Difusão em estado transiente

Licenciatura em
Engenharia Química e Biológica

Fenómenos de Transferência II

Difusão em estado transiente

✓ Em processos transientes, a concentração num determinado ponto/posição varia com o tempo

⬇

Estado não estacionário; Processo que é dependente do tempo

Difusão em estado transiente

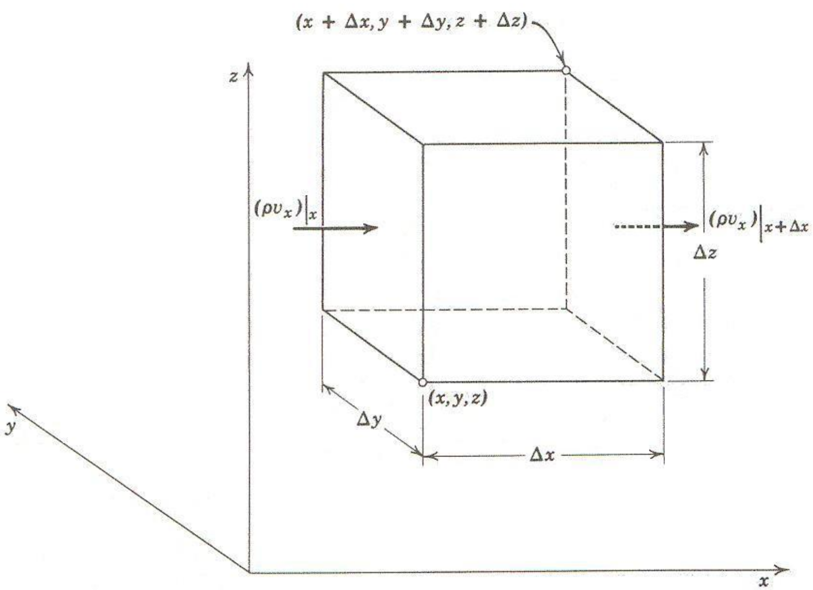


Fig. 3.1-1. Region of volume $\Delta x\, \Delta y\, \Delta z$ *fixed in space* through which a fluid is flowing.

Massa de A transferida na área ΔyΔz em x, e expresso em vector fluxo

❑ Balanço de massa ao componente A

Acumulação de A = Entrada de A - Saída de A + Produção de A

- Variação da massa de A no elemento de volume: $\dfrac{\partial \rho_A}{\partial t}\, \Delta x \Delta y \Delta z$
- Entrada de massa de A através da face *x*: $n_{Ax}\big|_x\, \Delta y \Delta z$
- Saída de massa de A através da face *x+Δx*: $n_{Ax}\big|_{x+\Delta x}\, \Delta y \Delta z$
- Produção de A por reacção química: $r_A\, \Delta x \Delta y \Delta z$

r_A – massa de A produzido/volume.tempo

Difusão em estado transiente

$$=> \quad \Delta x \Delta y \Delta z \frac{\partial \rho_A}{\partial t} = \Delta y \Delta z \left[n_{Ax}\big|_x - n_{Ax}\big|_{x+\Delta x} \right] + \Delta x \Delta z \left[n_{Ay}\big|_y - n_{Ay}\big|_{y+\Delta y} \right] +$$

$$+ \Delta x \Delta y \left[n_{Az}\big|_z - n_{Az}\big|_{z+\Delta z} \right] + r_A \, \Delta x \Delta y \Delta z$$

$\times \dfrac{1}{\Delta x \Delta y \Delta z}$; $\lim\limits_{\Delta x, \Delta y, \Delta z \to 0}$ =>

$$\boxed{\frac{\partial \rho_A}{\partial t} + \left(\frac{\partial n_{Ax}}{\partial x} + \frac{\partial n_{Ay}}{\partial y} + \frac{\partial n_{Az}}{\partial z} \right) = r_A}$$

Equação de conservação de A

n_{Ax}, n_{Ay}, n_{Az} – componentes do vector fluxo de massa (n_A)

ou:

$$\boxed{\frac{\partial \rho_A}{\partial t} + \left(\nabla \cdot n_A \right) = r_A}$$

Difusão em estado transiente

Equação de conservação de B: $$\frac{\partial \rho_B}{\partial t} + \left(\nabla \cdot n_B\right) = r_B$$

- Adicionando a equação de conservação do componente A com o componente B
- Para um mistura binária de A e B, $n_A + n_B = \rho v$
- Pela lei de conservação da massa: $r_A = -r_B$, se por cada mole de A desapareça uma mole de B.

Equação de conservação de uma mistura

$$\frac{\partial \rho}{\partial t} + \left(\nabla \cdot \rho v\right) = 0$$

Difusão em estado transiente

Em unidades molares:

Equação de conservação de A:	$\frac{\partial c_A}{\partial t} + \left(\nabla \cdot N_A\right) = R_A$
Equação de conservação de B:	$\frac{\partial c_B}{\partial t} + \left(\nabla \cdot N_B\right) = R_B$
Total:	$\frac{\partial c}{\partial t} + \left(\nabla \cdot c v^*\right) = R_A + R_B$

R_A – Produção de A por unidade de volume

Difusão em estado transiente

- Para obter o perfil de concentrações:

em unidades mássicas: $$n_A = \underbrace{\omega_A(n_A + n_B)}_{\rho_A v} - \rho \mathscr{D}_{AB} \nabla \omega_A$$

n_A – fluxo de massa relativo a um eixo fixo

- **Fluxo de A devido à difusão resultante do gradiente**

- **Fluxo de A resultante do movimento global do fluido**

em unidades molares: $$N_A = \underbrace{x_A(N_A + N_B)}_{c_A v^*} - c \mathscr{D}_{AB} \nabla x_A$$

Difusão em estado transiente

substituindo:

$$\frac{\partial \rho_A}{\partial t} + \left(\nabla \cdot \rho_A v\right) = \left(\nabla \cdot \rho \mathscr{D}_{AB} \nabla \omega_A\right) + r_A$$

$$\frac{\partial c_A}{\partial t} + \left(\nabla \cdot c_A v^*\right) = \left(\nabla \cdot c \mathscr{D}_{AB} \nabla x_A\right) + R_A$$

Perfil de concentrações de A num sistema binário

Difusão em estado transiente

Sistema binário com ρ e $\mathscr{D}$ constantes

$$\frac{\partial \rho_A}{\partial t} + \rho_A (\nabla \cdot v) + v \cdot (\nabla \rho_A) = \mathscr{D}_{AB} \left(\nabla^2 \rho_A\right) + r_A$$

Equação de conservação total:

$$\frac{\partial \rho}{\partial t} + (\nabla \cdot \rho v) = 0 \quad => \quad (\nabla \cdot v) = 0$$

(ρ constante)

$$\frac{\partial \rho_A}{\partial t} + v \cdot (\nabla \rho_A) = \mathscr{D}_{AB} \left(\nabla^2 \rho_A\right) + r_A$$

dividindo por M_A:

$$\underbrace{\frac{\partial c_A}{\partial t} + v \cdot (\nabla c_A)}_{\text{Derivada substancial}} = \mathscr{D}_{AB} \left(\nabla^2 c_A\right) + R_A$$

$$\boxed{\frac{Dc_A}{Dt} = \mathscr{D}_{AB} \left(\nabla^2 c_A\right) + R_A}$$

(Soluções binárias líquidas diluídas)

Difusão em estado transiente

Sistema não reactivo (R_A, R_B = 0) e sem movimento convectivo (v = 0)

=> $$\boxed{\frac{\partial c_A}{\partial t} = \mathscr{D}_{AB} \nabla^2 c_A}$$

2ª Lei de Fick

Soluções analíticas:

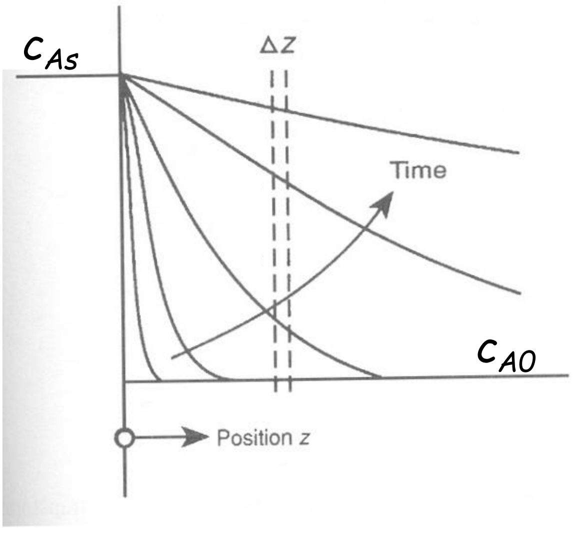
- Separação de variáveis
- Transformadas de Laplace

Função erro
Série trigonométrica

Difusão em estado transiente

DIFUSÃO NUM MEIO SEMI-INFINITO

Sistema não reactivo (R_A = 0) e sem movimento convectivo (v = 0)



$$\Rightarrow \quad \frac{\partial c_A}{\partial t} = \mathscr{D}_{AB} \frac{\partial^2 c_A}{\partial z^2}$$

- Condição inicial: $c_A = c_{A0}$, $\quad t = 0 \quad 0 \leq z \leq L$
- Condição fronteira: $c_A = c_{As}$, $\quad z = 0 \quad t>0$
- Condição fronteira: $c_A = c_{A0}$, $\quad z \to \infty \quad t>0$

Difusão em estado transiente

Solução: método de combinação de variáveis (Boltzman, 1894)

$$\xi = \frac{z}{\sqrt{4Dt}} \qquad \Rightarrow \qquad \frac{dc_A}{d\xi}\left(\frac{\partial \xi}{\partial t}\right) = D\frac{d^2 c_A}{d\xi^2}\left(\frac{\partial \xi}{\partial z}\right)^2 \qquad ou \qquad \frac{d^2 c_A}{d\xi^2} + 2\xi\frac{dc_A}{d\xi} = 0$$

- **Condição fronteira: $c_A = c_{As}$, $\xi = 0$**
- **Condição fronteira: $c_A = c_{A0}$, $\xi = \infty$**

$$\frac{c_{As} - c_A}{c_{As} - c_{A0}} = erf\,\xi$$

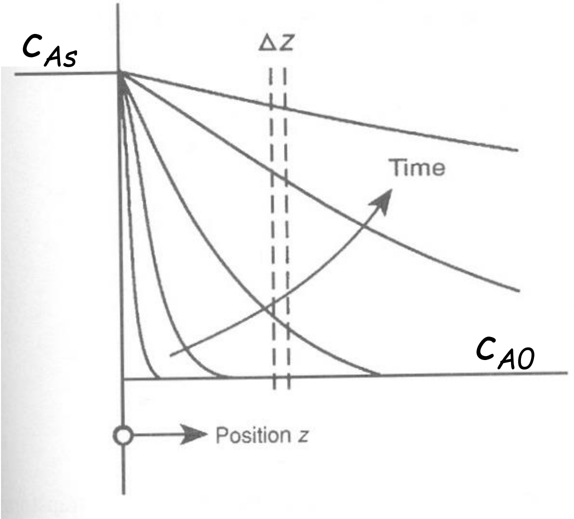
$$erf\,\xi = \frac{2}{\sqrt{\pi}}\int_0^{\xi} e^{-s^2}\,ds$$ **(função erro)**

Table 7-1. Error function values. For negative a, erf(a) is negative

a	erf(a)	a	erf(a)	a	erf(a)
0.0	0.0	0.48	0.50275	0.96	0.82542
0.04	0.04511	0.52	0.53790	1.00	0.84270
0.08	0.09008	0.56	0.57162	1.10	0.88021
0.12	0.13476	0.60	0.60386	1.20	0.91031
0.16	0.17901	0.64	0.63459	1.30	0.93401
0.20	0.22270	0.68	0.66378	1.40	0.95229
0.24	0.26570	0.72	0.69143	1.50	0.96611
0.28	0.30788	0.76	0.71754	1.60	0.97635
0.32	0.34913	0.80	0.7421	1.70	0.98379
0.36	0.38933	0.84	0.76514	1.80	0.98909
0.40	0.42839	0.88	0.78669	2.00	0.99532
0.44	0.46622	0.92	0.80677	3.2[illegible]	0.99999

$$erf(|a|) = \left[1 - \left(1 + 0.2784|a| + 0.2314|a|^2 + 0.0781|a|^4\right)^{-4}\right]$$

Difusão em estado transiente



$$\frac{c_{As} - c_A}{c_{As} - c_{A0}} = erf\,\xi$$

Variação da concentração com a posição e o tempo

$$\xi = \frac{z}{\sqrt{4Dt}}$$

Fluxo de A:

$$J_A^* = -D\frac{\partial c_A}{\partial z} = \sqrt{D/\pi t}\, e^{-z^2/4Dt}(c_{As} - c_{A0})$$

a z=0 =>

$$J_A^*\Big|_{z=0} = \sqrt{D/\pi t}\,(c_{As} - c_{A0})$$

Difusão em estado transiente

Problema 1

Uma peça pré-aquecida de aço macio com uma concentração inicial (homogénea) de 0.2%p/p é exposta a uma atmosfera carbonizante com um teor em carbono constante.

a) Sabendo que ao fim de 0.5 h a concentração de carbono no aço a 0.01cm da superfície é de 0.55%p/p, determine a sua concentração na superfície.

b) Determine a concentração de carbono no aço à mesma distância uma hora depois do inicio do ensaio.

Coeficiente de difusão do carbono no aço = 1×10^{-11} m^2s^{-1}.

$$\frac{c_{As} - c_A}{c_{As} - c_{A0}} = erf\left(\frac{z}{\sqrt{4Dt}}\right)$$

Table 7-1. Error function values. For negative a, erf(a) is negative

a	erf(a)	a	erf(a)	a	erf(a)
0.0	0.0	0.48	0.50275	0.96	0.82542
0.04	0.04511	0.52	0.53790	1.00	0.84270
0.08	0.09008	0.56	0.57162	1.10	0.88021
0.12	0.13476	0.60	0.60386	1.20	0.91031
0.16	0.17901	0.64	0.63459	1.30	0.93401
0.20	0.22270	0.68	0.66378	1.40	0.95229
0.24	0.26570	0.72	0.69143	1.50	0.96611
0.28	0.30788	0.76	0.71754	1.60	0.97635
0.32	0.34913	0.80	0.7421	1.70	0.98379
0.36	0.38933	0.84	0.76514	1.80	0.98909
0.40	0.42839	0.88	0.78669	2.00	0.99532
0.44	0.46622	0.92	0.80677	3.2[illegible]	0.99999

$$erf(|a|) = \left[1 - \left(1 + 0.2784|a| + 0.2314|a|^2 + 0.0781|a|^4\right)^{-4}\right]$$

Difusão em estado transiente

Problema 2

A água de um lago profundo tem CO_2 dissolvido com uma concentração uniforme 1 kg/m^3. Se a concentração do CO_2 na água à superfície for subitamente elevada para 9 kg/m^3 calcule:

a) Qual o fluxo médio de CO_2 durante 24 h?

b) Qual a percentagem do fluxo para t= 24h que está para além de 1 cm de profundidade?

$D_{CO2\ \text{-água}} = 10^{-5}\text{cm}^2/\text{s}$.

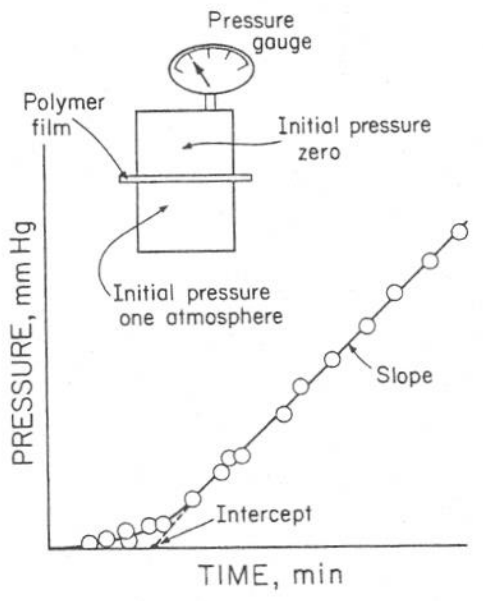
$$J_A^{\ *} = -D\frac{\partial c_A}{\partial z} = \sqrt{D/\pi\, t}\; e^{-z^2/4Dt}\left(c_{As} - c_{A0}\right)$$

Difusão em estado transiente

DIFUSÃO ATRAVÉS DE UM FILME POLIMÉRICO

- Compartimento do topo em vácuo
- Compartimento de baixo cheio com A

A difunde-se através da membrana



- $c_A = 0$, $t = 0$ qualquer z
- $c_A = S\,p_0$, $z = 0$ $t>0$
- $c_A = 0$, $z = l$ $t>0$

2ª Lei de Fick

$$\frac{\partial c_A}{\partial t} = \mathscr{D}_{AB} \frac{\partial^2 c_A}{\partial z^2}$$

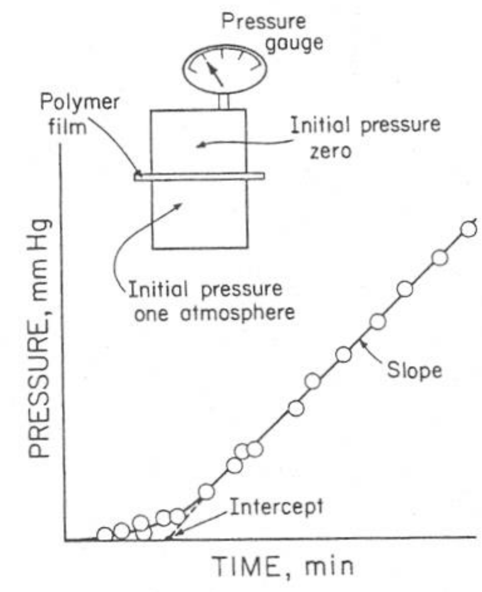
Difusão em estado transiente

Crank:

$$p = \frac{ARTp_0}{Vl}\left[SD_{AB}t + \frac{2Sl^2}{\pi^2}\sum_{n=1}^{\infty}\frac{\cos n\pi}{n^2}\left(1 - e^{-\ {}_{AB}n^2\pi^2 t/l^2}\right)\right]$$

A t elevados =>

$$p = \left[\frac{ARTp_0}{Vl}\right]\left(SD_{AB}t - \frac{Sl^2}{6}\right)$$



- **ordenada na origem: relacionado com S**
- **declive: relacionado com a permeabilidade S×D**

Ou seja, sabendo S podemos calcular o coeficiente de difusão de A no filme polimérico!

Difusão em estado transiente

Problema 3

A permeabilidade do CO_2 numa membrana foi determinada a 50°C, sendo igual a 1.089×10^{-12} $mol.m.m^{-2}.s^{-1}.Pa^{-1}$. Sabendo que a ordenada na origem da representação da pressão com o tempo é igual a -2.04×10^{-2} Pa, determine o coeficiente de difusão do CO_2 na membrana.

$$p = \left[\frac{ARTp_0}{Vl}\right]\left(SD_{AB}t - \frac{Sl^2}{6}\right)$$

Dados

Área = 7.07×10^{-4} m^2

R = 8.314 $m^3 Pa mol^{-1} K^{-1}$

p_0 = 50 000 Pa

V = 70 cm^3

l = 2 cm

Difusão em estado transiente

Problema 4

A permeabilidade de O_2 numa membrana de PDMS foi determinada experimentalmente a 30°C. Sabendo que a representação de p em função do tempo, para tempos elevados é uma recta com declive igual a 40 $Pa.s^{-1}$, determine a permeabilidade de O_2 na membrana, assumindo:

$$p = \left[\frac{ARTp_0}{Vl}\right]\left(SD_{AB}t - \frac{Sl^2}{6}\right)$$

Área = 6.28×10^{-4} m^2

R = 8.314 $m^3 Pa.mol^{-1}K^{-1}$

$p_0 = 1 \times 10^5$ Pa

V = 50 cm^3

l= 2 cm