

Difusão

Problemas:

5.7 Uma chapa de aço com 1,5 mm de espessura e a 1200°C possui atmosferas de nitrogênio em ambos os lados, e se lhe permite atingir uma condição de difusão em estado estacionário. O coeficiente de difusão para o nitrogênio no aço a essa temperatura é de $6 \times 10^{-11} \text{ m}^2/\text{s}$, e se determina o fluxo de difusão de $1,2 \times 10^{-7} \text{ kg/m}^2\text{-s}$. Sabe-se ainda que a concentração do nitrogênio no aço na superfície com alta pressão é de 4 kg/m^3 . A que profundidade para o interior da chapa, a partir deste lado com pressão elevada, a concentração será de $2,0 \text{ kg/m}^3$? Considere um perfil de concentrações linear.

Obs: Calcular também a concentração na outra extremidade da placa.

Antes de iniciarmos a resolução vamos rever, brevemente, os conceitos físicos associados à difusão em estado estacionário.

Fluxo de difusão $\equiv J$;

$$J = \frac{M}{A t}, \text{ ou em sua forma diferencial}$$

$$J = \frac{1}{A} \frac{dM}{dt}.$$

J significa: "Quantidade de massa que atravessa uma unidade de área transversal (superfície) por unidade de tempo".

Se há fluxo, então a concentração do material que está difundindo deve mudar dentro do difusor. Se o estado é estacionário (não depende do tempo), então:

$$\frac{\Delta C}{\Delta x} = \text{variação da concentração com a profundidade}$$

$$\text{"ou"} \quad \frac{dC}{dx} = \text{Gradiente de concentração"}$$

O fluxo é tão maior quanto maior for a diferença de concentração do material difusivo. Além disso o sentido do fluxo é da região com maior concentração para a região com menor concentração (o sinal negativo representa esta característica).

$$\Rightarrow J \propto - \frac{dc}{dx}$$

$$\Rightarrow J = - D \frac{dc}{dx}$$

dimensões: $[C] = \frac{\text{kg}}{\text{m}^3}$; $[J] = \frac{\text{kg}}{\text{m}^2 \cdot \text{s}}$

logo: $[D] = \frac{\text{m}^2}{\text{s}}$

pois $[D] \cdot \left[\frac{C}{x} \right] = \frac{\text{m}^2}{\text{s}} \cdot \frac{\text{kg}}{\text{m}^4} = \frac{\text{kg}}{\text{m}^2 \cdot \text{s}} = [J]$

—, —

Solução do problema:

$$D = 6 \times 10^{-11} \text{ m}^2/\text{s}$$

$$C_s = 4 \text{ kg}/\text{m}^3$$

$$J = 1,2 \times 10^{-7} \text{ kg}/\text{m}^2 \cdot \text{s}$$

$$J = - D \frac{\Delta C}{\Delta x}$$

Usando os dados:

$$1,2 \times 10^{-7} = - 6 \times 10^{-11} \cdot \frac{(C_x - C_s)}{\Delta x}$$

Se fizermos $\Delta x = 1,5 \text{ mm}$ podemos calcular a concentração na outra extremidade: C_{x_0}

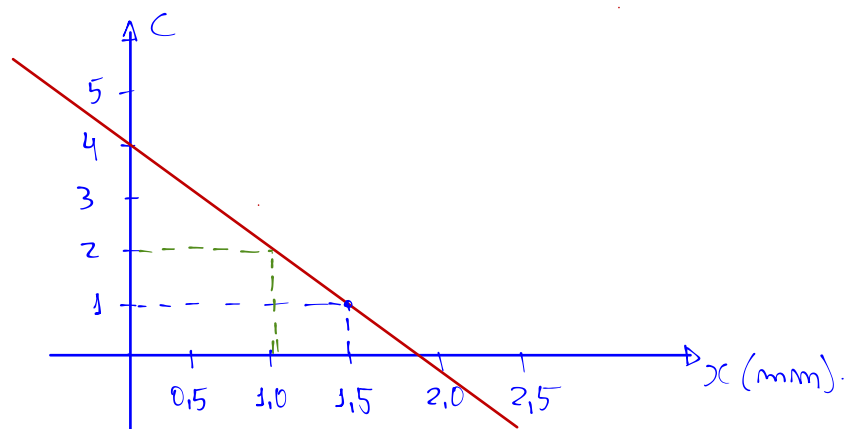
$$1,2 \times 10^{-7} = -6 \times 10^{-11} \cdot \frac{(C_{x_0} - 4)}{0,0015}$$

$$C_{x_0} = -\frac{1,5 \times 1,2}{6} \times \frac{10^{-7} \times 10^{-3}}{10^{-11}} + 4$$

$$C_{x_0} = 4 - 0,3 \times 10$$

$$C_{x_0} = 1 \frac{\text{kg}}{\text{m}^3}$$

Significa que a concentração cai linearmente de 4 para 1 no espaço de 1,5 mm.



A linearidade mostra, visualmente, $C = 2 \text{ kg/m}^3$ em $x \approx 1,0 \text{ mm}$.

Cálculo exato: "Coeficiente angular da reta" $\left. \vphantom{\frac{dc}{dx}} \right\} \rightarrow \frac{dc}{dx} = \frac{1 - 4}{1,5 - 0} = -\frac{3}{1,5}$

$$\frac{dc}{dx} = -2$$

$$C_x - C_s = -2(x - x_s) \quad \text{zero}$$

$$x = -0,5 \times (2 - 4)$$

$$x = 1 \text{ mm}$$

Poderia fazer direto, sem a visão geral.

$$J = - D \frac{(C_x - C_s)}{x - 0}$$

$$x = - \frac{D}{J} (2 - 4)$$

$$x = - \frac{6 \times 10^{-11}}{12 \times 10^{-8}} \times (-2)$$

$$x = 1 \times 10^{-3} \text{ m}$$

$$x = 1 \text{ mm}$$

— || —

5.6 A purificação do gás hidrogênio por difusão através de uma chapa de paládio foi discutida na Seção 5.3. Calcule o número de quilogramas de hidrogênio que passa a cada hora através de uma chapa de paládio com 5 mm de espessura e que possui uma área de 0,20 m², estando o sistema a 500°C. Considere um coeficiente de difusão de $1,0 \times 10^{-8}$ m²/s, que as concentrações de hidrogênio nos lados com alta e baixa pressão sejam de 2,4 e 0,6 kg de hidrogênio por metro cúbico de paládio, respectivamente, e que condições de estado estacionário tenham sido atingidas.

Solução:

$$J = - D \cdot \frac{\Delta C}{\Delta x}$$

$$\text{Dados: } D = 1,0 \times 10^{-8} \text{ m}^2/\text{s}$$

$$\Delta C = - 1,8 \text{ kg/m}^3$$

$$\Delta x = 5 \text{ mm}$$

$$\Rightarrow J = - 1,0 \times 10^{-8} \left(- \frac{1,8}{0,005} \right)$$

$$J = 3,60 \times 10^{-6} \frac{\text{Kg}}{\text{m}^2 \cdot \text{s}}$$

"Quantidade de Kg que passa em cada m^2 por segundo".

Nosso problema fica:

$$\left(\text{Quanto passa por } \frac{0,20 \text{ m}^2}{\text{segundo}} \right) \times (\text{X segundos}) = \text{Quanto passou}$$

ou seja,

$$J \cdot A \cdot t = Q$$

$$\Rightarrow Q = 3,60 \times 10^{-6} \times 0,20 \times 3600 \text{ Kg}$$

$$Q = 2,592 \text{ g em 1h}$$

$$\Rightarrow \boxed{Q \approx 2,6 \text{ g/h}}$$

- 5.9 Quando o ferro α é submetido a uma atmosfera de gás hidrogênio, a concentração de hidrogênio no ferro, C_H (em porcentagem em peso), é uma função da pressão de hidrogênio, p_{H_2} (em MPa), e da temperatura absoluta (T), de acordo com a expressão

$$C_H = 1,34 \times 10^{-2} \sqrt{p_{H_2}} \exp \left(-\frac{27,2 \text{ kJ/mol}}{RT} \right) \quad (5.11)$$

Além disso, os valores de D_0 e Q_d para esse sistema de difusão são $1,4 \times 10^{-7} \text{ m}^2/\text{s}$ e 13.400 J/mol , respectivamente. Considere uma membrana fina de ferro com 1 mm de espessura que está a 250°C . Calcule o fluxo de difusão através dessa membrana se a pressão de hidrogênio em um dos lados da membrana é de 0,15 MPa (1,48 atm) e no outro lado é de 7,5 MPa (74 atm).

Há informações neste problema que ainda não foram discutidas. Antes de iniciarmos a solução vamos entender todos os conceitos envolvidos.

Para o fluxo estacionário:

Foi pedido o fluxo de difusão J .

$$J = -D \frac{C_A - C_B}{x_A - x_B} \quad (5.3) \rightarrow \text{Callister 5ª Ed.}$$

Não foram dados D , C_A e C_B .

Os valores de C em ambas extremidades, podem ser obtidos através da relação dada no problema:

$$C_H = 1,34 \times 10^{-2} \sqrt{p_{H_2}} \exp \left(-\frac{27,2 \text{ kJ/mol}}{RT} \right) \quad , \quad (5.11) \rightarrow \text{Callister 5ª Ed.}$$

pois foram dadas as pressões nos dois lados da membrana.

Adicionalmente, o coeficiente de difusão é fortemente dependente da temperatura.

Pergunta: Por que D depende da temperatura.

Obs: Temperatura é um dos fatores que influenciam o coeficiente de difusão.

Resposta: Temperatura $\propto$ grau de agitação molecular. Quanto maior a agitação dos átomos/moléculas maior será a probabilidade de intercâmbio entre as posições de átomos vizinhos, ou seja, mais rapidamente acontece a difusão.

A relação entre coeficiente de difusão e temperatura é dada pela equação (5.8).

$$D = D_0 \exp\left(-\frac{Q_d}{RT}\right), \quad (5.8) \rightarrow \text{Callister 5ª Ed.}$$

onde D_0 é uma constante que depende dos materiais difundido e difusor.

Solução: Dadas as pressões $P_A = 7,5 \text{ MPa}$,

$$P_B = 0,15 \text{ MPa} \quad \text{e} \quad T,$$

podemos obter C_A e C_B através da equação 5.11.

Dado Q_d e T , podemos obter D através da equação 5.8.

$$C_A = 1,34 \times 10^{-2} \sqrt{7,5 \text{ MPa}} e^{-\frac{27,2 \text{ kJ/mol}}{8,31 \times 523 \text{ J/mol}}}$$

Obs: Use em MPa mesmo $\rightarrow$ 7,5 na raiz e não 750000.

$$C_{A\%} = 7,02 \times 10^{-5} \text{ Em percentual de peso do difusor Fe.}$$

$$C_B = 1,34 \times 10^{-2} \sqrt{0,15 \text{ MPa}} e^{-\frac{27,2 \text{ kJ/mol}}{8,31 \times 523} \frac{\text{J}}{\text{mol}}}$$

$$C_{B\%} = 9,93 \times 10^{-6} \quad \text{em percentual de peso}$$

Estes valores devem ser convertido para Kg/m^3 .

Em A há $7,02 \times 10^{-5} \text{ g}$ de hidrogênio a cada 100g de Fe.

Obs: Considere que $M_{\text{Fe}} \gg M_{\text{H}}$

Precisamos saber o volume ocupado por 100g de ferro. Neste mesmo volume estão os $7,02 \times 10^{-5} \text{ g}$ de hidrogênio.

Volume de 100g de Fe.

A densidade do Fe - $\rho_{\text{Fe}} = 7,87 \text{ g}/\text{cm}^3$

$$V_{100\text{g}} = \frac{100 \text{ g}}{7,87 \text{ g}/\text{cm}^3} \cong 12,7 \text{ cm}^3 = 12,7 \times 10^{-6} \text{ m}^3$$

$$V_{100\text{g}} = 1,27 \times 10^{-5} \text{ m}^3$$

Portanto, em A:

$$C_A = \frac{7,02 \times 10^{-8} \text{ Kg}}{1,27 \times 10^{-5} \text{ m}^3} = 5,53 \times 10^{-3} \text{ Kg}/\text{m}^3.$$

Em B:

$$C_B = \frac{9,93 \times 10^{-9} \text{ Kg}}{1,27 \times 10^{-5} \text{ m}^3} = 7,82 \times 10^{-4} \text{ Kg}/\text{m}^3.$$

Obtenção do coeficiente de difusão D.

$$D = D_0 e^{-\frac{Q_d}{RT}}$$

Dados: $D_0 = 1,4 \times 10^{-7} \text{ m}^2/\text{s}$

$$Q_d = 13400 \text{ J/mol}$$

$$T = 523 \text{ K}$$

$$D = 1,4 \times 10^{-7} \times e^{-\frac{13400}{8,31 \times 523}}$$

$$R = 8,31 \text{ J/mol}$$

$$D \approx 6,4 \times 10^{-9} \text{ m}^2/\text{s}$$

Finalmente:

$$J = -D \cdot \left(\frac{C_A - C_B}{x_A - x_B} \right)$$

$$J = -6,4 \times 10^{-9} \times \frac{(9,82 - 55,3) \times 10^{-4}}{0,001} \frac{\text{m}^2}{\text{s}} \cdot \frac{\text{Kg}}{\text{m}^3} \cdot \frac{1}{\text{m}}$$

$$J = 303680 \times 10^{-13} \text{ Kg/m}^2 \cdot \text{s}$$

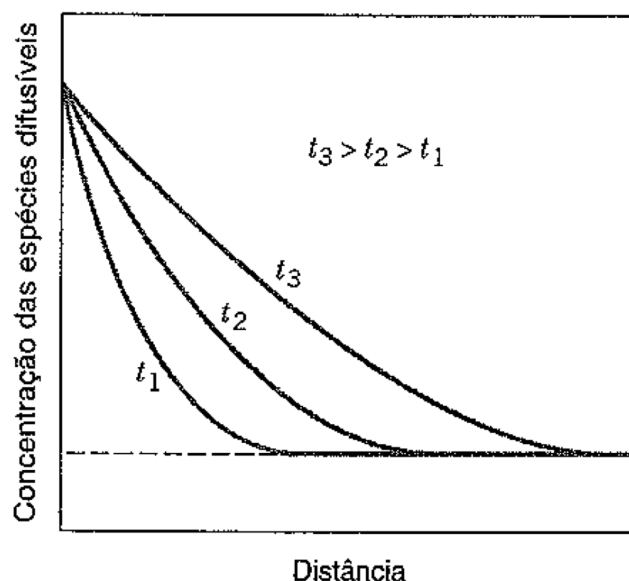
$$J \approx 3,04 \times 10^{-8} \text{ Kg/m}^2 \cdot \text{s}$$

Difusão em estado não estacionário.

Em muitas situações a concentração varia no tempo. Uma boa modelagem é dada pela Lei de Fick, sumariada na equação:

$$\frac{\partial C}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial x} \left(D \frac{\partial C}{\partial x} \right) \quad (5.4a) \rightarrow \text{Callister 5ª Ed.}$$

Significa que a derivada (inclinação pontual) varia em x e também em t , como ilustrado abaixo.



Se o coeficiente de difusão for constante (independente da composição),

$$\frac{\partial C}{\partial t} = D \frac{\partial^2 C}{\partial x^2} \quad (5.4b) \rightarrow \text{Callister 5ª Ed.}$$

Trata-se de uma equação diferencial que apresenta como solução, para as condições de contorno abaixo, a relação 5.5 (abaixo).

Condições de contorno.

1. Antes da difusão, todos os átomos do soluto em difusão que estejam presentes no sólido estão ali distribuídos uniformemente, mantendo uma concentração C_0 .
2. O valor de x na superfície é zero e aumenta com a distância para dentro do sólido.
3. O tempo zero é tomado como sendo o instante imediatamente anterior ao início do processo de difusão.

Essas condições de contorno são representadas simplesmente pelas expressões

Para $t = 0$, $C = C_0$ em $0 \leq x \leq \infty$

Para $t > 0$, $C = C_s$ (a concentração superficial constante) em $x = 0$,

$C = C_0$ em $x = \infty$

$$\Rightarrow \frac{C_x - C_0}{C_s - C_0} = 1 - \operatorname{erf}\left(\frac{x}{2\sqrt{Dt}}\right), \quad (5.5) \rightarrow \text{Callister 5ª Ed.}$$

onde $\operatorname{erf}\left(\frac{x}{2\sqrt{Dt}}\right)$ é a função erro de Gauss, seus valores são dados em tabelas matemática, como abaixo:

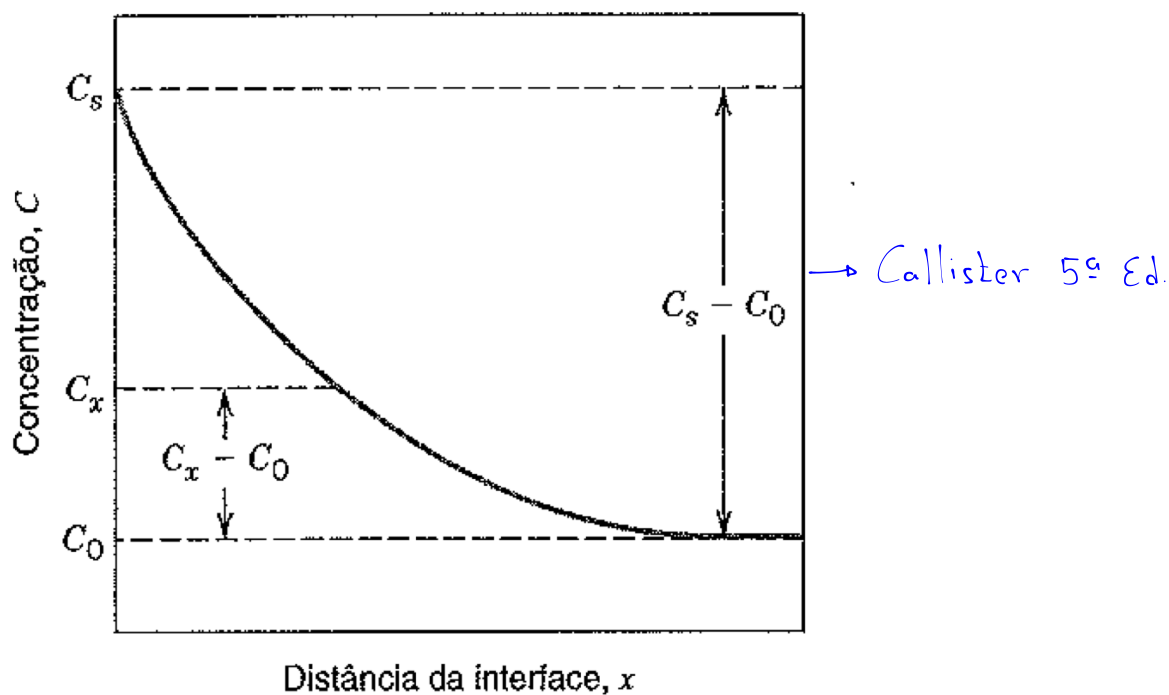
Tabela 5.1 Tabulação de Valores da Função Erro

z	$\operatorname{erf}(z)$	z	$\operatorname{erf}(z)$	z	$\operatorname{erf}(z)$
0	0	0,55	0,5633	1,3	0,9340
0,025	0,0282	0,60	0,6039	1,4	0,9523
0,05	0,0564	0,65	0,6420	1,5	0,9661
0,10	0,1125	0,70	0,6778	1,6	0,9763
0,15	0,1680	0,75	0,7112	1,7	0,9838
0,20	0,2227	0,80	0,7421	1,8	0,9891
0,25	0,2763	0,85	0,7707	1,9	0,9928
0,30	0,3286	0,90	0,7970	2,0	0,9953
0,35	0,3794	0,95	0,8209	2,2	0,9981
0,40	0,4284	1,0	0,8427	2,4	0,9993
0,45	0,4755	1,1	0,8802	2,6	0,9998
0,50	0,5205	1,2	0,9103	2,8	0,9999

Obs: Em geral utiliza-se a solução da equação diferencial (Eq. 5.5), juntamente com esta tabela.

Na tabela, fez-se $z \equiv \frac{x}{2\sqrt{Dt}}$

O gráfico abaixo representa a situação descrita acima:



Vamos entender o problema resolvido 5.3.

PROBLEMA-EXEMPLO 5.3

Os coeficientes de difusão para o cobre no alumínio a 500 e 600°C são de $4,8 \times 10^{-14}$ e $5,3 \times 10^{-13} \text{ m}^2/\text{s}$, respectivamente. Determine o tempo aproximado a 500°C que irá produzir o mesmo resultado de difusão (em termos da concentração de Cu em algum ponto específico no Al) que um tratamento térmico a 600°C com duração de 10 horas.

$$\frac{C_x - C_0}{C_s - C_0} = 1 - \operatorname{erf}\left(\frac{x}{2\sqrt{Dt}}\right)$$

Queremos que em uma posição x_0 específica

$$\left(\frac{C_{x_0} - C_0}{C_s - C_0}\right)_{500} = \left(\frac{C_{x_0} - C_0}{C_s - C_0}\right)_{600}$$

Claramente isso só é possível se

$$(Dt)_{500} = (Dt)_{600}$$

$$t_{500} = \frac{D_{600}}{D_{500}} \cdot t_{600}$$

$$t_{500} = \frac{5,3 \times 10^{-13}}{4,8 \times 10^{-14}} \times 10 \text{ h}$$

$$t_{500} \approx 110,4 \text{ h}$$

Problemas

PROBLEMA-EXEMPLO 5.5

Na Fig. 5.8 é mostrado um gráfico do logaritmo (na base 10) do coeficiente de difusão em função do inverso da temperatura absoluta para a difusão do cobre no ouro. Determine os valores para a energia de ativação e a constante pré-exponencial.

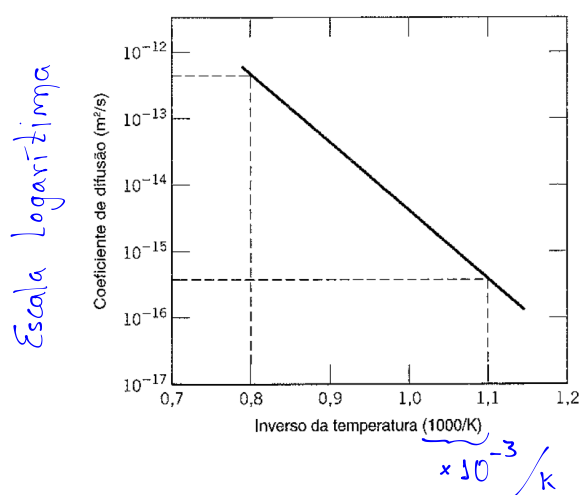


Fig. 5.8 Gráfico do logaritmo do coeficiente de difusão em função do inverso da temperatura absoluta para a difusão do cobre no ouro.

Solução: $D = D_0 e^{-\frac{Q_d}{RT}}$

linearizando:

$$\log(D) = \log(D_0) - \log\left(e^{-\frac{Q_d}{RT}}\right)$$

$$\log(D) = \log(D_0) - \frac{Q_d}{R} \cdot \log(e) \cdot \frac{1}{T}$$

Fazendo $\log(D) = y$

$$\log(D_0) \equiv b$$

$$-\frac{Q_d}{R} \log(e) \equiv m$$

$$\frac{1}{T} \equiv x$$

$\Rightarrow y = mx + b$

Obs: $\log(e) \approx 0,4343$

Através do gráfico:

$m =$ Coeficiente angular da reta.

$$m \approx \frac{\log(6 \times 10^{-16}) - \log(6 \times 10^{-13})}{(1,1 - 0,8)} = -10 \times 10^{-3}$$

$$m = -10 \times 10^{-3}$$

$$\text{mas } -\frac{Q_d}{R} \log(e) \equiv m$$

$$Q_d = -\frac{m R}{\log(e)}$$

$$Q_d \approx 192 \text{ kJ/mol}$$

Obtenção de D_0 .

Temos que

$$\log(D) = \log(D_0) - \frac{Q_d}{R} \log(e) \cdot \frac{1}{T}$$

O método de extrapolação gráfica não pode ser aplicado pois o gráfico dado não inicia de $x=0$. Vamos utilizar um ponto qualquer na equação acima, digamos $x = 1,1 \times 10^{-3}/K$ e $y = 1,6 \times 10^{-16} \text{ m}^2/s$.

$$\Rightarrow \log(D_0) = \log(1,6 \times 10^{-16}) + \frac{192 \times 10^3}{8,31} \times 0,4343 \times 1,1 \times 10^{-3}$$

$$\log(D_0) = -4,76$$

$$D_0 = 10^{-4,76}$$

$$D_0 = 1,75 \times 10^{-5} \text{ m}^2/s$$

5.18



A qual temperatura o coeficiente de difusão para a difusão do cobre no níquel possui um valor de $6,5 \times 10^{-17} \text{ m}^2/\text{s}$? Use os dados de difusão na Tabela 5.2.

Tabela 5.2 Uma Tabulação de Dados de Difusão

Espécie Difusível	Metal Hospedeiro	$D_0(\text{m}^2/\text{s})$	Energia de Ativação Q_d		Valores Calculados	
			kJ/mol	eV/átomo	$T(^{\circ}\text{C})$	$D(\text{m}^2/\text{s})$
Fe	Fe α (CCC)	$2,8 \times 10^{-4}$	251	2,60	500	$3,0 \times 10^{-21}$
					900	$1,8 \times 10^{-15}$
Fe	Fe γ (CFC)	$5,0 \times 10^{-5}$	284	2,94	900	$1,1 \times 10^{-17}$
					1100	$7,8 \times 10^{-16}$
C	Fe α	$6,2 \times 10^{-7}$	80	0,83	500	$2,4 \times 10^{-12}$
					900	$1,7 \times 10^{-10}$
C	Fe γ	$2,3 \times 10^{-5}$	148	1,53	900	$5,9 \times 10^{-12}$
					1100	$5,3 \times 10^{-11}$
Cu	Cu	$7,8 \times 10^{-5}$	211	2,19	500	$4,2 \times 10^{-19}$
Zn	Cu	$2,4 \times 10^{-5}$	189	1,96	500	$4,0 \times 10^{-18}$
Al	Al	$2,3 \times 10^{-4}$	144	1,49	500	$4,2 \times 10^{-14}$
Cu	Al	$6,5 \times 10^{-5}$	136	1,41	500	$4,1 \times 10^{-14}$
Mg	Al	$1,2 \times 10^{-4}$	131	1,35	500	$1,9 \times 10^{-13}$
Cu	Ni	$2,7 \times 10^{-5}$	256	2,65	500	$1,3 \times 10^{-22}$

Fonte: E. A. Brandes e G. B. Brook (Editores), *Smithells Metals Reference Book*, 7th edition, Butterworth-Heinemann, Oxford, 1992.

$$D = D_0 e^{-\frac{Q_d}{RT}}$$

$$\ln(D) = \ln(D_0) - \frac{Q_d}{RT}$$

$$\frac{Q_d}{RT} = \ln\left(\frac{D_0}{D}\right)$$

$$T = \frac{Q_d}{R \ln\left(\frac{D_0}{D}\right)}$$

Da tabela:

$$\begin{aligned} Q_d &= 256000 \text{ J/mol} \\ R &= 8,31 \text{ J/mol}\cdot\text{K} \\ D &= 6,5 \times 10^{-17} \text{ m}^2/\text{s} \\ D_0 &= 2,7 \times 10^{-5} \text{ m}^2/\text{s} \end{aligned}$$

$$T = \frac{256000}{8,31 \cdot \ln\left(\frac{2,7 \times 10^{-5}}{6,5 \times 10^{-17}}\right)}$$

$$T = 1151,5 \text{ K}$$

5.31



Uma liga ferro-carbono com estrutura cristalina CFC contendo inicialmente 0,20%p C é carbonetada a uma temperatura elevada e numa atmosfera onde a concentração de carbono na superfície é mantida em 1%p. Se após 49,5 h a concentração de carbono é de 0,35%p em uma posição a 4,0 mm abaixo da superfície, determine a temperatura na qual o tratamento foi realizado.

Tempo envolvido $\Rightarrow$ Não estacionário.

$$\frac{C_x - C_0}{C_s - C_0} = 1 - \operatorname{erf} \left(\frac{x}{2\sqrt{Dt}} \right) \quad (*)$$

$$C_0 = 0,20 \% \text{ peso}$$

$$C_s = 1 \% \text{ peso}$$

$$C_x = 0,35 \% \text{ peso} \quad \text{em } x = 0,004 \text{ m}$$

$$t = 49,5 \text{ h}$$

Obs: Queremos encontrar qual a temperatura de tratamento. Para isso utilizaremos:

$$D = D_0 e^{-\frac{Q_d}{RT}}$$

$$T = \frac{Q_d}{R \ln \left(\frac{D_0}{D} \right)} \quad (**)$$

Dos dados e da equação (*) obtemos D.

Da tabela 2 obtemos Q_d e D_0 associados com o D encontrado.

$$\text{Obtenção de } D \Rightarrow \frac{C_x - C_0}{C_s - C_0} = 1 - \operatorname{erf} \left(\frac{x}{2\sqrt{Dt}} \right)$$

$$\frac{0,35 - 0,20}{1 - 0,20} = 1 - \operatorname{erf} \left(\frac{x}{2\sqrt{Dt}} \right)$$

$$\operatorname{erf}\left(\frac{x}{2\sqrt{Dt}}\right) = 0,8125$$

Obs: Se o valor não for algum dos apresentados na tabela 5.1, obtém-se o valor de $\frac{x}{2\sqrt{Dt}}$ por interpolação, como segue:

z	$\operatorname{erf}(z)$
0,55	0,5633
0,60	0,6039
0,65	0,6420
0,70	0,6778
0,75	0,7112
0,80	0,7421
0,85	0,7707
0,90	0,7970
0,95	0,8209
1,0	0,8427
1,1	0,8802
1,2	0,9103

$$\begin{array}{cc} 0,90 & 0,7970 \\ z & 0,8125 \\ 0,95 & 0,8209 \end{array}$$

$$\frac{z - 0,90}{0,95 - 0,90} = \frac{0,8125 - 0,7970}{0,8209 - 0,7970}$$

$$z = 0,05 \times \left(\frac{0,8125 - 0,7970}{0,8209 - 0,7970} \right) + 0,90$$

$$z = 0,9324$$

$$\Rightarrow \frac{x}{2\sqrt{Dt}} = 0,9324$$

$$D = \frac{x^2}{4 \cdot 0,9324^2 \cdot t}$$

inserindo os dados

$$D = \frac{0,004^2}{4 \cdot 0,9324^2 \cdot 49,5 \cdot 3600} = 2,58 \times 10^{-11} \text{ m}^2/\text{s}$$

Vamos utilizar este resultado em

$$T = \frac{Q_d}{R \ln\left(\frac{D_0}{D}\right)} \quad (**)$$

Recorremos à tabela 5.2. para $Q_d = 148000 \text{ J/mol}$ e $D_0 = 2,3 \times 10^{-5}$.

Nota: $F_e \text{ CFC} \equiv F_e - \gamma$.

$$\Rightarrow T = \frac{148000}{8,31 \ln\left(\frac{2,3 \times 10^{-5}}{2,58 \times 10^{-11}}\right)}$$

$$T \simeq 1300 \text{ K}$$

5.P1 Deseja-se enriquecer a pressão parcial de hidrogênio em uma mistura gasosa hidrogênio-nitrogênio para a qual as pressões parciais de ambos os gases são de 0,1013 MPa (1 atm). Foi proposto realizar esse enriquecimento pela passagem de ambos os gases através de uma chapa fina de algum metal a uma temperatura elevada. Na medida em que o hidrogênio se difundir através da placa a uma taxa mais elevada do que a do nitrogênio, a pressão parcial do hidrogênio será maior no lado de saída da chapa. O projeto pede pressões parciais de 0,051 MPa (0,5 atm) e 0,01013 MPa (0,1 atm), respectivamente para o hidrogênio e para o nitrogênio. As concentrações de hidrogênio e nitrogênio (C_H e C_N , em mol/m³) neste metal são funções das pressões parciais dos gases (p_{H_2} e p_{N_2} , em MPa) e da temperatura absoluta, e são dadas pelas seguintes expressões:

$$C_H = 584 \sqrt{p_{H_2}} \exp\left(-\frac{27,8 \text{ kJ/mol}}{RT}\right) \quad (5.12a)$$

$$C_N = 2,75 \times 10^3 \sqrt{p_{N_2}} \exp\left(-\frac{37,6 \text{ kJ/mol}}{RT}\right) \quad (5.12b)$$

Ademais, os coeficientes de difusão para a difusão desses gases nesse metal são funções da temperatura absoluta de acordo com as seguintes expressões:

$$D_H \text{ (m}^2\text{/s)} = 1,4 \times 10^{-7} \exp\left(-\frac{13,4 \text{ kJ/mol}}{RT}\right) \quad (5.13a)$$

$$D_N \text{ (m}^2\text{/s)} = 3,0 \times 10^{-7} \exp\left(-\frac{76,15 \text{ kJ/mol}}{RT}\right) \quad (5.13b)$$

É possível proceder à purificação do gás hidrogênio mediante esse processo? Se isto for possível, especifique uma temperatura na qual o processo possa ser realizado, bem como a espessura da chapa metálica que seria necessária. Caso esse procedimento não seja possível, explique então o(s) motivo(s) em contrário.

Obs: Pressão parcial é a pressão que um gás em uma mistura exerceria se estivesse sozinho no recipiente.

Enriquecer pressão parcial é equivalente a aumentar seu percentual na mistura.

Solução:

O problema quer que $P_H = 5 P_N$ no lado de baixa pressão.

Considerações não dadas no problema:

- 1) Pressões parciais no lado de maior pressão: Vou considerar as mesmas para H e N.*
- 2) Metal usado como membrana: No final considerarei algum metal específico.*

Considerando estado estacionário:

$$J = -D \frac{\Delta C}{\Delta x}$$

$$J_H = -D_H \cdot \frac{(C_{baixa} - C_{alta})}{d}$$

$$J_H = -1,4 \times 10^{-7} \cdot e^{-\frac{13400}{RT}} \times (\sqrt{0,051} - \sqrt{0,1013}) \cdot 584 \cdot e^{-\frac{27800}{RT}} \quad (1)$$

Para o Nitrogênio:

$$J_N = -3,0 \times 10^{-7} \cdot e^{-\frac{76150}{RT}} \times (\sqrt{0,01013} - \sqrt{0,1013}) \cdot 2750 \cdot e^{-\frac{37600}{RT}} \quad (2)$$

Obs: Vou utilizar uma afirmação colocada no solucionário a qual eu não concordei (ou não entendi).

⇒ O solucionário utiliza uma relação entre J_H e J_N argumentando que:

(i) Como as pressões parciais no lado de alta pressão são iguais; (ii) a pressão do hidrogênio é 5 vezes a pressão do Nitrogênio, no lado de baixa pressão; (iii) as concentrações são proporcionais à raiz quadrada das pressões:

⇒ Então, usando $J = -D \frac{\Delta C}{\Delta x}$, o fluxo de difusão do Hidrogênio é $\sqrt{5}$ vezes o fluxo de difusão do Nitrogênio.

Desta forma $J_H = \sqrt{5} J_N$

"O solucionário escreveu o contrário do que disse".

Apesar de não concordar com esta afirmação, vou utilizá-la deixando sua análise para discussões com a turma.

Aplicando $J_H = \sqrt{5} J_N$ na equação 1.

$$dV_N = -1,4 \times 10^{-7} \cdot e^{-\frac{13400}{RT}} \times (\sqrt{0,051} - \sqrt{0,1013}) \cdot 584 \cdot e^{-\frac{27800}{RT}}$$

$$dJ_N = -3,0 \times 10^{-7} \cdot e^{-\frac{76150}{RT}} \times (\sqrt{0,01013} - \sqrt{0,1013}) \cdot 2750 \cdot e^{-\frac{37600}{RT}}$$

dividindo

$$V = \frac{1,4}{3,0} \cdot e^{\frac{76150-13400}{RT}} \times e^{\frac{37600-27800}{RT}} \times \frac{584}{2750} \times \frac{(\sqrt{0,051} - \sqrt{0,1013})}{(\sqrt{0,01013} - \sqrt{0,1013})}$$

$$e^{\frac{72550}{RT}} = 53,117$$

$$\Rightarrow \ln(e^{\frac{72550}{RT}}) = \ln(53,117)$$

$$\frac{72550}{RT} = \ln(53,117)$$

$$T = \frac{72550 \text{ J/mol}}{8,31 \cdot \ln(53,117) \frac{\text{J}}{\text{mol} \cdot \text{K}}}$$

$$R = 8,31 \frac{\text{J}}{\text{mol} \cdot \text{K}}$$

$$T \simeq 2198 \text{ K}$$

O processo é possível desde que o metal em questão suporte esta temperatura.

O Fe, por exemplo, possui temperatura de fusão de

$$T_F = 1809 \text{ K}.$$

Portanto não seria possível se o metal em questão for o Ferro (Assumido pelo solucionário).

5.P3



A resistência ao desgaste de um eixo de aço deve ser melhorada pelo endurecimento da sua superfície. Isso é realizado pelo aumento do teor de nitrogênio no interior de uma camada superficial mais externa, como resultado da difusão do nitrogênio para o interior do aço. O nitrogênio deve ser fornecido a partir de um gás externo rico em nitrogênio a uma temperatura elevada e constante. O teor inicial de nitrogênio no aço é de 0,002%p, enquanto a concentração na superfície deve ser mantida em 0,50%p. Para que o tratamento seja efetivo, um teor de nitrogênio da ordem de 0,10%p precisa ser estabelecido em uma posição a 0,40 mm abaixo da superfície. Especifique tratamentos térmicos que sejam apropriados em termos da temperatura e de seu tempo de duração, para temperaturas entre 475°C e 625°C. A constante pré-exponencial e a energia de ativação para a difusão do nitrogênio no ferro são de $3 \times 10^{-7} \text{ m}^2/\text{s}$ e 76.150 J/mol, respectivamente, ao longo dessa faixa de temperaturas.

Dados: $C_0 = 0,002 \text{ \% p}$
 $C_s = 0,50 \text{ \% p}$

$C_x = 0,10 \text{ \% p}$ em $x = 0,00040 \text{ m}$

Perguntas: Quais os tempos de tratamento para as temperaturas

$T_1 = 748 \text{ K}$ e $T_2 = 898 \text{ K}$

Solução:

A equação que envolve tempo é

$$\frac{C_x - C_0}{C_s - C_0} = 1 - \operatorname{erf}\left(\frac{x}{2\sqrt{Dt}}\right)$$

$$\frac{0,10 - 0,002}{0,50 - 0,002} = 1 - \operatorname{erf}(z) \quad z = \frac{x}{2\sqrt{Dt}}$$

$$\operatorname{erf}(z) = 1 - \frac{(0,10 - 0,002)}{(0,50 - 0,002)}$$

$$\text{erf}(z) = 0,8032$$

Recorrendo à tabela 5.1

Tabela 5.1 Tabulação de Valores da Função Erro

z	$\text{erf}(z)$	z	$\text{erf}(z)$	z	$\text{erf}(z)$
0	0	0,55	0,5633	1,3	0,9340
0,025	0,0282	0,60	0,6039	1,4	0,9523
0,05	0,0564	0,65	0,6420	1,5	0,9661
0,10	0,1125	0,70	0,6778	1,6	0,9763
0,15	0,1680	0,75	0,7112	1,7	0,9838
0,20	0,2227	0,80	0,7421	1,8	0,9891
0,25	0,2763	0,85	0,7707	1,9	0,9928
0,30	0,3286	0,90	0,7970	2,0	0,9953
0,35	0,3794	0,95	0,8209	2,2	0,9981
0,40	0,4284	1,0	0,8427	2,4	0,9993
0,45	0,4755	1,1	0,8802	2,6	0,9998
0,50	0,5205	1,2	0,9103	2,8	0,9999

z $\text{erf}(z)$

0,90 0,7970

z 0,8032

0,95 0,8290

$$\frac{z - 0,90}{0,95 - 0,90} = \frac{0,8032 - 0,7970}{0,8290 - 0,7970}$$

$$z = 0,05 \times \left(\frac{0,8032 - 0,7970}{0,8290 - 0,7970} \right) + 0,90$$

$$z = 0,9130$$

Portanto

$$\frac{x}{2\sqrt{Dt}} \approx 0,9130$$

$$x = 0,00040 \text{ m}$$

$$\Rightarrow Dt = \left(\frac{0,00040}{2 \times 0,9130} \right)^2$$

$$t = \frac{1}{D} \left(\frac{0,00040}{2 \times 0,9130} \right)^2$$

Mas

$$D = D_0 e^{-\frac{Q_d}{R \cdot T}}$$

V problema fornece

$$D_0 = 3 \times 10^{-7} \text{ m}^2/\text{s}$$

$$Q_d = 76150 \text{ J/mol}$$

$$\Rightarrow t = \left(\frac{0,00040}{2 \times 0,9130} \right)^2 \cdot \frac{1}{3} \cdot e^{\frac{76150}{8,31 \cdot T}} \times 10^7$$

Para $T = 748 \text{ K}$

$$t = 33457 \text{ s} \simeq 9,3 \text{ hs}$$

Para $T = 898 \text{ K}$

$$t = 4224 \text{ s} \simeq 1,2 \text{ hs}$$

Problema: A primeira lei de Fick

$$J = -D \frac{dC}{dx} \quad (1^{\text{a}} \text{ lei de Fick para difusão})$$

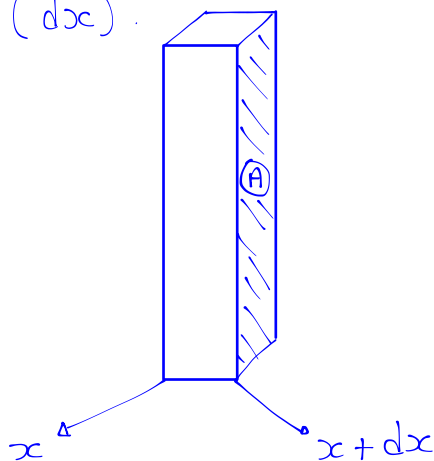
foi introduzida empiricamente considerando uma variação linear da concentração do material difundido através do difusor.

A segunda lei de Fick pode ser obtida utilizando-se a 1ª lei aplicada em um ponto x dentro do difusor e considerando a variação temporal da concentração no ponto x (estado não estacionário).

Demonstre a 2ª lei de Fick: $\frac{\partial C}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial x} \left(D \frac{\partial C}{\partial x} \right)$.

Solução:

Vamos considerar a primeira lei de Fick aplicada em um Δx infinitesimal (dx).



Se houver variação da concentração dentro do elemento de volume $A dx$, então certamente o fluxo de entrada é diferente do fluxo de saída. Assim a variação na concentração (dC) será

$$dC = \frac{J_x \cdot A \cdot dt - J_{x+dx} \cdot A \cdot dt}{A dx} \quad (1)$$

Note que $J_x A dx$ é o que entra pelo lado esquerdo.
 $J_{(x+dx)} A dx$ é o que sai pelo lado direito.

$A dx =$ Volume da região considerada.

$$\text{Mas } J_{(x+dx)} = J_x + \frac{dJ}{dx} \cdot dx \quad (2)$$

Obs: Como envolve diferenciais em x e em t , vamos usar notação para derivadas parciais. $d \rightarrow \partial$

(2) em (1)

$$\frac{\partial C}{\partial t} = \frac{(\cancel{J_x} - \cancel{J_x} - \frac{\partial J}{\partial x} dx) \cancel{A} dt}{\cancel{A} dx}$$

$$\frac{\partial C}{\partial t} = - \frac{\frac{\partial J}{\partial x} dx}{dx}$$

$$\frac{\partial C}{\partial t} = - \frac{\partial J}{\partial x}$$

$$\text{Mas } J = - D \frac{\partial C}{\partial x}$$

$\Rightarrow$

$$\frac{\partial C}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial x} \left(D \frac{\partial C}{\partial x} \right) \quad \text{2ª lei de Fick}$$

Obs: Se $D = \text{cte}$

$$\frac{\partial C}{\partial t} = D \frac{\partial^2 C}{\partial x^2}$$