3.2 Base Molar

A massa m e número de moles N de uma substância estão relacionados entre si por $m = NM$ (ou, para uma unidade de volume, $\rho = CM$), onde M é a massa molar (também chamada de peso molecular) da substância. Isto é esperado uma vez que a massa de 1 kmol da substância é M kg e, portanto, a massa de N kmol é NM kg. A massa molar e concentração estão relacionadas entre si por:

$$C_i = \frac{\rho_i}{M_i} \quad (\text{para espécies } i) \quad e \quad C = \frac{\rho}{M} \quad (\text{para a mistura}) \quad (13.12)$$

13.3.2 Base Molar

onde M é a massa molar da mistura que pode ser determinada a partir de:

$$M = \frac{m}{N} = \frac{\sum N_i M_i}{N} = \sum \frac{N_i}{N} M_i = \sum y_i M_i \quad (13.13)$$

A massa e fração molar da espécie i de uma mistura são relacionados uns aos outros por:

$$w_i = \frac{\rho_i}{\rho} = \frac{C_i M_i}{CM} = y_i \frac{M_i}{M} \quad (13.14)$$

Duas abordagens diferentes são apresentados acima para a descrição da concentração no local, e pode-se estar a perguntar qual é a melhor abordagem a usar.

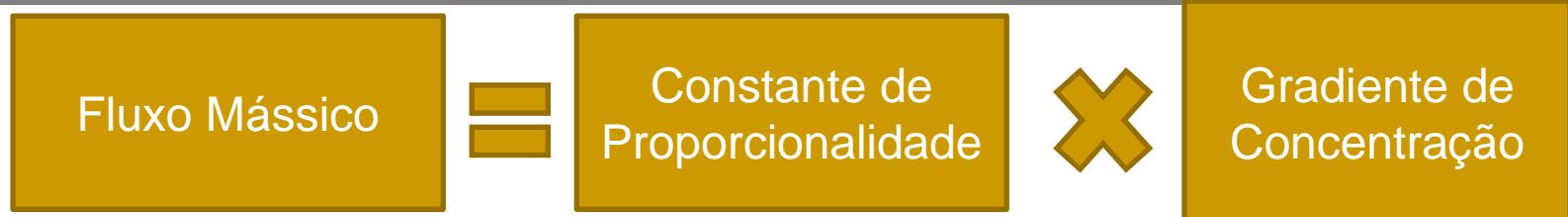
13.3.2 Base Molar

A baixa pressão, um gás ou uma mistura de gases pode ser convenientemente aproximada a um gás ideal com um erro desprezível. A pressão total de uma mistura de gás P é igual à soma das pressões parciais dos gases individuais P_i na mistura e é expressa como $P = \sum P_i$. Onde P_i é chamada pressão parcial da espécie i , que é a pressão que exerceia pela espécie i se existisse sozinha a temperatura e volume da mistura. O que é conhecido como Lei de Dalton. Utilizando a relação do gás ideal $PV = NR_u T$ onde R_u é a constante universal do gás para ambas as espécies i e da mistura, a fração da pressão da espécie i pode ser expressa como:

$$\frac{P_i}{P} = \frac{N_i R_u T / V}{N R_u T / V} = \frac{N_i}{N} = y_i \quad (13.15)$$

13.3.3 Lei de Fick da Difusão: Meio estacionário, constituído de duas espécies

A taxa de difusão em massa de uma espécie química num meio estagnado numa determinada direção é proporcional ao gradiente de concentração local nesse sentido. Essa relação linear entre a taxa de difusão e o gradiente de concentração foi proposta por Fick, em 1855, e é conhecida como lei de Fick da difusão e pode ser expressa como:



13.3.3 Lei de Fick da Difusão: Meio estacionário, constituído de duas

É melhor expressar-se o gradiente de concentração em termos de massa ou fração molar, e a formulação mais adequada da Lei de Fick para a difusão de uma espécie A em uma mistura estacionária binária das espécies A e B em uma direção especificada x é dada por:

$$\text{Base mássica: } j_{\text{diff},A} = \frac{\dot{m}_{\text{diff},A}}{A} = -\rho D_{AB} \frac{d(\rho_A/\rho)}{dx} = -\rho D_{AB} \frac{dw_A}{dx} \quad (\text{kg/s} \cdot \text{m}^2) \quad (13.16)$$

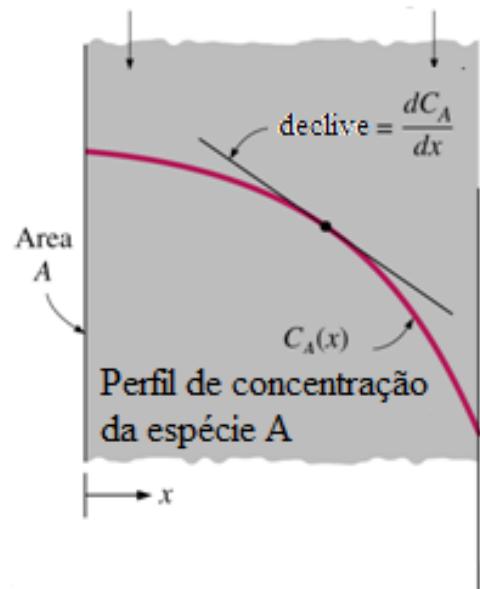
$$\text{Base molar: } \bar{j}_{\text{diff},A} = \frac{\dot{N}_{\text{diff},A}}{A} = -CD_{AB} \frac{d(C_A/C)}{dx} = -CD_{AB} \frac{dy_A}{dx} \quad (\text{mol/s} \cdot \text{m}^2) \quad (13.17)$$

13.3.3 Lei de Fick da Difusão: Meio estacionário, constituído de duas espécies

Alta concentração
da espécie A Baixa concentração
da espécie A

Base de massa:

Base molar:



$$\begin{aligned}\dot{m}_{\text{diff}} &= -\rho A D_{AB} \frac{dw_A}{dx} \\ &= -\rho A D_{AB} \frac{d(\rho_A/\rho)}{dx} \\ &= -A D_{AB} \frac{d\rho_A}{dx} \text{ (if } \rho = \text{constant)}\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}\dot{N}_{\text{diff}, A} &= -C A D_{AB} \frac{dy_A}{dx} \\ &= -C A D_{AB} \frac{d(C_A/C)}{dx} \\ &= -A D_{AB} \frac{dC_A}{dx} \text{ (if } C = \text{constant)}\end{aligned}$$

13.3.3 Lei de Fick da Difusão: Meio estacionário, constituído de duas espécies

Onde $j_{\text{diff}, A}$ é o fluxo de massa (difusivo) da espécie A (massa transferida por difusão por unidade de tempo e por unidade de área normal à direção da transferência de massa, em $\text{kg}/\text{s} \cdot \text{m}^2$) e $\bar{j}_{\text{diff}, A}$ é o fluxo molar (difusivo) (em $\text{kmol}/\text{s} \cdot \text{m}^2$). O fluxo de massa de uma espécie num local é proporcional à massa específica da mistura nesse local. No caso específico da massa específica da mistura constante ou concentração molar constante C, as relações acima simplificam-se em:

$$\text{Base mássica } (\rho = \text{const}): j_{\text{diff}, A} = -D_{AB} \frac{d\rho_A}{dx} \quad (\text{kg}/\text{s} \cdot \text{m}^2) \quad (13.18)$$

$$\text{Base molar } (C = \text{const}): \bar{j}_{\text{diff}, A} = -D_{AB} \frac{dC_A}{dx} \quad (\text{kmol}/\text{s} \cdot \text{m}^2) \quad (13.19)$$

13.3.3 Lei de Fick da Difusão: Meio estacionário, constituído de duas espécies

Devido à natureza complexa da difusão de massa, os coeficientes de difusão são normalmente determinados experimentalmente. A teoria cinética dos gases indica que o coeficiente de difusão para diluir gases a pressões normais é independente da composição da mistura e tende a aumentar com a temperatura diminuindo com a pressão como:

$$D_{AB} \propto \frac{T^{3/2}}{P} \quad \text{ou} \quad \frac{D_{AB,1}}{D_{AB,2}} = \frac{P_2}{P_1} \left(\frac{T_1}{T_2} \right)^{3/2} \quad (13.20)$$

13.3.3 Lei de Fick da Difusão: Meio estacionário, constituído de duas espécies

Tabela 13.1

Coeficientes de difusão binária de alguns gases no ar à pressão de 1 atm para diferentes temperaturas ($\text{m}^2/\text{s} \times 10^5$)

- Multiplicar por 10,76 para converter para pes^2/s

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	12,50	3,03
500	4,75	3,85	17,10	4,43
600	6,46	5,37	24,40	6,03
700	8,38	6,84	31,70	7,82
800	10,50	8,57	39,30	9,78
900	12,60	10,50	47,70	11,80
1000	15,20	12,40	56,90	14,10
1200	20,60	16,90	77,70	19,20
1400	26,60	21,70	99,00	24,50
1600	33,20	27,50	125,00	30,40
1800	40,30	32,80	152,00	37,00
2000	48,00	39,40	180,00	44,80

13.3.3 Lei de Fick da Difusão: Meio estacionário, constituído de duas espécies

Os coeficientes de difusão de sólidos e líquidos também tendem a aumentar com o aumento da temperatura, tendo também uma forte dependência da composição. O processo de difusão em sólidos e líquidos é muito mais complicado do que em gases, e os coeficientes de difusão neste caso são quase exclusivamente determinados experimentalmente. O coeficiente de difusão binário para várias misturas gasosas binárias e soluções sólidas e líquidas é dado nas Tabelas 13.2 e 13.3.

Tabela 13.2 coeficientes de difusão binária de misturas de gases diluídos a 1 atm

Binary diffusion coefficients of dilute gas mixtures at 1 atm
 (from Barrer, Ref. 2; Geankoplis, Ref. 5; Perry, Ref. 14; and Reid et al., Ref. 15)

Substance A	Substance B	T, K	D_{AB} or $D_{BA}, m^2/s$	Substance A	Substance B	T, K	D_{AB} or $D_{BA}, m^2/s$
Air	Acetone	273	1.1×10^{-5}	Argon, Ar	Nitrogen, N ₂	293	1.9×10^{-5}
Air	Ammonia, NH ₃	298	2.6×10^{-5}	Carbon dioxide, CO ₂	Benzene	318	0.72×10^{-5}
Air	Benzene	298	0.88×10^{-5}	Carbon dioxide, CO ₂	Hydrogen, H ₂	273	5.5×10^{-5}
Air	Carbon dioxide	298	1.6×10^{-5}	Carbon dioxide, CO ₂	Nitrogen, N ₂	293	1.6×10^{-5}
Air	Chlorine	273	1.2×10^{-5}	Carbon dioxide, CO ₂	Oxygen, O ₂	273	1.4×10^{-5}
Air	Ethyl alcohol	298	1.2×10^{-5}	Carbon dioxide, CO ₂	Water vapor	298	1.6×10^{-5}
Air	Ethyl ether	298	0.93×10^{-5}	Hydrogen, H ₂	Nitrogen, N ₂	273	6.8×10^{-5}
Air	Helium, He	298	7.2×10^{-5}	Hydrogen, H ₂	Oxygen, O ₂	273	7.0×10^{-5}
Air	Hydrogen, H ₂	298	7.2×10^{-5}	Oxygen, O ₂	Ammonia	293	2.5×10^{-5}
Air	Iodine, I ₂	298	0.83×10^{-5}	Oxygen, O ₂	Benzene	296	0.39×10^{-5}
Air	Methanol	298	1.6×10^{-5}	Oxygen, O ₂	Nitrogen, N ₂	273	1.8×10^{-5}
Air	Mercury	614	4.7×10^{-5}	Oxygen, O ₂	Water vapor	298	2.5×10^{-5}
Air	Naphthalene	300	0.62×10^{-5}	Water vapor	Argon, Ar	298	2.4×10^{-5}
Air	Oxygen, O ₂	298	2.1×10^{-5}	Water vapor	Helium, He	298	9.2×10^{-5}
Air	Water vapor	298	2.5×10^{-5}	Water vapor	Nitrogen, N ₂	298	2.5×10^{-5}

Note: The effect of pressure and temperature on D_{AB} can be accounted for through $D_{AB} \sim T^{3/2}/P$. Also, multiply D_{AB} values by 10.76 to convert them to ft²/s.

Tabela 13.3 Coeficientes de difusão binária de soluções diluídas de líquidos e soluções sólidas a 1 atm

Binary diffusion coefficients of dilute liquid solutions and solid solutions at 1 atm
(from Barrer, Ref. 2; Reid et al., Ref. 15; Thomas, Ref. 19; and van Black, Ref. 20)

(a) Diffusion through Liquids				(b) Diffusion through Solids			
Substance A (Solute)	Substance B (Solvent)	T, K	$D_{AB}, m^2/s$	Substance A (Solute)	Substance B (Solvent)	T, K	$D_{AB}, m^2/s$
Ammonia	Water	285	1.6×10^{-9}	Carbon dioxide	Natural rubber	298	1.1×10^{-10}
Benzene	Water	293	1.0×10^{-9}	Nitrogen	Natural rubber	298	1.5×10^{-10}
Carbon dioxide	Water	298	2.0×10^{-9}	Oxygen	Natural rubber	298	2.1×10^{-10}
Chlorine	Water	285	1.4×10^{-9}	Helium	Pyrex	773	2.0×10^{-12}
Ethanol	Water	283	0.84×10^{-9}	Helium	Pyrex	293	4.5×10^{-15}
Ethanol	Water	288	1.0×10^{-9}	Helium	Silicon dioxide	298	4.0×10^{-14}
Ethanol	Water	298	1.2×10^{-9}	Hydrogen	Iron	298	2.6×10^{-13}
Glucose	Water	298	0.69×10^{-9}	Hydrogen	Nickel	358	1.2×10^{-12}
Hydrogen	Water	298	6.3×10^{-9}	Hydrogen	Nickel	438	1.0×10^{-11}
Methane	Water	275	0.85×10^{-9}	Cadmium	Copper	293	2.7×10^{-19}
Methane	Water	293	1.5×10^{-9}	Zinc	Copper	773	4.0×10^{-18}
Methane	Water	333	3.6×10^{-9}	Zinc	Copper	1273	5.0×10^{-13}
Methanol	Water	288	1.3×10^{-9}	Antimony	Silver	293	3.5×10^{-25}
Nitrogen	Water	298	2.6×10^{-9}	Bismuth	Lead	293	1.1×10^{-20}
Oxygen	Water	298	2.4×10^{-9}	Mercury	Lead	293	2.5×10^{-19}
Water	Ethanol	298	1.2×10^{-9}	Copper	Aluminum	773	4.0×10^{-14}
Water	Ethylene glycol	298	0.18×10^{-9}	Copper	Aluminum	1273	1.0×10^{-10}
Water	Methanol	298	1.8×10^{-9}	Carbon	Iron (fcc)	773	5.0×10^{-15}
Chloroform	Methanol	288	2.1×10^{-9}	Carbon	Iron (fcc)	1273	3.0×10^{-11}

13.3.3 Lei de Fick da Difusão: Meio estacionário, constituído de duas espécies

Fazem-se duas observações a partir destas tabelas:

1. Os coeficientes de difusão, em geral, são altos em gases e mais baixos em sólidos. Os coeficientes de difusão de gases são de magnitude de várias ordens maior do que o dos líquidos.
2. Os coeficientes de difusão aumentam com a temperatura. O coeficiente de difusão (taxa de difusão de massa) de carbono no ferro durante um processo de endurecimento (cementação), aumenta em 6000 vezes com a elevação da temperatura de 500 °C a 1000 °C.

13.3.3 Lei de Fick da Difusão: Meio estacionário, constituído de duas espécies

Devido à sua importância prática, a difusão de vapor de água no ar foi o tema de vários estudos, e algumas fórmulas empíricas foram desenvolvidas para o coeficiente de difusão D_{H_2O-ar} . Marrero e Mason propuseram a seguinte fórmula popular

$$D_{H_2O-Ar} = 1,87 \times 10^{-10} \frac{T^{2,072}}{P} \quad (\text{m}^2/\text{s}) \quad 280\text{K} < T < 450\text{K} \quad (13.21)$$

onde P é a pressão total em Atm e T é a temperatura em K

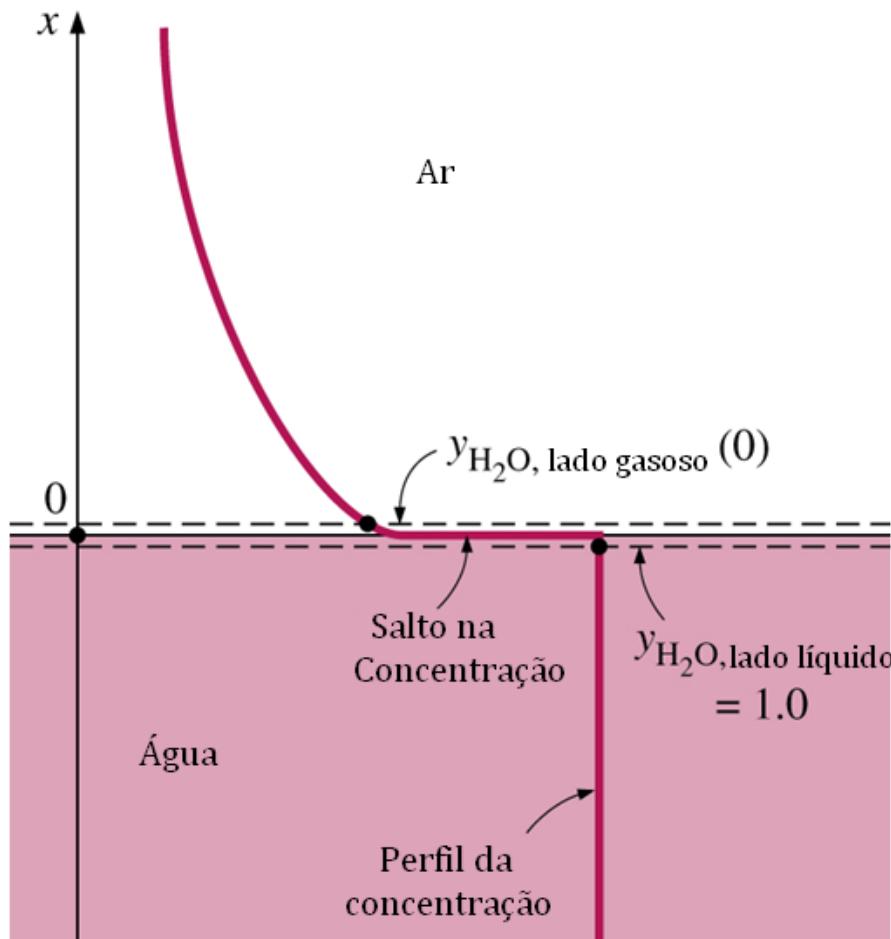
13.4 Condições de Fronteira

Existem dois tipos comuns de condições de contorno:

- (1) Concentração de espécies especificada, o que corresponde à temperatura especificada; e
- (2) Fluxo de espécies indicado, que corresponde ao fluxo de calor especificado.

Apesar de sua aparente semelhança, existe uma diferença importante entre a temperatura e a concentração: a temperatura é necessariamente uma função contínua, enquanto a concentração, em geral, não é.

13.4 Condições de Fronteira



Ao contrário da temperatura, a concentração de espécies nos dois lados da interface de um gás-líquido (ou gás-sólido ou sólido-líquido) normalmente não são os mesmos.

13.4 Condições de Fronteira

Quando se especifica a condição de contorno, especificar o local não é suficiente. Também precisa-se de especificar o lado da fronteira. Por exemplo, na concentração da água (líquido ou vapor) nos lados líquidos e gasoso de uma interface ar-água em $x = 0$ pode ser expressa numa base molar como:

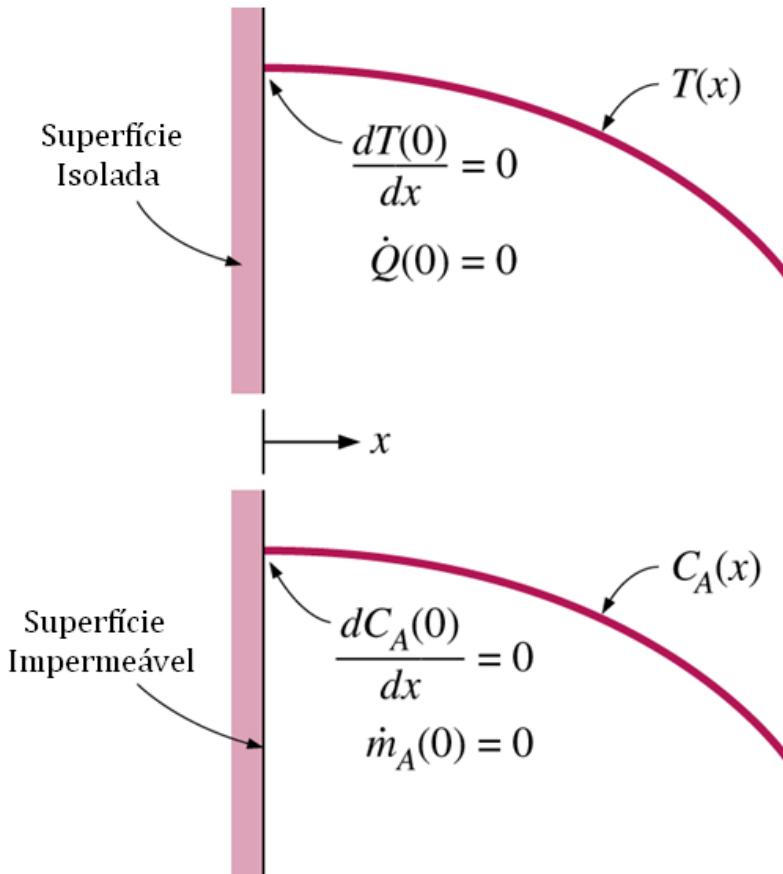
$$y_{H_2O, \text{lado do líquido}}(0) = y_1 \quad \text{e} \quad y_{H_2O, \text{lado do gás}}(0) = y_2 \quad (13.22)$$

Usando a lei de Fick, a condição de contorno de fluxo constante de espécies para uma espécie de difusão A na fronteira em $x=0$, na ausência de sopro ou sucção, é expresso como:

$$-CD_{AB} \frac{dy_A}{dx} \Big|_{x=0} = \bar{j}_{A,0} \quad \text{ou} \quad -\rho D_{AB} \frac{dw_A}{dx} \Big|_{x=0} = j_{A,0} \quad (13.23)$$

Onde $J_{A,0}$ e $j_{A,0}$ são os fluxos molar e de massa especificados da espécies A na fronteira, respectivamente

13.4 Condições de Fronteira



O caso especial do fluxo de massa zero ($J_{A,0} = J_{A,0} = 0$) corresponde a uma superfície impermeável, para a qual $dy_A(0)/dx = dw_A(0)/dx = 0$.

Uma superfície impermeável, na transferência de massa é semelhante a uma superfície isolada na transferência de calor.

13.4 Condições de Fronteira

Muitos processos envolvem a absorção de um gás por um líquido. A maioria dos gases são pouco solúveis em líquidos (como o ar em água), e para diluir este tipo de soluções a fração molar da espécie i na fase líquida do gás e na interface têm de ser proporcionais uma à outra. Ou seja, $y_{i,\text{lado do gás}} \propto y_{i,\text{lado do líquido}}$ ou $P_{i,\text{lado do gás}} \propto P_{y_i,\text{lado do líquido}}$ desde $y_i, \text{lado do gás} = P_{i,\text{lado do gás}} / P$ para misturas de gases ideais. Isto é conhecido como Lei de Henry.

13.4 Condições de Fronteira

A Lei de Henry, e é expressa como:

$$y_{i, \text{lado do líquido}} = \frac{P_{i, \text{lado do gás}}}{H} \text{ (no interface)} \quad (13.24)$$

Onde H é a constante de Henry, que é o produto da pressão total da mistura de gases e da constante de proporcionalidade. Para uma determinada espécie, é uma função da temperatura e é praticamente independente da pressão para pressões abaixo de 5 atm.

Tabela 13.4 Constante de Henry

Henry's constant H (in bars) for selected gases in water at low to moderate pressures (for gas i , $H = P_{i, \text{gas side}}/y_{i, \text{water side}}$)
(from Mills, Ref. 13, Table A.21, p. 874)

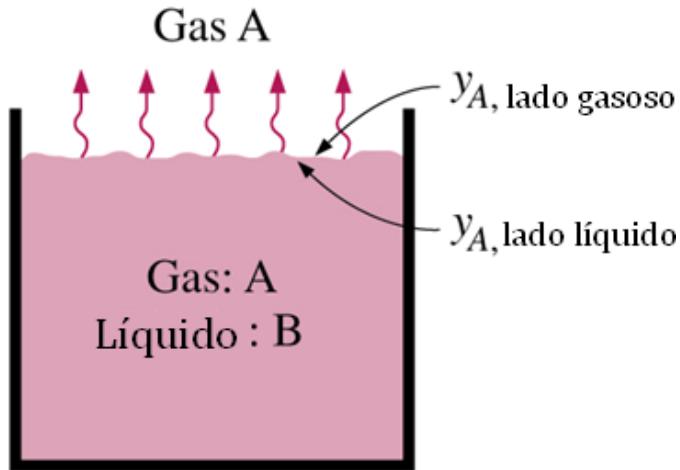
Solute	290 K	300 K	310 K	320 K	330 K	340 K
H ₂ S	440	560	700	830	980	1140
CO ₂	1280	1710	2170	2720	3220	—
O ₂	38,000	45,000	52,000	57,000	61,000	65,000
H ₂	67,000	72,000	75,000	76,000	77,000	76,000
CO	51,000	60,000	67,000	74,000	80,000	84,000
Air	62,000	74,000	84,000	92,000	99,000	104,000
N ₂	76,000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

13.4 Condições de Fronteira

Na Tabela 13.4 apresentam-se valores da constante de Henry para várias soluções aquosas e para determinadas temperaturas. Desta Tabela e da equação acima fazem-se as seguintes constatações:

1. A concentração de um gás dissolvido num líquido é inversamente proporcional à constante de Henry. Então, quanto maior a constante de Henry, menor a concentração de gases dissolvidos no líquido.

13.4 Condições de Fronteira



$$y_{A, \text{lado gasoso}} \propto y_{A, \text{lado líquido}}$$

ou

$$\frac{P_{A, \text{lado gasoso}}}{P} \propto y_{A, \text{lado líquido}}$$

ou

$$P_{A, \text{lado gasoso}} = H y_{A, \text{lado líquido}}$$

2. A constante de Henry

aumenta (e assim a fração de um gás dissolvido no líquido diminui) com o aumento da temperatura. Então, os gases dissolvidos num líquido podem ser diminuídos aquecendo o líquido .

13.4 Condições de Fronteira

3. A concentração de um gás dissolvido num líquido é proporcional à pressão parcial do gás. Então, a quantidade de gás dissolvida num líquido pode ser aumentada aumentando a pressão do gás. Isto pode ser usado como vantagem na carbonização de refrigerantes com CO₂gasoso.

O resultado obtido da Equação 13.24 para a fração molar do gás dissolvido é válido para a camada líquida logo abaixo da interface, e não necessariamente para todo o líquido.

13.4 Condições de Fronteira

O uso da lei de Henry é limitada ao o gás diluído em soluções líquidas, ou seja, um líquido com uma pequena quantidade de gás dissolvido no mesmo.

Então a pergunta que surge naturalmente é: o que faz-se quando o gás é altamente solúvel no líquido (ou sólido), como a amônia na água? Neste caso, a relação linear da lei de Henry, não se aplica, e a fração molar de um gás dissolvido no líquido (ou sólido) é geralmente expressa como uma função da pressão parcial do gás na fase gasosa e da temperatura.

13.4 Condições de Fronteira

Uma relação aproximada, para as frações molares de uma espécie para os lados líquido e gasoso da interface é dada pela Lei de Raoult como:

$$P_{i, \text{lado gasoso}} = y_{i, \text{lado gasoso}} P = y_{i, \text{lado do líquido}} P_{i, \text{sat}}(T) \quad (13.25)$$

onde $P_{i, \text{sat}}(T)$ é a pressão de saturação da espécie i à temperatura de interface e P é a pressão total do lado da fase gasosa.

13.4 Condições de Fronteira

A concentração da espécie de gás i no sólido na interface $C_{i,\text{lado_sólido}}$, é proporcional à pressão parcial da espécie i no gás $P_{i,\text{lado_gasoso}}$ do lado do gás da interface e é expressa como:

$$C_{i, \text{lado sólido}} = \zeta P_{i, \text{lado gasoso}} \quad (\text{kmol/m}^3) \quad (13.26)$$

Onde ζ é a solubilidade. Expressando a pressão em bar e a unidade de concentração molar em kmol de espécies i por m^3 , a unidade de solubilidade é kmol/m^3 bar.

13.5 Difusão de massa em regime estacionário através de uma parede

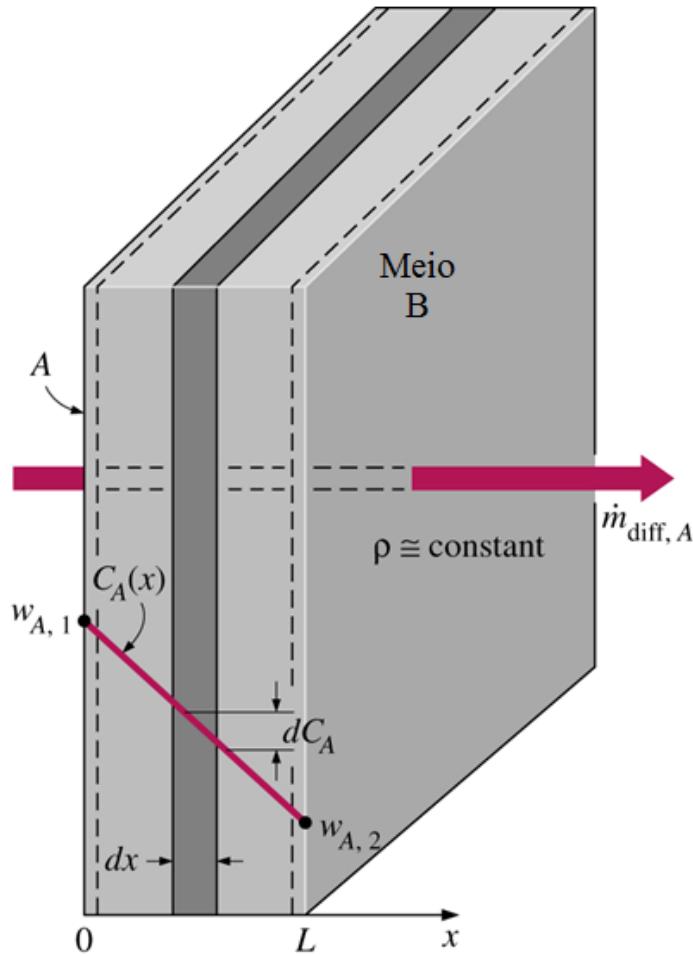
Muitos problemas práticos de transferência de massa envolvem a difusão de uma espécie através de um meio plano paralelo que não envolve qualquer reação química homogênea em condições unidimensionais estáveis. Esses problemas de transferência de massa são análogos aos problemas de condução de calor unidimensionais em regime permanente numa parede plana sem geração de calor e podem ser analisados da mesma forma. De facto, muitas das relações já desenvolvidas podem ser usadas para transferência de massa, substituindo a temperatura pela massa (ou fracção molar), a condutividade térmica por ϱD_{AB} (ou CD_{AB}), e fluxo de calor pelo fluxo massico (ou molar).

13.5 Difusão de massa em regime estacionário através de uma parede

Condução de calor	Difusão de massa	
	Base Mássica	Base Molar
T	w_i	y_i
k	ρD_{AB}	CD_{AB}
\dot{q}	j_i	\bar{j}_i
α	D_{AB}	D_{AB}
L	L	L

Analogia entre a condução de calor e a difusão de massa num meio estacionário

13.5 Difusão de massa em regime estacionário através de uma parede



Considere-se uma parede plana sólida (meio B) de área A, espessura L e massa específica ρ . A parede que é permeável é submetida em ambos os lados a diferentes concentrações de uma espécie A. As superfícies de contorno em $x = 0$ e $x = L$ estão localizados dentro do sólido adjacente à interface, e cada uma dessas superfícies são mantidas permanentemente às frações de massa de $W_{A,1}$ e $W_{A,2}$, respectivamente.

13.5 Difusão de massa em regime estacionário através de uma parede

A concentração das espécies **A**, em qualquer ponto não vai alterar-se com o tempo já que a operação acontece em regime permanente, e não haverá produção ou destruição de espécies **A** uma vez que não ocorrem reações químicas no meio. Então, o princípio da conservação de massa para a espécie **A** pode ser expresso como a taxa de fluxo em massa da espécie **A**, através da parede, em qualquer seção transversal à mesma. Isso é:

$$\dot{m}_{diff,A} = j_A A = \text{constant} \quad (kg/s) \quad (13.27)$$

13.5 Difusão de massa em regime estacionário através de uma parede

A lei de Fick da Difusão passa a ser:

$$j_A = \frac{\dot{m}_{diff,A}}{A} = -\rho D_{AB} \frac{dw_A}{dx} = const \quad (13.28)$$

Separando as variáveis e integração através da parede de $x = 0$, onde $w(0) = w_{A,1}$, até $x = L$, onde $w(L) = w_{A,2}$, obtem-se:

$$\frac{\dot{m}_{diff,A}}{A} \int_0^L dx = - \int_{w_{A,1}}^{w_{A,2}} \rho D_{AB} dw_A \quad (13.29)$$

onde a taxa de transferência de massa \dot{m}_{diff} , e a área da parede A são retiradas do sinal de integral uma vez que ambas são constantes.

13.5 Difusão de massa em regime estacionário através de uma parede

Se a massa específica ρ e o coeficiente de difusão de massa D_{AB} variarem pouco ao longo da parede, podem ser assumidos constantes. A integração nesse caso resulta em:

$$\dot{m}_{diff,A,parede} = \rho D_{AB} A \frac{w_{A,1} - w_{A,2}}{L} = D_{AB} A \frac{\rho_{A,1} - \rho_{A,2}}{L} \quad (kg/s) \quad (13.30)$$

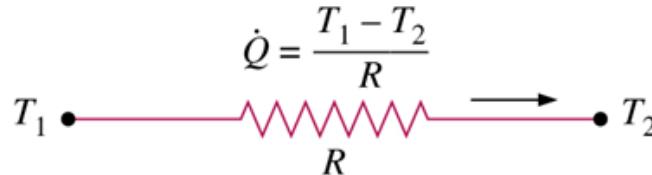
Esta relação pode ser rearranjada como:

$$\dot{m}_{diff,A,parede} = \frac{w_{A,1} - w_{A,2}}{L / \rho D_{AB} A} = \frac{w_{A,1} - w_{A,2}}{R_{diff,parede}} \quad (13.31)$$

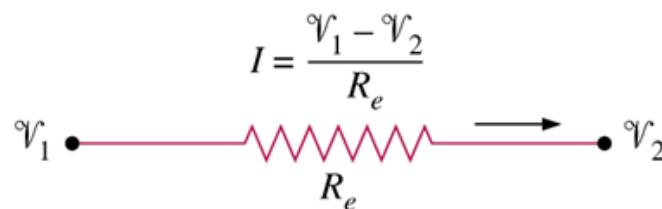
Onde:

$$R_{diff,parede} = \frac{L}{\rho D_{AB} A}$$

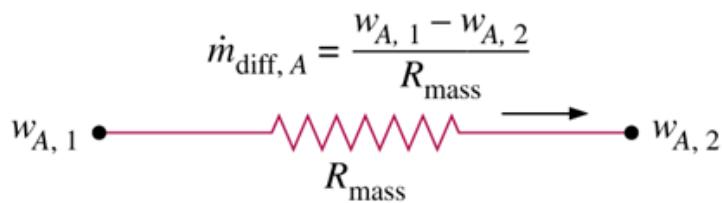
13.5 Difusão de massa em regime estacionário através de uma parede



(a) Fluxo de Calor



(b) Fluxo de Corrente Eléctrica



(c) Fluxo de Massa

Pode-se concluir que a taxa de difusão de massa através de uma parede plana é proporcional à massa específica média, a área da parede, e a diferença da concentração através da parede, mas é inversamente proporcional à espessura da parede. Uma vez que a taxa de difusão de massa for conhecida, a fração de massa $w_A(x)$ em qualquer local x pode ser determinada pela substituição de $w_{A, 2}$ na Equação 13.30 por $W_A(x)$ e L por x .

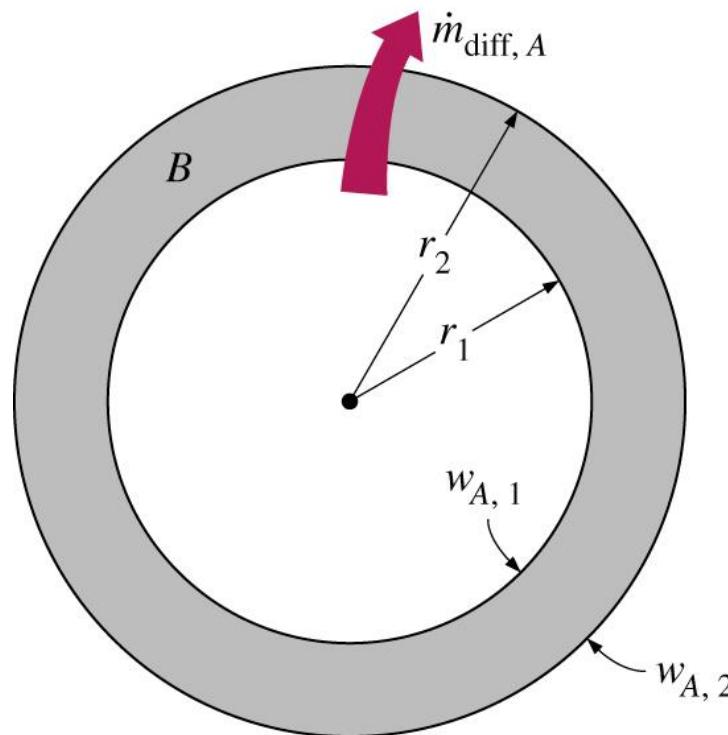
13.5 Difusão de massa em regime estacionário através de uma parede

A análise anterior pode ser repetida numa base molar, com o seguinte resultado

$$\begin{aligned}\dot{N}_{diff,A,parede} &= CD_{AB}A \frac{y_{A,1} - y_{A,2}}{L} = D_{AB}A \frac{C_{A,1} - C_{A,2}}{L} \\ &= \frac{y_{A,1} - y_{A,2}}{\bar{R}_{diff,parede}}\end{aligned}\tag{13.32}$$

Onde $\bar{R}_{diff,parede} = L / CD_{AB}A$ é a resistência de difusão molar da parede s/kmol.

13.5 Difusão de massa em regime estacionário através de uma parede



Difusão de massa
unidimensional através de uma
casca cilíndrica ou esférica.

13.5 Difusão de massa em regime estacionário através de uma parede

A analogia entre transferência de calor e massa também se aplica às geometrias cilíndricas e esféricas. Repetindo a estratégia delineada para a condução de calor, obtém-se as seguintes relações análogas para transferência de massa unidimensional em regime permanente através de camadas cilíndricas e esféricas não reactivas:

$$\dot{m}_{diff,A,cilindro} = 2\pi L \rho D_{AB} \frac{w_{A,1} - w_{A,2}}{\ln(r_2/r_1)} = 2\pi L D_{AB} \frac{\rho_{A,1} - \rho_{A,2}}{\ln(r_2/r_1)} \quad (13.33)$$

$$\dot{m}_{diff,A,esfera} = 4\pi r_1 r_2 \rho D_{AB} \frac{w_{A,1} - w_{A,2}}{r_2 - r_1} = 4\pi r_1 r_2 D_{AB} \frac{\rho_{A,1} - \rho_{A,2}}{r_2 - r_1} \quad (13.34)$$

13.5 Difusão de massa em regime estacionário através de uma parede

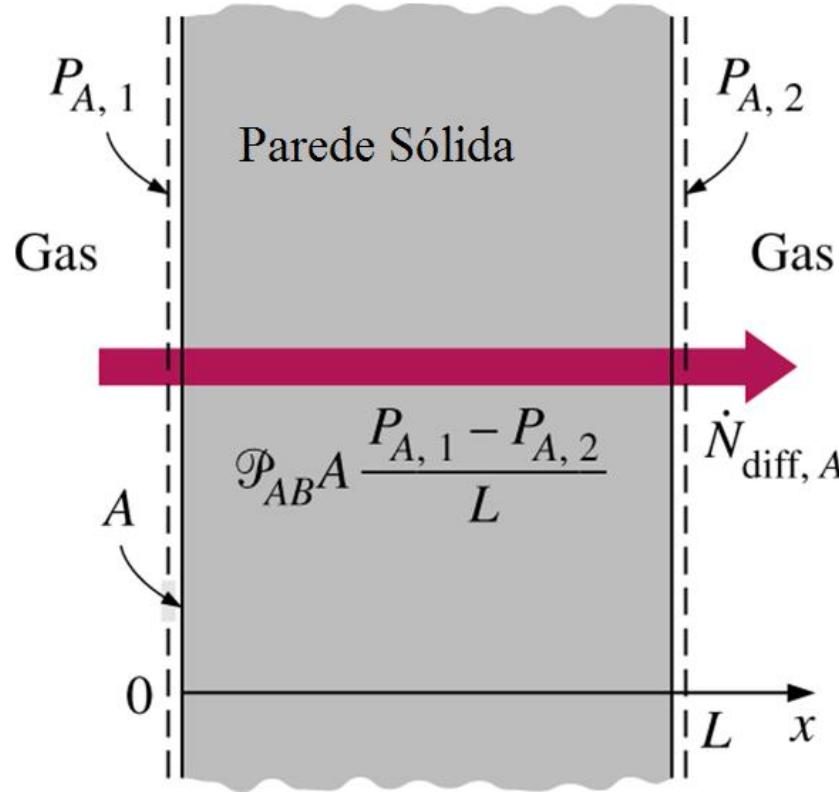
Ou na base molar:

$$\dot{N}_{diff,A,cilindro} = 2\pi L C D_{AB} \frac{y_{A,1} - y_{A,2}}{\ln(r_2/r_1)} = 2\pi L D_{AB} \frac{C_{A,1} - C_{A,2}}{\ln(r_2/r_1)} \quad (13.35)$$

$$\dot{N}_{diff,A,esfera} = 4\pi r_1 r_2 C D_{AB} \frac{y_{A,1} - y_{A,2}}{r_2 - r_1} = 4\pi r_1 r_2 D_{AB} \frac{C_{A,1} - C_{A,2}}{r_2 - r_1} \quad (13.36)$$

Onde L é o comprimento do cilindro, r_1 é o raio interno e r_2 o raio externo do cilindro ou da esfera.

13.5 Difusão de massa em regime estacionário através de uma parede



A taxa de difusão de uma espécie gasosa através de um sólido pode ser determinada a partir das pressões parciais do gás em ambos os lados e da permeabilidade do sólido ao gás.

13.5 Difusão de massa em regime estacionário através de uma parede

O fluxo molar de um gás através de um sólido sob condições de regime permanente unidimensional pode ser expressa em termos de pressões parciais do gás adjacente dos dois lados do sólido, substituindo C_A nessas relações por $\zeta_{AB}P_A$ / ou $P_{AB}P_A/D_{AB}$. No caso de uma parede plana, por exemplo, dá:

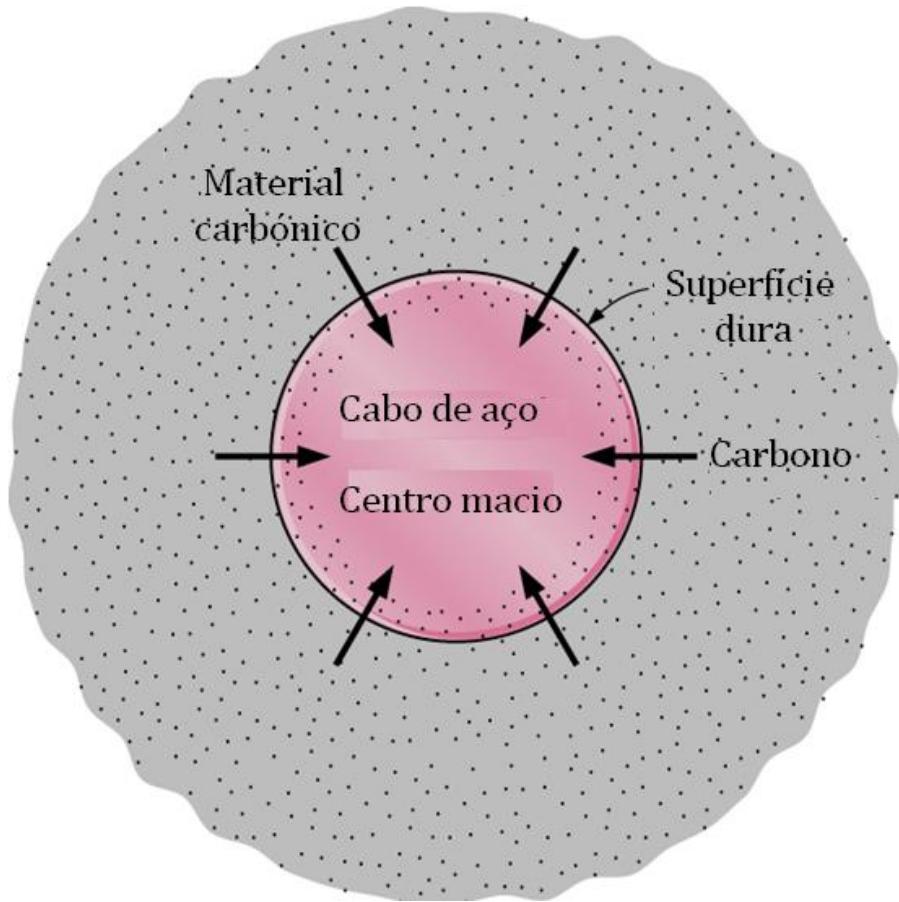
$$\dot{m}_{diff,A,parede} = D_{AB}\zeta_{AB}A\frac{P_{A,1} - P_{A,2}}{L} = P_{AB}\frac{P_{A,1} - P_{A,2}}{L} \text{ (kmol/s)} \quad (13.37)$$

onde $P_{A,1}$ e $P_{A,2}$ são as pressões parciais de gás nos dois lados da parede.

13.6 Difusão de massa transiente

A análise em regime transiente é útil para determinar a taxa de uma espécie que transpõe uma camada estacionária. Mas às vezes está-se interessado na difusão de uma espécie, num corpo, durante um tempo limitado antes das condições de estabilidade serem estabelecidas. Tais problemas são estudados pela análise transiente. Por exemplo, a superfície de um componente de aço é geralmente endurecida pela embalagem do componente num material carbonico num forno a alta temperatura.

13.6 Difusão de massa transiente



O endurecimento da superfície de um componente de aço temperado pela difusão de moléculas de carbono é um processo de difusão de massa transiente.

13.6 Difusão de massa transiente

Durante o período de tempo no forno, as moléculas de carbono difundem-se através da superfície do aço, mas elas penetram numa profundidade de apenas alguns milímetros. A concentração de carbono diminui exponencialmente da superfície às partes internas, e o resultado é um componente de aço com uma superfície muito dura e uma região central relativamente macia.

13.6 Difusão de massa transiente

A difusão de massa em regime transiente num meio estacionário é análoga a transferência de calor em regime transiente e satisfazer os seguintes requisitos:

1. O coeficiente de difusão é constante. Isso é válido para um meio isotérmico desde D_{AB} varie com a temperatura (corresponde à difusividade térmica constante);
2. Não há reações homogêneas no meio, que geram ou empobrecem a difusão de espécies A (corresponde a não geração de calor);
3. Inicialmente ($t=0$) a concentração da espécie A é constante ao longo do meio (corresponde à temperatura inicial uniforme).

13.6 Difusão de massa transiente

A solução de um problema de difusão de massa pode ser obtida directamente a partir da solução analítica ou gráfica do problema correspondente da condução. As fórmulas de transferência de calor semelhantes as de massa encontram-se apresentadas na Tabela 3.5 para a fácil referência. Por exemplo para o caso de um meio semi-infinito com concentração superficial constante, a solução pode ser expressa como:

$$\frac{C_A(x, t) - C_{A,i}}{C_{A,s} - C_{A,i}} = erfc \left(\frac{x}{2\sqrt{D_{AB}t}} \right) \quad (13.38)$$

onde $C_{A,i}$ é a concentração inicial da espécie A no tempo $t=0$ e $C_{A,s}$ é a concentração no interior da superfície exposta do meio.

Tabela 13.5 Analogia entre as formulas de condução de calor transiente e de difusão de massa transiente num meio estacionário

Condução de calor	Difusão de massa
T	C, y, ρ ou w
α	D_{AB}
$\theta = \frac{T(x, t) - T_\infty}{T_i - T_\infty}$	$\theta_{massa} = \frac{w_A(x, t) - w_{A,\infty}}{w_{A,i} - w_{A,\infty}}$
$\frac{T(x, t) - T_s}{T_i - T_s}$	$\frac{w_A(x, t) - w_A}{w_{A,i} - w_A}$
$\xi = \frac{x}{2\sqrt{\alpha t}}$	$\xi_{massa} = \frac{x}{2\sqrt{D_{AB}t}}$
$Bi = \frac{h_{conv}L}{k}$	$Bi_{massa} = \frac{h_{massa}L}{\rho D_{AB}}$
$\tau = \frac{\alpha t}{L^2}$	$\tau = \frac{D_{AB}t}{L^2}$

13.6 Difusão de massa transiente

Usando as definições de fração molar, fração de massa e massa específica, pode-se mostrar que para soluções diluídas,

$$\frac{C_A(x, t) - C_{A,i}}{C_{A,s} - C_{A,i}} = \frac{\rho_A(x, t) - \rho_{A,i}}{\rho C_{A,s} - \rho_{A,i}} = \frac{w_A(x, t) - w_{A,i}}{w_{A,s} - w_{A,i}} = \frac{y_A(x, t) - y_{A,i}}{y_{A,s} - y_{A,i}} \quad (13.39)$$

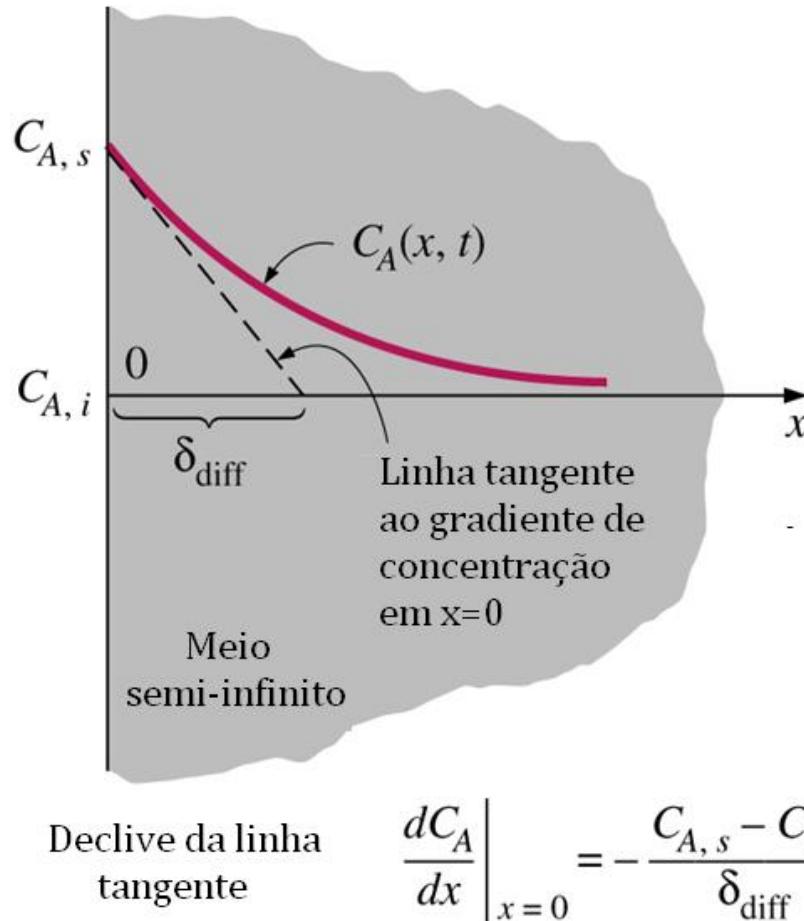
Como a massa específica total ou a concentração molar total de soluções diluídas são geralmente constante ($\varrho = \text{constante}$ ou $C = \text{constante}$), outras medidas de concentração podem ser usadas na equação. 13.39.

13.6 Difusão de massa transiente

Um valor de interesse nos processos de difusão de massa é a profundidade da difusão num dado momento. Isto é geralmente caracterizado pela profundidade de penetração definida como o local x , onde a tangente ao perfil de concentração na superfície ($x=0$) intercepta a linha $C_A = C_{A,i}$. Obtendo o gradiente da concentração em $x = 0$, diferenciando a Equação 13.38 a profundidade de penetração é determinada de:

$$\delta_{diff} \frac{C_{A,s} - C_{A,i}}{-(dC_A/dx)_{x=0}} = \frac{C_{A,s} - C_{A,i}}{(C_{A,s} - C_{A,i})/\sqrt{\pi D_{AB} t}} = \sqrt{\pi D_{AB} t} \quad (13.40)$$

13.6 Difusão de massa transiente



Perfil de concentração de espécies num meio semi-infinito durante a difusão de massa transiente e a profundidade de penetração.