

Fenômenos de Transporte III

Aula 03

Prof. Gerônimo Virgínio Tagliaferro

DIFUSÃO EM FASE LÍQUIDA

1- Difusão de um soluto não-eletrolítico em soluções líquidas diluídas.

Um soluto não-eletrolítico é aquele que em contato com uma solução líquida, não se decompõe em íons. Por exemplo: dissolução de gases ou a difusão de hidrocarbonetos em soluções líquidas diluídas.

Quanto à característica de uma solução diluída, ela se refere a quase ausência do soluto no meio onde acontece a difusão, em que C_A ou $X_A \rightarrow 0$

Equação de Wilke e Chang (1955)

$$\frac{D_{AB}^0 \cdot \mu_B}{T} = 7,4 \times 10^{-8} \cdot \frac{(\phi \cdot M_B)^{\frac{1}{2}}}{Vb_A^{0,6}}$$

μ_B = Viscosidade do solvente em Cp (centipoise)

T = Temperatura do meio em Kelvin

Vb_A = Volume molar do soluto (cm^3/gmol)

ϕ = Parâmetro de associação do solvente.

$\phi = 2,6$ (água) $\phi = 1,9$ (metanol)

$\phi = 1,5$ (etanol) $\phi = 1,0$ (restante)

M_B = Massa molecular do solvente (g/gmol)

D_{AB} = Difusividade do soluto (A) no solvente (B) em cm^2/s

Exemplo: Estime o coeficiente de difusão do CCl_4 em hexano a 25°C utilizando-se a correlação de *Wilke e Chang*. Compare o resultado com o valor experimental: $D_{AB} = 3,70 \times 10^{-5} \text{ cm}^2/\text{s}$.

Dados: (A = CCl_4 ; B = hexano); $\mu_B = 0,30 \text{ cp}$. Da Tabela 1.2b, temos:

Espécies	$M_i \text{ (g/gmol)}$	$V_{bi} \text{ (cm}^3\text{/gmol)}$
A = CCl_4	153,823	102
B = hexano	86,178	140,062

Solução: $T = 25^\circ\text{C} + 273,15 = 298,15 \text{ K}$; $\phi = 1,0$ (hexano)

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

$$\frac{D_{AB}^0 \cdot (0,30)}{298,15} = 7,4 \times 10^{-8} \cdot \frac{((1) \cdot (86,178))^{\frac{1}{2}}}{(102)^{0,6}}$$

$$D_{AB}^0 = 4,26 \times 10^{-5} \text{ cm}^2/\text{s}$$

Cujo desvio relativo é:

$$D.R = \frac{(4,26 \times 10^{-5} - 3,7 \times 10^{-5})}{3,7 \times 10^{-5}} \times 100\% \longrightarrow \boxed{D.R = 15,4\%}$$

2- Difusão de um soluto não-eletrolítico em soluções líquidas concentradas.

Correlação de Wilke (1949)

$$\mu_{AB} D_{AB}^* = x_A \mu_A D_{BA}^0 + x_B \mu_B D_{AB}^0$$

μ_{AB} = viscosidade da solução eletrolítica (cp)

μ_A = viscosidade da solução A (cp)

μ_B = viscosidade da solução B (cp)

x_A e x_B = fração molar das espécies A e B, respectivamente.

$$D_{AB} = \alpha D_{AB}^*$$

$$\alpha = 1 - 0,354 x_A x_B \text{ (gradiente de atividade)}$$

α = correlação da não-idealidade da solução no fluxo de matéria

D_{AB}^0 e D_{BA}^0 = coeficiente de difusão binária em líquidos em diluição infinita
(Tabela 1.6, pg 74, M.A. Cremasco)

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)	^b Sistema soluto/solvente	T (K)	$D_{AB} \times 10^5$ (cm^2/s)
acetona/ CCl_4	298,15	1,70	ácido acético/acetona	298	3,31
argônio/ CCl_4	298,15	3,63	ácido benzóico/acetona	298	2,62
benzeno/ CCl_4	298,15	1,54	ácido acético/benzeno	298	2,09
ciclohexano/ CCl_4	298,15	1,27	etanol/benzeno	280,6	1,77
etano/ CCl_4	298,15	2,36	etanol/benzeno	298	3,82
etanol/ CCl_4	298,15	1,95	naftaleno/benzeno	280,6	1,19
heptano/ CCl_4	298,15	1,13	CCl_4 /benzeno	298	1,92
hexano/ CCl_4	298,15	1,49	acetona/clorofórmio	288	2,36
isooctano/ CCl_4	298,15	1,34	benzeno/clorofórmio	288	2,51
metano/ CCl_4	298,15	2,97	etanol/clorofórmio	288	2,20
metanol/ CCl_4	298,15	2,61	acetona/tolueno	293	2,93
nitrogênio/ CCl_4	298,15	3,54	ácido acético/tolueno	298	2,26
oxigênio/ CCl_4	298,15	3,77	ácido benzóico/tolueno	293	1,74
pentano/ CCl_4	298,15	1,57	etanol/tolueno	288	3,00
tolueno/ CCl_4	298,15	1,40	água/anilina	293	0,70
argônio/hexano	298,15	8,50	água/etanol	298	1,132
metano/hexano	298,15	8,69	água/etileno glicol	293	0,18
etano/hexano	298,15	5,79	água/glicerol	298	0,0083
pentano/hexano	298,15	4,59	água/n-propanol	288	0,87
ciclohexano/hexano	298,15	3,77	H_2 /água	298	4,8
heptano/hexano	298,15	3,78	O_2 /água	298	2,41
isooctano/hexano	298,15	3,38	N_2 /água	298	3,47
benzeno/hexano	298,15	4,64	amônia/água	298	1,64
tolueno/hexano	298,15	4,21	benzeno/água	298	1,02
acetona/hexano	298,15	5,26	etanol/água	298	0,84
CCl_4 /hexano	298,15	3,70	metanol/água	298	0,84

^a Fonte: Oliveira, J. V. e Krishnaswamy, *Anais do IX COBEQ*, Salvador, 1992.

^b Fontes: Hines, A. L. and Maddox, R. N. *Mass Transfer: Fundamentals and Applications*, New Jersey, Prentice-Hall, 1985; e Cussler, E. L. *Diffusion: Mass Transfer in Fluid Systems*, Cambridge, Cambridge University Press, 1984.

Correlação de Leffler e Cullinan (1970)

$$\mu_{AB} D_{AB}^* = (\mu_A D_{BA}^0)^{x_A} (\mu_B D_{AB}^0)^{x_B}$$

$$D_{AB} = \alpha D_{AB}^*$$

$$\alpha = 1 - 0,354x_A x_B \quad (\text{gradiente de atividade})$$

Exemplo: Utilizando-se os valores dos coeficientes de difusão em diluição infinita presentes na Tabela 1.6, estime o D_{AB} para o sistema CCl_4 /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. Para este sistema, o hexano é a espécie A e o CCl_4 é a espécie 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 e Leffler* e *Cullinan* para estimar o valor de D_{AB} .

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

$$D_{AB} = \alpha D_{AB}^*$$

$$\alpha = 1 - 0,354x_A x_B$$

Visto que: $x_A = 0,43$ e $x_B = 1 - x_A = 1 - 0,43 = 0,57$

Assim, $\alpha = 1 - 0,354(0,43)(0,57) = 0,9132$

$$D_{AB} = 0,9132D_{AB}^*$$

a) Correlação de Wilke:

$$\mu_{AB} D_{AB}^* = x_A \mu_A D_{BA}^0 + x_B \mu_B D_{AB}^0$$

Da Tabela 1.6, temos: $D_{AB}^0 = 1,49 \times 10^{-5} \text{ cm}^2/\text{s}$; $D_{BA}^0 = 3,7 \times 10^{-5} \text{ cm}^2/\text{s}$

Do enunciado do problema: $\mu_{AB} = 0,515 \text{ cp}$; $\mu_A = 0,30 \text{ cp}$; $\mu_B = 0,86 \text{ cp}$

Substituindo na equação, temos:

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

$$D_{AB}^* = 2,345 \times 10^{-5} \text{ cm}^2/\text{s}$$

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

$$D_{AB} = 2,14 \times 10^{-5} \text{ cm}^2/\text{s}$$

Cujo desvio relativo é:

$$D.R = \frac{(2,14 \times 10^{-5} - 2,36 \times 10^{-5})}{2,36 \times 10^{-5}} \times 100\% \quad \longrightarrow \quad D.R = -9,32\%$$

b) Correlação de *Leffler e Cullinan*:

$$\mu_{AB} D_{AB}^* = (\mu_A D_{BA}^0)^{x_A} (\mu_B D_{AB}^0)^{x_B}$$

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

$$D_{AB}^* = 2,34 \times 10^{-5} \text{ cm}^2/\text{s}$$

$$D_{AB} = 0,9132D_{AB}^* = 0,9132(2,34 \times 10^{-5} \text{ cm}^2/\text{s})$$

$$D_{AB} = 2,14 \times 10^{-5} \text{ cm}^2/\text{s}$$

Cujo desvio relativo é:

$$D.R = \frac{(2,14 \times 10^{-5} - 2,36 \times 10^{-5})}{2,36 \times 10^{-5}} \times 100\% \quad \longrightarrow \quad D.R = -9,32\%$$

3- Difusão de eletrólitos em soluções líquidas diluídas

Os eletrólitos constituem-se de solução de solvente, normalmente água, no qual uma determinada substância decompõe-se em íons, como por exemplo, a dissolução de sais. Quando se dissolve o sal de cozinha em água (NaCl), 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. Para a determinação do coeficiente de difusão de um eletrólito em soluções líquidas diluídas temos a seguinte equação:

$$D_A^0 = \left[\frac{(|z_1| + |z_2|)D_1 \cdot D_2}{|z_1| \cdot D_1 + |z_2| \cdot D_2} \right]$$

D_A^0 = coeficiente de difusão em solução diluída, do eletrólito $A|z_2|.B|z_1|$ em um determinado solvente (cm^2/s).

z_1 e z_2 = carga do eletrólito.

D_1 e D_2 = coeficiente de difusão iônica em diluição infinita em água a 25°C (Tabela 1.8, pg 95, M.A. Cremasco).

^aTabela 1.8:
Coeficiente de difusão iônica em diluição infinita em água a 25°C .

Cátions	D_i ($\text{cm}^2 / \text{s} \times 10^5$)	Ânions	D_i ($\text{cm}^2 / \text{s} \times 10^5$)
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_3COO^-	1,09
NH_4^+	1,96	$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{COO}^-$	0,95
Ca^{2+}	0,79	SO_4^{2-}	1,06
Mg^{2+}	0,71	CO_3^{2-}	0,92
La^{3+}	0,62	$\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}$	0,98

^a Fonte: Cussler, E. L. *Diffusion: Mass Transfer in fluid systems*, Cambridge, Cambridge University Press, 1984.

Exemplo: Determine o coeficiente de difusão em diluição infinita a 25°C do NaCl, MgSO₄, Na₂SO₄ e MgCl em água. Compare os resultados obtidos com o valor experimental contido na Tabela 1.9 (pg 97, M.A. Cremasco).

Solução:



Da Tabela 1.8, temos:

$$D_1 = D_{\text{Na}^+} = 1,33 \times 10^{-5} \text{ cm}^2/\text{s} ; D_2 = D_{\text{Cl}^-} = 2,03 \times 10^{-5} \text{ cm}^2/\text{s}$$

Substituindo estes dados na equação a seguir, fica:

$$D_A^0 = \left[\frac{(|z_1| + |z_2|) D_1 \cdot D_2}{|z_1| \cdot D_1 + |z_2| \cdot D_2} \right]$$

$$D_A^0 = \left[\frac{(|+1| + |-1|)(1,33)(2,03)}{|+1|(1,33) + |-1|(2,03)} \right] \times 10^{-5} \quad \longrightarrow \quad D_A^0 = 1,607 \times 10^{-5} \text{ cm}^2/\text{s}$$

Cujo o desvio relativo é:

$$\text{D.R} = \frac{(1,607 \times 10^{-5} - 1,612 \times 10^{-5})}{1,612 \times 10^{-5}} \times 100\% \quad \longrightarrow \quad \text{D.R} = -0,31\%$$



Da Tabela 1.8, temos:

$$D_1 = D_{\text{Mg}^{+2}} = 0,71 \times 10^{-5} \text{ cm}^2/\text{s} ; D_2 = D_{\text{SO}_4^{-2}} = 1,06 \times 10^{-5} \text{ cm}^2/\text{s}$$

Substituindo estes dados na equação a seguir, fica:

$$D_A^0 = \left[\frac{(|+2| + |-2|)(0,71)(1,06)}{|+2|(0,71) + |-2|(1,06)} \right] \times 10^{-5}$$

$$D_A^0 = 0,85 \times 10^{-5} \text{ cm}^2/\text{s}$$

Cujo o desvio relativo é:

$$\text{D.R} = \frac{(0,85 \times 10^{-5} - 0,849 \times 10^{-5})}{0,849 \times 10^{-5}} \times 100\% \quad \longrightarrow \quad \text{D.R} = 0,12\%$$



Da Tabela 1.8, temos:

$$D_1 = D_{\text{Na}^+} = 1,33 \times 10^{-5} \text{ cm}^2/\text{s} ; D_2 = D_{\text{SO}_4^{-2}} = 1,06 \times 10^{-5} \text{ cm}^2/\text{s}$$

Substituindo estes dados na equação a seguir, fica:

$$D_A^0 = \left[\frac{(|+1| + |-2|)(1,33)(1,06)}{|+1|(1,33) + |-2|(1,06)} \right] \times 10^{-5}$$

$$D_A^0 = 1,226 \times 10^{-5} \text{ cm}^2/\text{s}$$

Cujo o desvio relativo é:

$$\text{D.R} = \frac{(1,226 \times 10^{-5} - 1,23 \times 10^{-5})}{1,23 \times 10^{-5}} \times 100\%$$



$$\text{D.R} = -0,33\%$$



Da Tabela 1.8, temos:

$$D_1 = D_{\text{Mg}^{+2}} = 0,71 \times 10^{-5} \text{ cm}^2/\text{s} ; D_2 = D_{\text{Cl}^-} = 2,03 \times 10^{-5} \text{ cm}^2/\text{s}$$

Substituindo estes dados na equação a seguir, fica:

$$D_A^0 = \left[\frac{(|+2| + |-1|)(0,71)(2,03)}{|+2|(0,71) + |-1|(2,03)} \right] \times 10^{-5}$$

$$D_A^0 = 1,253 \times 10^{-5} \text{ cm}^2/\text{s}$$

Cujo o desvio relativo é:

$$\text{D.R} = \frac{(1,253 \times 10^{-5} - 1,251 \times 10^{-5})}{1,251 \times 10^{-5}} \times 100\%$$



$$\text{D.R} = 0,16\%$$

4- Difusão de eletrólitos em água em diluição infinita

Considerando uma solução aquosa com um determinado eletrólito dissolvido esteja em diluição infinita, o cálculo do coeficiente de difusão do eletrólito individual será dado pela seguinte expressão:

$$D_i = 8,931 \times 10^{-10} \frac{\lambda_i}{|Z_i|} T$$

onde λ_i é a condutividade iônica limite (ohm/eq) de diversos íons em diluição infinita em água a 25°C.

Substituindo esta expressão na equação para o cálculo do coeficiente de difusão (cm²/s) do eletrólito A para soluções líquidas diluídas, temos:

$$D_A^0 = 8,931 \times 10^{-10} T \left(\frac{\lambda_1 \lambda_2}{\lambda_1 + \lambda_2} \right) \left(\frac{|Z_1| + |Z_2|}{|Z_1| |Z_2|} \right)$$

$$\lambda_{iT(^{\circ}C)} = \lambda_{i25(^{\circ}C)} + a(T - 25) + b(T - 25)^2 + c(T - 25)^3$$

As constantes λ_i , relacionadas a diversos íons em água a 25°C e os valores de a, b e c estão disponíveis na Tabela 1.10 (pg 100) e na Tabela 1.11 (pag 101) do M.A. Cremasco, respectivamente.

^aTabela 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

^a Fonte: Robinson, R. A. and Stokes, R. H. *Electrolyte Solutions*, London, Butterworths Publications, 1955.

^aTabela 1.11:
Efeito da temperatura na condutividade equivalente iônica limite.

Íons	a	$b \times 10^2$	$c \times 10^4$
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

^a Fonte: Perry, R. H. and Chilton, C. H. *Chemical Engineers' Handbook*, 5. ed., Tokyo, McGraw-Hill Kogakusha, 1973.

Exemplo: Estime o coeficiente de difusão em solução diluída do cloreto de potássio a 30°C utilizando as expressões para diluição infinita. Compare os resultados obtidos com o valor experimental que é igual a $2,233 \times 10^{-5} \text{ cm}^2/\text{s}$

Íons	λ_i (ohm/eq)	a	$b \times 10^2$	$c \times 10^4$
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 o K^+ e Cl^- :

$$\lambda_{iT(^\circ\text{C})} = \lambda_{i25(^\circ\text{C})} + a(T - 25) + b(T - 25)^2 + c(T - 25)^3$$

$$\lambda_{\text{K}^+ \text{T}(30^\circ\text{C})} = 73,50 + 1,433(30 - 25) + 0,406 \times 10^{-2}(30 - 25)^2 - 0,318 \times 10^{-4}(30 - 25)^3$$

$$\lambda_{\text{K}^+ \text{T}(30^\circ\text{C})} = 80,76 \text{ ohm/eq}$$

$$\lambda_{iT(^\circ\text{C})} = \lambda_{i25(^\circ\text{C})} + a(T - 25) + b(T - 25)^2 + c(T - 25)^3$$

$$\lambda_{\text{Cl}^-\text{T}(30^\circ\text{C})} = 76,35 + 1,540(30 - 25) + 0,465 \times 10^{-2}(30 - 25)^2 - 0,128 \times 10^{-4}(30 - 25)^3$$

$$\lambda_{\text{Cl}^-\text{T}(30^\circ\text{C})} = 84,16 \text{ ohm/eq}$$

b) Cálculo do coeficiente de difusão: Das valências dos íons $\rightarrow |z_1| = |z_2| = 1$

Substituindo os resultados obtidos em (a) e (b) na equação do coeficiente de difusão de eletrólitos em diluição infinita em água, lembrando que $T = 30^\circ\text{C} = 303,15 \text{ K}$ temos:

$$D_A^0 = 8,931 \times 10^{-10} T \left(\frac{\lambda_1 \lambda_2}{\lambda_1 + \lambda_2} \right) \left(\frac{|z_1| + |z_2|}{|z_1| |z_2|} \right)$$

$$D_A^0 = 8,931 \times 10^{-10} (303,15) \left(\frac{(80,76)(84,16)}{80,76 + 84,16} \right) \left(\frac{|1| + |1|}{|1| |1|} \right)$$

$$D_A^0 = 2,231 \times 10^{-5} \text{ cm}^2/\text{s}$$

$$\text{D.R} = \frac{(2,231 \times 10^{-5} - 2,233 \times 10^{-5})}{2,233 \times 10^{-5}} \times 100\% = -0,09\%$$

5- Difusão de eletrólitos em soluções líquidas concentradas

Correlação de Gordon (1977)

$$D_A = D_A^0 \left(1 + m \frac{\partial \ln \gamma_{\pm}}{\partial m} \right) \left(\frac{1}{\bar{C}_w \bar{V}_w} \right) \left(\frac{\mu_w}{\mu_{AB}} \right)$$

$$1 + m \frac{\partial \ln \gamma_{\pm}}{\partial m} = 1 + \sum_{i=1}^{10} A_i m^i$$

Correlação da idealidade

$$\sum_{i=1}^{10} A_i m^i = A_1 m^1 + A_2 m^2 + \dots + A_{10} m^{10}$$

$$m = \frac{1000 w_A}{M_A (1 - w_A)} \quad , \quad \bar{C}_w \bar{V}_w = 1 \quad \text{quando : } m < 4$$

$$D_A = D_A^0 \left(1 + \sum_{i=1}^{10} A_i m^i \right) \left(\frac{1}{\bar{C}_w \bar{V}_w} \right) \left(\frac{\mu_w}{\mu_{AB}} \right)$$

m = molalidade (gmol de soluto/Kg de solvente)

w_A = é a fração mássica do soluto (kg de soluto/kg de solução)

M_A = massa molecular do soluto (do sal) em g/gmol

μ_{AB} = viscosidade da solução eletrólítica (cp)

μ_w = viscosidade da água (cp)

V_w = volume parcial molar da água na solução (cm³/gmol)

C_w = concentração molar da água (gmol de água/cm³ de solução)

A_i = constante para o eletrólito (tab. 1.12)

D_A⁰ = Coeficiente de difusão infinita do soluto em água a 25°C em cm²/s (tab.1.9)

^a Tabela 1.9:
Coeficiente de difusão à diluição infinita em água a 25 °C.

Compostos	D_A^0 ($\text{cm}^2/\text{s} \times 10^5$)	Compostos	D_A^0 ($\text{cm}^2/\text{s} \times 10^5$)
HCl	3,339	NH ₄ NO ₃	1,928
HBr	3,403	NH ₄ Cl	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 ₂ SO ₄	1,041
KCl	1,996	Na ₂ SO ₄	1,230
KBr	2,018	Cs ₂ SO ₄	1,569
KI	2,001	(NH ₃) ₂ 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	K ₄ Fe(CN) ₆	1,473

^a Fonte: Robinson, R. A. and Stokes, R. H. *Electrolyte Solutions*, London, Butterworths Publications, 1955.

Tabela 1.12:
Constantes do somatório proposto na eq.(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	-0,4145	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

Exemplo: Estime o coeficiente de difusão do sal de cozinha a 25°C em água. A fração mássica do sal é igual a 0,15. Compare o valor obtido com o valor experimental $1,538 \times 10^{-5} \text{ cm}^2/\text{s}$.

Dados: $\mu_w = 0,894 \text{ cp}$; $\mu_{AB} = 1,20 \text{ cp}$; $D_A^0 = 1,612 \times 10^{-5} \text{ cm}^2/\text{s}$ (Tabela 1.9 para o NaCl).

Solução: Utilizando a correlação de *Gordon*, temos que o coeficiente de atividade é dado por:

$$1 + m \frac{\partial \ln \gamma_{\pm}}{\partial m} = 1 + \sum_{i=1}^{10} A_i m^i$$

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	$A_9 \times 10^3$	$A_{10} \times 10^4$
-0,9759	3,7828	-6,8350	7,023	-4,3650	1,6969	-0,4145	0,0617	-5,115	1,806

Note que a equação de *Gordon* é dependente da molalidade e esta se relaciona com a fração mássica por intermédio de:

$$m = \frac{1000 \cdot w_A}{M_A (1 - w_A)}$$

onde:

$$w_A = 0,15 \text{ e } M_A = M_{\text{NaCl}} = 58,442 \text{ g/mol}$$

Portanto:

$$m = \frac{1000w_A}{M_A(1-w_A)} = \frac{(1000)(0,15)}{(58,442)(1-0,15)}$$

$$m = 3,02$$

$$m < 4 \Rightarrow \bar{C}_w \cdot \bar{V}_w = 1$$

$$1 + \sum_{i=1}^{10} A_i m^i = 1 + A_1 m^1 + A_2 m^2 + \dots + A_{10} m^{10}$$

$$\begin{aligned} 1 + \sum_{i=1}^{10} A_i m^i &= 1 + (-0,9759)(3,02) + (3,7828)(3,02)^2 + (-6,8350)(3,02)^3 \\ &+ (7,0234)(3,02)^4 + (-4,3650)(3,02)^5 + (1,6969)(3,02)^6 + (-0,4145)(3,02)^7 \\ &+ (0,0617)(3,02)^8 + (-5,115 \times 10^{-3})(3,02)^9 + (1,806 \times 10^{-4})(3,02)^{10} = 1 + 0,0963 \end{aligned}$$

$$1 + \sum_{i=1}^{10} A_i m^i = 1,0963$$

Na correlação de *Gordon* temos a seguinte relação:

$$\frac{\mu_w}{\mu_{AB}} = \frac{0,894}{1,20}$$



$$\frac{\mu_w}{\mu_{AB}} = 0,745$$

Substituindo os valores na correlação de *Gordon* temos:

$$D_A = D_A^0 \left(1 + \sum_{i=1}^{10} A_i m^i \right) \left(\frac{1}{\bar{C}_w \bar{V}_w} \right) \left(\frac{\mu_w}{\mu_{AB}} \right)$$

$$D_A = (1,612 \times 10^{-5})(1,0963)(1)(0,745)$$

$$D_A = 1,318 \times 10^{-5} \text{ cm}^2/\text{s}$$

Cálculo do desvio relativo:

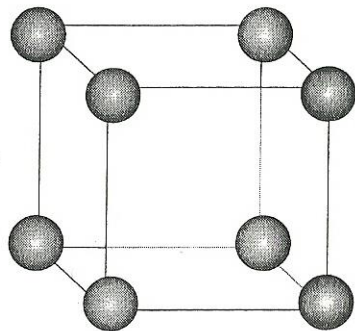
$$D.R = \frac{(1,318 \times 10^{-5} - 1,538 \times 10^{-5})}{1,538 \times 10^{-5}} \times 100\%$$



$$D.R = -14,30\%$$

DIFUSÃO EM SÓLIDOS CRISTALINOS

Vimos que o 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-poroso, 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 tais como: estrutura cúbica, estrutura cúbica de corpo centrado (ccc) e estrutura cúbica de face centrada (cfc).



*Figura 1.14a: Estrutura cúbica.

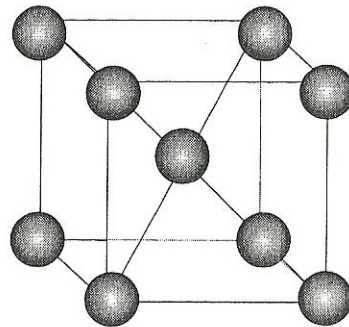


Figura 1.14b: Cúbica de corpo centrado (ccc).

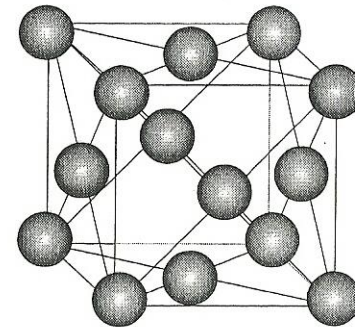
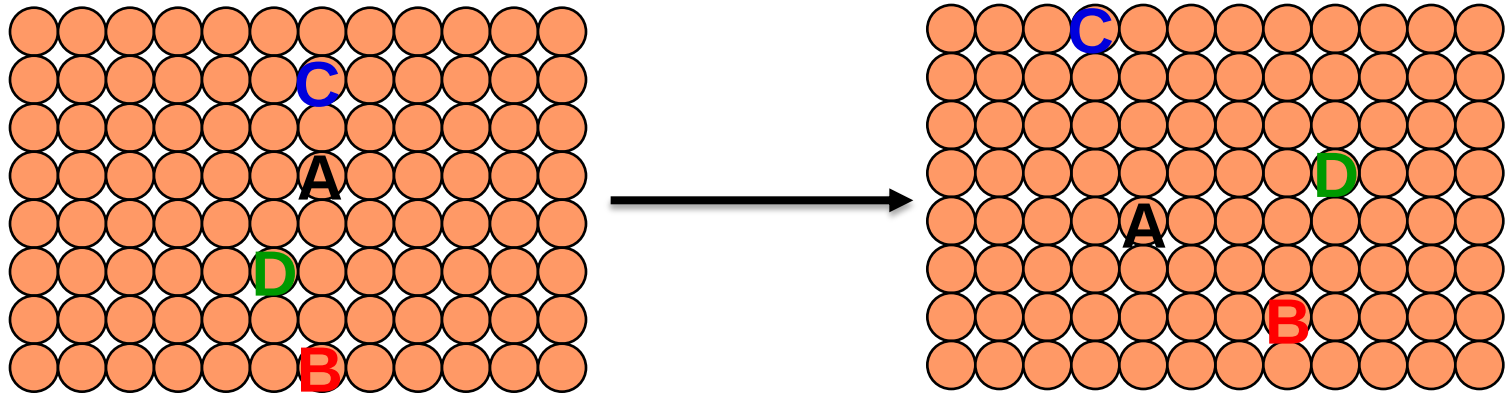


Figura 1.14c: Cúbica de face centrada (cfc).

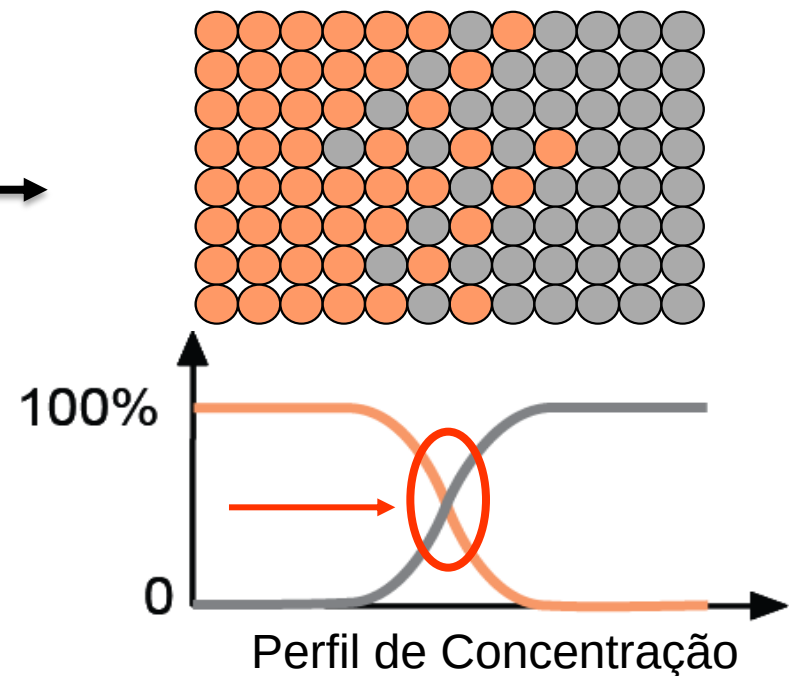
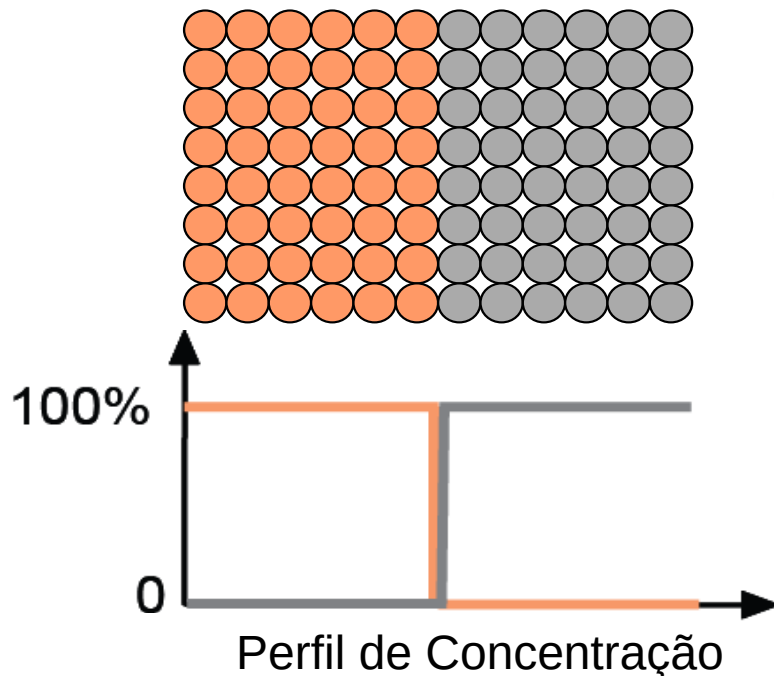
Mecanismos de Difusão em Metais

Auto difusão: átomos do próprio sólido se movem de uma posição para outra da estrutura cristalina.



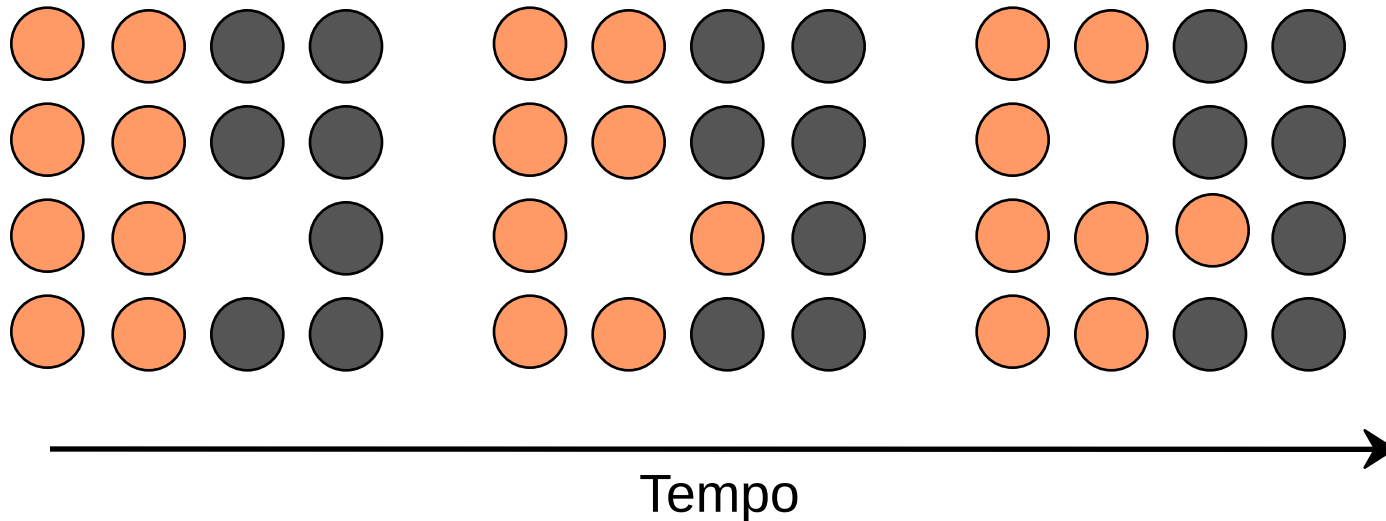
Mecanismos de Difusão em Metais

Interdifusão: átomos migram para regiões de menor concentração



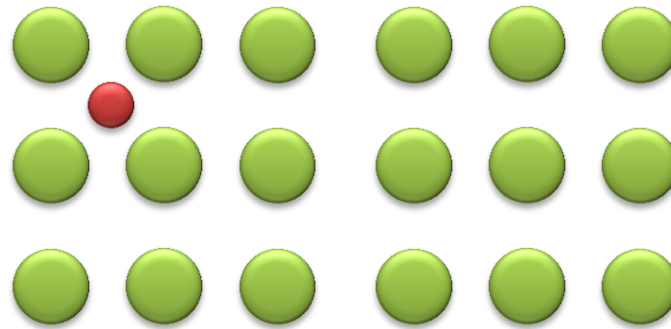
Mecanismos de Difusão em Metais

Difusão por lacunas: um átomo deixa sua posição na rede para preencher uma lacuna próxima.



Mecanismos de Difusão em Metais

Difusão intersticial: átomos movem de uma posição intersticial para outra.



**Mais rápida e mais provável que
difusão por lacunas!**

O coeficiente de difusão de um soluto em uma rede cristalina é dado por:

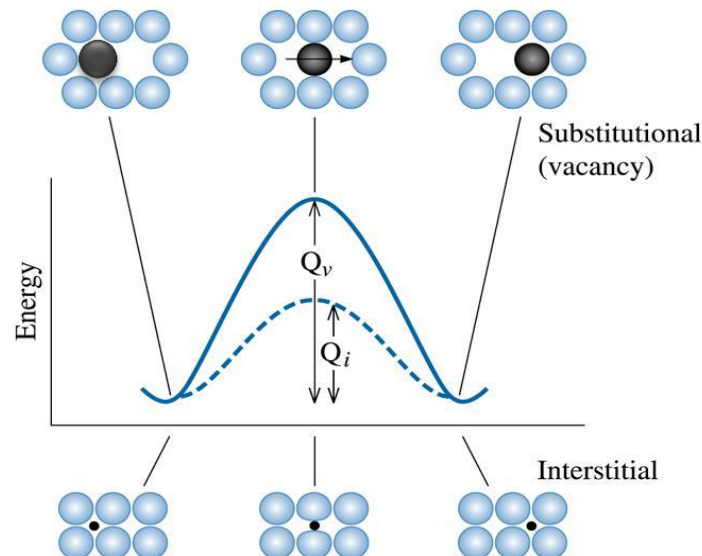
$$D_{AB} = D_0 e^{\frac{-Q}{R.T}}$$

Q = Energia de ativação difusional (cal/mol)

R = Constante universal dos gases (1,987 cal/mol.K)

T = Temperatura absoluta em Kelvin

D₀ = Coeficiente de difusão sem que houvesse a necessidade do salto energético em cm²/s (Tabela 1.13, pg 109, M.A. Cremasco)



^a 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

^a Fonte: Van Vlack, L.H. *Princípios da Ciência dos Materiais*, São Paulo, Edgard Blücher, 1970.

Exemplo: Estime a difusividade do Carbono em Fe(ccc) e em Fe(cfc) a 1000°C. Análise os resultados obtidos.

Solução:

Da Tabela 1.13, temos:

Difundente	Sólido cristalino	D_0 (cm ² /s)	Q (cal/mol)
Carbono $\equiv$ A	Fe _{ccc} $\equiv$ B	0,0079	18.100
Carbono $\equiv$ A	Fe _{cfc} $\equiv$ C	0,21	33.800

$$D_{AB} = D_0 \cdot e^{\frac{-Q}{R \cdot T}}$$

$$D_{AC} = D_0 \cdot e^{\frac{-Q}{R \cdot T}}$$

$$D_{AB} = (0,0079 \text{ cm}^2/\text{s}) e^{\frac{-18.100 \text{ cal/mol}}{(1,987 \text{ cal/molK})(1273,15 \text{ K})}}$$

$$D_{AC} = (0,21 \text{ cm}^2/\text{s}) e^{\frac{-33.800 \text{ cal/mol}}{(1,987 \text{ cal/molK})(1273,15 \text{ K})}}$$

$$D_{AB} = 6,170 \times 10^{-6} \text{ cm}^2/\text{s}$$

$$D_{AC} = 0,331 \times 10^{-6} \text{ cm}^2/\text{s}$$

DIFUSÃO EM SÓLIDOS POROSOS

Existem diversos processos industriais que envolvem reações catalíticas, cujas cinéticas globais são controladas pela difusão intraparticular.

Suponha um gás difundindo em outro estagnado em uma sala ampla. A difusão será devida tão-somente à interação soluto/meio, sujeita às condições de temperatura e pressão do ambiente. Suponhamos que a sala seja transformada em uma esponja. Ela apresentará caminhos tortuosos de diversas larguras; obstáculos internos que o difundente terá de enfrentar para mover-se.

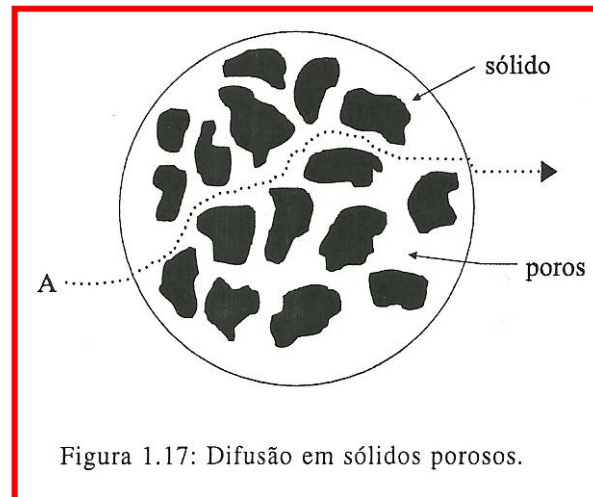


Figura 1.17: Difusão em sólidos porosos.

Um sólido poroso apresenta distribuição (ou não) de poros e geometria interna e externa peculiares que determinam a mobilidade do difundente.

Em face disso, tem-se basicamente a seguinte classificação;

a - Difusão de Fick ou Ordinária;

b - Difusão de Knudsen;

c - Difusão Configuracional.

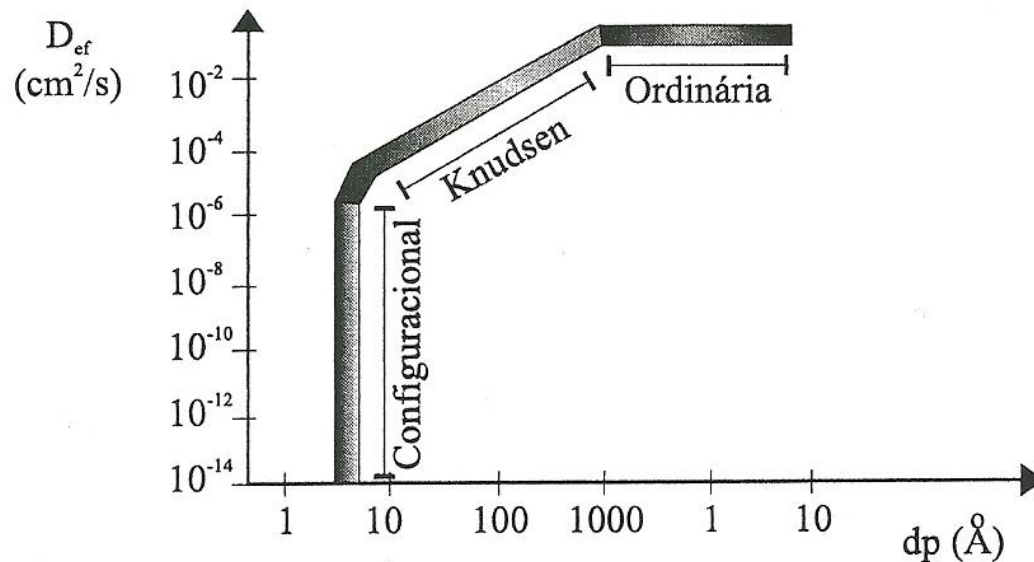


Figura 1.18: O coeficiente e os regimes de difusão em função do tamanho dos poros de acordo com Weisz.

Fonte: Weisz, P.B. *Chem. Technol.*, augst, 1973, p. 498.

a) Difusão de Fick ou Ordinária

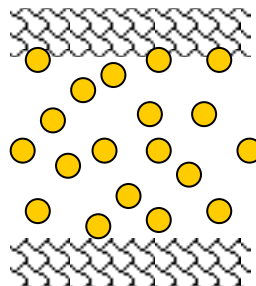
Quando um gás denso escoia dentro de um sólido poroso, que apresenta poros relativamente grandes, maiores do que o caminho livre médio das moléculas difundentes, a difusão é descrita de acordo com a primeira lei de Fick em termos de um coeficiente efetivo de difusão:

$$N_{A,z} = J_{A,z} = -D_{\text{ef}} \frac{dC_A}{dz}$$

(Lei de Fick)

$$D_{\text{ef}} = D_{AB} \frac{\varepsilon_p}{\tau}$$

Fluxo



$$N_{A,z} = J_{A,z} = -D_{\text{ef}} \frac{dC_A}{dz}$$

(Lei de Fick)

$$D_{\text{ef}} = D_{AB} \frac{\varepsilon_p}{\tau}$$

$N_{A,z}$ = fluxo molar;

D_{ef} = coeficiente efetivo de difusão em cm^2/s ;

D_{AB} = coeficiente de difusão da espécie A na espécie B em cm^2/s ;

ε_p = porosidade do sólido (Tabela 1.14, pg 112, M.A. Cremasco);

τ = tortuosidade (Tabela 1.14, pg 112, M.A. Cremasco).

Tabela 1.14: Dados necessários ao cálculo do coeficiente de difusão em sólidos porosos.

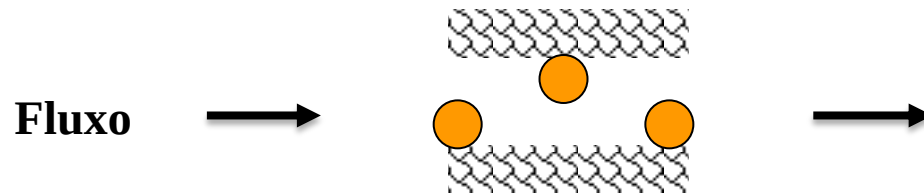
Sólidos	Gases	T (K)	$r_p \times 10^{10}$ (m)	ε_p	τ
“Pellets” de alumina	N ₂ , He, CO ₂	303	96	0,812	0,85
Sílica gel	Etano	323-473	11	0,486	3,35
Sílica-alumina	He, Ne, Ar, N ₂	273-323	16	0,40	0,725
Vidro “vycor”	He, Ne, Ar, N ₂	298	30,6	0,31	5,9

b) Difusão de Knudsen

Em se tratando de gases leves e se a pressão for suficientemente baixa, ou se os poros forem estreitos, da ordem do caminho livre médio do difundente, o soluto irá colidir preferencialmente com as paredes do sólido ao invés 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 química presente em uma mistura gasosa difunde independentemente das demais. Esse tipo de mecanismo denomina-se difusão de *Knudsen* e o seu coeficiente é dado por:

$$D_k = 9,7 \times 10^3 r_p \left(\frac{T}{M_A} \right)^{\frac{1}{2}}$$

$$r_p = \frac{2\varepsilon_p}{S\rho_B} = \frac{2V_p}{S}$$



$$D_k = 9,7 \times 10^3 r_p \left(\frac{T}{M_A} \right)^{\frac{1}{2}}$$

$$r_p = \frac{2\varepsilon_p}{S\rho_B} = \frac{2V_p}{S}$$

T = temperatura absoluta (K)

r_p = raio médio dos poros (cm)

ε_p = porosidade do sólido (Tabela 1.14, pg 112, M.A. Cremasco)

S = área superficial específica da matriz porosa (cm²/g)

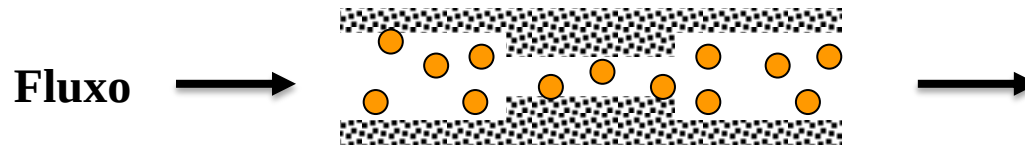
ρ_B = massa específica do sólido (g/cm³)

V_p = volume específico do poro da partícula sólida (cm³/g)

Quando a tortuosidade é considerada na difusão de Knudsen, o coeficiente de difusão é corrigido pela seguinte equação:

$$D_{K_{ef}} = D_K \frac{\varepsilon_p}{\tau}$$

Devido à estrutura do sólido poroso, um soluto gasoso, ao difundir-se, pode deparar com vários tamanhos de poros, caracterizando tanto a difusão ordinária (ou Fick) quanto a de Knudsen.



Nesse caso utiliza-se a seguinte equação:

$$\frac{1}{D_{A_{ef}}} = \frac{1}{D_{ef}} + \frac{1}{D_{K_{ef}}}$$

$D_{A_{ef}}$ = coeficiente efetivo de difusão considerando a difusão de Fick e a de Knudsen (cm²/s).

Exemplo: Determine o coeficiente de difusão efetivo do dióxido de carbono em uma partícula catalítica esférica de alumina a 30°C. Utilize os dados apresentados na Tabela 1.14.

Solução: Cálculo do coeficiente de difusão de Knudsen. Da Tabela 1.14 e sabendo que a massa molecular do soluto é 44,01, temos:

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

$$D_k = 9,7 \times 10^3 r_p \left(\frac{T}{M_A} \right)^{\frac{1}{2}}$$

$$D_k = 9,7 \times 10^3 (96 \times 10^{-8} \text{ cm}) \left(\frac{303,15 \text{ K}}{44,01 \text{ g/mol}} \right)^{\frac{1}{2}} \quad \longrightarrow \quad D_k = 2,44 \times 10^{-2} \text{ cm}^2/\text{s}$$

$$D_{K_{ef}} = D_K \frac{\varepsilon_p}{\tau} = 2,44 \times 10^{-2} \text{ cm}^2/\text{s} \left(\frac{0,81}{0,85} \right) \quad \longrightarrow \quad D_{K_{ef}} = 2,33 \times 10^{-2} \text{ cm}^2/\text{s}$$

c) Difusão Configuracional

A difusão configuracional, ocorre em matrizes porosas conhecidas como *zeólitas*. Esses materiais apresentam macro e microporos. A *zeólita* possui uma rede regular de microporos de menos do que um nanômetro de diâmetro, o que significa perto de um trilhão de poros por milímetro quadrado. Moléculas de diferentes tamanhos podem ser separadas através desses microporos em um processo que poderia ser descrito como um peneiramento molecular. A *zeólita* é um mineral altamente poroso.

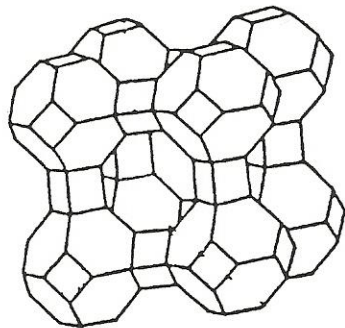


Figura 1.19a: Zeólita tipo A.

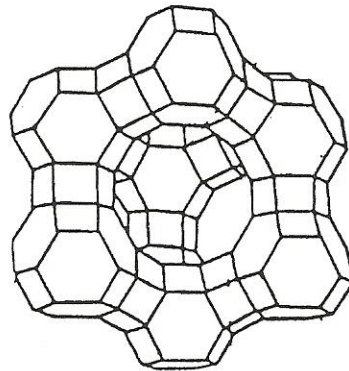


Figura 1.19b: Zeólita tipo X ou Y.

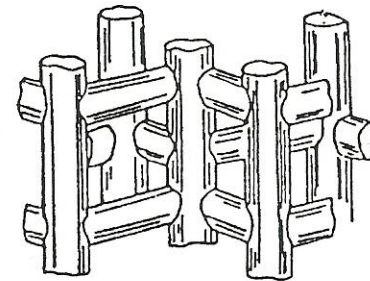


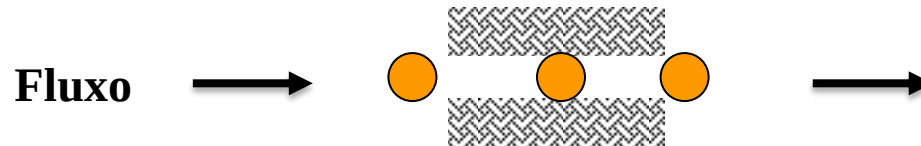
Figura 1.19c: Zeólita tipo ZSM-5.

^aTabela 1.15:
Classificação de zeólitas segundo o diâmetro dos poros.

Tipo de poros	$d_p \left(\text{\AA} \right)$	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

^a Fontes: Ruthven, D. M. *Principles of Adsorption & Adsorption Processes*, New York, John Wiley, 1984, Giannetto, G. *Zeolitas*, Caracas, Ediciones Innovación Tecnológica, 1990.

Nas *zeólitas* os microporos lembram uma “colméia” com cavidades de dimensões moleculares. Quando o diâmetro do poro apresenta a mesma grandeza daquele associado ao difundente, tem-se a difusão configuracional.



$$D_{A_{zeo}} = D_o e^{\frac{-Q}{R.T}}$$

Q = energia de ativação difusional (cal/mol)

T = temperatura absoluta (K)

R = constante universal dos gases (1,987 cal/mol.K)

$D_{A_{zeo}}$ = coeficiente efetivo de difusão do soluto na zeólita (cm²/s) (Tabela 1.16, M.A. Cremasco)

D_o = pode ser interpretado como a mobilidade do soluto pelos macroporos da zeólita.

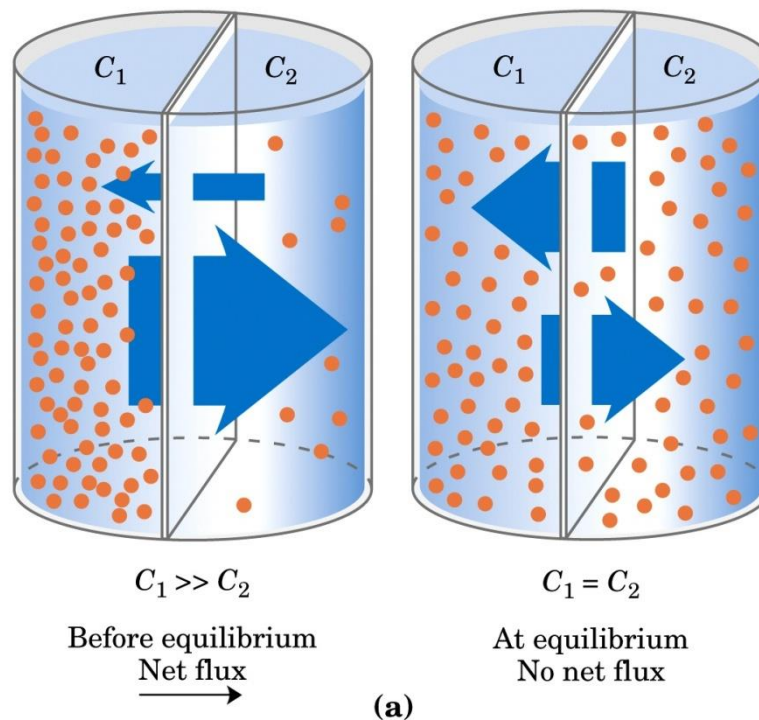
^a Tabela 1.16:
Coeficiente efetivo de difusão em zeólitas.

Soluto	Zeólita	T (K)	D _{Azeo} (cm ² / s)
¹ CH ₄	modernita-H	333	0,48 × 10 ⁻⁸
¹ CH ₄	modernita-H	383	1,8 × 10 ⁻⁸
¹ CH ₄	modernita-H	423	2,75 × 10 ⁻⁸
² metanol	4A	288	5,17 × 10 ⁻¹²
² metanol	4A	303	6,49 × 10 ⁻¹²
³ n-hexano	erionita	483	1,92 × 10 ⁻¹²
³ n-dodecano	offretita	423	2,07 × 10 ⁻¹⁴
⁴ n-butano	silicalita	297	5,7 × 10 ⁻⁸
⁴ n-butano	silicalita	334	11 × 10 ⁻⁸
⁴ iso-butano	silicalita	297	1,9 × 10 ⁻⁸
⁴ iso-butano	silicalita	334	5,5 × 10 ⁻⁸

^a Fontes: ¹Abreu, C. A. M. e Pinto, F. G. *Anais do XIX ENEMP*, v. 1, p. 235, 1991. ²Alsina, O. L. S., Silva, F. H. L. da e Mendes, C. I. *Anais do XIX ENEMP*, v. 3, p. 721, 1993. ³ Cavalcante Jr., C. L., Huflon, J. R. e Ruthven, D. M. *Anais do XIX ENEMP*, v. 2, p. 449, 1995; ⁴ Paravar e Hayhurst (1984), *apud* Cavalcante Jr., C. L. *Braz. J. of Chem. Eng.*, v. 12, n. 13, p. 158, 1995.

DIFUSÃO EM MEMBRANAS

Utilizam-se membranas em diversos processos de separação tais como: osmose reversa, ultrafiltração, diálise, etc. Elas atuam, independentes das aplicações, como barreiras que separam dois fluidos a serem vencidas pelo soluto.



As membranas podem ser de materiais inorgânicos ou orgânicos.

As membranas inorgânicas são constituídos de materiais cerâmicos e apresentam em sua constituição poros. São utilizadas em processos de filtração.

As membranas orgânicas ou poliméricas, podem ou não, dependendo do processo de fabricação, apresentar poros.

A *difusão de um soluto em um polímero* ocorre por um processo de estado ativado, via saltos energéticos, ocupando vazios na estrutura polimérica.

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 lei de Fick, sendo o fluxo obtido da equação da *lei de Fick*:

$$N_{A,me} = J_{A,me} = -D_{Ame} \frac{dC_A}{dz} \quad (\text{lei de Fick})$$

O coeficiente efetivo de difusão do soluto na membrana polimérica é dado por uma expressão tipo *Arrhenius*:

$$D_{\text{Amen}} = D_o e^{\frac{-Q}{R.T}}$$

D_{amen} = coeficiente de difusão do soluto (A) na membrana polimérica (cm²/s)

Q = Energia de ativação difusional (cal/mol)

R = Constante universal dos gases (1,987 cal/mol.K)

T = Temperatura absoluta (K)

D_o = mobilidade do soluto pelos espaços vazios provocado pelo movimento dos segmentos, sem a necessidade do salto energético (cm²/s)

A Tabela 1.17, pg 118, M.A. Cremasco, apresenta os valores para D_o e Q , para diversos pares soluto/polímero.

^a 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 butadieno)	1,3	7.500
He	isopreno-acrilonitrila 74/26	$3,1 \times 10^{-2}$	4900
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 butadieno)	$1,6 \times 10^2$	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 butadieno)	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 butadieno)	$1,05 \times 10^2$	12.400

^a Fonte: Hines, A. L. and Maddox, R. N. *Mass Transfer: Fundamentals and Applications*, Englewood Cliffs, Prentice-Hall, 1985.

Exemplo: Estime a difusividade do dióxido de carbono a 30°C para as seguintes situações:

- a) Difusão em uma membrana de borracha butílica;
- b) Difusão em uma membrana de polibutadieno;
- c) Difusão em uma membrana de poli(dimetil butadieno)

Solução:

Nesse exemplo basta utilizar a equação para o cálculo do coeficiente de difusão em membranas poliméricas em conjunto com os dados presentes na Tabela 1.17.

$$D_{Amen} = D_o e^{\frac{-Q}{R.T}}$$

$$a) \quad D_{Amen} = (36) \exp\left(-\frac{12.000}{1,987(303,15)}\right) = 8,02 \times 10^{-8} \text{ cm}^2/\text{s}$$

$$b) \quad D_{Amen} = (0,24) \exp\left(-\frac{7.300}{1,987(303,15)}\right) = 1,31 \times 10^{-8} \text{ cm}^2/\text{s}$$

$$c) \quad D_{Amen} = (160) \exp\left(-\frac{12.800}{1,987(303,15)}\right) = 9,45 \times 10^{-8} \text{ cm}^2/\text{s}$$