

FT II – Anotações: Coeficientes de difusão

Felipe B. Pinto 61387 – MIEQB

6 de maio de 2024

Conteúdo

1	Coeficiente de Difusão	2	6	Difusão superficial	19
2	Variação D com a temperatura .	4	7	Condensação capilar	20
3	Difusão em mistura de gases . .	5	8	Peneiros moleculares	21
Exemplo 1		6	9	Dif por meios não poros e sem partição de soluto	22
4	D em líquidos	7			
5	D em sólidos	12	10	Solubilização	23

1 Coeficiente de Difusão

$$D = f(P, T, \text{natureza do componente})$$

$$J_A = -D_{A,B} \nabla c_A$$

Valores típicos

Gases $(1 \rightarrow 10) \text{ E}^{-5}$

Líquidos $(0.5 \rightarrow 2) \text{ E}^{-9}$

Sólidos $(1 \rightarrow 1\,000\,000\,000\,000) \text{ E}^{-24}$

Constante de proporcionalidade entre fluxo e força motriz

$$\dim D_{A,B} = \dim \frac{-J_{A,z}}{\frac{dc_A}{dz}} = \frac{M}{L^2 T} \frac{1}{(M/L^3)/L} = \frac{L^2}{T}$$

1.1 *D* em gases

$$D_{A,B} = 1.858 * 10^{-3} \frac{T^{3/2}}{P \sigma_{A,B}^2 \Omega_D} \sqrt{M_A^{-1} + M_B^{-1}}$$

$\dim D = \text{cm}^2 \text{s}^{-1}$	Coeficiente de difusão da espécie A na espécie B
$\dim M_X = \text{g}_X \text{mol}_X^{-1}$	Massa molecular da substância gasosa X
$\dim P = \text{atm}$	Pressão total
$\dim \sigma_X = \text{\AA}$	Diâmetro de colisão de X
$\dim \sigma_{A,B} = \text{\AA}$	Distância limite
$\dim T = \text{K}$	Temperatura
$\dim \Omega = 0$	Integral de colisão

Valores seguintes se encontram tabelados

Diametro de colizão

$$\sigma_{A,B} = \frac{\sigma_A + \sigma_B}{2}$$

Energia de interação

$$\epsilon_{A,B} = \sqrt{\epsilon_A \epsilon_B}$$

Integral de colisão

$$\Omega_D = f(k T \epsilon_{A,B}^{-1})$$

2 Variação D com a temperatura

$$D_{A,B,T_2,P_2} = D_{A,B,T_1,P_1} \frac{P_1}{P_2} \left(\frac{T_2}{T_1} \right)^{3/2} \frac{\Omega_{D,T_1}}{\Omega_{D,T_2}}$$

$$D \propto T^{3/2} \Omega \wedge D \propto P^{-1}$$

$$\begin{aligned} \frac{D_{A,B,T_2,P_2}}{D_{A,B,T_1,P_1}} &= \frac{1.858 * 10^{-3} \frac{T_2^{3/2}}{P_2 \sigma_{A,B}^2 \Omega_{D,T_2}} \sqrt{M_A^{-1} + M_B^{-1}}}{1.858 * 10^{-3} \frac{T_1^{3/2}}{P_1 \sigma_{A,B}^2 \Omega_{D,T_1}} \sqrt{M_A^{-1} + M_B^{-1}}} = \frac{\left(\frac{T_2^{3/2}}{P_2 \Omega_{D,T_2}} \right)}{\left(\frac{T_1^{3/2}}{P_1 \Omega_{D,T_1}} \right)} = \\ &= \frac{P_1}{P_2} \left(\frac{T_2}{T_1} \right)^{3/2} \frac{\Omega_{D,T_1}}{\Omega_{D,T_2}} \end{aligned}$$

3 Difusão em mistura de gases

$$D_{1,m} = \left(\sum_{i=2}^n \frac{y'_{1,i}}{D_{1,i}} \right)^{-1} = \left(\sum_{i=2}^n \frac{\frac{y_i}{\sum_{j=2}^n y_j}}{D_{1,i}} \right)^{-1} = \frac{\sum_{j=2}^n y_j}{\sum_{i=2}^n y_i / D_{1,i}}$$

Exemplo 1

Determine o coeficiente de difusão do CO numa mistura gasosa cuja composição é:

y_{O_2}	y_{N_2}	y_{CO}
0.20	0.70	0.10

- A mistura está à temperatura de 298 K e à pressão de 2 atm
- Os coeficientes de difusão do CO em oxigênio e azoto são:
 - $D_{CO,O_2} = 0.185 \text{ E}^{-4} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$ 273 K, 1 atm
 - $D_{CO,N_2} = 0.192 \text{ E}^{-4} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$ 288 K, 1 atm

Resposta

Coeff de Dif de CO na mistura :

$$D_{CO,M} = \frac{\sum_{j=2}^n y_j}{\sum_{i=2}^n y_i / D_{CO,i}} = \frac{0.9}{\left(\frac{0.20}{D_{CO,O_2,298 \text{ K}, 2 \text{ atm}}} + \frac{0.70}{D_{CO,N_2,298 \text{ K}, 2 \text{ atm}}} \right)};$$

Coeff de Difuão do CO:

$$\begin{aligned} D_{CO,O_2,298 \text{ K}, 1 \text{ atm}} &= D_{CO,O_2,273 \text{ K}, 2 \text{ atm}} \frac{1}{2} \left(\frac{298}{273} \right)^{3/2} = \\ &= 0.185 \text{ E}^{-4} \frac{1}{2} \left(\frac{298}{273} \right)^{3/2} \cong 1.055 \text{ E}^{-3} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}; \end{aligned}$$

Coeff de Difs do NO

$$\begin{aligned} D_{CO,N_2,298 \text{ K}, 2 \text{ atm}} &= D_{CO,N_2,288 \text{ K}, 1 \text{ atm}} \frac{1}{2} \left(\frac{298}{288} \right)^{3/2} = \\ &= 0.192 * 10^{-4} \frac{1}{2} \left(\frac{298}{288} \right)^{3/2} \cong 1.010 \text{ E}^{-3} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1} \implies \end{aligned}$$

$$\implies D_{CO,M} \cong \frac{0.9}{\left(\frac{0.20}{1.055 \text{ E}^{-3}} + \frac{0.70}{1.010 \text{ E}^{-3}} \right)} \cong 1.020 \text{ E}^{-3} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$$

4 D em líquidos

Stokes–Einstein

$$D_A = \frac{k_B T}{6 \pi \mu R_A}$$

$$\left. \begin{array}{l} D_A = u_A R T \quad (\text{Nernst-Einstein}) \\ u_A \sim (6 \pi \mu R_A)^{-1} \quad (\text{Stokes}) \end{array} \right\} \Rightarrow D_A = \frac{R T}{6 \pi \mu R_A}$$

u_A Mobilidade da partícula

k_B Constante de boltsman: (1.380 649 E⁻²³ J K⁻¹)

Constante de boltsman

$$k_B = \frac{R}{N_A} \cong \frac{8.314\,462\,618 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}}{6.022\,140\,76 \text{ E}^{23} \text{ mol}^{-1}} \cong \\ \cong 1.380\,648\,999\,974\,554 \text{ E}^{-23} \text{ J K}^{-1}$$

$$k_B \underset{\textit{exactly}}{=} 1.380\,649 \text{ E}^{-23} \text{ J K}^{-1}$$

Transforma a lei dos gases perfeitos numa versão por molécula

Casos específicos

Prolate ellipsoid

$$D = \frac{k_B T}{6 \pi \mu \left(\frac{\sqrt{a^2 - b^2}}{\ln \left(\frac{a + \sqrt{a^2 - b^2}}{b} \right)} \right)}$$

Oblate ellipsoid

$$D = \frac{k_B T}{6 \pi \mu \left(\frac{\sqrt{a^2 - b^2}}{\tan^{-1} \sqrt{\frac{a^2 - b^2}{b^2}}} \right)}$$

4.1 Correlação de Wilke-Chang

$$\frac{D_{A,B} \mu_B}{T} = \frac{7.4 * 10^{-8} \sqrt{\Phi_B M_B}}{V_A^{0.6}}$$

- Soluções diluídas

$\dim D = \text{cm}^3/\text{s}$ Coeficiente de difusão

$\dim M_B = \text{g (B)}/\text{mol}$ Peso molecular do solvente B

$\dim \mu_B = \text{cP} = 0.1 \text{ cPa s}$ Viscosidade do solvente B

$\dim V_A = \text{cm}^3 \text{ mol}^{-1}$ Volume molar do soluto A no seu ponto de vaporização normal

$\dim \Phi_B = 0$ parametro de associação

- 2.26 → Água
- 1.90 → Metanol
- 1.50 → Etanol

- 1.00 → Benzeno, éter...
(não associados / polares)

4.2 Diluição Infinita (Hayduk-Ludie)

$$D_{A,B} = 13.26 * 10^{-5} \mu_B^{-1.14} V_A^{-0.589}$$

$\dim \mu_B = \text{cP} = 0.1 \text{ cPa s}$ Viscosidade do solvente B

$\dim V_A = \text{cm}^3 \text{ mol}^{-1}$ Volume molar do soluto A no seu ponto de vaporização normal

4.3 Equação de Sheibel

$$\frac{D_{A,B} \mu_B}{T} = \frac{K}{V_A^{1/3}} = \frac{8.2 * 10^{-8} \left(1 + (3 V_B / V_A)^{2/3}\right)}{V_A^{1/3}}$$

4.4 Tabela de volumes moleculares

Compound		Molecular volume, $\text{cm}^3 \text{g}^{-1} \text{mol}^{-1}$
Hydrogen,	H_2	14.3
Oxygen,	O_2	25.6
Nitrogen,	N_2	31.2
Air		29.9
Carbon monoxide,	CO	30.7
Carbon dioxide,	CO_2	34.0
Carbonyl sulfide,	COS	51.5
Sulfur dioxide,	SO_2	44.8
Nitric oxide,	NO	23.6
Nitrous oxide,	N_2O	36.4
Ammonia,	NH_3	25.8
Water,	H_2O	18.9
Hydrogen sulfide,	H_2S	32.9
Bromine,	Br_2	53.2
Chlorine,	Cl_2	48.4
Iodine,	I_2	71.5

5 *D* em sólidos

Difusão através de

- Meios porosos
- não porosos (densos)
- compósitos

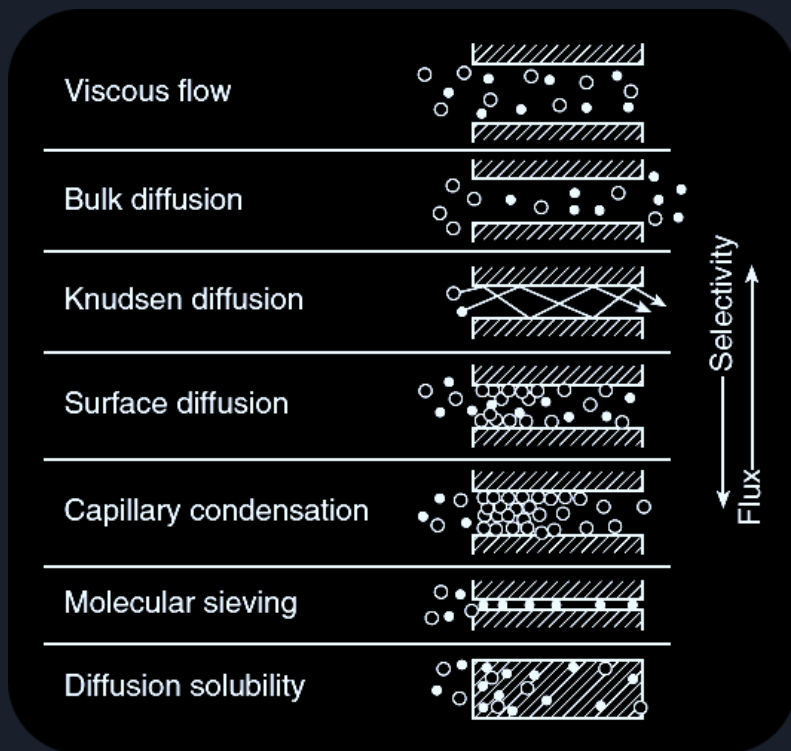
Aplicação meios porosos e não porosos

- Processos catalíticos (CatHet)
- Processos membranas (permeação de gases e vapores)
- Permeação através de embalagens
- Liberação controlada de farmacos, agroquímicos,...

5.1 Difusão em meios **porosos**

Defin. IUPAC

$d > 50 \text{ nm}$	Macroporos
$2 < d < 50 \text{ nm}$	Mesoporos
$d < 2 \text{ nm}$	Microporos



5.2 Difusão de Knudsen

Considere uma difusão de baixa densidade por poros capilares bem pequenos onde o diametro dos póros são menores que a distancia média de colisão entre moléculas, estas vao colidir mais com os poros do que consigo próprias.

$$K_n = \lambda / d_{LJ}$$

λ Distancia média percorrida livremente pelas partículas (sem colisão)

d_{LJ} diametro de Lennard–Jones do poro

Mede a influencia desse tipo de difusão no evento

- $0.1 < K_n < 1$ A difusão de Knudsen tem parte mesurável porem moderada na difusão geral
- $1 < K_n$ A dif de K é importante
- $10 < K_n$ A dif de K domina

λ Distancia média percorrida livremente pelas partículas (sem colisão)

$$\lambda = \frac{k_B T}{\sqrt{2} \pi d^2 p}$$

p Pressão do lado da alimentação

d_{LJ} Diametro de Lennard–Jones, colisão entre gases que se difundem (tabelado)

$k_B = 1.380\,649\,E^{-23}$ J/K Constante de Boltzmann

5.3 Condições para considerarmos difusão de Knudsen

d_{LJ}/nm	$< 10^3$	$< 10^2$	< 10	< 2
p/bar	0.1	1	10	50

$K_n > 1 \wedge \lambda > d_{LD}$

Diametros de Lennard-Jones

Gás	Diametro cinético $d_k/\text{\AA}$	Diametro de Lennard-Jones $d_{LJ}/\text{\AA}$
He	2.6	2.551
H ₂	2.89	2.827
O ₂	3.46	3.467
N ₂	3.64	3.798
CO	3.76	3.69
CO ₂	3.3	3.941
CH ₄	3.8	3.758
C ₂ H ₆	—	4.443
C ₂ H ₄	3.9	4.163
C ₃ H ₈	4.3	5.118
C ₃ H ₆	4.5	4.678
n-C ₄ H ₁₀	4.3	4.971
i-C ₄ H ₁₀	5	5.278
H ₂ O	2.65	2.641
H ₂ S	3.6	3.623

5.4 D de Knudsen

$$D_{Kn,eff,i} = \frac{\varepsilon D_{Kn,i}}{\tau} = \frac{\varepsilon d_{LJ}}{\tau 3} \sqrt{8 R T} \pi M W_i$$

$$D_{Kn,i} \propto (M W_i)^{-1/2} \quad D_{Kn,i} \propto T^{1/2}$$

$\dim D_{Kn,i} = \text{m}^2 \text{s}^{-1}$ Coeficiente de difusão de Kn do gás i

$\dim D_{Kn,eff,i} = \text{m}^2 \text{s}^{-1}$ Coeff de diff de Kn efetivo do gás i

$\dim \varepsilon = 0$ Porosidade do meio poroso

$\dim \tau = 0$ tortuosidade do meio poroso

5.5 Seletividade de sep da D de Kn

$$\alpha = \sqrt{\frac{M W_j}{M W_i}}$$

Outras difusões

6 Difusão superficial

- $1 \text{ nm} < d_{LR} < 4 \text{ nm}$
- Molec de gas adsv nas paredes do poro
- relacionada com a mobilidade das moléculas à superfície
- rela. c a natureza química do gás e do mat poroso ($\text{CO}_2 > \text{CH}_4 > \text{N}_2 > \text{H}_2 > \text{He}$)
- Referente a misturas gasosas e vapores
- depende fortemente de T

7 Condensação capilar

- $0.6 \text{ nm} < d_{LR} < 6 \text{ nm}$
- Moléculas de gás ou vapor condensam dentro dos poros e movem-se como líquidos
- elevada seletividade para gases ou vapores que condensam
- relacionado com a nat química do soluto

8 Peneiros moleculares

- $0.2 \text{ nm} < d_{LR} < 1 \text{ nm}$
- Tamanho dos poros comparaveis com o tamanho do gás alvo
- elevada seletividade
- relacionado com o tamanho do soluto
- referente a mistuas gasosas e vapores

9 Dif por meios não poros e sem partição de soluto

1ª lei de fick

$$J_i = -D_i \frac{dc_i}{dz}$$

- estrutura do meio é considerada homogênea e tratada como “blackbox”

9.1 Transporte de massa através do filme

$$J_i = \frac{D_i}{\delta} \Delta c_i$$

$$J_i = \frac{D_i}{\delta} \Delta p_i$$

10 Solubilização

Difusão depende de

- Tamanho do soluto que permeia
- natureza do material e meio sólido
- pode ser necessário considerar resistências externas ao transporte do soluto (transf de massa externa)

$$\frac{D_{eff} - D}{D_{eff} + 2D} = \phi_s \frac{D_s - D}{D_s + 2D}$$

ϕ_s fração de volume das esferas do material compósito

D Coef de dif na fase continua

D_s Coef de dif da através das esferas (fase dispersa)

- Depende apenas da fração de volume das esferas (não do tamanho)

Se as esferas fossem impermeáveis

$$\frac{D_{eff}}{D} = \frac{2(1 - \phi_s)}{2 + \phi_s}$$
$$\lim_{D_s \rightarrow \infty} \frac{D_{eff}}{D} = 1.33$$