

Transferência de Massa: Coeficientes de Difusão

Isabel Coelho e João Crespo

jgc@fct.unl.pt

**Mestrado Integrado
Engenharia Química e Biológica**

Fenómenos de Transferência II

Coeficiente de Difusão

$$\mathbf{J}_A = -D_{AB} \nabla c_A$$

$D = f(\text{solute, meio ambiente, } P, T)$

Valores típicos de D :

Gases: $1 \times 10^{-5} - 1 \times 10^{-4} \text{ m}^2/\text{s}$

Líquidos: $0.5 \times 10^{-9} - 2 \times 10^{-9} \text{ m}^2/\text{s}$

Sólidos: $1 \times 10^{-24} - 1 \times 10^{-12} \text{ m}^2/\text{s}$

Coeficiente de Difusão

$$\mathbf{J}_A = -D_{AB} \nabla c_A$$

- Constante de proporcionalidade entre fluxo e força motriz

$$D_{AB} = \frac{-J_{A,z}}{dc_A/dz} = \left(\frac{M}{L^2 t}\right) \left(\frac{1}{M/L^3 \cdot 1/L}\right) = \frac{L^2}{t}$$

- Semelhante à viscosidade cinemática, ν , e à difusividade térmica, α

Coeficientes de Difusão em Gases

Gas pair	Temperature (°K)	Diffusion coefficient (cm ² sec ⁻¹)
Air-CH ₄	282	0.196
Air-C ₂ H ₅ OH	273.0	0.102
Air-CO ₂	282	0.148
	317.2	0.177
Air-H ₂	282	0.710
Air-D ₂	296.8	0.565
Air-H ₂ O	289.1	0.282
	298.2	0.260
	312.6	0.277
	333.2	0.305
Air-He	282	0.658
Air-O ₂	273.0	0.176
Air- <i>n</i> -hexane	294	0.080
Air- <i>n</i> -heptane	294	0.071
Air-benzene	298.2	0.096
Air-toluene	299.1	0.086
Air-chlorobenzene	299.1	0.074
Air-aniline	299.1	0.074
Air-nitrobenzene	298.2	0.086
Air-2-propanol	299.1	0.099
Air-butanol	299.1	0.087
Air-2-butanol	299.1	0.089
Air-2-pentanol	299.1	0.071
Air-ethylacetate	299.1	0.087
CH ₄ -Ar	307.2	0.218
CH ₄ -He	298	0.675
CH ₄ -H ₂	298.0	0.726
CH ₄ -H ₂ O	307.7	0.292
	305.8	0.212

Coeficientes de Difusão em Gases

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

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

M_A e M_B = massas moleculares das substâncias gasosas A e B.

P = pressão total em atm

σ_i = diâmetro de colisão (\AA) ($i = A$ ou B)

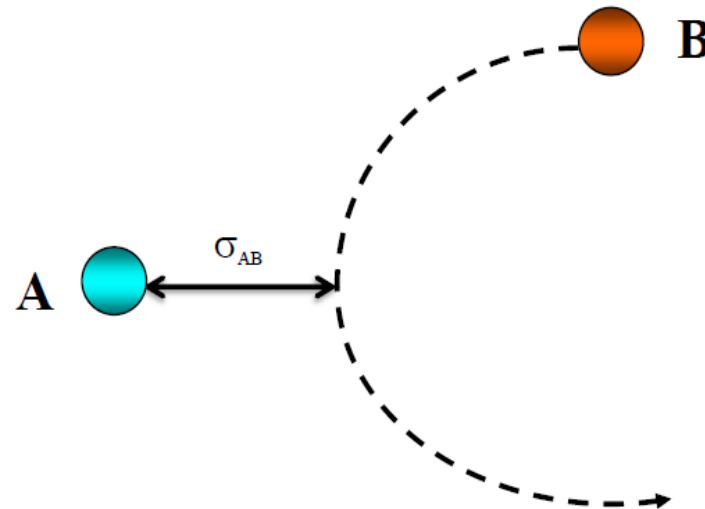
σ_{AB} = distância limite (\AA)

T = temperatura em Kelvin

Ω = integral de colisão (adimensional)


Coeficientes de Difusão em Gases


σ_{AB} = É uma distância limite de colisão entre as moléculas A e B, ou seja, quando uma molécula B em movimento vindo ao encontro de uma molécula A parada, a molécula B chegará a uma distância limite, na qual é repelida pela primeira, conforme a figura abaixo.



Coeficientes de Difusão em Gases

$$D_{AB} = 0.001858 \frac{\sqrt{T^3 \left(\frac{1}{M_A} + \frac{1}{M_B} \right)}}{P \sigma_{AB}^2 \Omega_D}$$

 cm^2/s

 atm

$$\sigma_{AB} = \frac{\sigma_A + \sigma_B}{2}$$

Distância limite de colisão

$$\mathcal{E}_{AB} = \sqrt{\mathcal{E}_A \mathcal{E}_B}$$

Energia de interação

$$\Omega_D = f(k T / \mathcal{E}_{AB})$$

Integral de colisão

Função da T e do potencial intermolecular

Estes valores encontram-se tabelados!

Coeficientes de Difusão em Gases

Variação com a Pressão e a Temperatura

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

$$D_{AB} \propto T^{3/2}$$

$$D_{AB} \propto 1/P$$

Difusão em Misturas de Gases

$$D_{1-\text{mistura}} = \frac{1}{y_2' / D_{1-2} + y_3' / D_{1-3} + \dots + y_n' / D_{1-n}}$$

$$y_2' = \frac{y_2}{y_2 + y_3 + \dots + y_n}$$

Difusão em Misturas de Gases

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

$$y_{O_2} = 0.20$$

$$y_{N_2} = 0.70$$

$$y_{CO} = 0.10$$

A mistura está à temperatura de 298 K e à pressão de 2 atm.

Os coeficientes de difusão do CO em oxigénio e azoto são:

$$\mathcal{D}_{CO-O_2} = 0.185 \times 10^{-4} \text{ m}^2/\text{s} \quad 273 \text{ K, 1 atm}$$

$$\mathcal{D}_{CO-N_2} = 0.192 \times 10^{-4} \text{ m}^2/\text{s} \quad 288 \text{ K, 1 atm}$$

$$\mathcal{D}_{CO\text{-mistura}} = 0.102 \times 10^{-4} \text{ m}^2/\text{s}$$

Coeficientes de Difusão em Líquidos

Solute ^a	Solvent	$D(\cdot 10^{-5} \text{ cm}^2/\text{sec})$
Acetone	Chloroform	2.35
Benzene		2.89
<i>n</i> -Butyl acetate		1.71
Ethyl alcohol (15°)		2.20
Ethyl ether		2.14
Ethyl acetate		2.02
Methyl ethyl ketone		2.13
Acetic acid	Benzene	2.09
Aniline		1.96
Benzoic acid		1.38
Cyclohexane		2.09
Ethyl alcohol (15°)		2.25
<i>n</i> -Heptane		2.10
Methyl ethyl ketone (30°)		2.09
Oxygen (29.6°)		2.89
Toluene		1.85
Acetic acid	Acetone	3.31
Benzoic acid		2.62
Nitrobenzene (20°)		2.94
Water		4.56

Coeficientes de Difusão em Líquidos

Lei de Stokes

$$\frac{1}{6\pi\mu R_A} \sim u_A$$

Equação de Nernst- Einstein

$$D_A = u_A RT$$



Mobilidade partícula

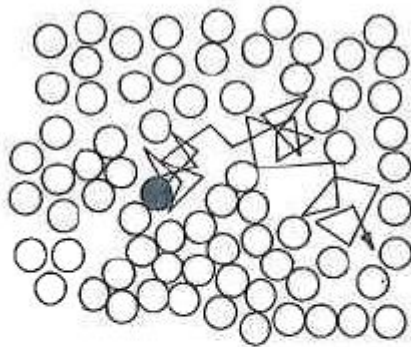
$$D_A = \frac{k_B T}{6\pi\mu R_A}$$

Equação de Stokes - Einstein

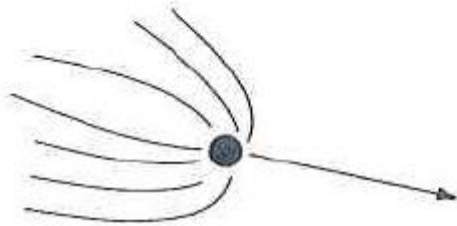
Soluções diluídas e moléculas esféricas!

Coeficientes de Difusão em Líquidos

(a) Actual situation



(b) Stokes - Einstein model



$$D \left(\begin{array}{c} \text{prolate} \\ \text{ellipsoid} \end{array} \right) = \frac{k_B T}{6\pi\mu \left[\frac{(a^2 - b^2)^{1/2}}{\ln \left(\frac{a + (a^2 - b^2)^{1/2}}{b} \right)} \right]}$$

$$D \left(\begin{array}{c} \text{oblate} \\ \text{ellipsoid} \end{array} \right) = \frac{k_B T}{6\pi\mu \left[\frac{(a^2 - b^2)^{1/2}}{\tan^{-1} \left[\left(\frac{a^2 - b^2}{b^2} \right)^{1/2} \right]} \right]}$$

Coeficientes de Difusão em Líquidos

Correlação de Wilke-Chang (AIChE Journal, 1955)

Soluções diluídas

$$\frac{D_{AB}\mu_B}{T} = \frac{7.4 \times 10^{-8} (\Phi_B M_B)^{1/2}}{V_A^{0.6}}$$

Depende:

✓T

Φ_B (parâmetro de associação)

= 2.26	Água
= 1.9	Metanol
= 1.5	Etanol
= 1	Benzeno, éter,...

Coeficientes de Difusão em Líquidos

Para diluição infinita equação de Hayduk-Laudie

$$D_{AB} = 13.26 \times 10^{-5} \mu_B^{-1.14} V_A^{-0.589}$$

Equação de Scheibel

$$\frac{D_{AB} \mu_B}{T} = \frac{K}{V_A^{1/3}} \quad K = (8.2 \times 10^{-8}) \left[1 + \left(\frac{3V_B}{V_A} \right)^{2/3} \right]$$

Coeficientes de Difusão em Líquidos

Table 24.4 Molecular Volumes at Normal Boiling Point for Some Commonly Encountered Compounds

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

Coeficientes de Difusão em Líquidos

Trabalho de casa: Determine o valor do coeficiente de difusão do oxigênio em água à temperatura de 25°C utilizando as correlações de Wilke-Chang e Scheibel e compare com o valor experimental $D_{\text{oxigênio-água}} = 2.1 \times 10^{-9} \text{ m}^2/\text{s}$.

$$\frac{D_{AB}\mu_B}{T} = \frac{7.4 \times 10^{-8} (\Phi_B M_B)^{1/2}}{V_A^{0.6}}$$

$$\frac{D_{AB}\mu_B}{T} = \frac{K}{V_A^{1/3}}$$
$$K = (8.2 \times 10^{-8}) \left[1 + \left(\frac{3V_B}{V_A} \right)^{2/3} \right]$$

Coeficientes de Difusão em Sólidos

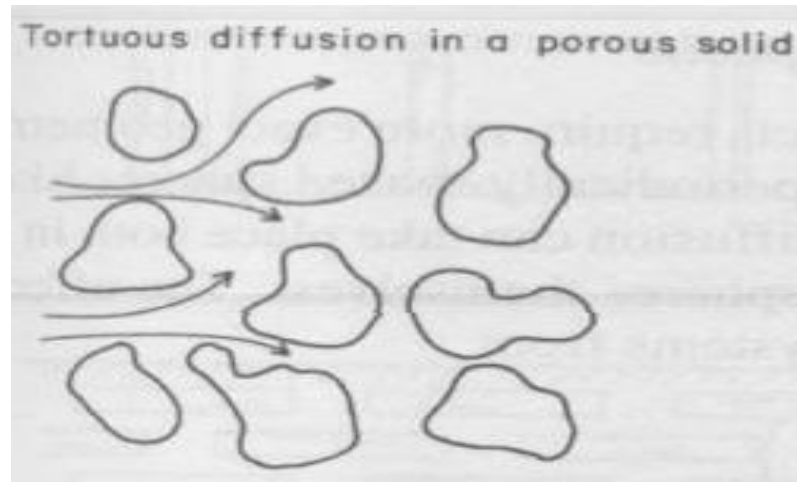
- **Difusão através de:**
 - **Meios porosos**
 - **Meios não porosos (densos)**
 - **Meios compósitos**

Importância da difusão em meios porosos e não porosos

- Processos catalíticos (catálise heterogênea)
- Processos com membranas (permeação de gases e vapores)
- Permeação através de embalagens
- Libertação controlada de fármacos, agroquímicos,....

Difusão em Meios Porosos

Sólidos Impermeáveis



Coeficiente de difusão nos poros

$$D_{eff} = D \frac{\varepsilon}{\tau}$$

Porosidade

Tortuosidade

(descreve a razão entre a “distância *real*” e a “distância *nominal*”)

Difusão em Meios Porosos

Definição IUPAC :

$d > 50 \text{ nm}$ **Macro**poros

$2 < d < 50 \text{ nm}$ **Meso**poros

$d < 2 \text{ nm}$ **Micro**poros

Poros grandes

Viscous flow

Bulk diffusion

Knudsen diffusion

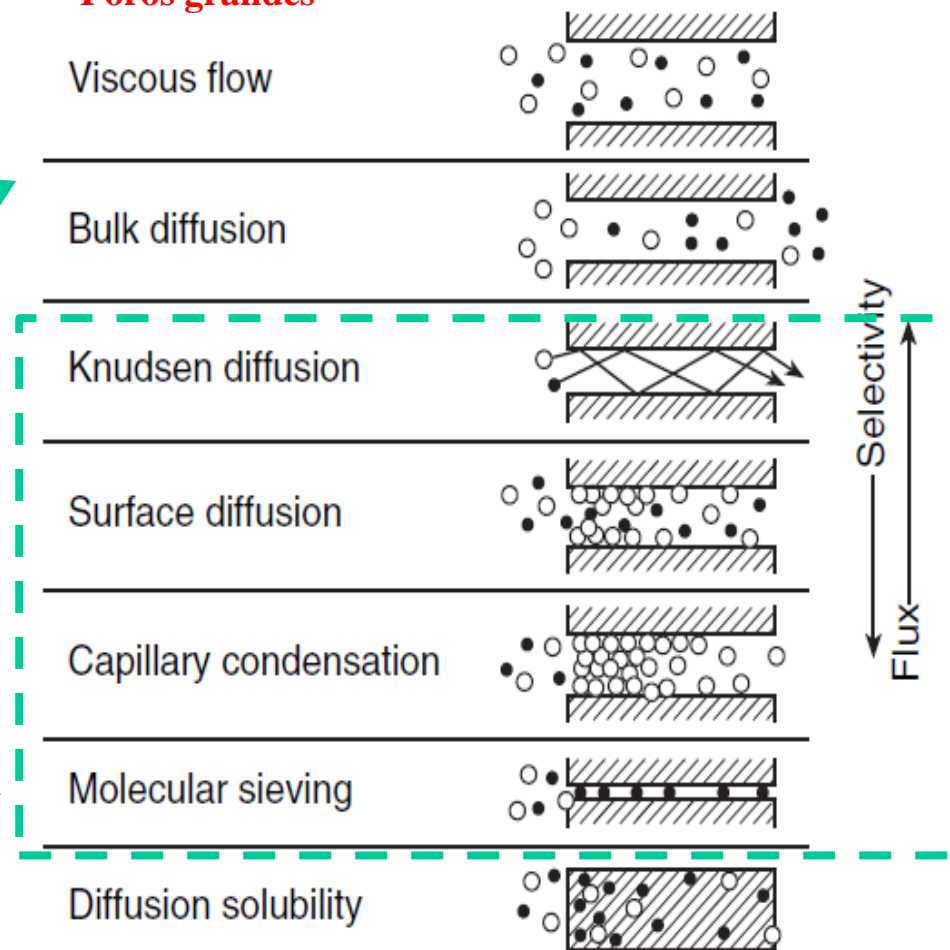
Surface diffusion

Capillary condensation

Molecular sieving

Diffusion solubility

Meios não porosos



Difusão de Knudsen

λ (m), **livre percurso médio**, distância média percorrida por uma molécula entre 2 colisões sucessivas

$$\lambda = \frac{k_B \cdot T}{\sqrt{2} \cdot \pi \cdot d_{colisão}^2 \cdot p}$$

$k_B = 1.381 \times 10^{-23}$ J/K - constante de Boltzmann

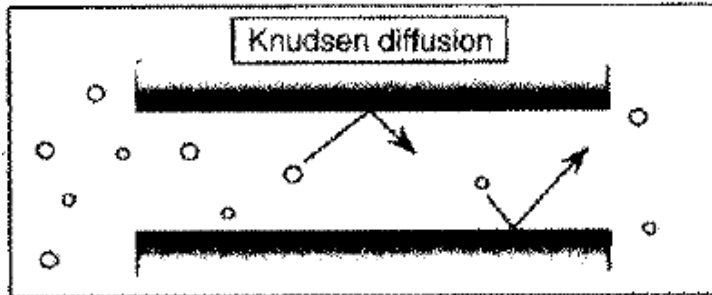
p - pressão do lado da alimentação

$d_{colisão}$ - diâmetro de colisão (diâmetro de Lennard-Jones) entre os gases que se difundem

$$K_n = \lambda / d \quad \text{Número de Knudsen}$$

Gas	Kinetic diameter, d_k (Å) [22]	Lennard-Jones diameter, d_{LJ} (Å) [48]
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
<i>n</i> -C ₄ H ₁₀	4.3	4.971
<i>i</i> -C ₄ H ₁₀	5	5.278
H ₂ O	2.65	2.641
H ₂ S	3.6	3.623

Difusão de Knudsen



λ (m), livre percurso médio

d (m), diâmetro de poro

Kn (-), número de Knudsen ($= \lambda / d$)

$$1 \text{ nm} < d_{\text{poro}} < 100 \text{ nm}$$

$$\lambda > d$$
$$Kn > 1$$



- Transporte através do sólido **explicado por colisões gás – sólido**

Condições para uma difusão de Knudsen:

d_{poro} [nm]	<1000	<100	<10	<2
p [bar]	0.1	1	10	50

Exemplos:

Ar a T ambiental e 1 atm, $\lambda > 60 \text{ nm}$

H₂ a 300°C e pressão de 1 atm, $\lambda > 200 \text{ nm}$

Difusão de Knudsen

O coeficiente de difusão de Knudsen a partir da teoria cinética das esferas rígidas.
(O material do meio poroso é considerado inerte)

$$D_{eff,i}^k = \frac{\varepsilon \cdot D_i^k}{\tau} = \frac{\varepsilon \cdot d_{pore}}{\tau \cdot 3} \cdot \left(\frac{8RT}{\pi MW_i} \right)^{1/2}$$

D_i^k [m²/s], coeficiente de difusão de Knudsen do gas i

$D_{eff,i}^k$ [m²/s], coeficiente de difusão de Knudsen efectivo do gas i

ε [-], porosidade do meio poroso

τ [-], tortuosidade do meio poroso

- D^k depende de:
 - $MW_i^{-1/2}$
 - $T^{1/2}$
- D^k é independente:
 - da pressão
 - do peso molecular do qualquer outro gas presente na mistura! Compare com a aula sobre difusão de gases (equação de Hirschfelder).

Difusão de Knudsen

- Comum em separação de misturas gasosas utilizando membranas inorgânicas porosas ou zeólitos
- Selectividade de separação de uma difusão de Knudsen

$$\alpha_{ij.Knudsen} = \left(\frac{MW_j}{MW_i} \right)^{1/2}$$

- Processos normalmente com baixa selectividade
 - as diferenças dos pesos moleculares dos gases são pequenas

Difusão de Knudsen

Trabalho de casa:

Considerando o transporte de O_2 e de CO_2 através de uma rolha de cortiça natural numa garrafa de vinho a $23^\circ C$ e a 1 bar:

- (i) calcule o livre percurso médio para os gases O_2 e de CO_2 .
- (ii) Calcule o número de Knudsen.
- (iii) Será que este transporte segue um comportamento difusivo de Knudsen?

Dados:

$$d_{O_2} = 3,467 \text{ \AA}$$

$$d_{CO_2} = 3,941 \text{ \AA}$$

$$k_B = 1,38 \cdot 10^{-23} \text{ J/K}$$

$$1 \text{ bar} = 10^5 \text{ Pa}$$

$$d_{\text{poro}} = 40 \text{ nm}$$

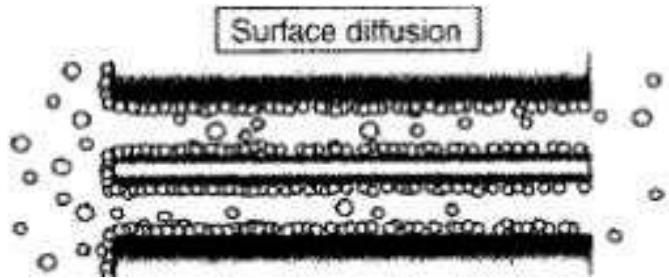
$$\lambda = \frac{k_B \cdot T}{\sqrt{2} \cdot \pi \cdot d_{\text{solute}}^2 \cdot p}$$

Solução:

$$\lambda = 76 \text{ nm } O_2$$

$$\lambda = 59 \text{ nm } CO_2$$

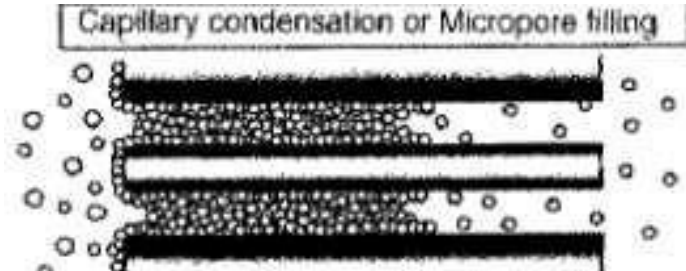
Difusão Superficial



$$1 \text{ nm} < d_{\text{poro}} < 4 \text{ nm}$$

- Moléculas de gás adsorvidas nas paredes do poro
- Relacionada com a mobilidade das moléculas à superfície
- Relacionada com a natureza química do gás e do material poroso
(P. ex., Carvão activado: $\text{CO}_2 > \text{CH}_4 > \text{N}_2 > \text{H}_2 > \text{He}$)
- Referente a misturas gasosas e vapores
- Depende fortemente de T!

Condensação Capilar



$$0.6 \text{ nm} < d_{\text{poro}} < 6 \text{ nm}$$

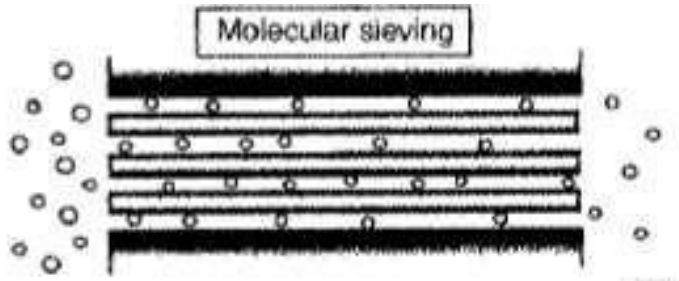
- Moléculas de gás ou vapor condensam dentro dos poros e movem-se como líquidos
- Elevada selectividade para os gases ou vapores que condensam
- Relacionado com a natureza química do soluto

Exemplos:

Separação de CO_2 (c.p. = 304 K) e CH_4 a T ambiental; elevada redução da permeabilidade do gás metano não condensável quando a mistura é processada;

Separação SO_2/H_2 , etc.

Peneiros Moleculares



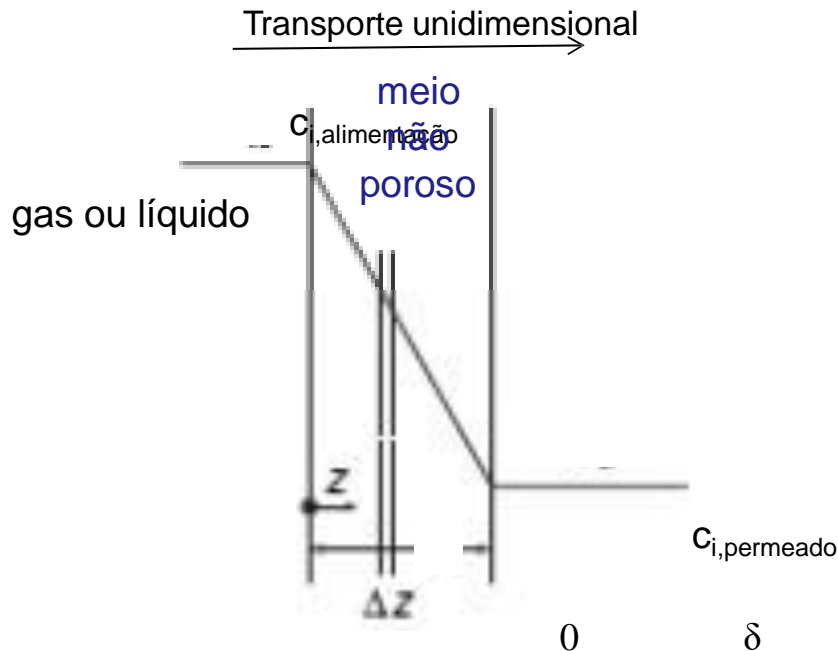
$$0.2 \text{ nm} < d_{\text{poro}} < 1 \text{ nm}$$

- Tamanho de poro comparável ao tamanho do gás alvo
- Com elevada selectividade
- Relacionado com o tamanho do soluto
- Referente a misturas gasosas e vapores
 - Exemplo: separação alcanos lineares / alcanos ramificados, usando zeólitos

Difusão em meios não poros sem partição de soluto

- Referente a misturas gases, vapores e líquidos!

1ª lei de Fick



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

A estrutura do meio é considerada homogênia!
e tratada como “Black box” (Caixa negra).

Equação de transporte de massa através do filme

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

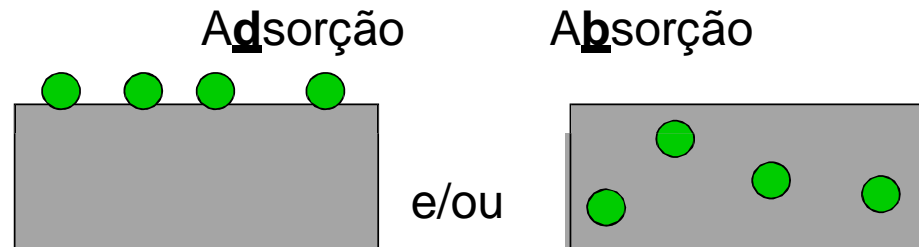
$$J_i = -\frac{D_i}{\delta} \Delta p_i$$

Perfil de concentração, c , de um soluto i no seu transporte através de um filme não poroso em estado estacionário **sem** resistências externas ao transporte e **sem** partição.

Mais: Nas aulas sobre Transferência de massa entre fases!

Modelo de Solubilização (Sorpção) - Difusão

Solubilidade é um parâmetro termodinâmico, representa a quantidade “sorvida” pelo meio em condições de equilíbrio



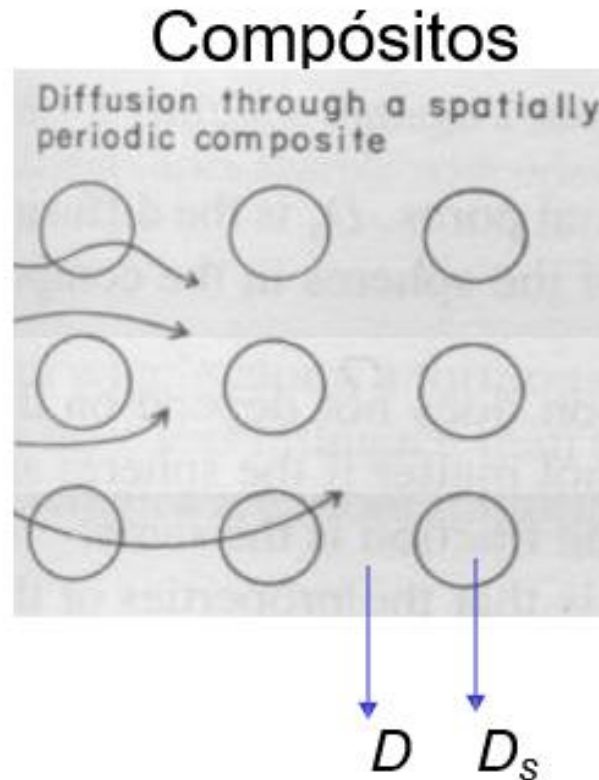
Considerado instantâneo

Modelo de Solubilização (Sorpção) - Difusão

- **Difusão** depende:
 - Do tamanho do soluto que permeia
 - Da natureza do material do meio sólido
 - Pode ser necessário considerar efeitos de resistências externas ao transporte do soluto (transferência de massa externa)

Mais: Nas aulas sobre transferência de massa entre fases!

Difusão em Meios Compósitos



Duas fases permeáveis:
Dois coeficientes de difusão!

Difusão em Meios Compósitos

A forma da equação depende da geometria. Para **esferas**:

$$\frac{D_{eff} - D}{D_{eff} + 2D} = \phi_s \frac{D_s - D}{D_s + 2D} \quad (\text{Maxwell, 1873})$$

ϕ_s - Fracção de volume das esferas no material compósito

D - Coeficiente de difusão na fase contínua

D_s - Coeficiente de difusão através das esferas (fase dispersa)



Difusão depende apenas da **fracção de volume** das esferas - não do tamanho!



Se as esferas forem impermeáveis: $\frac{D_{eff}}{D} = \frac{2(1 - \phi_s)}{2 + \phi_s}$

Para: $\phi_s = 0.1$ $\frac{D_{eff}}{D} = 0.86$

$$D_s \rightarrow \infty \quad \frac{D_{eff}}{D} = 1.33$$