

# title here

Felipe B. Pinto 61387 – MIEQB

6 de maio de 2024

## Conteúdo

<b>I Fundamentos: Transferencia de massa</b>			
1 Operações de transferencia de massa . . . . .	2	8 Peneiros moleculares . . . . .	30
2 Composições . . . . .	3	9 Dif por meios não poros e sem partição de soluto . . . . .	31
Exemplo 1 . . . . .	4	10 Solubilização . . . . .	32
3 Velocidades . . . . .	5	<b>IV Difusão em estado estacionário</b>	33
4 Coeficiente de Difusão . . . . .	6	1 Formula geral . . . . .	34
5 Lei da difusão . . . . .	7	2 Difusão em estado estacionário para todas as geometrias . . . . .	37
6 Fluxo máximo (molar) de i . . . . .	8	Exemplo 1 . . . . .	38
<b>II Coeficientes de difusão</b>	9	Exemplo 2 . . . . .	39
1 Coeficiente de Difusão . . . . .	10	<b>VI Reação Química Heterogénea</b>	41
2 Variação $D$ com a temperatura . . . . .	11	Exemplo 1 . . . . .	42
3 Difusão em mistura de gases . . . . .	13	Exemplo 2 . . . . .	43
Exemplo 1 . . . . .	14	Exemplo 3 . . . . .	44
4 $D$ em líquidos . . . . .	15	<b>VII Difusão em estado pseudo estacionário</b>	45
5 $D$ em sólidos . . . . .	16	1 . . . . .	46
6 Difusão superficial . . . . .	21	Exemplo 1 . . . . .	49
7 Condensação capilar . . . . .	28		

---

# I - Fundamentos: Transferencia de massa

---

# 1 Operações de transferencia de massa

## 1.1 Destilação

- Líquido-Vapor
- Todos os componentes tem duas fases
- Composição diferente em cada fase

## 1.2 Absorção Gasosa

- Gás-Líquido
- Apenas uma componente se distribui

## 1.3 Secagem

- Gás-Sólido
- Difusão do líquido presente no sólido para o gás

## 1.4 Extração Líquido-Líquido

- Solução heterogênea
- Solvente + Solução → Extrato + Resíduo

## 2 Composições

Concentração mássica

$$\rho_A = \frac{m_A}{V} \quad \rho = \sum_i \rho_i$$

Concentração molar

$$c_A = \frac{\rho_A}{M_A} = \frac{N_A}{v} = \frac{p_A}{R T}$$

Fração molar

$$y_A = \frac{c_A}{c} = \frac{p_A/(R T)}{P/(R T)} = \frac{p_A}{P}$$

# Exemplo 1

A composição molar de uma mistura gasosa a 273K e 1.5 E<sup>5</sup>Pa é

O <sub>2</sub>	CO	CO <sub>2</sub>	N <sub>2</sub>
7%	10%	15%	68%

Determine

E1 a)

A composição em percentagem mássica

Resposta

$$\rho_X = \frac{m_X \frac{g_X}{mol_X}}{M g} = \frac{100 m_X}{M} \frac{\%g_X}{g};$$

$$m_X \frac{g_X}{mol} = \frac{M_X g_X}{mol_X} \frac{c_X mol_X}{mol} = M_X c_X \frac{g_X}{mol};$$

$$M \frac{g}{mol} = \sum m_X g (X)/mol$$

	O <sub>2</sub>	CO	CO <sub>2</sub>	N <sub>2</sub>
$m_x$	2.24	2.80	6.60	19.04
$\rho_X$	7.301	9.126	21.512	62.060
$M = 30.68$				

E1 b)

A massa específica da mistura gasosa

Resposta

Assumindo gás ideal.

$$\rho = \frac{M n}{V} = \frac{M n}{\frac{nRT}{P}} = \frac{M P}{R T} \cong \frac{30.68 E^{-3} * 1.5 E^5}{8.314 * 273} \cong 2.027 \text{ kg m}^{-3}$$

### 3 Velocidades

Velocidade mássica

$$v = \frac{\sum_{i=1}^n \rho_i v_i}{\sum_{i=1}^n \rho_i} = \frac{\sum_{i=1}^n \rho_i v_i}{\rho}$$

Velocidade média molar

$$V = \frac{\sum_{i=1}^n c_i v_i}{c}$$

Velocidade relativa

Velocidade do componente  $i$  relativamente à velocidade mássica/molar

$$\Delta v_i = v_i - v$$

$$\Delta V_i = v_i - V$$

## 4 Coeficiente de Difusão

$$D = f(P, T, \text{natureza do componente})$$

$$J_A = -D_{A,B} \nabla c_A$$

Valores típicos

Gases  $(1 \rightarrow 10) E^{-5}$

Líquidos  $(0.5 \rightarrow 2) E^{-9}$

Sólidos  $(1 \rightarrow 1\ 000\ 000\ 000\ 000) E^{-24}$

## 5 Lei da difusão

1<sup>a</sup> Lei de Fick

$$\mathbf{J}_A = -D_{A,B} \nabla c_A$$

$D_{A,B}$  Coeficiente de difusão

Sistemas

Unidirecional

Isobárico e isotérmico

$$J_{A,z} = -D_{A,B} \frac{dc_A}{dz}$$

$$J_{A,z} = -c D_{A,B} \frac{dy_A}{dz}$$

## 6 Fluxo máximo (molar) de i

$$N_A = c_A v_A = y_A(N_A + N_B) - c D_{A,B} \nabla y_A$$

$$N_{A,z} = y_A(N_{A,z} + N_{B,z}) - c D_{A,B} \frac{dy_A}{dz}$$

$$J_{A,z} = c_A(v_{A,z} - V_z) = -c D_{A,B} \frac{dy_A}{dz} \implies$$

$$\implies c_A v_{A,z} =$$

$$= c_A v_z - c D_{A,B} \frac{dy_A}{dz} =$$

$$= c_A \left( \frac{c_A v_{A,z} + c_B v_{B,z}}{c} \right) - c D_{A,B} \frac{dy_A}{dz} =$$

$$= y_A (c_A v_{A,z} + c_B v_{B,z}) - c D_{A,B} \frac{dy_A}{dz};$$

$$N_A = c_A v_A \implies$$

$$\implies c_A v_{A,z} = N_{A,z} = y_A (N_{A,z} + N_{B,z}) - c D_{A,B} \frac{dy_A}{dz} \implies$$

$$\implies N_A = y_A (N_A + N_B) - c D_{A,B} \nabla y_A$$

### 6.1 Formas equivalentes para fluxo de massa em sistemas binários (A,B)

Flux	Gradient	Fick rate eq	Restrictions
$n_A$	$\nabla \omega_A$	$n_A = -\rho D_{A,B} \nabla \omega_A + \omega_A(n_A + n_B)$	Constant $\rho$
	$\nabla \rho_A$	$n_A = -D_{A,B} \nabla \rho_A + \omega_A(n_A + n_B)$	
$j_A$	$\nabla \omega_A$	$j_A = -\rho D_{A,B} \nabla \omega_A$	Constant $c$
	$\nabla \rho_A$	$j_A = -D_{A,B} \nabla \rho_A$	
$N_A$	$\nabla y_A$	$N_A = -c D_{A,B} \nabla y_A + y_A(N_A + N_B)$	
	$\nabla c_A$	$N_A = -D_{A,B} \nabla c_A + y_A(N_A + N_B)$	
$J_A$	$\nabla y_A$	$J_A = -c D_{A,B} \nabla y_A$	
	$\nabla c_A$	$J_A = -D_{A,B} \nabla c_A$	

---

## II - Coeficientes de difusão

---

# 1 Coeficiente de Difusão

$$D = f(P, T, \text{natureza do componente})$$

$$\mathbf{J}_A = -D_{A,B} \nabla c_A$$

Valores típicos

Gases  $(1 \rightarrow 10) \times 10^{-5}$

Líquidos  $(0.5 \rightarrow 2) \times 10^{-9}$

Sólidos  $(1 \rightarrow 1\,000\,000\,000\,000) \times 10^{-24}$

Constante de proporcionalidade entre fluxo e força motriz

$$\dim D_{A,B} = \dim \frac{-J_{A,z}}{\frac{dc_A}{dz}} = \frac{M}{L^2 T} \frac{1}{(M/L^3)/L} = \frac{L^2}{T}$$

## 1.1 $D$ em gases

$$D_{A,B} = 1.858 * 10^{-3} \frac{T^{3/2}}{P \sigma_{A,B}^2 \Omega_D} \sqrt{M_A^{-1} + M_B^{-1}}$$

$\dim D = \text{cm}^2 \text{s}^{-1}$  Coeficiente de difusão da espécie A na espécie B

$\dim M_X = \text{g}_X \text{mol}_X^{-1}$  Massa molecular da substância gasosa  $X$

$\dim P = \text{atm}$  Pressão total

$\dim \sigma_X = \text{\AA}$  Diâmetro de colisão de  $X$

$\dim \sigma_{A,B} = \text{\AA}$  Distância limite

$\dim T = \text{K}$  Temperatura

$\dim \Omega = 0$  Integral de colisão

Valores seguintes se encontram tabelados

Diametro de colisão

$$\sigma_{A,B} = \frac{\sigma_A + \sigma_B}{2}$$

Energia de interação

$$\varepsilon_{A,B} = \sqrt{\varepsilon_A \varepsilon_B}$$

Integral de colisão

$$\Omega_D = f(k T \varepsilon_{A,B}^{-1})$$

## 2 Variação $D$ com a temperatura

$$D_{A,B,T_2,P_2} = D_{A,B,T_1,P_1} \frac{P_1}{P_2} \left( \frac{T_2}{T_1} \right)^{3/2} \frac{\Omega_{D,T_1}}{\Omega_{D,T_2}}$$

$$D \propto T^{3/2} \Omega \wedge D \propto P^{-1}$$

$$\begin{aligned} \frac{D_{A,B,T_2,P_2}}{D_{A,B,T_1,P_1}} &= \frac{1.858 * 10^{-3} \frac{T_2^{3/2}}{P_2 \sigma_{A,B}^2 \Omega_{D,T_2}} \sqrt{M_A^{-1} + M_B^{-1}}}{1.858 * 10^{-3} \frac{T_1^{3/2}}{P_1 \sigma_{A,B}^2 \Omega_{D,T_1}} \sqrt{M_A^{-1} + M_B^{-1}}} = \frac{\left( \frac{T_2^{3/2}}{P_2 \Omega_{D,T_2}} \right)}{\left( \frac{T_1^{3/2}}{P_1 \Omega_{D,T_1}} \right)} = \\ &= \frac{P_1}{P_2} \left( \frac{T_2}{T_1} \right)^{3/2} \frac{\Omega_{D,T_1}}{\Omega_{D,T_2}} \end{aligned}$$

### 3 Difusão em mistura de gases

$$D_{1,m} = \left( \sum_{i=2}^n \frac{y'_{1,i}}{D_{1,i}} \right)^{-1} = \left( \sum_{i=2}^n \frac{\frac{y_i}{\sum_{j=2}^n y_j}}{D_{1,i}} \right)^{-1} = \frac{\sum_{j=2}^n y_j}{\sum_{i=2}^n y_i / D_{1,i}}$$

## Exemplo 1

Determine o coeficiente de difusão do CO numa mistura gasosa cuja composição é:

$y_{\text{O}_2}$	$y_{\text{N}_2}$	$y_{\text{CO}}$
0.20	0.70	0.10

- A mistura está à temperatura de 298 K e à pressão de 2 atm
- Os coeficientes de difusão do CO em oxigênio e azoto são:
  - $D_{\text{CO,O}_2} = 0.185 * 10^{-4} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$  273 K, 1 atm
  - $D_{\text{CO,N}_2} = 0.192 * 10^{-4} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$  288 K, 1 atm

---

### Resposta

$$D_{\text{CO},M} = \frac{\sum_{j=2}^n y_j}{\sum_{i=2}^n y_i / D_{\text{CO},i}} = \frac{0.9}{(0.20 / D_{\text{CO,O}_2,298\text{K},2\text{atm}}) + (0.70 / D_{\text{CO,N}_2,298\text{K},2\text{atm}})}$$

$$D_{\text{CO,O}_2,298\text{K},1\text{atm}} = 0.185 * 10^{-4} \frac{1}{2} \left( \frac{298}{273} \right)^{3/2} \cong 0.105 \text{ E}^{-4} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1};$$

$$D_{\text{CO,N}_2,298\text{K},2\text{atm}} = 0.192 * 10^{-4} \frac{1}{2} \left( \frac{298}{288} \right)^{3/2} \cong 0.101 \text{ E}^{-4} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1} \implies$$

$$\implies D_{\text{CO},M} \cong \frac{0.9}{(0.20 / 0.105 \text{ E}^{-4}) + (0.70 / 0.101 \text{ E}^{-4})} \cong 0.102 \text{ E}^{-4} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$$

## 4 $D$ em líquidos

### Stokes-Einstein

$$D_A = \frac{k_B T}{6 \pi \mu R_A}$$

$$\left. \begin{aligned} D_A &= u_A R T && \text{(Nernst-Einstein)} \\ u_A &\sim (6 \pi \mu R_A)^{-1} && \text{(Stokes)} \end{aligned} \right\} \implies D_A = \frac{R T}{6 \pi \mu R_A}$$

$u_A$  Mobilidade da partícula

$k_B$  Constante de boltsman: ( $1.381 \times 10^{-23} \text{ J K}^{-1}$ )

### Constante de boltsman

$$k_B = \frac{R}{N_A} \cong \frac{8.314 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}}{6.022 \times 10^{23} \text{ mol}^{-1}} \cong 1.381 \times 10^{-23} \text{ J K}^{-1}$$

$$k_B \underset{\text{exactly}}{=} 1.381 \times 10^{-23} \text{ J K}^{-1}$$

Transforma a lei dos gases perfeitos numa verão por molécula

### Casos específicos

#### Prolate ellipsoid

$$D = \frac{k_B T}{6 \pi \mu \left( \frac{\sqrt{a^2 - b^2}}{\ln \left( \frac{a + \sqrt{a^2 - b^2}}{b} \right)} \right)}$$

#### Oblate ellipsoid

$$D = \frac{k_B T}{6 \pi \mu \left( \frac{\sqrt{a^2 - b^2}}{\tan^{-1} \sqrt{\frac{a^2 - b^2}{b^2}}} \right)}$$

## 4.1 Correlação de Wilke-Chang

$$\frac{D_{A,B} \mu_B}{T} = \frac{7.4 * 10^{-8} \sqrt{\Phi_B M_B}}{V_A^{0.6}}$$

.

Soluções diluidas

$M_B$

Peso molecular do solvente  $B$

$\dim \mu_B = \text{cP}$

Viscosidade do solvente  $B$

$\dim V_A = \text{cm}^3 \text{ mol}^{-1}$  Volume molar do soluto  $A$  no seu ponto de vaporização normal

$\dim \Phi_B = 0$  parametro de associação

- 2.26 → Água

- 1.50 → Etanol

- 1.90 → Metanol

- 1.00 → Benzeno, éter...  
(não associados/polares)

## 4.2 Diluição Infinita (Hayduk-Ludie)

$$D_{A,B} = 13.26 * 10^{-5} \mu_B^{-1.14} V_A^{-0.589}$$

## 4.3 Equação de Sheibel

$$\frac{D_{A,B} \mu_B}{T} = \frac{K}{V_A^{1/3}} = \frac{8.2 * 10^{-8} (1 + (3 V_B/V_A)^{2/3})}{V_A^{1/3}}$$

## 4.4 Tabela de volumes moleculares

Compound		Molecular volume, $\text{cm}^3 \text{ g}^{-1} \text{ mol}^{-1}$
Hydrogen,	$\text{H}_2$	14.3
Oxygen,	$\text{O}_2$	25.6
Nitrogen,	$\text{N}_2$	31.2
Air		29.9
Carbon monoxide,	CO	30.7
Carbon dioxide,	$\text{CO}_2$	34.0
Carbonyl sulfide,	COS	51.5
Sulfur dioxide,	$\text{SO}_2$	44.8
Nitric oxide,	NO	23.6
Nitrous oxide,	$\text{N}_2\text{O}$	36.4
Ammonia,	$\text{NH}_3$	25.8
Water,	$\text{H}_2\text{O}$	18.9
Hydrogen sulfide,	$\text{H}_2\text{S}$	32.9
Bromine,	$\text{Br}_2$	53.2
Chlorine,	$\text{Cl}_2$	48.4
Iodine,	$\text{I}_2$	71.5

## 5 $D$ em sólidos

Difusão através de

- Meios porosos
- não porosos  
(densos)
- compósitos

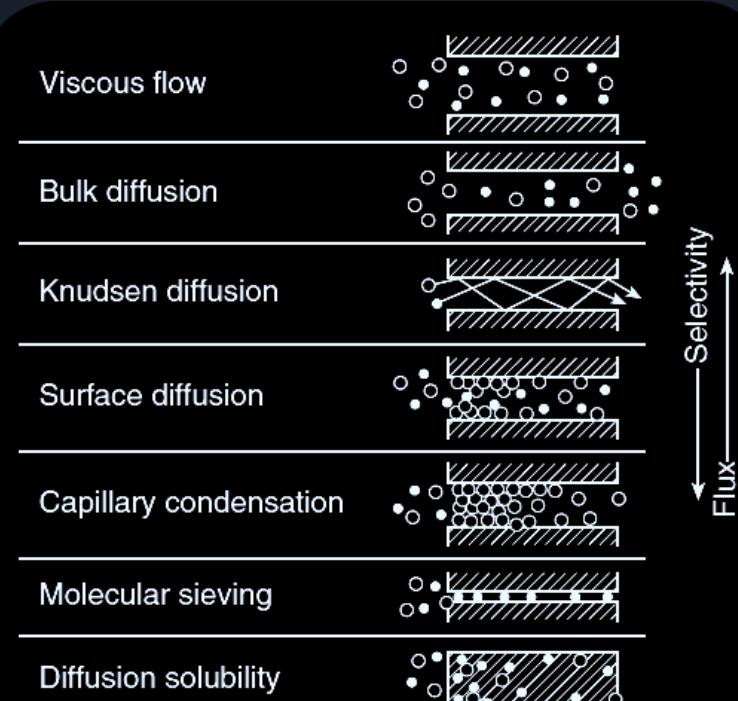
### Aplicação meios porosos e não porosos

- Processos catalíticos (CatHet)
- Processos membranas (permeação de gases e vapores)
- Permeação através de embalagens
- Liberação controlada de farmacos, agroquímicos,...

## 5.1 Difusão em meios porosos

Defin. IUPAC

$d > 50 \text{ nm}$	Macroporos
$2 < d < 50 \text{ nm}$	Mesoporos
$d < 2 \text{ nm}$	Microporos



## 5.2 Difusão de Knudsen

Considere uma difusão de baixa densidade por poros capilares bem pequenos onde o diametro dos póros são menores que a distancia média de colisão entre moléculas, estas vão colidir mais com os poros do que consigo próprias.

$$K_n = \lambda / d_{LJ}$$

$\lambda$  Distancia média percorrida livremente pelas partículas (sem colisão)

$d_{LJ}$  diametro de Lennard-Jones do poro

Mede a influencia desse tipo de difusão no evento

$0.1 < K_n < 1$  A difusão de Knudsen tem parte mesurável porem moderada na difusão geral

$1 < K_n$  A dif de K é importante

$10 < K_n$  A dif de K domina

Distancia média percorrida livremente pelas partículas (sem colisão)

$$\lambda = \frac{k_B T}{\sqrt{2} \pi d^2 p}$$

$P$  Pressão do lado da alimentação

$d_{LJ}$  Diametro de Lennard-Jones, colisão entre gases que se difundem (tabelado)

## 5.3 Condições para considerarmos difusão de Knudsen

$d_{LJ}/\text{nm}$	$< 10^3$	$< 10^2$	$< 10$	$< 2$
$p/\text{bar}$	0.1	1	10	50

$K_n > 1 \wedge \lambda > d_{LD}$

## Diametros de Lennard-Jones

Gás	Diametro cinético $d_k/\text{\AA}$	Diametro de Lennard-Jones $d_{LJ}/\text{\AA}$
He	2.6	2.551
H <sub>2</sub>	2.89	2.827
O <sub>2</sub>	3.46	3.467
N <sub>2</sub>	3.64	3.798
CO	3.76	3.69
CO <sub>2</sub>	3.3	3.941
CH <sub>4</sub>	3.8	3.758
C <sub>2</sub> H <sub>6</sub>	—	4.443
C <sub>2</sub> H <sub>4</sub>	3.9	4.163
C <sub>3</sub> H <sub>8</sub>	4.3	5.118
C <sub>3</sub> H <sub>6</sub>	4.5	4.678
n-C <sub>4</sub> H <sub>10</sub>	4.3	4.971
i-C <sub>4</sub> H <sub>10</sub>	5	5.278
H <sub>2</sub> O	2.65	2.641
H <sub>2</sub> S	3.6	3.623

## 5.4 $D$ de Knudsen

$$D_{Kn,eff,i} = \frac{\varepsilon D_{Kn,i}}{\tau} = \frac{\varepsilon d_{LJ}}{\tau 3} \sqrt{8RT} \pi M W_i$$

$$D_{Kn,i} \propto (M W_i)^{-1/2} \quad D_{Kn,i} \propto T^{1/2}$$

$\dim D_{Kn,i} = \text{m}^2 \text{s}^{-1}$  Coeficiente de difusão de Kn do gás  $i$

$\dim D_{Kn,eff,i} = \text{m}^2 \text{s}^{-1}$  Coeff de diff de Kn efetivo do gás  $i$

$\dim \varepsilon = 0$  Porosidade do meio poroso

$\dim \tau = 0$  tortuosidade do meio poroso

## 5.5 Seletividade de sep da $D$ de $Kn$

$$\alpha = \sqrt{\frac{M W_j}{M W_i}}$$

# Outras difusões

## 6 Difusão superficial

- $1 \text{ nm} < d_{LR} < 4 \text{ nm}$
- Molec de gas adsv nas paredes do poro
- relacionada com a mobilidade das moléculas à superficie
- rela. c a natureza química do gás e do mat poroso ( $\text{CO}_2 > \text{CH}_4 > \text{N}_2 > \text{H}_2 > \text{He}$ )
- Referente a misturas gasosas e vapores
- depende fortemente de  $T$

## 7 Condensação capilar

- $0.6 \text{ nm} < d_{LR} < 6 \text{ nm}$
- Moléculas de gás ou vapor condensam dentro dos poros e movem-se como líquidos
- elevada seletividade para gases ou vapores que condensam
- relacionado com a nat quimica do soluto

## 8 Peneiros moleculares

- $0.2 \text{ nm} < d_{LR} < 1 \text{ nm}$
- Tamanho dos poros comparáveis com o tamanho do gás alvo
- elevada seletividade
- relacionado com o tamanho do soluto
- referente a misturas gasosas e vapores

## 9 Dif por meios não poros e sem partição de soluto

### 1<sup>a</sup> lei de fick

$$J_i = -D_i \frac{dc_i}{dz}$$

- estrutura do meio é considerada homogênea e tratada como “blackbox”

#### 9.1 Transporte de massa através do filme

$$J_i = \frac{D_i}{\delta} \Delta c_i$$

$$J_i = \frac{D_i}{\delta} \Delta p_i$$

# 10 Solubilização

## Difusão depende de

- Tamanho do soluto que permeia
- natureza do material e meio sólido
- pode ser necessário considerar resistencias externas ao transporte do soluto  
(transf de massa externa)

$$\frac{D_{eff} - D}{D_{eff} + 2D} = \phi_s \frac{D_s - D}{D_s + 2D}$$

$\phi_s$  fração de volume das esferas do material compósito

$D$  Coef de dif na fase continua

$D_s$  Coef de dif da através das esferas (fase dispersa)

- Depende apenas da fração de volume das esferas (não do tamanho)

Se as esferas fossem impermeaveis

$$\frac{D_{eff}}{D} = \frac{2(1 - \phi_s)}{2 + \phi_s}$$

$$\lim_{D_s \rightarrow \infty} \frac{D_{eff}}{D} = 1.33$$

---

# IV - Difusão em estado estacionário

---

# 1 Formula geral

$$N_{A,z} = \frac{c D_{A,B}}{\Theta(z_2 - z_1)} \ln \frac{1 - \Theta y_{A,2}}{1 - \Theta y_{A,1}} \quad \begin{cases} z = z_1 & y_A = y_{A,1} \\ z = z_2 & y_A = y_{A,2} \end{cases}$$

$$N_{A,z} = \frac{c D_{A,B}}{\Theta r_1 \ln(r_2/r_1)} \ln \frac{1 - \Theta y_{A,2}}{1 - \Theta y_{A,1}}$$

$$\Theta = \frac{N_{A,z} + N_{B,z}}{N_{A,z}}$$

## Formato resumido

$$N_{A,1} = \frac{c D_{A,B}}{\Theta \eta_d l} \ln \frac{1 - \Theta y_{A,2}}{1 - \Theta y_{A,1}}$$

*l* Dimensão característica

- *l* para película plana
- *r*<sub>1</sub> para cilindros e esferas

*η<sub>d</sub>* Fator adimensional

- 1 para plano
- ln(*r*<sub>2</sub>/*r*<sub>1</sub>) para cilíndro
- 1 - *r*<sub>2</sub>/*r*<sub>1</sub> para esfera

## 1.1 Geometria cilíndrica

Equação de conservação

$$2\pi r L N_{A,r} \Big|_r = 2\pi r L N_{A,r} \Big|_{r+\Delta r} \implies \begin{cases} r N_{A,r} \text{ é constante} \\ r N_{B,r} \text{ é constante} \end{cases}$$

## 1.2 Casos específicos em dif plana

Difusão através de componente estagnado

$$N_A = \frac{c D_{A,B}}{l} \ln \frac{1 - \Theta y_{A,2}}{1 - \Theta y_{A,1}} \quad N_B = 0$$

Difusão equimolar

$$N_A = \frac{c D_{A,B}}{l} (y_{A,1} - y_{A,2})$$

## 2 Difusão em estado estacionário para todas as geometrias

$$N_{A,l} = \frac{c D_{A,B}}{\Theta \eta_d l} \ln \frac{1 - \Theta y_{A,1}}{1 - \Theta y_{A,0}}$$

*l* Dimensão caracteristica  $z$  para películas planas e  $r$  para cilindros e esferas

*η* fator admencional:

- Peliculas planas: 1
- Cilindros:  $\ln(r_1/r_0)$
- Esferas:  $1 - r_0/r_1$

# Exemplo 1

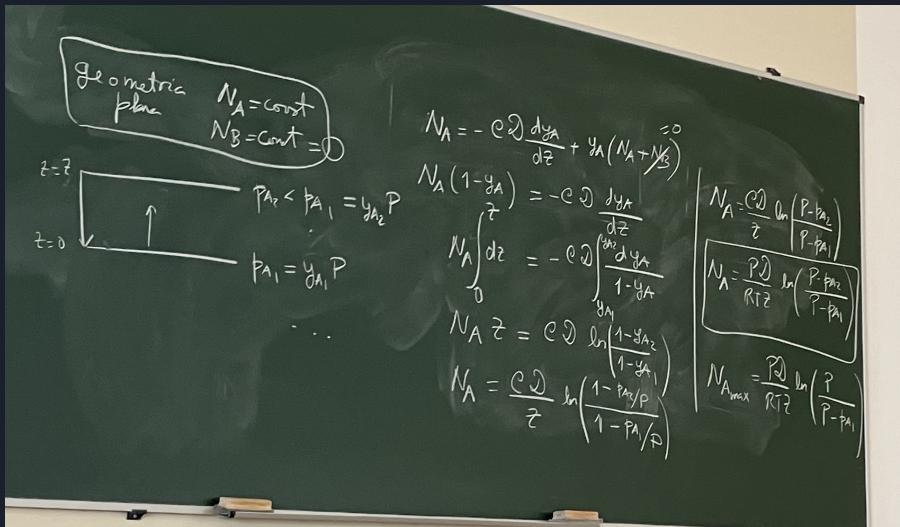
Um componente A difunde-se através de uma camada em repouso de um componente B de espessura Z. A pressão parcial de A num dos lados da camada é  $p_{A,1}$  e no outro lado  $p_{A,2} < p_{A,1}$ . Mostre que o fluxo máximo possível de A através dessa camada é dado por:

$$N_{A \text{ max}} = \frac{\mathcal{D} P}{R T Z} \ln \frac{P}{P - p_{A,1}}$$

---

## Resposta

---



## Exemplo 2

Moldou-se naftaleno sob a forma de um cilindro de raio  $R_1$  que se deixou sublimar no ar em repouso. Mostre que a velocidade de sublimação é dada por:

$$Q = \frac{2\pi L \mathcal{D} P}{R T} \frac{\ln \frac{1-y_{A,2}}{1-y_A^*}}{\ln(R_2/R_1)}$$

Sendo a fracção molar correspondente à pressão de vapor do naftaleno e  $y_{A,2}$  a fracção molar correspondente a  $R_2$ .

Explique o que sucede à velocidade de sublimação quando  $R_2$  se torna muito grande.

---

### Resposta

Geometria cílindrica

$$N_{A_1} \cdot R = \text{const}$$
$$N_{B_1} \cdot R = \text{const} = 0$$
$$\boxed{Q = N_{A_1} \cdot 2\pi R_1 L}$$
$$= N_{A_1} \cdot 2\pi R_1 L$$
$$\frac{Q}{2\pi L} \ln\left(\frac{R_2}{R_1}\right) = \frac{P \mathcal{D}}{R T} \ln\left(\frac{y_{A_1}}{1-y_{A_2}}\right)$$
$$N_{A_1} = -C \mathcal{D} \frac{dy_A}{dr} + y_A (N_{A_2} + N_B) \stackrel{r=R_1}{=} 0$$
$$N_{A_1} (1-y_A) = -C \mathcal{D} \frac{dy_A}{dr}$$
$$\frac{Q}{2\pi L} \int_{R_1}^{R_2} \frac{dy_A}{r} = -C \mathcal{D} \int_{y_{A_1}}^{y_{A_2}} \frac{dy_A}{1-y_A}$$

$y_A^+$

Maximizar Q removemos  $y_{A,2}$

E2 a)

Fazer o mesmo com geometrica esférica

Resposta

geometria esférica

$$N_A \cdot r^2 = \text{const}$$
$$N_B \cdot r^2 = \text{const} = 0$$
$$\boxed{Q = N_{A_1} \cdot 4\pi r^2}$$
$$N_{A_1} = -C \mathcal{D} \frac{dy_A}{dr} + y_A \left( \frac{N_A + N_B}{r^2} \right) \stackrel{=0}{,}$$
$$N_{A_1} (1 - y_A) = -C \mathcal{D} \frac{dy_A}{dr}$$
$$\frac{Q}{4\pi} \int_{R_1}^{R_2} \frac{dy_A}{r^2} = -C \mathcal{D} \int_{y_{A_1}}^{y_{A_2}} \frac{dy_A}{1 - y_A}$$
$$\frac{Q}{4\pi} \left( \frac{1}{R_1} - \frac{1}{R_2} \right) = \frac{P \mathcal{D}}{RT} \ln \left( \frac{1 - y_{A_2}}{1 - y_{A_1}} \right)$$
$$Q = \frac{4\pi P \mathcal{D}}{RT \left( \frac{1}{R_1} - \frac{1}{R_2} \right)} \ln \left( \frac{1 - y_{A_2}}{1 - y_{A_1}} \right)$$

$y_{A_1}$   
 $y_{A_2}$

$$Q = \frac{4\pi P \mathcal{D}}{RT (R_1^{-1} - R_2^{-1})} \ln \frac{1 - y_{A,1}}{1 - y_{A,2}}$$

---

# VI - Reação Química Heterogénea

---

# Exemplo 1



$$Q_{\text{O}_2} = W_{\text{O}_2}$$

Reações instantâneas:  $y_{\text{O}_2|R} = 0$  completamente absorvido pela superfície

Reações O<sub>2</sub> Puro:  $y_{\text{O}_2|\infty} = 1$

$$\begin{aligned} & 2\text{C} + \text{O}_2 \longrightarrow 2\text{CO} \\ \frac{N_{\text{O}_2}}{-1} &= \frac{N_{\text{CO}}}{2} \quad N_{\text{CO}} = -2N_{\text{O}_2} \\ W_{\text{O}_2} &= Q_{\text{O}_2} \\ \frac{Q_{\text{O}_2}}{4\pi} \int_R^{\infty} \frac{dk}{k^2} &= -CQ \int_{y_{\text{O}_2}|R=0}^{0.21} \frac{dy_{\text{O}_2}}{1+y_{\text{O}_2}} \\ \frac{Q_{\text{O}_2}}{4\pi} \left( \frac{1}{R} - \frac{1}{\infty} \right) &= -CQ \ln \left( \frac{1+0.21}{1+y_{\text{O}_2}|R=0} \right) \\ Q_{\text{O}_2} &= -4\pi RCQ \ln \left( 1+0.21 \right) \end{aligned}$$

sentido  
é o ponto ao l

## Exemplo 2

Obtenha uma expressão para o fluxo molar de A quando numa superfície catalítica ocorre a reacção instantânea  $nA \rightarrow A_n$ . A difusão de A dá-se através de uma camada de espessura  $l$  e a fracção molar de A no exterior dessa camada é  $y_{A,0}$ .

---

### Resposta

Fluxo em geometria plana:

$$Q_{A,z} = N_{A,z};$$

Fluxo Molar:

$$\begin{aligned}N_A &= -C \mathcal{D} \frac{dy_A}{dz} + y_A (N_A + N_{A,n}) = -C \mathcal{D} \frac{dy_A}{dz} + y_A (N_A + N_A/n) = \\&= -C \mathcal{D} \frac{dy_A}{dz} + y_A N_A (1 - 1/n) \implies\end{aligned}$$

$$\implies \int_0^l N_A dz = N_A \int_0^l dz = N_A l =$$

$$\begin{aligned}&= \int_0^{y_{A,0}} -C \mathcal{D} \frac{dy_A}{1 - y_A (1 - 1/n)} = -C \mathcal{D} \int_0^{y_{A,0}} \frac{dy_A}{1 - y_A (1 - 1/n)} = \\&= \frac{-C \mathcal{D}}{(1 - 1/n)} \int_0^{y_{A,0}} \frac{d(1 - y_A (1 - 1/n))}{1 - y_A (1 - 1/n)} = \frac{-C \mathcal{D}}{(1 - 1/n)} \ln (1 - y_{A,0}(1 - 1/n))\end{aligned}$$

$$\implies N_A = \frac{-C \mathcal{D}}{l (1 - 1/n)} \ln (1 - y_{A,0}(1 - 1/n))$$

### Exemplo 3

Um cilindro de aço, cuja superfície está revestida por um catalisador, é usado para promover a reacção de dimerização de um composto gasoso A ( $2A \rightarrow A_2$ ), à pressão atmosférica e à temperatura de  $50^{\circ}\text{C}$ . Este composto, com uma pressão parcial de  $0.39\text{ atm}$ , difunde-se estacionariamente até à superfície do cilindro, sendo a velocidade de difusão limitada pela difusão de A através de um filme gasoso com  $6\text{ mm}$  de espessura.

$$\bullet D_A = 2.5 \times 10^{-5} \text{ m}^2/\text{s} \quad \bullet d = 5 \text{ cm} \quad \bullet L = 10 \text{ cm}$$

E3 a)

Determine a velocidade de difusão de A para o caso em que a reacção ocorre somente na superfície lateral exterior do cilindro.

---

Resposta

Fluxo em geometria cilíndrica:

$$Q_A = N_{A,R} 2\pi r L;$$

Fluxo molar:

$$\begin{aligned} N_{A,R} &= -C \mathcal{D} \frac{dy_A}{dr} + y_A (N_{A,R} + N_{A_2,R}) = \\ &= -C \mathcal{D} \frac{dy_A}{dr} + y_A (N_{A,R} - (1/2) N_{A,R}) = \\ &= -C \mathcal{D} \frac{dy_A}{dr} + y_A N_{A,R}/2 \implies \\ \implies \int_R^{R+\delta} N_{A,R} dr &= \int_R^{R+\delta} \frac{Q_{A,R}}{2\pi r L} dr = \frac{Q_{A,R}}{2\pi L} \int_R^{R+\delta} \frac{dr}{r} = \frac{Q_{A,R}}{2\pi L} \ln \frac{R+\delta}{R} = \frac{Q_{A,R}}{2\pi L} \ln \frac{P}{P_0} \\ &= \int_0^{y_{A,0}} -C \mathcal{D} \frac{dy_A}{1-y_A/2} = \frac{C \mathcal{D}}{1/2} \int_0^{y_{A,0}} \frac{d(1-y_A/2)}{1-y_A/2} = \frac{C \mathcal{D}}{1/2} \ln \frac{1-y_{A,0}/2}{1-0} \\ &= \frac{C \mathcal{D}}{1/2} \ln \frac{1-p_{A,0}/2 P}{1-0} \implies \end{aligned}$$

$$\implies Q_{A,R} = \frac{\frac{P}{RT} \mathcal{D} 2\pi L}{(1/2) \ln \frac{R+\delta}{R}} \ln(1 - p_{A,0}/2 P) = \frac{\frac{1}{82.057 \times 323.15} * 2.5 \times 10^{-5} * 2 * \pi * 10}{(1/2) \ln \frac{2.5+0.6}{2.5}} \ln(1 - 0.39/2 * 1) \cong -1.19 \times 10^{-3} \text{ mol/s}$$

E3 b)

Calcule a velocidade de difusão de A para o caso em que a reacção ocorre somente numa das bases do cilindro.

---

Resposta

Fluxo em geometria plana:

$$Q_{A,z} = N_{A,z};$$

Fluxo molar:

$$\begin{aligned} N_{A,z} &= \frac{C \mathcal{D}}{\delta/2} \ln(1 - y_{A,0}/2) = \frac{C \mathcal{D}}{\delta/2} \ln(1 - p_{A,0}/2 * P) = \\ &= \frac{\frac{1}{82.057 \times 323.15} * 0.25}{0.6/2} \ln(1 - 0.39/2 * 1) \cong -6.817 \times 10^{-6} \text{ mol/s} \end{aligned}$$

---

# VII - Difusão em estado pseu<sup>do</sup> estacionário

---

$$z = f(t) \begin{cases} t = 0 & z = z_0 \\ t = t & z = z_t \end{cases}$$

$$N_A = f(z) \iff N_A = f(t)$$

$$Q_A = -C_{A,l} \frac{dV}{dt} \quad N_A = C_{A,l} \frac{dz}{dt}$$

$$t = \frac{C_{A,l} \Delta(z^2)}{2 D_{A,B} C \ln \frac{1-y_{A,1}}{1-y_{A,0}}}$$

$$N_A = \frac{D_{A,B} C}{z} \ln \frac{1-y_{A,1}}{1-y_{A,0}} = C_{A,l} \frac{dz}{dt} \implies$$

$$\implies \int dt = t =$$

$$= \int \frac{C_{A,l}}{D_{A,B} C \ln \frac{1-y_{A,1}}{1-y_{A,0}}} z \, dz = \frac{C_{A,l}}{D_{A,B} C \ln \frac{1-y_{A,1}}{1-y_{A,0}}} \int z \, dz = \frac{C_{A,l}}{D_{A,B} C \ln \frac{1-y_{A,1}}{1-y_{A,0}}} \frac{\Delta(z^2)}{2} =$$

$$= \frac{C_{A,l} \Delta(z^2)}{2 D_{A,B} C \ln \frac{1-y_{A,1}}{1-y_{A,0}}}$$

## 1.2 Geometria esférica

$$t = \frac{C_{A,l}}{2 D C \ln(1 - y_{A,0})^{-1}} \Delta(-r^2)$$

$$\lim_{\substack{r_2 \rightarrow \infty \\ y_{A,1} \rightarrow 0}} -C_{A,l} 4 \pi r^2 \frac{dr}{dt} = \frac{4 \pi D C}{r_0^{-1}} \ln(1 - y_{A,0})^{-1}$$

# Exemplo 1

Calcule o tempo necessário para que a água evapore completamente.

- Uma camada de água com 1 mm de espessura
- É mantida a 20 °C
- em contato com o ar seco a 1 atm
- Admitindo que a evaporação se dá por difusão molecular através de uma camada de ar estagnado com 5 mm de espessura
- O coeficiente de difusão de água no ar é 0.26 cm<sup>2</sup>/s
- A pressão de vapor da água a 20 °C é 0.0234 atm

---

---

## Resposta

$$\begin{aligned} N_A &= y_A(N_A + N_B) - \frac{P D_{A,B}}{R T} \frac{dy_A}{dz} = y_A N_A - \frac{P D_{A,B}}{R T} \frac{dy_A}{dz} \implies \\ &\implies \int N_A dz = N_A \int dz = N_A \Delta z = \\ &\int -\frac{P D_{A,B}}{R T} \frac{dy_A}{1-y_A} = -\frac{P D_{A,B}}{R T} \int \frac{dy_A}{1-y_A} = \frac{P D_{A,B}}{R T} \ln \frac{1-y_{A,1}}{1-y_{A,0}} \xrightarrow[y_{A,1}=0]{} \\ &\xrightarrow[y_{A,1}=0]{} N_A = \\ &= \frac{P D_{A,B}}{R T \Delta z} \ln \frac{1}{1-y_{A,0}} = \frac{P D_{A,B}}{R T \delta} \ln \frac{1}{1-y_{A,0}} = \\ &= Q_A/S = -C_{A,l} \frac{dV}{dt} \frac{1}{S} = -C_{A,l} \left( -S \frac{d\delta}{dt} \right) \frac{1}{S} = C_{A,l} \frac{d\delta}{dt} \implies \\ &\implies \int C_{A,l} \delta d\delta = C_{A,l} \int \delta d\delta = C_{A,l} \Delta(\delta^2)/2 = \\ &= \int \frac{P D_{A,B}}{R T} \ln \frac{1}{1-y_{A,0}} dt = \frac{P D_{A,B}}{R T} \ln \frac{1}{1-y_{A,0}} \int dt = \frac{P D_{A,B}}{R T} \ln \frac{1}{1-y_{A,0}} \\ &\implies \Delta t = \frac{C_{A,l} \Delta(\delta^2)/2}{\frac{P D_{A,B}}{R T} \ln \frac{1}{1-y_{A,0}}} = \frac{C_{A,l} \Delta(\delta^2) R T}{2 P D_{A,B} \ln \frac{1}{1-p_{A,0}/P}} = \\ &= \frac{\left( \frac{1000 \text{ kg}_\text{Água}}{\text{m}^3 (\text{Água})} \frac{\text{mol}_\text{Água}}{18 \text{ g}_\text{Água}} \right) * ((6 \text{ E}^{-3})^2 - (5 \text{ E}^{-3})^2) * 8.206 \text{ E}^{-5} * (20 + 273.15)}{2 * 1 * (0.26 \text{ E}^{-4}) \ln \frac{1}{1-0.0234}} \approx \\ &\cong 11939.248 \text{ s} \frac{\text{h}}{3600 \text{ s}} \cong 3.316 \text{ h} \end{aligned}$$