# Difusão de Electrólitos

Lic. Engenharia Química e Biológica

Fenómenos de Transferência II

# Coeficientes de difusão de electrólitos

Table 6.1-1. *Diffusion coefficients of ions in water at 25°C*

| $Cation_i$ | $D_i$ | $Anion_i$ | $D_i$ |
|---|---|---|---|
| $H^+$ | 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 | $CH_3CH_2COO^-$ | 0.95 |
| $N(C_4H_9)_4^+$ | 0.52 | $B(C_6H_5)_4^-$ | 0.53 |
| $Ca^{2+}$ | 0.79 | $SO_4^{2-}$ | 1.06 |
| $Mg^{2+}$ | 0.71 | $CO_3^{2-}$ | 0.92 |
| $La^{3+}$ | 0.62 | $Fe(CN)_6^{3-}$ | 0.98 |

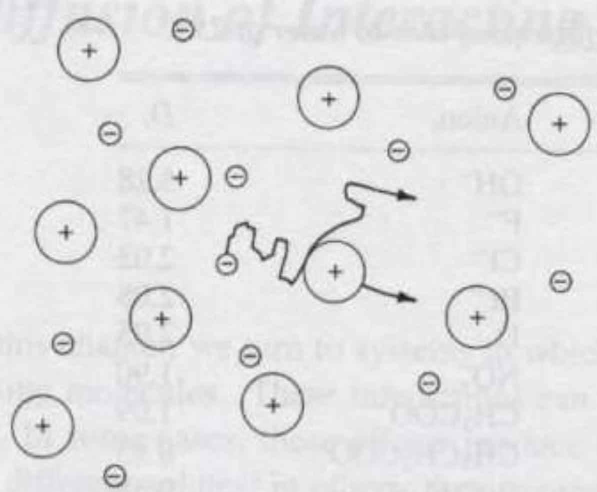
*Note:* Values at infinite dilution in $10^{-5}$ cm$^2$/sec. Calculated from data of Robinson and Stokes (1960).

# Coeficientes de difusão de electrólitos

A lei de Fick $\boxed{j_{Na^+} = -D_{Na^+} \nabla c_{Na^+}}$ não considera efeitos eléctricos

$D_{Cl^-} > D_{Na_+} \longrightarrow D^{NaCl} = ?$

- **Como é que o potencial electrostático afecta a difusão?**



Electroneutralidade

$$\boxed{\begin{aligned} c_1 &= c_2 \\ \nabla c_1 &= \nabla c_2 \end{aligned}}$$

Fig. 6.1-1. Electrolyte diffusion. The two ions have the same charge and are present at the s[illegible] local concentration. The larger cations (the positive ions) inherently move more slowly than[illegible] smaller anions (the negative ions). However, because of electroneutrality, both ions have the same net motion and hence the same flux.

# Velocidade do ião

Carga iónica

Constante de Faraday

Potencial Electrostático

Mobilidade ião

$$\boxed{\mathbf{v}_i = -u_i(\nabla\mu_i + z_i F \nabla \Psi)}$$

Potencial Químico

Potencial Eléctrico

$u_i$: propriedade física do ião ~ $\dfrac{1}{6\pi\eta R_0}$ Stokes-Einstein

Raio "Efectivo" (efeitos solvatação!)

# Fluxo do ião

$$\boxed{\mathbf{v}_i = -u_i(\nabla\mu_i + z_i F\nabla\Psi)}$$

$$\boxed{\mu_i = \mu_i^0 + RT\ln a_i}$$

Soluções diluídas :

$$\boxed{a_i \Rightarrow c_i}$$

$$\boxed{\nabla\mu_i = \frac{RT}{c_i}\nabla c_i}$$

$$\boxed{-\boldsymbol{J}_i = -c_i\,\mathbf{v}_i = c_i\frac{[u_i RT]}{c_i}\left(\nabla c_i + c_i z_i\frac{F\nabla\Psi}{RT}\right)}$$

$$\boxed{-J_i = [u_i RT]\left(\nabla c_i + c_i z_i\frac{F\nabla\Psi}{RT}\right)}$$

$$\boxed{D_i = u_i RT}$$

Relação Einstein

$$\boxed{-J_i = [D_i]\left(\nabla c_i + c_i z_i\frac{F\nabla\Psi}{RT}\right)}$$

Equação Nernst-Plank

# Electrólitos Fortes (1:1)

- Ionizam completamente produzindo igual número de catiões e aniões

  - Os fluxos dos iões são:

$$\boxed{J_1 - J_2 = \frac{i}{|z|}}$$

$i$ Densidade de corrente

$|z|$ Módulo da carga iónica

1 e 2 referem -se ao catião e anião, respectivamente

# Fluxos dos iões

As equações de Nernst-Planck para cada ião:

$$\boxed{\mathbf{J}_1 - \mathbf{J}_2 = \frac{\mathbf{i}}{|z|}}$$

$$\boxed{J_1 = -D_1\left(\nabla c_1 + |z| c_1 \frac{F\nabla\Psi}{RT}\right)}$$

$$\boxed{J_2 = -D_2\left(\nabla c_2 - |z| c_2 \frac{F\nabla\Psi}{RT}\right)}$$

$$\begin{aligned} c_1 &= c_2 \\ \nabla c_1 &= \nabla c_2 \end{aligned}$$

$$\boxed{\frac{\mathbf{i}}{|z|} = -D_1\left(\nabla c_1 + c_1 \frac{F\nabla\Psi}{RT}\right) + D_2\left(\nabla c_1 - c_1 \frac{F\nabla\Psi}{RT}\right)}$$

$$\boxed{\frac{\mathbf{i}}{|z|} = (D_2 - D_1)\nabla c_1 - (D_1 + D_2) c_1 \frac{F\nabla\Psi}{RT}}$$

$$\boxed{c_1 \frac{F\nabla\Psi}{RT} = \frac{(D_2 - D_1)}{(D_1 + D_2)}\nabla c_1 - \frac{\mathbf{i}}{|z|}\frac{1}{(D_1 + D_2)}}$$

# Fluxos dos iões

$$\boxed{\times (D_1)}$$

$$\boxed{D_1 c_1 \frac{F\nabla\Psi}{RT} = D_1 \frac{(D_2 - D_1)}{(D_1 + D_2)} \nabla c_1 - \frac{\mathbf{i}}{|z|} \frac{D_1}{(D_1 + D_2)}}$$

$$\boxed{+ D_1 \nabla c_1}$$

$$\boxed{D_1 \nabla c_1 + D_1 c_1 \frac{F\nabla\Psi}{RT} = D_1 \frac{(D_2 - D_1)}{(D_1 + D_2)} \nabla c_1 + D_1 \nabla c_1 - \frac{\mathbf{i}}{|z|} \frac{D_1}{(D_1 + D_2)}}$$

$$\boxed{- J_1}$$

$$\boxed{J_1 = -D_1 \frac{(D_2 - D_1)}{(D_1 + D_2)} \nabla c_1 - D_1 \nabla c_1 + \frac{\mathbf{i}}{|z|} \frac{D_1}{(D_1 + D_2)}}$$

$$\boxed{J_1 = \frac{-D_1(D_2 - D_1) - D_1(D_1 + D_2)}{(D_1 + D_2)} \nabla c_1 + \frac{\mathbf{i}}{|z|} \frac{D_1}{(D_1 + D_2)}}$$

$$\boxed{J_1 = -\frac{2D_1 D_2}{D_1 + D_2} \nabla c_1 + \frac{\mathbf{i}}{|z|} \frac{D_1}{D_1 + D_2}}$$

# Fluxos dos iões

$$J_1 = -\frac{2D_1D_2}{D_1+D_2}\nabla c_1 + \frac{D_1}{D_1+D_2}\left(\frac{\mathbf{i}}{|z|}\right)$$

Se não houver corrente: $\boxed{\mathbf{i}=\mathbf{0}}$

$$\boxed{J_1 = -\frac{2D_1D_2}{D_1+D_2}\nabla c_1 = -D\nabla c_1 = -D\nabla c_2 = J_2}$$

$$\Rightarrow \boxed{D = \frac{2}{1/D_1 + 1/D_2}}$$

Coeficiente de difusão é a Média harmónica

# Fluxos dos iões

$$\boxed{J_1 = -\frac{2D_1D_2}{D_1+D_2}\nabla c_1 + \frac{D_1}{D_1+D_2}\left(\frac{\mathbf{i}}{|z|}\right)}$$

Se a solução for bem agitada: $\boxed{\nabla c = 0}$ $\boxed{J_1 = \frac{D_1}{D_1+D_2}\left(\frac{\mathbf{i}}{|z|}\right)}$ $\boxed{J_2 = \frac{D_2}{D_1+D_2}\left(\frac{\mathbf{i}}{|z|}\right)}$

$\Rightarrow$ $\boxed{t_i = \frac{D_i}{D_1+D_2}}$

"Número de transferência" (fracção da corrente transportada pelo ião, $i$).

Média Aritmética dos dois coeficientes de difusão

# Exemplo: Difusão do HCl

**Qual o valor do coeficiente de difusão a 25 ºC de HCl em água?**
**Calcule o nº de transferência para o protão nestas condições.**

$$\boxed{D = \frac{2}{1/D_1 + 1/D_2}}$$

$$\boxed{t_i = \frac{D_i}{D_1 + D_2}}$$

# Coeficientes de difusão de electrólitos

Table 6.1-1. *Diffusion coefficients of ions in water at 25°C*

| Cation$_i$ | $D_i$ | Anion$_i$ | $D_i$ |
|---|---|---|---|
| $H^+$ | 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 | $CH_3CH_2COO^-$ | 0.95 |
| $N(C_4H_9)_4^+$ | 0.52 | $B(C_6H_5)_4^-$ | 0.53 |
| $Ca^{2+}$ | 0.79 | $SO_4^{2-}$ | 1.06 |
| $Mg^{2+}$ | 0.71 | $CO_3^{2-}$ | 0.92 |
| $La^{3+}$ | 0.62 | $Fe(CN)_6^{3-}$ | 0.98 |

*Note:* Values at infinite dilution in $10^{-5}$ cm$^2$/sec. Calculated from data of Robinson and Stokes (1960).

# Difusão do HCl

$$D_{H^+} = 9.31 \times 10^{-5} cm^2/\sec$$

$$D_{Cl^-} = 2.03 \times 10^{-5} cm^2/\sec$$

$$D = \frac{2}{1/D_1 + 1/D_2} \longrightarrow D_{HCl} = \frac{2}{1/D_{H^+} + 1/D_{Cl^-}} = 3.3 \times 10^{-5} cm^2/\sec$$

O ião mais lento domina!

$$t_1 = \frac{D_1}{D_1 + D_2} \longrightarrow t_{H^+} = \frac{D_{H^+}}{D_{H^+} + D_{Cl^-}} = 0.82$$

Os protões transportam 82 % da corrente!

# Determinação experimental de coeficientes de difusão de electrólitos:

## Usando Técnicas Electroquímicas

Condutividade molar (ou equivalente) <u>a diluição infinita</u>!

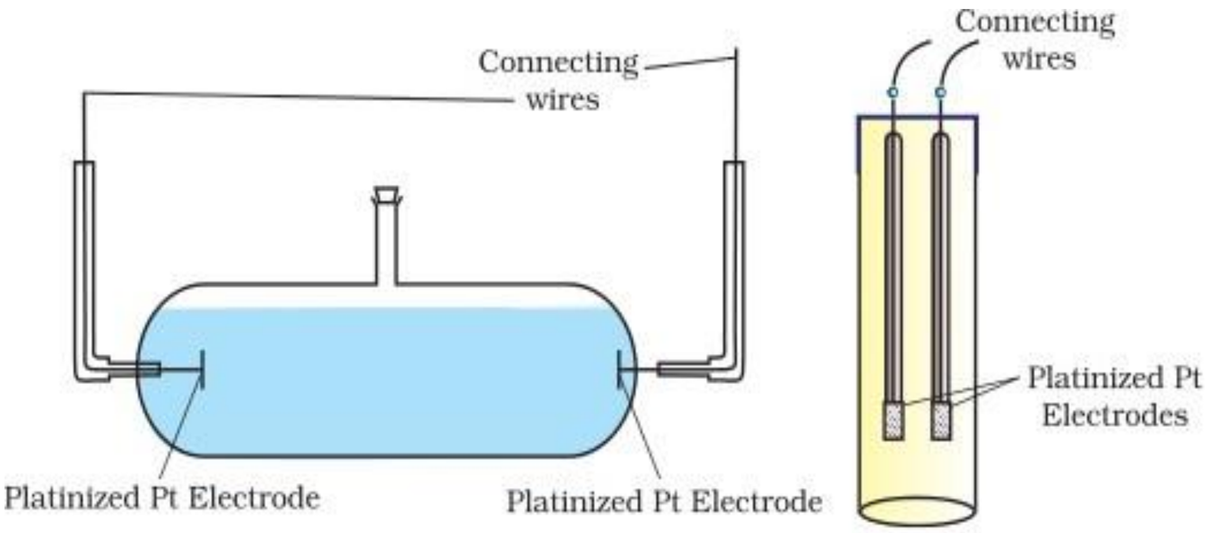



*Fig. 3.4: Two different types of conductivity cells.*

Condutância S

Condutividade específica

S $cm^{-1}$

Condutividade molar

S $cm^{2}$ $mol^{-1}$

# Coefficientes de difusão de vários iões

## CRC Handbook of Chemistry and Physics, 87th Edition

### IONIC CONDUCTIVITY AND DIFFUSION AT INFINITE DILUTION

| Ion | $\Lambda_{\pm}$ $10^{-4}$ m$^2$ S mol$^{-1}$ | $D$ $10^{-5}$ cm$^2$ s$^{-1}$ |
|---|---|---|
| *Inorganic Cations* | | |
| $Ag^+$ | 61.9 | 1.648 |
| $1/3Al^{3+}$ | 61 | 0.541 |
| $1/2Ba^{2+}$ | 63.6 | 0.847 |
| $1/2Be^{2+}$ | 45 | 0.599 |
| $1/2Ca^{2+}$ | 59.47 | 0.792 |
| $1/2Cd^{2+}$ | 54 | 0.719 |
| $1/3Ce^{3+}$ | 69.8 | 0.620 |
| $1/2Co^{2+}$ | 55 | 0.732 |
| $1/3[Co(NH_3)_6]^{3+}$ | 101.9 | 0.904 |
| $1/3[Co(en)_3]^{3+}$ | 74.7 | 0.663 |
| $1/6[Co_2(trien)_3]^{6+}$ | 69 | 0.306 |
| $1/3Cr^{3+}$ | 67 | 0.595 |
| $Cs^+$ | 77.2 | 2.056 |
| *Inorganic Anions* | | |
| $Au(CN)_2^-$ | 50 | 1.331 |
| $Au(CN)_4^-$ | 36 | 0.959 |
| $B(C_6H_5)_4^-$ | 21 | 0.559 |
| $Br^-$ | 78.1 | 2.080 |
| $Br_3^-$ | 43 | 1.145 |
| $BrO_3^-$ | 55.7 | 1.483 |
| $CN^-$ | 78 | 2.077 |
| $CNO^-$ | 64.6 | 1.720 |
| $1/2CO_3^{2-}$ | 69.3 | 0.923 |
| $Cl^-$ | 76.31 | 2.032 |
| $ClO_2^-$ | 52 | 1.385 |
| $ClO_3^-$ | 64.6 | 1.720 |
| $ClO_4^-$ | 67.3 | 1.792 |
| $1/3[Co(CN)_6]^{3-}$ | 98.9 | 0.878 |
| $1/2CrO_4^{2-}$ | 85 | 1.132 |

# Difusão em sólidos

# Interacções de espécie(s) em difusão em meios sólidos

- Difusão através de:

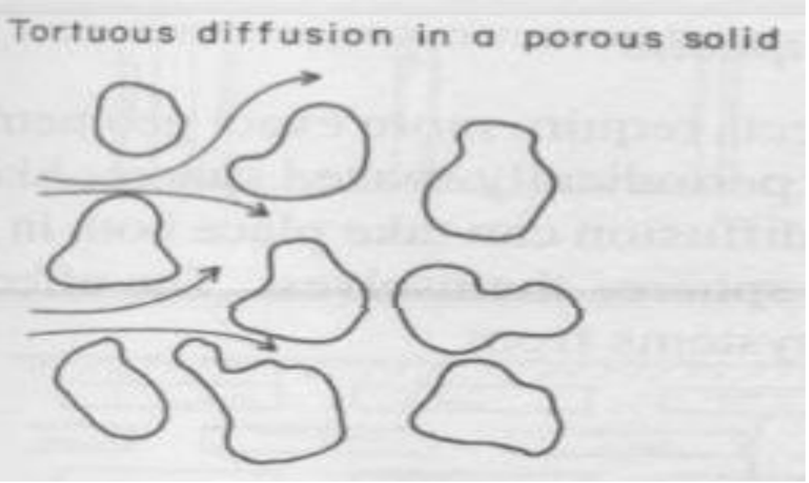
  - Meios porosos
  - Meios não porosos (densos)
  - Meios compósitos

# Importância da difusão em meios porosos e não porosos

- Processos catalíticos (catálise heterogénia)
- Processos com membranas
- Separação de gases
- Permeação de vapores
- Permeação através de embalagens
- Libertação controlada de fármacos

# Difusão em meios porosos

Sólidos Impermeáveis




Coeficiente de difusão nos poros

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

Porosidade

Tortuosidade

(factor empírico variando usualmente entre 2 e 6, média ~ 3);
descreve a razão do *comprimento real* ao *comprimento nominal* do meio poroso

# Difusão em meios porosos

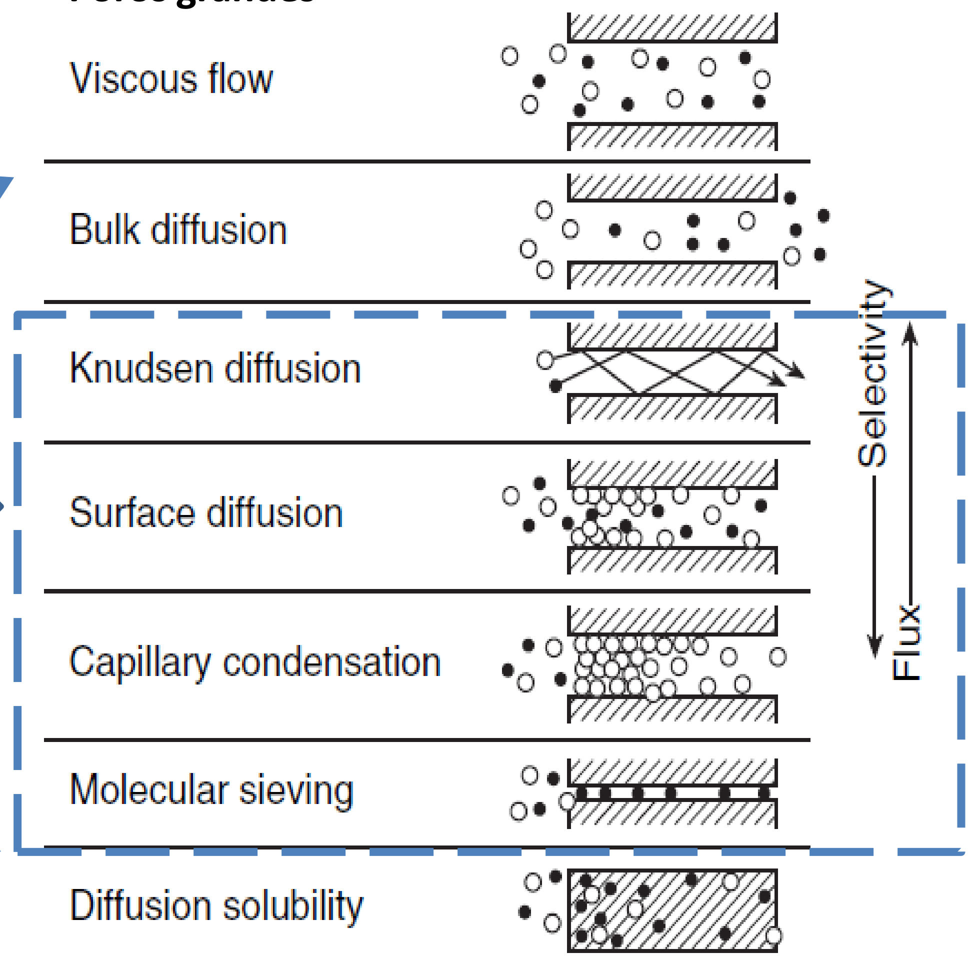
**IUPAC definição:**

d > 50 nm Macroporos

2 < d < 50 nm Mesoporos

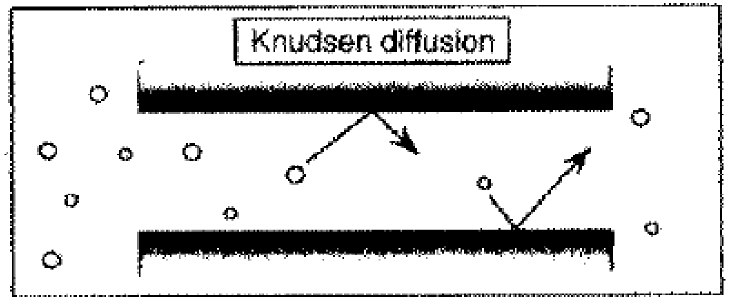
d < 2 nm Microporos

**Poros grandes**




**Meios não porosos**

# Difusão de Knudsen




**$\lambda$ (m), livre percurso médio**

**d (m), diâmetro de poro**

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

**1 nm < $d_{poro}$ <100 nm**

$$\boxed{\begin{array}{l} \lambda > d \\ Kn > 1 \end{array}}$$

- Transporte através do sólido **explicado por colisões gás – sólido**
- Relacionado com o tamanho do gás
- Referente a misturas gasosas

# Difusão de Knudsen

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

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

$k_B$ =1.381 × $10^{-23}$ 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.

$K_n = \lambda / d_{poro}$

| 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 |
| $C_2H_6$ | — | 4.443 |
| $C_2H_4$ | 3.9 | 4.163 |
| $C_3H_8$ | 4.3 | 5.118 |
| $C_3H_6$ | 4.5 | 4.678 |
| $n$-$C_4H_{10}$ | 4.3 | 4.971 |
| $i$-$C_4H_{10}$ | 5 | 5.278 |
| $H_2O$ | 2.65 | 2.641 |
| $H_2S$ | 3.6 | 3.623 |

# Difusão de Knudsen

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

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

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

$D^k_{eff,i}$ [m2/s], coeficiente de difusão de Knudsen efectivo do gas *i*

$\varepsilon$ [-], porosidade do meio poroso

$\tau$ [-], 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

Considerando o transporte de $O_2$ e de $CO_2$ através de uma rolha de cortiça natural numa garrafa de vinho a 23 ºC 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:

$d_{O2} = 3,467$ Å

$d_{CO2} = 3,941$ Å

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

1 bar = $10^5$ Pa

$d_{poro} = 40$ nm

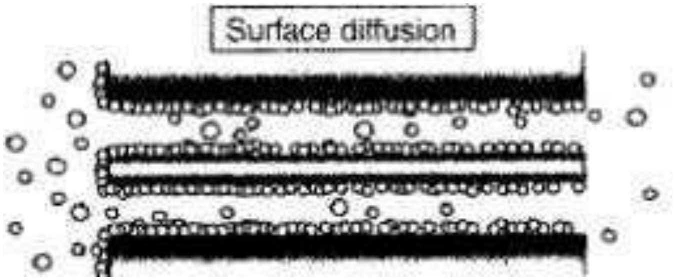
$$\lambda = \frac{k_B \cdot T}{\sqrt{2} \cdot \pi \cdot d_{soluto}^2 \cdot p}$$

**Solução:**

$\lambda = 76$ nm O2 Kn=1,9

$\lambda = 59$ nm CO2 Kn=1,5

# Difusão superficial

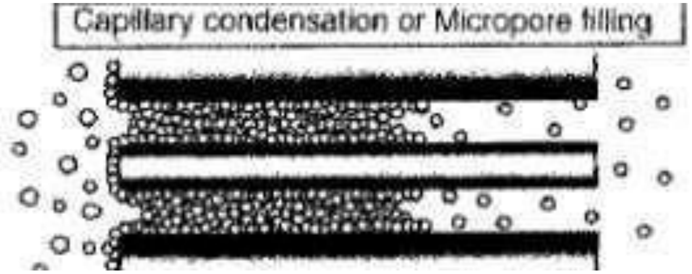



**1 nm < $d_{poro}$ < 4 nm**

- 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: $CO_2$ > $CH_4$ > $N_2$ > $H_2$ > He)
- Referente a misturas gasosas e vapores
- Depende fortemente de T!

# Condensação capilar



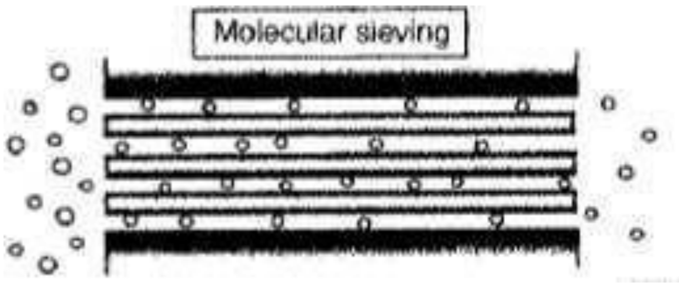

0.6 nm < $d_{poro}$ < 6 nm

- 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 $CO_2$ e $CH_4$ a T ambiente, elevada redução da permeabilidade do gás metano não condensável quando a mistura é processada;

# Peneiros moleculares

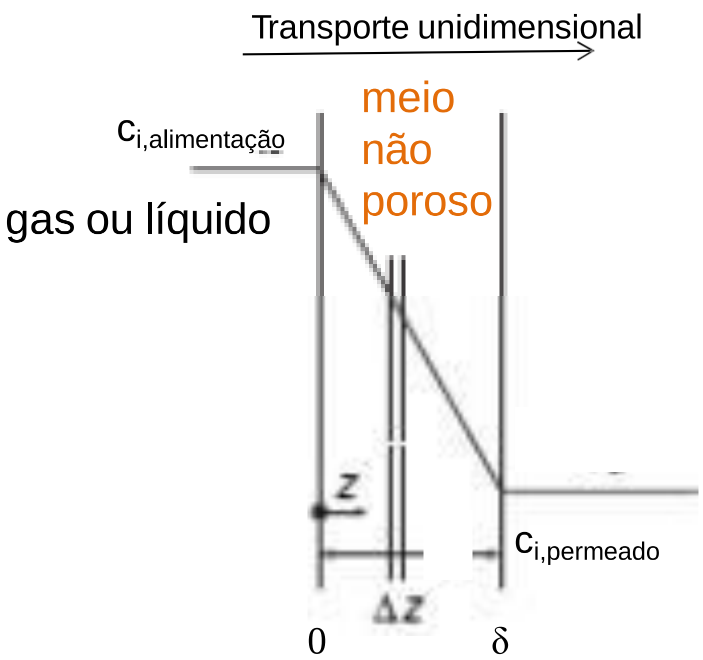



2. nm < $d_{poro}$ < 1 nm

- 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 porosos

- Referente a misturas gases, vapores e líquidos!




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

**1ª lei de Fick**

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

**Equação de transporte de massa através do filme**

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

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

# Difusão em meios compósitos

A forma da equação depende da geometria. Para esferas:

$$\boxed{\frac{D_{eff}}{D} = \frac{\dfrac{2}{D_s} + \dfrac{1}{D} - 2\phi_s\left(\dfrac{1}{D_s} - \dfrac{1}{D}\right)}{\dfrac{2}{D_s} + \dfrac{1}{D} + \phi_s\left(\dfrac{1}{D_s} - \dfrac{1}{D}\right)}}$$

(Maxwell, 1873)

$\phi_s$ - 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!

# Difusão em meios compósitos

- Se as esferas forem impermeáveis ($D_s$=0): $$\frac{D_{eff}}{D} = \frac{2(1-\phi_s)}{2+\phi_s}$$

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

Para $\phi_s = 0.1$ $\quad \frac{D_{eff}}{D} = 0.86$ $\quad$ e $\quad \frac{D_{eff}}{D} = 1.33$