

**Marco Aurélio Cremasco
Alessandra Suzin Bertan**

TRANSFERÊNCIA DE MASSA

Difusão mássica em meios convencionais



Blucher

Volume 1

Marco Aurélio Cremasco

&

Alessandra Suzin Bertan

TRANSFERÊNCIA DE MASSA

Difusão mássica em meios convencionais

Volume 1

Transferência de massa: difusão mássica em meios convencionais vol. 1

© 2023 Marco Aurélio Cremasco & Alessandra Suzin Bertan

Editora Edgard Blücher Ltda.

Publisher Edgard Blücher

Editor Eduardo Blücher

Coordenação editorial Jonas Eliakim

Produção editorial Kedma Marques

Preparação de texto Samira Panini

Diagramação Roberta Pereira de Paula

Revisão de texto Bruna Marques

Capa Laércio Flenic

Imagem da capa Istockphoto

Blucher

Rua Pedrosa Alvarenga, 1245, 4º andar

04531-934 – São Paulo – SP – Brasil

Tel.: 55 11 3078-5366

contato@blucher.com.br

www.blucher.com.br

Segundo o Novo Acordo Ortográfico, conforme 6. ed. do *Vocabulário Ortográfico da Língua Portuguesa*, Academia Brasileira de Letras, julho de 2021.

É proibida a reprodução total ou parcial por quaisquer meios sem autorização escrita da editora.

Todos os direitos reservados pela Editora Edgard Blücher Ltda.

Dados Internacionais de Catalogação na Publicação (CIP)
Angélica Ilacqua CRB-8/7057

Cremasco, Marco Aurélio

Transferência de massa : difusão mássica em meios convencionais / Marco Aurélio Cremasco, Alessandra Suzin Bertan. – São Paulo : Blucher, vol. 1, 2023.

388 p.

Bibliografia

ISBN 978-65-5506-456-8 (impresso)

ISBN 978-65-5506-457-5 (eletrônico)

1. Engenharia química 2. Massa – Transferência
I. Título II. Bertan, Alessandra Suzin

22-6234

CDD 660

Índice para catálogo sistemático:

1. Engenharia química

CONTEÚDO

APRESENTAÇÃO	7
--------------	---

DIFUSÃO ESTOCÁSTICA

1. A DISPERSÃO NATURAL DA MATÉRIA	15
2. A LUZ DA TRANSFERÊNCIA DE MASSA	33
3. MOVIMENTO BROWNIANO	51
4. MODELO DE LANGEVIN	57

CONCENTRAÇÕES

5. RELAÇÕES BÁSICAS DE CONCENTRAÇÃO DE MATÉRIA	73
--	----

DIFUSÃO EM GASES

6. MISTURA BINÁRIA DE GASES APOLARES	87
--------------------------------------	----

7. MISTURA BINÁRIA APOLAR-POLAR	99
8. MISTURA BINÁRIA DE GASES POLARES	109
9. EFEITO DA NÃO IDEALIDADE NO COEFICIENTE DE DIFUSÃO EM GASES	121
10. MISTURA MULTICOMPONENTE	129

DIFUSÃO EM LÍQUIDOS

11. DIFUSÃO DE GASES DISSOLVIDOS EM LÍQUIDOS	145
12. DIFUSÃO DE NÃO ELETRÓLITOS DILUÍDOS EM LÍQUIDOS: MISTURA BINÁRIA	155
13. DIFUSÃO DE NÃO ELETRÓLITOS CONCENTRADOS EM LÍQUIDOS: EFEITO DA VISCOSIDADE DINÂMICA NO COEFICIENTE MÚTUO DE DIFUSÃO	165
14. DIFUSÃO MÁSSICA DE NÃO ELETRÓLITOS CONCENTRADOS EM LÍQUIDOS: CORREÇÃO DA NÃO IDEALIDADE	175
15. DIFUSÃO DE NÃO ELETRÓLITOS EM SISTEMA MULTICOMPONENTE: SOLUÇÃO DILUÍDA	185
16. DIFUSÃO DE NÃO ELETRÓLITOS EM SISTEMA MULTICOMPONENTE: SOLUÇÃO CONCENTRADA	191
17. DIFUSÃO DE ELETRÓLITOS EM LÍQUIDOS: SOLUÇÃO DILUÍDA	205
18. DIFUSÃO DE ELETRÓLITOS EM LÍQUIDOS: SOLUÇÃO CONCENTRADA	215

DIFUSÃO EM SÓLIDOS

19. DIFUSÃO EM SÓLIDOS CRISTALINOS	227
20. DIFUSÃO SIMPLES EM MATRIZES POROSAS	235
21. DIFUSÃO SUPERFICIAL EM MATRIZES POROSAS	243
22. DIFUSÃO PARALELA EM MATRIZES POROSAS	249
23. DIFUSÃO DE KNUDSEN	255
24. DIFUSÃO CONFIGURACIONAL	267

DIFUSÃO EM MEMBRANAS

25. MICROFILTRAÇÃO	279
26. ULTRAFILTRAÇÃO	297
27. NANOFILTRAÇÃO	307
28. PERMEAÇÃO DE GASES	319
29. PERVAPORAÇÃO	331
30. OSMOSE INVERSA	341
NOMENCLATURA	367
ÍNDICE REMISSIVO	377

CAPÍTULO 1

A dispersão natural da matéria

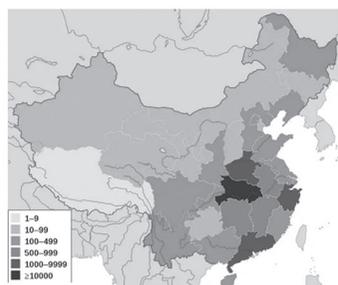
O que é ser humano? A resposta remete à questão da espécie biológica *homo sapiens* como também à condição de pessoa. A definição de espécie, por sua vez, categoriza-o; já a segunda, o humaniza, em particular quanto à empatia, generosidade, entre outras virtudes que torna o *homo sapiens* no ser ético, em toda plenitude positiva de sê-lo. Quando se debruça na palavra *sapiens*; este sábio se refere a quê? Habilidade técnica, científica ou à sabedoria de vida? Uma espécie dotada de inteligência e de linguagem estruturada, capacidade de adaptação e de imaginação, agente transformador de ambientes, como também um ser sensível e sociável. Seja qual for a resposta para ser humano, existe a convergência filosófica quanto ao ser existente e com novas perguntas que o perseguem desde sempre. – A eternidade é o tempo sem fim ou a sua ausência total? Qual a origem disso tudo? Perguntas que atravessam Eras e, a todo instante, a humanidade lança os olhos no âmago da noite e ao contemplar estrelas, novas perguntas à espera de respostas, que são várias. – A Terra estava informe e confusa e...: Faça-se a luz. A origem da vida ou a Criação do Universo é encontrada na cultura taoista, em que se verifica “No princípio era o Caos, do qual surgiu a luz”. Não é difícil ecoar Hesíodo, na tradição grega. – No início era o Caos; cissiparidade que provoca a Criação (TORRANO, 1986). Reverbera-nos Ovídio. – Antes do mar, da terra, do céu que a tudo cobre, a Natureza tinha um só rosto, para o qual se nomeou Caos, massa rude e indigesta. Nessa sopa atemporal, sem consistência nem sabor, Eros e Anteros digladiam-se. Eros agrega e atrai. Anteros desagrega e dispersa. Onde estão tais forças senão em potência, inerente ao que dá forma e energia a tudo antes da

própria existência? O que é Eros senão a força de atração? O que é Anteros senão à de repulsão? (CREMASCO, 2014). O ser humano espelha a natureza de ser Eros e Anteros, assim como abriga Cosmo e Caos sem perceber que se tratam das faces da mesma moeda, apenas para dizer que detectou a partícula de Deus e que a luz, encontrada em diversas cosmogonias, surgiu de uma explosão magnífica? O Big Bang, por exemplo, é um modelo cosmológico padrão aceito (até então) pela comunidade científica, em que se pressupõe o nascimento do que se denomina Universo, fruto de uma explosão inimaginável, a partir da qual o Universo expandiu e resfriou, ocasionando a formação de átomos leves minutos após essa explosão estupenda. Ainda que tal modelo suscite controvérsias, não se pode abrir mão da presença da aleatoriedade na dissipação de energia e de matéria no que se convencionou tempo-espaço. Ao se mencionar dissipação, encontra-se um vocábulo que guarda associação e sinonímia: dispersão, cujo verbo dispersar leva à relação de fazer ir e vir (um conjunto de coisas ou pessoas) e mesmo espalhar-se que, por sua vez, implica em difundir-se enquanto sentido de espalhamento (HOUAISS; VILLAR; MELLO FRANCO, 2001). Pode-se exemplificar a dispersão por meio do fato histórico mais presente no limiar da segunda década do século XXI, referente à pandemia do coronavírus em escala planetária. O foco inicial concentrou-se na China (Figura 1.1a), espalhando-se por várias nações (Figura 1.1b). No Brasil, o núcleo dispersivo esteve concentrado inicialmente no estado de São Paulo para, então, difundir-se para os demais estados. Note que, além da dispersão no espaço, esta também ocorre no tempo, ilustrada nas Figuras 1.1c e 1.1d (observe o aumento de número de casos: de 10 mil para mais de 2 milhões em menos de um ano). O surto do coronavírus não teve controle o bastante e tornou-se pandemia, vitimando milhões ao longo do tempo e do espaço. A covid-19 espalhou-se aleatoriamente, como aleatoriamente espalharam-se, a partir de nucleossíntese primordial, os núcleos de hidrogênio, deutério e hélio, assim como elétrons livres no plasma em que era constituído, praticamente, o Universo. As primeiras galáxias se formaram quando o Universo tinha cerca de 1 bilhão de anos e, progressivamente, estrelas foram sendo geradas, originando elementos químicos mais massivos do que o hélio, criando novas estrelas e, de inúmeras delas, sistemas planetários, incluindo o solar (SARAIVA; OLIVEIRA FILHO; MÜLLER, 2020), e nele a Terra. Nosso Planeta surgiu há cerca de 4,6 bilhões de anos e, nos seus primórdios, a molécula preponderante em sua atmosfera, cerca de 80%, era a do gás carbônico (CO_2). Aqui, aflora a curiosidade de se avaliar a natureza aleatória da dispersão molecular tanto do gás hidrogênio (H_2) quanto do dióxido de carbono (CO_2). Sabendo que os seus diâmetros de Lennard-Jones são, respectivamente, a 2,827 Å e 3,941 Å e as suas massas molares iguais a 2,016 g/mol e 44,01 g/mol (REID; PRAUSNITZ; POLING, 1987), bem como assumindo que o tempo de observação é 1,0 ps, pede-se:

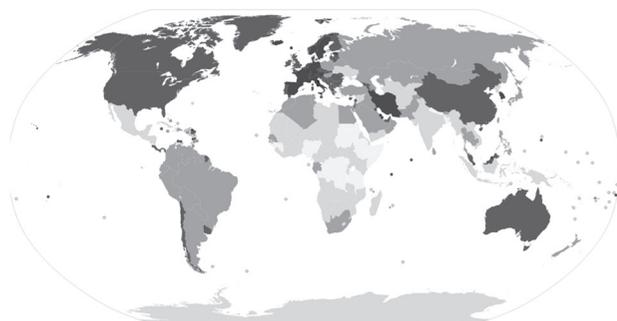
- a) obtenha a distribuição de frequência de probabilidade (PDF) no espaço unidimensional admitindo-se a autodifusão do gás H_2 a 0 °C e 1 atm, a partir da

abordagem de números pseudoaleatórios e a compare com aquela advinda da 2ª lei de Fick;

- b) obtenha as PDFs, considerando-se os números pseudoaleatórios e o coeficiente de autodifusão, além das condições de temperatura e pressão apresentadas no item (a), do gás H_2 a 50 °C e 1 atm e a 50 °C e 4 atm, bem como da autodifusão do CO_2 a 50 °C e 1,0 atm.



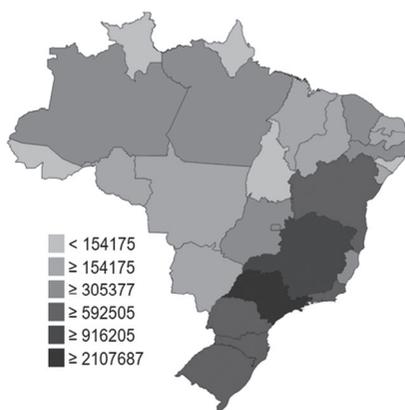
(a) China – 10/02/2020



(b) Planeta – 19/03/2020



(c) Brasil – 28/04/2020



(d) Brasil – 06/03/2021

Figura 1.1 – Pandemia de covid-19: número de casos.

(a) Referência MARKUS POHLMANN; (b), (c), (d). Referência: Wikipédia, 2022.

COMENTÁRIOS

Este capítulo busca introduzir o assunto relativo à dispersão molecular (ou difusão) de matéria, principalmente quanto aos efeitos de temperatura, pressão e dimensão da molécula em estudo. Tal dispersão molecular é traduzida no coeficiente de difusão

de certa molécula, a qual se identifica como soluto A, que se dispersa em determinado meio B. Essa difusão é necessariamente aleatória, e, para tanto, torna-se determinante o conhecimento sobre números aleatórios, que diz respeito a qualquer número integrante de uma série numérica e que não pode ser previsto a partir de elementos anteriores desta série (CREMASCO, 2019). Tais números podem ser gerados por algoritmos numéricos que produzem uma seqüência de números obtidos de forma aleatória (números pseudoaleatórios). Encontram-se algoritmos para tal geração, dentre os quais o método congruente linear multiplicativo misto. Nesse método, um número inteiro, z_i , é obtido por meio da multiplicação de um número prévio, z_{i-1} , e de outro, denominado multiplicador, a , cujo resultado, opcionalmente, pode ser adicionado de um incremento c , descartando-se o resto da divisão de tal resultado por um número inteiro m , denominado módulo,

$$z_i = (az_{i-1} + c) \text{MOD}(m) \quad (1.1)$$

Para gerar números pseudoaleatórios no intervalo $(0,1)$, $u(0,1)$, basta dividir a Equação (1.1) por m , ou

$$u_i = \frac{z_i}{m} \quad (1.2)$$

Na Equação (1.1), identifica-se a semente $z_0 = 123456789$, o multiplicador $a = 69.069$, o incremento $c = 1$ e o módulo $m = 2^{32}$ (CREMASCO, 2019). Para a solução do exercício proposto neste capítulo, consoante à necessidade da geração de números pseudoaleatórios, é fundamental a apresentação de raciocínios probabilísticos para descrever o movimento aleatório. Ao se admitir deslocamento errático e unidimensional de moléculas, assume-se que determinada molécula, estando em certa posição x , no tempo 0, apresenta a probabilidade, no tempo posterior t , de se descolar no espaço unidimensional ou para a direita, probabilidade q , ou para a esquerda, probabilidade $p = 1 - q$, conforme ilustra a Figura 1.2, acarretando na matriz de transição, representada na Equação (1.3).



Figura 1.2 – Passeio aleatório unidimensional.

$$P\{U_N = k | U_{N-1} = i\} = \begin{cases} 1/2, & \text{se } i \text{ é adjacente à } k, \\ 0 & \text{se não} \end{cases} \quad (1.3)$$

Assume-se que o deslocamento de determinada molécula, além de seguir a Equação (1.3), decorre de colisão elástica entre as moléculas, que terão rumo aleatório, conforme ilustra a Figura 1.3.

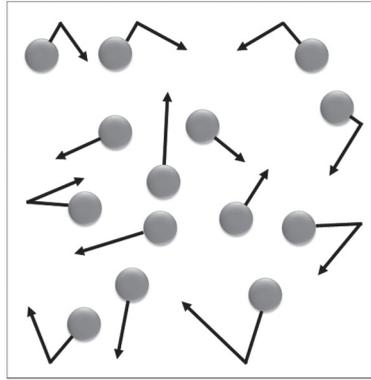


Figura 1.3 – Movimento aleatório de moléculas de um gás.

Considera-se que o deslocamento de cada molécula segue o modelo do passeio aleatório em termos de uma equação mestre, que se refere à cadeia de Markov no limite no qual o tempo é contínuo. Nesse caso, admite-se a probabilidade $P(L,x)$ como aquela em que uma molécula esteja em determinada posição x após o passo L . Visto que as moléculas apresentam a probabilidade de mover-se ou para a direita ou para a esquerda, considerando-se $p = q = 1/2$ (Figura 1.2) é possível escrever

$$P(L,x) = \frac{1}{2}P(L-1, x + \delta_x) + \frac{1}{2}P(L-1, x - \delta_x) \quad (1.4)$$

Para número elevado de passos ($L \gg 1$), toma-se as seguintes expansões em série de Taylor

$$P(L-1, x) \approx P(L, x) - \frac{\partial P(L, x)}{\partial L} \quad (1.5)$$

$$P(L-1, x + \delta_x) \approx P(L, x + \delta_x) + \frac{\partial P(L, x)}{\partial x} \delta_x + \frac{1}{2} \frac{\partial^2 P(L, x)}{\partial x^2} \delta_x^2 - \frac{\partial P(L, x)}{\partial L} \quad (1.6)$$

$$P(L-1, x - \delta_x) \approx P(L, x - \delta_x) - \frac{\partial P(L, x)}{\partial x} \delta_x + \frac{1}{2} \frac{\partial^2 P(L, x)}{\partial x^2} \delta_x^2 - \frac{\partial P(L, x)}{\partial L} \quad (1.7)$$

que substituídas na Equação (1.4), resulta

$$\frac{\partial}{\partial L} P(L, x) \approx \frac{\delta_x^2}{2} \frac{\partial^2}{\partial x^2} P(L, x) \quad (1.8)$$

Assumindo que L se refira ao tempo adimensional de certo tempo característico, τ ,

$$L \equiv \frac{t}{\tau} \quad (1.9)$$

A Equação (1.8) é reescrita como

$$\frac{\partial}{\partial t} P(t, x) \approx \frac{\delta_x^2}{2\tau} \frac{\partial^2}{\partial x^2} P(t, x) \quad (1.10)$$

A Equação (1.10) pode ser retomada em termos de igualdade, considerando-se que a grandeza $\delta_x^2/2\tau$ venha a ser expressa em termos de uma constante

$$D_x \equiv \frac{\delta_x^2}{2\tau} \quad (1.11)$$

em que D_x é o coeficiente de difusão na direção x de modo que a Equação (1.10) é retomada como

$$\frac{\partial}{\partial t} P(t, x) = D_x \frac{\partial^2}{\partial x^2} P(t, x) \quad (1.12)$$

A Equação (1.12) é a equação mestre, a qual se refere a uma cadeia de Markov no limite em que o tempo é contínuo, e identificada à 2ª lei de Fick em termos de função de probabilidades no espaço unidimensional, cuja solução está sujeita às condições

$$P(0, x) = \delta(x) \quad (1.13)$$

sendo $\delta(x)$ delta de Dirac, e

$$P(t, x) = 0; x \rightarrow \pm\infty \quad (1.14)$$

resultando, em solução da Equação (1.12), a distribuição gaussiana univariada em x na forma $N(0, \sigma_x^2)$,

$$P(x, t) = \frac{1}{(4\pi D_x t)^{1/2}} \exp\left(-\frac{x^2}{4D_x t}\right) \quad (1.15)$$

A Equação (1.15) descreve um modelo probabilístico e, no caso de X vir a ser uma variável aleatória contínua, existirá uma função $f(x)$, de distribuição de X , denominada

função de densidade de probabilidade (sigla em inglês: PDF), da qual resultam a esperança, $E(X)$, e a variância, $\text{Var}(X)$, assim definidas

$$E(X) = \int_{-\infty}^{\infty} xf(x) dx \quad (1.16)$$

$$\text{Var}(X) = \int_{-\infty}^{\infty} x^2f(x) dx - \mu^2 \quad (1.17)$$

Ao se identificar a esperança ao primeiro momento, assim como a variância (ou segundo momento) ao quadrado do desvio padrão, bem como substituindo a Equação (1.15) nas Equações (1.16) e (1.17) obtém-se, respectivamente,

$$\mu = \int_{-\infty}^{\infty} xP(x, t) dx = \frac{1}{(4\pi D_x t)^{1/2}} \int_{-\infty}^{\infty} x \exp\left(-\frac{x^2}{4D_x t}\right) dx = 0 \quad (1.18)$$

$$\sigma_x^2 = \int_{-\infty}^{\infty} x^2P(x, t) dx = \frac{1}{(4\pi D_x t)^{1/2}} \int_{-\infty}^{\infty} x^2 \exp\left(-\frac{x^2}{4D_x t}\right) dx = 2D_x t \quad (1.19)$$

de onde pode ser identificado, na Equação (1.19), a imediata relação entre o coeficiente de difusão, D_x , e a dispersão ou variância na forma

$$D_x = \frac{\sigma_x^2}{2t} \quad (1.20)$$

Uma vez que se possa considerar que $L \gg 1$, assume-se que a distribuição binomial pode aproximar a distribuição gaussiana $N(0, \sigma_x^2)$, identificando-se a variância segundo

$$\sigma_x^2 = p(1-p)L \quad (1.21)$$

Visto $p = 1/2$ e considerando-se a Equação (1.11), tem-se

$$L = 8D_x t \quad (1.22)$$

O coeficiente de difusão, D_x , traduz a dispersão molecular de determinada partícula material (íon, átomo, molécula). Em se tratando da dispersão molecular em meio gasoso ideal, o modelo adequado para tanto é a teoria cinética dos gases, idealizada por Maxwell, que pressupõe que determinado gás é composto por inúmeras moléculas infinitesimais, de mesmo tamanho, dotadas de movimento retilíneo, contínuo e

aleatório, conforme ilustrado na Figura 1.3. Assume-se que as moléculas detêm movimento translacional, cuja velocidade média é

$$\Omega = \left(\frac{8RT}{\pi M_A} \right)^{1/2} \quad (1.23)$$

em que R é a constante universal dos gases; T , temperatura (absoluta); M_A , massa molar da espécie considerada. Admite-se choque elástico entre as moléculas após percorrerem uma distância característica, denominada caminho livre médio, entendida como a distância média entre duas moléculas na iminência da colisão (CREMASCO, 2019),

$$\lambda = \frac{RT}{2^{1/2} \pi N_0 \sigma_A^2 P} \quad (1.24)$$

sendo N_0 , número de Avogadro; P , pressão do sistema; σ_A relaciona-se, por exemplo, ao diâmetro de Lennard-Jones que, no presente caso, associa-se ao diâmetro de colisão entre as moléculas. Na situação de autodifusão, tem-se a definição do coeficiente de difusão, D_x , oriundo da teoria cinética dos gases segundo

$$D_{AA} = \frac{1}{3} \Omega \lambda \quad (1.25)$$

FORMULÁRIO

Nota-se, a partir das Equações (1.20) e (1.22) a natureza dispersiva no coeficiente de difusão. Para que se avalie o fenômeno difusivo, considerando-se a sua natureza aleatória, é essencial a obtenção de uma PDF a partir da geração de números pseudoaleatórios (Equações (1.1) e (1.2), por exemplo). Porém, impõe-se, no presente capítulo, a existência de variável aleatória advinda da função inversa de tal PDF, ou de $x_i = F^{-1}(u_i)$, cuja PDF é da forma $N(\mu, \sigma^2)$, ou seja, uma gaussiana de valor esperado igual a μ , e variância, σ^2 . Por meio do método de Box e Müller (1958), obtêm-se duas séries de números pseudoaleatórios distribuídos na forma

$$x_1 = \mu + \sigma \sin(2\pi u_2) \sqrt{-2\ln(u_1)} \quad (1.26)$$

$$x_2 = \mu + \sigma \cos(2\pi u_2) \sqrt{-2\ln(u_1)} \quad (1.27)$$

Para a obtenção dos histogramas que possibilitam agrupar os números gerados a partir da Equação (1.26) ou (1.27), torna-se necessário o conhecimento do número de classes, K , segundo, por exemplo, Cencov (1962),

$$K = L^{1/3} \quad (1.28)$$

L é o número de passos a serem considerados de modo que o intervalo para cada classe advenha de

$$\Delta = \frac{x_{\text{máx}} - x_{\text{mín}}}{K} \quad (1.29)$$

em que $x_{\text{máx}}$ e $x_{\text{mín}}$ são os valores máximo e mínimo para os números pseudoaleatórios encontrados nas séries geradas ou pela Equação (1.26) ou pela Equação (1.27). O algoritmo para a obtenção do valor médio de cada classe presente no histograma associado a $N(\mu, \sigma^2)$ está fornecido na Figura 1.4.

Input: L (número de passos), K (número de classes),
 x_i (números pseudoaleatórios - Box-Müller; seno ou cosseno),
 $x_{\text{mín}}$ (valor mínimo entre os números pseudoaleatórios),
 Δ (largura do histograma)

Output: $x_{\text{médio}}$ (valor médio em cada classe) em função da densidade de distribuição (δ)

```

1:   para i = 1 → L faça
2:        $x_i \leftarrow$  número pseudoaleatório (Box-Müller)
3:   return (leia novo  $x_i$ )
4:   para i = 1 → K faça
5:   enquanto i = 0 faça
6:        $\delta_i = 0$  (função da densidade de distribuição – eixo y do histograma)
7:        $\lambda_i = x_{\text{mín}} + i * \Delta$  (elementos contidos na classe i do histograma)
8:   return (leia novo i)
9:   para j = 1 → L faça
10:      para i = 1 → K faça
11:          else  $(\lambda_i - x_i) \geq 0$ 
12:               $\delta \leftarrow \delta + 1$ 
13:          else if
14:              return (leia novo i)
15:      return (leia novo j)
16:   enquanto i = 0 faça
17:        $\lambda \leftarrow x_{\text{mín}}$ 
18:   para i = 1 → K faça
19:        $x_{\text{médio}} \leftarrow (\lambda_i + \lambda_{i-1})/2$ 
20:        $\delta \leftarrow \delta/L$ 
21:   return (recomece com novo i)
22:   end

```

Figura 1.4 – Algoritmo para a construção da distribuição de frequência.

A comparação entre a PDF oriunda da geração de números pseudoaleatórios contará com a ajuda, por exemplo, do algoritmo recém-oferecido. Essa distribuição será comparada com a Equação (1.15), de formulação contínua. Nesse caso, a avaliação dessa (ou de qualquer outra) PDF é tal que a integral de sua função sobre determinado intervalo refira-se à frequência relativa do resultado de um experimento que esteja no intervalo (a,b), de maneira que a probabilidade de um intervalo advenha de

$$P(a \leq x \leq b) = F(b) - F(a) \quad (1.30)$$

sendo $F(b)$ o valor da função de probabilidade acumulada até o limite superior do histograma analisado e $F(a)$, tal valor para o limite inferior. Assim, o valor da probabilidade $P(x)$, a partir da Equação (1.30) em que $a < x < b$, é

$$f(x) = F(b) - F(a) \quad (1.31)$$

Sabendo que o passeio aleatório permite a solução, a partir de sua equação mestre, para a difusão na forma de PDF segundo a distribuição gaussiana $N(\mu, \sigma^2)$

$$f(x) = \frac{1}{\sqrt{2\pi\sigma^2}} \exp\left[-\frac{(x-\mu)^2}{2\sigma^2}\right] \quad (1.32)$$

resulta a respectiva função distribuição acumulada segundo

$$F(x) = \frac{1}{2} \left[1 + \operatorname{erf}\left(\frac{x-\mu}{\sigma\sqrt{2}}\right) \right] \quad (1.33)$$

Desse modo, a probabilidade encontrada no intervalo $a < x < b$, é

$$f(x) = F\left(\frac{b-\mu}{\sigma}\right) - F\left(\frac{a-\mu}{\sigma}\right) \quad (1.34)$$

Informações adicionais

$N_0 = 6,023 \times 10^{23}$ moléculas/mol; $R = 8,3145 \times 10^7$ (dyn.cm)/(mol.K);

1 atm = $1,0133 \times 10^6$ dyn/cm²; 1 Å = 1×10^{-8} cm; 1 ps = 1×10^{-12} s;

1 cm²/s = $1,0 \times 10^4$ Å²/ps.

SOLUÇÃO

a) A 2ª Lei de Fick pressupõe distribuição gaussiana na forma $N(0, \sigma_x^2)$, resultando, respectivamente, das Equações (1.26) e (1.27)

$$x_1 = \sigma_x \sin(2\pi u_2) \sqrt{-2 \ln(u_1)} \quad (1)$$

$$x_2 = \sigma_x \cos(2\pi u_2) \sqrt{-2 \ln(u_1)} \quad (2)$$

Sendo os números pseudoaleatórios originais obtidos a partir das Equações (1.1) e (1.2), ou

$$z_i = (69.069 z_{i-1} + 1) \text{MOD } (2^{32}) \quad (3)$$

$$u_i = \frac{z_i}{2^{32}} \quad (4)$$

Para a eleição do número de passos, L , para cada situação (espécie química, T e P), é preciso um critério para defini-lo. Para tanto, conhece-se $p = 1/2$ para o passeio aleatório unidimensional, implicando da Equação (1.21),

$$\sigma_x^2 = \frac{1}{4} L \quad (5)$$

Igualando as Equações (1.20) e (5) para o passeio aleatório unidimensional na autodifusão do gás A,

$$L = 4\sigma_x^2 = 8D_{AA} t = \frac{8}{3} \Omega \lambda t \quad (6)$$

em que a velocidade média translacional associada à autodifusão advém da Equação (1.23),

$$\Omega = \left(\frac{8RT}{\pi M_A} \right)^{1/2} \quad (7)$$

e a expressão para o caminho livre médio, da Equação (1.24), ou

$$\lambda = \frac{RT}{2^{1/2} \pi N_0 \sigma_A^2 P} \quad (8)$$

sendo N_0 o número de Avogadro igual a $6,023 \times 10^{23}$ moléculas/mol. Utilizando-se $R = 8,3145 \times 10^7$ (dyn.cm)/(mol.K); T, em Kelvin (K); P, em dyn/cm²; σ_A , em cm; e P, em dyn/cm, o resultado para λ também será em cm. Considerando-se a auto-difusão de H₂, em que $\sigma_A = 2,827 \text{ \AA} = 2,827 \times 10^{-8}$ cm; $M_A = 2,016$ g/mol, $T = 0 \text{ °C} = 0 + 273,15 = 273,15$ K e $P = 1,0$ atm = $1,0133 \times 10^6$ dyn/cm². Substituindo esses valores nas Equações (7) e (8), têm-se, respectivamente,

$$\Omega = \left[\frac{(8)(8,3145 \times 10^7)(273,15)}{(2,016)(\pi)} \right]^{1/2} = 16,94 \times 10^4 \text{ cm/s} = 16,94 \text{ \AA/s} \quad (9)$$

$$\lambda = \frac{(8,3145 \times 10^7)(273,15)}{(2)^{1/2}(\pi)(6,023 \times 10^{23})(2,827 \times 10^{-8})^2(1,0133 \times 10^6)} = 10,48 \times 10^{-6} \text{ cm} = 1.048 \text{ \AA} \quad (10)$$

O valor do coeficiente de autodifusão do gás H₂ nas condições então estabelecidas, após a substituição dos resultados 9 e 10 na Equação (1.25), é

$$D_{AA} = \frac{1}{3} \Omega \lambda = \frac{1}{3} (16,94)(1.048) = 5.917,71 \text{ \AA}^2/\text{ps} \quad (11)$$

que, substituído na Equação (6) junto com $t = 1,0$ ps, este fornecido no enunciado, resulta em

$$L = (8)(5.917,71)(1,0) = 47.342 \quad (12)$$

(L deve ser um número inteiro). Assim, a geração dos números pseudoaleatórios que seguem a gaussiana $N(0, \sigma^2)$, tendo como base a Equação (2), será considerada como

$$x_2 = \sigma_x \cos(2\pi u_2) \sqrt{-2 \ln(u_1)} \quad (13)$$

em que o desvio padrão é obtido da Equação (5),

$$\sigma_x = \frac{1}{2} L^{1/2} = \frac{1}{2} (47.342)^{1/2} = 108,79 \text{ \AA} \quad (14)$$

A Figura 1 apresenta os primeiros valores dos números pseudoaleatórios (dentre os 47.342), entre 0 e 1, considerando-se o emprego das Equações (3) e (4). A partir dos valores, representados na Figura 1, obtêm-se os números pseudoaleatórios oriundos do método de Box-Müller (1958), para função cosseno, em que os primeiros resultados estão apresentados na Figura 2.

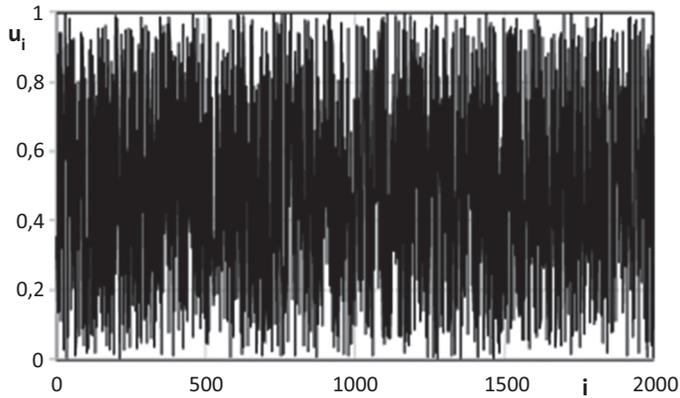


Figura 1 – Primeiros números pseudoaleatórios advindos do método congruente linear multiplicativo misto.



Figura 2 – Números pseudoaleatórios para H_2 a 1 atm e $0^\circ C$.

Para a construção dos histogramas, retoma-se a Equação (1.28) na forma

$$K = L^{1/3} = (47.342)^{1/3} = 37 \quad (15)$$

Já para o cálculo do intervalo de discretização, Equação (1.29), foram obtidos, a partir dos números pseudoaleatórios, $x_{\text{máx}} = 457,034$ e $x_{\text{mín}} = -430,736$ que, em conjunto com o resultado 15, são levados na Equação (1.29),

$$\Delta = \frac{x_{\text{máx}} - x_{\text{mín}}}{K} = \frac{457,034 - (-430,736)}{37} = 23,994 \quad (16)$$

Os valores discretos (pontos) contidos na Figura 3 representam os resultados obtidos a partir do algoritmo oferecido neste capítulo (Figura 1.4), utilizando-se os números pseudoaleatórios (valores médios dentro de cada classe do histograma) representados na Figura 2 e com as informações até então apresentadas na solução do exercício deste capítulo. A linha contínua na Figura 3 é resultado do emprego da Equação (1.33) considerando-se os valores médios de x em cada classe no histograma, assim como $\mu = 0$ e $\sigma_x = L^{0.5}/2$, ou

$$F(\bar{x}) = \frac{1}{2} \left[1 + \operatorname{erf} \left(\frac{x}{\sigma\sqrt{2}} \right) \right] \quad (17)$$

possibilitando encontrar a probabilidade no intervalo $a < x < b$, a partir de

$$f(\bar{x}) = F\left(\frac{b}{\sigma}\right) - F\left(\frac{a}{\sigma}\right) \quad (18)$$

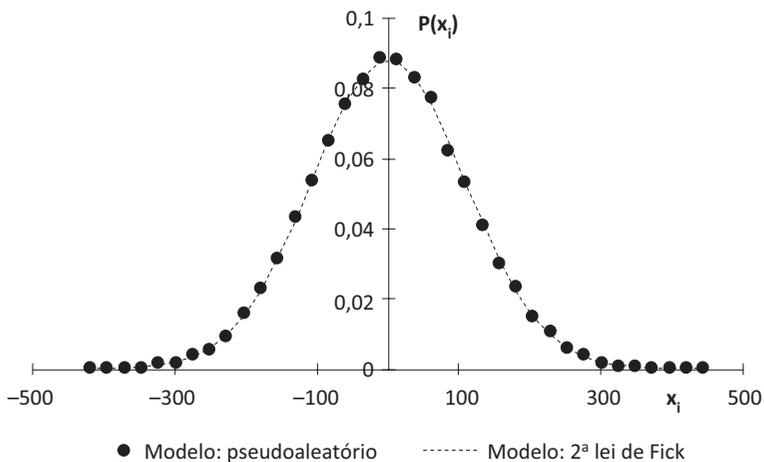


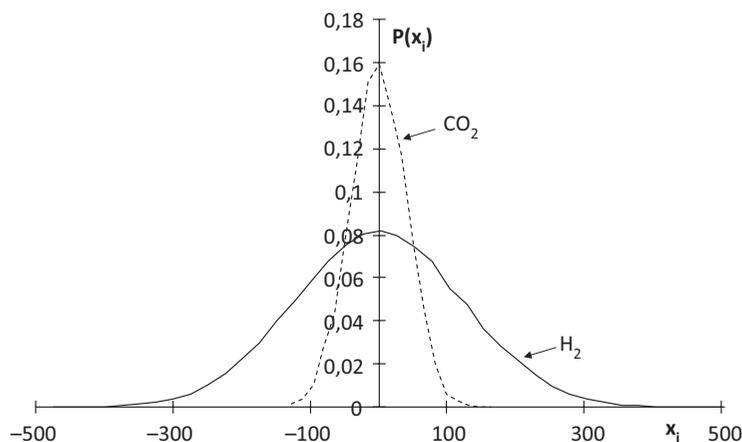
Figura 3 – Função de distribuição de probabilidades para H_2 a 1 atm e 0°C : comparação entre a distribuição normal oriunda da geração de números pseudoaleatórios e da 2ª lei de Fick.

- b) De posse da metodologia utilizada para avaliar o espalhamento aleatório e autodifusivo do gás H_2 a 1 atm e 0°C , esta foi estendida para as demais situações, ou seja, H_2 a 1 atm e 50°C , H_2 a 4 atm e 50°C e a autodifusão CO_2 a 1 atm e 50°C no tempo $t = 1,0$ ps. Os resultados estão apresentados na Tabela 1.

Tabela 1 – Resultados do espalhamento aleatório dos gases hidrogênio e dióxido de carbono

Gás	T (°C)	P (atm)	λ (Å)	Ω (Å/ps)	D_{AA} (Å ² /ps)	σ (Å)	L	K	$x_{m\acute{a}x}$	$x_{m\acute{i}n}$	Δ
H ₂	0	1	1.048,00	16,94	5.917,71	108,79	47.342	37	457,034	-430,736	23,994
	50	1	1.239,85	18,42	7.612,70	123,39	60.902	40	518,369	-488,543	25,173
	50	4	309,96	18,42	1.903,15	61,70	15.226	25	259,206	-243,604	20,112
CO ₂	50	1	637,98	3,94	837,88	40,94	6.703	19	171,992	-136,543	16,238

Os resultados advindos da simulação, à semelhança daquela empregada para a geração da Figura 1 quanto ao modelo dos números pseudoaleatórios, permitem a comparação, utilizando-se as funções de distribuição de probabilidade, entre o efeito da dimensão das moléculas (H₂ e CO₂), assim como a influência da temperatura e da pressão no espalhamento do gás hidrogênio, cujos resultados estão ilustrados nas Figuras 4, 5 e 6.

**Figura 4** – Função de distribuição de probabilidades para H₂ e CO₂ a 1 atm e 50 °C: influência do tamanho da molécula.

Nota-se, por inspeção das figuras apresentadas neste capítulo, a natureza dispersiva do coeficiente de difusão. Tal natureza está intimamente associada à condição molecular, seja pelo tipo de molécula: H₂, por ser mais leve, tem grau de espalhamento maior do que a do CO₂ (Figura 4); a temperatura exerce a sua influência, na medida que ao aumentá-la, incrementa-se a energia cinética molecular (veja o termo RT presente nas

Equações (7) e (8)), adicionando maior intensidade ao movimento, assim como possibilita maior distância livre (sem colisões) a ser percorrida pela molécula. O efeito do aumento de temperatura causa maior dispersão molecular, como pode ser observado na Figura 5; efeito contrário é percebido com o incremento da pressão (Figura 6). Ao se aumentar a pressão, diminui-se o espaço entre as moléculas, confinando-as em um volume restrito para se difundirem. Tais efeitos são devidamente contemplados no coeficiente de difusão, sendo este parâmetro, portanto, um ente crucial para o entendimento do fenômeno de difusão de matéria em nível molecular e, por via de consequência, do fenômeno de transporte de massa como um todo.

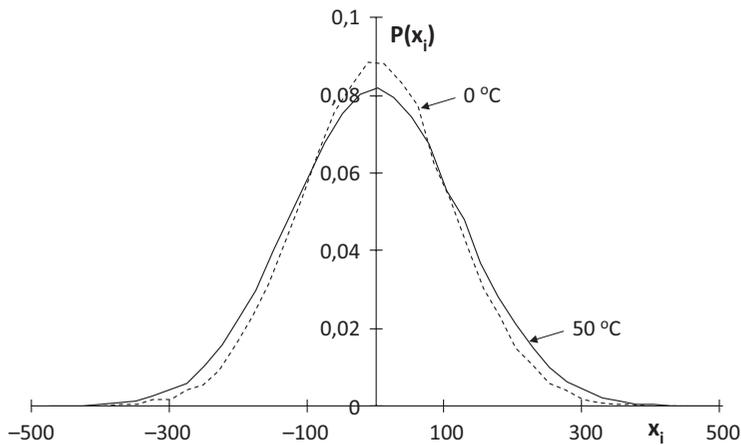


Figura 5 – Função de distribuição de probabilidades para H_2 a 1 atm: influência da temperatura.

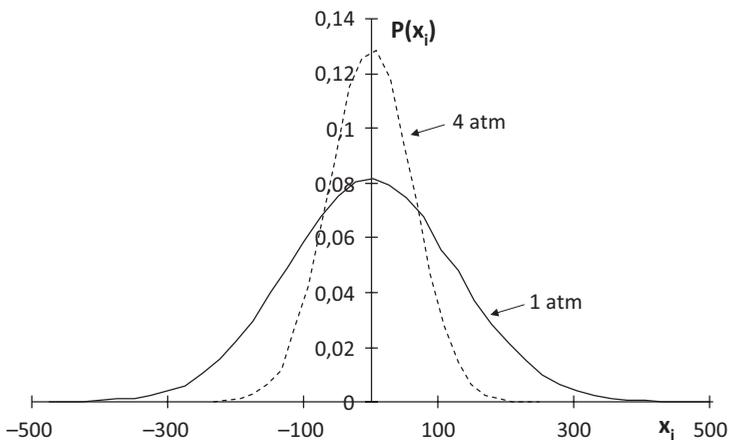


Figura 6 – Função de distribuição de probabilidades para H_2 a $50^\circ C$: influência da pressão.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

BOX, G. E. P.; MÜLLER, M. E. A note on the generation of random normal deviates. *The Annals of Mathematical Statistics*, v. 29, n. 2, p. 610-611, 1958.

CENCOV, N. N. Evaluation of an unknown distribution density from observations. *Soviet Mathematics*, v. 3, p. 1559-1562, 1962.

CREMASCO, M. A. *Caos criativo*. Maringá: Caderno Cultura, O Diário do Norte do Paraná, 2014. p. D3.

CREMASCO, M. A. *Difusão mássica*. São Paulo: Blucher, 2019. 284 p.

HOUAISS, A.; VILLAR, M. S.; MELLO FRANCO, F. M. *Dicionário Houaiss da língua portuguesa*. Rio de Janeiro: Editora Objetiva, 2001. 2922 p.

REID, R. C.; PRAUSNITZ, J. M.; POLING, B. E. *The properties of gases and liquids*. 4. ed. New York: McGraw-Hill, 1987. 742 p.

SARAIVA, M. F. O.; OLIVEIRA FILHO, K. S.; MÜLLER, A. M. *Cosmologia – O início do Universo*. Universidade Federal do Rio Grande do Sul, 2020. Disponível em: <https://www.if.ufrgs.br/tex/fis02001/aulas/Aula27-122.pdf>. Acesso em: 11 set. 2020.

TORRANO, J. *Teogonia – A origem dos deuses*: Hesíduo. São Paulo: Roswith Kempf, 1986. 160 p.

Este livro aborda a difusão da matéria em meios convencionais, tais como em gases, líquidos, membranas, sólidos cristalinos e porosos, iniciando com a difusão estocástica, seguida do estudo da difusão mássica a partir de mecanismos característicos.

Os capítulos são de natureza transdisciplinar, com apresentação de problemas que transcendem a técnica para estabelecer relação dialógica com outros campos do saber. Após o enunciado do problema, apresenta-se a fundamentação teórica, seguida da solução técnica do problema. Essa estrutura permite a utilização do livro na sua totalidade ou em partes, pois a obra foi idealizada enquanto livro-texto para uma disciplina de transferência de massa, como também material de apoio, visto que os capítulos podem ser utilizados individualmente em outras disciplinas no universo acadêmico, bem como em setores que atuam em processos de transformação, de forma pluridisciplinar, assim como o enunciado do problema, em outra área de atuação ou de conhecimento que não seja a de Engenharia Química.



www.blucher.com.br

Blucher



Clique aqui e:

[VEJA NA LOJA](#)

Transferência de massa Vol. 1

Difusão mássica em meios convencionais

Marco Aurélio Cremasco, Alessandra Suzin Bertan

ISBN: 9786555064568

Páginas: 388

Formato: 17 x 24 cm

Ano de Publicação: 2023
