

# ESTUDO DO FENÔMENO DE DIFUSÃO EM REGIME TRANSIENTE

*Flávio Augusto Dias de Oliveira<sup>1</sup>, Prof. Dr. Luiz Carlos de Queiroz<sup>2</sup>*

Faenquil/Dequi, Rodovia Itajubá Lorena, km 74,5  
Caixa Postal 116 – CEP 12600-970 – Lorena – SP – Brasil  
Tel: (12) 3159- 5140, Fax: ( 12 ) 3153-3224,  
<sup>1</sup>flavio\_d2000@yahoo.com.br, <sup>2</sup>queiroz@dequil.fauenquil.br

**Resumo** O regime transiente é caracterizado por situações físicas nas quais a concentração do difundente em um determinado ponto no elemento de volume varia ao longo do tempo. Tal comportamento leva à uma distribuição da concentração do soluto tanto no espaço quanto no tempo, acarretando para cada distribuição espacial de concentração uma concentração média variável com o tempo. Este trabalho apresenta um modelo matemático de difusão em um meio semi – infinito em função do espaço e do tempo.

**Palavras-chave:** Regime transiente  
**Área do Conhecimento:** Engenharia

## Introdução

A catalise heterogênea, um sistema onde os reagentes sob a forma de um fluido passam sobre um catalisador sólido, está presente na maioria dos processos catalíticos.

Os sistemas de catálise heterogênea são preferidos pelas indústrias de alta conversão que geralmente trabalham com sistemas de reação aberta, como por exemplo, sistemas com troca contínua de matéria e energia.

Nestes sistemas, fluxos de massa e energia são pareados com reações químicas que ocorrem nos centros ativos da superfície dos poros do catalisador. Portanto, uma análise cinética destes sistemas deve ser incluída em cooperação com as taxas de reação na superfície, as taxas de adsorção e desorção das moléculas do reagente nos sítios ativos na superfície e a taxas do processo de transporte de massa e energia.

Geralmente com sistemas de reação isotérmica os seguintes passos são considerados, de acordo com CHRISTOFFEL (1989):

1. Difusão dos reagentes da massa de fluido para a superfície externa da partícula catalítica.
2. Difusão dos reagentes dentro dos poros.
3. Adsorção dos reagentes na superfície dos poros catalisador sólido.
4. Reação na superfície.
5. Desorção dos produtos.
6. Difusão dos produtos fora dos poros.
7. Difusão dos produtos da superfície externa do partícula catalisadora para a massa fluída.

O fluxo difusivo dos reagentes gerado pelo gradiente de concentração é descrito pela lei de Fick:

$$J_1 = -D_{1,2} \frac{dC}{dx} \quad (1)$$

Onde  $J_1$  é o fluxo difusivo molar (moles/L<sup>2</sup>T) e  $D_{1,2}$  a difusividade molecular da espécie 1 em 2 (L<sup>2</sup>/T) e C a concentração do reagente em (moles/L<sup>2</sup>).

Durante o processo de difusão, as moléculas individuais podem sempre se difundir dentro do sistema de poros ou ser adsorvido na superfície. Devido a presença de paredes, em adição ao processo de difusão molecular que ocorre através das colisões molécula-molécula, outro mecanismo ocorrerá, trata-se do choque das moléculas com as paredes do poro. Em poros onde o seu diâmetro é pequeno quando comparado com o caminho livre entre as colisões molécula-molécula, o transporte de massa através das colisões parede-molécula prevalece e é denominado transporte de Knudsen. O transporte de Knudsen é dado pela equação, segundo THOMAS (1997):

$$D_k = \frac{16}{3} \frac{\psi}{\rho_p S_g} \sqrt{\frac{RT}{\pi M}} \quad (2)$$

O coeficiente de difusão molecular efetivo pode calculado invocando o fator geométrico  $\varepsilon/\tau$ . Da mesma forma para o coeficiente de difusão de Knudsen, isto porque as paredes dos poros da partícula catalítica não são lisos e possuem rugosidades que devem ser levadas em consideração. Como a partícula catalisadora possui poros que tem diferentes tamanhos, o mecanismo de difusão molecular e de Knudsen ocorrem simultaneamente, os coeficientes de difusão de ambos os casos podem ser relacionados pela equação de Bosanquet:

$$\frac{1}{D_{ef}} = \frac{1}{D_{1,2ef}} + \frac{1}{D_{Kef}} \quad (3)$$

Muitas reações heterogêneas dão impulso a um aumento ou diminuição no número total de moles presente no sólido poroso devido à reação. Em tais casos haverá uma diferença de pressão entre o interior e o exterior da partícula e a corrente forçada ocorre. Quando a trilha livre das moléculas do reagente é maior comparada com o diâmetro do poro, a corrente forçada não é distinguida da corrente de Knudsen e não é afetada pelos diferenciais de pressão. Quando, entretanto, a trilha livre for menor comparada com o diâmetro do poro e uma diferença de pressão existe através do poro, uma corrente forçada (corrente de Poiseuille) resultante desta diferença de pressão será superposta na corrente molecular. O coeficiente de difusão  $D_p$  para a corrente forçada depende do quadrado do raio do poro e da diferença de pressão total  $\Delta P$  segundo THOMAS (1997):

$$D_r = \frac{r^2 \Delta P}{8\mu} \quad (4)$$

#### O regime transiente

Na difusão em regime permanente há somente uma distribuição espacial da concentração do soluto na região de transporte ao longo do tempo, levando a uma única concentração média.

Porém, nos fenômenos de transferência de massa em regime transiente existem situações físicas nas quais a concentração do difundente em um determinado ponto no elemento de volume varia ao longo do tempo. Tal comportamento leva à distribuição da concentração do soluto tanto no espaço quanto no tempo, acarretando para cada distribuição espacial de concentração uma concentração média variável com o tempo. Este comportamento revela-se importante no estudo de operações em batelada e no início de processos contínuos.

A difusão em regime transiente aparece em diversas situações: adsorção, secagem, permeação de um gás por uma matriz polimérica, penetração de átomos de carbono em uma barra de ferro na fabricação de aço, entre outras. A difusão pode ocorrer sem a presença do fenômeno da convecção mássica nas fronteiras do meio difusivo ou difusão em regime transiente com resistência externa desprezível e com a presença da convecção mássica, ou seja, com presença de resistência externa.

Pode-se diferenciar esses dois tipos de resistência por intermédio do número de Biot mássico, o qual está definido abaixo:

$$Bi_M = \frac{KL}{D_{ef}} \quad (5)$$

Na situação em que  $Bi_M$  tende ao infinito, diz-se que a resistência externa ao fenômeno de transferência de massa é desprezível em face ao fenômeno difusivo que está se processando no meio em que ocorre o transporte de matéria. Na prática, pode-se considerar este valor para  $Bi_M > 50$ . Na situação em que este número tende a zero, diz-se que o processo que rege a transferência de massa está situado externamente ao meio onde há o fenômeno difusivo. Neste caso a resistência interna é desprezível em face a externa, segundo CREMASCO (1998).

Em ambos os casos a equação da continuidade molar A no meio difusivo é:

$$\frac{\partial C_A}{\partial t} = D_{ef} \nabla^2 C_A + R_A^m \quad (6)$$

#### Materiais e Métodos

Este artigo foi elaborado a partir de ferramentas computacionais como o programa mathematica 4.2 para a geração das curvas no gráfico através dos comandos:

**Plot[f, x, {xmin, xmax}]** gera um gráfico de f como uma função de x (xmin para xmax

**Show[g<sub>1</sub>, g<sub>2</sub>, ... ]** mostra vários gráficos combinados.

A solução para a equação diferencial foi obtida com o auxílio da transformada de Laplace.

#### Resultados

##### MODELAGEM MATEMÁTICA

PERRY (1980) - Apresenta - se o problema da difusão de um soluto num meio semi infinito  $x \geq 0$ :

$$\frac{\partial C}{\partial t} = D \frac{\partial^2 C}{\partial x^2} \quad (7)$$

com as condições de contorno  $C(0,t) = C_0$ ,  $C(x,0) = 0$  e determinou sua solução:

Tomando a transformada de Laplace de ambos os lados em relação a t,

$$\int_0^\infty e^{-st} \frac{\partial^2 C}{\partial x^2} dt = \frac{1}{D} \int_0^\infty e^{-st} \frac{\partial C}{\partial t} dt \quad (8)$$

ou

$$\frac{\partial^2 F}{\partial x^2} = \frac{1}{D} sF - C(x,0) = \frac{sF}{D} \quad (9)$$

onde

$$F(x,s) = L_t[C(x,t)].$$

Portanto:

$$\frac{\partial^2 F}{\partial x^2} - \frac{s}{D} F = 0. \quad (10)$$

A primeira condição de contorno se transforma em  $F(0,s) = C_0/s$ . A solução da equação diferencial ordinária com esta condição inicial e para qual  $F$  fica finito quando  $x \rightarrow \infty$  é  $F(x,s) = (C_0/s)\exp(-sx/D)$ . Uma tabela de transformadas mostra que a função correspondente é:

$$C(x,t) = C_0 \left[ 1 - \frac{2}{\sqrt{\pi}} \int_0^{x/2\sqrt{Dt}} e^{-u^2} du \right] \quad (11)$$

Condições de contorno:

$$C(0,t) = C_0 \rightarrow L\{C(0,t)\} = C_0/s$$

$$C(x,0) = 0 \rightarrow L\{C(x,0)\} = 0$$

Pelo método da equação característica:

$$y^2 - \frac{s}{D} = 0 \quad (12)$$

$$y = \pm \sqrt{s/D} \quad (13)$$

tem-se a solução  $F = C_1 e^{yx} + C_2 e^{-yx}$

$$F(x,s) = C_1 e^{\sqrt{s/D}x} + C_2 e^{-\sqrt{s/D}x} \quad (14)$$

Aplicando as condições de contorno, para que a  $C$  fique limitada quando  $x \rightarrow \infty$  tem-se  $C_1 = 0$ , então substituindo  $F(0,s) = C_0/s$ , tem-se que  $C_2 = C_0/s$ :

$$F(x,s) = \frac{C_0}{s} e^{-\sqrt{s/D}x} \quad (15)$$

Empregando a tabela de transformadas:

$$F(x,t) = C_0 \left( 1 - \frac{2}{\sqrt{\pi}} \int_0^{x/2\sqrt{Dt}} e^{-u^2} du \right) \quad (16)$$

Para a função erro complementar

$$\left( 1 - \frac{2}{\sqrt{\pi}} \int_0^{x/2\sqrt{Dt}} e^{-u^2} du \right) \quad (17)$$

foi gerada uma tabela de valores de  $x$  para vários instantes tempo  $t$ .

TABELA 1 – Valores de  $x$  para vários instantes  $t$

t(s)	2,1	3,1	4,1	5,1	6,1
Desloc.	154,3x	127x	110,43x	99,01x	90,5x
t(s)	7,1	8,1	9,1	10,1	10,1
Desloc.	83,9x	78,56x	74,12x	70,36x	70,36x

Fazendo  $C_0 = 1$  [Mol/L<sup>3</sup>] e  $D_{ef} = 0,5 \cdot 10^{-5}$  cm<sup>2</sup>/s é obtido o gráfico  $C \times X$  para cada  $t$ :

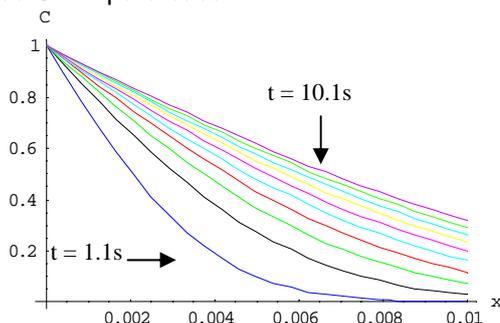


Figura 1. Concentração do difundente em função da posição para vários instantes de tempo.

## Discussão

Os dados foram obtidos graficamente para cada tempo  $t$  onde cada curva corresponde a um tempo diferente. Cada ponto foi obtido a partir da equação erro complementar no programa mathematica 4.2.

## Conclusão

A transformada de Laplace pode ser usada como uma poderosa ferramenta no tratamento de problemas de transporte de massa e calor onde equações diferenciais parciais se fazem presentes nos casos mais complexos.

## Referências

- [1]CHISTOFFEL, E. "Laboratory Studies of Heterogeneous Catalytic Processes", vol 42, Elsevier Science Publisher B.V. New York, 1989.
- [2]CREMASCO, M. A. "Fundamentos da transferência de Massa", Campinas, editora da Unicamp, 1998.
- [3]THOMAS, J.M., THOMAS, W.J. "Principles and Practice of Heterogeneous Catalysis", Weinheim, VCH, 1997.
- [4]PERRY, H. R. , CHILTON, C.H., "Manual de Engenharia Química", Rio de Janeiro, editora Guanabara dois S.A., 1980.

