A microscopic view of numerous cells, likely from a tissue sample, showing various organelles and structures. The cells are stained, and the overall image has a blue and orange color scheme. A vertical white line is present on the left side of the image.

Marco Aurélio Cremasco

Fundamentos de transferência de massa

3ª Edição

Blucher

FUNDAMENTOS DE TRANSFERÊNCIA DE MASSA

Blucher

MARCO AURÉLIO CREMASCO

**FUNDAMENTOS
DE TRANSFERÊNCIA
DE MASSA**

3ª edição

Fundamentos de transferência de massa

3ª edição

1ª e 2ª edições – Editora da Unicamp

© 2015 Marco Aurélio Cremasco

Editora Edgard Blücher Ltda.

Blucher

Rua Pedroso 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 5. ed.
do *Vocabulário Ortográfico da Língua Portuguesa*,
Academia Brasileira de Letras, março de 2009.

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

Todos os direitos reservados pela Editora Edgard Blücher Ltda.

FICHA CATALOGRÁFICA

Cremasco, Marco Aurélio

Fundamentos de transferência de massa. Marco Aurélio Cremasco. –
São Paulo: Blucher, 2015. 3ª edição.

Bibliografia

ISBN 978-85-212-0904-1

1. Massa - transferência 2. Difusão 3. Reações químicas I. Título

15-0242

CDD 660.28427

Índices para catálogo sistemático:

1. Massa – Transferência

...pela terceira vez: Este livro é dedicado à vida, em particular...

À Solange, minha mulher, pela amizade, pela compreensão,
pelo carinho e pelo amor.

À Maria Santa, Morillo, Margareth e Márcia.
O destino fez que fossem meus irmãos, e Deus concordou.

Ao Morillo (*in memoriam*), meu pai, e José, meu padrasto,
que foram e continuam sendo referências de dignidade.

À dona Maria, minha mãe, minha estrela-guia.

CONTEÚDO

PREFÁCIO À TERCEIRA EDIÇÃO	15
INTRODUÇÃO	17
I.1 A fenomenologia da transferência de massa	18
I.2 Transferência de massa: difusão <i>versus</i> convecção mássica.....	21
Exercícios	22
Bibliografia	22
Nomenclatura	23
1 COEFICIENTES E MECANISMOS DA DIFUSÃO	25
1.1 Considerações a respeito.....	25
1.2 Difusão em gases	26
1.2.1 Análise da primeira lei de Fick.....	26
1.2.2 Análise simplificada da teoria cinética dos gases	29
1.2.3 O coeficiente de difusão binária para gases.....	32
1.2.4 Estimativa do D_{AB} a partir de um D_{AB} conhecido em outra temperatura e pressão	46
1.2.5 Coeficiente de difusão de um soluto em uma mistura gasosa estagnada de multicomponentes.....	48
1.3 Difusão em líquidos	51
1.3.1 Difusão de não eletrólitos em soluções líquidas diluídas	51
1.3.2 Difusão de não eletrólitos em soluções líquidas concentradas.....	61
1.3.3 Difusão de eletrólitos em soluções líquidas diluídas	65
1.3.4 Difusão de eletrólitos em soluções líquidas concentradas.....	69
1.4 Difusão em sólidos cristalinos	72
1.5 Difusão em sólidos porosos	75
1.5.1 Difusão de Fick ou difusão ordinária ou comum	76
1.5.2 Difusão de Knudsen.....	76
1.5.3 Difusão configuracional	77
1.6 Difusão em membranas	79

Exercícios	81
Conceitos.....	81
Cálculos	82
Bibliografia	85
Nomenclatura	87
2 CONCENTRAÇÕES, VELOCIDADES E FLUXOS.....	91
2.1 Considerações a respeito.....	91
2.2 Concentração	92
2.3 Velocidade.....	94
2.4 Fluxo	96
2.5 A equação de Stefan-Maxwell	101
2.6 Coeficiente convectivo de transferência de massa.....	105
Exercícios	106
Conceitos.....	106
Cálculos	106
Bibliografia	107
Nomenclatura	107
3 EQUAÇÕES DA CONTINUIDADE EM TRANSFERÊNCIA DE MASSA.....	109
3.1 Considerações a respeito.....	109
3.2 Equação da continuidade mássica de um soluto A	110
3.3 Equação da continuidade molar de um soluto A	112
3.4 Equações da continuidade do soluto A em termos da lei ordinária da difusão	114
3.5 Condições de contorno.....	117
3.5.1 Concentração ou fração (mássica ou molar) do soluto especificada em uma determinada fase	117
3.5.2 Condições de fluxo.....	120
3.5.3 Reação química conhecida	124
3.6 Considerações finais	127
Exercícios	127
Conceitos.....	127
Cálculos	128
Bibliografia	128
Nomenclatura	129
4 DIFUSÃO EM REGIME PERMANENTE SEM REAÇÃO QUÍMICA.....	131
4.1 Considerações a respeito	131
4.2 Difusão unidimensional em regime permanente	132
4.2.1 Difusão em regime permanente através de filme gasoso inerte e estagnado.....	133

4.2.2	Difusão pseudoestacionária em filme gasoso estagnado	144
4.2.3	Contradifusão equimolar	148
4.3	Difusão em membranas fickianas	150
4.4	Sistemas bidimensionais.....	152
	Exercícios	158
	Conceitos.....	158
	Cálculos	158
	Bibliografia	159
	Nomenclatura	159
5	DIFUSÃO EM REGIME TRANSIENTE	163
5.1	Considerações a respeito.....	163
5.2	Difusão em regime transiente com resistência externa desprezível	165
5.2.1	Placa plana infinita.....	165
5.2.2	Esfera	170
5.2.3	Cilindro infinito	173
5.2.4	Método gráfico para a difusão em regime transiente sem resistência externa.....	177
5.3	Difusão em regime transiente em um meio semi-infinito	178
5.4	Difusão em regime transiente com resistência externa.....	180
5.4.1	Placa plana infinita.....	181
5.4.2	Esfera	183
5.4.3	Cilindro infinito	186
5.4.4	Método gráfico para a difusão em regime transiente com resistência externa.....	189
5.5	Soluções gráficas.....	190
	Exercícios	195
	Conceitos.....	195
	Cálculos	195
	Bibliografia	197
	Nomenclatura	198
6	DIFUSÃO COM REAÇÃO QUÍMICA	201
6.1	Considerações a respeito.....	201
6.2	Difusão em regime permanente com reação química heterogênea	202
6.2.1	Difusão com reação química heterogênea na superfície de uma partícula catalítica não porosa	203
6.2.2	Difusão com reação química heterogênea na superfície de uma partícula não catalítica e não porosa	206
6.2.3	Difusão intraparticular com reação química heterogênea	212

6.3	Difusão em regime permanente com reação química homogênea.....	215
6.4	Difusão em regime transiente com reação química	220
	Exercícios	225
	Conceitos.....	225
	Cálculos	225
	Bibliografia	226
	Nomenclatura	227
7	INTRODUÇÃO À CONVECÇÃO MÁSSICA – CONSIDERAÇÕES PRELIMINARES E ANÁLISE DO ESCOAMENTO.....	229
7.1	Considerações a respeito.....	229
7.2	Coeficiente convectivo de transferência de massa.....	232
7.3	Análise de escala.....	236
7.4	Análise do escoamento.....	238
7.4.1	Camada limite dinâmica: escoamento laminar de um fluido newtoniano sobre uma placa plana horizontal parada.....	240
7.4.2	Fenômeno de transferência de quantidade de movimento em nível macroscópico: regime turbulento	249
7.4.3	O número de Reynolds	253
	Exercícios	254
	Conceitos.....	254
	Cálculos	254
	Bibliografia	255
	Nomenclatura	255
8	CONVECÇÃO MÁSSICA FORÇADA.....	259
8.1	Considerações a respeito.....	259
8.2	Números adimensionais para transferência de massa	260
8.2.1	Transporte molecular de massa	260
8.2.2	Transporte macroscópico ou global de massa	260
8.2.3	Transferência simultânea de quantidade de movimento e de massa.....	261
8.3	Camada limite mássica no regime laminar em uma placa plana horizontal parada.....	268
8.3.1	Distribuição de concentração adimensional do soluto na região de camada limite: solução por similaridade...270	270
8.3.2	Evaporação.....	274
8.3.3	Espessura da camada limite laminar mássica.....	275
8.3.4	Fluxo de matéria do soluto em uma dada fronteira	278
8.3.5	Coeficiente convectivo de transferência de massa.....	279

8.4	Transferência de massa no regime turbulento	281
8.5	Analogia entre transferência de quantidade de movimento e de massa.....	285
8.5.1	Analogia de Reynolds.....	286
8.5.2	Analogia de Prandtl	286
8.5.3	Analogia de von Kármán.....	287
8.5.4	Analogia de Chilton-Colburn	287
8.6	Modelos para o coeficiente convectivo de transferência de massa.....	289
8.7	Correlações para o cálculo do coeficiente convectivo de transferência de massa.....	293
	Exercícios	302
	Conceitos.....	302
	Cálculos	303
	Bibliografia	304
	Nomenclatura	305
9	CONVECÇÃO MÁSSICA NATURAL	309
9.1	Considerações a respeito.....	309
9.2	Compressibilidade mássica: instabilidade e estabilidade – Quando aparece a convecção mássica natural?	310
9.3	Análise da convecção mássica natural em uma placa plana vertical parada	312
9.3.1	Considerações preliminares	312
9.3.2	Análise de escala para a convecção mássica natural.....	314
9.3.3	Transformação por similaridade das distribuições de concentração do soluto e de velocidade da mistura para $Sc > 1$	319
9.3.4	Análise do parâmetro de injeção	321
9.3.5	Solução numérica para as equações acopladas relativas às distribuições de fração mássica do soluto e de velocidade do meio para $Sc > 1$ (válida para $Sc > 0,5$)	322
9.3.6	Evaporação.....	325
9.3.7	Fluxo de matéria do soluto em uma dada fronteira	327
9.3.8	Coeficiente convectivo natural de transferência de massa em regime laminar para uma placa plana vertical parada.....	328
9.4	Convecção mássica mista: convecções mássicas forçada e natural combinadas	332
9.5	Correlações para o cálculo do coeficiente convectivo natural de transferência de massa.....	335
	Exercícios	338
	Conceitos.....	338

Cálculos	339
Bibliografia	340
Nomenclatura	340
10 TRANSFERÊNCIA SIMULTÂNEA DE CALOR E DE MASSA	343
10.1 Considerações a respeito.....	343
10.2 Transferência de calor	345
10.2.1 Transporte molecular: condução térmica	345
10.2.2 Distribuição de temperatura em um meio constituído de um fluido puro.....	347
10.2.3 Transporte global de energia: convecção térmica (transferência simultânea de quantidade de movimento e de energia).....	349
10.2.4 Camada limite térmica no regime laminar	352
10.2.5 Transferência de calor no regime turbulento	355
10.3 Transferência simultânea de calor e de massa.....	356
10.3.1 Difusão térmica e termodifusão	356
10.3.2 Números adimensionais.....	358
10.3.3 Propriedades térmicas da mistura	359
10.3.4 Influência do fluxo mássico na distribuição de temperatura da mistura	363
10.3.5 Transferência de calor e de massa em um meio gasoso inerte	364
10.3.6 Fluxo de um vapor com mudança de fase em mistura com gás inerte.....	367
10.4 Teoria do bulbo úmido.....	374
Exercícios	379
Conceitos.....	379
Cálculos	379
Bibliografia	380
Nomenclatura	381
11 TRANSFERÊNCIA DE MASSA ENTRE FASES (INTRODUÇÃO ÀS OPERAÇÕES DE TRANSFERÊNCIA DE MASSA)	385
11.1 Considerações a respeito.....	385
11.2 Técnicas de separação.....	386
11.3 Transferência de massa entre fases	387
11.3.1 Considerações preliminares	387
11.3.2 Teoria das duas resistências	388
11.3.3 Coeficientes globais de transferência de massa	389
11.3.4 Coeficientes volumétricos de transferência de massa para torre de recheios	394
11.4 Balanço macroscópico de matéria	399
11.4.1 Operações contínuas.....	399

11.4.2	Operações em estágios	413
	Exercícios	423
	Conceitos	423
	Cálculos	424
	Bibliografia	427
	Nomenclatura	428
Anexo	CONSTANTES E FATORES DE CONVERSÃO DE UNIDADES	431
Apêndice A	PROGRAMAS NUMÉRICOS	435
Apêndice B	RESPOSTAS DE EXERCÍCIOS SELECIONADOS	447
	ÍNDICE REMISSIVO	455

PREFÁCIO À TERCEIRA EDIÇÃO

Ao deparar com a 3ª edição do livro *Fundamentos de transferência de massa*, tenho a sensação de sentar-me à margem do rio de Heráclito, que se modifica constantemente, e sinto que os peixes estão lá e a necessidade de pescar continua. Quais peixes queremos e quais instrumentos usamos nessa pescaria? Cada um tem a sua resposta, pois cada um guarda um rio dentro de si. Penso que uma coisa é certa: não existe um rio de Heráclito, mas inúmeros, e um deles é o conhecimento. Vários tributários deságuam nesse rio, dentre os quais o fenômeno de transferência de massa, que está presente desde o preparo do cafezinho até a purificação de fármacos por adsorção.

A presente edição segue a estrutura das edições anteriores. Os seis primeiros capítulos concentram-se na difusão mássica, incluindo mecanismos de transporte de certo soluto em diversos meios, descrições de transporte de matéria utilizando equações diferenciais apropriadas em regime permanente, transiente, com e sem a presença de reação química. O sétimo capítulo destina-se à introdução à convecção mássica por meio de breve revisão sobre escoamento, culminando com o estudo da camada limite, que será fundamental para a discussão sobre convecção mássica. Enquanto a convecção mássica forçada é explorada no oitavo capítulo, a convecção natural o é no nono capítulo. A simultaneidade de massa com calor aparece no décimo capítulo. Apresenta-se, no décimo primeiro capítulo, a transferência de massa entre fases, fundamental para futuras aplicações no campo da separação de matéria.

Entendemos que esta obra pode ser utilizada em cursos de graduação em disciplina específica sobre transferência de massa, assim como na introdução à disciplina de operações unitárias de transferência de massa. Nos cursos de pós-graduação, por sua vez, os seis primeiros capítulos podem ser ministrados como “difusão mássica”, enquanto os capítulos de sete a nove, em disciplina de “convecção mássica”.

Aproveito a oportunidade para agradecer a professores e estudantes que fizeram deste livro algo nosso e de todos. Felizmente, são tantos que peço licença e venho a vocês por meio de três pessoas que estiveram próximas para que esta edição se concretizasse: Eduardo Blücher, meu editor, que não mediu esforços para fazer com que *Fundamentos de transferência de massa* estivesse na editora dos livros *Vale a pena estudar Engenharia Química e Operações unitárias em sistemas particulados e fluidomecânicos*; Wesley Heleno Prieto, pela revisão cuidadosa, detalhada

do livro e, sobretudo, pelo carinho que dedica ao conhecimento; e Solange Cremasco, minha mulher, que não se cansa de me ensinar que, sem compartilhamento de alma, não existe transferência de massa.

Muito obrigado.

Marco Aurélio Cremasco

INTRODUÇÃO

Que olhar deve ser lançado à ciência da transferência de massa? Antes de mais nada, é necessário termos a consciência de que ela é inerente à natureza. O nosso convívio com essa ciência, antes mesmo de considerá-la como tal, vem do instante do possível *big bang*, em que o que havia – matéria/energia – estava *concentrado* em uma singularidade, da qual tudo se diluiu: como açúcar na xícara de chá.

Estamos em uma sala, que ocupa um *volume*. Imagine que nela estejam contidos pessoas e objetos inanimados (cadeiras, por exemplo). *Espécies* distintas que ocupam espaço e estão distribuídas segundo certa *organização* no interior da sala. Algumas pessoas procuram lugares mais confortáveis; outras se acumulam em um canto qualquer. Há certa *organização* no que se refere à acomodação das pessoas. Ao conjunto *volume*, *espécies*, *organização* nomearemos *essência*, a qual expressa tanto a estabilidade da existência de algo, bem como a possibilidade de modificação das coisas. Quando os elementos desse conjunto são interligados, tem-se o conceito *sistema*.

Na medida em que concebemos a sala como *sistema*, torna-se possível a nossa percepção da *realidade*, nas formas *ampla* e *restrita*. A realidade *ampla* compreende tudo o que existe no mundo objetivo, ou seja, aquilo que toca os nossos sentidos – no caso, *volume* e *espécies*. Na sua forma *restrita*, a realidade funda-se no que pode vir a acontecer – as pessoas permanecerem ou não nos seus lugares¹. O que ocorrerá depende da situação ou *estado* do sistema observado.

É por intermédio de um estado *que expressamos a modificação das coisas*. Se na nossa sala houvesse mais ou menos barulho, haveria maior ou menor situação de desconforto. Se o barulho fosse um sussurro, sem que alterasse a situação em que nos encontrássemos, permaneceríamos inalterados em nossos lugares; caso contrário, mudaríamos para um *estado* que é distinto do anterior. Quando notamos essa *diferença*, tomamos contato com o *fenômeno*.

O fenômeno nasce da diferença.

Suponha uma situação na qual estamos apertados em um canto da sala e no restante dela há cadeiras vazias. O dia está quente. Alguém,

¹ Note que a *realidade restrita*, de acordo com a ilustração da sala, está associada à forma como as espécies estão distribuídas no volume considerado.

a quem nomearemos interventor, induz-nos a nos apertarmos até a situação em que não nos caiba sequer o pensamento. Qual é o nosso desejo? Qual é a nossa *tendência*? Será a de buscar cadeiras vazias e regiões espaçosas. À medida que nos concentramos em certo local, surge a *tendência de escaparmos* da aglomeração, procurando regiões menos ocupadas por nossos colegas. Chega o instante em que o interventor nos dá a sugestão de nos acomodarmos; procuraremos, sem dúvida, uma região aprazível.

O que extraímos dessa história? Observe que é uma situação que nos ocorre diariamente. Presenciamos fatos análogos em diversas ocasiões. Como aquela do vaqueiro que recolhe o seu gado em uma “mangueira” e depois abre as porteiras para que os animais busquem espaço maior no campo.

Guardando analogias e diferenças, observe o que acontece com um saquinho de chá ao procedermos a sua imersão em água quente. Existe cor mais escura na região próxima ao invólucro do chá do que em outra afastada: houve a diluição do chá no líquido.

E o que a transferência de massa tem a ver com tudo isso? Qual o motivo de a transferência de massa ser um fenômeno de transporte? Antes de uma definição e respostas, é fato que ela trata de uma forma de movimento. Qual? Em que lugar? Por quê? As histórias contadas há pouco já nos dão indicativos. Resta-nos retomá-las e pô-las em uma linguagem pouco mais convencional.

1.1 A FENOMENOLOGIA DA TRANSFERÊNCIA DE MASSA

Antes de procurar uma definição, cabe analisar o que antecede à transferência de massa. Esse antecedente fornecerá propriedades que a caracterizarão ao longo do nosso estudo. Estamos à busca da *essência* da transferência de massa. Do que foi dito sobre *essência*, a encontraremos na termodinâmica clássica por intermédio da sua equação fundamental:

$$U = U(S, V, N_1, \dots, N_i, \dots, N_n) \quad (I.1)$$

É interessante observar que, ao relacionar *essência* à relação (I.1), tem-se como resultado o conceito *sistema*. Note nessa relação que a *entropia* (S), o *volume* (V) e o *número de mols da espécie* i (N_i) estão interligados na relação funcio-

nal da *energia interna* (U). Nesse tipo de energia estão todas aquelas inerentes a certa espécie química.

O sistema (I.1) estabelece o que é geral por meio dos *parâmetros extensivos*, S, V, N_i . “Por ser uma medida para a grandeza, extensão de uma propriedade, o parâmetro extensivo é homogêneo, assim sendo contínuo e constituído de elementos de mesmas características. O valor da propriedade extensiva é igual à soma dos valores das partes em que o sistema pode se dividir” (CALLEN, 1985; KAPRIVINE, 1986). Reforça-se, dessa maneira, o fato de a energia interna ser uma propriedade extensiva.

Outro olhar para a relação (I.1) ou sistema (I.1) é que ele pode ser visto como *realidade* nos sentidos *amplo* e *restrito*. Ao realizarmos a analogia com a sala, associamos o *volume* e o *número de mols* à realidade ampla (observe que tais grandezas são palpáveis), enquanto a *entropia* relaciona-se com a restrita, pois trata de uma possibilidade: estar ou não em equilíbrio termodinâmico.

Aflora a importância de associarmos a entropia à realidade restrita, pois é por meio dela que se verifica se o sistema está ou não em equilíbrio termodinâmico segundo a relação funcional

$$S = S(U, V, N_1, \dots, N_i, \dots, N_n) \quad (I.2)$$

O fato de o sistema estar em equilíbrio termodinâmico nos leva a admitir situação de igualdade. A igualdade ocorre quando, ao refletir a *essência* sobre si, equação (I.2), verifica-se o mesmo: o sistema, agora representado por (I.2), ao sofrer estímulos, não apresenta mudança. Caso apresente alguma modificação, surge, necessariamente, o *fenômeno*.

Ao percebermos a natureza do fenômeno como diferença, temos condições de identificá-lo e qual será a diferença que o caracteriza.

O sistema (I.1), como realidades ampla e restrita, está sujeito a estímulos, interferências. Ao ser estimulado, ele o será nas grandezas, objetos que o compõem; portanto, nos parâmetros extensivos. Estes, por sua vez, responderão diferenciados intensivamente:

$$\left(\frac{\partial U}{\partial S}\right)_{V, N_1, \dots, N_n}; \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_{S, N_1, \dots, N_n}; \left(\frac{\partial U}{\partial N_i}\right)_{S, V, N_{j \neq i}} \quad (I.3)$$

As respostas dos parâmetros extensivos para *um* determinado estímulo geram *parâmetros intensivos* que, por estarem relacionados a *certo* estímulo, estão associados a *unidade*, a *grau*. Os parâmetros intensivos advêm de (I.3) por intermédio das seguintes definições (CALLEN, 1985):

$$\left(\frac{\partial U}{\partial S}\right)_{V, N_1, \dots, N_n} \equiv T; \quad -\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_{S, N_1, \dots, N_n} \equiv P;$$

$$\left(\frac{\partial U}{\partial N_i}\right)_{S, V, N_{j \neq i}} \equiv \mu_i, \quad \text{com} \quad (j=1 \dots n; j \neq i) \quad (\text{I.4})$$

em que T é a temperatura, P , a pressão termodinâmica e μ_i , o potencial químico da espécie i .

Conhecidos os parâmetros intensivos, escrevemos as funções (I.1) e (I.2) como:

$$dU = TdS - PdV + \mu_1 dN_1 + \dots + \mu_i dN_i + \dots + \mu_n dN_n \quad (\text{I.5})$$

$$dS = \frac{1}{T} \left(dU + PdV - \sum_{i=1}^n \mu_i dN_i \right) \quad (\text{I.6})$$

Visto estarmos interessados em averiguar a dicotomia igualdade/diferença, valida-se trabalhar com a equação (I.6). Ela reflete, como dito anteriormente, a realidade restrita e, portanto, factível de verificar a possibilidade de o sistema estar ou não em equilíbrio termodinâmico. Tendo essa possibilidade em mente, admitiremos a existência de dois reservatórios A e B mantidos à mesma temperatura, ambos contendo a mesma solução ideal de n espécies químicas, separados por uma membrana imóvel, de espessura Δz , permeável a um tipo de espécie química (espécie i) e impermeável às demais, conforme ilustra a Figura (I.1).

Além das hipóteses supostas no parágrafo anterior, consideraremos que os reservatórios A e B constituem um sistema isolado, ou seja, não há

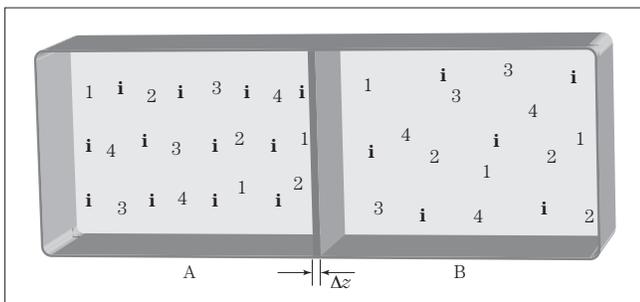


Figura I.1 – Sistema isolado contendo dois subsistemas, A e B, que são compostos das espécies químicas 1, 2, 3, 4, ..., i .

troca nem de energia nem de matéria para o meio exterior. Por essa razão, a variação de entropia é igual à sua produção (ou ao seu consumo), o que nos permite escrever²:

$$S_p = dS^A + dS^B \quad (\text{I.7})$$

em que $S_p = dS$ é a produção de entropia no interior do sistema considerado e os sobrescritos A e B referem-se aos reservatórios ou subsistemas A e B, respectivamente, e são descritos, matematicamente, de maneira análoga à equação (I.6) ou:

$$dS^A = \frac{1}{T} \left(dU - \sum_{i=1}^n \mu_i dN_i \right)^A \quad (\text{I.8})$$

$$dS^B = \frac{1}{T} \left(dU - \sum_{i=1}^n \mu_i dN_i \right)^B \quad (\text{I.9})$$

Pelo fato de a entropia ser uma função contínua, diferenciável e monotonicamente crescente, ela é aditiva:

$$S_p = \frac{1}{T} \left[(dU^A + dU^B) - \sum_{i=1}^n (\mu_i^A dN_i^A + \mu_i^B dN_i^B) \right] \quad (\text{I.10})$$

Como se trata de um sistema isolado e estando os subsistemas A e B à mesma temperatura, a equação (I.10) é posta tal como se segue:

$$S_p = -\frac{1}{T} \sum_{i=1}^n (\mu_i^A - \mu_i^B) dN_i^A \quad (\text{I.11})$$

Retirando-se a membrana representada na Figura (I.1), haverá a homogeneização da espécie i por todo o volume do sistema se e somente se:

$$S_p = dS = 0 \quad (\text{I.12})$$

A equação (I.12) caracteriza o equilíbrio termodinâmico, que só é possível em virtude de:

$$\mu_i^A = \mu_i^B \quad (\text{I.13})$$

ou

$$\Delta \mu_i = 0 \quad (\text{I.14})$$

² Verificamos que: $U^A + U^B = \text{cte}$, portanto: $dU^A = -dU^B$ e $N_i^A + N_i^B = \text{cte}$, portanto: $dN_i^A = -dN_i^B$.

As igualdades (I.13) e (I.14) são a base para o surgimento do *fenômeno*, pois este possibilita a existência da diferença como:

$$\Delta\mu_i \neq 0 \quad (\text{I.15})$$

Tais diferenças mostram que diferentes valores do potencial químico da espécie química i provocam a situação de não equilíbrio.

$$S_p = dS \neq 0 \quad (\text{I.16})$$

De acordo com a segunda lei da termodinâmica³:

$$dS \geq 0 \quad (\text{I.17})$$

A desigualdade contida em (I.17) só existe porque obedece à diferença (I.16); além disso, ela indica que diferentes valores do potencial químico da espécie química i provocam a tendência de a matéria migrar de uma região de alto valor para uma de menor valor desse potencial⁴.

Saliente-se que as relações (I.12) e (I.16) e, por decorrência, as relações (I.14) e (I.15) apontam comparações referentes a dois tipos de *estados*: um inicial e outro final, não importando o que ocorreu entre eles. Como mencionado anteriormente, é pela análise do *estado* que constatamos alguma modificação ou *fenômeno*.

Em suma: se existe modificação, há fenômeno. Este aparece como decorrência da diferença do potencial químico da espécie i . *Essa diferença é a característica básica do fenômeno de transferência de massa.*

Apesar da sua importância, o manuseio do conceito de potencial químico não é uma tarefa agradável, pois este traduz uma *tendência de escape da matéria*.

Pela inspeção da Figura (I.1) e dos comentários até então expostos, *tentaremos* associar o potencial químico a uma grandeza física “palpável” e, sobretudo, mensurável. Para tanto, lançaremos mão dos conceitos apreendidos na termodinâmica clássica.

³ A inequação (I.17), rigorosamente, deveria aparecer antes da igualdade (I.12). Isso se deve ao fato de a matéria migrar, espontaneamente, de uma situação de não equilíbrio para uma situação de equilíbrio termodinâmico.

⁴ Guardando as devidas diferenças, faça uma pausa e reflita um pouco sobre aquela história da sala, na qual estávamos apertados. Qual era o nosso desejo? Qual era a nossa tendência?

Se considerarmos uma *solução líquida ideal e diluída da espécie química i* , o potencial químico da espécie química i está associado à fração molar de i na forma⁵:

$$\mu_i = \mu_i^* + kT \ln x_i \quad (\text{I.18})$$

na qual x_i é a fração molar da espécie i , dada por C_i/C , presente em uma solução líquida de concentração molar total C ⁶.

Ao diferenciarmos a equação (I.18), obtemos:

$$d\mu_i = kT d \ln x_i \quad (\text{I.19})$$

ou

$$d\mu_i = kT \frac{dx_i}{x_i} \quad (\text{I.20})$$

Multiplicando a equação (I.20) pela concentração molar da solução⁷:

$$d\mu_i = kT \frac{dC_i}{C_i} \quad (\text{I.21})$$

Da situação de equilíbrio termodinâmico:

$$d\mu_i = dC_i = 0 \quad (\text{I.22})$$

Uma situação de não equilíbrio é interpretada qualitativamente como:

$$dC_i \neq 0 \quad (\text{I.23})$$

A diferença (I.23) é extremamente útil na descrição prática do fenômeno de transferência de matéria, pois indica que haverá deslocamento (líquido) da matéria de uma região de maior para outra de menor concentração de uma determinada espécie química.

⁵ Encontra-se normalmente na literatura: $\mu_i = \mu_i^* RT \ln a_i$, em que $a_i = \gamma_i x_i$, sendo $\gamma_i = 1$ para soluções ideais. Além disso, essa equação tem como base o número de mols, enquanto a equação (I.19) refere-se ao número de moléculas. A relação entre essas duas equações é o número de Avogadro.

⁶ As definições de fração, concentração, estão detalhadas no Capítulo 2.

⁷ A operação $C dx_i = dC_i$ só é válida porque admitimos que a espécie química i está diluída na solução.

I.2 TRANSFERÊNCIA DE MASSA: DIFUSÃO *VERSUS* CONVECÇÃO MÁSSICA

De acordo com a segunda lei da termodinâmica, haverá fluxo de matéria (ou de massa, ou de mols) de uma região de maior a outra de menor concentração de uma determinada espécie química. Essa espécie que é transferida denomina-se *soluto*. As regiões que contêm o soluto podem abrigar população de uma ou mais espécies químicas distintas do soluto, as quais são denominadas *solventes*. O conjunto soluto-solvente, por sua vez, é conhecido como mistura (para gases) ou solução (para líquidos). Tanto uma quanto a outra constituem o *meio* em que ocorrerá o fenômeno de transferência de massa.

Transferência de massa é um fenômeno ocasionado pela diferença de concentração, maior para menor, de um determinado soluto em certo meio.

Observa-se desse enunciado uma nítida relação de causa e efeito. Para a causa diferença de concentração de soluto, existe o efeito da transferência de massa. Ao estabelecer este binômio, floresce o aspecto científico dos fenômenos de transferência de massa que, sinteticamente, é posto da seguinte maneira:

A causa gera o fenômeno, provoca a sua transformação, ocasionando o movimento.

A diferença de concentração do soluto, enquanto causa, traduz-se em “força motriz”, necessária ao movimento da espécie considerada de uma região a outra, levando-nos a:

$$(\text{Movimento da matéria}) \propto (\text{Força motriz}) \quad (\text{I.24})$$

O teor da resposta de reação desse movimento, em virtude da ação da força motriz, está associado à resistência oferecida pelo meio ao transporte do soluto como:

$$(\text{Movimento da matéria}) = \frac{1}{(\text{Resistência ao transporte})} (\text{Força motriz}) \quad (\text{I.25})$$

A resistência presente na equação (I.25) está relacionada com:

- interação soluto-meio;
- interação soluto-meio + ação externa.

Quando se menciona interação, implica dizer relação intrínseca entre o par soluto-meio. O transporte dá-se em nível molecular, no qual há movimento aleatório das moléculas, cujo fluxo líquido obedece à segunda lei da termodinâmica. Há ação substancial da concentração do soluto no espaço considerado, em que a força motriz associada é o gradiente de concentração do soluto. Nesse caso, o fenômeno é conhecido como *difusão*. O fenômeno pode ser escrito de acordo com a expressão (I.25), na qual a resistência ao transporte está associada tão somente à interação soluto-meio⁸.

A transferência de massa posta de acordo com a equação (I.25) pode ocorrer em nível macroscópico, cuja força motriz é a diferença de concentração, e a resistência ao transporte está associada à interação (soluto-meio + ação externa). Essa ação externa relaciona-se com as características dinâmicas do meio e a geometria do lugar em que se encontra. Esse fenômeno é conhecido como *convecção mássica*.

Neste livro distinguiremos o *fenômeno* da *contribuição*. O fenômeno, como discutido no item I.1, é o acontecimento; já a contribuição é algo que está dentro do fenômeno, dando-lhe qualidade e quantidade. Desse modo, poderemos ter, dentro de um *fenômeno* de transferência de massas, diversas *contribuições*. Duas, no presente momento, tornam-se as mais urgentes:

- a) contribuição difusiva: transporte de matéria em virtude as interações moleculares;
- b) contribuição convectiva⁹: auxílio ao transporte de matéria como consequência do movimento do meio.

Para termos o primeiro contato com essas duas contribuições, considere o seguinte exemplo:

⁸ Essa relação é extremamente simplista. O movimento da matéria, em nível molecular, não é exclusivamente dependente da “diferença” de concentração do soluto. No Capítulo 10, será apresentada a possibilidade de o movimento da matéria ser decorrente, também, de uma “diferença” de temperatura, caracterizando os fenômenos cruzados.

⁹ A contribuição convectiva, da forma como está definida, é também conhecida como advecção mássica.

Mar calmo, um surfista e sua prancha. Para deslocar-se de certo lugar a outro, o surfista faz das mãos remos e, assim, ao locomover-se, entra em contato íntimo com o mar.

Identificando:

soluto = surfista	}	→	contribuição difusiva
meio = mar			
movimento = mãos			

Identificando:

soluto = surfista	}	→	contribuição convectiva
meio = mar			
movimento = onda			

Identificando:

soluto = surfista	}	→	contribuição difusiva + contribuição convectiva
meio = mar			
movimento = mãos onda			

Observe nas situações descritas que o contato íntimo está associado à interação (surfista-mar) ou (soluto-meio). Neste caso, tem-se a contribuição difusiva. Já na situação em que o surfista se deixa carregar pelo mar, existe a ação de o mar levar a prancha de um lugar para outro, acarretando a contribuição convectiva. Pode haver uma terceira situação, na qual as duas citadas há pouco ocorrem simultaneamente. As contribuições, bem como os fenômenos da difusão e da convecção mássica, serão comentadas em momentos oportunos.

EXERCÍCIOS

1. Conceitue energia interna.
2. O que são grandezas extensivas e intensivas?
3. Interprete a frase: “O sistema (I.1), ao ser estimulado, definições (I.3), responderá ou não analogamente a uma situação anterior”.

4. O que é fenômeno? Como surge?
5. Com base na diferença (I.15), reflita sobre o conceito de “fenômeno”. Associe sua resposta à Questão 4.
6. Qual é a importância da segunda lei da termodinâmica para a transferência de massa?
7. O que representa fisicamente o potencial químico? Por que ele é necessário para a compreensão da transferência de massa?
8. Desenvolva uma imagem para difusão e convecção análoga ao exemplo (surfista-mar). Evidentemente, com outro “cenário” e “personagens”.
9. Quais são as semelhanças e diferenças entre difusão e convecção mássica? Utilize a resposta da questão anterior no seu comentário.
10. O que é transferência de massa?

BIBLIOGRAFIA

- CALLEN, H. B. *Thermodynamics and introduction to thermostatics*, 2. ed. Singapura: John Wiley, 1985.
- CREMASCO, M. A. In: XXIII CONGRESSO BRASILEIRO DE ENSINO DE ENGENHARIA, 1995, Recife. *Anais...* Recife, 1995, v. 1. p. 433.
- GLASSTONE, S. *Termodinâmica para químicos*, 4. ed. Madri: Aguilar, 1963.
- HEYNES JR., H. *Chem. Eng. Educ.*, p. 22, inverno, 1986.
- KAPRIVINE, V. *O que é materialismo dialético?* Moscou: Edições Progresso, 1986.
- PRIGOGINE, I. *Introduction to thermodynamics of irreversible processes*, 3. ed. New York: Interscience Pub., 1967.
- SMITH, J. M.; VAN NESS, H. C. *Introdução à termodinâmica da engenharia química*, 3. ed. Rio de Janeiro: Guanabara Dois, 1980.

NOMENCLATURA

C_i	concentração molar da espécie i , Equação (I.21);	$[\text{mol}\cdot\text{L}^{-3}]$
k	constante de Boltzmann, Equação (I.18);	–
N_i	número de mols do componente i , Equação (I.1);	$[\text{mol}]$
P	pressão termodinâmica, Equação (I.4);	$[\text{F}\cdot\text{L}^{-2}]$
S	entropia, Equação (I.1);	$[\text{F}\cdot\text{L}]$
S_p	produção de entropia, Equação (I.7);	$[\text{F}\cdot\text{L}]$
T	temperatura, Equação (I.4);	$[t]$
U	energia interna, Equação (I.1);	$[\text{F}\cdot\text{L}]$
V	volume, Equação (I.1);	$[\text{L}^3]$
x_i	fração molar da espécie i , Equação (I.18)	adimensional

Letras gregas

μ_i	potencial químico do componente i , Equação (I.4);	$[\text{F}\cdot\text{L}\cdot\text{mol}^{-1}]$
μ_i^*	constante em função da temperatura, Equação (I.18)	$[\text{F}\cdot\text{L}\cdot\text{mol}^{-1}]$

Sobrescritos

A	subsistema A, Figura (I.1)
B	subsistema B, Figura (I.1)

Subscritos

i	componente i
j	componente j

COEFICIENTES E MECANISMOS DA DIFUSÃO

1.1 CONSIDERAÇÕES A RESPEITO

1. Faça um x na floresta que você atravessaria com maior rapidez:
 - (a) naquela em que há uma árvore;
 - (b) naquela em que há dez árvores;
 - (c) naquela em que há centenas de árvores.
(A região considerada da floresta, em todos os casos, tem a mesma dimensão, bem como as árvores são iguais.)
2. Faça um x na piscina que você atravessaria com menor rapidez:
 - (a) piscina vazia;
 - (b) piscina cheia de água;
 - (c) piscina cheia de lama.
(As piscinas têm as mesmas dimensões.)
3. Faça um x na pista que você atravessaria com maior rapidez:
 - (a) sem obstáculos;
 - (b) com dez obstáculos cada qual com 1 cm de altura;
 - (c) com dez obstáculos cada qual com 1 m de altura.
(As pistas têm as mesmas características.)
4. Faça um x no corredor que você atravessaria com menor rapidez:
 - (a) o corredor tem o dobro da sua largura;
 - (b) o corredor tem um palmo da sua largura;
 - (c) o corredor tem a sua largura.
(Todos os corredores têm o mesmo comprimento e altura.)

Qual é o x das questões?

Tais questões dizem respeito à capacidade com a qual você se move em diversos meios. Esta locomoção, além da sua mobilidade, está associada à sua interação com eles: um meio está cheio de árvores, outro é uma piscina de lama.

A intenção básica deste capítulo é o de apresentar a difusão de um soluto em diversos meios. Não estaremos preocupados com a quantidade de matéria a ser transferida, mas em como é transferida.

1.2 DIFUSÃO EM GASES

1.2.1 Análise da primeira lei de Fick

No intuito de analisar o fenômeno da difusão em gases, serão tomadas, como ponto de partida, moléculas gasosas de baixa densidade e monoatômicas, além de considerá-las esféricas e da mesma espécie química, portanto com o mesmo diâmetro d . A energia cinética associada a cada uma delas é aquela oriunda de seu movimento de translação por um eixo fictício. Em razão desse movimento, será admitida a validade do movimento circular uniforme, Figura (1.1).

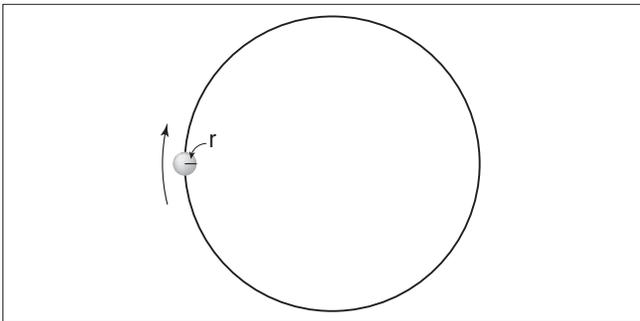


Figura 1.1 – Molécula de baixa densidade em movimento de translação.

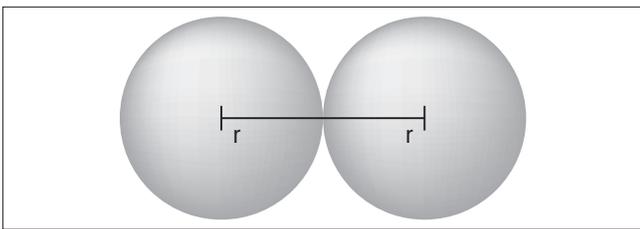


Figura 1.2 – Colisão elástica entre duas moléculas.

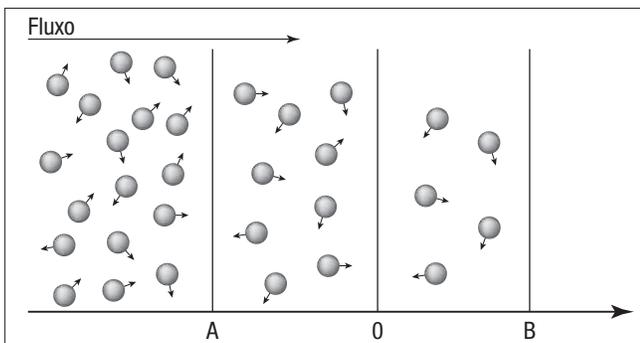


Figura 1.3 – Colisões entre diversas moléculas.

Em primeira aproximação, haverá colisão entre duas moléculas, caso estejam distanciadas entre si centro a centro, Figura (1.2).

Supondo choque elástico, ambas as moléculas tomarão rumos aleatórios, desencadeando sucessivos choques à população molecular, Figura (1.3).

As moléculas migrarão para qualquer sentido e direção, porém tenderão a ocupar novos espaços em que a sua população seja menor, Figura (1.4). Observe nessa figura que os planos contêm concentrações distintas do soluto em análise. A diferença entre essas concentrações possibilita o fluxo de matéria, conforme ilustra a Figura (1.5).

Será suposto que as moléculas contidas no plano A colidirão com outras somente quando atingirem o plano O, do qual deslocar-se-ão de uma distância λ para colidirem com aquelas presentes no plano B.

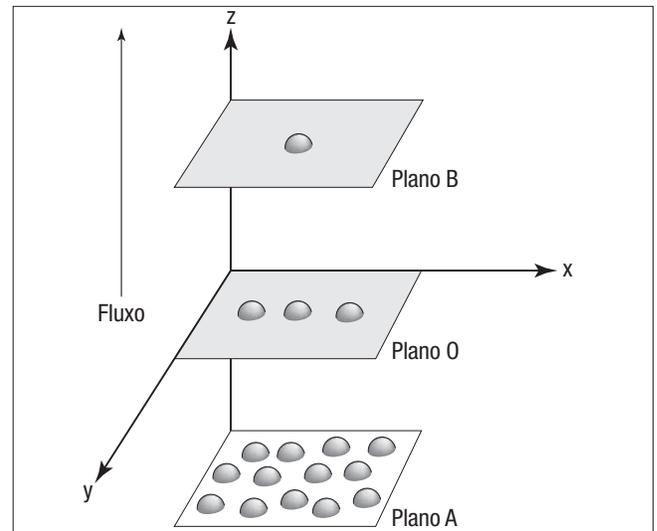


Figura 1.4 – Fluxo líquido da população molecular.

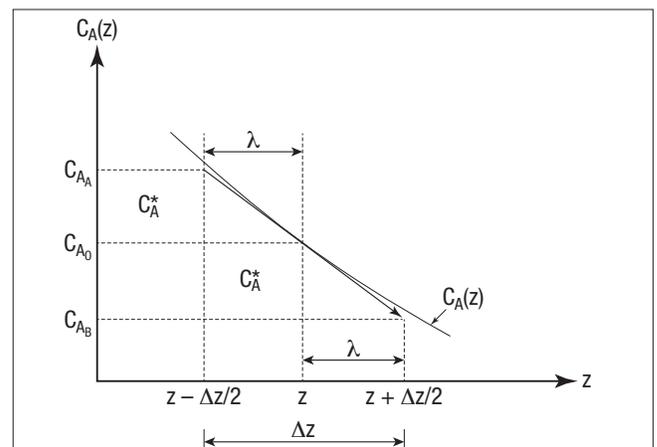


Figura 1.5 – Fluxo líquido da população molecular representado na direção z .

As concentrações da espécie estudada nos planos A e B são, respectivamente:

$$C_{A_A} = C_{A_0} + C_A^* \quad (1.1)$$

$$C_{A_B} = C_{A_0} - C_A^* \quad (1.2)$$

em que C_A representa a concentração molar da espécie A ; C_{A_A} é a concentração molar de A no plano A ; C_{A_B} , a concentração molar de A no plano B ; e C_{A_0} , a concentração molar de A no plano O . O parâmetro C_A^* indica a concentração de matéria a ser ganha no plano B ou perdida no plano A para que o sistema entre em equilíbrio termodinâmico.

Na intenção de obtermos o fluxo de matéria, associaremos o fluxo de A que passa pelo plano O , na direção z , à concentração $C_{A_0} = C_A|_z$; enquanto no plano A teremos $C_{A_A} = C_A|_{z - \Delta z/2}$, no plano B teremos $C_{A_B} = C_A|_{z + \Delta z/2}$. Resta-nos obter C_A^* . Para tanto, utilizaremos a Figura (1.5), da qual podemos fazer:

$$\lim_{\Delta z \rightarrow 0} \frac{C_A|_{z+\Delta z/2} - C_A|_{z-\Delta z/2}}{\Delta z} = - \frac{dC_A}{dz}$$

ou (veja a Figura 1.6)

$$- \frac{dC_A}{dz} \cong \frac{C_A^*}{\lambda}$$

A aproximação (\cong) será uma igualdade se, e somente se, a função $C_A(z)$ vier a ser linear no intervalo Δz considerado. Admitindo a linearidade para a função em estudo, podemos escrever:

$$C_A^* = -\lambda \frac{dC_A}{dz} \quad (1.3)$$

Substituindo a Equação (1.3) nas Equações (1.1) e (1.2):

$$C_{A_A} = C_{A_0} - \lambda \frac{dC_A}{dz} \quad (1.4)$$

$$C_{A_B} = C_{A_0} + \lambda \frac{dC_A}{dz} \quad (1.5)$$

Em virtude de se tratar de uma população molecular de mesma espécie, será considerada uma velocidade média molecular da espécie A igual a Ω . O fluxo líquido da espécie A que passa por um determinado plano i , no sentido $z+$, é escrito aqui como $J_{A_i,z}$, sendo obtido pelo produto da velocidade média molecular com o valor da concentração de

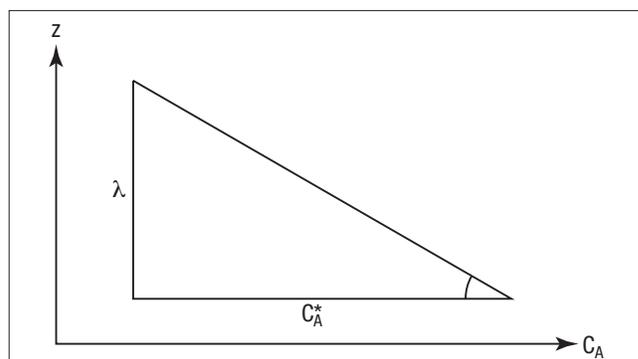


Figura 1.6 – Relação entre C_A^* e λ .

A contido no plano i , C_{A_i} .¹ No espaço tridimensional as moléculas fluem em qualquer sentido e direção (seis ao total), portanto:

$$J_{A_i,z} = \frac{1}{6} \Omega C_{A_i} \quad (1.6)$$

$J_{A_i,z}$ representa o fluxo da espécie A no plano i e na direção z .

O fluxo líquido que atravessa o plano A é:

$$J_{A_A,z} = \frac{1}{6} \Omega C_{A_A} \quad (1.7)$$

Trazendo a expressão (1.4) em (1.7):

$$J_{A_A,z} = \frac{1}{6} \Omega \left[C_{A_0} - \lambda \frac{dC_A}{dz} \right] \quad (1.8)$$

De modo análogo, temos o fluxo da espécie A ao cruzar o plano B como:

$$J_{A_B,z} = \frac{1}{6} \Omega \left[C_{A_0} + \lambda \frac{dC_A}{dz} \right] \quad (1.9)$$

O fluxo líquido em qualquer plano situado entre os planos A e B é fruto de:

$$(\text{fluxo líquido}) = (\text{fluxo que entra}) - (\text{fluxo que sai})$$

ou

$$J_{A,z} = J_{A_A,z} - J_{A_B,z} \quad (1.10)$$

Para obter o fluxo líquido de A que atravessa qualquer plano, levam-se as expressões (1.8) e (1.9) a (1.10):

$$J_{A,z} = \frac{1}{6} \Omega \left[C_{A_0} - \lambda \frac{dC_A}{dz} \right] - \frac{1}{6} \Omega \left[C_{A_0} + \lambda \frac{dC_A}{dz} \right] \quad (1.11)$$

¹ A definição de fluxo assim como o seu estudo detalhado serão vistos no próximo capítulo.

do que resulta:

$$J_{A,z} = -\frac{1}{3} \Omega \lambda \frac{dC_A}{dz} \quad (1.12)$$

Definindo:

$$D_{AA} = \frac{1}{3} \Omega \lambda \quad (1.13)$$

e, substituindo na expressão (1.12), chega-se a:

$$J_{A,z} = -D_{AA} \frac{dC_A}{dz} \quad (1.14)$$

Essa equação é denominada *primeira lei de Fick*². O sinal negativo indica decréscimo da concentração da espécie A com o sentido do fluxo, e λ – caminho livre médio; $J_{A,z}$ – fluxo difusivo da espécie química A na direção z ; D_{AA} – coeficiente de difusão, no caso autodifusão, visto que A difunde-se em um meio constituído dela própria.

Comparando a primeira lei de Fick com a expressão (1.25) apresentada na introdução, identifica-se de imediato a importância do coeficiente de difusão:

$$D_{AA} = \frac{1}{(\text{Resistência à difusão})} \quad (1.15)$$

Verifica-se, por inspeção da igualdade (1.13), a influência da interação soluto–meio na difusão em gases, que está caracterizada na velocidade média molecular e no caminho livre médio, sendo mais bem compreendida a partir do estudo, mesmo que simplificado, da teoria cinética dos gases. Essa teoria possibilita uma primeira ideia do significado físico do coeficiente de difusão pela análise dos parâmetros λ e Ω .

Antes, porém, de adentrar nessa teoria, deve-se mencionar que a primeira lei de Fick aplica-se, empiricamente, ao fenômeno de difusão em qualquer estado da matéria, e o coeficiente de difusão, descrito por (1.15), nasce da interação soluto–meio para qualquer meio físico, distinto ou não do soluto.

Outro comentário que merece ser feito é quanto a esta agitação molecular, da qual “aflorou” o fluxo de matéria. Um conceito clássico que trazemos desde o primeiro contato com a termodinâmi-

ca diz respeito ao da temperatura. Este parâmetro intensivo está vinculado com a energia cinética associada à agitação das moléculas. Nesse caso, não é difícil aparecer a questão relacionada ao possível surgimento de um gradiente de temperatura em razão das regiões contendo concentrações distintas da espécie química. Isso pode acontecer e está presente na *termodinâmica dos processos irreversíveis*, naquilo que se denomina interferência, que, grosso modo, é posta como³:

$$\underbrace{J_{A,z}}_{\text{efeito}} = K_{11} \overbrace{\frac{dC_A}{dz}}^{\text{causa}} + \underbrace{K_{12}}_{\text{causa}} \overbrace{\frac{dT}{dz}}^{\text{causa}} \quad (\text{efeito Soret})$$

em que $K_{11} = K_{11}(C_A, D_{AA})$ é o coeficiente ordinário, e o coeficiente secundário K_{12} nada tem a ver com a condutividade térmica. Essa equação mostra que o gradiente de concentração de A , além de provocar o fluxo de matéria, causa um gradiente de temperatura que, por sua vez, contribui para esse fluxo. O aparecimento do gradiente de temperatura, devido ao de concentração, denomina-se *efeito Soret*⁴. Para cálculos comuns de engenharia esse efeito é desprezível em face da parcela ordinária do fluxo de matéria: $K_{11}(dC_A/dz)$. Empiricamente essa parcela associa-se à primeira lei de Fick. Assim sendo, a Equação (1.14) é lida de forma mais rigorosa como a *lei ordinária da difusão*.

Daqui para frente, até “segunda ordem”, todas as vezes que citarmos difusão, entenda-se difusão ordinária ou difusão comum, levando o fluxo de matéria, dado pela Equação (1.14), a ser visto da seguinte maneira:

$$\underbrace{J_{A,z}}_{\text{efeito}} = -D_{AA} \overbrace{\frac{dC_A}{dz}}^{\text{causa}}$$

³ Tais *interferências* não aparecem devido somente à distribuição de temperatura; dependendo da situação, surgem outras, como, por exemplo, o efeito de campo eletrostático, efeito de pressão. Esse assunto será retomado no item (10.3.1).

⁴ No caso das interferências de calor e de massa, existe também a contribuição do gradiente de concentração da espécie A no fluxo de calor. Esse gradiente aparece como uma consequência da temperatura; a esse fenômeno dá-se o nome de Dufour:

$$\underbrace{q_z}_{\text{efeito}} = K_{21} \overbrace{\frac{dC_A}{dz}}^{\text{causa}} + \underbrace{K_{22}}_{\text{causa}} \overbrace{\frac{dT}{dz}}^{\text{causa}}$$

neste caso, K_{22} = condutividade térmica.

² Saliente-se que essa lei nasceu historicamente de observações empíricas.

1.2.2 Análise simplificada da teoria cinética dos gases

Na teoria cinética dos gases, a mecânica newtoniana é levada à escala atômica. Esperam-se resultados quantitativos nada agradáveis, principalmente quando se procura especificar a posição e a velocidade de cada “partícula” de gás (RESNICK; HALLIDAY, 1965). As suposições fundamentais para a construção dessa teoria são consequências do já apresentado:

- I. um gás ideal puro e constituído por um grande número de moléculas iguais de massa m ;
- II. as moléculas são esferas rígidas de diâmetro d ;
- III. todas as moléculas são dotadas de mesma velocidade, sendo a *velocidade média molecular* dada por:

$$\Omega = \sqrt{\frac{8kT}{m\pi}} = \sqrt{\frac{8RT}{M\pi}} \quad (1.16)$$
- IV. todas as moléculas movem-se paralelas entre si no seu eixo coordenado e a ele Figura (1.7).

Velocidade relativa

As moléculas gasosas estão em contínuo movimento, e a velocidade média molecular é inerente à molécula isenta de colisões. É imprescindível, dessa maneira, encontrar uma velocidade que considere, além da velocidade Ω , as posições em que duas moléculas encontram-se na iminência da colisão; eis aí o conceito de *velocidade relativa*.

Das hipóteses (II) e (IV), não é difícil concluir que moléculas, movendo-se paralelas entre si e

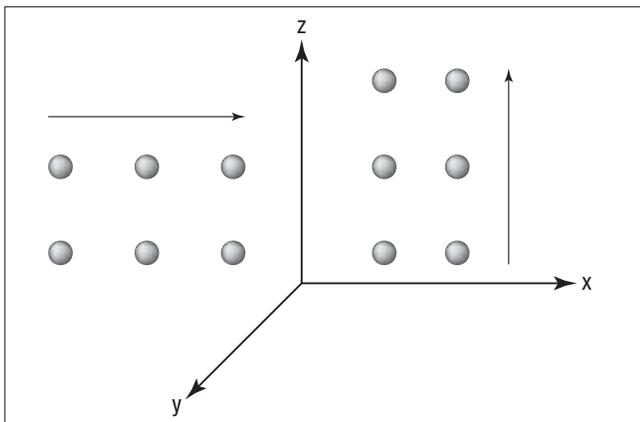


Figura 1.7 – Movimento molecular segundo a teoria cinética dos gases simplificada.

dotadas de mesma velocidade, não colidem. Para efeito de análise, a Figura (1.7) será retomada sobrepondo dois planos, Figura (1.8). A velocidade relativa, portanto, é obtida da lei dos cossenos segundo:

$$v_r^2 = v_A^2 + v_B^2 - 2v_A v_B \cos \psi \quad (1.17)$$

em que ψ é o ângulo de choque entre as moléculas A e B , e os subíndices A e B indicam moléculas A e B , respectivamente.

Da hipótese (III): $v_A = v_B = \Omega$, acarretando a seguinte expressão para a velocidade relativa:

$$v_r = \Omega \sqrt{2(1 - \cos \psi)} \quad (1.18)$$

Verifica-se da hipótese (IV): $\psi = 90^\circ$ ou $\psi = 270^\circ$. Nas duas situações, temos $\cos \psi = 0$, o que conduz a:

$$v_r = \Omega \sqrt{2} \quad (1.19)$$

Diâmetro eficaz de colisão ou diâmetro de choque

Quando da apresentação da velocidade relativa, mencionou-se que esta seria referenciada às posições de duas moléculas na iminência do choque, conforme ilustrado na Figura (1.9). Por observação dessa figura, que supõe a molécula A fixa e a molécula B em movimento, dá-se a colisão caso

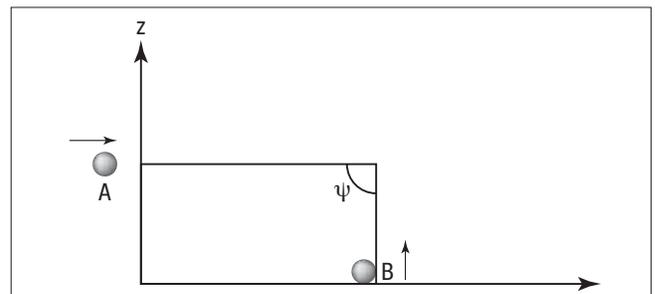


Figura 1.8 – Velocidade relativa de uma molécula em função do ângulo de choque.

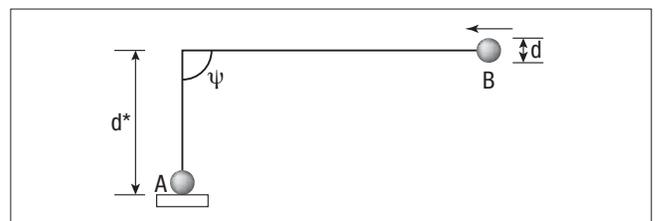


Figura 1.9 – Representação do critério de colisão.

B encontrar A a uma distância d^* menor ou igual a d . Ao admitirmos, para efeito de análise, que as moléculas A e B são iguais e que uma delas é *puntiforme*, a distância para que ocorra o choque será $2r$, ou seja, o próprio diâmetro da molécula, Figura (1.10).

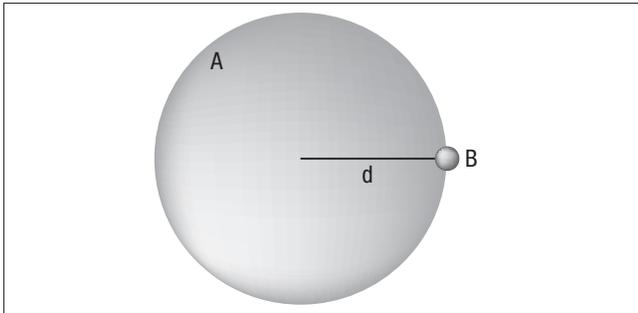


Figura 1.10 – Representação do critério de colisão (diâmetro de colisão = diâmetro atômico).

Frequência de colisões

Frequência indica repetição de um determinado evento. O evento, nesse caso, é o número de colisões em um determinado intervalo de tempo. Desse modo, o *número de colisões sofridas por uma molécula em um determinado intervalo de tempo* é a frequência de colisão da molécula A .

Para efeito de estudo, considere que uma molécula esférica A , de raio d , sofra certo número de colisões em um intervalo de tempo Δt qualquer. As outras moléculas com as quais a molécula A colidirá serão supostas puntiformes. A frequência média de colisão para pares de moléculas constituintes de um gás é aproximadamente igual ao número total de moléculas puntiformes, contidas no volume descrito, por unidade de tempo, por uma molécula de raio d que se move com a sua velocidade relativa, conforme ilustrado na Figura (1.11) (HIRSHFELDER et al., 1954).

A Figura (1.11) representa as colisões sofridas por uma molécula de raio d com moléculas puntiformes. No volume percorrido pela molécula de raio d , há sete moléculas representadas por pontos. Este é o número de colisões no intervalo de tempo considerado (HIRSHFELDER et al., 1954).

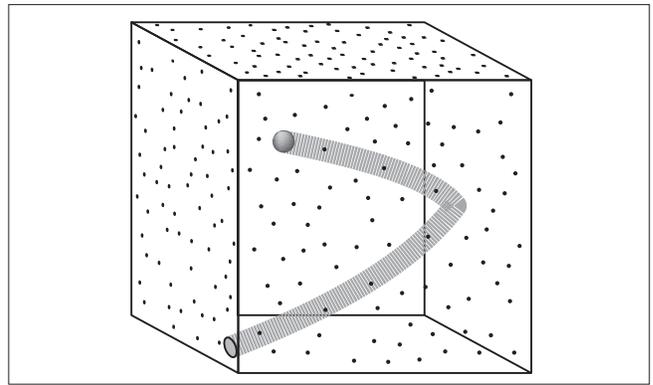


Figura 1.11 – Trajeto percorrido por uma molécula de diâmetro d em colisão com moléculas puntiformes.

Para uma molécula percorrendo determinado sentido, a sua frequência de colisão com as demais situadas no cilindro representado na Figura (1.11) é obtida de:

$$\left(\text{Frequência de colisão} \right) = \left(\frac{\text{Volume do cilindro/ unidade de volume do cubo}}{\Delta t} \right)$$

na qual o volume do cilindro é $V_{\text{cil}} = \pi d^2 \ell$, sendo ℓ o comprimento do cilindro, ou seja, a distância percorrida e recheada de colisões pela molécula de raio d , ou $\ell = v_r \Delta t$ ⁵. Assim, $V_{\text{cil}} \pi d^2 v_r \Delta t$, o que resulta na seguinte expressão para a frequência de colisão de uma molécula com as demais contidas no cubo ilustrado na Figura (1.11).

$$z_1 = \pi d^2 v_r / \text{unidade de volume do cubo}$$

Admitindo que todas as moléculas presentes no cubo colidam entre si, a frequência de colisão é retomada como:

$$z = n_0 \pi d^2 v_r / \text{unidade de volume do cubo} \quad (1.20)$$

sendo $n_0 = CN_0$, em que $N_0 = 6,023 \times 10^{23}$ moléculas/mol é o número de Avogadro, e C , a concentração do gás presente no volume do cubo considerado. Pela lei dos gases ideais:

$$C = \frac{P}{RT} \quad (1.21)$$

Obtém-se a frequência de colisões depois de identificar as Equações (1.19) e (1.21) na Equação (1.20).

$$z = \sqrt{2} \pi d^2 N_0 \frac{P}{RT} \Omega \quad (1.22)$$

⁵ Lembre-se: (comprimento) = (velocidade) (tempo).

Exemplo 1.1

Calcule o valor da frequência de colisão para o hélio (raio atômico $\approx 0,93 \text{ \AA}$; massa molar = 4 g/mol) em um sistema hipotético a $P = 760 \text{ mmHg}$ e $T = 27 \text{ }^\circ\text{C}$.

Dados:

$1 \text{ atm} = 760 \text{ mmHg} = 1,0133 \times 10^6 \text{ (g/cm} \cdot \text{s}^2\text{)}; R = 8,3144 \times 10^7 \text{ (g} \cdot \text{cm}^2\text{/mol} \cdot \text{s}^2 \cdot \text{K)}.$

Solução: Da Equação (1.22):

$$z = (6,023 \times 10^{23})(\sqrt{2})(\pi) d^2 \frac{P}{RT} \Omega$$

ou

$$z = (2,676 \times 10^{24}) d^2 \frac{P}{RT} \Omega \quad (1)$$

Substituindo a Equação (1.16) em (1):

$$z = (2,676 \times 10^{24}) d^2 \left(\frac{8}{\pi}\right)^{1/2} \left(\frac{P^2}{MRT}\right)^{1/2}$$

ou

$$z = (4,27 \times 10^{24}) d^2 \left(\frac{P^2}{MRT}\right)^{1/2} \quad (2)$$

Visto: $T = 27 \text{ }^\circ\text{C} = 27 + 273,15 = 300,15 \text{ K}; P = 1,0133 \times 10^6 \text{ (g/cm} \cdot \text{s}^2\text{)};$

$R = 8,3144 \times 10^7 \text{ (g} \cdot \text{cm}^2\text{/mol} \cdot \text{s}^2 \cdot \text{K)};$ e $d = (2)(0,93) \text{ \AA} = 1,86 \times 10^{-8} \text{ cm};$ temos em (2)

$$z = (4,27 \times 10^{24}) (1,86 \times 10^{-8})^2 \left[\frac{(1,0133 \times 10^6)^2}{(4)(8,3144 \times 10^7)(300,15)} \right]^{1/2} = 4,738 \times 10^9 \text{ 1/s}$$

O caminho livre médio

O caminho livre médio, λ , é definido como a *distância média entre duas moléculas na iminência da colisão*:

- I. se uma molécula move-se com velocidade Ω durante um intervalo de tempo Δt , ela percorrerá um caminho livre de colisão ($\Omega \cdot \Delta t$);
- II. considerando todo o trajeto da molécula recheado de colisões, essa molécula apresentará z_i colisões, sendo o número de colisões sofridas, agora, por n_0 (moléculas/unidade de volume do cubo) dado por ($z \cdot \Delta t$). O caminho livre médio, portanto, será:

$$\left(\text{Caminho livre médio} \right) = \frac{\left(\text{Distância percorrida sem choques} \right)}{\left(\text{Número de colisões} \right)}$$

ou

$$\lambda = \frac{\Omega \Delta t}{z \Delta t} = \frac{\Omega}{z} \quad (1.23)$$

Substituindo (1.22) em (1.23), tem-se:

$$\lambda = \frac{RT}{N_0 \sqrt{2} \pi d^2 P} \quad (1.24)$$

Nota-se, na expressão (1.24), o efeito da energia cinética média das moléculas (RT) no caminho livre médio, bem como a ação da pressão e da geo-

metria molecular. Para ilustrar algumas dessas influências, considere a seguinte situação:

Qual o tempo que alguém consome para atravessar, de uma extremidade a outra, uma floresta de área A , nos seguintes casos?

- I. A floresta A contém uma árvore.
- II. A floresta A contém x árvores, cujos troncos têm diâmetro constante e igual a d_1 .
- III. A floresta A contém y árvores, em que $y > x$, cujos troncos têm diâmetro constante e igual a d_1 .
- IV. A floresta A contém y árvores, cujos troncos têm diâmetro constante e igual a d_2 , em que $d_2 > d_1$.

Não é difícil observar que haverá maior dificuldade em se atravessar o caso (II) quando comparado ao caso (I), vistos os obstáculos a serem evitados durante o percurso.

Aumentando o número de árvores, caso (III), a dificuldade crescerá; também dilatando o tempo

para cobrir a extensão da floresta, caso (III) comparado ao caso (II). Situação idêntica em se tratando do diâmetro das árvores, caso (IV) comparado ao caso (III).

Há de se notar nessa ilustração que λ diminui do caso (I) ao (IV). Perceba que o caminho livre médio está relacionado com a *facilidade com que o soluto difunde-se na mistura*, o que será fundamental para a compreensão física do coeficiente de difusão.

1.2.3 O coeficiente de difusão binária para gases

A primeira lei de Fick, como discutido anteriormente, associa o coeficiente de difusão ao inverso da resistência a ser vencida pelo soluto e que é governada pela interação soluto-meio. A igualdade (1.13) fornece uma noção disso, pois, a partir da compreensão do caminho livre médio, nos será possível definir o coeficiente de difusão de um soluto em um meio gasoso.

Se retomarmos o caso das florestas, verificamos as diversas situações nas quais o aventureiro

Exemplo 1.2

Calcule o valor do caminho livre médio para o Exemplo (1.1).

Solução:

Temos, das Equações (1.23) e (1.16), respectivamente:

$$\lambda = \frac{\Omega}{z} \quad (1)$$

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

Substituindo os dados do Exemplo (1.1) na Equação (2):

$$\Omega = \left[\frac{(8)(8,3144 \times 10^7)(300,15)}{(4)\pi} \right]^{1/2} = 12,604 \times 10^4 \text{ cm/s} \quad (3)$$

Levando esse resultado em conjunto com a frequência de colisão calculada no Exemplo (1.1) na Equação (1):

$$\lambda = \frac{(12,604 \times 10^4)}{(4,738 \times 10^9)} = 2,660 \times 10^{-5} \text{ cm}$$

interage com as árvores. Quando mencionamos interação, estamos pressupondo o que acontece dentro de uma determinada área ou região, portanto, intrínseco ao par soluto–meio. A relação entre o soluto e o meio rege o movimento do primeiro, permitindo-nos formular:

O coeficiente de difusão é definido como a *mobilidade do soluto no meio e é governada pela interação soluto–meio*.

A importância do entendimento da difusividade ou do coeficiente de difusão reside no fato de que, ao se procurar compreendê-lo, a difusão em si estará apreendida.

A obtenção desse coeficiente para gases via teoria cinética é imediata. Basta substituir a velocidade média molecular, Equação (1.16), e o caminho livre médio, Equação (1.24), na definição (1.13), resultando:

$$D_{AA} = \frac{2}{3N_0Pd^2} \left(\frac{RT}{\pi} \right)^{3/2} \left(\frac{1}{M} \right)^{1/2} \quad (1.25)$$

A Equação (1.25) apresenta a dependência da difusividade com as propriedades do gás. Essa equação não é um simples amontoado de propriedades físicas. Ela nos mostra informações sobre a difusão: o efeito da energia cinética (RT), ou seja, quanto mais *agitado*, melhor é a mobilidade do soluto. Essa mobilidade é dificultada pelo tamanho das moléculas:

é mais fácil atravessar uma floresta que contenha cem árvores idênticas, cada qual com diâmetro igual a 10 cm, do que atravessar essa mesma floresta e com o mesmo número de árvores se cada uma tivesse 100 cm de diâmetro.

Análise semelhante é feita quanto à ação da pressão:

quanto mais próximas estiverem as árvores, maior será a dificuldade em atravessar a floresta.

Exemplo 1.3

Determine o valor do coeficiente de autodifusão para o hélio nas condições especificadas nos Exemplos (1.1) e (1.2). Compare com o valor experimental, que é $D_{AA} = 1,67 \text{ cm}^2/\text{s}$.

Solução:

Da definição (1.13):

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

Do exemplo (1.2):

$$\Omega = 12,601 \times 10^4 \text{ cm/s e } \lambda = 2,659 \times 10^{-5} \text{ cm.}$$

Substituindo esses valores em (1):

$$D_{AA} = \frac{1}{3} (2,659 \times 10^{-5}) (12,601 \times 10^4) = 1,117 \text{ cm}^2/\text{s}$$

Desvio relativo:

$$\left(\frac{\text{cal} - \text{exp}}{\text{exp}} \right) \times 100\% = \left(\frac{1,12 - 1,67}{1,67} \right) \times 100\% = -32,9\%$$

O coeficiente de difusão⁶ em gases para o par polar A/B

Para a difusão de um soluto gasoso A em um meio também gasoso B , a primeira lei de Fick é posta segundo:

$$J_{A,z} = -D_{AB} \frac{dC_A}{dz} \quad (1.26)$$

em que D_{AB} indica a difusão do soluto A no meio B . Esse coeficiente é reconhecido, para o caso de meio gasoso, como o coeficiente de difusão mútua: A difunde no meio B , bem como B difunde no meio A . Esse coeficiente, *para gases*, é determinado analogamente àquele de autodifusão na forma:

$$D_{AB} = \frac{1}{3} \lambda_{AB} \Omega_{AB} \quad (1.27)$$

A velocidade média molecular para o par AB é obtida por uma expressão semelhante a (1.16), utilizando-se, em vez de massa molar, a massa molar reduzida definida como (MACEDO, 1978):

$$\frac{1}{m} = \frac{1}{2} \left(\frac{1}{m_A} + \frac{1}{m_B} \right) \quad (1.28)$$

Visto $(k/m) = (R/M)$, a definição (1.28) fica:

$$\frac{1}{m} = \frac{1}{2} \frac{R}{k} \left(\frac{1}{M_A} + \frac{1}{M_B} \right)$$

Substituindo esse resultado na primeira igualdade da definição (1.16), obtém-se:

$$\Omega_{AB} = 2 \left[\frac{RT}{\pi} \left(\frac{1}{M_A} + \frac{1}{M_B} \right) \right]^{1/2} \quad (1.29)$$

O caminho livre médio é obtido por uma expressão análoga a (1.24), na forma:

$$\lambda_{AB} = \frac{RT}{N_0 \sqrt{2} \pi d_{AB}^2 P} \quad (1.30)$$

em que:

$$d_{AB} = \frac{1}{2} (d_A + d_B)$$

Levando as definições (1.29) e (1.30) para (1.27), chegamos em:

$$D_{AB} = \frac{2}{3\sqrt{2}N_0 P d_{AB}^2} \left(\frac{RT}{\pi} \right)^{3/2} \left[\frac{1}{M_A} + \frac{1}{M_B} \right]^{1/2} \quad (1.31)$$

Substituindo $N_0 = 6,023 \times 10^{23}$ moléculas/mol e $R = 8,3144 \times 10^7$ (g · cm²/mol · s² · K) na Equação (1.31):

$$D_{AB} = 1,066 \times 10^{-13} \frac{T^{3/2}}{P d_{AB}^2} \left[\frac{1}{M_A} + \frac{1}{M_B} \right]^{1/2}$$

Nessa expressão, as unidades do coeficiente de difusão e da temperatura são, respectivamente, (cm²/s) e (K), enquanto as de pressão e do diâmetro de colisão são, respectivamente, (g · cm/s²) e (cm). Para manusearmos melhor essa expressão, nos a rearranjaremos em termos de (atm) e Å, conservando, contudo, as unidades restantes. Desse modo:

$$D_{AB} = 1,053 \times 10^{-3} \frac{T^{3/2}}{P d_{AB}^2} \left[\frac{1}{M_A} + \frac{1}{M_B} \right]^{1/2} \quad (1.32)$$

A Equação (1.32) apresenta as diversas influências do meio, como temperatura e pressão, bem como as características das espécies químicas A e B no coeficiente de difusão de gases. Na Tabela (1.1) estão apresentados resultados experimentais para diversos pares A/B .

aTabela 1.1 – Coeficientes de difusão binária em gases		
Sistema	T (K)	$D_{AB} \cdot P$ (cm ² · atm/s)
ar/acetato de etila	273	0,0709
ar/acetato de propila	315	0,092
ar/água	298	0,260
ar/amônia	273	0,198
ar/anilina	298	0,0726
ar/benzeno	298	0,0962
ar/bromo	293	0,091
ar/difenil	491	0,160
ar/dióxido de carbono	273	0,136
ar/dióxido de enxofre	273	0,122
ar/etanol	298	0,132
ar/éter etílico	293	0,0896
ar/iodo	298	0,0834
ar/mercúrio	614	0,473
ar/metanol	298	0,162
ar/naftaleno	298	0,0611
ar/nitrobenzeno	298	0,0868
ar/n-octano	298	0,0602

⁶ Rigorosamente, o D_{AB} é denominado coeficiente de difusão binária. Entretanto, o adotaremos como coeficiente de difusão.

^aTabela 1.1 – Coeficientes de difusão binária em gases (continuação)

Sistema	T (K)	$D_{AB} \cdot P$ (cm ² · atm/s)
ar/oxigênio	273	0,175
ar/tolueno	298	0,0844
NH ₃ /etileno	293	0,177
argônio/neônio	293	0,329
CO ₂ /acetato de etila	319	0,0666
CO ₂ /água	298	0,164
CO ₂ /benzeno	318	0,0715
CO ₂ /etanol	273	0,0693
CO ₂ /éter etílico	273	0,0541
CO ₂ /hidrogênio	273	0,550
CO ₂ /metano	273	0,153
CO ₂ /metanol	298,6	0,105
CO ₂ /nitrogênio	298	0,158
CO ₂ /óxido nitroso	298	0,117
CO ₂ /propano	298	0,0863
CO/etileno	273	0,151
CO/hidrogênio	273	0,651
CO/nitrogênio	288	0,192
CO/oxigênio	273	0,185
He/água	298	0,908

^aTabela 1.1 – Coeficientes de difusão binária em gases (continuação)

Sistema	T (K)	$D_{AB} \cdot P$ (cm ² · atm/s)
He/argônio	273	0,641
He/benzeno	298	0,384
He/etanol	298	0,494
He/hidrogênio	293	1,64
He/neônio	293	1,23
H ₂ /água	293	0,850
H ₂ /amônia	293	0,849
H ₂ /argônio	293	0,770
H ₂ /benzeno	273	0,317
H ₂ /etano	273	0,439
H ₂ /metano	273	0,625
N ₂ /oxigênio	273	0,697
N ₂ /amônia	293	0,241
N ₂ /etileno	298	0,163
N ₂ /hidrogênio	288	0,743
N ₂ /iodo	273	0,070
N ₂ /oxigênio	273	0,181
O ₂ /amônia	293	0,253
O ₂ /benzeno	296	0,0939
O ₂ /etileno	293	0,182

^aFonte: Reid et al., 1977.**Exemplo 1.4**

Determine o valor do coeficiente de difusão do H₂ em N₂ a 15 °C e 1 atm. Compare o resultado obtido com o valor experimental encontrado na Tabela (1.1). Dados:

Espécies	d (Å)*	M (g/mol)
H ₂	0,60	2,016
N ₂	1,40	28,013

* Diâmetro atômico.

Solução:

Aplicação direta de:

$$D_{AB} = 1,053 \times 10^{-3} \frac{T^{3/2}}{Pd_{AB}^2} \left[\frac{1}{M_A} + \frac{1}{M_B} \right]^{1/2} \quad (1)$$

na qual:

$$A = \text{H}_2; B = \text{N}_2; T = 15 + 273,15 = 288,15 \text{ K}; P = 1 \text{ atm.}$$

$$d_{AB} = \frac{1}{2} (d_A + d_B) = \frac{1}{2} (0,60 + 1,40) = 1,0 \text{ Å}$$

$$D_{AB} = 1,053 \times 10^{-3} \frac{(288,15)^{3/2}}{(1)(1)^2} \left(\frac{1}{2,016} + \frac{1}{28,013} \right)^{1/2} = 3,756 \text{ cm}^2/\text{s}$$

Exemplo 1.4 (continuação)

Desvio relativo:

$$\left(\frac{\text{cal} - \text{exp}}{\text{exp}}\right) \times 100\% = \left(\frac{3,76 - 0,743}{0,743}\right) \times 100\% = 405,1\% !!$$

Sugestão: Refaça este exemplo considerando os diâmetros covalentes das espécies envolvidas na difusão. Qual é a sua conclusão?

Reavaliação do diâmetro de colisão: o potencial de Lennard-Jones

O que levou a um desvio daquela magnitude no exemplo (1.4)? Isso aconteceu, principalmente, em razão da hipótese de serem as moléculas esferas rígidas, com o diâmetro de colisão como sendo o atômico, pressupondo, como decorrência disso, colisões por contato entre elas. Isso serve apenas como aproximação qualitativa, mas não representa a realidade. Devemos nos lembrar de que as moléculas detêm cargas elétricas, que acarretam forças atrativa e repulsiva entre o par soluto/solvente, governando, sob esse enfoque, o fenômeno das colisões moleculares.

Admitindo uma molécula parada (molécula A) e outra (molécula B) vindo ao seu encontro, esta última chegará a uma distância limite, σ_{AB} , na qual é repelida pela primeira, Figura (1.12).

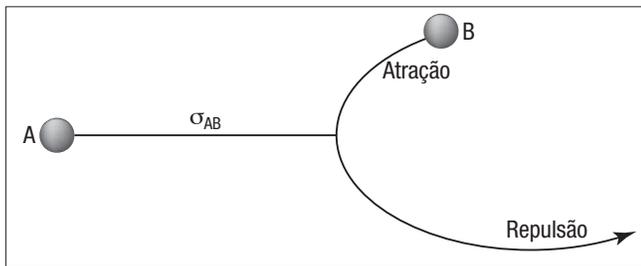


Figura 1.12 – Colisão entre duas moléculas considerando-se a atração e repulsão entre elas.

As energias de atração e de repulsão, como podem ser notadas, são funções da distância entre as moléculas, caracterizando uma *energia “potencial” de atração/repulsão*. Na distância entre as moléculas A e B, em que essa energia é nula, tem-se o *diâmetro de colisão*.

A expressão clássica dada a seguir, que descreve a energia potencial de atração/repulsão, é conhecida como o potencial (6-12) de Lennard-Jones e está representada na Figura (1.13).

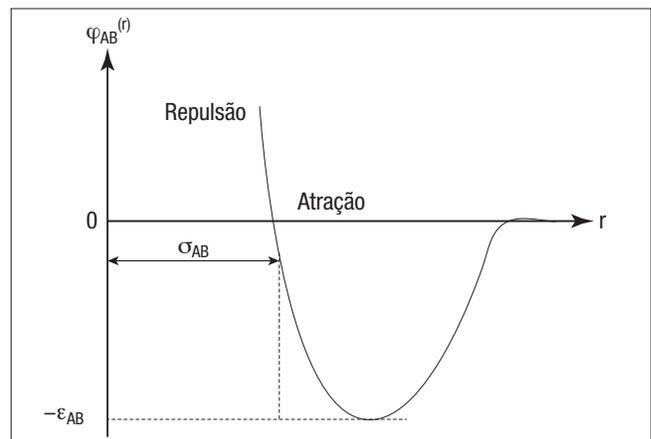


Figura 1.13 – Função da energia potencial de atração/repulsão entre duas moléculas.

$$\varphi_{AB}(r) = 4\epsilon_{AB} \left[\left(\frac{\sigma_{AB}}{r}\right)^{12} - \left(\frac{\sigma_{AB}}{r}\right)^6 \right] \quad (1.33)$$

sendo (HIRSCHFELDER et al., 1949):

$$\sigma_{AB} = \left(\frac{\sigma_A + \sigma_B}{2}\right) \quad (1.34)$$

$$\epsilon_{AB} = \sqrt{\epsilon_A \epsilon_B} \quad (1.35)$$

σ_i (para $i = A$ ou B) é um diâmetro característico da espécie química i e diferente de seu diâmetro molecular ou atômico. Este, sim, pode ser considerado como o *diâmetro de colisão*. Já o parâmetro ϵ_{AB} representa a energia máxima de atração entre duas moléculas.

Encontram-se valores tabelados para σ_i e ϵ_{AB} na literatura: Bird, Stewart e Lighfoot (1960), Welty, Wilson e Wicks (1976), Reid, Prausnitz e Sherwood (1977) e Reid, Prausnitz e Poling (1988), entre outros. Por outro lado, existem correlações que estimam esses parâmetros, como aquelas apresentadas no Quadro (1.1).

No Quadro (1.1), σ_i está em Å; V_b é o volume molar à temperatura normal de ebulição e está em (cm³/mol); T_b é a temperatura normal de ebulição em (K); T_c , a temperatura crítica (K); P_c , a pressão crítica (atm); w é o fator acêntrico; V_c é o volume crítico (cm³/mol). Os valores desses parâmetros para diversas moléculas estão apresentados nas Tabelas (1.2). Encontramos em tais tabelas: μ_p em (debyes) e R_i em Å.

Quadro 1.1 – Correlações para a estimativa de σ_i e ϵ_i/k
^aPara o ar, utilizar: $\sigma_i = 3,711$ Å e $\epsilon_i/k = 78,6$ K

Grupos	$\sigma_i =$	$\epsilon_i/k =$
^b condições à T_b	$1,18 V_b^{1/3}$ (1.36)	$1,15 T_b$ (1.37)
^b condições à T_c	$0,841 V_c^{1/3}$ (1.38)	$0,77 T_c$ (1.39)
^e fator acêntrico	$(2,3551 - 0,087 w) \times (T_c/P_c)^{1/3}$ (1.40)	$(0,7915 + 0,1693 w) T_c$ (1.41)

^aFontes: ^aReid et al., 1977; ^bHirschfelder et al., 1949; ^cTee et al., 1966.

^aTabela 1.2a – Propriedades de gases e de líquidos inorgânicos

Espécies	Fórmula molecular	Massa molar (g/mol)	T_b (K)	V_b^b (cm ³ /mol)	T_c (K)	P_c (atm)	V_c (cm ³ /mol)	w	μ_p (debyes)	R_i^1 (Å)
Água	H ₂ O	18,015	373,2	18,7 ¹	647,3	217,6	56,0	0,344	1,8	0,6150
Amônia	NH ₃	17,031	239,7	25,0 ¹	405,6	111,3	72,5	0,25	1,5	0,8533
Argônio	Ar	39,948	87,3	-	150,8	48,1	74,9	-0,004	0,0	-
Bromo	Br ₂	159,808	331,9	53,2 ²	584,0	102,0	127,0	0,132	0,2	1,076
Dióxido de carbono	CO ₂	44,010	194,7	34,0 ²	304,2	72,8	94,0	0,225	0,0	0,9918
Dióxido de enxofre	SO ₂	64,063	263,0	43,8 ¹	430,8	77,8	122,0	0,251	1,6	1,6738
Hidrogênio	H ₂	2,016	20,4	14,3 ²	33,2	12,8	65,0	-0,22	0,0	0,3708
Hélio-4	He (4)	4,003	4,21	-	5,19	2,24	57,3	-0,387	0,0	0,8077
Monóxido de carbono	CO	28,010	81,7	30,7 ²	132,9	34,5	93,1	0,049	0,1	0,5582
Neônio	Ne	20,183	27,0	-	44,4	27,2	41,7	0,0	0,0	0,8687
Nitrogênio	N ₂	28,013	77,4	31,2 ²	126,2	33,5	89,5	0,04	0,0	0,5471
Óxido nitroso	N ₂ O	44,013	184,7	36,4 ²	309,6	71,5	97,4	0,16	0,2	1,1907
Oxigênio	O ₂	31,999	90,2	25,6 ²	154,6	49,8	73,4	0,021	0,0	0,6037

^aFonte: Reid, Prausnitz e Sherwood, 1977

^bUtilizou-se das seguintes fontes: ¹Reid et al., 1977; ²Welty, Wilson e Wicks, 1976; ³Equação de Tyn e Callus, Equação (1.76).

^aTabela 1.2b – Propriedades de gases e de líquidos orgânicos

Espécies	Fórmula molecular	Massa molar (g/mol)	T_b (K)	V_b^b (cm ³ /mol)	T_c (K)	P_c (atm)	V_c (cm ³ /mol)	w	μ_p (debyes)	R_i^1 (Å)
Ácido acético	C ₂ H ₂ O ₂	60,052	391,1	64,1 ¹	594,4	57,1	171,0	0,454	1,3	2,5950
Acetona	C ₃ H ₆ O	58,080	329,4	77,5 ¹	508,1	46,4	209,0	0,309	2,9	2,7404
Benzeno	C ₆ H ₆	78,114	353,3	96,5 ¹	562,1	48,3	259,0	0,212	0,0	3,0037
Clorofórmio	CHCl ₃	119,378	334,3	96,5 ³	536,4	54,0	239,0	0,216	1,1	3,1779
Ciclohexano	C ₆ H ₁₂	84,162	353,9	117,0 ¹	553,4	40,2	308,0	0,213	0,3	3,2605
Etano	C ₂ H ₆	30,07	184,5	53,6 ³	305,4	48,2	148,0	0,098	0,0	1,8314
Etanol	C ₂ H ₆ O	46,069	351,5	60,8 ³	516,2	63,0	167,0	0,635	1,7	2,2495
Glicerol	C ₃ H ₈ O ₃	92,095	563,0	94,8 ³	726,0	66,0	255,0	-	3,0	-
n-hexano	C ₆ H ₁₄	86,178	341,9	140,06 ³	507,4	29,3	370,0	0,296	0,0	3,8120
Metano	CH ₄	16,043	111,7	37,7 ¹	190,6	45,4	99,0	0,008	0,0	1,1234
Metanol	CH ₄ O	32,042	337,8	42,5 ¹	512,6	79,9	118,0	0,559	1,7	1,5360
Naftaleno	C ₁₀ H ₈	128,174	491,1	156,0 ³	748,4	40,0	410,0	0,302	0,0	-
n-pentano	C ₅ H ₁₂	72,151	309,2	114,0 ³	469,6	33,3	304,0	0,251	0,0	3,3858
Tetracloro de carbono	CCl ₄	153,823	349,7	102,0 ¹	556,4	45,0	276,0	0,194	0,0	3,4581
Tolueno	C ₇ H ₈	92,141	383,8	118,7 ³	591,7	40,6	316,0	0,257	0,4	3,4432

^aFonte: Reid, Prausnitz e Sherwood, 1977.

^bUtilizou-se das seguintes fontes: ¹Reid, Prausnitz e Sherwood, 1977; ²Welty, Wilson e Wicks, 1976; ³Equação de Tyn e Callus, Equação (1.76).

^aTabela 1.3 – Volumes atômicos para volumes moleculares complexos de substâncias simples (*O volume de Le Bas*)

Espécies	Volume atômico (cm ³ /mol)	Espécies	Volume atômico (cm ³ /mol)
Bromo	27,0	Nitrogênio em aminas secundárias	12,0
Carbono	14,8	Oxigênio	7,4
Cloro	21,6	Oxigênio em éter e éster metílicos	9,1
Hidrogênio	3,7	Oxigênio em éter e éster etílicos	9,9
Iodo	37,0	Oxigênio em outros éteres e ésteres	11,0
Nitrogênio em dupla ligação	15,6	Oxigênio em ácidos	12,0
Nitrogênio em aminas primárias	10,5	Enxofre	25,6

^aFonte: Reid, Prausnitz e Sherwood, 1977.

No caso de não se encontrar valores tabelados para o V_b , sugere-se utilizar o cálculo do *volume de Le Bas* [REID; PRAUSNITZ; SHERWOOD, 1977; REID; PRAUSNITZ; POLING, 1988]. Esse volume é obtido conhecendo-se os volumes atômicos das espécies químicas que compõem a molécula em estudo. A Tabela (1.3) lista as contribuições de cada átomo presente na molécula desejada. O V_b desta é obtido da soma das contribuições dos átomos proporcionais ao número de vezes que aparecem na fórmula molecular.

Quando certas estruturas cíclicas estão presentes no composto estudado, algumas correções são feitas na “soma” das contribuições dos componentes presentes na fórmula molecular do composto em análise. Tais correções são realizadas levando-se em conta a configuração específica do anel (WELTY; WILSON; WICKS, 1976):

- para um anel constituído de 3 membros, como o óxido de etileno, subtraia 6;
- para um anel constituído de 4 membros, como o ciclobutano, subtraia 8,5;

Exemplo 1.5

Calcule o valor do volume de Le Bas para o etano e determine o seu diâmetro de colisão.

Solução:

Da Tabela (1.2b) verificamos que a fórmula molecular do etano é C_2H_6 . Desse modo:

$$V_{b_{C_2H_6}} = (2)V_{b_C} + (6)V_{b_H} = (2)(14,8) + (6)(3,7) = 51,8 \text{ cm}^3/\text{mol}$$

Substituindo esse resultado na Equação (1.36), obtém-se:

$$\sigma_A = 1,18 V_b^{1/3} = (1,18)(51,8)^{1/3} = 4,4 \text{ \AA}$$

Exemplo 1.6

Calcule o valor do volume de Le Bas para o tolueno e determine o seu diâmetro de colisão.

Solução:

Da Tabela (1.2b) verificamos que a fórmula molecular do tolueno é C_7H_8 . Desse modo:

$$V_{b_{C_7H_8}} = (7)V_{b_C} + (8)V_{b_H} - 15 = (7)(14,8) + (8)(3,7) - 15 = 118,2 \text{ cm}^3/\text{mol}$$

Substituindo esse resultado na Equação (1.36), obtém-se:

$$\sigma_A = 1,18 V_b^{1/3} = (1,18)(118,2)^{1/3} = 5,79 \text{ \AA}$$

- para um anel constituído de 5 membros, como o ciclopentano, subtraia 11,5;
- para a piridina, subtraia 15;
- para o anel benzênico, subtraia 15;
- para o anel de naftaleno, subtraia 30;
- para o anel de antraceno, subtraia 47,5.

Correlações para a estimativa do coeficiente de difusão para pares de gases apolares

De posse da análise da função da energia potencial de Lennard-Jones, da qual se originou o

diâmetro de colisão, reescreveremos a Equação (1.32) como:

$$D_{AB} = 1,053 \times 10^{-3} \frac{T^{3/2}}{P \sigma_{AB}^2} \left[\frac{1}{M_A} + \frac{1}{M_B} \right]^{1/2} \quad (1.42)$$

Na Equação (1.42) já existe uma tentativa de correção do resultado oriundo da teoria cinética simplificada dos gases, Equação (1.32). Observe que, qualitativamente, não houve modificação. Quanto ao desempenho quantitativo, teremos uma avaliação a partir do próximo exemplo.

Exemplo 1.7

Determine o valor do coeficiente de difusão do H_2 em N_2 a $15^\circ C$ e 1 atm , estimando o diâmetro de colisão das moléculas por intermédio das correlações presentes no Quadro (1.1). Compare os resultados obtidos com aquele presente na Tabela (1.1).

Solução:

Denominando os valores do coeficiente de difusão calculados pela Equação (1.32) como $D^* = 3,756 \text{ cm}^2/\text{s}$ (que é o resultado obtido no Exemplo 1.4), os novos valores serão:

$$D_{AB} = \frac{d_{AB}^2}{\sigma_{AB}^2} D^* \quad (1)$$

Do Exemplo (1.4) verificamos que $d_{AB} = 1 \text{ \AA}$, e da Tabela (1.3) resgatamos outra, tal como se segue:

Elementos	H_2	N_2
M (g/mol)	2,016	28,013
V_b (cm^3/mol)	14,3	31,2
V_c (cm^3/mol)	33,2	126,2
P_c (atm)	12,8	33,5
V_c (cm^3/mol)	65,0	89,5
w	-0,22	0,04

Por intermédio do Quadro (1.1), em conjunto com a Equação (1.34), construímos a tabela a seguir:

Grupos	Condições à T_b	Condições críticas	Fator acêntrico
$\sigma_i =$	$1,18 V_b^{1/3}$	$0,841 V_c^{1/3}$	$(2,3551 - 0,087w) (T_c/P_c)^{1/3}$
σ_{H_2} (Å)	2,864	3,381	3,262
σ_{N_2} (Å)	3,715	3,762	3,659
σ_{H_2, N_2} (Å)	3,289	3,572	3,461

Exemplo 1.7 (continuação)

Por exemplo:

Cálculos a partir das condições avaliadas à temperatura normal de ebulição:

$$\sigma_{\text{H}_2} = 1,18 V_b^{1/3} = (1,18)(14,3)^{1/3} = 2,864 \text{ \AA}$$

$$\sigma_{\text{N}_2} = 1,18 V_b^{1/3} = (1,18)(31,2)^{1/3} = 3,715 \text{ \AA}$$

$$\sigma_{\text{H}_2, \text{N}_2} = \frac{1}{2} (\sigma_{\text{H}_2} + \sigma_{\text{N}_2}) = 3,289 \text{ \AA}$$

O mesmo procedimento é realizado utilizando-se as Equações (1.38) e (1.40). De posse dos resultados apresentados na última coluna da tabela anterior e com os valores obtidos no Exemplo (1.4), temos os seguintes resultados:

Grupos	$D_{\text{H}_2, \text{N}_2} = \left(\frac{1}{\sigma_{\text{AB}}}\right)^2 (3,756) \text{ cm}^2/\text{s}$	Desvio relativo (%)
Condições à T_b	0,458	-38,4
Condições críticas	0,272	-63,4
Fator acêntrico	0,347	-53,3

Pela análise dos desvios relativos, notamos que a expressão (1.32) carece de um fator de multiplicação de, aproximadamente, 2; permitindo-nos escrever:

$$D_{AB} = b \times 10^{-3} \frac{T^{3/2}}{P \sigma_{AB}^2} \left(\frac{1}{M_A} + \frac{1}{M_B} \right)^{1/2} \quad (1.43)$$

A equação de Chapman-Enskog

No início do século XX, Chapman, na Inglaterra, e Enskog, na Suécia, independentemente, desenvolveram uma teoria cinética dos gases rigorosa, da qual obtiveram coeficientes de transporte por intermédio da energia potencial (BIRD et al., 1960). Um desses resultados é expresso por:

$$D_{AB} = b \times 10^{-3} \frac{T^{3/2}}{P \sigma_{AB}^2 \Omega_D} \left(\frac{1}{M_A} + \frac{1}{M_B} \right)^{1/2} \quad (1.44)$$

O termo b é igual a 1,858. O resultado da substituição dessa constante na Equação (1.44) é a clássica expressão de Chapman-Enskog⁷:

$$D_{AB} = 1,858 \times 10^{-3} \frac{T^{3/2}}{P \sigma_{AB}^2 \Omega_D} \left(\frac{1}{M_A} + \frac{1}{M_B} \right)^{1/2} \quad (1.45)$$

Wilke e Lee (1955) propuseram a seguinte expressão para a constante b :

$$b = 2,17 - \frac{1}{2} \left(\frac{1}{M_A} + \frac{1}{M_B} \right)^{1/2} \quad (1.46)$$

que, substituída na Equação (1.44), fornece uma correlação para a estimativa do coeficiente de difusão em gases para a situação em que pelo menos uma das espécies da mistura apresente massa molar superior a 45 g/mol (PAPES FILHO et al., 1995).

$$D_{AB} = \left[2,17 - \frac{1}{2} \left(\frac{1}{M_A} + \frac{1}{M_B} \right)^{1/2} \right] \times \frac{T^{3/2}}{P \sigma_{AB}^2 \Omega_D} \left(\frac{1}{M_A} + \frac{1}{M_B} \right)^{1/2} \times 10^{-3} \quad (1.47)$$

Quando comparamos as Equações (1.43) e (1.44), nos deparamos com um novo parâmetro: a *integral de colisão* Ω_D . Esta grandeza está associada à energia máxima de atração entre as moléculas A e B e é função da temperatura. A *integral de colisão* expressa a dependência do diâmetro de colisão com a temperatura, da qual é inversamente proporcional.

Neufeld et al., (1972) propuseram a seguinte correlação para o cálculo de Ω_D :

$$\Omega_D = \frac{A}{T^{*B}} + \frac{C}{\exp(DT^*)} + \frac{E}{\exp(FT^*)} + \frac{G}{\exp(HT^*)} \quad (1.48)$$

⁷ Alguns autores denominam essa equação como a de Chapman e Cowling. Ela é adequada para pressões menores do que 20 atm.

A temperatura reduzida é definida como:

$$T^* = \frac{kT}{\varepsilon_{AB}} \quad (1.49)$$

sendo a energia máxima de atração ε_{AB} advinda da definição (1.35) e os valores individuais de ε_i/k obtidos das correlações apresentadas no Quadro

(1.1). As constantes presentes na Equação (1.48) são iguais a:

A = 1,06036	D = 0,47635	G = 1,76474
B = 0,15610	E = 1,03587	H = 3,89411
C = 0,1930	F = 1,52996	

Exemplo 1.8

Refaça o Exemplo (1.4), utilizando:

- a equação de Chapman e Enskog;
- a equação de Wilke e Lee.

Utilize o Quadro (1.1) para a estimativa dos parâmetros σ_i e ε_i/k .

Solução:

Trata-se da aplicação direta das correlações. Obtiveram-se os diâmetros de colisão no Exemplo (1.7) por três correlações. Esses valores serão aproveitados. Os valores da integral de colisão calculados pela Equação (1.48), utilizando-se as correlações para a estimativa do ε_{AB}/k , serão válidos tanto para a equação de Chapman e Enskog quanto para a de Wilke e Lee.

Para que possamos utilizar o Quadro (1.1), iremos à Tabela (1.2a), da qual extraímos as seguintes informações:

Elementos	M (g/mol)	V_b (cm ³ /mol)	T_c (K)	T_b (K)	w
H ₂	2,016	14,3	33,2	20,4	-0,22
N ₂	28,013	31,2	126,2	77,4	0,04

De posse dos valores presentes na tabela anterior e tendo como base as Equações (1.35), (1.48) e (1.49), podemos determinar os parâmetros que estão presentes na seguinte tabela:

Grupos	$\varepsilon_i/k =$	ε_{H_2}/k	ε_{N_2}/k	$\varepsilon_{H_2,N_2}/k$	$T^* = 288,15 \text{ k}/\varepsilon_{H_2,N_2}$	Ω_D
Condições à T_b	$1,15 T_b$	23,46	89,01	45,70	6,302	0,8052
Condições críticas	$0,77 T_c$	25,564	97,174	49,84	6,778	0,8188
Fator acêntrico	$(0,7915 + 0,1693w) T_c$	25,041	100,742	50,226	5,734	0,8201

Como exemplo de cálculos, demonstraremos as “contas” da primeira linha (condições a T_b):

$$\varepsilon_{H_2}/k = (1,15)(20,4) = 23,46 \text{ K} \quad (1)$$

$$\varepsilon_{N_2}/k = (1,15)(77,4) = 89,01 \text{ K} \quad (2)$$

Substituindo (1) e (2) na Equação (1.35):

$$\varepsilon_{H_2,N_2}/k = \sqrt{(\varepsilon_{H_2}/k)(\varepsilon_{N_2}/k)} = \sqrt{(23,46)(89,01)} = 45,70 \text{ K} \quad (3)$$

Exemplo 1.8 (continuação)

Cálculo da temperatura reduzida:

$$T^* = \frac{kT}{\varepsilon_{AB}} = T^* = 288,15 \frac{k}{\varepsilon_{AB}} = T^* = \frac{288,15}{45,70} = 6,305 \quad (4)$$

Cálculo da integral de colisão,

Levando (4) para a Equação (1.48):

$$\Omega_D = \frac{1,06036}{(6,305)^{0,15610}} + \frac{0,1930}{\exp[(0,47635)(6,305)]} + \frac{1,03587}{\exp[(1,52996)(6,305)]} + \frac{1,76474}{\exp[(3,89411)(6,305)]} = 0,8052$$

O mesmo procedimento é realizado para os cálculos presentes na segunda e terceira colunas. Procedendo dessa maneira, tem-se condições de construir uma nova tabela, na qual estão os parâmetros necessários para a determinação do coeficiente de difusão.

Grupos	T (K)	σ_{H_2, N_2} (Å)	Ω_D	P (atm)	M_A (g/mol)	M_B (g/mol)
Condições à T_b	288,15	3,289	0,8052	1	2,016	28,013
Condições críticas	288,15	3,572	0,8188	1	2,016	28,013
Fator acêntrico	288,15	3,461	0,8201	1	2,016	28,013

Cálculo do coeficiente de difusão:

Utilização da correlação de Chapman e Enskog, $b = 1,858$:

$$D_{AB} = 1,858 \times 10^{-3} \frac{T^{3/2}}{P \sigma_{AB}^2 \Omega_D} \left(\frac{1}{M_A} + \frac{1}{M_B} \right)^{1/2}$$

Condições a T_b :

$$D_{AB} = (1,858 \times 10^{-3}) \frac{(288,15)^{3/2}}{(1)(3,289)^2 (0,8052)} \times \left(\frac{1}{2,016} + \frac{1}{28,013} \right)^{1/2} = 0,761 \text{ cm}^2/\text{s}$$

Condições críticas:

$$D_{AB} = (1,858 \times 10^{-3}) \frac{(288,15)^{3/2}}{(1)(3,572)^2 (0,8188)} \times \left(\frac{1}{2,016} + \frac{1}{28,013} \right)^{1/2} = 0,634 \text{ cm}^2/\text{s}$$

Fator acêntrico:

$$D_{AB} = (1,858 \times 10^{-3}) \frac{(288,15)^{3/2}}{(1)(3,461)^2 (0,8201)} \times \left(\frac{1}{2,016} + \frac{1}{28,013} \right)^{1/2} = 0,675 \text{ cm}^2/\text{s}$$

Utilização da correlação de Wilke e Lee, Equação (1.46):

$$b = 2,17 - \frac{1}{2} \left(\frac{1}{M_A} + \frac{1}{M_B} \right)^{1/2}$$

$$b = 2,17 - \frac{1}{2} \left(\frac{1}{M_A} + \frac{1}{M_B} \right)^{1/2} = 2,17 - \frac{1}{2} \left(\frac{1}{2,016} + \frac{1}{28,013} \right)^{1/2} = 1,805$$

Exemplo 1.8 (continuação)

Se denominarmos o D_{AB} determinado pela correlação de Chapman e Enskog de D' , o valor do D_{AB} de Wilke e Lee será: $D_{AB} = (1,805/1,858)D' = 0,972D'$. A tabela a seguir mostra os resultados obtidos.

Grupos	Chapman-Enskog D (cm ² /s)	Desvio relativo (%)	Wilke-Lee D_{AB} (cm ² /s)	Desvio relativo (%)
Condições à T_b	0,761	2,32	0,740	-0,49
Condições críticas	0,634	-14,80	0,616	-17,20
Fator acêntrico	0,675	-9,23	0,655	-11,90

Pela análise dos desvios relativos, verifica-se que a correlação de Wilke e Lee, Equação (1.47), com as propriedades referenciadas na temperatura normal de ebulição foi a que teve melhor desempenho.

A correlação de Fuller, Schetter e Giddings

As correlações de Chapman-Enskog e de Wilke-Lee obedecem à formulação posta de acordo com a Equação (1.44). A correlação empírica proposta por Fuller, Schetter e Giddings (1966) remete à formulação original, Equação (1.32), corrigindo-a em termos da temperatura de acordo com:

$$D_{AB} = 1,0 \times 10^{-3} \frac{T^{1,75}}{Pd_{AB}^2} \left[\frac{1}{M_A} + \frac{1}{M_B} \right]^{1/2} \quad (1.50a)$$

na qual T está em (K) e P em (atm) e o resultado D_{AB} é expresso em (cm²/s). O diâmetro d_{AB} é definido tal como se segue:

$$d_{AB} = (\sum v)_A^{1/3} + (\sum v)_B^{1/3} \quad (1.50b)$$

Na definição (1.50b) a grandeza $(\sum v)_i$, para $i = A$ ou B , é um volume associado à difusão da molécula A . O volume de difusão, que aqui será identificado como “volume de Fuller, Schetter e Giddings”, para diversas moléculas simples está apresentado na Tabela (1.4). Para moléculas complexas, o procedimento para a determinação do volume de Fuller, Schetter e Giddings é semelhante àquele proposto por Le Bas [veja os Exemplos (1.5) e (1.6)]. Os volumes atômicos de Fuller, Schetter e Giddings estão apresentados na Tabela (1.5). Estão presentes nessa última tabela as correções quanto à presença de estruturas cíclicas. O sinal (-) significa que se deve diminuir o valor indicado depois de somar as contribuições de cada átomo, proporcionais à sua presença, na fórmula estrutural do composto desejado.

Tabela 1.4 – Volumes moleculares de difusão (volumes de Fuller, Schetter e Giddings)

Moléculas	($\sum v$) (cm ³ /mol)	Moléculas	($\sum v$) (cm ³ /mol)
H ₂	7,07	CO ₂	26,9
He	2,88	N ₂ O	35,9
N ₂	17,9	NH ₃	14,9
O ₂	16,6	H ₂ O	12,7
ar	20,1	Cl ₂	37,7
Ar (argônio)	16,1	Br ₂	67,2
CO	18,9	SO ₂	41,1

^aFonte: Reid, Prausnitz e Sherwood, 1977.

Tabela 1.5 – Incrementos nos volumes atômicos de difusão (volumes de Fuller, Schetter e Giddings)

Moléculas	v (cm ³ /mol)	Moléculas	v (cm ³ /mol)
C	16,5	Cl	19,5
H	1,98	S	17,0
O	5,48	anel aromático	-20,2
N	5,69	anel heterocíclico	-20,2

^aFonte: Reid, Prausnitz e Sherwood, 1977.

Apesar de a correlação de Fuller, Schetter e Giddings (1966), no Exemplo 1.10, conduzir a um desvio relativo maior se comparado ao da correlação de Wilke e Lee, ela é quem apresenta menor desvio relativo para diversos pares soluto-solvente, como apontado por Reid, Prausnitz e Poling (1988). É, portanto, a recomendada para a estimativa do coeficiente de difusão de um par apolar de gases.

Exemplo 1.9

Determine o valor do volume de Fuller, Schetter e Giddings para a molécula de tolueno.

Solução:

Da Tabela (1.2b) verificamos que a fórmula molecular do tolueno é C_7H_8 . Desse modo:

$$(\Sigma v)_{C_7H_8} = (7)v_C + (8)v_H - 20,2 = (7)(16,5) + (8)(1,98) - 20,2 = 111,14 \text{ cm}^3/\text{mol}$$

Exemplo 1.10

Refaça o Exemplo (1.4), utilizando a correlação de Fuller, Schetter e Giddings.

Solução:

Aplicação imediata da correlação:

$$D_{AB} = 1,0 \times 10^{-3} \frac{T^{1,75}}{Pd_{AB}^2} \left[\frac{1}{M_A} + \frac{1}{M_B} \right]^{1/2} \quad (1)$$

com

$$d_{AB} = (\Sigma v)_A^{1/3} + (\Sigma v)_B^{1/3} \quad (2)$$

Como se trata de moléculas simples, temos da Tabela (1.4):

$$(\Sigma v)_{H_2} = 7,07 \quad \text{e} \quad (\Sigma v)_{N_2} = 17,9$$

Substituindo (3) em (2):

$$d_{H_2, N_2} = (\Sigma v)_{H_2}^{1/3} + (\Sigma v)_{N_2}^{1/3} = (7,07)^{1/3} + (17,9)^{1/3} = 4,535 \text{ \AA} \quad (4)$$

$$\text{Visto: } M_A = 2,016 \text{ g/mol; } M_B = 28,013 \text{ g/mol; } T = 15 + 273,15 = 288,15 \text{ K; } P = 1 \text{ atm} \quad (5)$$

levaremos (4) e (5) para (1):

$$D_{H_2, N_2} = 1,0 \times 10^{-3} \frac{(288,15)^{1,75}}{(1)(4,535)^2} \left[\frac{1}{2,016} + \frac{1}{28,013} \right]^{1/2} = 0,715 \text{ cm}^2/\text{s}$$

O desvio relativo entre o valor experimental apresentado na Tabela (1.1) e aquele calculado pela correlação (1.50a) é de -3,8%.

O efeito da polaridade no coeficiente de difusão em gases para o par A-B

Para uma mistura de gases que contenha *componentes polares*, Brokaw (1969) sugeriu a se-

guinte correção na integral de colisão para, depois, utilizá-la na Equação (1.45):

$$\Omega_D = \Omega_D^* + \left(0,196 \frac{\delta_{AB}^2}{T^*} \right) \quad (1.51)$$

e Ω_D^* é obtida da Equação (1.48). O termo relacionado à polaridade é definido segundo:

$$\delta_{AB} = (\delta_A \delta_B)^{1/2} \quad (1.52)$$

em que

$$\delta_i = \frac{1,94 \times 10^3 \mu_{p_i}^2}{V_{b_i} T_{b_i}} \quad (1.53)$$

O momento dipolar da molécula i , μ_{p_i} , é dado em debyes, encontrando-se o seu valor para diversas moléculas nas Tabelas (1.2a) e (1.2b).

Além da correção explícita na integral de colisão, Equação (1.51), Brokaw sugeriu correções tanto na estimativa do diâmetro de colisão das moléculas polares quanto na energia máxima de atração, por intermédio das seguintes modificações:

Diâmetro de colisão de Brokaw:

para a molécula i :

$$\sigma_i = \left[\frac{1,585 V_{b_i}}{(1 + 1,3 \delta_i^2)} \right]^{1/3} \quad (1.54)$$

entre o par de moléculas A e B :

$$\sigma_{AB} = \sqrt{\sigma_A \sigma_B} \quad (1.55)$$

Energia máxima de atração de Brokaw:

para a molécula i :

$$\frac{\epsilon_i}{k} = 1,18 (1 + 1,3 \delta_i^2) T_{b_i} \quad (1.56)$$

entre o par de moléculas A e B :

$$\frac{\epsilon_{AB}}{k} = \sqrt{\left(\frac{\epsilon_A}{k}\right) \left(\frac{\epsilon_B}{k}\right)} \quad (1.57)$$

A correção da polaridade não aparece somente no termo complementar à integral de colisão, $0,196 \delta_{AB}^2 / T^$. Note que ela também está presente no diâmetro de colisão, Equação (1.55), e na energia máxima de atração, Equação (1.56). Como consequência, a proposta de Brokaw é recomendada para a estimativa do coeficiente de difusão tanto para o par polar/polar quanto para o par polar/apolar.*

Exemplo 1.11

Estime o valor do coeficiente de difusão do vapor de água em ar seco a 25 °C e 1 atm. Compare o resultado com o valor experimental, que é 0,26 cm²/s. Considere o valor da massa molar do ar seco igual a 28,85 g/mol.

Solução:

Como se trata de uma mistura polar/apolar (vapor/ar), será utilizado o procedimento de Brokaw para a determinação dos parâmetros σ_{AB} e ϵ_{AB}/k .

Denominando A = vapor de água e B = ar, teremos:

Cálculo do parâmetro de polaridade:

Da Equação (1.53) e da Tabela (1.2a), válidas para o vapor de água:

$$\delta_A = \frac{1,94 \times 10^3 \mu_{p_A}^2}{V_{b_A} T_{b_A}} = \frac{(1,94 \times 10^3)(1,8)^2}{(18,7)(373,15)} = 0,9 \quad (1)$$

Cálculo do diâmetro de colisão do vapor de água:

Resgatando o valor do volume molar à temperatura normal de ebulição do vapor de água presente na Tabela (1.2a) e levando-o, em conjunto com (1), para a Equação (1.54):

$$\sigma_A = \left[1,585 V_{b_A} / (1 + 1,3 \delta_A^2) \right]^{1/3} = \left\{ (1,585)(18,7) / [1 + (1,3)(0,9)^2] \right\}^{1/3} = 2,435 \text{ \AA} \quad (2)$$

Exemplo 1.11 (continuação)

Considerando-se que o valor do diâmetro de colisão do ar é igual a $\sigma_B = 3,711 \text{ \AA}$, substituiremos esse valor em conjunto com (2) na Equação (1.55).

$$\sigma_{AB} = \sqrt{\sigma_A \sigma_B} = \sqrt{(2,435)(3,711)} = 3,006 \text{ \AA} \quad (3)$$

Cálculo da energia máxima de atração entre A e B:

Buscando o valor da temperatura normal de ebulição do vapor de água presente na Tabela (1.2a) e substituindo-o em conjunto com (1) na Equação (1.56), tem-se o seguinte resultado:

$$\varepsilon_A/k = 1,18 \left(1 + 1,36\delta_A^2\right) T_{b_A} = (1,18) \left[1 + (1,3)(0,9)^2\right] (373,15) = 903,97 \text{ K} \quad (4)$$

Tendo-se visto que $\varepsilon_{ar}/k = \varepsilon_B/k = 78,6 \text{ K}$, substituiremos esse valor junto com (4) na Equação (1.57).

$$\varepsilon_{AB}/k = \sqrt{(\varepsilon_A/k)(\varepsilon_B/k)} = \sqrt{(903,97)(78,6)} = 266,56 \text{ K} \quad (5)$$

Cálculo do Ω_D por intermédio da correlação de Neufeld, Janzen e Aziz (1972):

Determinação da temperatura reduzida. Visto que $T = 298,15 \text{ K}$ e com o resultado (5), temos em (1.49):

$$T^* = \frac{kT}{\varepsilon_{AB}} = \frac{298,15}{266,56} = 1,1185 \quad (6)$$

Substituindo (6) na Equação (1.48):

$$\Omega_D = \frac{1,06036}{T^{*0,15610}} = \frac{0,1930}{\exp(0,47635T^*)} + \frac{1,03587}{\exp(1,52996T^*)} + \frac{1,76474}{\exp(3,89411T^*)} = 1,368 \quad (7)$$

Cálculo do coeficiente de difusão:

Como as massas molares do vapor de água e do ar são 18,015 e 28,85 g/mol, respectivamente, retomamos a Equação (1.45) para efetuar o seguinte cálculo:

$$D_{AB} = \frac{1,858 \times 10^{-3} T^{3/2}}{P \sigma_{AB}^2 \Omega_D} \left(\frac{1}{M_A} + \frac{1}{M_B} \right)^{1/2} = \frac{(1,858 \times 10^{-3})(298,15)^{3/2}}{(1)(3,006)^2(1,368)} \left(\frac{1}{18,015} + \frac{1}{28,85} \right)^{1/2}$$

$$D_{AB} = 0,232 \text{ cm}^2/\text{s}$$

O desvio relativo é:

$$DR = \frac{(\text{cal} - \text{exp})}{\text{exp}} \times 100\% = \frac{(0,23 - 0,26)}{0,26} \times 100\% = -11,5\%$$

1.2.4 Estimativa do D_{AB} a partir de um D_{AB} conhecido em outra temperatura e pressão

A Equação (1.44) varia com a temperatura e pressão segundo $T^{3/2}/(\Omega_D P)$. Podemos prever o coeficiente de difusão em gases em uma condição

desconhecida (T_2, P_2) , a partir de um D_{AB} conhecido na condição (T_1, P_1) . Dessa maneira, dividiremos a Equação (1.44) avaliada a (T_2, P_2) por essa mesma equação, só que avaliada a (T_1, P_1) .

$$\frac{D_{AB}|_{T_2, P_2}}{D_{AB}|_{T_1, P_1}} = \left(\frac{P_1}{P_2} \right) \left(\frac{T_2}{T_1} \right)^{3/2} \left(\frac{\Omega_D|_{T_1}}{\Omega_D|_{T_2}} \right) \quad (1.58a)$$

Pode-se utilizar a correlação de Fuller, Schetter e Giddings (1966), empregando-se um procedimento similar à obtenção da Equação (1.58a). Da

Equação (1.50a) avaliada nas condições (T_2, P_2) e (T_1, P_1) :

$$\frac{D_{AB}|_{T_2, P_2}}{D_{AB}|_{T_1, P_1}} = \left(\frac{P_1}{P_2}\right) \left(\frac{T_2}{T_1}\right)^{1,75} \quad (1.58b)$$

Exemplo 1.12

Estime o valor do coeficiente de difusão do vapor de água a 40 °C e 1 atm em ar seco por intermédio das Equações (1.58a) e (1.58b). Compare os resultados obtidos com o valor experimental 0,288 cm²/s.

Solução:

a) Utilizando a Equação (1.58a):

$$\frac{D_{AB}|_{T_2, P_2}}{D_{AB}|_{T_1, P_1}} = \left(\frac{P_1}{P_2}\right) \left(\frac{T_2}{T_1}\right)^{3/2} \left(\frac{\Omega_D|_{T_1}}{\Omega_D|_{T_2}}\right) \quad (1)$$

Da Tabela (1.1) verificamos que o valor experimental para o D_{AB} a 25 °C é 0,26 cm²/s.

No exemplo anterior calculamos, para $T = 25$ °C, $\Omega_D = 1,368$. Como $P = 1$ atm, a Equação (1) fica:

$$D_{AB}|_{T=313,15\text{ K}} = (0,26) \left(\frac{1}{1}\right) \left(\frac{313,15}{298,15}\right)^{3/2} \left(\frac{1,368}{\Omega_D|_{T=313,15\text{ K}}}\right) = \frac{0,3829}{\Omega_D|_{T=313,15\text{ K}}} \quad (2)$$

Cálculo da integral de colisão:

Do exemplo anterior: $\varepsilon_{AB}/k = 266,56$ K. Visto $T = 40 + 273,15 = 313,15$ K, a temperatura reduzida é calculada por:

$$T^* = \frac{kT}{\varepsilon_{AB}} = \frac{313,15}{266,56} = 1,1748,$$

que, substituída na Equação(1.48), fornece:

$$\Omega_D = \frac{1,06036}{T^{*0,15610}} + \frac{0,1930}{\exp(0,47635T^*)} + \frac{1,03587}{\exp(1,51996T^*)} + \frac{1,76474}{\exp(3,89411T^*)} = 1,3342 \quad (3)$$

Substituindo (3) em (2):

$$D_{AB}|_{T=313,15\text{ K}} = \frac{0,3829}{1,3342} = 0,287 \text{ cm}^2/\text{s} \quad (4)$$

cujo desvio relativo é:

$$DR = \left(\frac{\text{cal} - \text{exp}}{\text{exp}}\right) \times 100\% = \frac{(0,287 - 0,288)}{0,288} \times 100\% = -0,35\% \quad (5)$$

Caso o valor da Ω_D não fosse corrigido, o que significa $\Omega_{D2} = \Omega_{D1}$, o valor estimado para o D_{AB} a 40 °C seria 0,28 cm²/s, conduzindo a um desvio relativo igual a -2,78%. Apesar de este ser um desvio pequeno, ele é bem superior àquele obtido quando da correção da integral de colisão (-0,35%).

Exemplo 1.12 (continuação)

b) Utilizando a Equação (1.58b):

$$\frac{D_{AB}|_{T_2, P_2}}{D_{AB}|_{T_1, P_1}} = \left(\frac{P_1}{P_2}\right) \left(\frac{T_2}{T_1}\right)^{1,75} \quad (6)$$

Dessa maneira:

$$D_{AB}|_{T=313,15\text{ K}} = (0,26) \left(\frac{1}{1}\right) \left(\frac{313,15}{298,15}\right)^{1,75} = 0,283 \text{ cm}^2/\text{s} \quad (7)$$

com o desvio relativo de:

$$DR = \frac{(\text{cal} - \text{exp})}{\text{exp}} \times 100\% = \frac{(0,283 - 0,288)}{0,288} \times 100\% = -1,74\%$$

Observe que esse valor (-1,74%), apesar de ser maior do que o anterior, é um bom resultado. Inclusive apresenta-se melhor do que aquele predito pela Equação (1.58a) sem a influência do Ω_D .

1.2.5 Coeficiente de difusão de um soluto em uma mistura gasosa estagnada de multicomponentes

Estudou-se, até então, a difusão de uma determinada espécie química A através de um meio constituído por outra ou pela mesma espécie química, compondo um sistema binário. No entanto, a espécie pode difundir em um meio composto por n espécies químicas, caracterizando a difusão de A em uma mistura gasosa. Nesse caso utiliza-se, com boa

aproximação, a relação proposta por Wilke (1950) para um meio estagnado⁸:

$$D_{1,M} = \frac{(1 - y_1)}{\sum_{\substack{i=2 \\ i \neq 1}}^n \frac{y_i}{D_{1,i}}} \quad (1.59)$$

sendo: $D_{1,M}$ – coeficiente de difusão do componente 1 na mistura;

$D_{1,i}$ – coeficiente de difusão do componente 1 no meio constituído do componente i ;

$$y_i = \frac{\text{concentração molar do componente } i}{\text{concentração molar total da mistura}}$$

⁸ A demonstração da Equação (1.59) está no próximo capítulo, no item 2.5.

Exemplo 1.13

Estime o valor do coeficiente de difusão do vapor de água a 25 °C e 1 atm em ar seco e estagnado, considerando-o uma mistura binária contendo 79% (em mol) de nitrogênio e 21% (em mol) de oxigênio. Compare o resultado obtido com o valor experimental, que é 0,26 cm²/s.

Solução:

Para a mistura suposta nesse exemplo, a Equação (1.59) fica:

$$D_{1,M} = (1 - y_i) / \left[\left(y_2 / D_{1,2} \right) + \left(y_3 / D_{1,3} \right) \right] \quad (1)$$

Exemplo 1.13 (continuação)

na qual 1 ≡ H₂O; 2 ≡ N₂; 3 ≡ O₂. Como o ar está seco, $y_1 = 0$; as outras frações molares são:

$$y_2 = 0,79 \text{ e } y_3 = 0,21 \quad (2)$$

Substituindo (2) em (1):

$$D_{1,M} = 1/\left[\left(0,79/D_{1,2}\right) + \left(0,21/D_{1,3}\right)\right] \quad (3)$$

Visto o vapor de água ser uma molécula polar, utilizaremos o modelo de Brokaw. Do exemplo (1.8):

$$\sigma_1 = 2,435 \text{ \AA} \text{ e } \varepsilon_1/T = 903,97 \text{ K} \quad (4)$$

Estimativa do $D_{1,2}$ ou $D_{\text{H}_2\text{O},\text{N}_2}$

Cálculo do diâmetro de colisão:

O valor do volume molar à temperatura normal de ebulição do nitrogênio, presente na Tabela (1.2a), é $V_{b_2} = 31,2 \text{ cm}^3/\text{mol}$, que, depois de lembrar que se trata de uma molécula apolar ($\mu_{p_2} = 0 \therefore \delta_2 = 0$), substituído na Equação (1.54), fornece:

$$\sigma_2 = \left(1,585 V_{b_2}\right)^{1/3} = \left[(1,585)(31,2)\right]^{1/3} = 3,67 \text{ \AA} \quad (5)$$

Levando (4) e (5) na Equação (1.55):

$$\sigma_{12} = \sqrt{\sigma_1 \sigma_2} = \sqrt{(2,435)(3,67)} = 2,989 \text{ \AA} \quad (6)$$

Cálculo da energia máxima de atração entre as espécies químicas 1 e 2:

O valor da temperatura normal de ebulição do nitrogênio presente na Tabela (1.2a) e $T_{b_2} = 77,4 \text{ K}$, o qual, substituído na Equação (1.56), nos dá:

$$\varepsilon_2/k = 1,18 T_{b_2} = (1,18)(77,4) = 91,332 \text{ K} \quad (7)$$

(Note que estamos utilizando a constante 1,18 no lugar de 1,15 na Equação (7). Isso se deve ao fato de estarmos lançando mão do modelo de Brokaw.)

Visto $\varepsilon_1/k = 903,97 \text{ K}$, substituiremos esse valor junto com (7) na Equação (1.57).

$$\varepsilon_{12}/k = \sqrt{(\varepsilon_1/k)(\varepsilon_2/k)} = \sqrt{(903,97)(91,332)} = 287,33 \text{ K} \quad (8)$$

Cálculo do Ω_D via correlação de Neufeld, Janzen e Aziz (1972):

Determinação da temperatura reduzida. Em virtude de $T = 298,15 \text{ K}$ e com o resultado (8), temos em (1.49):

$$T^* \frac{kT}{\varepsilon_{AB}} = \frac{298,15}{287,32} = 1,0377$$

que, levada na Equação (1.48), fornece:

$$\begin{aligned} \Omega_D &= \frac{1,06036}{T^{*0,15610}} + \frac{0,1930}{\exp(0,47635T^*)} + \frac{1,03587}{\exp(1,52996T^*)} + \frac{1,76474}{\exp(3,89411T^*)} = \\ &= 1,0543 + 0,1177 + 0,2117 + 0,031 = 1,4147 \end{aligned} \quad (9)$$

Exemplo 1.13 (continuação)

Cálculo do coeficiente de difusão:

Como as massas molares do vapor de água e do nitrogênio são 18,015 e 28,013 g/mol, respectivamente, temos na Equação (1.45) o seguinte cálculo:

$$D_{1,2} = \frac{1,858 \times 10^{-3} T^{3/2}}{P \sigma_{AB}^2 \Omega_D} \left(\frac{1}{M_A} + \frac{1}{M_B} \right)^{1/2} = \frac{(1,858 \times 10^{-3})(298,15)^{3/2}}{(1)(2,989)^2(1,4147)} \left(\frac{1}{18,015} + \frac{1}{28,013} \right)^{1/2} = 0,228 \text{ cm}^2/\text{s} \quad (10)$$

Estimativa do $D_{1,3}$ ou $D_{\text{H}_2\text{O},\text{O}_2}$:

Da Tabela (1.2a):

$$T_{b_3} = 90,2 \text{ K e } V_{b_3} = 25,6 \text{ cm}^3/\text{mol} \quad (11)$$

Como a molécula de oxigênio é apolar, $\mu_{p_3} = 0 \therefore \delta_3 = 0$, o procedimento é análogo ao descrito há pouco, fornecendo-nos:

Cálculo do diâmetro de colisão:

$$\sigma_3 = (1,585 V_{b_3})^{1/3} = [(1,585)(25,6)]^{1/3} = 3,44 \text{ \AA}$$

$$\sigma_{13} = \sqrt{\sigma_1 \sigma_3} = \sqrt{(2,435)(3,44)} = 2,894 \text{ \AA}$$

Cálculo da energia máxima de atração entre as espécies químicas 1 e 3:

$$\varepsilon_3/T = 1,18 T_{b_3} = (1,18)(90,2) = 106,436 \text{ K}$$

$$\varepsilon_{13}/k = \sqrt{(\varepsilon_1/k)(\varepsilon_3/k)} = \sqrt{(903,97)(106,436)} = 310,19 \text{ K}$$

Cálculo do Ω_D pela correlação de Neufeld, Janzen e Aziz (1972) em que

$$T^* = \frac{kT}{\varepsilon_{AB}} = \frac{298,15}{310,19} = 0,9612,$$

cujo valor, substituído na Equação (1.48), fornece:

$$\Omega_D = \frac{1,06036}{T^{*0,15610}} + \frac{0,1930}{\exp(0,47635T^*)} + \frac{1,03587}{\exp(1,52996T^*)} + \frac{1,76474}{\exp(3,89411T^*)} = 1,0660 + 0,1221 + 0,238 + 0,042 = 1,4681$$

Cálculo do valor do coeficiente de difusão do vapor de água na mistura:

Pelo fato de as massas molares do vapor de água e do oxigênio serem 18,015 e 31,999 g/mol, respectivamente, temos na Equação (1.45) o seguinte cálculo:

$$D_{1,3} = \frac{1,858 \times 10^{-3} T^{3/2}}{P \sigma_{AB}^2 \Omega_D} \left(\frac{1}{M_A} + \frac{1}{M_B} \right)^{1/2} = \frac{(1,858 \times 10^{-3})(298,15)^{3/2}}{(1)(2,894)^2(1,4679)} \left(\frac{1}{18,015} + \frac{1}{31,999} \right)^{1/2} = 0,229 \text{ cm}^2/\text{s} \quad (12)$$

Levando (10) e (12) em (3):

$$D_{1,M} = 1/[(0,79/0,228) + (0,21/0,229)] = 0,2282 \text{ cm}^2/\text{s}$$

Cálculo do desvio relativo:

$$DR = \frac{(\text{cal} - \text{exp})}{\text{exp}} \times 100\% = \frac{(0,23 - 0,26)}{0,26} \times 100\% = -11,5\%$$

1.3 DIFUSÃO EM LÍQUIDOS

Qualquer que seja o soluto, eletrólito ou não, a interpretação do mecanismo de sua difusão em um meio (ou solvente) líquido é complexa. Não há uma teoria, como ocorre com a difusão em meio gasoso, que abrange todas as suas particularidades. Na falta de uma, existem várias, entre elas a teoria hidrodinâmica, a teoria do salto energético e os modelos oriundos da mecânica estatística e da termodinâmica dos processos irreversíveis⁹.

O grande empecilho que afeta o estudo da difusão em líquidos de não eletrólitos e de eletrólitos e, por consequência, a estimativa do coeficiente de difusão é a definição das estruturas moleculares do soluto e do solvente, que estão intimamente relacionadas com as formas intermoleculares do fenômeno difusivo. Pela simplicidade do entendimento de tais forças, nos concentraremos apenas na teoria hidrodinâmica, que, por sinal, é a mais difundida na literatura entre as citadas no parágrafo anterior.

1.3.1 Difusão de não eletrólitos em soluções líquidas diluídas

Um soluto não eletrolítico é aquele que, em contato com uma solução líquida, não se decompõe em íons, de tal modo que a sua difusão será a da molécula-soluto no meio, como, por exemplo, a dissolução de gases ou a difusão de hidrocarbonetos em soluções líquidas.

Quanto à característica de uma solução diluída, ela se refere à quase ausência do soluto no meio onde acontece a difusão, em que C_A ou $x_A \rightarrow 0$. Esse fato nos leva a algumas simplificações extremamente interessantes, entre as quais àquela em que o potencial químico está relacionado à atividade na forma¹⁰:

$$\mu_A = \mu_A^* + kT \ln a_A \quad (1.60)$$

na qual μ_A^* é função da temperatura e a_A é a atividade:

$$a_A = \gamma_A x_A \quad (1.61)$$

⁹ A teoria de Eyring ou a do salto energético será abordada quando da difusão em sólidos cristalinos.

¹⁰ A definição original é $\mu_A = \mu_A^* + RT \ln a_A$. Estamos admitindo essa equação dividida pelo número de Avogadro, do que resulta o potencial químico em função do número de moléculas e não de mols.

em que γ_A é o coeficiente de atividade e x_A a fração molar da espécie A na solução considerada. Ao substituir a Equação (1.61) na Equação (1.60), tem-se:

$$\mu_A = \mu_A^* + kT \ln (\gamma_A x_A)$$

ou

$$\mu_A = \mu_A^* + kT [\ln \gamma_A + \ln x_A] \quad (1.62)$$

Ao considerarmos a idealidade da solução líquida, temos $\gamma_A = 1$, permitindo-nos escrever:

$$\mu_A = \mu_A^* + kT \ln x_A \quad (1.63)$$

A razão de associar a concentração molar do soluto (escrita em termos da sua fração molar) com o potencial químico está na possibilidade de obter uma “força motriz” ao transporte de A como:

$$\vec{F} = -\vec{\nabla} \mu_A$$

em que:

$$\vec{\nabla} \mu_A = \left(\frac{\partial \mu_A}{\partial x} \right) \vec{i} + \left(\frac{\partial \mu_A}{\partial y} \right) \vec{j} + \left(\frac{\partial \mu_A}{\partial z} \right) \vec{k} \quad (1.64)$$

ou

$$\vec{F} = - \left(\frac{kT}{x_A} \right) \vec{\nabla} x_A \quad (1.65)$$

É importante interpretar a “força” F para soluções diluídas. Para exemplificá-la, retomaremos a Figura (1.11), supondo nela a existência do movimento da molécula A em razão da ação das colisões das moléculas B . Em outras palavras, haverá movimento de A decorrente do arraste provocado pelo meio B .

Nota-se que o arraste causa o movimento de A . O arraste, portanto, traduz-se na “força motriz” ao transporte do soluto, que é escrita analogamente à lei de Stokes segundo:

$$\vec{F} = 6\pi\mu_B r_A \vec{v}_A \quad (1.66)$$

Essa expressão é lida como a ação que o meio B , presente na sua viscosidade μ_B , exerce sobre a molécula A , na qual r_A é o raio molecular de A , considerando-a esférica. A “força motriz” para o transporte do soluto A advém tanto da Equação (1.65) quanto da Equação (1.66). Igualando-as:

$$-\left(\frac{kT}{x_A} \right) \vec{\nabla} x_A = 6\pi\mu_B r_A \vec{v}_A$$

ou

$$\vec{v}_A x_A = -k \left[\frac{T}{6\pi\mu_B r_A} \right] \vec{\nabla} x_A \quad (1.67)$$

Multiplicando a expressão (1.67) pela concentração total da solução, $C = \rho/M$, obtém-se:

$$\vec{v}_A C_A = -k \left[\frac{T}{6\pi\mu_B r_A} \right] \vec{\nabla} C_A \quad (1.68)$$

Ressalte-se que a concentração C é basicamente a do solvente, ou

$$C = \frac{\rho_B}{M_B},$$

o que permitiu a operação:

$$C \vec{\nabla} x_A = \vec{\nabla} C_A$$

Na Equação (1.68) assume-se que $\vec{v}_A C_A$ é o vetor fluxo difusivo, \vec{J}_A , ou:

$$\vec{J}_A = -k \left[\frac{T}{6\pi\mu_B r_A} \right] \vec{\nabla} C_A \quad (1.69)$$

Considerando que o fluxo do soluto A ocorra preferencialmente na direção z , a Equação (1.69) é reescrita como:

$$J_{A,z} = - \left[\frac{kT}{6\pi\mu_B r_A} \right] \frac{dC_A}{dz} \quad (1.70)$$

Comparando esse resultado com a primeira lei de Fick, verificamos:

$$D_{\dot{A}B} = \frac{kT}{6\pi\mu_B r_A} \quad (1.71)$$

o sobrescrito “o” representa *diluição infinita* do soluto A no solvente B . A definição (1.71) é conhecida como equação de Stokes-Einstein. Se retomarmos (1.71) como:

$$D_{\dot{A}B} = 6\pi\mu_B r_A = kT \quad (1.72)$$

e compará-la com as Equações (1.65) e (1.66), podemos induzir que a mobilidade de A (aqui, $D_{\dot{A}B}$) é devida à agitação térmica do meio B (kT). Esse fenômeno é conhecido como o *movimento browniano*. Denominado também movimento aleatório, o movimento browniano é o resultado do impacto das moléculas B nas moléculas A ; estas, por

sua vez, adquirem a energia cinética média de B ,

$$E_C = kT \quad (1.73)$$

que é traduzida em arraste.

Retomando a Equação (1.71) e substituindo nela as constantes adequadas, verificamos:

$$\frac{D_{\dot{A}B} \mu_B}{T} = \frac{7,32 \times 10^{-8}}{r_A} \quad (1.74)$$

na qual o $D_{\dot{A}B}$ é dado em cm^2/s ; a viscosidade do meio (que é praticamente a do solvente) μ_B em cP (centipoise); a temperatura da solução em K (Kelvin) e o raio do soluto em Å (angstrom). Um dos grandes problemas na teoria hidrodinâmica é justamente definir esse raio! Alguns autores, por exemplo, partindo da relação entre raio e volume ($r_A \propto V_A^{1/3}$), substituem no lugar do raio a raiz cúbica do volume molar do soluto avaliado na temperatura normal de ebulição. Outros consideram-no como o raio de giro da molécula, e assim por diante.

A importância da expressão de Stokes-Einstein reside no fato de ela fornecer, por intermédio da viscosidade do meio (solvente) e da geometria do soluto, medidas adequadas para as forças intermoleculares que regem o fenômeno da difusão em líquidos diluídos. Além disso, serve como ponto de partida para a proposta de correlações experimentais nas formas¹¹:

$$\begin{aligned} \frac{\mu_B D_{\dot{A}B}}{T} &= f(V_{b_A}); & \frac{\mu_B D_{\dot{A}B}}{T} &= f(V_{b_A}, V_{b_B}); \\ \frac{\mu_B D_{\dot{A}B}}{T} &= f(V_{c_A}); & \frac{\mu_B D_{\dot{A}B}}{T} &= f(V_{c_A}, V_{c_B}); \\ \frac{\mu_B D_{\dot{A}B}}{T} &= f(R_A); & \frac{\mu_B D_{\dot{A}B}}{T} &= f(R_A, R_B), \end{aligned} \quad (1.75)$$

entre outras.

sendo V_{b_i} o volume molar da espécie i no seu ponto normal de ebulição; V_{c_i} o volume crítico da espécie i e R_i é o raio de giro da molécula i . Esse último parâmetro está relacionado com os efeitos da forma e do tamanho da molécula nos processos difusivos em líquidos. Todas essas propriedades,

¹¹ Apesar de essas relações apresentarem uma relação de linearidade entre o coeficiente de difusão com a viscosidade do solvente e com a temperatura da solução, isso nem sempre acontece na prática, como pode ser observado por inspeção das correlações que serão apresentadas a seguir.

para algumas moléculas, encontram-se nas Tabelas (1.2). Caso não se encontre valor tabelado para V_{b_i} , utilize o *volume de Le Bas* ou da correlação de Tyn e Calus (1975) para estimá-lo.

$$V_{b_i} = 0,248V_{c_i}^{1,048} \quad (1.76)$$

De posse de uma das relações presente no

Tabela 1.6 – Coeficiente de difusão binária em líquidos em diluição infinita		
^a Sistema soluto/solvente	T (K)	$D_{AB} \times 10^5$ (cm ² /s)
acetona/CCl ₄	298,15	1,70
argônio/CCl ₄	298,15	3,63
benzeno/CCl ₄	298,15	1,54
ciclo-hexano/CCl ₄	298,15	1,27
etano/CCl ₄	298,15	2,36
etanol/CCl ₄	298,15	1,95
heptano/CCl ₄	298,15	1,13
hexano/CCl ₄	298,15	1,49
isooctano/CCl ₄	298,15	1,34
metano/CCl ₄	298,15	2,97
metanol/CCl ₄	298,15	2,61
nitrogênio/CCl ₄	298,15	3,54
oxigênio/CCl ₄	298,15	3,77
pentano/CCl ₄	298,15	1,57
tolueno/CCl ₄	298,15	1,40
argônio/hexano	298,15	8,50
metano/hexano	298,15	8,69
etano/hexano	298,15	5,79
pentano/hexano	298,15	4,59
ciclo-hexano/hexano	298,15	3,77
heptano/hexano	298,15	3,78
isooctano/hexano	298,15	3,38
benzeno/hexano	298,15	4,64
tolueno/hexano	298,15	4,21
acetona/hexano	298,15	5,26
CCl ₄ /hexano	298,15	3,70

conjunto (1.75) torna-se possível mostrar algumas correlações para a difusão de um soluto A diluído em meio líquido. Nelas, o D_{AB} é dado em cm²/s; a viscosidade do solvente μ_B em cP; a temperatura da solução em Kelvin; os volumes molares em cm³/mol, e o raio de giro em Å. Valores experimentais para o coeficiente de difusão em líquidos, em solução diluída, estão apresentados na Tabela (1.6).

Tabela 1.6 – Coeficiente de difusão binária em líquidos em diluição infinita (continuação)		
^b Sistema soluto/solvente	T (K)	$D_{AB} \times 10^5$ (cm ² /s)
ácido acético/acetona	298	3,31
ácido benzoico/acetona	298	2,62
ácido acético/benzeno	298	2,09
etanol/benzeno	280,6	1,77
etanol/benzeno	298	3,82
naftaleno/benzeno	280,6	1,19
CCl ₄ /benzeno	298	1,92
acetona/clorofórmio	288	2,36
benzeno/clorofórmio	288	2,51
etanol/clorofórmio	288	2,20
acetona/tolueno	293	2,93
ácido acético/tolueno	298	2,26
ácido benzoico/tolueno	293	1,74
etanol/tolueno	288	3,00
água/anilina	293	0,70
água/etanol	298	2,30
água/etileno glicol	293	0,18
água/glicerol	298	0,0083
água/n-propanol	288	0,87
H ₂ /água	298	4,8
O ₂ /água	298	2,41
N ₂ /água	298	3,47
amônia/água	298	1,64
benzeno/água	298	1,02
etanol/água	298	0,84
metanol/água	298	0,84

^aFonte: Oliveira e Krishnaswamy, 1992.

^bFontes: Hines e Maddox, 1985; Cussler, 1984.

Correlações que utilizam o volume molar a T_b

Scheibel (1954):

$$\frac{D_{AB}\mu_B}{T} = \frac{K}{V_{b_A}^{1/3}} \quad (1.77a)$$

sendo

$$K = 8,2 \times 10^{-8} \left[1 + \left(\frac{3V_{b_B}}{V_{b_A}} \right)^{1/3} \right], \quad (1.77b)$$

exceto para:

a) água como solvente e se

$$V_{b_A} < V_{b_{H_2O}};$$

nesse caso utilizar

$$K = 2,52 \times 10^{-7}; \quad (1.77c)$$

b) benzeno como solvente e se

$$V_{b_A} < V_{b_{benz}};$$

nesse caso utilizar

$$K = 1,89 \times 10^{-7}; \quad (1.77d)$$

c) outros solventes em que

$$V_{b_A} < 2,5 V_{b_B}:$$

nesse caso utilizar

$$K = 1,75 \times 10^{-7} \quad (1.77e)$$

A correlação (1.77a) é desaconselhável para a difusão de gases dissolvidos em líquidos orgânicos.

Wilke e Chang (1955):

$$\frac{D_{\dot{A}B} \mu_B}{T} = \frac{7,4 \times 10^{-8} (\phi M_B)^{1/2}}{V_{b_A}^{0,6}} \quad (1.78)$$

na qual ϕ é o parâmetro de associação do solvente; $\phi = 2,6$ (água), $\phi = 1,9$ (metanol), $\phi = 1,5$ (etanol) e $\phi = 1$, para o restante dos solventes. Esse parâmetro considera uma correção à massa molar do solvente. Utiliza-se, normalmente, essa correlação nas situações em que os solutos são gases dissolvidos ou quando se trabalha com soluções aquosas.

Reddy e Doraiswamy (1967):

$$\frac{D_{\dot{A}B} \mu_B}{T} = \frac{KM_B^{1/2}}{(V_{b_A} V_{b_B})^{1/3}} \quad (1.79a)$$

em que:

$$K = 1,0 \times 10^{-7}$$

para

$$V_{b_B} \leq 1,5 V_{b_A} \quad (1.79b)$$

e

$$K = 0,85 \times 10^{-7}$$

para

$$V_{b_B} > 1,5 V_{b_A} \quad (1.79c)$$

Desaconselhável para a maioria dos casos.

Lusis e Ratcliff (1968):

$$\frac{D_{\dot{A}B} \mu_B}{T} = \frac{8,25 \times 10^{-8}}{V_{b_B}^{1/3}} \left[1,40 \left(\frac{V_{b_B}}{V_{b_A}} \right)^{1/3} + \left(\frac{V_{b_B}}{V_{b_A}} \right) \right] \quad (1.80)$$

Indicada para solventes orgânicos; inadequada para água como soluto.

Hayduk e Minhas (1982):

$$\frac{D_{\dot{A}B} \mu_B}{T} = 1,25 \times 10^{-8} T^{0,52} \mu_B^{1+\xi} \left(\frac{1}{V_{b_A}^{0,19}} - 0,292 \right) \quad (1.81a)$$

$$\xi = \frac{9,58}{V_{b_A}} - 1,12 \quad (1.81b)$$

Indicada para soluções aquosas.

Hayduk e Minhas (1982):

$$\frac{D_{\dot{A}B} \mu_B}{T} = 1,33 \times 10^{-7} \frac{T^{0,47} \mu_B^{1+\xi}}{V_{b_A}^{0,71}} \quad (1.82a)$$

$$\xi = \frac{10,2}{V_{b_A}} - 0,71 \quad (1.82b)$$

Indicada para parafinas normais com as seguintes faixas de número de átomos de carbonos: para o soluto: $5 \leq C \leq 32$; para o solvente: $5 \leq C \leq 16$.

Siddiqi e Lucas (1986):

$$\frac{D_{\dot{A}B} \mu_B}{T} = 9,89 \times 10^{-8} \mu_B^{0,093} \left(\frac{V_{b_B}^{0,265}}{V_{b_A}^{0,45}} \right) \quad (1.83)$$

Indicada para solventes orgânicos.

Siddiqi e Lucas (1986):

$$\frac{D_{\dot{A}B} \mu_B}{T} = 2,98 \times 10^{-7} \frac{1}{V_{b_A}^{0,5473} \mu_B^{0,026}} \quad (1.84)$$

Indicada para soluções aquosas.

Correlação que utiliza o volume crítico

Sridhar e Potter (1977):

$$\frac{D_{\dot{A}B} \mu_B}{T} = \frac{3,31 \times 10^{-7}}{V_{c_A}^{1/3}} \left(\frac{V_{c_B}}{V_{c_A}} \right)^{1/3} \quad (1.85)$$

Indicada para gases dissolvidos em solventes orgânicos de alta viscosidade.

Correlações que utilizam o raio de giro

Uemesi e Danner (1981):

$$\frac{D_{AB}\mu_B}{T} = 2,75 \times 10^{-8} \frac{R_B}{R_A^{2/3}} \quad (1.86)$$

Indicada para o par soluto/solvente orgânico.

Hayduk e Minhas (1982):

$$\frac{D_{AB}\mu_B}{T} = 1,096 \times 10^{-9} T^{0,7} \mu_B^{0,2} \frac{R_B^{0,2}}{R_A^{0,4}} \quad (1.87)$$

Recomendada para solventes polares.

Hayduk e Minhas (1982):

$$\frac{D_{AB}\mu_B}{T} = 1,7 \times 10^{-9} T^{0,6} \mu_B^{0,22} \frac{R_B^{0,31}}{R_A^{0,4}} \quad (1.88)$$

Recomendada para solventes apolares.

Encontram-se outras correlações na literatura como as de Othmer e Thakar (1953), King, Hsueh e Mao (1965), Eyring e Jhon (1969), Akgerman e Gainer (1972), Hayduk e Laudie (1974), Tyn e Calus (1975), Nakanishi (1978) e Papes Filho e Cremasco (1996).

No trabalho de Siddiqi e Lucas (1986) existe uma análise estatística de diversas correlações e aquelas propostas por eles: a Equação (1.83) para solventes orgânicos e a Equação (1.84) para soluções aquosas. Essas duas últimas correlações foram as que melhor se aproximaram dos resultados experimentais, sendo, portanto, as recomendadas para esses casos. Nas situações em que o soluto e/ou solvente venham a ser parafinas normais, esses autores sugerem a utilização da Equação (1.82a).

Tendo como base um sistema soluto/solvente qualquer, podemos realizar uma análise sobre o comportamento da mobilidade do soluto. Para tanto, utilizaremos o par hexano (*A*) e CCl_4 (*B*), para o qual $\mu_A = 0,30 \text{ cP}$ e $\mu_B = 0,86 \text{ cP}$, respectivamente. Nota-se da Tabela (1.6) que $D_{AB} = 1,49 \times 10^{-5} \text{ cm}^2/\text{s}$ e $D_{BA} = 3,70 \times 10^{-5} \text{ cm}^2/\text{s}$.

Ora $D_{AB} \neq D_{BA}$? Por quê?

Por se tratar de solução diluída, podemos observar que:

para $D_{AB} \rightarrow$ uma molécula *A* difunde no meio *B*.

para $D_{BA} \rightarrow$ uma molécula *B* difunde no meio *A*.

Note que, em ambas as situações, a presença do soluto é insignificante se comparada à do solvente, caracterizando a sua diluição. A resistência ao transporte do soluto é governada basicamente pelas características do solvente. Observe que a relação entre as viscosidades das espécies químicas *A* e *B* é da forma $\mu_A \neq \mu_B$.

Baseando-se na diferença da viscosidade do solvente, suponha a seguinte ilustração: duas piscinas *C* e *D* de mesma dimensão. A piscina *C* está cheia de água, enquanto a *D*, preenchida com piche ($\mu_{\text{água}} \neq \mu_{\text{piche}}$). Tomaremos dois copos iguais, mas de volumes bem menores se comparados aos das piscinas. O copo *E* contém água, enquanto o *F*, piche. Admitindo os conteúdos dos copos como solutos e aqueles das piscinas como solventes, faremos os seguintes experimentos:

Experiência 1:

verte-se o copo *F* na piscina *C* (piche na água);

Experiência 2:

verte-se o copo *E* na piscina *D* (água no piche).

Pergunta-se:

Qual soluto difundirá com maior facilidade? *F* em *C* ou *E* em *D*?

Antes de responder, observe que os conteúdos dos copos, se comparados aos das piscinas, são desprezíveis, a ponto de estarem em diluição infinita.

Voltando à pergunta, a resposta é simples: *F* em *C*, pois a água contida na piscina oferece menor resistência à mobilidade do piche do que o inverso.

Exemplo 1.14

Estime o coeficiente de difusão do O_2 em água a $25^\circ C$. Utilize as correlações de:

- Scheibel;
- Wilke e Chang;
- Reddy e Doraiswamy;
- Lusis e Ratcliff;
- Hayduk e Minhas (volume molar a T_b);
- Siddiqi e Lucas;
- Sridhar e Potter;
- Uemesi e Danner;
- Hayduk e Minhas (raio de giro).

Compare os resultados obtidos com o valor experimental: $D_{AB} = 2,41 \times 10^{-5} \text{ cm}^2/\text{s}$.

Dados: ($A = O_2$; $B = \text{água}$); $\mu_B = 0,904 \text{ cP}$. Da Tabela (1.2a) temos:

Espécie i	M_i (g/mol)	V_{b_i} (cm ³ /mol)	V_{c_i} (cm ³ /mol)	R_i (Å)
$O_2 = A$	31,999	25,6	73,4	0,6037
água = B	18,015	18,7	56,0	0,6150

Solução:

Aplicação imediata das correlações para $T = 25 + 273,15 = 298,15 \text{ K}$.

a) Scheibel: $\frac{D_{AB}\mu_B}{T} = \frac{K}{V_{b_A}^{1/3}}$, como $V_{b_A} > V_{b_B}$, utilizaremos a Equação (1.77b):

$$K = 8,2 \times 10^{-8} \left[1 + \left(3 \frac{V_{b_B}}{V_{b_A}} \right)^{1/3} \right] = 8,2 \times 10^{-8} \left\{ 1 + \left[(3) \frac{(18,7)}{(25,6)} \right]^{1/3} \right\} = 1,89 \times 10^{-3}$$

$$\text{Assim: } \frac{D_{AB}(0,904)}{(298,15)} = \frac{1,89 \times 10^{-3}}{(25,6)^{1/3}} \rightarrow D_{AB} = 2,11 \times 10^{-5} \text{ cm}^2/\text{s}$$

$$\text{Desvio relativo: } \left(\frac{\text{cal} - \text{exp}}{\text{exp}} \right) \times 100\% = \left(\frac{2,11 \times 10^{-5} - 2,41 \times 10^{-5}}{2,41 \times 10^{-5}} \right) \times 100\% = -12,45\%$$

b) Wilke e Chang: $\frac{D_{AB} \cdot \mu_B}{T} = 7,4 \times 10^{-8} \frac{(\phi M_B)^{1/2}}{V_{b_A}^{0,6}}$

$$\frac{D_{AB}(0,904)}{(298,15)} = 7,4 \times 10^{-8} \frac{[(2,6)(18,015)]^{1/2}}{(25,6)^{0,6}} \rightarrow D_{AB} = 2,39 \times 10^{-5} \text{ cm}^2/\text{s}$$

$$\text{Desvio relativo: } \left(\frac{\text{cal} - \text{exp}}{\text{exp}} \right) \times 100\% = \left(\frac{2,39 \times 10^{-5} - 2,41 \times 10^{-5}}{2,41 \times 10^{-5}} \right) \times 100\% = -0,83\%$$

c) Reddy e Doraiswamy: $\frac{D_{AB}\mu_B}{T} = K \frac{M_B^{1/2}}{(V_{b_A} V_{b_B})^{1/3}}$; como $V_{b_B}/V_{b_A} = 0,73 \rightarrow K = 1,0 \times 10^{-7}$

Exemplo 1.14 (continuação)

$$\frac{D_{\dot{A}B}(0,904)}{(298,15)} = 1,0 \times 10^{-7} \frac{(18,015)^{1/2}}{[(25,6)(18,7)]^{1/3}} \rightarrow D_{\dot{A}B} = 1,79 \times 10^{-5} \text{ cm}^2/\text{s}$$

$$\text{Desvio relativo: } \left(\frac{\text{cal} - \text{exp}}{\text{exp}} \right) \times 100\% = \left(\frac{1,79 \times 10^{-5} - 2,41 \times 10^{-5}}{2,41 \times 10^{-5}} \right) \times 100\% = -25,73\%$$

d) Lulis e Ratcliff:

$$\frac{D_{\dot{A}B} \mu_B}{T} = \frac{8,52 \times 10^{-8}}{V_{b_B}^{1/3}} \left[1,40 \left(\frac{V_{b_B}}{V_{b_A}} \right)^{1/3} + \left(\frac{V_{b_B}}{V_{b_A}} \right) \right]$$

$$\frac{D_{\dot{A}B}(0,904)}{(298,15)} = \frac{8,52 \times 10^{-8}}{(18,7)^{1/3}} \left[1,40 \left(\frac{18,7}{25,6} \right)^{1/3} + \left(\frac{18,7}{25,6} \right) \right] \rightarrow D_{\dot{A}B} = 2,11 \times 10^{-5} \text{ cm}^2/\text{s}$$

$$\text{Desvio relativo: } \left(\frac{\text{cal} - \text{exp}}{\text{exp}} \right) \times 100\% = \left(\frac{2,11 \times 10^{-5} - 2,41 \times 10^{-5}}{2,41 \times 10^{-5}} \right) \times 100\% = -12,45\%$$

e) Hayduk e Minhas:

$$\frac{D_{\dot{A}B} \mu_B}{T} = 1,25 \times 10^{-8} T^{0,52} \mu_B^{1+\xi} \left(\frac{1}{V_{b_A}^{0,19}} - 0,292 \right)$$

$$\xi = \frac{9,58}{V_{b_A}} = 1,12 = \frac{9,58}{25,6} - 1,12 = -0,7458$$

$$\frac{D_{\dot{A}B}(0,904)}{(298,15)} = 1,25 \times 10^{-8} (298,15)^{0,52} (0,904)^{0,2542} \left[\frac{1}{(25,6)^{0,19}} - 0,292 \right] \rightarrow D_{\dot{A}B} = 1,93 \times 10^{-5} \text{ cm}^2/\text{s}$$

$$\text{Desvio relativo: } \left(\frac{\text{cal} - \text{exp}}{\text{exp}} \right) \times 100\% = \left(\frac{1,93 \times 10^{-5} - 2,41 \times 10^{-5}}{2,41 \times 10^{-5}} \right) \times 100\% = -19,92\%$$

f) Siddiqi e Lucas:

$$\frac{D_{\dot{A}B} \mu_B}{T} = 2,98 \times 10^{-7} \frac{1}{V_{b_A}^{0,5473} \mu_B^{0,026}}$$

$$\frac{D_{\dot{A}B}(0,904)}{(298,15)} = 2,98 \times 10^{-7} \frac{1}{(25,6)^{0,5473} (0,904)^{0,026}} \rightarrow D_{\dot{A}B} = 1,67 \times 10^{-5} \text{ cm}^2/\text{s}$$

$$\text{Desvio relativo: } \left(\frac{\text{cal} - \text{exp}}{\text{exp}} \right) \times 100\% = \left(\frac{1,67 \times 10^{-5} - 2,41 \times 10^{-5}}{2,41 \times 10^{-5}} \right) \times 100\% = -30,71\%$$

Exemplo 1.14 (continuação)

g) Sridhar e Potter:

$$\frac{D_{AB}\mu_B}{T} = \frac{3,31 \times 10^{-7}}{V_{c_A}^{1/3}} \left(\frac{V_{c_B}}{V_{c_A}} \right)^{1/3} \frac{D_{AB}(0,904)}{(298,15)} = \frac{3,31 \times 10^{-7}}{(73,4)^{1/3}} \left(\frac{56}{73,4} \right)^{1/3} \rightarrow D_{AB} = 2,38 \times 10^{-5} \text{ cm}^2/\text{s}$$

$$\text{Desvio relativo: } \left(\frac{\text{cal} - \text{exp}}{\text{exp}} \right) \times 100\% = \left(\frac{2,38 \times 10^{-5} - 2,41 \times 10^{-5}}{2,41 \times 10^{-5}} \right) \times 100\% = -1,24\%$$

h) Uemesi e Danner:

$$\frac{D_{AB}\mu_B}{T} = 2,75 \times 10^{-8} \frac{R_B}{R_A^{2/3}} \frac{D_{AB}(0,904)}{(298,15)} = 2,75 \times 10^{-8} \frac{(0,615)}{(0,6037)^{2/3}} \rightarrow D_{AB} = 0,78 \times 10^{-5} \text{ cm}^2/\text{s}$$

$$\text{Desvio relativo: } \left(\frac{\text{cal} - \text{exp}}{\text{exp}} \right) \times 100\% = \left(\frac{0,78 \times 10^{-5} - 2,41 \times 10^{-5}}{2,41 \times 10^{-5}} \right) \times 100\% = -67,63\%$$

i) Hayduk e Minhas:

$$\frac{D_{AB}\mu_B}{T} = 1,096 \times 10^{-9} T^{0,7} \mu_B^{0,2} \frac{R_B^{0,2}}{R_A^{0,4}}$$

$$\frac{D_{AB}(0,904)}{(298,15)} = 1,096 \times 10^{-9} (298,15)^{0,7} (0,904)^{0,2} \frac{(0,615)^{0,2}}{(0,6037)^{0,4}}$$

$$\rightarrow D_{AB} = 2,12 \times 10^{-5} \text{ cm}^2/\text{s}$$

$$\text{Desvio relativo: } \left(\frac{\text{cal} - \text{exp}}{\text{exp}} \right) \times 100\% = \left(\frac{2,12 \times 10^{-5} - 2,41 \times 10^{-5}}{2,41 \times 10^{-5}} \right) \times 100\% = -12,03\%$$

Exemplo 1.15

Estime o coeficiente de difusão do CCl_4 em hexano a 25°C utilizando-se as correlações de:

- Scheibel;
- Wilke e Chang;
- Reddy e Doraiswamy;
- Lusis e Ratcliff;
- Hayduk e Minhas (volume molar a T_b);
- Siddiqi e Lucas;
- Sridhar e Potter;
- Uemesi e Danner;
- Hayduk e Minhas (raio de giro).

Compare os resultados obtidos com o valor experimental: $D_{AB} = 2,41 \times 10^{-5} \text{ cm}^2/\text{s}$.

Dados: ($A = \text{CCl}_4$; $B = \text{hexano}$); $\mu_B = 0,30 \text{ cP}$. O restante das informações encontra-se na Tabela (1.2b), da qual extraímos:

Espécie i	M_i (g/mol)	V_{b_i} (cm ³ /mol)	V_{c_i} (cm ³ /mol)	R_i (Å)
$\text{CCl}_4 = A$	153,823	102	276	3,4581
hexano = B	86,178	140,062	370	3,8120

Exemplo 1.15 (continuação)**Solução:**

Aplicação imediata das correlações para $T = 25 + 273,15 = 298,15$ K.

a) Scheibel: $\frac{D_{AB} \mu_B}{T} = \frac{K}{V_{b_A}^{1/3}}$, como $V_{b_A}/V_{b_B} = 0,73 \rightarrow K = 1,75 \times 10^{-7}$

$$\frac{D_{AB}(0,30)}{(298,15)} = \frac{1,75 \times 10^{-7}}{(102)^{1/3}} \rightarrow D_{AB} = 3,72 \times 10^{-5} \text{ cm}^2/\text{s}$$

$$\text{Desvio relativo: } \left(\frac{\text{cal} - \text{exp}}{\text{exp}} \right) \times 100\% = \left(\frac{3,72 \times 10^{-5} - 3,7 \times 10^{-5}}{3,7 \times 10^{-5}} \right) \times 100\% = 0,54\%$$

b) Wilke e Chang: $\frac{D_{AB} \mu_B}{T} = 7,4 \times 10^{-8} \frac{(\phi M_B)^{1/2}}{V_{b_A}^{0,6}}$

$$\frac{D_{AB}(0,30)}{(298,15)} = 7,4 \times 10^{-8} \frac{[(1)(86,178)]^{1/2}}{(102)^{0,6}} \rightarrow D_{AB} = 4,26 \times 10^{-5} \text{ cm}^2/\text{s}$$

$$\text{Desvio relativo: } \left(\frac{\text{cal} - \text{exp}}{\text{exp}} \right) \times 100\% = \left(\frac{4,26 \times 10^{-5} - 3,7 \times 10^{-5}}{3,7 \times 10^{-5}} \right) \times 100\% = 15,4\%$$

c) Reddy e Doraiswamy: $\frac{D_{AB} \mu_B}{T} = K \frac{M_B^{1/2}}{(V_{b_A} V_{b_B})^{1/3}}; V_{b_B}/V_{b_A} = 1,37 \rightarrow K = 1,0 \times 10^{-7}$

$$\frac{D_{AB}(0,30)}{(298,15)} = 1,0 \times 10^{-7} \frac{(86,178)^{1/2}}{[(140,062)(102)]^{1/3}} \rightarrow D_{AB} = 3,8 \times 10^{-5} \text{ cm}^2/\text{s}$$

$$\text{Desvio relativo: } \left(\frac{\text{cal} - \text{exp}}{\text{exp}} \right) \times 100\% = \left(\frac{3,8 \times 10^{-5} - 3,7 \times 10^{-5}}{3,7 \times 10^{-5}} \right) \times 100\% = 2,7\%$$

d) Luisi e Ratcliff: $\frac{D_{AB} \mu_B}{T} = \frac{8,52 \times 10^{-7}}{V_{b_B}^{1/3}} \left[1,40 \left(\frac{V_{b_B}}{V_{b_A}} \right)^{1/3} + \left(\frac{V_{b_B}}{V_{b_A}} \right) \right]$

$$\frac{D_{AB}(0,30)}{(298,15)} = \frac{8,52 \times 10^{-8}}{(140,062)^{1/3}} \left[1,40 \left(\frac{140,062}{102} \right)^{1/3} + \left(\frac{140,062}{102} \right) \right] D_{AB} = 4,78 \times 10^{-5} \text{ cm}^2/\text{s}$$

$$\text{Desvio relativo: } \left(\frac{\text{cal} - \text{exp}}{\text{exp}} \right) \times 100\% = \left(\frac{4,78 \times 10^{-5} - 3,7 \times 10^{-5}}{3,7 \times 10^{-5}} \right) \times 100\% = 29,19\%$$

Exemplo 1.15 (continuação)

e) Hayduk e Minhas: $\frac{D_{AB}\mu_B}{T} = 1,25 \times 10^{-8} T^{0,52} \mu_B^{1+\xi} \left(\frac{1}{V_{b_A}^{0,19}} - 0,292 \right)$

$$\xi = \frac{9,58}{V_{b_A}} - 1,12 = \frac{9,58}{102} - 1,12 = -1,026$$

$$\frac{D_{AB}(0,30)}{(298,15)} = 1,25 \times 10^{-8} (298,15)^{0,52} (0,30)^{-0,0261} \left[\frac{1}{(102)^{0,19}} - 0,292 \right]$$

$$D_{AB} = 3,06 \times 10^{-5} \text{ cm}^2/\text{s}$$

$$\text{Desvio relativo: } \left(\frac{\text{cal} - \text{exp}}{\text{exp}} \right) \times 100\% = \left(\frac{3,06 \times 10^{-5} - 3,7 \times 10^{-5}}{3,7 \times 10^{-5}} \right) \times 100\% = -17,3\%$$

f) Siddiqi e Lucas: $\frac{D_{AB}\mu_B}{T} = 9,89 \times 10^{-8} \mu_B^{0,093} \frac{V_{b_B}^{0,265}}{V_{b_A}^{0,45}}$

$$\frac{D_{AB}(0,30)}{(298,15)} = 9,89 \times 10^{-8} (0,30)^{0,093} \frac{(140,062)^{0,265}}{(102)^{0,45}} \rightarrow D_{AB} = 4,06 \times 10^{-5} \text{ cm}^2/\text{s}$$

$$\text{Desvio relativo: } \left(\frac{\text{cal} - \text{exp}}{\text{exp}} \right) \times 100\% = \left(\frac{4,06 \times 10^{-5} - 3,7 \times 10^{-5}}{3,7 \times 10^{-5}} \right) \times 100\% = 9,73\%$$

g) Sridhar e Potter: $\frac{D_{AB}\mu_B}{T} = \frac{3,31 \times 10^{-7}}{V_{c_A}^{1/3}} \left(\frac{V_{c_B}}{V_{c_A}} \right)^{1/3}$

$$\frac{D_{AB}(0,30)}{(298,15)} = \frac{3,31 \times 10^{-7}}{(276)^{1/3}} \left(\frac{370}{276} \right)^{1/3} \rightarrow D_{AB} = 5,57 \times 10^{-5} \text{ cm}^2/\text{s}$$

$$\text{Desvio relativo: } \left(\frac{\text{cal} - \text{exp}}{\text{exp}} \right) \times 100\% = \left(\frac{5,57 \times 10^{-5} - 3,7 \times 10^{-5}}{3,7 \times 10^{-5}} \right) \times 100\% = 50,54\%$$

h) Uemesi e Danner: $\frac{D_{AB}\mu_B}{T} = 2,75 \times 10^{-8} \frac{R_B}{R_A^{2/3}}$

$$\frac{D_{AB}(0,30)}{(298,15)} = 2,75 \times 10^{-8} \frac{(3,812)}{(3,4581)^{2/3}} \rightarrow D_{AB} = 4,56 \times 10^{-5} \text{ cm}^2/\text{s}$$

$$\text{Desvio relativo: } \left(\frac{\text{cal} - \text{exp}}{\text{exp}} \right) \times 100\% = \left(\frac{4,56 \times 10^{-5} - 3,7 \times 10^{-5}}{3,7 \times 10^{-5}} \right) \times 100\% = 23,54\%$$

i) Hayduk e Minhas: $\frac{D_{AB}\mu_B}{T} = 1,7 \times 10^{-9} T^{0,6} \mu_B^{0,22} \frac{R_B^{0,31}}{R_A^{0,4}}$

$$\frac{D_{AB}(0,30)}{(298,15)} = 1,7 \times 10^{-9} (298,15)^{-9} (0,30)^{0,22} \frac{(3,8120)^{0,31}}{(3,4581)^{0,4}}$$

$$D_{AB} = 3,65 \times 10^{-5} \text{ cm}^2/\text{s}$$

$$\text{Desvio relativo: } \left(\frac{\text{cal} - \text{exp}}{\text{exp}} \right) \times 100\% = \left(\frac{3,65 \times 10^{-5} - 3,7 \times 10^{-5}}{3,7 \times 10^{-5}} \right) \times 100\% = -1,35\%$$

1.3.2 Difusão de não eletrólitos em soluções líquidas concentradas

Adicione um copo de 200 ml de vinho tinto a uma piscina contendo água. Verta essa mesma quantidade de vinho em uma jarra de 2 litros de água. Em qual situação você perceberá a coloração rosada da solução? Pois é. No caso da piscina, nem se notará a presença do vinho, que estará *diluído* na água, a qual atua como o solvente assim como o meio difusivo. No caso da jarra, cuja solução é de cor rosa, começarão os efeitos de mistura, que se pronunciará à medida que aumentamos a quantidade de vinho adicionado. O meio difusivo passa a ser a mistura de soluto e solvente e, admitindo-os *bem* diferentes, haveremos de ter uma solução não ideal $\gamma_A \neq 1$. E, por se tratar de solução binária líquida concentrada, temos $\gamma_A(x_A)$. O efeito de mistura do par soluto/meio, na qual as espécies químicas são distintas, é a característica básica da difusão em soluções líquidas concentradas.

O potencial químico para soluções líquidas é dado por:

$$\mu_A = \mu_A^* + kT \ln a_A$$

ou

$$\mu_A = \mu_A^* + kT \ln(\gamma_A x_A) \quad (1.89)$$

Diferenciando a Equação (1.89):

$$d\mu_A = kT \left[d \ln \gamma_A + d \ln x_A \right]$$

ou

$$d\mu_A = kT \left[1 + \frac{d \ln \gamma_A}{d \ln x_A} \right] d \ln x_A$$

Derivando $d[\ln(x_A)]$:

$$d\mu_A = \frac{kT}{x_A} \left[1 + \frac{d \ln \gamma_A}{d \ln x_A} \right] dx_A \quad (1.90)$$

Levando a Equação (1.90) para a (1.65), esta definida para a direção z :

$$F_z = - \left(\frac{kT}{x_A} \right) \left[1 + \frac{d \ln \gamma_A}{d \ln x_A} \right] \frac{dx_A}{dz} \quad (1.91)$$

Verificamos na Equação (1.91) que $(d \ln \gamma_A / d \ln x_A \neq 0)$ para uma solução líquida concentrada real.

Da Equação (1.66) para a direção z , e depois igualando-a com a Equação (1.91):

$$6\pi\mu_{AB}v_{A,z}r_A = - \left(\frac{kT}{x_A} \right) \left[1 + \frac{d \ln \gamma_A}{d \ln x_A} \right] \frac{dx_A}{dz} \quad \text{ou}$$

$$v_{A,z}x_A = - \left(\frac{kT}{6\pi\mu_{AB}r_A} \right) \left[1 + \frac{d \ln \gamma_A}{d \ln x_A} \right] \frac{dx_A}{dz} \quad (1.92)$$

Observe na Equação (1.92) que a viscosidade μ_{AB} é a do meio difusivo composto por uma solução binária A e B . Nesse caso, inclusive, não se define o soluto, pois há difusão mútua.

Multiplicando a Equação (1.92) pela concentração total da solução, $C = \rho_{AB}/M_{AB}$.

$$v_{A,z}C_A = -C \left(\frac{kT}{6\pi\mu_{AB}r_A} \right) \left[1 + \frac{d \ln \gamma_A}{d \ln x_A} \right] \frac{dx_A}{dz} \quad (1.93)$$

Visto $v_{A,z}C_A = J_{A,z}$ e conhecendo a igualdade (1.93), escreve-se:

$$J_{A,z} = -C D_{AB}^* \left[1 + \frac{d \ln \gamma_A}{d \ln x_A} \right] \frac{dx_A}{dz} \quad (1.94)$$

Há de se observar na Equação (1.94) que não se indicou o índice “o” no D_{AB} . Isso se deve ao fato de a força F_z ser fruto da ação do arraste da solução.

O termo entre colchetes na Equação (1.94) indica a influência da concentração da solução líquida assim como da correção da não idealidade da solução no fluxo de matéria. Essa correção é retomada como:

$$\alpha = 1 + \frac{d \ln \gamma_A}{d \ln x_A} \quad (1.95)$$

do que resulta:

$$D_{AB} = \alpha D_{AB}^* \quad (1.96)$$

A determinação do D_{AB}^* é feita a partir das difusividades em diluição infinita, tanto para espécie A quanto para B , nas formas $D_{\dot{A}B}$ e $D_{\dot{B}A}$, respectivamente.

O coeficiente de difusão pode vir a ser calculado como uma média ponderada entre os termos em diluição infinita.

$$D_{AB}^* = x_A D_{\dot{B}A} + x_B D_{\dot{A}B} \quad (1.97)$$

A média ponderada (1.97) é uma forma modificada da proposta de Darken (1948). Ela foi utilizada por diversos pesquisadores como Hartley e Crank (1949), Caldwell e Babb (1956). Esta equação foi modificada, considerando-se os efeitos das viscosidades da solução e das espécies A e B , segundo (WILKE, 1949):

$$\mu_{AB} D_{AB}^* = x_A \mu_A D_{BA}^\circ + x_B \mu_B D_{AB}^\circ \quad (1.98)$$

em que μ_{AB} é a viscosidade da solução; μ_A é a viscosidade da espécie A ; e μ_B , da espécie B .

Vignes (1966) propôs para a estimativa do D_{AB}^* a média geométrica:

$$D_{AB}^* = (D_{BA}^\circ)^{x_A} (D_{AB}^\circ)^{x_B} \quad (1.99)$$

Posteriormente, Leffler e Cullinan (1970) consideraram a influência das viscosidades da solução e das espécies nela presentes a partir de:

$$\mu_{AB} D_{AB}^* = (\mu_A D_{BA}^\circ)^{x_A} (\mu_B D_{AB}^\circ)^{x_B} \quad (1.100)$$

Exemplo 1.16

Utilizando-se os valores dos coeficientes de difusão em diluição infinita presentes na Tabela (1.6), estime o D_{AB} para o sistema $\text{CCl}_4/\text{hexano}$ a 25°C , no qual a fração molar do hexano é 0,43. A essa temperatura as viscosidades da solução, do tetracloreto de carbono e do hexano são, respectivamente, 0,515 cP, 0,86 cP e 0,30 cP. O gradiente de atividade para esse sistema, em que A é o hexano e o CCl_4 é a espécie B , é (BIDLACK; ANDERSON, 1964):

$$1 + \frac{d \ln \gamma_A}{d \ln x_A} = 1 - 0,354 x_A x_B$$

Compare o resultado obtido com o valor experimental $2,36 \times 10^{-5} \text{ cm}^2/\text{s}$ e utilize as correlações de Wilke, Equação (1.98), e de Leffler e Cullinan, Equação (1.100), para estimar o D_{AB}^* .

Solução:

Podemos escrever o coeficiente de difusão para as duas correlações como:

$$D_{AB} = \alpha D_{AB}^* \quad (1)$$

em que

$$\alpha = 1 + \frac{d \ln \gamma_A}{d \ln x_A} = 1 - 0,354 x_A x_B \quad (2)$$

$$\text{Visto } x_A = 0,43 \text{ e } x_B = 1 - x_A = 0,57 \quad (3)$$

podemos substituir (3) em (2):

$$\alpha = 1 - 0,354(0,43)(1 - 0,43) = 0,9132 \quad (4)$$

Levando (4) em (1):

$$D_{AB} = 0,9132 D_{AB}^* \quad (5)$$

a) Correlação de Wilke, Equação (1.98):

$$\mu_{AB} D_{AB}^* = x_A \mu_A D_{BA}^\circ + x_B \mu_B D_{AB}^\circ \quad (6)$$

Exemplo 1.16 (continuação)

Da Tabela (1.6): $D_{\hat{A}B} = 1,49 \times 10^{-5} \text{ cm}^2/\text{s}$ e $D_{\hat{B}A} = 3,7 \times 10^{-5} \text{ cm}^2/\text{s}$ (7)

Do enunciado problema:

$$\mu_{AB} = 0,515 \text{ cP}; \mu_A = 0,30 \text{ cP} \text{ e } \mu_B = 0,86 \text{ cP}. \quad (8)$$

Substituindo (7) e (8) em (6):

$$D_{AB}^* (0,515) = (0,30) (0,43) (3,7 \times 10^{-5}) + (0,86) (0,57) (1,49 \times 10^{-5}) = 2,345 \times 10^{-5} \text{ cm}^2/\text{s} \quad (9)$$

Substituindo (9) em (5):

$$D_{AB} = (0,9132)(2,345 \times 10^{-5}) = 2,14 \times 10^{-5} \text{ cm}^2/\text{s}$$

$$\text{Desvio relativo: } \left(\frac{\text{cal} - \text{exp}}{\text{exp}} \right) \times 100\% = \left(\frac{2,14 \times 10^{-5} - 2,36 \times 10^{-5}}{2,36 \times 10^{-5}} \right) \times 100\% = -9,32\%$$

b) Correlação de Leffler e Cullinan, Equação (1.100):

$$\mu_{AB} D_{AB}^* = (\mu_A D_{\hat{B}A})^{x_A} (\mu_B D_{\hat{A}B})^{x_B} \quad (10)$$

Trazendo (7) e (8) em (10):

$$D_{AB}^* (0,515) = \left[(0,30) (3,7 \times 10^{-5}) \right]^{0,43} + \left[(0,86) (1,49 \times 10^{-5}) \right]^{0,57}$$

$$D_{AB}^* = 2,731 \times 10^{-5} \text{ cm}^2/\text{s} \quad (11)$$

Substituindo (10) em (5):

$$D_{AB} = (0,9132)(2,731 \times 10^{-5}) = 2,49 \times 10^{-5} \text{ cm}^2/\text{s}$$

$$\text{Desvio relativo: } \left(\frac{\text{cal} - \text{exp}}{\text{exp}} \right) \times 100\% = \left(\frac{2,49 \times 10^{-5} - 2,36 \times 10^{-5}}{2,36 \times 10^{-5}} \right) \times 100\% = 5,51\%$$

Efeito da polaridade das espécies presentes na solução líquida

Siddiqi e Lucas (1986), utilizando o D_{AB}^* calculado por (1.97) e considerando o efeito da polaridade dos constituintes da solução, propuseram a seguinte correção para o gradiente de atividade:

$$D_{AB} = D_{AB}^* \left[1 + \frac{d \ln \gamma_A}{d \ln x_A} \right]^p \quad (1.101)$$

do que resulta:

$$D_{AB} = \alpha^p D_{AB}^* \quad (1.102)$$

em que:

- I. para sistemas com componentes polares $\rightarrow p = 1,0$;
- II. para sistemas com um componente polar e outro apolar $\rightarrow p = 0,6$;
- III. para sistemas com ambos os componentes apolares $\rightarrow p = 0,4$.

Exemplo 1.17

Refaça o exemplo anterior, considerando a proposta de Siddiqi e Lucas para as seguintes situações:

- Utilize os valores dos $D_{\dot{A}B}$ e $D_{\dot{B}A}$ encontrados na Tabela (1.6).
- Estime os valores dos $D_{\dot{A}B}$ e $D_{\dot{B}A}$ por intermédio da correlação de Siddiqi e Lucas.

Solução: A proposta de Siddiqi e Lucas é:

$$D_{AB} = \alpha^p D_{AB}^* \quad (1)$$

em que, para o par apolar/apolar, $p = 0,4$.

Do exemplo anterior calculamos $\alpha = 0,9132$, que resulta em:

$$\alpha^p = (0,9132)^{0,4} = 0,9643 \quad (2)$$

Para utilizarmos a proposta de Siddiqi e Lucas temos de considerar:

$$D_{\dot{A}B}^* = x_A D_{\dot{B}A} + x_B D_{\dot{A}B} \quad (3)$$

a) Utilizando os valores dos $D_{\dot{A}B}$ e $D_{\dot{B}A}$ encontrados na Tabela (1.6):

$$D_{\dot{A}B} = 1,49 \times 10^{-5} \text{ cm}^2/\text{s} \text{ e } D_{\dot{B}A} = 3,7 \times 10^{-5} \text{ cm}^2/\text{s} \quad (4)$$

$$\text{e os valores do exemplo anterior: } x_A = 0,43 \text{ e } x_B = 0,57 \quad (5)$$

Substituindo (4) e (5) em (3):

$$D_{\dot{A}B}^* = (0,43)(3,7 \times 10^{-5}) + (0,57)(1,49 \times 10^{-5}) = 2,44 \times 10^{-5} \text{ cm}^2/\text{s} \quad (6)$$

Levando (2) e (6) em (1):

$$D_{AB} = (0,9643)(2,44 \times 10^{-5}) = 2,353 \times 10^{-5} \text{ cm}^2/\text{s}$$

$$\text{Desvio relativo: } \left(\frac{\text{cal} - \text{exp}}{\text{exp}} \right) \times 100\% = \left(\frac{2,353 \times 10^{-5} - 2,36 \times 10^{-5}}{2,36 \times 10^{-5}} \right) \times 100\% = -0,30\%$$

b) Utilizando a correlação de Siddiqi e Lucas:

No exemplo (1.15) calculamos pela correlação de Siddiqi e Lucas:

$$D_{\dot{B}A} = 4,06 \times 10^{-5} \text{ cm}^2/\text{s} \quad (7)$$

(lembre-se de que no exemplo (1.15) $A = \text{CCL}_4$);

Resta-nos, portanto, estimar $D_{\dot{A}B}$ que, para solução não aquosa, é dado por:

$$\frac{D_{\dot{A}B} \mu_B}{T} = 9,89 \times 10^{-8} \mu_B^{0,093} \frac{V_{b_B}^{0,265}}{V_{b_A}^{0,45}} \quad (8)$$

em que $\mu_B = 0,86 \text{ cP}$; e na Tabela (1.2b) verificamos: $V_{b_A} = 140,062 \text{ cm}^3/\text{mol}$ e $V_{b_B} = 102 \text{ cm}^3/\text{mol}$. Substituindo-os em (8):

$$\frac{D_{\dot{A}B}(0,86)}{(298,15)} = 9,89 \times 10^{-8} (0,86)^{0,093} \frac{(102)^{0,265}}{(140,062)^{0,45}} \rightarrow D_{\dot{A}B} = 1,25 \times 10^{-5} \text{ cm}^2/\text{s} \quad (9)$$

Exemplo 1.17 (continuação)

Levando (5), (7) e (9) para (3):

$$D_{AB}^* = (0,43)(4,06 \times 10^{-5}) + (0,57)(1,25 \times 10^{-5}) = 2,46 \times 10^{-5} \text{ cm}^2/\text{s} \quad (10)$$

Substituindo (2) e (10) em (1):

$$D_{AB} = (0,9643)(2,46 \times 10^{-5}) = 2,372 \times 10^{-5} \text{ cm}^2/\text{s}$$

$$\text{Desvio relativo: } \left(\frac{\text{cal} - \text{exp}}{\text{exp}} \right) \times 100\% = \left(\frac{2,372 \times 10^{-5} - 2,36 \times 10^{-5}}{2,36 \times 10^{-5}} \right) \times 100\% = 0,51\%$$

Escreve-se, finalmente, o fluxo difusivo para a difusão em líquidos, depois de considerar a Equação (1.102) como:

$$J_{A,z} = -C D_{AB}^* \left[1 + \frac{d \ln \gamma_A}{d \ln x_A} \right]^p \frac{dx_A}{dz} \quad (1.103)$$

A Tabela (1.7) mostra alguns valores experimentais para o D_{AB} . Observe as concentrações do soluto.

Tabela 1.7 – Coeficiente de difusão binária em líquidos			
Sistema soluto/solvente	T (K)	Concentração do soluto (mol/l)	D_{AB} (cm ² /s × 10 ⁵)
amônia/água	278	3,5	1,24
amônia/água	288	1,0	1,77
etanol/água	283	3,75	0,50
etanol/água	283	0,05	0,83
etanol/água	289	2,0	0,90
clorofórmio/etanol	293	2,0	1,25

^aFonte: Treybal, 1955.

1.3.3 Difusão de eletrólitos em soluções líquidas diluídas

Os eletrólitos constituem-se de solução composta por solvente, normalmente água, na qual uma determinada substância decompõe-se em íons, como, por exemplo, a dissolução de sais. Quando se dissolve o sal de cozinha (NaCl) em água, não ocorre a difusão da “molécula” de sal; há a sua dissolução nos íons Na⁺(cátion) e Cl⁻(ânion), os quais difundirão como se fossem “moléculas” independentes, mas fluindo na mesma direção. Em razão do tamanho dos íons, é de se esperar que as velocidades de cada um venham a ser maiores do que as de uma “molécula” do sal. Tais velocidades

são descritas analogamente à teoria de Stokes-Einstein. Todavia, em se tratando de eletrólitos, a velocidade do íon está associada tanto com o potencial químico quanto com o eletrostático segundo:

$$\begin{aligned} (\text{velocidade}) &= (\text{mobilidade}) \\ &[(\text{diferença de potencial químico}) + \\ &(\text{diferença de potencial eletrostático})] \text{ ou} \end{aligned}$$

$$\vec{v}_i = \vec{u}_i \left(-\vec{\nabla} \mu_i + z_i \vec{\nabla} E \right) \quad (1.104)$$

na qual z_i é a valência do íon i .

Identificando o gradiente $\vec{\nabla} \mu_i$ presente na Equação (1.104) à força motriz expressa \vec{F}^i pela Equação (1.65), multiplicaremos essa última equação pela concentração total da solução, supondo-a diluída, e de posse do resultado obtido o levaremos na Equação (1.104), fornecendo-nos:

$$\vec{v}_i = \vec{u}_i \frac{kT}{C_i} \left(-\vec{\nabla} C_i + \frac{C_i z_i}{kT} \vec{\nabla} E \right)$$

Rearranjando essa equação:

$$\vec{v}_i C_i = (\vec{u}_i kT) \left(-\vec{\nabla} C_i + \frac{C_i z_i}{kT} \vec{\nabla} E \right) \quad (1.105)$$

Identificando o fluxo iônico $\vec{J}_i = \vec{v}_i C_i$ na Equação (1.105) e denominando:

$$D_i = \vec{u}_i kT \quad (1.106)$$

de coeficiente de difusão iônica, a Equação (1.105) é retomada na forma:

$$\vec{J}_i = D_i \left(-\vec{\nabla} C_i + \frac{C_i z_i}{kT} \vec{\nabla} E \right) \quad (1.107)$$

O fluxo presente na Equação (1.107) é fruto do movimento browniano do íon i [expresso por kT na Equação (1.106)], influenciado tanto pela diferença de concentração iônica quanto pela diferença de potencial eletrostático. Esse movimento, por sua vez, é decorrente das colisões das moléculas do solvente (água) com os íons.

A Tabela (1.8) apresenta valores para o coeficiente de difusão iônica, D_i , em diluição infinita em solução aquosa a 25 °C para diversos íons.

Tabela 1.8 – Coeficiente de difusão iônica em diluição infinita em água a 25 °C

Cátions	D_i (cm ² /s × 10 ⁵)	Ânions	D_i (cm ² /s × 10 ⁵)
H ⁺	9,31	OH ⁻	5,28
Li ⁺	1,03	F ⁻	1,47
Na ⁺	1,33	Cl ⁻	2,03
K ⁺	1,96	Br ⁻	2,08
Rb ⁺	2,07	I ⁻	2,05
Cs ⁺	2,06	NO ₃ ⁻	1,90
Ag ⁺	1,65	CH ₃ COO ⁻	1,09
NH ₄ ⁺	1,96	CH ₃ CH ₂ COO ⁻	0,95
Ca ²⁺	0,79	SO ₄ ²⁻	1,06
Mg ²⁺	0,71	CO ₃ ²⁻	0,92
La ³⁺	0,62	Fe(CN) ₆ ³⁻	0,98

^aFonte: Cussler, 1984.

Obtenção do coeficiente de difusão de eletrólitos em soluções líquidas diluídas

Uma quantidade de sal, ao dissociar-se totalmente, irá gerar quantidades de íons proporcionais ao módulo da sua valência: *princípio da eletro-neutralidade*. A relação entre as concentrações do sal e dos íons advém de:

$$C_A = \frac{C_1}{|z_2|} = \frac{C_2}{|z_1|} \quad (1.108)$$

do que decorre:

$$\vec{\nabla}C_A = \frac{\vec{\nabla}C_1}{|z_2|} = \frac{\vec{\nabla}C_2}{|z_1|} \quad (1.109)$$

nas quais z_1 e z_2 são as valências do cátions e do ânion, respectivamente, e o subscrito A refere-se ao sal.

Em se tratando de solução diluída e de posse da Equação (109), é possível escrever:

$$\vec{J}_A = \frac{\vec{J}_1}{|z_2|} = \frac{\vec{J}_2}{|z_1|} \quad (1.110)$$

A relação (1.110) indica que o movimento relativo entre os íons e a solução são iguais. No caso de eletrólitos (1-1) (valências iguais a 1 tanto para o cátion quanto para o ânion; por exemplo: NaCl, KCl, KI), nota-se que as concentrações dos íons são iguais. Isso é de fácil verificação, pois certa quantidade do sal (1-1) apresenta o mesmo número de cátions e ânions.

Além disso, admite-se que as velocidades dos íons são iguais, independentemente da diferença de tamanho entre eles. Supondo um deles maior, ele se moverá mais lentamente do que o outro. Todavia, em virtude da carga iônica, o íon mais rápido será desacelerado até a velocidade do companheiro.

Retomando a Equação (1.107) para o cátion (1) e o ânion (2), respectivamente:

$$\vec{J}_1 = D_1 \left(-\vec{\nabla}C_1 + |z_1| \frac{C_1}{kT} \vec{\nabla}E \right) \quad (1.111)$$

$$\vec{J}_2 = D_2 \left(-\vec{\nabla}C_2 + |z_2| \frac{C_2}{kT} \vec{\nabla}E \right) \quad (1.112)$$

Multiplicando a Equação (1.111) por $|z_1|$ e a Equação (1.112) por $|z_2|$ e arrumando os resultados obtidos:

$$\frac{|z_1| \vec{J}_1}{D_1} = \left(-|z_1| \vec{\nabla}C_1 + |z_1| \frac{|z_1| C_1}{kT} \vec{\nabla}E \right) \quad (1.113)$$

$$\frac{|z_2| \vec{J}_2}{D_2} = \left(-|z_2| \vec{\nabla}C_2 + |z_2| \frac{|z_2| C_2}{kT} \vec{\nabla}E \right) \quad (1.114)$$

Substituindo as relações (1.108) a (1.110) em (1.114), bem como isolando o termo relacionado ao potencial eletrostático:

$$\frac{|z_1| C_1}{kT} \vec{\nabla}E = -\frac{1}{|z_2|} \left(|z_1| \vec{\nabla}C_1 + \frac{|z_1| \vec{J}_1}{D_2} \right) \quad (1.115)$$

Levando a Equação (1.115) à Equação (1.113) e rearranjando o resultado obtido:

$$\frac{\vec{J}_1}{|z_2|} = -\left[\frac{(|z_1| + |z_2|) D_1 D_2}{(|z_1| D_1 + |z_2| D_2)} \right] \frac{\vec{\nabla}C_1}{|z_2|} \quad (1.116)$$

Identificando as relações (1.109) e (1.110) na Equação (1.116), temos como resultado:

$$\vec{J}_A = -\left[\frac{(|z_1| + |z_2|) D_1 D_2}{(|z_1| D_1 + |z_2| D_2)} \right] \vec{\nabla}C_A \quad (1.117)$$

O termo entre colchetes na Equação (1.117) é definido como o coeficiente de difusão, em solução diluída, do eletrólito $A_{|z_2|} B_{|z_1|}$ em um determinado solvente:

$$D_{\dot{A}} \equiv \left[\frac{(|z_1| + |z_2|) D_1 D_2}{(|z_1| D_1 + |z_2| D_2)} \right] \quad (1.118)$$

A Tabela (1.9) apresenta diversos valores experimentais para este coeficiente em água a 25 °C.

^aTabela 1.9 – Coeficiente de difusão a diluição infinita em água a 25 °C

Compostos	D_A ($\text{cm}^2/\text{s} \times 10^5$)	Compostos	D_A ($\text{cm}^2/\text{s} \times 10^5$)
HCl	3,339	NH_4NO_3	1,928
HBr	3,403	NH_4Cl	1,996
LiCl	1,368	MgCl_2	1,251
LiBr	1,379	CaCl_2	1,336
NaCl	1,612	SrCl_2	1,336
NaI	1,616	BaCl_2	1,387
NaBr	1,627	Li_2SO_4	1,041
KCl	1,996	Na_2SO_4	1,230
KBr	2,018	Cs_2SO_4	1,569
KI	2,001	$(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$	1,527
RbCl	2,057	MgSO_4	0,849
LiNO_3	1,337	ZnSO_4	0,849
AgNO_3	1,768	LaCl_3	1,294
KNO_3	1,931	$\text{K}_4\text{Fe}(\text{CN})_6$	1,473

^aFonte: Robinson e Stokes, 1955.

Exemplo 1.18

Estime o valor do coeficiente de difusão em diluição infinita a 25 °C dos seguintes sais em água. Compare os resultados obtidos com os valores experimentais contidos na Tabela (1.9).

a) NaCl; b) MgSO_4 ; c) Na_2SO_4 ; d) MgCl_2 .

Solução:

Admitindo dissolução total, verifica-se:

a) $\text{NaCl} \rightarrow \text{Na}^{+1} + \text{Cl}^{-1} \therefore z_1 = +1$ e $z_2 = -1$

Da Tabela (1.8): $D_1 = D_{\text{Na}^{+1}} = 1,33 \times 10^{-5} \text{ cm}^2/\text{s}$ e $D_2 = D_{\text{Cl}^{-1}} = 2,03 \times 10^{-5} \text{ cm}^2/\text{s}$

Substituindo esses dados na Equação (1.118):

$$D_{\dot{A}} = \left[\frac{(|+1| + |-1|)(1,33)(2,03)}{(|+1|(1,33) + |-1|(2,03))} \right] \times 10^{-5} = 1,607 \times 10^{-5} \text{ cm}^2/\text{s}$$

$$\text{Desvio relativo: } \left(\frac{\text{cal} - \text{exp}}{\text{exp}} \right) \times 100\% = \left(\frac{1,607 \times 10^{-5} - 1,612 \times 10^{-5}}{1,612 \times 10^{-5}} \right) \times 100\% = -0,31\%$$

b) $\text{MgSO}_4 \rightarrow \text{Mg}^{+2} + \text{SO}_4^{-2} \therefore z_1 = +2$ e $z_2 = -2$

Da Tabela (1.8): $D_1 = D_{\text{Mg}^{+2}} = 0,71 \times 10^{-5} \text{ cm}^2/\text{s}$ e $D_2 = D_{\text{SO}_4^{-2}} = 1,06 \times 10^{-5} \text{ cm}^2/\text{s}$. Assim:

$$D_{\dot{A}} = \left[\frac{(|+2| + |-2|)(0,71)(1,06)}{(|+2|(0,71) + |-2|(1,06))} \right] \times 10^{-5} = 0,85 \times 10^{-5} \text{ cm}^2/\text{s}$$

$$\text{Desvio relativo: } \left(\frac{\text{cal} - \text{exp}}{\text{exp}} \right) \times 100\% = \left(\frac{0,85 \times 10^{-5} - 0,849 \times 10^{-5}}{0,849 \times 10^{-5}} \right) \times 100\% = 0,12\%$$

Exemplo 1.18 (continuação)

Da Tabela (1.8): $D_1 = D_{\text{Na}^{+}} = 1,33 \times 10^{-5} \text{ cm}^2/\text{s}$ e $D_2 = D_{\text{SO}_4^{-2}} = 1,06 \times 10^{-5} \text{ cm}^2/\text{s}$. Assim:

$$D_{\dot{A}} = \left[\frac{(|+1|+|-2|)(1,33)(1,06)}{(|+1|(1,33)+|-2|(1,06))} \right] \times 10^{-5} = 1,226 \times 10^{-5} \text{ cm}^2/\text{s}$$

$$\text{Desvio relativo: } \left(\frac{\text{cal} - \text{exp}}{\text{exp}} \right) \times 100\% = \left(\frac{1,266 \times 10^{-5} - 1,23 \times 10^{-5}}{1,23 \times 10^{-5}} \right) \times 100\% = 2,93\%$$



Da Tabela (1.8): $D_1 = D_{\text{Mg}^{+2}} = 0,71 \times 10^{-5} \text{ cm}^2/\text{s}$ e $D_2 = D_{\text{Cl}^{-1}} = 2,03 \times 10^{-5} \text{ cm}^2/\text{s}$. Assim:

$$D_{\dot{A}} = \left[\frac{(|+2|+|-1|)(0,71)(2,03)}{(|+2|(0,71)+|-1|(2,03))} \right] \times 10^{-5} = 1,253 \times 10^{-5} \text{ cm}^2/\text{s}$$

$$\text{Desvio relativo: } \left(\frac{\text{cal} - \text{exp}}{\text{exp}} \right) \times 100\% = \left(\frac{1,253 \times 10^{-5} - 1,251 \times 10^{-5}}{1,251 \times 10^{-5}} \right) \times 100\% = 0,16\%$$

Uma expressão para o cálculo do coeficiente de difusão de eletrólitos em diluição infinita

A mobilidade de um íon, u_i , associa-se à condutividade equivalente iônica limite λ_i , segundo Robinson e Stokes (1955):

$$u_i = \frac{N_0}{10^7 \mathfrak{F}^2} \frac{\lambda_i}{|z_i|} \quad (1.119)$$

N_0 é o número de Avogadro e \mathfrak{F} é a constante de Faraday.

Substituindo a definição (1.106) na (1.119), chega-se a:

$$D_i = \frac{N_0}{10^7 \mathfrak{F}^2} \frac{\lambda_i}{|z_i|} kT \quad (1.120)$$

Visto $k N_0 = R$, constante universal dos gases, a definição (1.120) é expressa por:

$$D_i = \frac{R}{10^7 \mathfrak{F}^2} \frac{\lambda_i}{|z_i|} T \quad (1.121)$$

A relação (1.121) é reconhecida como equação de Nerst. Ela relaciona a mobilidade iônica com o movimento browniano (RT). O termo $R/10^7 \mathfrak{F}^2$ é um fator de conversão de unidades. Esta constante é igual

a $8,931 \times 10^{-10} \text{ (cm}^2/\text{s)(equivalente/ohm)(1/K)}$, que, substituída na definição (1.121), resulta:

$$D_i = 8,931 \times 10^{-10} \frac{\lambda_i}{|z_i|} T \quad (1.122)$$

Levando a expressão (1.122) à Equação (1.118), obtém-se o coeficiente de difusão do eletrólito $A_{|z_2|} B_{|z_1|}$, em diluição infinita, de acordo com:

$$D_{\dot{A}} = 8,931 \times 10^{-10} T \left(\frac{\lambda_1 \lambda_2}{\lambda_1 + \lambda_2} \right) \left(\frac{|z_1| + |z_2|}{|z_1| |z_2|} \right) \quad (1.123)$$

sendo a unidade do $D_{\dot{A}}$ em cm^2/s e a da temperatura T em Kelvin.

A Tabela (1.10) apresenta a condutividade equivalente iônica limite, em diluição infinita em água, a 25°C . Para temperaturas diferentes desta, esse parâmetro pode ser estimado por intermédio da seguinte correlação (PERRY; CHILTON, 1973):

$$\lambda_{iT(^{\circ}\text{C})} = \lambda_{i25^{\circ}\text{C}} + a(T - 25) + b(T - 25)^2 + c(T - 25)^3 \quad (1.124)$$

na qual a temperatura T está em $^{\circ}\text{C}$. As constantes presentes na Equação (1.124), relacionadas para diversos íons, estão contidas na Tabela (1.11).

Tabela 1.10 – Condutividade equivalente iônica limite em diluição infinita em água a 25 °C

Cátions	λ_i (ohm/eq.)	Ânions	λ_i (ohm/eq.)
H ⁺	349,80	OH ⁻	198,60
Li ⁺	38,60	F ⁻	55,40
Na ⁺	50,10	Cl ⁻	76,35
K ⁺	73,50	Br ⁻	78,15
Rb ⁺	77,80	I ⁻	76,80
Cs ⁺	77,20	NO ₃ ⁻	71,46
Ag ⁺	61,90	CH ₃ COO ⁻	40,90
NH ₄ ⁺	73,50	CH ₃ CH ₂ COO ⁻	35,80
Ca ²⁺	59,50	SO ₄ ²⁻	80,00
Mg ²⁺	53,00	CO ₃ ²⁻	69,30
La ³⁺	69,70	Fe(CN) ₆ ³⁻	100,90

^aFonte: Robinson e Stokes, 1955.

Tabela 1.11 – Efeito da temperatura na condutividade equivalente iônica limite

Íons	a	b × 10 ²	c × 10 ⁴
H ⁺	4,816	-1,031	-0,767
Li ⁺	0,890	0,441	-0,204
Na ⁺	1,092	0,472	-0,115
K ⁺	1,433	0,406	-0,318
Cl ⁻	1,540	0,465	-0,128
Br ⁻	1,544	0,447	-0,230
I ⁻	1,509	0,438	-0,217

^aFonte: Perry e Chilton, 1973.

Exemplo 1.19

Estime o valor do coeficiente de difusão em solução aquosa diluída de cloreto de potássio a 30 °C utilizando as expressões (1.123) e (1.124). Compare o resultado obtido com o valor experimental $2,233 \times 10^{-5} \text{ cm}^2/\text{s}$.

Solução:

Temos, por intermédio das Tabelas (1.8) e (1.9), as seguintes informações:

Íons	λ_i (ohm/eq.)	a	b × 10 ²	c × 10 ⁴
K ⁺	73,50	1,433	0,406	-0,318
Cl ⁻	76,35	1,540	0,465	-0,128

a) Cálculo das condutividades equivalentes iônicas limite:

Para K⁺:

$$\lambda_{K^+}(30^\circ\text{C}) = 73,50 + 1,433(30 - 25) + 0,406 \times 10^{-2} (30 - 25)^2 - 0,318 \times 10^{-4} (30 - 25)^3 = 80,76 \text{ ohm/eq}$$

Para Cl⁻:

$$\lambda_{Cl^-}(30^\circ\text{C}) = 76,35 + 1,540(30 - 25) + 0,465 \times 10^{-2} (30 - 25)^2 - 0,128 \times 10^{-4} (30 - 25)^3 = 84,16 \text{ ohm/eq}$$

b) Cálculo do valor do coeficiente de difusão: das valências dos íons $\rightarrow |z_1| = |z_2| = 1$.

Substituindo (a) e (b) na Equação (1.102) e lembrando: $T = 30^\circ\text{C} = 303,15 \text{ K}$

$$D_A = 8,931 \times 10^{-10} (303,15) \left[\frac{(80,76)(84,16)}{80,76 + 84,16} \right] \left[\frac{1+1}{(1)(1)} \right] = 2,231 \times 10^{-5} \text{ cm}^2/\text{s} \text{ Desvio relativo igual a } -0,09\%!!$$

1.3.4 Difusão de eletrólitos em soluções líquidas concentradas

A difusão de eletrólitos em soluções líquidas concentradas apresenta o mesmo problema da difusão de não eletrólitos em líquidos concentrados: não há, no momento, teoria capaz de descrever o fenômeno na sua totalidade. O que se tem são informações experimentais que mostram o aumento

do valor do coeficiente de difusão para altos valores de normalidade (uma espécie de medida para a concentração de eletrólito) (veja, por exemplo: REID; PRAUSNITZ; POLING, 1988, p. 621).

É razoável considerar que o eletrólito contido na solução líquida apresente características bem distintas das do solvente a ponto de considerarmos a solução como sendo real, de modo que $\gamma_{\pm} \neq 1$.

Além disso, na medida em que começa a haver a presença significativa da concentração iônica, temos que $\gamma_{\pm} = \gamma_{\pm}(x_{\pm})$. De posse de tais considerações, escrevemos:

$$D_A \propto D_A \left(1 + c \frac{\partial \ln \gamma_{\pm}}{\partial c} \right) \quad (1.125)$$

em que $\left(1 + c \frac{\partial \ln \gamma_{\pm}}{\partial c} \right) \neq 1$ é o gradiente de atividade.

Apesar de o estudo da difusão de eletrólitos existir desde a década de 1930, são poucas as correlações encontradas na literatura. Um aspecto interessante é que os autores preferem utilizar a grandeza *molalidade*, m , em vez da concentração do soluto no gradiente de atividade. Entre eles está Gordon (1937), que propôs a seguinte correlação:

$$D_A = D_A \left(1 + m \frac{\partial \ln \gamma_{\pm}}{\partial c} \right) \left(\frac{1}{\bar{c}_w \bar{V}_w} \right) \left(\frac{\mu_w}{\mu_{AB}} \right) \quad (1.126)$$

sendo:

m molalidade, (mol de soluto)/(kg de solvente),
 $m = 1.000 w_A / [M_A(1 - w_A)]$ (SKELLAND, 1974); em que w_A é a fração mássica do soluto (kg de soluto/kg da solução), e M_A , a massa molar do soluto (do *sal*);

\bar{c}_w (mol de água)/(cm³ de solução);

\bar{V}_w volume parcial molar da água na solução, (cm³/mol);

μ_w viscosidade da água, cP ;

μ_{AB} viscosidade da solução eletrolítica, cP .

Para os eletrólitos (1-1) mais comuns: NaCl, KCl, NaOH, que apresentam concentração na solução menor do que 3 N, o produto $\bar{c}_w \bar{V}_w$ é aproximadamente igual a 1 (REID; PRAUSNITZ;

SHERWOOD, 1977; REID; PRAUSNITZ; POLING, 1988; SKELLAND, 1974).

Os efeitos da hidratação iônica foram examinados por J. N. Agar como uma extensão do trabalho de Hartley e Crank (1949) (SKELLAND, 1974). Os resultados obtidos, que se refletem na estimativa do coeficiente de difusão, puderam ser sintetizados na seguinte expressão (SKELLAND, 1974):

$$D_A = D_A \left(1 + m \frac{\partial \ln \gamma_{\pm}}{\partial m} \right) (1 - 0,018 n' m) \times \left[1 + 0,018 m \left(n_{\text{ions}} \frac{D_{\text{H}_2\text{O}, \text{H}_2\text{O}}}{D_o} - n' \right) \right] \frac{\mu_w}{\mu_{AB}} \quad (1.127)$$

n' – número de hidratação. Veja alguns valores na tabela a seguir (ROBINSON; STOKES, 1955):

Eletrólito	NaCl	KCl	NH ₄ Cl
n'	1,1	0,8	0,5

n_{ions} número de íons formados a partir de uma molécula de soluto. Por exemplo: para o NaCl, $n_{\text{ions}} = 2$; para o sulfato de amônia, (NH₄)₂SO₄, $n_{\text{ions}} = 3$;

$D_{\text{H}_2\text{O}, \text{H}_2\text{O}}$ = coeficiente de autodifusão da água; a 25 °C o seu valor é $2,43 \times 10^{-5}$ cm²/s.

O termo $[1 + m (\partial \ln \gamma_{\pm} / \partial m)]$ normalmente é estimado por método gráfico a partir de tabelas de m vs. γ_{\pm} (REID; PRAUSNITZ; SHERWOOD, 1977; REID; PRAUSNITZ; POLING, 1988; SKELLAND, 1974). No entanto, conhecendo-se essas tabelas, como aquelas apresentadas na obra de Robinson e

Tabela 1.12 – Constantes do somatório proposto na Equação (1.128)

Eletrólitos	A ₁	A ₂	A ₃	A ₄	A ₅	A ₆	A ₇	A ₈	A ₉ × 10 ³	A ₁₀ × 10 ⁴
NaOH	-0,8968	3,7902	-7,0085	7,1982	-4,4143	1,6811	-0,4006	0,0581	-4,682	1,610
NaCl	-0,9759	3,7828	-6,8350	7,0234	-4,3650	1,6969	-0,4154	0,0617	-5,115	1,806
KOH	-0,9465	4,3448	-8,0801	8,5962	-5,5595	2,2502	-0,5709	0,0880	-7,511	2,722
KCl	-1,0721	3,6216	-5,8292	5,1002	-2,5319	0,7105	-0,1047	0,0063	0,000	0,000
NH ₄ Cl	-1,0335	3,3045	-5,0441	4,2596	-2,1118	0,6208	-0,1099	0,0104	-4,124	0,000
NH ₄ NO ₃	-1,3570	4,6305	-7,5998	7,5560	-4,5703	1,7395	-0,4174	0,0612	-5,000	1,748
MgCl ₂	-1,5686	7,6767	-13,496	13,653	-8,2091	2,9796	-0,6390	0,0744	-3,612	0,000
Mg(NO ₃) ₂	-2,1324	12,811	-30,544	41,186	-33,445	16,869	-5,3202	1,0145	-106,940	47,74
CaCl ₂	-1,7010	7,6594	-13,226	13,259	-8,1607	3,1849	-0,7896	0,1203	-10,236	3,722
Ca(NO ₃) ₂	-2,2346	8,8924	-16,242	16,803	-10,523	4,1208	-1,0130	0,1516	-12,618	4,471
Na ₂ SO ₄	-2,3439	5,0669	-5,1111	2,5434	-0,5998	0,0535	0,000	0,0000	0,000	0,000
(NH ₄) ₂ SO ₄	-2,5149	5,6704	-5,7900	2,8829	-0,6795	0,0606	0,000	0,0000	0,000	0,000

Stokes (1955), podemos propor a seguinte expressão para a correção da idealidade:

$$1 + m \frac{\partial \ln \gamma_{\pm}}{\partial m} = 1 + \sum_{i=1}^{10} A_i m^i \quad (1.128)$$

Aconselha-se a utilização do polinômio (1.128) para $m < 4,0$. As constantes A_i para alguns eletrólitos avaliados a 25 °C estão presentes na Tabela (1.12).

Para aquelas soluções concentradas que estão em temperatura distinta de 25 °C, Prausnitz e Poling (1988) sugerem o seguinte cálculo:

$$D_A|_T = D_A|_{T=298} \frac{\mu_{AB}|_{T=298}}{\mu_{AB}|_T} \left(\frac{T}{298} \right) \quad (1.129)$$

Exemplo 1.20

Estime o valor do coeficiente de difusão do sal de cozinha a 25 °C em água. A fração mássica do sal é igual a 0,15. Utilize as correlações (1.126) e (1.127) e compare os resultados obtidos com o valor experimental $1,538 \times 10^{-5} \text{ cm}^2/\text{s}$.

Dados:

$$\mu_w = 0,894 \text{ cP}; \mu_{AB} = 1,20 \text{ cP (ROBINSON; STOKES, 1955)}; M_{\text{NaCl}} = 58,442 \text{ g/mol}$$

Solução:

Tanto na correlação de Gordon quanto na de Agar/Hartley e Crank, está presente o gradiente de atividade. Este parâmetro é determinado pela Equação (1.128).

$$1 + m \frac{\partial \ln \gamma_{\pm}}{\partial m} = 1 + \sum_{i=1}^{10} A_i m^i \quad (1)$$

em que os coeficientes A_i estão presentes na Tabela (1.12). Para o sal de cozinha, NaCl, esses valores são:

A_1	A_2	A_3	A_4	A_5	A_6	A_7	A_8	$A_9 \times 10^3$	$A_{10} \times 10^4$
-0,9795	3,7828	-6,8350	7,0234	-4,3650	1,6969	-0,4145	0,0617	-5,115	1,806

Note que a Equação (1) depende da molalidade e esta se relaciona com a fração mássica por intermédio de:

$$m = \frac{1.000 w_A}{M_A (1 - w_A)} \quad (2)$$

em que

$$w_A = 0,15 \text{ e } M_A = M_{\text{NaCl}} = 58,442 \text{ g/mol} \quad (3)$$

Substituindo (3) em (2):

$$m = \frac{(1.000)(0,15)}{(58,442)(1 - 0,15)} = 3,02$$

levando esse resultado para (1):

$$\begin{aligned} 1 + m \frac{\partial \ln \gamma_{\pm}}{\partial m} &= 1 + \sum_{i=1}^{10} A_i m^i = 1 + [(-0,9759)(3,02) + (3,7828)(3,02)^2 + (-6,8350)(3,02)^3 + \\ &+ (7,0234)(3,02)^4 + (-4,3650)(3,02)^5 + (1,6969)(3,02)^6 + (-0,4145)(3,02)^7 + (0,0617)(3,02)^8 + \\ &+ (-5,115 \times 10^{-3})(3,02)^9 + (1,806 \times 10^{-4})(3,02)^{10}] = 1 + 0,0963 = 1,0963 \end{aligned} \quad (4)$$

Exemplo 1.20 (continuação)

Em ambas as correlações existe o termo μ_w/μ_{AB} . Das informações fornecidas:

$$\frac{\mu_w}{\mu_{AB}} = \frac{0,894}{1,20} = 0,745 \quad (5)$$

a) Correlação de Gordon:

$$D_A = D_{\hat{A}} \left(1 + m \frac{\partial \ln \gamma_{\pm}}{\partial m} \right) \left(\frac{1}{\bar{c}_w \bar{V}_w} \right) \left(\frac{\mu_w}{\mu_{AB}} \right) \quad (6)$$

Visto $m < 4$, podemos supor $\bar{c}_w \bar{V}_w = 1$ e, como $D_{\hat{A}} = 1,612 \times 10^{-5} \text{ cm}^2/\text{s}$ [veja a Tabela (1.9)], levaremos (4), (5) e (7) a (6):

$$D_A = (1,612 \times 10^{-5})(1,0963)(1)(0,745) = 1,318 \times 10^{-5} \text{ cm}^2/\text{s} \quad (8)$$

Desvio relativo:

$$\left(\frac{\text{cal} - \text{exp}}{\text{exp}} \right) \times 100\% = \left(\frac{1,318 \times 10^{-5} - 1,538 \times 10^{-5}}{1,538 \times 10^{-5}} \right) \times 100\% = -14,30\%$$

b) Correlação de Agar/Hartley e Crank:

$$D_A = D_{\hat{A}} \left(1 + m \frac{\partial \ln \gamma_{\pm}}{\partial m} \right) (1 - 0,018n'm) \left[1 + 0,018 m \left(n_{\text{ions}} \frac{D_{\text{H}_2\text{O,H}_2\text{O}}}{D_{\hat{A}}} n' \right) \right] \frac{\mu_w}{\mu_{AB}} \quad (9)$$

$$\text{na qual: } n' = 1,1; n_{\text{ions}} = 2; D_{\text{H}_2\text{O,H}_2\text{O}} = 2,43 \times 10^{-5} \text{ cm}^2/\text{s} \quad (10)$$

$$D_A = (1,612 \times 10^{-5})(1,0963) [1 - (0,018)(1,1)(3)] \left[1 + (0,018)(3) \left(\frac{2 \times 2,43 \times 10^{-5}}{1,612 \times 10^{-5}} - 1,1 \right) \right] (0,745)$$

$$D_A = 1,367 \times 10^{-5} \text{ cm}^2/\text{s}$$

$$\text{Desvio relativo: } \left(\frac{\text{cal} - \text{exp}}{\text{exp}} \right) \times 100\% = \left(\frac{1,367 \times 10^{-5} - 1,538 \times 10^{-5}}{1,538 \times 10^{-5}} \right) \times 100\% = -11,11\%$$

1.4 DIFUSÃO EM SÓLIDOS CRISTALINOS

Vimos que o valor do coeficiente de difusão diminui consideravelmente quando passamos do meio difusivo gasoso para o líquido. Neste, há maior agrupamento molecular do que naquele, dificultando a mobilidade do soluto. No caso de sólido cristalino não poroso¹², os átomos que o compõem

estão ainda mais próximos do que nas estruturas de outros estados da matéria. Tais átomos estão arranjados em redes cristalinas como aquelas ilustradas nas Figuras (1.14). A penetração de outro átomo (que é distinto do meio, e denominaremos de soluto, difundente ou penetrante) por essas estruturas é mais lenta e difícil, se comparada aos meios difusivos gasosos e líquidos.

Neste item trataremos da difusão de um átomo por meio de estruturas como aquelas representadas nas Figuras (1.14). O movimento do átomo do soluto consiste, basicamente, em ocupar vazios,

¹² As zeólitas podem ser consideradas como sólidos cristalinos microporosos.

seja em razão das falhas na estrutura cristalina do sólido, seja em virtude dos interstícios entre os átomos da matriz cristalina. No primeiro caso, Figura (1.15a), dá-se a ocupação de vazios propriamente ditos. No mecanismo intersticial, o átomo move-se entre os átomos vizinhos [Figura (1.15b)]; nesse caso, o átomo do soluto é necessariamente menor do que o da matriz cristalina. Há situações nas quais os átomos do soluto e da matriz são aproximadamente do mesmo tamanho, em que o primeiro empurra o segundo, ocupando-lhe o espaço. Esse mecanismo é denominado difusão interfacial, Figura (1.15c).

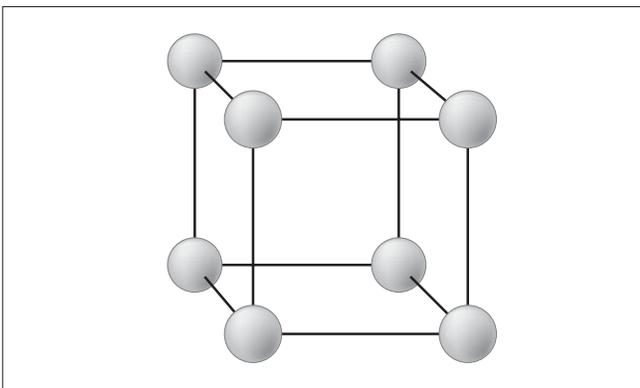


Figura 1.14a – Estrutura cúbica.

*Baseado em: Van Vlack, 1970.

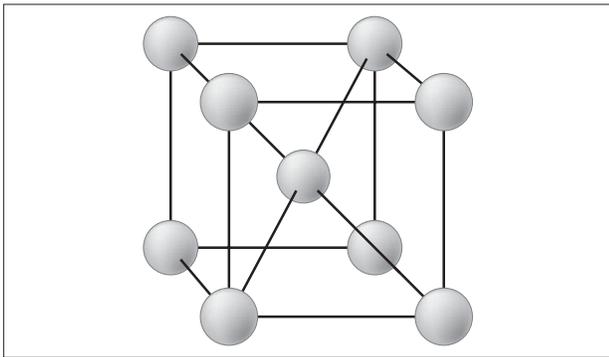


Figura 1.14b – Cúbica de corpo centrado (bcc).

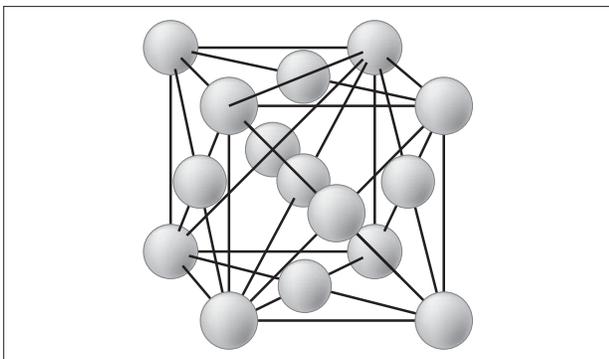


Figura 1.14c – Cúbica de face centrada (fcc).

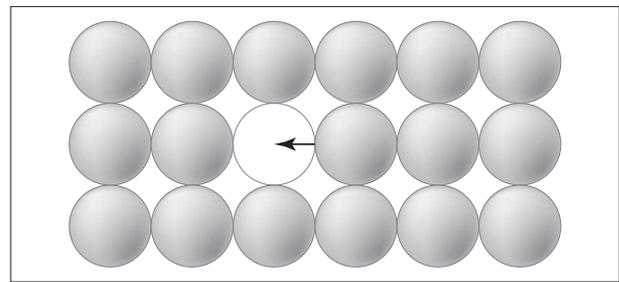


Figura 1.15a – Ocupação de vazios.

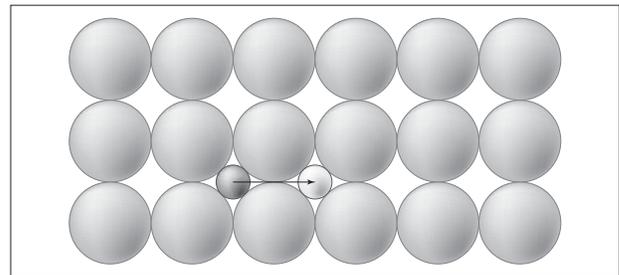


Figura 1.15b – Mecanismo intersticial.

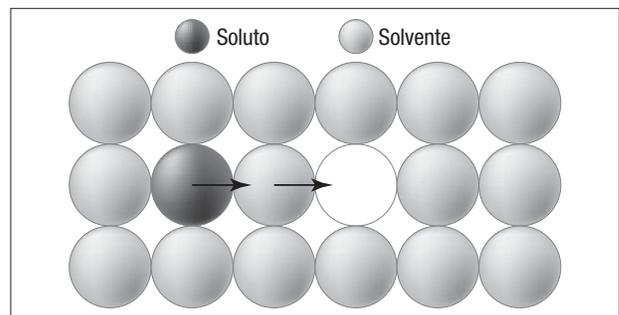


Figura 1.15c – Difusão interfacial.

Falamos um pouco sobre mecanismos da difusão do átomo penetrante na rede cristalina do sólido. Não houve a preocupação, ainda, de vasculhar a origem do movimento atômico.

O movimento intrínseco de uma molécula gasosa de baixa densidade ocorre quase exclusivamente em virtude de seu movimento de translação por um eixo fictício. Para a difusão em sólidos cristalinos, o movimento atômico ocorre graças à energia vibracional dos átomos, a qual é a base da teoria do *salto energético* ou *teoria de Eyring*. Um átomo, ao difundir, mantém-se vibrando na sua posição inicial de equilíbrio, em razão da energia cinética a ele associada. Quando essa vibração, dependendo da temperatura, for suficientemente elevada, o soluto salta para uma nova posição de equilíbrio, Figura (1.16).

Como indicado na Figura (1.16), a energia de vibração do átomo deve ser alta o suficiente para vencer a “barreira energética” Q , que é denomina-

da energia de ativação. Esta varia com diversos fatores, tais como (VAN VLACK, 1970):

- tamanho do átomo – quanto maior, maior a energia de ativação necessária ao salto do penetrante;
- ligação entre os materiais – quanto mais forte, maior a barreira energética a ser vencida;
- movimentos intersticiais requerem mais energia do que movimentos de vazios.

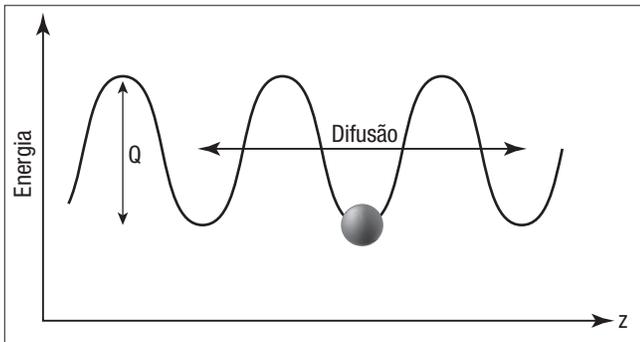


Figura 1.16 – Difusão em sólidos segundo a teoria do salto energético. Qualquer átomo pode saltar para qualquer direção possível, a difusão acontece, simplesmente, porque há mais átomos saltando onde sua concentração é maior (BENNETT; MYERS, 1978).

Nota-se, além da interação soluto–sólido cristalino, o aspecto molecular do salto energético, e tanto a interação quanto o salto estão relacionados com a resistência molecular a difusão do penetrante.

O coeficiente de difusão, portanto, é apresentado como:

$$D_{AB} = D_0 e^{-\frac{Q}{RT}} \quad (1.130)$$

em que: Q – energia de ativação difusional (cal/mol); R – constante dos gases (1,987 cal/mol · K); T – temperatura absoluta (K); D_0 – coeficiente pré-exponencial (cm²/s). A Tabela (1.13) apresenta valores para D_0 e Q para diversos pares soluto–sólido cristalino.

Tabela 1.13 - Parâmetros relacionados com a determinação da difusividade de átomos em sólidos

Difundente	Sólido cristalino	D_0 (cm ² /s)	Q (cal/mol)
carbono	ferro cfc	0,21	33.800
carbono	ferro ccc	0,0079	18.100
ferro	ferro cfc	0,58	67.900
ferro	ferro ccc	5,8	59.700
níquel	ferro cfc	0,5	66.000
manganês	ferro cfc	0,35	67.500
zinco	cobre	0,033	38.000
cobre	alumínio	2,0	33.900
cobre	cobre	11,0	57.200
prata	prata (cristal)	0,72	45.000
prata	prata (contorno de grão)	0,14	21.500

^aFonte: Van Vlack, 1970.

Exemplo 1.21

Estime o valor da difusividade do carbono em Fe(ccc) e em Fe(cfc) a 1.000 °C. Analise os resultados obtidos.

Solução:

Da Equação (1.130):

$$D_{AB} = D_0 e^{-\frac{Q}{RT}} \quad (1)$$

Da Tabela (1.13):

Difundente	Sólido cristalino	D_0 (cm ² /s)	Q (cal/mol)
carbono = A	Fe _{ccc} = B	0,0079	18.100
carbono	Fe _{cfc} = C	0,21	33.800

Exemplo 1.21 (continuação)

Substituindo D_0 e Q presentes nessa tabela na Equação (1), ficamos com:

$$D_{AB} = 0,0079 \exp\left(-\frac{18.100}{1,987(1.273,15)}\right) = 6,170 \times 10^{-6} \text{ cm}^2/\text{s}$$

$$D_{AC} = 0,21 \exp\left(-\frac{33.800}{1,987(1.273,15)}\right) = 0,331 \times 10^{-6} \text{ cm}^2/\text{s}$$

Como era de se esperar, a mobilidade do soluto é dificultada pelo arranjo atômico. Os átomos de face centrada, na configuração cfc, sem dúvida, oferecem resistência extra à difusão de átomos de carbono.

1.5 Difusão em sólidos porosos

Existem diversos processos industriais que envolvem reações catalíticas, cujas cinéticas globais são controladas pela difusão intraparticular¹³. Outros processos exigem a purificação de gases utilizando-se sólidos que apresentam poros seletivos a um determinado gás, atuando como peneiras moleculares. Seja qual for a operação, percebe-se que o soluto, gasoso ou líquido, difunde por uma matriz cuja configuração geométrica é determinante para o fenômeno difusivo.

Suponha um gás difundindo em outro estagnado em uma sala ampla. A difusão será devida somente à interação soluto-meio, sujeita às condições de temperatura e de pressão do ambiente. Reduza essa sala ao tamanho da ponta de um palito de fósforo. A dimensão da “sala”, agora, poderá influenciar naquela interação. Admita, ainda, que a estrutura de nossa microssala venha a ser semelhante à de uma esponja. Ela apresentará caminhos tortuosos de diversas larguras; obstáculos internos que o difundente terá de enfrentar para mover-se, Figura (1.17). Não é difícil notar que, quanto mais longo for esse caminho e/ou menor “largura” dos poros da microssala, maior será a dificuldade do soluto em movimentar-se.¹⁴

Um *sólido poroso* apresenta distribuição (ou não) de poros e geometrias interna e externa peculiares que determinam a mobilidade do difundente. Em face disso, tem-se basicamente a seguinte classificação¹⁵:

- difusão de Fick ou difusão ordinária ou comum;
- difusão de Knudsen;
- difusão configuracional.

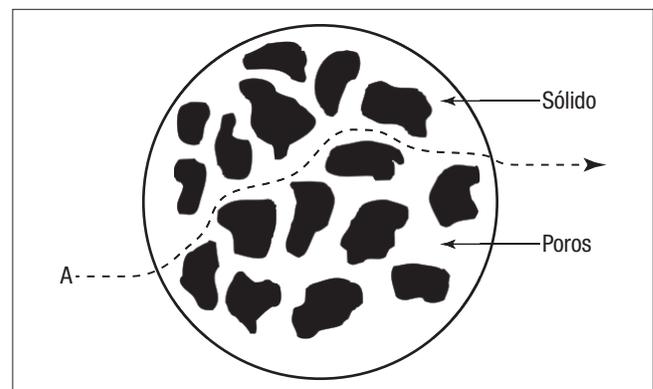


Figura 1.17 – Difusão em sólidos porosos.

A Figura (1.18), proposta por Weisz em 1973 para gases, ilustra esses regimes de difusão em relação à dimensão da abertura média dos poros. Ela é extremamente útil na definição do tipo do mecanismo difusivo quando da escolha de um sólido poroso que atuará, por exemplo, como catalisador em um determinado processo.

o escoamento de Poiseuille. Ambos admitem o efeito da parede do poro na mobilidade do soluto. A primeira supõe o efeito da adsorção do soluto pela parede, de modo que as moléculas do difundente migram ao longo da superfície dos poros em direção da diminuição da concentração do difundente por intermédio de saltos energéticos. O escoamento de Poiseuille deve-se à ação viscosa, como consequência do efeito de uma pressão exercida no soluto, provocando o seu fluxo no interior do sólido. Mais detalhes podem ser encontrados na obra de Ruthven (1984).

¹³ Campos, Knoechelmann e Abreu, 1995, p. 568.

¹⁴ Imagine a sua dificuldade em passar por um corredor estreito. Qual é o limite da largura desse corredor que lhe possibilita um deslocamento confortável?

¹⁵ Existem outros mecanismos, como a difusão superficial e

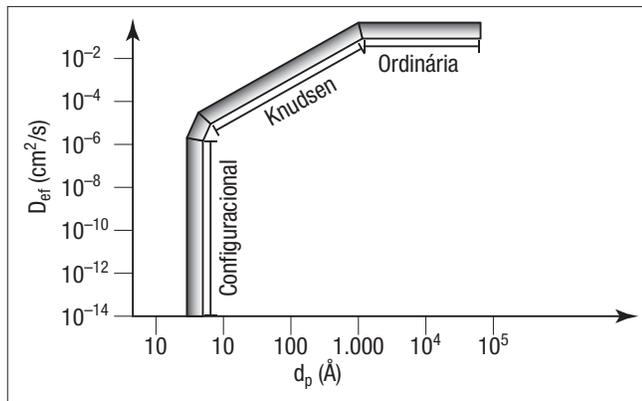


Figura 1.18 – O coeficiente e os regimes de difusão em função do tamanho dos poros de acordo com Weisz.

Fonte: Weisz, 1973, p. 498.

1.5.1 Difusão de Fick ou difusão ordinária ou comum

Quando um gás denso escoar através de um sólido poroso, que apresenta poros relativamente grandes, maiores do que o caminho livre médio das moléculas difundentes, a difusão é descrita de acordo com a primeira lei de Fick¹⁶ em termos de um coeficiente efetivo de difusão:

$$J_{A,z} = -D_{ef} \frac{dC_A}{dz} \quad (1.131)$$

O coeficiente efetivo, D_{ef} , aparece em razão das características do sólido poroso. Esse coeficiente depende das variáveis que influenciam a difusão, como temperatura e pressão, e das propriedades da matriz porosa – porosidade ε_p , esfericidade φ e tortuosidade τ . O coeficiente efetivo de difusão é dado, nesse caso, por:

$$D_{ef} = D_{AB} \frac{\varepsilon_p}{\tau} \quad (1.132)$$

Na Tabela (1.14) encontram-se alguns valores de τ e ε_p para diversos sólidos porosos e com vários gases difundentes. Na falta de informações, Satterfield (1980) sugere os valores para τ e ε_p iguais a 4,0 e 0,5, respectivamente.

Tabela 1.14 - Dados necessários ao cálculo do coeficiente de difusão em sólidos porosos

Sólidos	Gases	T (K)	$r_p \times 10^{10}$ (m)	ε_p	τ
pellets de alumina	N ₂ , He, CO ₂	303	96	0,812	0,85
sílica gel	C ₂ H ₆	323-473	11	0,486	3,35
sílica-alumina	He, Ne, Ar, N ₂	273-323	16	0,40	0,725
vidro vycor ^f	He, Ne, Ar, N ₂	298	30,6	0,31	5,9

^aFonte: Satterfield e Sherwood, 1963.

1.5.2 Difusão de Knudsen

Em se tratando de gases leves, se a pressão for suficientemente baixa ou se os poros forem estreitos, da ordem do caminho livre médio do difundente, o soluto colidirá preferencialmente com as paredes dos poros, em vez de fazê-lo com outras moléculas, de modo a ser desprezível o efeito decorrente das colisões entre as moléculas no fenômeno difusivo. Nesse caso, cada espécie presente em uma mistura gasosa difunde sem depender das demais. Esse tipo de mecanismo denomina-se *difusão de Knudsen* e o seu coeficiente é análogo àquele obtido da teoria cinética dos gases¹⁷, ou seja:

$$D_k = \frac{1}{3} \Omega d_p \quad (1.133)$$

na qual d_p é o diâmetro médio dos poros (em cm) e Ω (em cm/s), a velocidade média molecular dada pela Equação (1.16), que, substituída na Equação (1.133), fornece:

$$D_k = 9,7 \times 10^3 r_p \left(\frac{T}{M_A} \right)^{1/2} \quad (1.134)$$

em que T está em Kelvin; r_p , em cm; D_k , em cm²/s.

O raio médio dos poros, r_p , está associado às outras características do sólido por:

$$r_p = \frac{2\varepsilon_p}{S\rho_B} = \frac{2V_p}{S} \quad (1.135)$$

sendo ε_p porosidade do sólido; S , área superficial da matriz porosa; ρ_B , massa específica aparente do sólido; V_p , volume específico do poro da partícula sólida.

Quando a tortuosidade é considerada na difu-

¹⁶ Os poros podem conter líquidos no seu interior (Satterfield, 1980).

¹⁷ A difusão de Knudsen, segundo Satterfield (1980), só é observada em gases.

são de Knudsen, o coeficiente fenomenológico é corrigido para:

$$D_{kef} = D_k \frac{\varepsilon_p}{\tau} \quad (1.136)$$

sendo que alguns valores de r_p podem ser encontrados na Tabela (1.14).

Em razão da estrutura do sólido poroso, um soluto gasoso, ao difundir, pode deparar com vários tamanhos de poros, caracterizando tanto a difusão ordinária quanto a de Knudsen. Nesse caso, o coeficiente efetivo de difusão é estimado segundo:

$$\frac{1}{D_{Aef}} = \frac{1}{D_{ef}} + \frac{1}{D_{kef}} \quad (1.137)$$

Exemplo 1.22

Determine o valor do coeficiente efetivo de difusão do CO_2 em uma partícula catalítica esférica de alumina a 30°C . Utilize os dados apresentados na Tabela (1.14).

a) Cálculo do valor do coeficiente de difusão de Knudsen. Da Tabela (1.14) e da Equação (1.134), sabendo que a massa molar do soluto é $44,01 \text{ g/mol}$, temos:

$$D_k = (9,7 \times 10^3) (96 \times 10^{-8}) \left(\frac{303,15}{44,01} \right)^{1/2} = 2,44 \times 10^{-2} \text{ cm}^2/\text{s}$$

Cálculo do valor do coeficiente de Knudsen corrigido, Equação (1.136):

$$D_{kef} = (2,44 \times 10^{-2}) \frac{(0,812)}{(0,85)} = 2,33 \times 10^{-2} \text{ cm}^2/\text{s}$$

1.5.3 Difusão configuracional

Foi visto na descrição do mecanismo da difusão comum de gases em sólidos porosos que o diâmetro dos poros é muito maior se comparado ao caminho livre médio das moléculas difundentes, enquanto na difusão de Knudsen essas distâncias se equivalem. Há sólido natural ou artificialmente poroso, por sua vez, que apresenta diâmetro de poro da mesma ordem de grandeza daquele associado ao difundente, caracterizando a difusão configuracional. Espera-se, portanto, que o valor do coeficiente efetivo de difusão venha a ser menor do que aqueles advindos dos outros mecanismos difusivos, como nos mostrou a Figura (1.18).

A difusão configuracional, proposta por Weisz em 1973, ocorre em matrizes porosas conhecidas como zeólitas. Esses materiais apresentam macro e microporos. Os primeiros são decorrentes de processos de fabricação, e o mecanismo difusivo dá-se por um daqueles descritos anteriormente. Já os segundos são inerentes à configuração cristalina da matriz, que é constituída por tetraedros de sílica $(\text{SiO}_4)^{4-}$ e alumina $(\text{AlO}_4)^{5-}$ dispostos em

arranjos tridimensionais regulares por intermédio dos átomos de oxigênio compartilhados em seus vértices (RUTHVEN, 1984). Dessa estrutura, que lembra uma *colmeia* [veja as Figuras (1.19)], resulta o aparecimento de cavidades de dimensões moleculares, cujas dimensões estão apresentadas na Tabela (1.15).

^aTabela 1.15 – Classificação de zeólitas segundo o diâmetro dos poros

Tipos de poros	d_p (Å)	Zeólitas
extragrandes	> 9	MCM 9; VP5-5
grandes	$6 < d_p < 9$	X; Y; mordenita
medianos	$5 < d_p < 6$	ZSM-5; ferrierita, silicalita
pequenos	$3 < d_p < 5$	A; erionita

^aFontes: Ruthven, 1984, Giannetto, 1990.

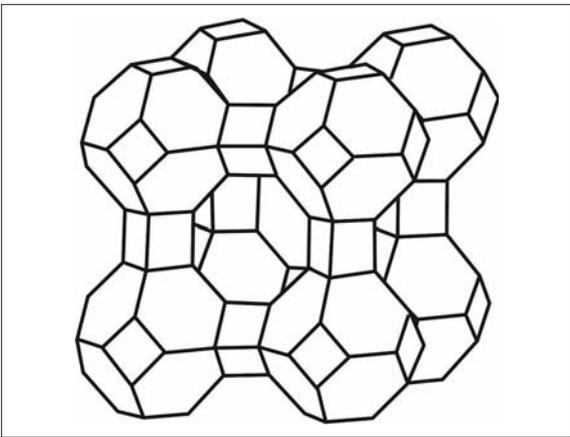


Figura 1.19a – Zeólita tipo A.

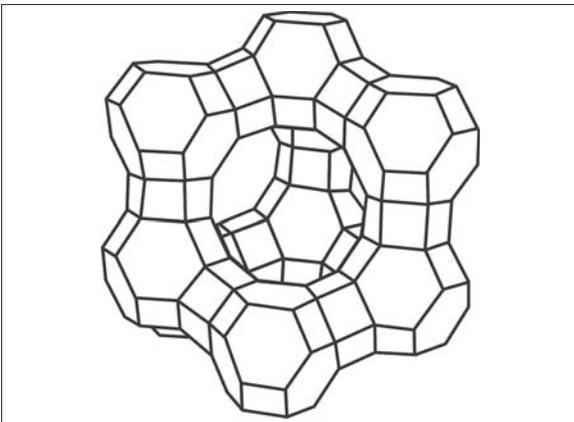


Figura 1.19b – Zeólita tipo X ou Y.

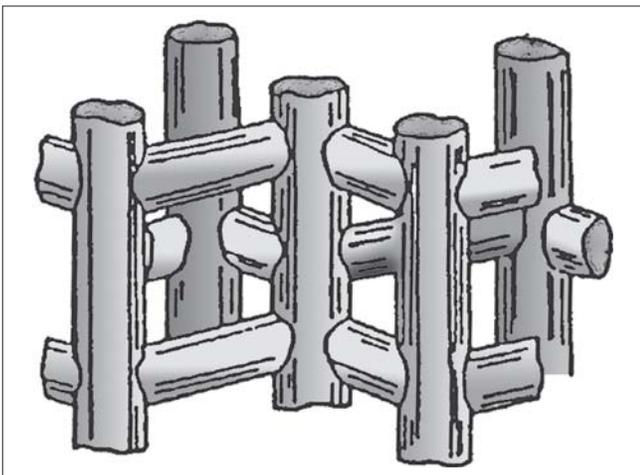


Figura 1.19c – Zeólita tipo ZSM-5.

Tendo em vista os microporos definidos pela rede cristalina, não existe distribuição de porosidade, tornando a zeólita material indicado como *peneira molecular*, utilizada, por exemplo, na purificação de gases, tendo como base o tamanho da molécula a ser separada.

O principal efeito dos microporos é que a difusão no seu interior é governada pelo diâmetro das moléculas difundentes. Um exemplo típico é a difusão dos diaquilbenzenos na zeólita tipo ZSM-5, nos quais estão os xilenos, entre eles o p-xileno, que apresenta o valor do coeficiente efetivo de difusão cerca de mil vezes maior do que os seus orto e metaisômeros, como decorrência do seu menor diâmetro cinético (GOMES; CARDOSO, 1990).

A escolha adequada da zeólita para uma determinada operação passa, necessariamente, pela análise do tamanho das moléculas. Ruthven (1984) sugere que o diâmetro de Van de Waals seria uma boa escolha para a medida do diâmetro molecular. Este critério fica comprometido se analisarmos, por exemplo, a penetração das moléculas de isobutano e ciclo-hexano na zeólita tipo 5A. Apesar de os diâmetros de Van de Waals das moléculas do isobutano e do ciclo-hexano serem iguais a 4,5 Å e 4,8 Å, respectivamente, eles não conseguem penetrar na zeólita 5A, cujas *janelas* são de 5 Å.

Outro critério seria o de considerar o diâmetro de colisão de Lennard-Jones [veja o Quadro (1.1)]. Nesse caso, os diâmetros de colisão do isobutano e ciclo-hexano são iguais a 5,28 Å e 6,18 Å, respectivamente, sendo maiores que o da zeólita 5A. Ou seja, não passam.

Qualquer que seja a escolha do diâmetro difusivo, verifica-se que as parafinas lineares que apresentam tanto o diâmetro de Van de Waals quanto o de colisão maior do que os do isobutano e ciclo-hexano conseguem penetrar na zeólita 5A. Isso se deve, principalmente, à forma linear dessas moléculas. Caso essas parafinas fossem ramificadas, seriam retidas. Esse fato, inclusive, reforça o termo *configuracional* da difusão em zeólitas.

Imagine um corredor que é um palmo mais largo do que o seu diâmetro – você conseguirá transpô-lo normalmente. Agora, abra os braços com uma abertura perpendicular ao seu corpo; neste caso, o seu diâmetro para locomover-se será maior do que o disponível no corredor e você será retido(a).

Independentemente do fator configuracional, a difusão em zeólitas ocorre em razão dos saltos energéticos do soluto através dos microporos, levando a um processo ativado dependente da tem-

peratura. Partindo dessa premissa, o coeficiente efetivo de difusão é expresso de acordo com a Equação (1.130), retomada como:

$$D_{Azeo} = D_0 e^{-\frac{Q}{RT}} \quad (1.138)$$

na qual:

Q – energia de ativação difusional (cal/mol);

R – constante dos gases (1,987 cal/mol·K);

T – temperatura absoluta (K);

D_0 – fator pré-exponencial.

A Tabela (1.16) apresenta alguns dados experimentais sobre o coeficiente efetivo de difusão em zeólitas.

Tabela 1.16 - Coeficiente efetivo de difusão em zeólitas			
Soluto	Zeólita	T (K)	D_{Azeo} (cm ² /s)
¹ CH ₄	modernita-H	333	$0,48 \times 10^{-8}$
¹ CH ₄	modernita-H	383	$1,8 \times 10^{-8}$
¹ CH ₄	modernita-H	423	$2,75 \times 10^{-8}$
² metanol	4A	288	$5,17 \times 10^{-12}$
² metanol	4A	303	$6,49 \times 10^{-12}$
³ n-hexano	erionita	483	$1,92 \times 10^{-12}$
³ n-dodecano	offretita	423	$2,07 \times 10^{-14}$
⁴ n-butano	silicalita	297	$5,7 \times 10^{-8}$
⁴ n-butano	silicalita	334	11×10^{-8}
⁴ iso-butano	silicalita	297	$1,9 \times 10^{-8}$
⁴ iso-butano	silicalita	334	$5,5 \times 10^{-8}$

¹Fontes: ¹Abreu e Pinto, 1991, p. 235. ²Alsina e Mendes, 1993, p. 721.

³Cavalcante Jr., Hufion e Ruthven, 1995, p. 449. ⁴Paravar e Hayhurst, 1984, apud Cavalcante Jr., 1995, p. 158.

1.6 DIFUSÃO EM MEMBRANAS

As membranas são utilizadas em diversos processos de separação, tais como osmose inversa, ultrafiltração, diálise, pervaporação, perpectração. Elas atuam como barreiras, que separam dois fluidos, a serem vencidas pelo soluto.

As membranas são compostas por materiais inorgânicos ou orgânicos. As primeiras são constituídas, por exemplo, de materiais cerâmicos, cuja manufatura leva à formação de poros, e são particularmente indicadas nas indústrias alimentícias quando empregadas em operações de filtração. O fenômeno difusivo nessas membranas é semelhante àquele descrito para os sólidos porosos; sendo, portanto, governado pela morfologia da matriz, comungada com as características do difundente.

Quanto às membranas orgânicas ou poliméricas, elas podem ou não, dependendo do processo de fabricação, apresentar poros. As membranas isotrópicas e anisotrópicas têm macroporos. A diferença entre elas é que, na primeira, existe uma distribuição quase uniforme de porosidade no seu interior; enquanto a segunda apresenta gradiente de porosidade ao longo da sua espessura (CARDOSO et al., 1994). A difusão de um soluto no seu interior ocorre preferencialmente pelos poros, podendo ser ordinária, knundseniana ou viscosa.

Existem, e são as mais conhecidas, as membranas isotrópicas densas. Essas membranas, como decorrência da sua preparação, são isentas de poros. O fenômeno da difusão é, portanto, determinado pela interação soluto-polímero.

A difusão do soluto em um polímero ocorre por um processo de estado ativado, via saltos energéticos, ocupando vazios na estrutura polimérica. Tais sítios vagos são frutos do entrelaçamento dos segmentos da cadeia macromolecular. Além do penetrante, a região amorfa desse tipo de matriz movimenta-se em virtude da ação térmica. Admitindo que a mobilidade do soluto, ao atravessá-la, venha a ser muito menor do que a mobilidade de um segmento da cadeia polimérica, e desde que não ocorra variação do volume da matriz, a difusão do soluto será regida pela primeira lei de Fick, sendo o fluxo obtido da Equação (1.131) e o coeficiente efetivo de difusão por uma expressão tipo Arrhenius:

$$D_{Ame} = D_0 e^{-\frac{Q}{RT}} \quad (1.139)$$

na qual: Q – energia de ativação difusional (cal/mol); R – constante dos gases (1,987 cal/mol·K); T – temperatura absoluta (K); D_0 – fator pré-exponencial. A Tabela (1.17) apresenta valores para D_0 e Q para diversos pares soluto-polímero.

A diferença básica ao se comparar a difusão do soluto na região amorfa de um polímero com a sua difusão em sólidos microporosos é que, na primeira, existe o movimento de segmentos poliméricos, provocando deslocamento dos espaços vazios. Tais espaços são ocupados pelo soluto, porém vários saltos são necessários, ao longo do seu deslocamento, para que o percurso percorrido pelo difundente atinja a extensão do seu tamanho (COMYN, 1985).

Tabela 1.17 - Parâmetros relacionados com a determinação da difusividade em polímeros

Soluto	Polímero	D_0 (cm ² /s)	Q (cal/mol)
H ₂	polipropileno (isotático)	2,4	8.300
H ₂	polipropileno (atático)	15	8.800
H ₂	borracha butílica	1,36	8.100
H ₂	polibutadieno	$5,3 \times 10^{-2}$	5.100
H ₂	poli(dimetil dutadieno)	1,3	7.500
He	isopreno-acrilonitrila 74/26	$3,1 \times 10^{-2}$	4.900
CO ₂	isopreno-acrilonitrila 74/26	$1,15 \times 10^3$	14.400
CO ₂	borracha butílica	36	12.000
CO ₂	polibutadieno	0,24	7.300
CO ₂	poli(dimetil dutadieno)	$1,6 \times 10^2$	12.800
O ₂	isopreno-acrilonitrila 74/26	70	12.700
O ₂	borracha butílica	43	11.900
O ₂	polibutadieno	0,15	6.800
O ₂	poli(dimetil dutadieno)	20	11.100
O ₂	poli(metil pentadieno)	8,5	9.800
N ₂	isopreno-acrilonitrila 74/26	34	12.100
N ₂	borracha butílica	34	12.100
N ₂	polibutadieno	0,22	7.200
N ₂	poli(metil pentadieno)	42	11.100
N ₂	poli(dimetil dutadieno)	$1,05 \times 10^2$	12.400

^aFonte: Hines e Maddox, 1985.

O parágrafo anterior pode ser ilustrado por meio da seguinte situação:

Considere um prato de macarronada. Perceba que, em razão do entrelaçamento dos fios de macarrão, há espaços vazios. Depois de tais observações, adicione uma porção de molho. Este “permeará” pelos espaços vazios. Essa

macarronada, por sua vez, está “ao dente” e, se você for analisar, aleatoriamente, um fio de macarrão, constatará que um segmento está mole e outro um pouco mais duro. Admita que as partes moles movimentem-se em virtude da ação térmica do cozimento. Note que cada fio tem mobilidade própria e isso faz com que apareçam espaços vazios aqui, acolá, a cada movimento da macarronada. O molho adicionado procurará regiões moles ou amorfas, pois é onde surgem os “buracos” para serem atravessados. Quanto maior a temperatura de cozimento, maior a mobilidade do molho, aumentando o seu coeficiente de difusão!

O movimento difusivo, como pode ser visto, depende da mobilidade relativa entre o penetrante e os segmentos da cadeia polimérica, que são influenciados pela mudança de forma, tamanho, concentração, interação entre as espécies difundente/polímero, bem como pela temperatura que afeta as mobilidades do soluto e do segmento da cadeia. Além disso, existem polímeros que apresentam cristalinidade, regiões que são praticamente impermeáveis ao soluto (o segmento duro do macarrão!). Nesse caso, o difundente, quando encontra tais barreiras, desvia-se ou penetra, e o faz obedecendo à difusão em sólido cristalino. O percurso a ser percorrido pelo penetrante aumentará, pois haverá um acréscimo na tortuosidade interior da membrana, diminuindo, por consequência, o valor do coeficiente efetivo de difusão.

Exemplo 1.23

Estime a difusividade do CO₂ a 30 °C para as seguintes situações:

- difusão em uma membrana de borracha butílica;
- difusão em uma membrana de polibutadieno;
- difusão em uma membrana de poli(dimetil butadieno).

Solução:

Nesse exemplo, basta utilizar a Equação (1.139) em conjunto com os dados presentes na Tabela (1.17).

$$a) D_{Ame} = (36) \exp \left[-\frac{(12.000)}{(1,987)(303,15)} \right] = 8,02 \times 10^{-8} \text{ cm}^2/\text{s}$$

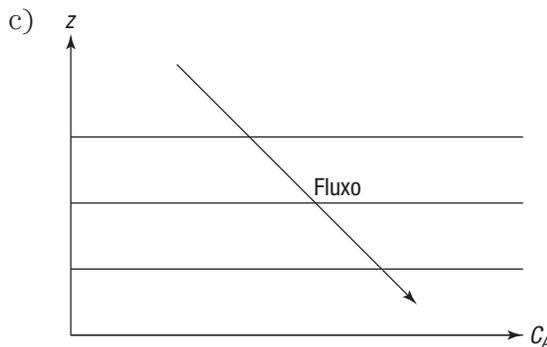
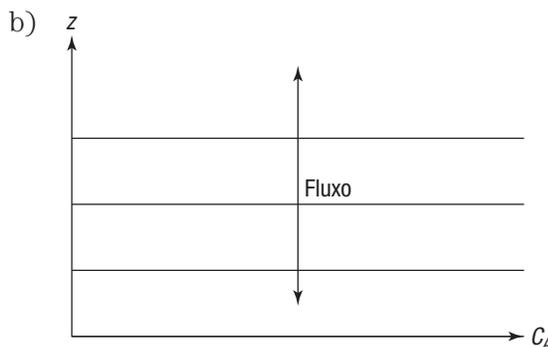
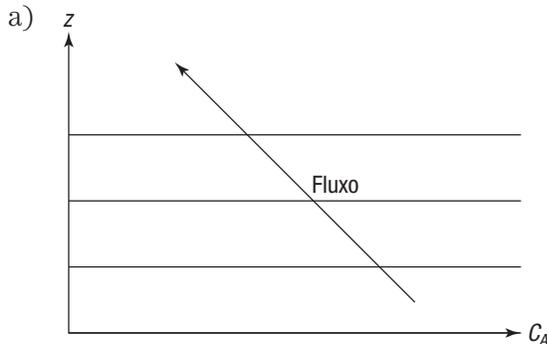
$$b) D_{Ame} = (0,24) \exp \left[-\frac{(7.300)}{(1,987)(303,15)} \right] = 1,31 \times 10^{-6} \text{ cm}^2/\text{s}$$

$$c) D_{Ame} = (160) \exp \left[-\frac{(12.800)}{(1,987)(303,15)} \right] = 9,45 \times 10^{-8} \text{ cm}^2/\text{s}$$

EXERCÍCIOS

Conceitos

1. Como podemos associar o binômio causa e efeito ao estudo da difusão?
2. Analise a primeira lei de Fick, tendo como referência as leis de Newton para a viscosidade e a de Fourier.
3. Cite, sucintamente, os aspectos mais importantes da teoria cinética dos gases e a sua interação com a difusão.
4. Interprete fisicamente as figuras a seguir e escreva a equação do fluxo difusivo para cada situação.



5. Justifique a afirmação de Heynes (1986), a qual sustenta que o modo mais apropriado

para escrever o fluxo difusivo para gases é:

$$J_{A,z} = -\frac{D_{AB}}{RT} \frac{dP_A}{dz} \quad (1.140)$$

na qual P_A é a pressão parcial de A. (Sugestão: utilize a definição de potencial químico para gases.)

6. Para que serve o potencial de Lennard-Jones (6-12)?
7. Sabendo que as forças de atração e de repulsão entre moléculas gasosas colidentes do soluto e solvente são definidas como $F = -d\varphi_{AB}/dr$, obtenha uma expressão que relacione o diâmetro de colisão e a energia máxima de atração da mistura (A/B) por intermédio do potencial de Lennard-Jones (6-12).
8. Deduza a expressão (1.32).
9. Demonstre a Equação (1.74).
10. Papes Filho e Cremasco (1996), estudando a difusão binária em soluções líquidas diluídas, propuseram a seguinte correlação para o cálculo do valor do coeficiente de difusão:

$$\frac{D_{AB}\mu_B}{T} = \frac{1,23 \times 10^{-2} M_B^a}{V_{c_B}^{0,356}} \times \left[1,40 \left(\frac{V_{c_B}}{V_{c_A}} \right)^d + \left(\frac{V_{c_B}}{V_{c_A}} \right)^e \right] \frac{\mu_B^b}{T^c} \beta \quad (1.141)$$

com $\beta = 1$ para soluto e solvente apolares. No caso de o soluto e/ou solvente serem polares, fazer:

$$\beta = \left(\frac{f + g \cdot \delta_B^2}{f + g \cdot \delta_A^2} \right)^h, \quad (1.142)$$

na qual

$$\delta_i = \frac{3,6 \times 10^3 \mu_{p_i}^2}{(1,3 + 2,0w_i)(2,0 - 1,5w_i)^3 T_{c_i} V_{c_i}}$$

com

$$\sigma_{AB} = \left(\frac{\sigma_A + \sigma_B}{2} \right) \quad (1.34)$$

em que:

$$\sigma_i = (0,781 - 0,02882w_i) \times \left(1 + \delta_i^2 \right) \left(\frac{V_{c_i}}{1 + 2,4\delta_i^2} \right)^{1/3} \quad (1.143)$$

$$\varepsilon_i/k = (0,7915 - 0,1693w_i) (1 + \delta_i^2) T_{c_i} \quad (1.144)$$

sendo

$$\varepsilon_{AB} = \sqrt{\varepsilon_A \varepsilon_B} \quad (1.35)$$

As constantes são fornecidas a seguir:

Parâmetros	Solução aquosa	Soluções orgânicas	gases dissolvidos
a	0,10	0,11	0,13
b	0,00	0,05	0,44
c	0,04	0,08	0,08
d	0,377	0,0105	0,0105
e	1,090	0,985	0,985
f	6,50	1,52	0,06
g	0,02	0,09	0,82
h	6,25	6,25	8,00

Pede-se:

- interprete a Equação (1.141);
 - análise o expoente α ;
 - o que significa o parâmetro β ?
- Por que o sal de cozinha se dissolve melhor em água a 40 °C do que a 20 °C?
 - O que é eletroneutralidade?
 - Por que a mobilidade do ânion é igual à do cátion na difusão de eletrólitos em líquidos?
 - O que difere, em termos do soluto, a análise da difusão em sólidos cristalinos daquela em sólidos porosos?
 - O que é a difusão de Knudsen?
 - Um gás difunde em diversos sistemas – em outro gás B e em dois sólidos porosos. Para cada situação haverá um coeficiente de difusão associado, como representado a seguir:

Sistema	Difusão de A
Sólido poroso $C (d \gg \lambda)$	D_{ef}
Gás B ($M_A \approx M_B$)	D_{AB}
Sólido poroso $D (d \approx \lambda)$	D_{ef}
- sabendo que: d é o diâmetro médio dos poros; λ , caminho livre médio; e M_i , massa molar da espécie i ; ordene de forma crescente os valores esperados de tais coeficientes e justifique o seu procedimento.
- O que é difusão configuracional?
 - Qual é a zeólita adequada para separar o etano do n-hexano? Por quê?
 - O que difere a difusão em membranas poliméricas daquela em sólidos cristalinos e sólidos porosos?

- Por que existe o movimento da matriz polimérica? Como esse movimento influencia a permeação de certo soluto?
- Qual é a influência das regiões cristalinas das membranas poliméricas no coeficiente efetivo de difusão de um determinado difundente?

Cálculos

- Em um sistema hipotético a $P = 40$ mmHg e $T = 300$ K, estime o valor da frequência de colisões e o caminho livre médio para:
 - hidrogênio;
 - hélio;
 - argônio.
- Sabendo que o valor do coeficiente de auto-difusão do argônio a 27 °C e 1 atm é igual a 0,495 cm²/s, calcule:
 - velocidade média molecular;
 - caminho livre médio.
- Visto o valor da difusividade do hidrogênio em hélio a 25 °C e 1 atm ser igual a 1,64 cm²/s, determine o valor do caminho livre médio do par segundo a teoria cinética dos gases simplificada.
- Calcule o valor do coeficiente de difusão em gases para as seguintes situações:
 - oxigênio em monóxido de carbono a $T = 288$ K e $P = 1$ atm;
 - metano em hidrogênio a $T = 277$ K e $P = 1$ atm.

Utilize as correlações de Chapman-Enskog, Wilke-Lee, bem como de Fuller, Schetter e Giddings. Qual é a mais adequada?
- Calcule o valor do coeficiente de difusão da amônia em nitrogênio a 0 °C, considerando:
 - a amônia sem polaridade;
 - admita a polaridade da amônia.
- Papes Filho et al. (1995) propuseram correções para moléculas polares que estão apresentadas a seguir:

$$\delta_i = \frac{3,6 \times 10^3 \mu_{p_i}^2 p_{c_i}}{(0,7915 + 0,1693w_i)(2,3551 - 0,087w_i)^3 T_{c_i}^2};$$

com σ_{AB} dado pela Equação (1.34), e as propriedades σ_i e ε_i/k , calculadas de acordo com as Equações (1.143) e (1.144); com ε_{AB} obtida da Equação (1.35).

O subscrito i representa a espécie química i .

Para o par apolar/polar, utilizar a constante b de Wilke e Lee [Equação (1.46)], e para o par polar/polar e moléculas de massa molar superior a 45 g/mol, fazer $b = 1,858$ na Equação (1.44). Pede-se com isso:

- a) refaça o exemplo (1.11);
 - b) refaça o item (b) do exercício anterior.
7. Sabendo que o valor experimental do coeficiente de difusão do hidrogênio em amônia a 85 °C e 1 atm é 1,11 cm²/s, estime o seu valor a 200 °C e 1 atm. Compare o resultado obtido com o experimental, que é igual a 1,89 cm²/s. Como a amônia é uma molécula polar, faça os cálculos por intermédio de:
 - a) proposta de Brokaw;
 - b) proposta de Papes Filho et al. (1995).
 8. Calcule e compare, com o valor tabelado, o valor do coeficiente de difusão do vapor d'água em ar seco e estagnado a 25 °C e 1 atm, considerando o ar como uma mistura gasosa contendo: 78,09% de N₂, 20,95% de O₂, 0,93% de Ar (argônio) e 0,03% de CO₂.

Utilize as correlações de Wilke e Lee (1955) e de Fuller, Schetter e Giddings (1966). Analise os resultados obtidos.
 9. Estime o valor do coeficiente de difusão do CO₂ em ar seco e estagnado a 44 °C e 1 atm, sabendo que o seu valor a 3 °C é igual a 0,144 cm²/s. Considere o ar como a mistura gasosa cuja composição está apresentada no exercício anterior.
 10. Calcule o valor do volume molar atômico de Le Bas das seguintes espécies químicas:
 - a) tetracloreto de carbono;
 - b) etano; c) propano;
 - d) n-butano; e) n-hexano;
 - f) ciclo-hexano; g) benzeno;
 - h) antraceno.
 11. Refaça o exercício anterior utilizando a correlação de Tyn e Calus, Equação (1.76).
 12. Determine o valor do volume difusional de Fuller, Schetter e Giddings (1966) das espécies citadas no exercício 10.
 13. Determine o valor do coeficiente de difusão à diluição infinita a 25 °C para os seguintes pares de soluto/solvente:

- a) oxigênio/tetracloreto de carbono;
- b) tolueno/hexano;
- c) hexano/tetracloreto de carbono.

Utilize todas as correlações fornecidas neste livro e eleja a melhor, comparando os resultados obtidos com aqueles apresentados na Tabela (1.6).

14. A Equação (1.74) é decorrente direta da teoria hidrodinâmica. Determine o valor do coeficiente de difusão para:
 - a) H₂;
 - b) N₂;
 - c) O₂;
 - d) NH₃ em água a 25 °C, considerando no lugar do r_A as seguintes grandezas:
 - I) raio de giro da molécula do soluto;
 - II) volume molar avaliado na temperatura normal de ebulição;
 - III) volume crítico.

Obs.: para (II) e (III), admita $V = 4/3\pi r^3$. Analise os resultados obtidos.

15. Refaça:
 - a) os exercícios 13 e 14, assim como
 - b) os exemplos (1.14) e (1.15), utilizando a Equação (1.141). Analise os resultados obtidos.
16. Determine o valor do coeficiente de difusão para a solução etanol (A) e água (B) nas frações molares: $x_A = 0,2$; $x_A = 0,4$; $x_A = 0,8$ a 40 °C e 1 atm. Nessa temperatura o gradiente de atividade é dado por (TYN; CALUS, 1975):

$$1 + \frac{d \ln \gamma_A}{d \ln x_A} = 1 - \frac{3,9358}{(0,9609x_B + 1,4599x_A)^3} x_A x_B$$
 Resolva este exercício considerando:
 - a) a correção da não idealidade sem considerar a polaridade das espécies;
 - b) a correção da não idealidade considerando a polaridade das espécies;
 - c) as espécies envolvidas como ideais sem polaridade;
 - d) as espécies envolvidas como ideais e polares.
17. Determine o valor do coeficiente de difusão para o sistema hexano (A)/tetracloreto de carbono (B), nas frações molares: $x_A = 0,0$; $x_A = 0,2$;

$x_A = 0,4$; $x_A = 0,6$; $x_A = 0,8$; $x_A = 1,0$, para $T = 25^\circ\text{C}$. Nessa temperatura, o gradiente de atividade para esse sistema é dado por (BLDLACK; ANDERSON, 1964):

$$1 + \frac{d \ln \gamma_A}{d \ln x_A} = 1 - 0,354x_Ax_B$$

Utilize a proposta de Siddiqi e Lucas. Compare os resultados obtidos com os valores experimentais fornecidos na Figura (3.2), p. 66 do livro *Diffusional mass transfer*, de A. H. P. Skelland (1974).

18. Determine o valor do coeficiente de difusão dos seguintes sais a 25°C em água, utilizando as expressões (1.118) e (1.123). Compare os resultados obtidos com os valores apresentados na Tabela (1.9).
- a) HBr; b) LiBr;
c) LiNO_3 ; d) Li_2SO_4 ;
e) $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$.
19. Estime o valor do coeficiente de difusão em diluição infinita dos sais LiCl , LiBr , LiI , NaCl , NaBr e NaI em água, nas seguintes temperaturas:
a) 5°C ; b) 10°C ; c) 15°C ; d) 20°C ; e) 40°C .
20. Estime o valor do coeficiente de difusão do NaCl em água a 25°C . A fração mássica do sal é igual a 0,10. Utilize as correlações de Gordon e Agar-Hartley e Crank.
21. Refaça o exemplo (1.20), considerando que a solução esteja a 40°C . Admita que a relação $\mu_{AB|T=298}/\mu_{AB|T}$ presente na Equação (1.129) apresenta, aproximadamente, a mesma relação de $\mu_w|_{T=298}/\mu_w$, na qual
- $$\ln \mu_w = -24,71 + 4,209 \times 10^3/T + 4,527 \times 10^{-2} T - 3,376 \times 10^{-5} T^2,$$

em que μ_w é dado em cP , T em Kelvin (correlação encontrada em Reid, Prausnitz e Poling, 1988).

22. As seguintes informações estão associadas a difusão em sólidos cristalinos:

Elemento	Massa molar (g/mol)	Raio atômico (Å)
Ferro	56	1,26
Carbono	12	0,77
Níquel	59	1,24

De posse da Tabela (1.13), calcule os seguintes coeficientes de difusão a $T = 500^\circ\text{C}$ e $T = 1.000^\circ\text{C}$:

Soluto	Sólido
Carbono	ferro cfc (cúbico de face centrada)
Carbono	ferro ccc (cúbico de corpo centrado)
Níquel	ferro cfc

Análise dos resultados obtidos, sabendo que

$$D_{AB} = D_0 e^{-\frac{Q}{RT}}$$

23. Estime o valor do coeficiente de difusão do nitrogênio em hidrogênio a 50°C e 2 atm em uma partícula porosa que apresenta raio médio dos poros igual a:
a) 1.000 \AA ; b) 100 \AA ; c) 10 \AA .
24. Sabendo que a energia de ativação difusional do isobutano, quando este difunde em silicalita, é 3.280 cal/mol , avalie o valor da constante D_0 a 297 K . Interprete o resultado obtido utilizando a Figura (1.18).
25. Estime o valor do coeficiente efetivo de difusão do O_2 a 25°C nas membranas feitas com os seguintes materiais:
a) borracha butílica;
b) polibutadieno;
c) poli(dimetil butadieno);
d) poli(metil pentadieno).
26. Refaça o exercício anterior, considerando N_2 como soluto. Qual é a sua conclusão?

BIBLIOGRAFIA

- ABREU, C. A. M.; PINTO, F. G. *Anais do XIX Encontro sobre Escoamento em Meios Porosos*, v. 1. Campinas, 1991, p. 235.
- AKGERMAN, A.; GAINER J. L. *Ind. Chem. Fundam.*, v. 11, n. 3, p. 373, 1972, apud MEHROTRA, A. K.; GARG, A.; SVRCEK, W. Y. *Can. J. Ch. Eng.*, v. 65, p. 839, 1987.
- ALSINA, O. L. S.; SILVA, F. H. L.; MENDES, C. I. *Anais do XXI Encontro sobre Escoamento em Meios Porosos*, v. 3. Ouro Preto, 1993, p. 721.
- BENNETT, C. O.; MYERS, J. E. *Fenômenos de transporte*. São Paulo: McGraw-Hill, 1978.
- BIDLACK, D. L.; ANDERSON, D. K. *J. Phys. Chem.*, v. 68, p. 3.790, 1964, apud SKELLAND, A. H. P. *Diffusional mass transfer*. New York: John Wiley, 1974.
- BIRD, R. B.; STEWART, W. E.; LIGHFOOT, E. N. *Transport phenomena*. New York: John Wiley, 1960.
- BRODKEY, R. S.; HERSHEY, H. C. *Transport phenomena – A unified approach*. New York: McGraw-Hill, 1988.
- BROKAW, R. S. *Ind. Eng. Chem. Proc. Design. and Dev.*, v. 8, n. 2, p. 240, 1969, apud WEBER, J. H. *Chemical engineering*, p. 87, 3 May 1986.
- CALDWELL, C. S.; BABB, A. L. *J. Phys. Chem.*, v. 60, p. 51, 1956, apud SIDDIQI, M. A.; LUCAS, K. *Can. J. Chem. Eng.*, v. 64, p. 839, 1986.
- CAMPOS, F. R.; KNOECHELMANN, A.; ABREU, C. A. M. *Anais do XXII Encontro sobre Escoamento em Meios Porosos*, v. 2. Florianópolis, 1995, p. 568.
- CARDOSO, D. et al. *Anais do XXI Encontro sobre Escoamento em Meios Porosos*, v. 3. Ouro Preto, 1994, p. 969.
- CAVALCANTE JR., C. L. *Braz. J. of Chem. Eng.*, v. 12. n. 13, p. 158, 1995.
- CAVALCANTE JR., C. L.; HUFLON, J. R.; RUTHVEN, D. M. *Anais do XXII Encontro sobre Escoamento em Meios Porosos*, v. 2. Florianópolis, 1995, p. 449.
- CHAPMAN, S.; COWLING, T. G. *The mathematical theory of non-uniform gases*. New York: Cambridge University Press, 1961.
- COMYN, J. *Polymer permeability*. Londres: Elsevier Applied Science Publishers Ltd., 1985.
- CUSSLER, E. L. *Diffusion: mass transfer in fluid systems*. Cambridge: Cambridge University Press, 1984.
- DARKEN, L. S. *Trans. Am. Inst. Mining. Met. Eng.*, v. 175, p. 18, 1948.
- EYRING, H.; JHON, M. S. *Significant liquid structures*. New York: John Wiley, 1969.
- FULLER, E. N.; SCHETTER, P. D.; GIDDINGS, J. C. *Ind. Eng. Chem.*, v. 58, n. 8, p. 18, 1966, apud REID, R. C.; PRAUSNITZ, J. M.; SHERWOOD, T. K. *The properties of gases & liquids*. 3. ed. New York: McGraw-Hill, 1977.
- GIANETTO, G. *Zeólitas*. Caracas: Ediciones Innovación Tecnológica, 1990.
- GOMES, E. L.; CARDOSO, D. *Anais do XVIII Encontro sobre Escoamento em Meios Porosos*, v. 2. Petrópolis, 1990, p. 415.
- GORDON, A. R. J. *J. Chem. Phys.*, v. 5, p. 522, 1937, apud SKELLAND, A. H. P. *Diffusional mass transfer*. New York: John Wiley, 1974.
- HARTLEY, G. S.; CRANK, J. *Trans. Faraday Soc.*, v. 45, p. 801, 1949, apud SIDDIQI, M. A.; LUCAS, K. *Can. J. Chem. Eng.*, v. 64, p. 839, 1986.
- HAYDUK, W.; LAUDIE, H. *AIChE.*, v. 20, p. 611, 1974, apud HAYDUK, W.; MINHAS, B. S. *Can. J. Chem. Eng.*, v. 60, p. 255, 1982.
- HAYDUK, W.; MINHAS, B. S. *Can. J. Chem. Eng.*, v. 60, p. 255, 1982.
- HEYNES JR., H. W. *Chem. Eng. Educ.*, inverno, 1986.
- HINES, A. L.; MADDOX, R. N. *Mass transfer: fundamentals and applications*. Englewood Cliffs: Prentice-Hall, 1985.
- HIRSHFELDER, J. O.; BIRD, R. B.; SPOTZ, E. L. *Chem. Revs.*, v. 44, p. 205, 1949, apud BIRD, R. B.; STEWART, W. E.; LIGHFOOT, E. N. *Transport phenomena*. New York: John Wiley, 1960.
- HIRSCHFELDER, J. O.; CURTISS, C. F.; BIRD, R. B. *Molecular theory of gases and liquids*. New York: John Wiley, 1954.
- KING, C. J.; HSUEH, L.; MAO, K. W. *J. Chem. Eng. Data*, v. 10, p. 348, 1965, apud HAYDUK, W.; MINHAS, B. S. *Can. J. Chem. Eng.*, v. 60, p. 255, 1982.
- KOSONOVICH, G. M.; CULLINAN, H. T. *Ind. Eng. Chem. Fundam.*, v. 9, p. 84, 1970.
- LEFFLER, J.; CULLINAN, H. T. *Ind. Eng. Chem. Fundam.*, v. 9, p. 84, 1970, apud SKELLAND, A.

- H. P. *Diffusional mass transfer*. New York: John Wiley, 1974.
- LUSIS, M. A.; RATCLIFF, G. A. *Can. J. Chem. Eng.*, v. 46, p. 385, 1968.
- MACEDO, H. *Elementos da teoria cinética dos gases*. Rio de Janeiro: Guanabara Dois, 1978.
- MEHROTRA, A. K.; GARG, A.; SVRCEK, W. Y. *Can. J. Chem. Eng.*, v. 65, p. 839, 1987.
- NAKANISHI, K. *Ind. Eng. Chem. Fund.*, v. 17, p. 253, 1978, apud REID, R. C.; PRAUSNITZ, J. M.; POLING, B. E. *The properties of gases & liquids*. 4. ed. New York: McGraw-Hill, 1988.
- NEUFELD, P. D.; JANZEN, A. R.; AZIZ, R. A. *J. Chem. Phys.*, v. 17, n. 2, p. 236, 1972, apud WEBER, J. H. *Chemical Engineering*, p. 87, 3 May 1986.
- OLIVEIRA, J. V.; KRISHNASWAMY, R. *Anais do IX Congresso Brasileiro de Engenharia Química*, v. 3. Salvador, 1992, p. 585.
- OTHMER, D. F.; THAKAR, M. S. *Ind. Eng. Chem. Fund.*, v. 15, p. 59, 1953, apud HAYDUK, W.; MINHAS, B. S. *Can. J. Chem. Eng.*, v. 60, p. 255, 1982.
- PAPES FILHO, A. C. et al. *I Congresso Brasileiro de Engenharia Química, Iniciação Científica*. São Carlos, 1995, p. 265.
- _____; CREMASCO, M. A. *Actas del XII Congreso Nacional de Ingeniería Química*, v. 2. Valparaíso, Chile, 1996, p. 547.
- PARAVAR, A.; HAYHURST, D. T. *Proc. 6th Int. Zeolite Conference*. Guildford: Butterworth, 1984, p. 217, apud CAVALCANTE JR., C. L. *Braz. J. of Chem. Eng.*, v. 12, n. 13, p. 158, 1995.
- PERRY, R. H.; CHILTON, C. H. *Chemical engineers' handbook*. 5. ed. Tóquio: McGraw-Hill Kogakusha, 1973.
- PRESENT, R. D. *Kinetic theory of gases*. New York: McGraw-Hill, 1958.
- REDDY, K. A.; DORAISWAMY, L. K. *Ind. Eng. Chem. Fundam.*, v. 6, p. 77, 1967, apud REID, R. C.; PRAUSNITZ, J. M.; POLING, B. E. *The properties of gases & liquids*. 4. ed. New York: McGraw-Hill, 1988.
- REID, R. C.; PRAUSNITZ, J. M.; SHERWOOD, T. K. *The properties of gases & liquids*. 3. ed. New York: McGraw-Hill, 1977.
- REID, R. C.; PRAUSNITZ, J. M.; POLING, B. E. *The properties of gases & liquids*. 4. ed. New York: McGraw-Hill, 1988.
- RESNICK, R.; HALLIDAY, D. *Física*, Parte I. Rio de Janeiro: Ao Livro Técnico, Editora da USP, 1965.
- ROBINSON, R. A.; STOKES, R. H. *Electrolyte solutions*. Londres: Butterworths Publications, 1955.
- RUTHVEN, D. M. *Principles of adsorption & adsorption processes*. New York: John Wiley, 1984.
- SATTERFIELD, C. N. *Heterogeneous catalysis in practice*. New York: McGraw-Hill, 1980.
- _____; SHERWOOD, T. K. *The role of diffusion in catalysis*. Addison-Wesley, 1963.
- SCHEIBEL, E. G. *Ind. Eng. Chem.*, v. 46, p. 2007, 1954, apud REID, R. C.; PRAUSNITZ, J. M.; SHERWOOD, T. K. *The properties of gases & liquids*, 3. ed. New York: McGraw-Hill, 1977.
- SIDDIQI, M. A.; LUCAS, K. *Can. J. Chem. Eng.*, v. 64, p. 839, 1986.
- SKELLAND, A. H. P. *Diffusional mass transfer*. New York: John Wiley, 1974.
- SRIDHAR, T.; POTTER, O. E. *AIChE J.*, v. 23, n. 4, p. 590, 1977.
- TEE, L. S.; GOTOH, S.; STEWART, W. C. *Ind. Eng. Chem. Fundam.*, v. 5, p. 356, 1966, apud WEBER, J. H. *Chemical Engineering*, p. 87, May 1986.
- TREYBAL, R. E. *Mass-transfer operations*. New York: McGraw-Hill, 1955.
- TYN; CALUS, J. *Chem. Eng. Data.*, v. 20, p. 310, 1975, apud HAYDUK, W.; MINHAS, B. S. *Can. J. Chem. Eng.*, v. 60, p. 255, 1982.
- UEMESI, N. O.; DANNER, R. P. *Ind. Chem. Process Des. Dev.*, v. 20, n. 4, p. 662, 1981.
- VAN VLACK, L. H. *Princípios da ciência dos materiais*. São Paulo: Edgard Blücher, 1970.
- VIGNES, A. *Ind. Eng. Chem. Fundam.*, p. 189, v. 5, 1966, apud SKELLAND, A. H. P. *Diffusional mass transfer*. New York: John Wiley, 1974.
- WEBER, J. H. *Chemical Engineering*, p. 87, May 1986.
- WEISZ, P. B. *Chem. Technol*, p. 498, Aug. 1973.
- WELTY, J. R.; WILSON, K. E.; WICKS, E. *Fundamentals of momentum, heat and mass transfer*. 2. ed. New York: John Wiley, 1976.
- WILKE, C. R. *Chem. Eng. Progr.*, v. 45, n. 3, p. 218, 1949, apud SKELLAND, A. H. P. *Diffusional mass transfer*. New York: John Wiley, 1974.

_____. *Chem. Eng. Progr.*, v. 46, p. 95, 1950, apud WELTY, J. R.; WILSON, K. E.; WICKS, E. *Fundamentals of momentum, heat and mass transfer*. 2. ed. New York: John Wiley, 1976.

WILKE, C. R.; CHANG. P. *AIChE J.*, v. 1, p. 264, 1955, apud REID, R. C.; PRAUSNITZ, J. M.; SHER-

WOOD, T. K. *The properties of gases & liquids*. 3. ed. New York: McGraw-Hill, 1977.

WILKE, C. R.; LEE, C. Y. *Ind. Eng. Chem.*, v. 47, n. 6, p. 1.253, 1955, apud WEBER, J. H. *Chemical Engineering*, p. 87, May 1986.

NOMENCLATURA

a_A	atividade da espécie A , Equação (1.60);	$[F \cdot L \cdot mol^{-1}]$
c	concentração do eletrólito em solução concentrada, $c = \rho/M$, Equação (1.125);	$[mol \cdot L^{-3}]$
C	concentração molar da mistura gasosa, Equação (1.21);	$[mol \cdot L^{-3}]$
C_A^*	concentração molar de equilíbrio, Figura (1.1);	$[mol \cdot L^{-3}]$ ou $[M \cdot L^{-3}]$
C_i	concentração molar da espécie i ;	$[mol \cdot L^{-3}]$
C_{A_i}	concentração molar da espécie A no plano i , Equação (1.1);	$[mol \cdot L^{-3}]$ ou $[M \cdot L^{-3}]$
d	diâmetro molecular ou eficaz de choque, Figura (1.10);	$[L]$
d_p	diâmetro médio dos poros, Equação (1.133);	$[L]$
D_{AA}	coeficiente de autodifusão, Equação (1.13);	$[L^2 \cdot T^{-1}]$
D_{AB}	coeficiente de difusão do soluto A no meio B , Equação (1.26);	$[L^2 \cdot T^{-1}]$
D_{ef}	coeficiente efetivo de difusão, Equação (1.131);	$[L^2 \cdot T^{-1}]$
D_i	coeficiente de difusão iônica, definição (1.106);	$[L^2 \cdot T^{-1}]$
D_k	coeficiente efetivo de difusão de Knudsen, Equação (1.133);	$[L^2 \cdot T^{-1}]$
$D_{1,M}$	coeficiente de difusão do soluto 1 em uma mistura gasosa estagnada, Equação (1.59);	$[L^2 \cdot T^{-1}]$
D_{AB}^*	coeficiente de difusão binária do soluto A no meio líquido concentrado B , sem a presença do gradiente de atividade, Equação (1.94);	$[L^2 \cdot T^{-1}]$
$D_{\hat{A}B}$	coeficiente de difusão do soluto A diluído no meio líquido B , Equação (1.71);	$[L^2 \cdot T^{-1}]$
$D_{\hat{A}}$	coeficiente de difusão do eletrólito A diluído no meio líquido B , Equação (1.118);	$[L^2 \cdot T^{-1}]$
E	potencial eletrostático, Equação (1.104);	$[F \cdot L \cdot Q^{-1}]$
E_C	energia cinética térmica, Equação (1.73);	$[F \cdot L]$
\vec{F}	força motriz associada ao potencial químico, Equação (1.65);	$[F]$
\vec{J}	fluxo difusivo, vetorial, Equação (1.69);	$[mol \cdot L^{-2} \cdot T^{-1}]$
$J_{A,z}$	fluxo difusivo de A na direção z , Equação (1.10) e Equação (1.14);	$[mol \cdot L^{-2} \cdot T^{-1}]$
$J_{A_i,z}$	fluxo difusivo de A na direção z no plano i , Equação (1.6);	$[mol \cdot L^{-2} \cdot T^{-1}]$ ou $[M \cdot L^{-2} \cdot T^{-1}]$
k	constante de Boltzmann, Equação (1.16);	adimensional

m	massa molar, Equação (1.16);	[M]
m	molalidade, Equação (1.126);	[M·M ⁻¹ ·10 ⁻³]
m_i	massa reduzida da espécie i , Equação (1.28);	[M]
M	massa molar, Equação (1.16);	[M·mol ⁻¹]
M_i	massa molar da espécie i , Equação (1.29);	[M·mol ⁻¹]
n'	número de hidratação, Equação (1.127);	adimensional
$n_{\text{íons}}$	número de íons formados a partir de uma molécula do soluto, Equação (1.127);	adimensional
N_0	número de Avogadro, Equação (1.22);	
n_0	número de moléculas por unidade de volume, Equação (1.20);	[moléculas·L ⁻³]
P	pressão, Equação (1.21);	[F·L ⁻²]
P_c	pressão crítica em atm, Tabelas (1.2);	[F·L ⁻²]
Q	energia de ativação, Equação (1.130);	[F·L]
R	constante universal dos gases, Equação (1.16);	adimensional
r_A	raio da molécula A , Equação (1.66);	[L]
R_i	raio de giro da molécula i , Tabelas (1.2);	[L]
T	temperatura, Equação (1.21);	[t]
T_b	temperatura normal de ebulição em Kelvin, Tabelas (1.2);	[t]
T_c	temperatura crítica em Kelvin, Tabelas (1.2);	[t]
T^*	temperatura reduzida, Equação (1.49);	adimensional
\vec{u}_i	mobilidade iônica, Equação (1.104);	[L·T ⁻¹]
\vec{v}_i	velocidade iônica, Equação (1.104);	[L·T ⁻¹]
V_b	volume molar na temperatura normal de ebulição, Tabelas (1.2);	[L ³ ·mol ⁻¹]
V_c	volume molar na temperatura crítica, Tabelas (1.2);	[L ³ ·mol ⁻¹]
v_r	velocidade relativa, definição (1.17);	[L·T ⁻¹]
\vec{v}_A	mobilidade da molécula A , vetorial, Equação (1.66);	[L·T ⁻¹]
$v_{A,z}$	mobilidade da molécula A , na direção z , Equação (1.92);	[L·T ⁻¹]
x_A	fração molar da espécie A (líquido), Equação (1.89);	adimensional
y_i	fração molar da espécie i , Equação (1.59);	adimensional
w	fator acêntrico, Tabela (1.2);	adimensional
z	frequência de colisão, Equação (1.20);	[T ⁻¹]
z_i	valência do íon i , Equação (1.104).	adimensional

Letras gregas

δ_i	momento dipolar adimensional da espécie i , Equação (1.53);	adimensional
ε_{AB}	energia máxima de atração da mistura (A/B), Equação (1.33);	[F·L]
ε_i	energia máxima de atração da molécula i , Quadro (1.1);	[F·L]
ε_p	porosidade da partícula, Equação (1.132);	adimensional
γ_A	coeficiente de atividade, Equação (1.61);	[F·L·mol ⁻¹]
γ_{\pm}	coeficiente de atividade para soluções eletrolíticas, Equação (1.125);	[F·L·mol ⁻¹]
$\varphi_{AB}(r)$	energia potencial de atração–repulsão, Equação (1.33);	[F·L]
λ	caminho livre médio, Figura (1.1), definição (1.23);	[L]
λ_i	condutividade iônica limite, Equação (1.119);	[ohm/eq.]
μ_A	potencial químico da espécie A, Equação (1.60);	[F·L·mol ⁻¹]
μ_{AB}	viscosidade molecular dinâmica da solução líquida concentrada, Equação (1.92);	[M·L ⁻¹ ·T ⁻¹]
μ_B	viscosidade molecular dinâmica do meio (solvente), Equação (1.66);	[M·L ⁻¹ ·T ⁻¹]
μ_p	momento dipolar em debyes, Tabelas (1.2);	[L·Q]
ρ	massa específica da solução	[M·L ⁻³]
σ_{AB}	diâmetro médio de colisão para a mistura (A + B), Equação (1.33);	[L]
σ_i	diâmetro de colisão para a mistura (A + B), Quadro (1.1);	[L]
τ	tortuosidade, Equação (1.132);	adimensional
Ω	velocidade média molecular, Equação (1.12) e definição (1.16);	[L·T ⁻¹]
Ω_D	integral de colisão, Equação (1.44) e Equação (1.48);	adimensional
ψ	ângulo de choque, Equação (1.17).	

Subscritos

A	espécie química A
B	espécie química B
b	volume molar à temperatura normal de ebulição
c	crítico
i	espécie química i
me	membrana
w	água
zeo	zeólita
0	n moléculas
1	uma molécula
1	cátion
2	ânion

