

COEFICIENTES DE DIFUSÃO

1. DIFUSÃO EM GASES

1.1 Correlações para gases apolares

1.1.1 Equação de Chapman-Enskog (Hirschfelder; Bird; Spotz, 1949):

$$D_{AB} = 0,001858 \frac{T^{3/2}}{P \sigma_{AB}^2 \Omega_D} \left[\frac{1}{M_A} + \frac{1}{M_B} \right]^{1/2}$$

$$D_{AB} [\text{cm}^2/\text{s}] ; T [\text{K}] ; M_A \text{ e } M_B \left[\frac{\text{g}}{\text{gmol}} \right] ; P [\text{atm}] ; \sigma_{AB} [\text{\AA}] ; \Omega_D [\text{adimensional}]$$

- Parâmetros de Lennard-Jones:

$$\sigma_{AB} = \frac{\sigma_A + \sigma_B}{2} \quad \frac{\varepsilon_{AB}}{k} = \sqrt{\frac{\varepsilon_A}{k} \frac{\varepsilon_B}{k}}$$

$$\varepsilon_{AB} [\text{erg}] ; k = \text{constante de Boltzmann} = 1,38 \times 10^{-16} \text{erg/K}$$

$$\Omega_D = \frac{A}{(T^*)^B} + \frac{C}{\exp(DT^*)} + \frac{E}{\exp(FT^*)} + \frac{G}{\exp(HT^*)} \quad ; \quad T^* = \frac{kT}{\varepsilon_{AB}}$$

$$A = 1,06036 ; B = 0,15610 ; C = 0,19300 ; D = 0,47635 ; E = 1,03587 ; F = 1,52996 ; G = 1,76474 ; H = 3,89411$$

- Relações empíricas:

$$\sigma_i = 1,18 V_{bi}^{1/3} = 0,841 V_{ci}^{1/3} = 2,44 \left(\frac{T_{ci}}{P_{ci}} \right)^{1/3}$$

$$\frac{\varepsilon_i}{k} = 0,77 T_{ci} = 1,15 T_{bi}$$

$$V_b \left[\frac{\text{cm}^3}{\text{gmol}} \right] ; V_c \left[\frac{\text{cm}^3}{\text{gmol}} \right] ; T_c [\text{K}] ; T_b [\text{K}] ; P_c [\text{atm}]$$

1.1.2 Equação de Wilke e Lee (1955):

$$D_{AB} = b \times 10^{-3} \frac{T^{3/2}}{P \sigma_{AB}^2 \Omega_D} \left[\frac{1}{M_A} + \frac{1}{M_B} \right]^{1/2}$$

$$b = 2,17 - \frac{1}{2} \left[\frac{1}{M_A} + \frac{1}{M_B} \right]^{1/2}$$

$$D_{AB} [\text{cm}^2/\text{s}] ; T [\text{K}] ; M_A \text{ e } M_B \left[\frac{\text{g}}{\text{gmol}} \right] ; P [\text{atm}] ; \sigma_{AB} [\text{\AA}] ; \Omega_D [\text{adimensional}]$$

Aplicação: pelo menos uma das espécies da mistura deve apresentar massa molar superior a 45 g/gmol.

1.1.3 Equação de Fuller, Schetter e Giddings (1966):

$$D_{AB} = 1 \times 10^{-3} \frac{T^{1,75}}{P d_{AB}^2} \left(\frac{1}{M_A} + \frac{1}{M_B} \right)^{1/2}$$

$$d_{AB} = \left(\sum v_i \right)_A^{1/3} + \left(\sum v_i \right)_B^{1/3}$$

$$D_{AB} [\text{cm}^2/\text{s}] ; T [\text{K}] ; M_A \text{ e } M_B \left[\frac{\text{g}}{\text{gmol}} \right] ; P [\text{atm}] ; d_{AB} [\text{\AA}] ; v_i [\text{cm}^3/\text{gmol}]$$

Aplicação: quando os parâmetros de Lennard-Jones não são confiáveis.

1.2 Correlações para gases polares

1.2.1 Equação de Chapman-Enskog (Hirschfelder; Bird; Spotz, 1949):

$$D_{AB} = 0,001858 \frac{T^{3/2}}{P \sigma_{AB}^2 \Omega_D} \left[\frac{1}{M_A} + \frac{1}{M_B} \right]^{1/2}$$

$$D_{AB} [\text{cm}^2/\text{s}] ; T [\text{K}] ; M_A \text{ e } M_B \left[\frac{\text{g}}{\text{gmol}} \right] ; P [\text{atm}] ; \sigma_{AB} [\text{\AA}] ; \Omega_D [\text{adimensional}]$$

- Parâmetros de Lennard-Jones:

$$\sigma_{AB} = \sqrt{\sigma_A \sigma_B} \quad ; \quad \frac{\varepsilon_{AB}}{k} = \sqrt{\frac{\varepsilon_A}{k} \frac{\varepsilon_B}{k}}$$

$$\sigma_i = \left(\frac{1,585 V_{bi}}{1 + 1,3 \delta_i^2} \right)^{1/3} \quad ; \quad \frac{\varepsilon_i}{k} = 1,18(1 + 1,3 \delta_i^2) T_{bi}$$

$$\varepsilon_{AB} [\text{erg}] ; k = \text{constante de Boltzmann} = 1,38 \times 10^{-16} \text{erg/K}$$

$$\Omega_D = \frac{A}{(T^*)^B} + \frac{C}{\exp(DT^*)} + \frac{E}{\exp(FT^*)} + \frac{G}{\exp(HT^*)} + \frac{0,196 \delta_{AB}^2}{T^*} \quad ; \quad T^* = \frac{kT}{\varepsilon_{AB}}$$

$$A = 1,06036 ; B = 0,15610 ; C = 0,19300 ; D = 0,47635 ; E = 1,03587 ; F = 1,52996 ; G = 1,76474 ; H = 3,89411$$

$$\delta_{AB} = \sqrt{\delta_A \delta_B} \quad ; \quad \delta_i = \frac{1,94 \times 10^3 \mu_{pi}^2}{V_{bi} T_{bi}}$$

$$\mu_{pi} [\text{debye}] ; \delta_i [\text{adimensional}]$$

1.2.2 Equação de Wilke e Lee (1955):

$$D_{AB} = b \times 10^{-3} \frac{T^{3/2}}{P \sigma_{AB}^2 \Omega_D} \left[\frac{1}{M_A} + \frac{1}{M_B} \right]^{1/2}$$

$$b = 2,17 - \frac{1}{2} \left[\frac{1}{M_A} + \frac{1}{M_B} \right]^{1/2}$$

$$D_{AB} [\text{cm}^2/\text{s}] ; T [\text{K}] ; M_A \text{ e } M_B \left[\frac{\text{g}}{\text{gmol}} \right] ; P [\text{atm}] ; \sigma_{AB} [\text{\AA}] ; \Omega_D [\text{adimensional}]$$

Aplicação: pelo menos uma das espécies da mistura deve apresentar massa molar superior a 45 g/gmol.

1.2.3 Equação de Fuller, Schetter e Giddings (1966):

$$D_{AB} = 1 \times 10^{-3} \frac{T^{1,75}}{P d_{AB}^2} \left(\frac{1}{M_A} + \frac{1}{M_B} \right)^{1/2}$$

$$d_{AB} = \left(\sum v_i \right)_A^{1/3} + \left(\sum v_i \right)_B^{1/3}$$

$$D_{AB} [\text{cm}^2/\text{s}] ; T [\text{K}] ; M_A \text{ e } M_B \left[\frac{\text{g}}{\text{gmol}} \right] ; P [\text{atm}] ; d_{AB} [\text{\AA}] ; v_i [\text{cm}^3/\text{gmol}]$$

Aplicação: quando os parâmetros de Lennard-Jones não são confiáveis.

1.3 Correção da difusividade experimental para outra temperatura e pressão

1.3.1 Equação de Hirschfelder, Bird e Spotz (1949):

$$D_{AB}|_{T_2, P_2} = D_{AB}|_{T_1, P_1} \left(\frac{P_1}{P_2} \right) \left(\frac{T_2}{T_1} \right)^{3/2} \frac{\Omega_D|_{T_1}}{\Omega_D|_{T_2}}$$

Aplicação: amplamente utilizado em qualquer temperatura e pressões abaixo de 25 atm.

1.3.2 Equação de Fuller, Schetter e Giddings (1966):

$$D_{AB}|_{T_2, P_2} = D_{AB}|_{T_1, P_1} \left(\frac{P_1}{P_2} \right) \left(\frac{T_2}{T_1} \right)^{1,75}$$

Aplicação: somente utilizado quando os parâmetros de Lennard-Jones não são confiáveis.

1.4 Misturas multicomponentes

1.4.1 Equação de Wilke, 1950 (Hirschfelder; Curtiss; Bird, 1954):

$$D_{1,M} = \frac{1}{\frac{y'_2}{D_{1,2}} + \frac{y'_3}{D_{1,3}} + \dots + \frac{y'_n}{D_{1,n}}}$$

$$y'_2 = \frac{y_2}{y_2 + y_3 + \dots + y_n} = \frac{y_n}{1 - y_1}$$

Aplicação: meio gasoso estagnado.

1.4.2 Equação de Stefan-Maxwell:

$$D_{1,M} = \frac{y_1 \sum_{j=2}^n \vec{N}_j - \vec{N}_1 \sum_{j=2}^n y_j}{\sum_{j=2}^n \frac{1}{D_{1j}} (y_1 \vec{N}_j - y_j \vec{N}_1)}$$

Aplicação: meio gasoso em movimento ou não estagnado.

2. DIFUSÃO EM LÍQUIDOS

2.1 Solute não eletrolítico em soluções líquidas diluídas

Para as seguintes correlações considerar:

$$D_{AB} \left[\frac{\text{cm}^2}{\text{s}} \right]; \mu_i [\text{cP}]; T [\text{K}]; M_i \left[\frac{\text{g}}{\text{gmol}} \right]; V_{bi} \left[\frac{\text{cm}^3}{\text{gmol}} \right]; \phi [\text{adimensional}]; V_{ci} \left[\frac{\text{cm}^3}{\text{gmol}} \right]; R_i [\text{\AA}]$$

2.1.1 Scheibel (1954):

$$\frac{D_{AB}^0 \mu_B}{T} = \frac{K}{V_{b_A}^{1/3}}$$

$$K = 8,2 \times 10^{-8} \left[1 + \left(\frac{3V_{b_B}}{V_{b_A}} \right)^{1/3} \right]$$

Exceto para:

- Quando água é o solvente e se $V_{b_A} < V_{b_{H_2O}}$ usar $K = 2,52 \times 10^{-7}$
- Quando benzeno é o solvente e se $V_{b_A} < V_{b_{\text{benzeno}}}$ usar $K = 1,89 \times 10^{-7}$
- Para outros solventes em que $V_{b_A} < 2,5V_{b_B}$ usar $K = 1,75 \times 10^{-7}$

Aplicação: desaconselhável para a difusão de gases dissolvidos em líquidos orgânicos.

2.1.2 Wilke e Chang (1955):

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

$\phi = 2,6$ (água), $\phi = 1,9$ (metanol), $\phi = 1,5$ (etanol) e $\phi = 1$ (restante dos solventes)

Aplicação: recomendado para solutos gases dissolvidos e para soluções aquosas.

2.1.3 Reddy e Doraiswamy (1967):

$$\frac{D_{AB}^o \mu_B}{T} = \frac{K M_B^{1/2}}{(V_{b_A} V_{b_B})^{1/3}}$$

Aplicação:

- $K = 1,0 \times 10^{-7}$ para $V_{b_B} \leq 1,5 V_{b_A}$
- $K = 0,85 \times 10^{-7}$ para $V_{b_B} > 1,5 V_{b_A}$
- Desaconselhável fora dos casos a e b.

2.1.4 Lusis e Ratcliff (1968):

$$\frac{D_{AB}^o \mu_B}{T} = \frac{8,52 \times 10^{-8}}{V_{b_B}^{1/3}} \left[1,40 \left(\frac{V_{b_B}}{V_{b_A}} \right)^{1/3} + \left(\frac{V_{b_B}}{V_{b_A}} \right) \right]$$

Aplicação: indicada para solventes orgânicos; inadequada para água como soluto.

2.1.5 Hayduk e Minhas (1982):

$$\frac{D_{AB}^o \mu_B}{T} = 1,25 \times 10^{-8} T^{0,52} \mu_B^{1+\xi} \left[\frac{1}{V_{b_A}^{0,19}} - 0,292 \right]$$

$$\xi = \frac{9,58}{V_{b_A}} - 1,12$$

Aplicação: indicada para soluções aquosas.

2.1.6 Hayduk e Minhas (1982):

$$\frac{D_{AB}^o \mu_B}{T} = 1,33 \times 10^{-7} \frac{T^{0,47} \mu_B^{1+\xi}}{V_{b_A}^{0,71}}$$

$$\xi = \frac{10,2}{V_{b_A}} - 0,71$$

Aplicação: indicada para parafinas normais com as seguintes faixas de número de átomos de carbonos: para o soluto: $5 \leq C \leq 32$; para o solvente: $5 \leq C \leq 16$.

2.1.7 Siddiqi e Lucas (1986):

$$\frac{D_{AB}^o \mu_B}{T} = 9,89 \times 10^{-8} \mu_B^{0,093} \left[\frac{V_{b_B}^{0,265}}{V_{b_A}^{0,45}} \right]$$

Aplicação: indicada para solventes orgânicos.

2.1.8 Siddiqi e Lucas (1986):

$$\frac{D_{AB}^o \mu_B}{T} = 2,98 \times 10^{-7} \frac{1}{V_{b_A}^{0,5473} \mu_B^{0,026}}$$

Aplicação: indicada para soluções aquosas.

2.1.9 Sridhar e Potter (1977):

$$\frac{D_{AB}^o \mu_B}{T} = \frac{3,31 \times 10^{-7}}{V_{c_A}^{1/3}} \left(\frac{V_{c_B}}{V_{c_A}} \right)^{1/3}$$

Aplicação: indicada para gases dissolvidos em solventes orgânicos de alta viscosidade.

2.1.10 Uemesi e Danner (1981):

$$\frac{D_{AB}^o \mu_B}{T} = 2,75 \times 10^{-8} \left(\frac{R_B}{R_A^{2/3}} \right)$$

Aplicação: indicada para o par soluto/solvente orgânico.

2.1.11 Hayduk e Minhas (1982):

$$\frac{D_{AB}^o \mu_B}{T} = 1,096 \times 10^{-9} T^{0,7} \mu_B^{0,2} \left(\frac{R_B^{0,2}}{R_A^{0,4}} \right)$$

Aplicação: indicada para solventes polares.

2.1.12 Hayduk e Minhas (1982):

$$\frac{D_{AB}^o \mu_B}{T} = 1,7 \times 10^{-9} T^{0,6} \mu_B^{0,22} \left(\frac{R_B^{0,31}}{R_A^{0,4}} \right)$$

Aplicação: indicada para solventes apolares.

2.2 Soluto não eletrolítico em soluções líquidas concentradas

Para as seguintes correlações considerar:

$$D_{AB} \left[\frac{\text{cm}^2}{\text{s}} \right]; \alpha \text{ [adimensional]}; \gamma_i \text{ [adimensional]}; x_i \text{ [adimensional]}; \mu \text{ [cP]}$$

$$D_{AB} = \alpha D_{AB}^* \quad ; \quad D_{AB} = \alpha^p D_{AB}^*$$

$$\alpha = 1 + \frac{d \ln \gamma_A}{d \ln x_A} \quad ; \quad \alpha^p = \left(1 + \frac{d \ln \gamma_A}{d \ln x_A} \right)^p$$

Em que:

- I. Para sistemas com componentes polares $\rightarrow p = 1,0$;
- II. Para sistemas com um componentes polar e outro apolar $\rightarrow p = 0,6$;
- III. Para sistemas com ambos componentes apolares $\rightarrow p = 0,4$.

- Darken (1948):

$$D_{AB}^* = x_A D_{BA}^o + x_B D_{AB}^o$$

- Wilke (1949):

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

- Vignes (1966):

$$D_{AB}^* = (D_{BA}^o)^{x_A} (D_{AB}^o)^{x_B}$$

- Leffler e Cullinan (1970):

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

2.3 Solute eletrolítico em soluções líquidas diluídas

Para a seguinte correlação considerar:

$$D_A^o \left[\frac{\text{cm}^2}{\text{s}} \right]; D_i \left[\frac{\text{cm}^2}{\text{s}} \right]; z_i \text{ [adimensional]}$$

$$D_A^o \equiv \frac{(|z_1| + |z_2|) D_1 D_2}{(|z_1| D_1 + |z_2| D_2)}$$

2.4 Solute eletrolítico em soluções líquidas concentradas

Para a seguinte correlação considerar:

$$m \left[\frac{\text{mol soluto}}{\text{kg solvente}} \right]; w_A \left[\frac{\text{kg soluto}}{\text{kg solução}} \right]; M_A \left[\frac{\text{g}}{\text{gmol}} \right]; \bar{c}_w \left[\frac{\text{mol água}}{\text{cm}^3 \text{ solução}} \right]; \bar{V}_w \left[\frac{\text{cm}^3}{\text{gmol}} \right]; \mu_w \text{ [cP]}; \mu_{AB} \text{ [cP]}; w_A \text{ [adimensional]}$$

2.4.1 Gordon (1937):

$$D_A = D_A^o \left(1 + m \frac{d \ln \gamma_{\pm}}{dm} \right) \left(\frac{1}{\bar{c}_w \bar{V}_w} \right) \left(\frac{\mu_w}{\mu_{AB}} \right)$$

$$\left(1 + m \frac{d \ln \gamma_{\pm}}{dm}\right) = 1 + \sum_{i=1}^{10} A_i m^i$$

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

3. DIFUSÃO EM SÓLIDOS

Para as seguintes equações considerar:

$$D_i \left[\frac{\text{cm}^2}{\text{s}} \right]; r_p [\text{cm}]; d_p [\text{cm}]; T [\text{K}]; M_A \left[\frac{\text{g}}{\text{gmol}} \right]; \lambda_A [\text{cm}]; P [\text{atm}]; \sigma_A [\text{\AA}]; \varepsilon_p [\text{adimensional}]; \tau [\text{adimensional}]$$

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

3.1 Difusão de Fick

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

3.2 Difusão de Knudsen

$$K_n = \frac{\lambda_A}{d_p}$$

$$\lambda_A = 3,08 \times 10^{-7} \frac{T}{\sigma_A^2 P}$$

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

$$D_{\text{ef,k}} = D_k \frac{\varepsilon_p}{\tau}$$

3.3 Difusão mista ou de transição

$$\frac{1}{D_{\text{ef}}} = \frac{1}{D_{\text{ef,fick}}} + \frac{1}{D_{\text{ef,k}}}$$

Referências Bibliográficas

- CREMASCO, M. A. **Fundamentos de transferência de massa**. 3^a ed. São Paulo: Blucher, 2015.
- CREMASCO, M. A. **Difusão mássica**. 1^a ed. São Paulo: Blucher, 2019.
- WELTY, J. R.; RORRER, G. L.; FOSTER, D. G. **Fundamentos de Transferência de Momento, de Calor e de Massa**. 6^a ed. Rio de Janeiro: LTC, 2017.