

An abstract painting with vibrant colors (blue, red, yellow, green) and a dark, shadowed face in the upper right. A dark blue vertical bar is on the left side of the cover.

Marco Aurélio Cremasco

# Difusão mássica

**Blucher**

Marco Aurélio Cremasco

# DIFUSÃO MÁSSICA

*Difusão mássica*

© 2019 Marco Aurélio Cremasco

Editora Edgard Blücher Ltda.

Imagem da capa: *Pintura sobre papelão*, Solange Bonilha Ribeiro Cremasco

---

# Blucher

---

Rua Pedroso Alvarenga, 1245, 4° andar  
04531-934 – São Paulo – SP – Brasil  
Tel.: 55 11 3078-5366  
**contato@blucher.com.br**  
**www.blucher.com.br**

Segundo 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.

---

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

---

Cremasco, Marco Aurélio  
*Difusão mássica* / Marco Aurélio Cremasco. -- São  
Paulo : Blucher, 2019.  
284 p. : il.

Bibliografia  
ISBN 978-85-212-1390-1 (impresso)  
ISBN 978-85-212-1391-8 (e-book)

1. Engenharia química 2. Massa - Transferência 3.  
Química I. Título.

19-0084

CDD 660.28423

---

Índice para catálogo sistemático:  
1. Engenharia química : Difusão mássica

# CONTEÚDO

<b>CAPÍTULO 1 – BREVE HISTÓRIA DA DIFUSÃO MÁSSICA .....</b>	<b>15</b>
1.1 Apresentação do fenômeno da difusão mássica.....	15
1.2 Contextualização da difusão mássica no âmbito da transferência de massa....	17
1.3 O nascimento da ciência da difusão mássica: Graham e Fick .....	19
1.4 O impacto da 2ª lei de Fick .....	22
1.5 Difusão em sólidos cristalinos .....	23
1.6 Do movimento browniano ao surgimento da difusão estocástica .....	24
1.7 Da termodinâmica de processos irreversíveis ao advento da difusão em sistemas multicomponentes .....	27
1.8 Extensões da difusão mássica .....	29
1.9 Conclusão .....	30
<b>CAPÍTULO 2 – CONCEITOS E DEFINIÇÕES BÁSICAS DE DIFUSÃO MÁSSICA.....</b>	<b>35</b>
2.1 Condição termodinâmica para a difusão mássica .....	35
2.2 Potencial químico.....	38
2.3 As relações de Onsager e a difusão mássica .....	40

2.4	Força motriz prática para a difusão mássica .....	42
2.4.1	Força motriz característica para a difusão mássica em meio gasoso .....	42
2.4.2	Força motriz característica para a difusão mássica em meio líquido .....	46
2.5	1ª lei de Fick na forma vetorial .....	49
2.6	Definições de concentração para mistura binária .....	49
<b>CAPÍTULO 3 – DIFUSÃO MÁSSICA EM GASES .....</b>		<b>55</b>
3.1	Gases .....	55
3.2	Obtenção da 1ª lei de Fick: teoria cinética dos gases simplificada.....	56
3.3	Estimativa do valor do coeficiente de difusão em gases: moléculas apolares e polares .....	60
3.4	Modelo de Fuller-Schetter-Giddings .....	64
3.5	Efeito da não idealidade termodinâmica no coeficiente binário de difusão em gases.....	68
<b>CAPÍTULO 4 – DIFUSÃO MÁSSICA EM LÍQUIDOS.....</b>		<b>75</b>
4.1	Líquidos .....	75
4.2	Difusão mássica de não eletrólitos diluídos em líquidos .....	75
4.3	Difusão mássica mútua de não eletrólitos em líquidos.....	78
4.4	Difusão mássica de eletrólitos diluídos em líquidos .....	85
4.5	Difusão mássica de eletrólitos concentrados em líquidos .....	88
<b>CAPÍTULO 5 – DIFUSÃO MÁSSICA EM FLUIDOS SUPERCRÍTICOS.....</b>		<b>93</b>
5.1	Fluidos supercríticos.....	93
5.2	Modelo de Stokes-Einstein.....	95
5.3	Modelo das esferas rígidas.....	96
<b>CAPÍTULO 6 – DIFUSÃO MÁSSICA EM SÓLIDOS CRISTALINOS .....</b>		<b>105</b>
6.1	Sólidos.....	105
6.2	Difusão em sólidos cristalinos .....	105
6.3	Difusão em sólidos nanocristalinos.....	111

<b>CAPÍTULO 7 – DIFUSÃO MÁSSICA EM SÓLIDOS POROSOS.....</b>	<b>115</b>
7.1 Sólidos porosos .....	115
7.2 Difusão simples ou de Fick .....	117
7.3 Difusão superficial.....	122
7.4 Difusão de Knudsen .....	125
7.5 Difusão configuracional.....	129
<b>CAPÍTULO 8 – DIFUSÃO MÁSSICA EM MEMBRANAS.....</b>	<b>137</b>
8.1 Membranas .....	137
8.2 Difusão em membranas porosas.....	138
8.2.1 Escoamento viscoso ou capilar.....	139
8.3 Difusão em membranas poliméricas.....	145
<b>CAPÍTULO 9 – DIFUSÃO MÁSSICA EM SISTEMAS MULTICOMPONENTES.....</b>	<b>155</b>
9.1 Relações de Onsager para sistemas multicomponentes .....	155
9.2 Concentração em sistemas multicomponentes .....	156
9.3 Velocidades e fluxos em sistemas multicomponentes .....	160
9.4 Equação de Maxwell-Stefan .....	164
9.5 Coeficiente generalizado de difusão em sistemas multicomponentes .....	171
<b>CAPÍTULO 10 – DESCRIÇÃO DA DIFUSÃO MÁSSICA EM MEIO CONTÍNUO .....</b>	<b>179</b>
10.1 Hipótese do contínuo e a equação da continuidade do soluto A.....	179
10.2 Condições de fronteira.....	184
10.3 Descrição da difusão mássica em meio gasoso estagnado: o modelo pseudoestacionário.....	187
10.4 Descrição da difusão mássica em meio líquido com reação química homogênea .....	195
10.5 Descrição da difusão mássica em sólido cristalino.....	200

10.6	Descrição da difusão mássica em sólido poroso .....	202
10.6.1	Difusão intraparticular: adsorção física.....	202
10.6.2	Descrição da difusão mássica intraparticular com reação química heterogênea .....	212

## **CAPÍTULO 11 – INTRODUÇÃO À DIFUSÃO MÁSSICA ESTOCÁSTICA ....223**

11.1	Abordagem determinística vs. estocástica para a difusão mássica .....	223
11.2	Probabilidade .....	224
11.3	Variáveis aleatórias .....	225
11.4	Geração de números aleatórios .....	226
11.5	Processos estocásticos markovianos .....	232
11.6	Modelo de Ehrenfest.....	233
11.7	Passeio aleatório .....	236
11.8	A 2ª lei de Fick como equação mestre .....	240
11.9	Equação de Langevin e o movimento browniano .....	243
11.9.1	Abordagem clássica.....	243
11.9.2	Limite viscoso .....	245

## **REFERÊNCIAS .....**

## **NOMENCLATURA .....**

Letras gregas.....	273
Subscritos .....	275
Sobrescritos.....	275

## **ÍNDICE REMISSIVO .....**

## CAPÍTULO 1

# BREVE HISTÓRIA DA DIFUSÃO MÁSSICA

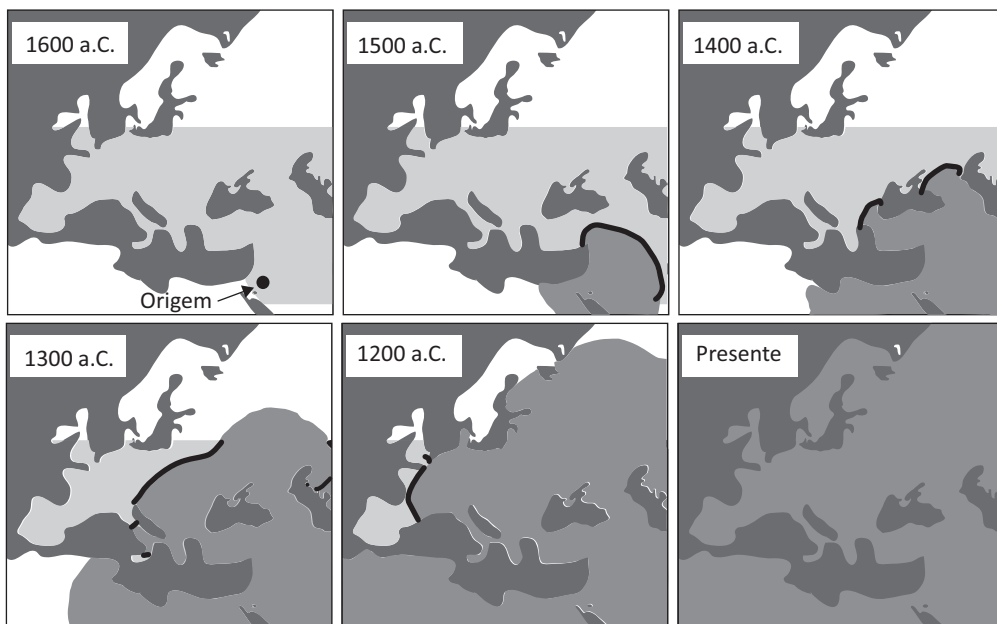
### 1.1 APRESENTAÇÃO DO FENÔMENO DA DIFUSÃO MÁSSICA

Um dos primeiros passos para a compreensão do que vem a ser *difusão mássica* está na busca da etimologia do vocábulo *difusão*, que remete ao verbo latino *diffundere*, guardando em si o significado de *espalhar* (MEHRER; STOLWIJK, 2009). Segundo Tateishi (2010), esse verbo é formado pelo prefixo *dif-* (separar – em todas as direções) + *fundere* (derramar, espalhar), conduzindo à possível interpretação de *espalhar em várias direções*. O conceito de difusão é utilizado em diversos campos do conhecimento, estendendo-se da física à química, da biologia à sociologia, chegando à economia (GAUR; MISHRA; GUPTA, 2014), assim como à história e à geografia, como pode ser observado na Figura 1.1, que ilustra a difusão do ser humano moderno pela Europa a partir do Oriente Próximo.

Ao utilizar o termo *difusão*, deve-se, necessariamente, haver um complemento para definir a que difusão se refere. Em outras palavras: difusão de quê? Neste livro, a difusão refere-se ao transporte de matéria, na forma de átomos, moléculas ou íons, em determinado meio, sendo este gasoso, líquido, sólido, em condição termodinâmica de estado supercrítico ou em plasma. Nomeia-se soluto a matéria a ser transportada em tal meio, configurando a difusão mássica (ou molar ou de matéria) a ser estudada nesta obra.

O fenômeno da difusão mássica ocorre exatamente no momento em que os seus olhos estão depositados nesta leitura. Durante a leitura existe a respiração, em que o oxigênio é transferido de seus pulmões para as células de seu sangue, e vice-versa, por mecanismo de difusão mássica (GAUR; MISHRA; GUPTA, 2014). Uma compreensão simples desse fenômeno está no exemplo que se segue: suponha uma gota de tinta depositada, sem agitação e a uma temperatura constante, em um copo contendo água.



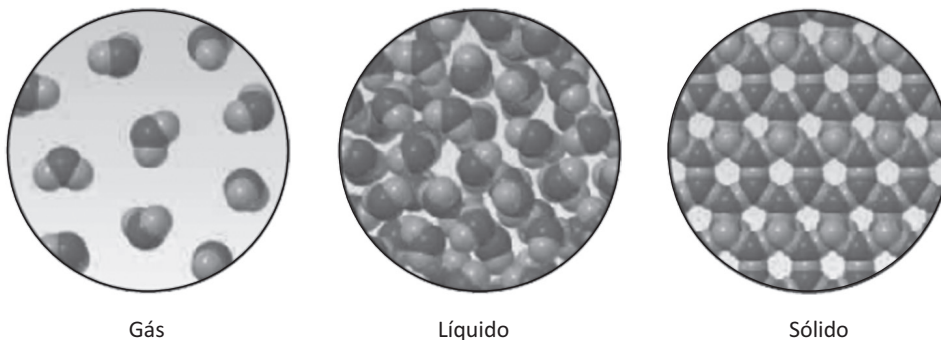


**Figura 1.1** – Expansão do ser humano moderno na Europa, a partir do Oriente Próximo (CURRAT; EXCOFFIER, 2004).

Transcorridas algumas horas, a cor se espalhará alguns milímetros e, após vários dias, a solução estará uniformemente colorida (MEHRER; STOLWIJK, 2009). O fenômeno responsável pelo espalhamento da tinta em várias direções na água (*diffundere*) até a homogeneização da solução é resultado da difusão mássica. Nesse exemplo em particular, associa-se a tinta ao soluto e a água ao meio. Nota-se o exemplo típico da difusão mássica em líquidos, que ocorre em escala molecular e governada, basicamente, pela íntima interação entre as moléculas da tinta e da água.

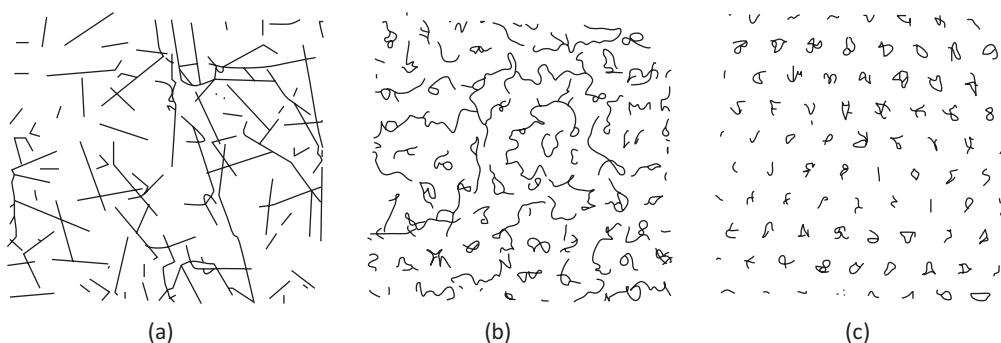
A difusão de moléculas (e mesmo atômica) de determinado soluto é rápida em gases, resultando em taxa de difusão na ordem de centímetros por segundo, e lenta em líquidos, apresentando taxa de difusão, usualmente, na ordem de frações de milímetros por segundo. A difusão mássica em sólidos cristalinos, por sua vez, é um fenômeno por demais lento, e a taxa de difusão diminui fortemente com a redução da temperatura. Perto da temperatura de fusão de um metal, a taxa típica de difusão é de cerca de 1 micron por segundo; perto da metade da temperatura de fusão desse mesmo metal, a taxa fica na ordem de nanômetros por segundo (MEHRER; STOLWIJK, 2009). Observa-se, claramente, a influência do estado da matéria para a difusão de determinado soluto, oferecendo resistência a essa difusão na medida em que a matéria, de que é constituído o meio em que ocorre a difusão mássica, é condensada, conforme ilustra a Figura 1.2.

A complexidade da descrição da difusão mássica está intimamente associada à mobilidade do soluto no meio considerado, bem como ao seu percurso característico. A dificuldade do transporte do soluto *A* aumenta na medida em que o meio oferece resistência para tanto, em particular quando se incrementa o adensamento molecular,



**Figura 1.2** – Distintos estados da matéria (BROWN et al., 2004).

dificultando-se a mobilidade do soluto. A Figura 1.3 ilustra simulações das trajetórias de certo soluto gasoso nos meios gasoso, líquido e sólido. Observa-se o maior deslocamento do soluto à medida que tal agrupamento molecular é diluído, facilitando o fluxo do soluto através do meio.



**Figura 1.3** – Trajetória do soluto A: (a) meio gasoso; (b) meio líquido; (c) meio sólido (baseada em IIDA; GUTHRIE, 1988).

## 1.2 CONTEXTUALIZAÇÃO DA DIFUSÃO MÁSSICA NO ÂMBITO DA TRANSFERÊNCIA DE MASSA

Seja qual for o estado da matéria, verifica-se a presença do fenômeno da difusão mássica em processos tecnológicos envolvendo aqueles de separação da matéria (ou de transferência de massa), tais como adsorção, absorção, secagem, combustão, cristalização, extração, lixiviação, destilação. Enfim, em qualquer processo em que se deseja separar ou adicionar determinado componente em dada mistura ou solução.

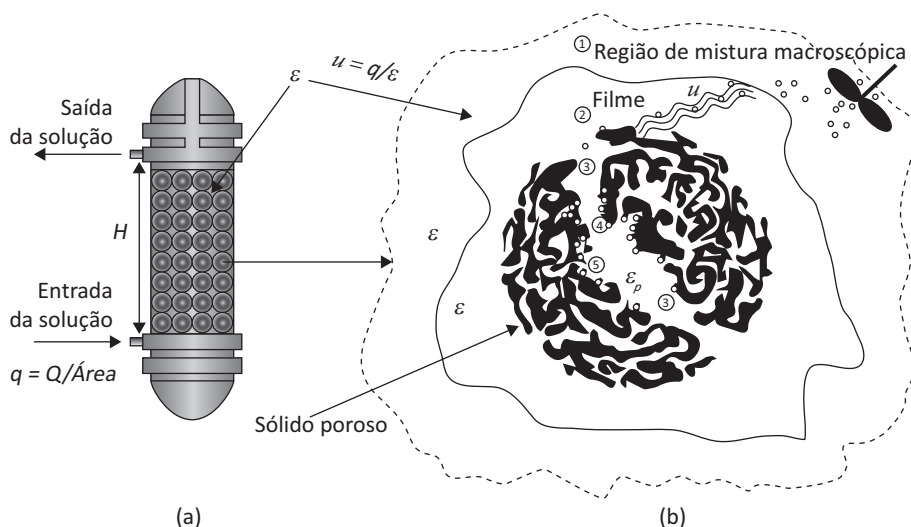
Ao constatar a difusão mássica em aplicações tecnológicas, é importante ressaltar que, enquanto a difusão mássica é governada pela interação molecular soluto-meio, na qual se dá o fluxo mássico em escala molecular, há advecção mássica, cujo transporte do soluto é resultado de seu arraste pelo meio em que está contido. Em se tratando des-

se escoamento, torna-se fundamental descrever a natureza da transferência de quantidade de movimento e do equipamento em que ocorre. No que se refere ao escoamento em reator tubular, por exemplo, identifica-se o regime laminar, em que a transferência de quantidade de movimento ocorre em escala molecular, na qual as forças viscosas são preponderantes; já no regime turbulento, há interação macroscópica de pacotes de fluidos, sendo as forças inerciais as mais importantes. Na situação específica do regime turbulento, associa-se à difusão mássica turbilhonar o carregamento de matéria devido à ação dos turbilhões presentes no escoamento.

No caso de esse reator vir a ser um leito fixo, as forças viscosas são associadas ao escoamento darcyniano, fortemente atrelado às propriedades físicas, como as porosidades tanto do leito quanto das partículas que compõem o recheio. Ao se mencionar condição fluidodinâmica, pode-se especificá-la em termos de movimento do meio, causado por agentes externos, como a ação de um ventilador, caracterizando a convecção mássica forçada. Todavia, esse movimento pode ser resultado da pressão parcial do soluto de forma a alterar a densidade do meio. Essa variação em conjunto com uma força volumar qualquer (gravidade, por exemplo) caracteriza o empuxo mássico, determinando o aparecimento das correntes de convecção mássica natural. Ressalte-se que a diferença entre advecção mássica (ou contribuição convectiva) e convecção mássica é que a primeira se refere tão somente ao arraste do soluto devido à ação do meio, ou seja, trata-se de uma contribuição ao fluxo mássico do soluto; a convecção mássica diz respeito a um fenómeno de transferência de massa global, que abriga efeitos advectivo, difusivo e da geometria em que ocorre tal fenómeno.

Pode haver determinado grau de mistura macroscópica de pacotes de fluidos, ainda que o escoamento ocorra em regime laminar ou darcyniano. Isso acontece, por exemplo, quando se inserem dispositivos em equipamentos (aletas em tubulações) ou devido à fase particulada contida em leitos recheados, o que faz com que o soluto, presente na fase móvel que escoo no interior do equipamento, não se distribua de forma homogênea em todo o contactor (regiões de zonas mortas, por exemplo). Tais efeitos alteram o perfil parabólico do escoamento do meio, no caso do regime laminar, caracterizando a dispersão mássica. A dispersão mássica, assim sendo, surge devido ao grau de mistura do meio, independentemente da natureza do escoamento.

Para que se procure uma compreensão pouco mais abrangente do que foi exposto, considere a situação em que se busca separar determinado soluto (um fármaco) contido em uma solução alcoólica. Para tanto, utiliza-se a técnica de adsorção, conforme a Figura 1.4. Nota-se, na Figura 1.4a, o leito fixo, de  $\text{Área} = \pi D^2/4$  ( $D$ , diâmetro da coluna), que é alimentado com a solução que contém o fármaco a ser adsorvido à vazão volumétrica igual a  $Q$ , resultando na velocidade superficial  $q = Q/\text{Área}$ . A solução, ao entrar na coluna, vai se deparar com o recheio (ou fase particulada ou adsorventes), cujas partículas são porosas e apresentam porosidade  $\varepsilon_p$  (Figura 1.4b). Os interstícios entre os adsorventes são caracterizados pela fração de vazios (ou porosidade do leito),  $\varepsilon$ , propiciando a velocidade intersticial  $u = q/\varepsilon$ .



**Figura 1.4** – Fenômeno de transferência de massa envolvendo vários mecanismos de transporte de matéria.

Na dinâmica da adsorção física, considerando-a isotérmica, são identificadas, pelo menos, cinco etapas: a etapa 1 é o transporte do soluto desde o seio do fluido até a superfície do adsorvente, distante o bastante desta a ponto de o transporte não sofrer influência cisalhante do sólido. Essa etapa é importante na medida em que se identifica o nível de mistura que ocorre no reator por meio da dispersão axial. Nesse caso, assume-se o transporte macroscópico de matéria por correntes dispersivas (agitação) até uma distância em que a ação da parede do adsorvente começa a tornar-se importante. Nessa região, verifica-se a etapa 2, presente na região de filme, em que há predomínio de ação advectiva, por meio do carregamento do soluto por parte da solução, além do espalhamento molecular do soluto nesse filme, que está associado à difusão livre do fármaco no fluido, caracterizando a convecção mássica. Ao entrar em contato com a fase particulada, de natureza porosa, etapa 3, passa a existir a ação decisiva de mecanismos difusivos, governados por efeitos microscópicos. Na etapa 4, o soluto, ao atingir os sítios disponíveis e apresentando afinidade termodinâmica com estes, é adsorvido, passando a difundir-se na superfície interna do adsorvente, etapa 5. Independentemente das etapas apontadas na Figura 1.4, sempre haverá difusão mássica, uma vez que se refere à íntima interação soluto-meio (fármaco-solução). Sua observação, identificação e descrição é um capítulo essencial da história da ciência, uma vez que guarda abordagem multissistêmica e transcendendo a sua aplicação tecnológica, como será visto a seguir.

### 1.3 O NASCIMENTO DA CIÊNCIA DA DIFUSÃO MÁSSICA: GRAHAM E FICK

A ideia de a matéria ser constituída por átomos advém de *Demócrito* de Abdera, filósofo grego que viveu cerca de quatrocentos anos antes de Cristo. No entanto,

uma prova experimental teve que esperar por mais de dois milênios. O conceito de átomos e moléculas começou a tomar forma definitiva na comunidade científica a partir do inglês *John Dalton* (1766-1844) (MEHRER, 2007). O irlandês *Robert Boyle* (1627-1691), por sua vez e intuitivamente, observou a difusão em sólidos cristalinos (sem mencioná-la) no seu estudo *The porosity of bodies*. Em 1684, Boyle fez com que o zinco se difundisse em uma das faces de uma moeda de cobre. O lado da moeda exposto ao zinco ficou na cor dourada, enquanto o outro lado manteve a cor original (NARASIMHAN, 1999; MEHRER; STOLWIJK, 2009). Além da observação de Boyle, cabe mencionar que, no século XVIII, mais precisamente em 1752, o francês *Jean-Antoine Nollet* (1700-1770) relatou o movimento seletivo de líquidos através de uma membrana semipermeável (no caso, uma bexiga de animal) (NARASIMHAN, 1999).

Os primeiros trabalhos, baseados em metodologia experimental e direcionados especificamente ao estudo da difusão mássica, são creditados ao escocês *Thomas Graham* (1805-1869). Considerado o químico mais influente de sua época e um dos fundadores da físico-química (MEHRER, 2007), Graham deu início ao estudo quantitativo e metódico sobre difusão mássica em gases, em grande parte desenvolvido entre 1828 e 1833, cujos resultados foram publicados na *Philosophical Magazine*, em 1833, reconhecendo que gases distintos, quando postos em contato, não se arranjam de acordo com a sua densidade, com o mais pesado pondo-se abaixo do mais leve. Em vez disso, difundem-se, um através do outro, até atingir a homogeneização da mistura (MEHRER; STOLWIJK, 2009). Desse modo, quando dois ou mais gases são misturados em recipiente fechado, a tendência natural é que tais gases se redistribuam por difusão mássica, de tal forma que a mistura venha a apresentar, após certo tempo, composição uniforme em todos os pontos no volume. Graham mostrou experimentalmente que a taxa mássica na qual cada um dos gases,  $\vartheta_A$  e  $\vartheta_B$ , difunde é inversamente proporcional à raiz quadrada, do que se conhece atualmente, de suas massas molares,  $M_A$  e  $M_B$ , reconhecida como lei de Graham (NARASIMHAN, 1999).

$$\frac{\vartheta_A}{\vartheta_B} \propto \sqrt{\frac{M_B}{M_A}} \quad (1.1)$$

Graham, em 1850, apresentou resultados experimentais de difusão de sais em líquidos em sua conferência *On the diffusion of liquids*, observando que a difusão de solutos nesse estado da matéria era, no mínimo, mil vezes mais lenta do que em gases (MEHRER, 2007; MEHRER; STOLWIJK, 2009). Em relação à difusão de sais em líquido, é necessária a menção de que o físico-químico alemão *Walther Hermann Nernst* (1864-1941), em 1888, estudando a difusão de eletrólitos diluídos em líquidos, postulou que íons individuais migram separadamente, contudo, na mesma velocidade, e que as diferenças nas velocidades iônicas induzidas pela pressão osmótica são compensadas por forças eletrostáticas (NARASIMHAN, 1999).

Apesar de Thomas Graham não ter elucidado, por meio de modelo matemático, a difusão de eletrólitos e de não eletrólitos em líquidos, o seu estudo sobre a difusão de

sal em água estimulou o fisiologista alemão *Adolf Eugen Fick* (1829-1901) no desenvolvimento de uma descrição matemática do fenômeno de difusão mássica (MEHRER; STOLWIJK, 2009).

Fick tinha sólida formação em matemática e física. Em 1855, publicou o artigo seminal “Über diffusion”, no qual empregou a lei da conservação da matéria e a analogia entre difusão mássica e fluxo hidráulico (lei de Darcy), condução de calor (lei de Fourier) e transporte de carga elétrica (lei de Ohm) para desenvolver as suas leis fundamentais para a difusão mássica (GAUR; MISHRA; GUPTA, 2014). De acordo com Fick, a descrição do fluxo do soluto  $A$ , em determinado meio  $B$ , é semelhante ao fluxo de calor por condução térmica, na qual a força motriz para o fluxo de matéria é o gradiente de concentração, conhecida hoje em dia como a 1ª lei de Fick,

$$J_{A,z} = -D_{AB} \frac{dC_A}{dz} \quad (1.2)$$

sendo  $J_{A,z}$  o fluxo de difusão molar do soluto  $A$  na direção  $z$ ;  $C_A$  é a concentração molar do soluto  $A$ ; e  $D_{AB}$ , o coeficiente binário de difusão do soluto  $A$  no meio  $B$ . Fick lançou mão da analogia entre o gradiente de concentração e o de temperatura,  $T$ , sendo o último a força motriz para o fluxo condutivo de calor (NARASIMHAN, 1999), conhecida como lei de Fourier para a condução de calor,

$$q_z = -k \frac{dT}{dz} \quad (1.3)$$

com  $q_z$ , fluxo condutivo de calor na direção  $z$ ;  $T$ , temperatura; e  $k$ , condutividade térmica.

A 1ª lei de Fick estabelece que a matéria migra de uma região de maior concentração para uma região de menor concentração dessa mesma matéria. Tanto a 1ª lei de Fick quanto a lei de Fourier são denominadas leis fenomenológicas, pois se caracterizam por apresentarem forças motrizes de concentração,  $dC_A/dz$ , e de temperatura,  $dT/dz$ , tendo como base as respectivas diferenças,  $\Delta C_A \neq 0$  e  $\Delta T \neq 0$ , para que ocorram os fluxos característicos, uma vez que qualquer fenômeno é resultado de certa diferença.

Além de apontar a nítida relação de causa e efeito para o fenômeno difusivo, em que a causa é o gradiente de concentração e o efeito é o fluxo de matéria (CREMASCO, 2015), a contribuição decisiva de Fick para o campo da difusão mássica foi definir o coeficiente de difusão e medi-lo para difusão de sal em água (MEHRER, 2007). É importante a menção de que, na sua proposição original, o coeficiente de difusão surge como simples constante de proporcionalidade, não havendo – até então – interpretação física para o seu significado.

A 1ª lei de Fick pode ser explicada à luz da teoria cinética dos gases, construída a partir dos trabalhos do físico alemão *Rudolf J. E. Clausius* (1822-1888) sobre o caminho livre

médio, em 1858, para o qual se definiu a distância entre os centros de duas moléculas na iminência da colisão, e do escocês de *James Clerk Maxwell* (1831-1879), que, entre 1859 e 1860, descreveu a colisão elástica entre moléculas, considerando-as esferas rígidas, fornecendo uma teoria para os fenômenos de transporte, na qual se introduz o conceito da distribuição de velocidade das moléculas de um gás perfeito, hoje conhecida como distribuição de Maxwell (DIAS, 1994). Os trabalhos de Clausius e Maxwell possibilitaram o advento de uma expressão para o coeficiente de (auto)difusão mássica segundo

$$D_{AA} = \frac{1}{3} \Omega \lambda \quad (1.4)$$

sendo  $D_{AA}$  o coeficiente de autodifusão mássica do soluto  $A$  no meio constituído de suas próprias moléculas;  $\Omega$ , a velocidade média molecular;  $\lambda$ , o caminho livre médio. A importância da contribuição da teoria cinética dos gases para a compreensão da difusão mássica está em que essa teoria estabelece, ao seu modo, que o coeficiente de difusão mássica, assim como o próprio fenômeno da difusão mássica, associa-se à interação molecular soluto-meio, estando intimamente vinculado à mobilidade do soluto em determinado meio, assim como a um trajeto característico, que deve ser percorrido pelo soluto, tendo a resistência do meio a ser vencida. Tal compreensão empírica pode ser estendida, inclusive, a outros estados da matéria.

## 1.4 O IMPACTO DA 2ª LEI DE FICK

Convém ressaltar que outra contribuição de Fick foi empregar o princípio da conservação da matéria em analogia ao tratamento de Fourier para a conservação de energia (MEHRER; STOLWIJK, 2009). Fick propôs uma equação diferencial parcial linear e de segunda ordem para a descrição da distribuição de concentração do soluto no tempo e no espaço, atualmente escrita na forma

$$\frac{\partial C_A}{\partial t} = D_{AB} \frac{\partial^2 C_A}{\partial z^2} \quad (1.5)$$

que é reconhecida como 2ª lei de Fick, inclusive deduzida por Maxwell posteriormente, em 1867. Essa equação possibilita a descrição de vários fenômenos de transferência de massa, incluindo a adsorção física, conforme discutido na seção 1.2. A Equação (1.5) informa que o coeficiente de difusão não depende da concentração do soluto, como, por exemplo, na descrição da evaporação em condições termodinâmicas ideais, e a difusão mássica é dita fickiana. Existem situações em que o coeficiente de difusão depende da concentração do soluto, como a difusão em matrizes poliméricas densas, e o fenômeno da difusão mássica é dita não fickiana, cuja equação diferencial unidimensional é escrita como

$$\frac{\partial C_A}{\partial t} = \frac{\partial^2}{\partial z^2} [D_{AB}(C_A)C_A] \quad (1.6)$$



Soluções das Equações (1.5) e (1.6) para diversos sistemas envolvendo distintas condições de fronteiras, assim como considerando a simultaneidade entre difusão mássica e quantidade de movimento, além da difusão mássica e transporte de energia e da difusão mássica e reação química, são encontradas no livro *The mathematics of diffusion*, do matemático inglês *John Crank* (1916-2006), cuja primeira edição foi publicada em 1956, e a segunda edição, em 1975. Crank (1975) menciona o termo difusão anômala para a difusão não fickiana. Por outro lado, houve, gradativamente, a acomodação da classificação de difusão anômala para modelos descritos por equações diferenciais fracionadas na forma (SUN et al., 2010)

$$\frac{\partial^\alpha C_A}{\partial t^\alpha} = K \frac{\partial^{2\beta} C_A}{\partial |z|^{2\beta}}, \quad 0 < \alpha \leq 1; \quad 0 < \beta \leq 1 \quad (1.7)$$

sendo  $K$  o coeficiente generalizado ou anômalo de difusão;  $\alpha$  e  $\beta$  são os coeficientes fracionados de tempo e espaço. Caso  $0 < \alpha/\beta < 1$ , tem-se a subdifusão; para  $\alpha/\beta > 1$ , identifica-se a superdifusão; e para  $\alpha = \beta = 1$  tem-se a difusão fickiana com  $K = D_{AB}$ . A Equação (1.7) é reconhecida como equação cinética fracionada de coeficiente anômalo constante, sendo que, em 1993, Samko e colaboradores propuseram o conceito de coeficiente anômalo variável (SUN et al., 2010).

## 1.5 DIFUSÃO EM SÓLIDOS CRISTALINOS

O trabalho inaugural de Fick, embora direcionado, empiricamente, para a difusão em gases e líquidos, tornou-se o núcleo para a explicação do mecanismo da difusão mássica em sólidos cristalinos (GAUR; MISHRA; GUPTA, 2014). O emprego da 2ª lei de Fick (difusão fickiana) para a difusão mássica em tal meio foi demonstrado em 1896 por Roberts-Austen, químico inglês e assistente de longa data de Thomas Graham. *Sir William Chandler Roberts-Austen* (1843-1902) realizou estudos sobre os efeitos de impurezas nas propriedades físicas de metais e ligas. Sua obra teve aplicações práticas e os seus estudos sobre o diagrama de fase ferro-carbono contribuíram para demonstrar claramente a cementação do ferro por carbono.

Ainda que o trabalho de Roberts-Austen venha a ser fundamental para a base do entendimento da difusão mássica em sólidos cristalinos, detectou-se uma lacuna na sua formulação, a qual se refere à falta de discussão sobre a dependência do coeficiente de difusão com a temperatura. Historicamente, a dependência da constante de velocidade de reação química e difusividades com a temperatura, hoje referidas como *equação de Arrhenius*, deve-se ao cientista sueco *Svante Arrhenius* (1859-1927), que a propôs, em 1889, para descrever a dependência da constante de velocidade de uma reação química com a temperatura em que ocorre, ou

$$k_D = k_0 \exp\left(-\frac{\Delta E}{RT}\right) \quad (1.8)$$



sendo  $k_D$  a constante da velocidade da reação;  $k_0$ , um fator pré-exponencial;  $\Delta E$ , a energia de ativação (ou potencial);  $RT$ , a energia cinética molecular;  $R$ , a constante universal dos gases; e  $T$ , a temperatura. Já a dependência do coeficiente de difusão atômica,  $D_a$ , com a temperatura, considerando-se o fator pré-exponencial,  $D_0$ , na forma da equação de Arrhenius, segundo

$$D_a = D_0 \exp\left(-\frac{\Delta E}{RT}\right) \quad (1.9)$$

ocorreu cerca de trinta anos depois, em 1922, devido aos trabalhos do russo *Saul Dushman* (1883-1954) e do norte-americano *Irving Langmuir* (1881-1957), que estudaram a difusão de tório em tungstênio. Langmuir considerou essa relação de cunho empírico sem, contudo, mencionar o trabalho de Arrhenius (MEHRER, 2007; MEHRER; STOLWIJK, 2009).

O físico russo *Yakov Ilich Frenkel* (1894-1952), em 1926, introduziu a ideia de difusão atômica em cristais através de defeitos locais (interstícios entre átomos que compõem a estrutura cristalina) e concluiu que a difusão em sólidos cristalinos ocorre devido a um conjunto de saltos atômicos elementares e interações dos átomos e defeitos na estrutura cristalina (GAUR; MISHRA; GUPTA, 2014). Frenkel sugeriu que a agitação térmica provoca transições de átomos de suas posições normais no retículo cristalino para posições intersticiais, deixando para trás vazios na estrutura cristalina. Esse tipo de mecanismo é denominado defeito de Frenkel (MEHRER, 2007). A contribuição essencial de Frenkel foi reconhecer que o mecanismo atômico de difusão em determinada rede cristalina ocorre por meio de excitação térmica dos átomos, parcela  $RT$  na Equação (1.9), a ponto de realizar saltos energéticos para vencer a energia potencial  $\Delta E$ , configurando o que se denominam estados ativados. A Equação (1.9), inclusive, é empregada para a obtenção de correlações experimentais para a predição do coeficiente de difusão em líquidos, em membranas e em certos sólidos porosos.

Em 1942, o norte-americano *Ernest Oliver Kirkendall* (1914-2005) e colaboradores descreveram um então novo mecanismo para a difusão atômica em sólidos cristalinos, hoje conhecido como efeito de Kirkendall, explicando a interdifusão entre cobre e zinco em um sistema cobre-latão. Os dados experimentais de Kirkendall apoiaram a teoria de que a difusão atômica na interface entre dois metais ocorre através de mecanismo de vacâncias na estrutura cristalina, devido à atividade térmica. O efeito de Kirkendall pode ser aplicado para a elucidação de mecanismos difusivos em nanomateriais e tem sido considerado estratégico para a síntese de nanomateriais porosos (EL MEL; NAKAMURA; BITTENCOURT, 2015).

## 1.6 DO MOVIMENTO BROWNIANO AO SURGIMENTO DA DIFUSÃO ESTOCÁSTICA

O botânico escocês *Robert Brown* (1773-1858) observou o movimento errático de pequenas partículas suspensas em líquido, cujo estudo foi publicado, em 1828, no

artigo “A brief account of microscopical observations made in the months of June, July and August 1827 on the particles contained in the pollen of plants”. Brown investigou grânulos de pólen da planta *Clarkia pulchella* (MEHRER, 2007), os quais apresentavam por volta de 5 micra a 6 micra de dimensão linear. Tendo em vista tal dimensão, excepcionalmente pequena para a época, Brown denominou tais grânulos como *molecules*, e disso vem outra contribuição sua para a ciência, com a criação do vocábulo *molécula*. A partir de suas observações, Brown escreveu: “Ao examinar a forma dessas partículas imersas em água, notei que várias delas movimentam-se de forma evidente, cujo movimento não advém nem das correntes do fluido e nem de sua evaporação gradual, mas pertencem à partícula em si”. Esse movimento incessante, irregular, aleatório e inerente a partículas materiais minúsculas, hoje em dia, é denominado movimento browniano (MEHRER, 2007; MEHRER; STOLWIJK, 2009, p. 12).

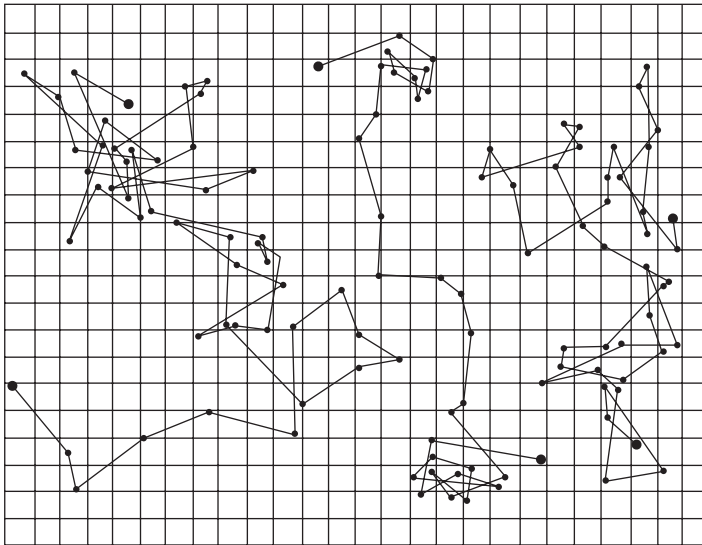
O estudo do movimento errático de partículas materiais microscópicas foi retomado pelo cientista francês *Georges Gouy* (1854-1926), que avaliou o comportamento de diferentes partículas em vários fluidos e mostrou que esse movimento é menos intenso em fluidos mais viscosos, independentemente de forças externas. No entanto, até o início do século XX, não houve progresso significativo para a compreensão teórica do movimento browniano. A razão para tanto era que os principais estudos nesse período, como a teoria cinética dos gases, enfocaram as velocidades das partículas, considerando-as segundo a formulação clássica em que velocidade é a derivada do espaço no tempo. Por outro lado, o trajeto descrito por partículas investigadas por Brown e Goy apresentava-se de modo errático, descrevendo o que seria, hoje em dia, identificado como um fractal. Tal percurso se apresenta pouco diferenciável, implicando o comprometimento da obtenção de velocidade do modo habitual até então (MEHRER; STOLWIJK, 2009). Todavia, os trabalhos do físico e matemático alemão *Albert Einstein* (1879-1955) e do físico polonês *Marian Smoluchowski* (1872-1917) vieram a elucidar o movimento browniano e associá-lo à difusão de solutos diluídos em líquidos. Einstein, em 1905, compreendeu que a quantidade básica para a descrição do movimento das partículas em escala browniana não é a velocidade, mas o seu deslocamento quadrático médio,  $\langle x^2 \rangle$ . Einstein obteve uma relação entre o coeficiente de difusão de partículas suspensas em líquido e a viscosidade dinâmica deste a partir da equação de Stokes para a força viscosa (MEHRER; STOLWIJK, 2009) explicitando numericamente que, em seu movimento errático, as partículas são desaceleradas pela força de arraste advinda do meio líquido (NARASIMHAN, 1999), conforme

$$3\pi\eta_B d_A D_{AB} = k_B T \quad (1.10)$$

sendo o termo à esquerda da igualdade associado à força de arraste, com viscosidade dinâmica do meio,  $\eta_B$ , e  $d_A$ , o diâmetro característico da molécula do soluto. O termo à direita está relacionado à energia cinética, térmica, do meio, em que  $k_B$  é a constante de Boltzmann. A Equação (1.10) é conhecida como equação de Stokes-Einstein, destinada à predição do valor do coeficiente de difusão de certo soluto diluído em meio líquido. Conhecida também como teoria fluidodinâmica (ou hidrodinâmica) para descrever o mecanismo de difusão mássica em líquidos, o seu surgimento construiu

uma ponte sobre o fosso entre mecânica e termodinâmica (MEHRER, 2007), ampliando a visão mecanicista para a interpretação do coeficiente de difusão. A proposição da Equação (1.10) foi, inclusive, avaliada por Walton (1960), para a possibilidade da predição do valor do coeficiente de difusão em fluidos supercríticos, com base na alteração da viscosidade desses fluidos em condições supercríticas.

O interesse de Smoluchowski por estatística molecular o levou, por volta de 1900, a considerar o movimento browniano, publicando seus resultados após 1906, motivado pelo trabalho de Einstein. Smoluchowski estudou o movimento browniano de partículas materiais sob a influência de força externa (MEHRER, 2007). A confirmação experimental da teoria de Einstein-Smoluchowski veio com os ensaios experimentais do cientista francês *Jean Baptiste Perrin* (1870-1942), que observou o movimento errático de grânulos de *1,4 micra*, conforme ilustra a Figura 1.5.



**Figura 1.5** – Movimento browniano (PERRIN, 1910).

Em 1908, o também francês *Paul Langevin* (1872-1946) desenvolveu uma formulação alternativa para obter o valor do deslocamento quadrático médio, que está intimamente associado ao coeficiente de difusão. No lugar de resolver, como Einstein, uma equação diferencial, Langevin partiu do princípio de como as forças atuam em uma única partícula material. Nesse caso, tal partícula, de massa  $m$ , é posta em movimento devido à transferência de momento a ela imposta por moléculas de líquido que colidem com tal partícula. Esta, por sua vez, é retardada pela resistência viscosa oferecida pelo líquido. Assim, a força líquida sobre a partícula é igual à soma de uma força de arraste e de uma força estocástica  $\xi(t)$  ou

$$m \frac{dv(t)}{dt} = -3\pi\eta_B d_A v(t) + \xi(t) \quad (1.11)$$

O matemático norte-americano *Norbert Wiener* (1894-1964), em 1923, formalizou rigorosamente o modelo matemático para a descrição do movimento browniano, razão pela qual o movimento browniano também é conhecido como processo de Wiener (CASTRO, 2013).

Talvez a abordagem estocástica para a descrição do fenômeno difusivo seja a que mais se aproxima do vocábulo latino para a difusão: espalhamento em várias direções, agora ampliado para espalhamento *aleatório* em várias direções, cujos resultados são probabilísticos e descritos, por exemplo, por funções de densidade de probabilidades, em que a variância,  $\sigma^2$ , associa-se ao deslocamento quadrático médio,  $\langle x^2 \rangle$ , do soluto *A* em determinado meio *B*, possibilitando a obtenção do valor do coeficiente binário de difusão como

$$\sigma^2 = \langle x^2 \rangle = 2D_{AB}t \quad (1.12)$$

da qual é possível, por exemplo, relacionar-se com a Equação (1.10), caracterizando o que também se denomina difusão normal. Na situação em que  $t = t^\alpha$ , na Equação (1.12), tem-se o coeficiente anômalo de difusão, em que, caso  $\alpha < 1$ , o tipo de difusão é dito subdifusão e, caso  $\alpha > 1$ , tem-se a superdifusão.

## 1.7 DA TERMODINÂMICA DE PROCESSOS IRREVERSÍVEIS AO ADVENTO DA DIFUSÃO EM SISTEMAS MULTICOMPONENTES

A termodinâmica clássica teve início na primeira metade do século XIX, fundamentalmente como resultado de um esforço para aprimorar o rendimento de máquinas a vapor destinadas a transformar calor em trabalho mecânico (SEARS; SALINGER, 1978), sendo restrita a situações de equilíbrio e aplicando-se para processos reversíveis e para aqueles entre estados de equilíbrio (VAVRUCH, 2002). A termodinâmica clássica pode ser considerada uma teoria consolidada a partir da segunda metade do século XIX, com a definição de temperatura absoluta, em 1848, pelo irlandês *William Thomson* (1824-1907), conhecido como lorde Kelvin, e com as formulações da 2ª lei da termodinâmica por Thomson em 1851, e *Rudolf Clausius* (1822-1888), em 1854, que também introduziu o conceito de entropia em 1865 (LEBON; JOU, 2015).

Clausius foi o primeiro a identificar a entropia de um sistema, de cujo enunciado advém a 2ª lei da termodinâmica, da qual se postula que a entropia, *S*, de um sistema isolado ou permanece constante ou aumenta (LEBON; JOU, 2015),

$$dS \geq 0 \quad (1.13)$$

Em 1875, o norte-americano *Josiah Willard Gibbs* (1839-1903) publicou o livro *On the equilibrium of heterogeneous substances*. Uma das contribuições de Gibbs, entre

várias, foi a descrição do potencial químico enquanto energia parcial molar da energia livre (de Gibbs),

$$\left( \frac{\partial G}{\partial n_i} \right)_{P,T,n_j} = \mu_i, \text{ com } (j = 1 \dots N; j \neq i) \quad (1.14)$$

em que  $G$  é a energia livre de Gibbs;  $n_i$ , o número de mols da espécie  $i$ ;  $\mu_i$ , o potencial químico da espécie  $i$ ;  $j$ , qualquer outra espécie química diferente da  $i$ . Aqui, abre-se um parêntesis para destacar que o advento do conceito de potencial químico, como tendência de escape da matéria, foi decisivo para o estudo da difusão mássica, principalmente ao substituir a concentração enquanto força motriz à transferência de matéria.

A descoberta de Clausius para o balanço de entropia baseou-se no axioma *o calor não passa, por si próprio, de um corpo frio para outro aquecido* (MÜLLER; WEISS, 2012). O princípio do aumento de entropia, regido pela 2ª lei da termodinâmica, lança luz no estudo de processos irreversíveis (SEARS; SALINGER, 1978). A termodinâmica irreversível tem como pressuposto que a taxa de produção de entropia dá-se em processo irreversível. Verifica-se, dessa maneira, que a termodinâmica irreversível (ou de não equilíbrio) é identificada nas leis empíricas de Fourier para a condução de calor e na lei de Fick para a difusão mássica (VAVRUCH, 2002). Assim, o objetivo central das primeiras lentes à termodinâmica de não equilíbrio era construir fundamentos termodinâmicos às leis fenomenológicas estabelecidas por Fourier e Fick. Os trabalhos fundadores neste campo do conhecimento são creditados, principalmente, ao norueguês *Lars Onsager* (1903-1976) e ao russo *Ilya Prigogine* (1917-2003), que possibilitaram constituir a essência do que, atualmente, se denomina termodinâmica irreversível clássica (LEBON; JOU, 2015), desenvolvida para tratar processos em sistemas que apresentam pequenos desvios do estado de equilíbrio (WU, 1969).

A termodinâmica de processos irreversíveis emerge principalmente com os trabalhos de Onsager, com a formulação de uma relação geral de reciprocidade na interferência mútua de processos irreversíveis e simultâneos (CALLEN; GREENE, 1952). Onsager, Prêmio Nobel de Química de 1968, tinha interesses generalizados, que incluíam coloides, dielétricos, transições ordem-desordem, hidrodinâmica, termodinâmica e mecânica estatística. O Prêmio Nobel foi devido ao teorema da reciprocidade, que leva o seu nome. Esse teorema afirma que a matriz dos coeficientes fenomenológicos, que se relacionam aos fluxos,  $\vec{J}_p$ , e às forças generalizadas,  $\vec{X}_p$ , da teoria de transporte, é simétrica (ONSAGER, 1931).

$$\vec{J}_1 = L_{11}\vec{X}_1 + L_{12}\vec{X}_2 \quad (1.15)$$

$$\vec{J}_2 = L_{21}\vec{X}_1 + L_{22}\vec{X}_2 \quad (1.16)$$

Os termos não diagonais da matriz de Onsager incluem os fenômenos cruzados, tais como a influência do gradiente de potencial químico de uma espécie sobre o fluxo

de outra ou o efeito do gradiente de temperatura sobre o fluxo de várias espécies químicas, que podem ser significativos para os fenômenos de difusão mássica (MEHRER, 2007). Tais fenômenos cruzados indicam, por exemplo, a influência do gradiente de temperatura no transporte de matéria, conhecido como efeito Soret, bem como a influência de gradiente de potencial químico no transporte de energia, conhecido como efeito Dufour.

A contribuição de Onsager demonstra o nítido efeito na transferência de determinado soluto dos gradientes de potencial químico de diversos componentes presentes em um meio em que ocorre o fenômeno difusivo mássico, caracterizando a difusão mássica de multicomponentes, traduzido na equação de Maxwell-Stefan

$$-D_{ij} \frac{x_i}{RT} \bar{\nabla} \mu_i = \sum_{j=1, j \neq i}^N \frac{x_i x_j (\bar{v}_i - \bar{v}_j)}{D_{ij}} \quad (1.17)$$

em que a força de arraste entre as espécies  $i$  e  $j$  é proporcional à diferença de suas velocidades absolutas, enquanto o efeito difusivo atua contrariamente ao efeito dessa força. De igual modo à abordagem einsteiniana, aqui se estabelece a relação entre mecânica e termodinâmica, mas considerando todos os efeitos de interação, inclusive físico-química, entre as espécies que compõem o meio difusivo e entre este e o soluto a ser considerado. Abordagens convencionais de difusão mássica em misturas multicomponentes baseiam-se na suposição de que o fluxo difusivo de cada componente é proporcional à sua própria força motriz. Tal enfoque é válido para casos especiais, tais como difusão binária, difusão de um soluto diluído em mistura multicomponente e quando os componentes presentes na mistura apresentam características similares. A partir das últimas décadas do século XX evidenciou-se que sistemas multicomponentes apresentam características de transporte completamente diferentes de um sistema binário (TAYLOR; KRISHNA, 1993). Ainda que os conceitos essenciais para a abordagem multicomponente datem de 1866, com Maxwell, e de 1871, com o austríaco *Josef Stefan* (1835-1893), foi com a publicação, em 1993, do livro *Multicomponent mass transfer*, do norte-americano *Ross Taylor* e do indiano *Rajamani Krishna*, que tal enfoque passou a ser divulgado com mais amplitude no meio científico, muito em particular nas aplicações tecnológicas envolvendo transferência de massa, tais como destilação, absorção e adsorção.

## 1.8 EXTENSÕES DA DIFUSÃO MÁSSICA

Há de se notar que, nessa breve introdução à história da difusão mássica, houve o direcionamento de sua apresentação para a difusão de solutos nos distintos estados da matéria, conforme a Figura 1.2, porém, a difusão mássica ocorre em outros meios, como aqueles em suportes poliméricos e sólidos porosos (veja a Figura 1.4b). Aqui, inclusive, cabe retomar a lembrança do trabalho de Nolle, de 1752, sobre o movimento seletivo de líquidos em uma membrana semipermeável, assim como o trabalho do

francês *Joachim Henri Rene Dutrochet* (1776-1847), que, entre 1825 e 1827, realizou estudos sistemáticos sobre osmose, sendo que, no mesmo período, o físico e matemático francês *Siméon-Denis Poisson* (1781-1840) procurou a explicação para o fenômeno da osmose em termos da teoria capilar. Inclusive, nessa época, estudos sobre capilaridade despertaram a atenção de vários cientistas franceses, podendo-se citar *Jean Léonard Marie Poiseuille* (1797-1869), com trabalhos sobre o escoamento de água em capilares, e *Henry-Philibert Gaspard Darcy* (1803-1858), que, em 1856, fez ensaios sobre fluxo de água em leito fixo constituído de areia (filtração), de cuja expressão original, hoje conhecida como lei de Darcy, é possível escrever para a velocidade superficial do líquido,  $q$ , que atravessa tal leito (veja a Figura 1.4a),

$$q = -\frac{k}{\eta} \frac{dP}{dz} \quad (1.18)$$

sendo, aqui,  $k$  a permeabilidade;  $P$ , a pressão encontrada no sistema. Verifica-se, de pronto, a analogia entre a equação de Darcy e as equações de Fourier e da 1ª lei de Fick. A importância da Equação (1.18) está na sua extensão para a explicação do fenômeno difusivo em sólidos macroporosos, abrindo-se, dessa maneira, novos olhares e mecanismos para a difusão mássica nesse tipo de matriz, na dependência do diâmetro médio dos poros, comungando mecanismos de transporte de matéria, tais como a teoria cinética dos gases com o diâmetro dos poros, para resultar, por exemplo, na difusão de Knudsen.

A difusão mássica também aparece em fluidos supercríticos, caso em que existem teorias com base no movimento browniano e mesmo na teoria cinética dos gases. É válido citar a difusão em plasma, inaugurada em 1946 pelo físico norte-americano *David Joseph Bohm* (1917-1992), de cujo trabalho resultou a relação semiempírica (BITTENCOURT, 2004)

$$16eBD_{AB} = k_B T \quad (1.19)$$

em que  $e$  é a carga elementar e  $B$ , a força do campo magnético. Por analogia à Equação (1.10), verifica-se, na Equação (1.19), conhecida como equação de Bohm, a equivalência entre a força de indução magnética, em que o soluto (no caso, elétrons) está submetido, e a energia cinética do meio.

## 1.9 CONCLUSÃO

Conforme o apresentado neste capítulo e por inspeção do Quadro 1.1, a história e a própria ciência da difusão mássica estão fundamentadas em alguns pilares, destacando-se:

1. O estudo empírico de Graham sobre difusão em gases e, posteriormente, de sais em líquidos. Tais experimentos, principalmente em líquidos, inspiraram Fick na



proposição de equações, que hoje levam o seu nome, para a difusão mássica, identificando o coeficiente de difusão como coeficiente de proporcionalidade e independente da concentração. A importância de Fick é vital na medida em que estabelece, à semelhança de Fourier para a condução térmica, a abordagem fenomenológica do transporte de matéria por meio da relação de causa (diferença de concentração) e efeito (fluxo difusivo).

2. A contribuição de Clausius e Maxwell, ao se debruçarem teoricamente sobre a análise microscópica de colisões moleculares em gases, abrindo as portas para a proposição de expressões para a estimativa do valor do coeficiente de difusão, assim como proporcionando significado físico para tal coeficiente e, portanto, indo além de mera constante de proporcionalidade.

**Quadro 1.1** – Cronologia de algumas contribuições significativas para a difusão mássica até o século XX (baseado em NARASIMHAN, 1999)

Cientista	Ano	Contribuição
Boyle	1684	Observação da difusão de zinco em uma moeda de cobre
Nollet	1752	Observação do fenômeno da osmose
Fourier	1822	Livro: <i>Theorie analytique de la chaleur</i>
Dutrochet	1827	Trabalhos experimentais sobre osmose
<sup>(a)</sup> Brown	1828	Observação do movimento errático de partículas microscópicas
Graham	1833	Estudos experimentais sobre difusão em gases
Poiseuille	1846	Estudos experimentais sobre escoamento de água em capilares
Graham	1850	Estudos experimentais sobre difusão em líquidos
<sup>(a)</sup> Lorde Kelvin	1851	Formulação da 2ª lei da termodinâmica
Fick	1855	Aplicação dos modelos de Fourier para a difusão mássica
Darcy	1856	Estudo do escoamento em meios porosos
<sup>(a)</sup> Clausius	1858	Introdução do conceito de caminho livre médio
<sup>(a)</sup> Maxwell	1859-1867	Utilização da teoria cinética dos gases em fenômenos de transporte
<sup>(a)</sup> Clausius	1865	Introdução do conceito de entropia
<sup>(a)</sup> Gibbs	1865	Livro: <i>On the equilibrium of heterogeneous substances</i>
Van't Hoff	1887	Desenvolvimento da teoria da pressão osmótica por analogia à lei dos gases
Nernst	1888	Interpretação da 1ª lei de Fick em termos de forças e resistências
<sup>(a)</sup> Arrhenius	1889	Dependência da constante de velocidade de reação química com a temperatura
Roberts-Austen	1896	Estudo experimental sobre difusão em sólidos cristalinos (metálicos)
Einstein	1905	Movimento browniano e equação para o coeficiente de difusão em líquidos
Langevin	1908	Introdução de equação diferencial estocástica para o movimento browniano

(continua)



**Quadro 1.1** – Cronologia de algumas contribuições significativas para a difusão mássica até o século XX (baseado em NARASIMHAN, 1999) (*continuação*)

Cientista	Ano	Contribuição
<sup>(a)</sup> Langmuir e Dushman	1922	Extensão da equação de Arrhenius para o coeficiente de difusão em sólidos
<sup>(a)</sup> Frenkel	1926	Difusão mássica em sólidos metálicos através de defeitos locais
<sup>(a)</sup> Onsager	1931	Reciprocidade na interferência mútua de processos irreversíveis e simultâneos
<sup>(a)</sup> Kirkendall	1946	Interdifusão atômica na interface entre dois metais
<sup>(a)</sup> Bohm	1946	Estudo da difusão em plasma
<sup>(a)</sup> Crank	1956	Livro: <i>The mathematics of diffusion</i>
<sup>(a)</sup> Taylor e Krishna	1993	Livro: <i>Multicomponent mass transfer</i>

<sup>(a)</sup> inclusão da presente obra.

- As observações experimentais de Robert Brown a respeito do movimento incessante e aleatório de partículas microscópicas, denominado posteriormente movimento browniano, cuja descrição teórica se deve, principalmente, a Albert Einstein, permitindo, além de estabelecer um mecanismo para a difusão em líquidos, lançar bases para futuras correlações para o coeficiente binário de difusão em líquidos. Cabe destacar a contribuição de Langevin, que, além de identificar a resistência viscosa oferecida pelo meio líquido à difusão de certo soluto, ou seja, uma visão determinística da força de arraste, propõe a existência de uma componente aleatória de força exercida sobre o soluto, estabelecendo os fundamentos para o que vem a ser difusão estocástica. A partir de então, a difusão mássica também pode ser conceituada como um fenômeno de dispersão molecular aleatória de matéria governada pela interação soluto-meio.
- No final do século XIX, Roberts-Austen estendeu as leis de Fick para a difusão em sólidos cristalinos. Na década de 1920, Dushman e Langmuir propuseram uma expressão empírica para o coeficiente de difusão, dependente da temperatura, à semelhança daquela proposta por Arrhenius, para descrever a constante de velocidade de reações químicas. Essa equação mostra a dependência do coeficiente de difusão como função exponencial da temperatura, que, posteriormente, Frenkel associou a saltos energéticos de átomos na estrutura cristalina da matriz sólida, ocupando interstícios entre os átomos em tal estrutura. Além de Frenkel, pode-se reconhecer a contribuição de Kirkendall quanto à descrição da difusão de átomos em metais como, também, fruto de vacâncias na interface entre os materiais que, no futuro, seria importante para a obtenção de nanomateriais.
- A importância da termodinâmica clássica a partir das formulações da 2ª lei da termodinâmica por lord Kelvin e Clausius; da introdução do conceito de entropia por Clausius, de onde se postula o aumento da entropia de um sistema;

das diversas contribuições de Gibbs, entre as quais a descrição do potencial químico, que, tempo depois, teve papel central, como propriedade termodinâmica intensiva, ao substituir a concentração como força motriz à difusão mássica.

6. O advento, na década de 1930, da termodinâmica do não equilíbrio ou termodinâmica de processos irreversíveis, possibilitando empregar fundamentos termodinâmicos às leis fenomenológicas de condução de calor e de matéria. Destacam-se os trabalhos de Onsager, permitindo identificar de forma objetiva que não somente o gradiente de (agora) potencial químico é o responsável pelo transporte difusivo de determinado soluto; tal transporte pode advir de outras fontes, como, por exemplo, o gradiente de temperatura. Além disso, estabelece-se o efeito, na difusão de determinado soluto, de gradientes de potencial químico de distintas espécies presentes no meio difusivo.
7. Evidencia-se, no final do século XX, que o enfoque para o transporte de certo soluto em um meio de várias espécies deve ser repensado, principalmente para a obtenção do coeficiente de difusão, denominado, para tal situação, coeficiente de Maxwell-Steffan. Nesse caso, é necessária a citação da obra de Taylor e Krishna, *Multicomponent mass transfer*. Além disso, arvora-se no século XXI a ampliação, para o campo das engenharias, das abordagens via equações diferenciais fracionadas e enfoques probabilísticos para a descrição de fenômenos difusivos, considerando-se a difusão anômala.

Ao se percorrer a história da ciência da difusão mássica, notam-se diversas abordagens para descrevê-la, todavia culminando em um ator central: o coeficiente de difusão. Verifica-se que, ao buscar compreendê-lo, o fenômeno difusivo estará, necessariamente, compreendido. Dessa maneira, o coeficiente de difusão,  $D_{AB}$ , como o próprio fenômeno da difusão mássica, associa-se à interação soluto-meio, governada por características e propriedades tanto do soluto quanto do meio; entre diversos solutos entre si (no caso de difusão multicomponente). Tal interação está intimamente associada à mobilidade aleatória do soluto  $A$  no meio  $B$ ,  $u_A$ , assim como a um percurso característico  $\delta$ , que deve ser percorrido pelo soluto, tendo a resistência do meio a ser vencida. De modo geral, o coeficiente de difusão se apresenta segundo

$$D_{AB} \equiv u_A \delta \quad (1.20)$$

A natureza do coeficiente de difusão é molecular e aleatória (sob o ponto de vista browniano), traduzida na relação (1.20), pois depende das características do soluto, através de sua mobilidade intrínseca, e da característica do meio que oferece certo grau de resistência à movimentação do soluto e à própria interação soluto-meio que, por sua vez, afeta o percurso característico do soluto. Por exemplo, o percurso característico do oxigênio no ar está associado ao caminho livre médio do  $O_2$ ; na água,

está associado ao seu trânsito aleatório molecular no meio, segundo seu deslocamento quadrático médio; em sólido cristalino, esse percurso associa-se ao salto energético das moléculas de  $O_2$  na estrutura cristalina. Ao se retomar a análise da Figura 1.3, verifica-se claramente o aumento do deslocamento do soluto à medida que o adensamento do meio é atenuado, implicando, conforme a Equação (1.20), em maior valor para o coeficiente de difusão.

**Difusão mássica refere-se ao espalhamento de matéria, basicamente em escala molecular, aleatória e regida naturalmente pela segunda lei da termodinâmica. Trata-se de ciência multidisciplinar, abarcando conhecimentos de matemática, química, física, termodinâmica e fenômenos de transporte.**

Nesta obra, são abordados temas como história da difusão mássica, efeito da termodinâmica na difusão de matéria, mecanismos de transporte molecular em gases, líquidos, fluidos supercríticos, membranas, sólidos cristalinos, nanocristalinos e porosos, assim como em sistemas multicomponentes. Neste livro, a difusão mássica é apresentada em termos de equações diferenciais, em meio contínuo, direcionadas à descrição de vários fenômenos de transferência de massa. Estuda-se, também, a difusão mássica enquanto fenômeno aleatório em meio discreto e probabilístico.

Esta obra pode ser utilizada em cursos de graduação e de pós-graduação em que são necessários conhecimentos básicos de transporte molecular de matéria, bem como ser considerada como material de apoio a profissionais que atuam em processos de transformação, como os encontrados nas indústrias química, bioquímica, petroquímica, farmacêutica, agrícola, mecânica, metalúrgica, têxtil, de papel, de materiais, de petróleo e de alimentos.

[www.blucher.com.br](http://www.blucher.com.br)

ISBN 978-85-212-1390-1



9 788521 213901

**Blucher**



Clique aqui e:

[VEJA NA LOJA](#)

## Difusão Mássica

---

**Marco Aurélio Cremasco**

ISBN: 9788521213901

Páginas: 284

Formato: 17 x 24 cm

Ano de Publicação: 2019

Peso: 0.485 kg

---