

Coeficiente e mecanismos de difusão

Fenômenos de Transportes 3 (ZEA0764)

Prof. Responsável:
Paulo José do Amaral Sobral

Março de 2024



Estudem o Capítulo 1 do Livro Texto (Cremasco):**

Estudar todos os subcapítulos, com exceção de 1.2.5, 1.3.3, 1.3.4, 1.4 e 1.5.3.

Vamos trabalhar preferencialmente com sistemas binários, $i = A$ e B .

** Disponível em <https://fdocumentos.tips/document/fundamentos-de-transferencia-de-massa-cremasco.html>



Tópicos:

- I. Introdução
- II. Difusão em gases;
- III. Difusão em líquidos;
- IV. Difusão em sólidos porosos;
- V. Difusão em membranas



I. Introdução

- A difusão ocorrerá por diferença de potencial químico do sistema e terminará quando o sistema atingir o equilíbrio:

$$\Delta\mu_i = 0 \quad (1)$$

Mas, sabemos da termodinâmica que:

$$d\mu_i = dC_i = 0 \quad (2)$$



- A difusão de um componente ocorrerá como consequência de um gradiente de concentração:

$$\vec{N}_A = -CD_{AB} \vec{\nabla} y_A + y_A (\vec{N}_A + \vec{N}_B) \quad (3)$$

$$\vec{n}_A = -\rho D_{AB} \vec{\nabla} w_A + w_A (\vec{n}_A + \vec{n}_B) \quad (4)$$



- A difusão de um componente ocorrerá como consequência de um gradiente de concentração – meios imóveis:

$$\vec{N}_A = -CD_{AB} \vec{\nabla} y_A + \cancel{y_A(\vec{N}_A + \vec{N}_B)} \quad (3)$$

$$\vec{n}_A = -\rho D_{AB} \vec{\nabla} w_A + \cancel{w_A(\vec{n}_A + \vec{n}_B)} \quad (4)$$



- **Nesses casos, então:**

$$\overrightarrow{N_{A,z}} = -C D_{AB} \frac{dy_A}{dz} \quad (5)$$

$$\overrightarrow{n_{A,z}} = -\rho D_{AB} \frac{dw_A}{dz} \quad (6)$$



- **Nesses casos, então:**

$$\overrightarrow{N_{A,z}} = -C D_{AB} \frac{dy_A}{\partial z} \quad (5)$$

$$\overrightarrow{n_{A,z}} = -\rho D_{AB} \frac{dw_A}{\partial z} \quad (6)$$

Logo, precisamos conhecer D_{AB}



- **Estudaremos a Difusividade em:**

- Gases

- Líquidos

- Sólidos



II. Difusão em gases

■ Modelo baseado na Teoria Cinética dos Gases

Vamos considerar o seguinte:

- Sistemas formados por moléculas gasosas (A) de baixa densidade e monoatômicas, esféricas e da mesma espécie química, portanto com o mesmo diâmetro d .



II. Difusão em gases

■ Modelo baseado na Teoria Cinética dos Gases

Vamos considerar o seguinte:

- Sistemas formados por moléculas gasosas (A) de baixa densidade e monoatômicas, esféricas e da mesma espécie química, portanto com o mesmo diâmetro d .
- Ocorrendo colisão entre duas moléculas - choque elástico, ambas as moléculas tomarão rumos aleatórios.



II. Difusão em gases

■ Modelo baseado na Teoria Cinética dos Gases

Vamos considerar o seguinte:

- Sistemas formados por moléculas gasosas (A) de baixa densidade e monoatômicas, esféricas e da mesma espécie química, portanto com o mesmo diâmetro d .
- Ocorrendo colisão entre duas moléculas - choque elástico, ambas as moléculas tomarão rumos aleatórios.
- As moléculas migrarão para qualquer sentido e direção, porém tenderão a ocupar novos espaços em que a sua população seja menor.



Considerando um sistema representado pela figura:

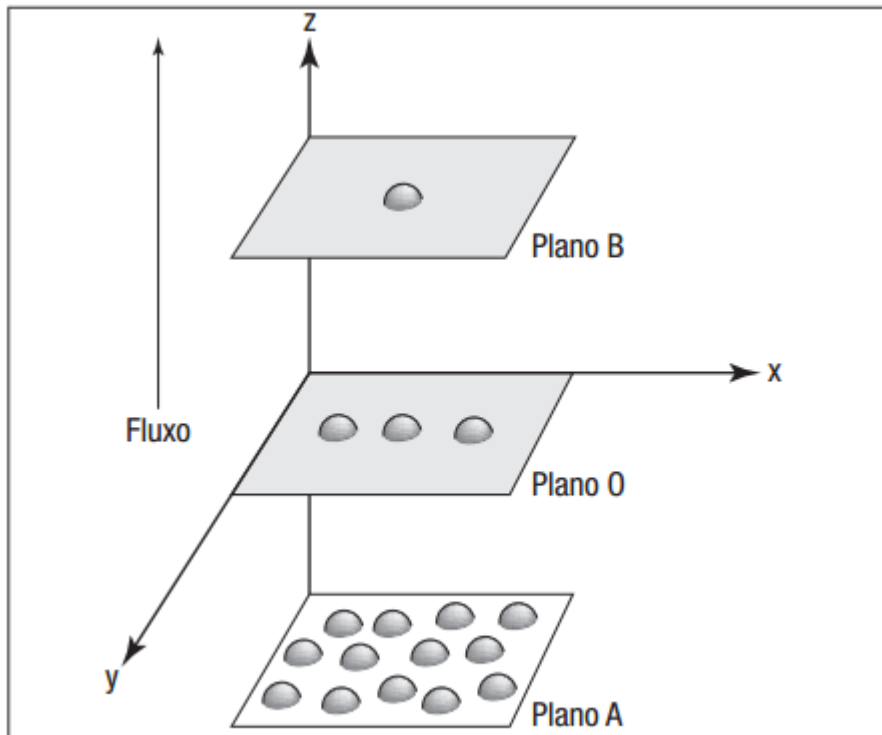


Figura 1.4 – Fluxo líquido da população molecular.

Considerando um sistema representado pela figura:

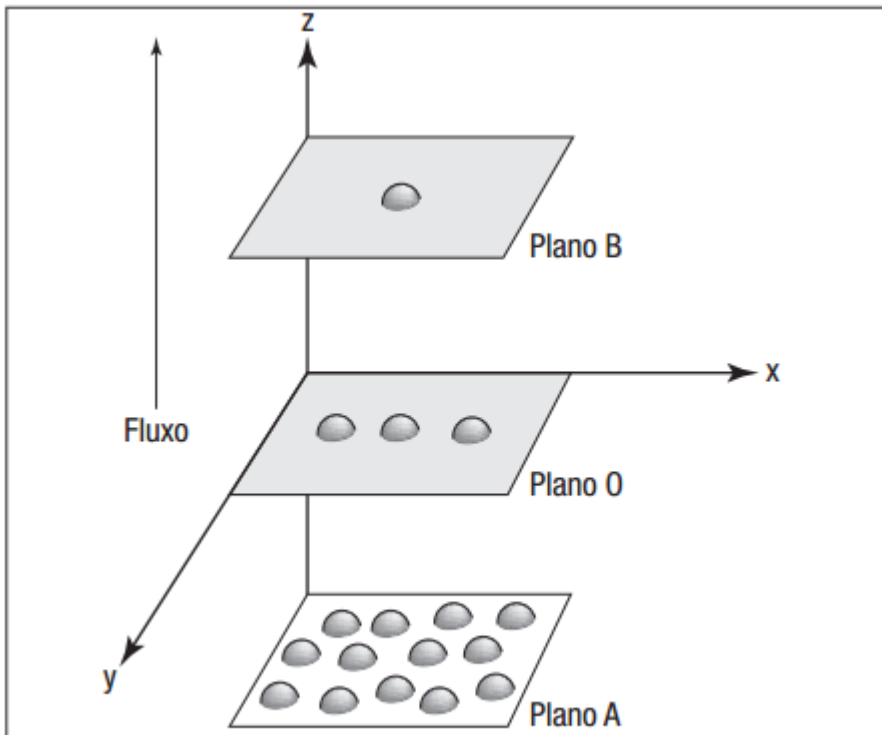


Figura 1.4 – Fluxo líquido da população molecular.

E, considerando que as moléculas contidas no plano A colidirão com outras somente quando atingirem o plano O, do qual deslocar-se-ão de uma distância λ para colidirem com aquelas presentes no plano B.

Podemos representar a variação da concentração do componente no sistema:

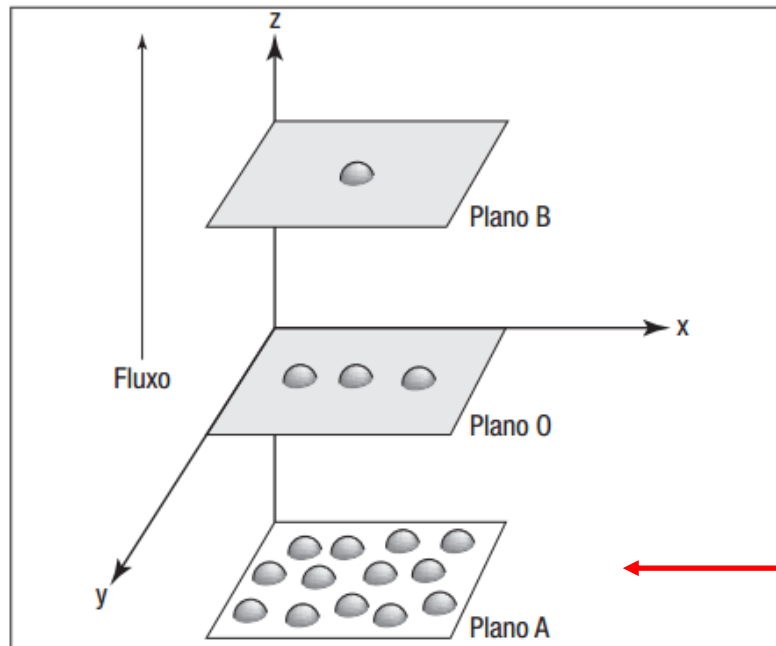


Figura 1.4 – Fluxo líquido da população molecular.

$$C_{A_A} = C_{A_0} + C_A^* \quad (8)$$

C_A^* é a C molar de A perdida em A e/ou ganha em B, para que o sistema atinja o equilíbrio.

Podemos representar a variação da concentração do componente no sistema:

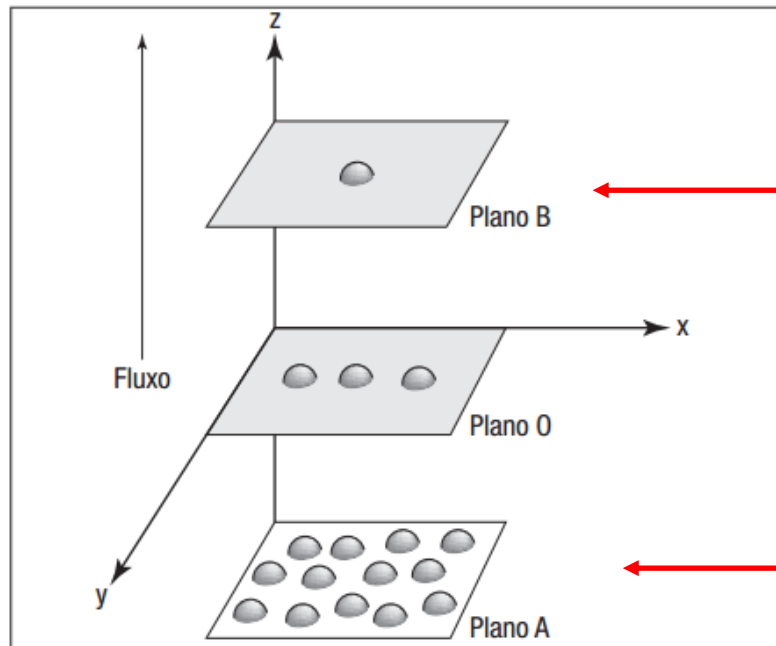


Figura 1.4 – Fluxo líquido da população molecular.

molécula
plano

$$C_{AB} = C_{A_0} - C_A^* \quad (7)$$

$$C_{AA} = C_{A_0} + C_A^* \quad (8)$$

C_A^* é a C molar de A perdida em A e/ou ganha em B, para que o sistema atinja o equilíbrio.

Graficamente:

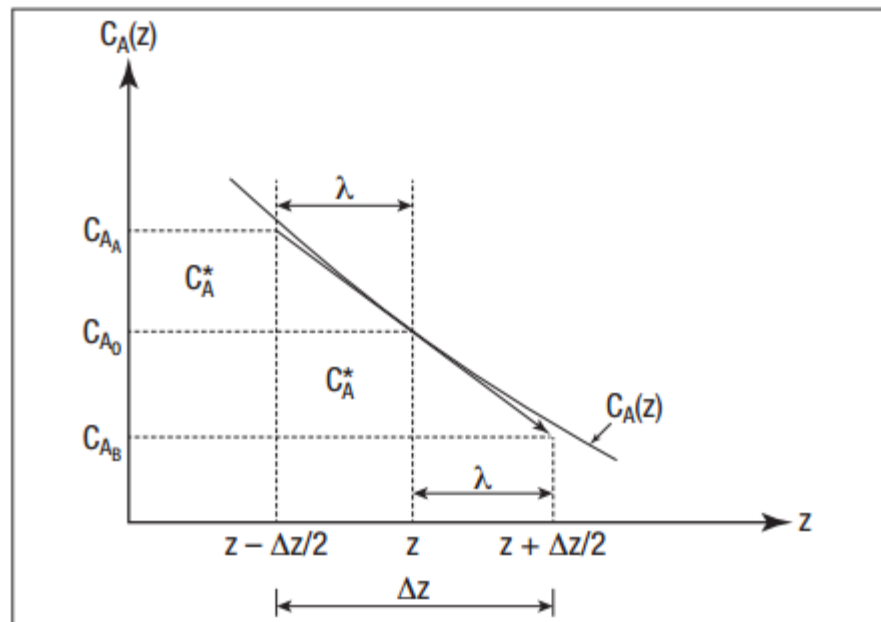


Figura 1.5 – Fluxo líquido da população molecular representado na direção z .

Para obter o fluxo de massa, vamos associar o fluxo de A que passa pelo plano O, na direção z, às concentrações:

$$C_{A_0} = C_A|_z \quad (9)$$

$$C_{A_A} = C_A|_{z - \frac{\Delta z}{2}} \quad (10)$$

$$C_{A_B} = C_A|_{z + \frac{\Delta z}{2}} \quad (11)$$



Agora, vamos procurar C_A^* . Para isso, fazemos o seguinte limite:

$$\lim_{\Delta z \rightarrow 0} \frac{C_A|_{z+\frac{\Delta z}{2}} - C_A|_{z-\frac{\Delta z}{2}}}{\Delta z}$$



Agora, vamos procurar C_A^* . Para isso, fazemos o seguinte limite:

$$\lim_{\Delta z \rightarrow 0} \frac{C_A|_{z+\frac{\Delta z}{2}} - C_A|_{z-\frac{\Delta z}{2}}}{\Delta z} = - \frac{dC_A}{dz} \quad (12)$$



E, do gráfico abaixo

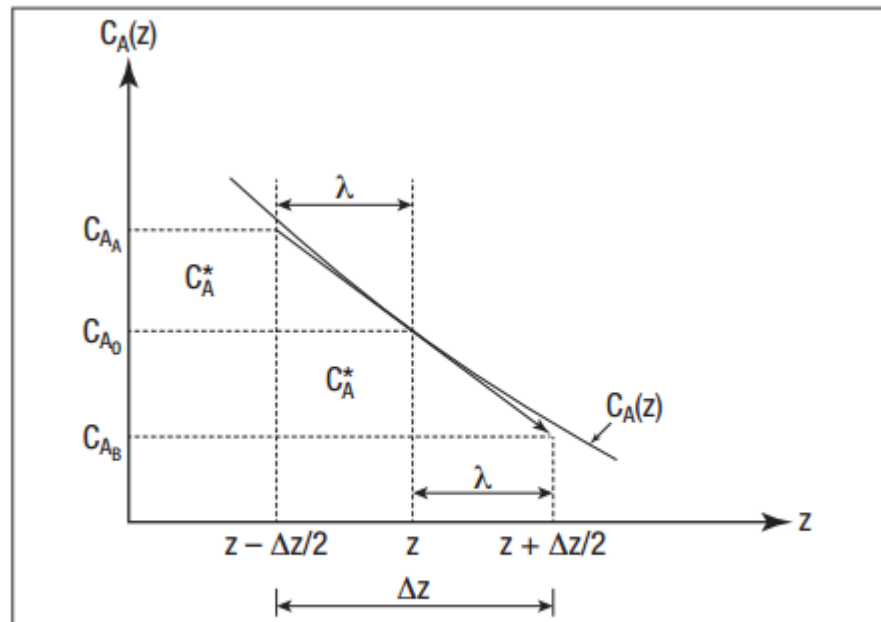


Figura 1.5 – Fluxo líquido da população molecular representado na direção z .

Consideramos

$$-\frac{dC_A}{dz} \cong \frac{C_A^*}{\lambda} \quad (13)$$

Assumindo a linearidade, a equação 13 permite o cálculo de:

$$C_A^* = -\lambda \frac{dC_A}{dz} \quad (13a)$$



Assumindo a linearidade, a equação 13 permite o cálculo de:

$$C_A^* = -\lambda \frac{dC_A}{dz} \quad (13a)$$

Que pode ser substituída nas equações 7 e 8:

$$C_{AB} = C_{A_0} + \lambda \frac{dC_A}{dz} \quad (14)$$

$$C_{AA} = C_{A_0} - \lambda \frac{dC_A}{dz} \quad (15)$$



Agora, podemos calcular o fluxo de A considerando certa concentração C_{A_i} e que as moléculas se deslocam em todas as direções com a velocidade Ω .

$$\overrightarrow{J_{A_A,z}} = \Omega C_{A_A} \quad (16)$$

$$\overrightarrow{J_{A_B,z}} = \Omega C_{A_B} \quad (17)$$



Agora, podemos calcular o fluxo de A considerando certa concentração C_{A_i} e que as moléculas se deslocam em todas as direções com a velocidade Ω . Mas, considerando que na direção +z, a velocidade vale 1/6:



Agora, podemos calcular o fluxo de A considerando certa concentração C_{A_i} e que as moléculas se deslocam em todas as direções com a velocidade Ω . Mas, considerando que na direção +z, a velocidade vale 1/6:

$$\overrightarrow{J_{A_{A,z}}} = \frac{1}{6} \Omega C_{A_A} \quad (16)$$

$$\overrightarrow{J_{A_{B,z}}} = \frac{1}{6} \Omega C_{A_B} \quad (17)$$



Agora, substituindo as equações 14 e 15 nas equações 16 e 17, teremos:

$$\overrightarrow{J_{A_{A,z}}} = \frac{1}{6} \Omega \left[C_{A_0} - \lambda \frac{dC_A}{dz} \right] \quad (18)$$

$$\overrightarrow{J_{A_{B,z}}} = \frac{1}{6} \Omega \left[C_{A_0} + \lambda \frac{dC_A}{dz} \right] \quad (19)$$



O fluxo líquido será:

$$\vec{J}_{A_z} = \vec{J}_{A_{A,z}} - \vec{J}_{A_{B,z}} \quad (20)$$

E, então, substituindo as equações 18 e 19...

$$\vec{J}_{A_z} = \frac{1}{6} \Omega \left[C_{A_0} - \lambda \frac{dC_A}{dz} \right] - \frac{1}{6} \Omega \left[C_{A_0} + \lambda \frac{dC_A}{dz} \right] \quad (21)$$



O fluxo líquido será:

$$\vec{J}_{A_z} = \vec{J}_{A_{A,z}} - \vec{J}_{A_{B,z}} \quad (20)$$

E, então, substituindo as equações 18 e 19...

$$\vec{J}_{A_z} = \frac{1}{6} \Omega \left[\cancel{C_{A_0}} - \lambda \frac{dC_A}{dz} \right] - \frac{1}{6} \Omega \left[\cancel{C_{A_0}} + \lambda \frac{dC_A}{dz} \right] \quad (21)$$

$$\vec{J}_{A_z} = -\frac{1}{3} \Omega \lambda \frac{dC_A}{dz} \quad (22)$$



E, comparando a equação 22 com a Lei de Fick, podemos identificar:

$$D_? = \frac{1}{3} \Omega \lambda \quad (23)$$

Mas que coeficiente de difusão é esse?



E, comparando a equação 22 com a Lei de Fick, podemos identificar:

$$D_{AA} = -\frac{1}{3}\Omega\lambda \quad (23)$$

D_{AA} é o coeficiente de autodifusão – afinal, A difundiu no meio formado por A.

E, λ É o caminho livre médio.



A teoria cinética dos gases permite o cálculo da velocidade média molecular:

$$\Omega = \sqrt{\frac{8kT}{m\pi}} = \sqrt{\frac{8RT}{M\pi}} \quad (24)$$

Onde

k é a constante de Boltzmann.



E, do caminho livre médio:

$$\lambda = \frac{RT}{N_0 \sqrt{2} \pi d^2 P} \quad (25)$$

Onde N_0 é o Número de Avogadro.



E, do caminho livre médio:

$$\lambda = \frac{RT}{N_0 \sqrt{2} \pi d^2 P} \quad (25)$$

Onde N_0 é o Número de Avogadro.

Portanto, podemos então calcular D_{AA} :

$$D_{AA} = \frac{2}{3N_0 P d^2} \left(\frac{RT}{\pi} \right)^{3/2} \left(\frac{1}{M} \right)^{1/2} \quad (26)$$



- Para um sistema binário

$$D_{AB} = \frac{1}{3} \Omega_{AB} \lambda_{AB} \quad (27)$$



- Para um sistema binário

$$D_{AB} = \frac{1}{3} \Omega_{AB} \lambda_{AB} \quad (27)$$

Onde

$$\Omega_{AB} = 2 \sqrt{\frac{RT}{\pi} \left(\frac{1}{M_A} + \frac{1}{M_B} \right)} \quad (28)$$



E,

$$\lambda_{AB} = \frac{RT}{N_0 \sqrt{2} \pi d_{AB}^2 P} \quad (29)$$

onde

$$d_{AB} = \frac{d_A + d_B}{2} \quad (30)$$



E,

$$\lambda_{AB} = \frac{RT}{N_0 \sqrt{2} \pi d_{AB}^2 P} \quad (29)$$

onde

$$d_{AB} = \frac{d_A + d_B}{2} \quad (30)$$

Podemos calcular, então, D_{AB} :

$$D_{AB} = \frac{2}{3\sqrt{2}N_0 P d_{AB}^2} \left(\frac{RT}{\pi} \right)^{3/2} \left[\frac{1}{M_A} + \frac{1}{M_B} \right]^{1/2} \quad (31)$$



Que fica:

$$D_{AB} = 1,053 \times 10^{-3} \frac{T^{3/2}}{P d_{AB}^2} \left[\frac{1}{M_A} + \frac{1}{M_B} \right]^{1/2} \quad (32)$$

Com D_{AB} em cm^2/s , T em Kelvin, P em atm e d_{AB} em Angstrom.



A equação de Chapman-Enskog

$$D_{AB} = 1,858 \times 10^{-3} \frac{T^{3/2}}{P \sigma_{AB}^2 \Omega_D} \left(\frac{1}{M_A} + \frac{1}{M_B} \right)^{1/2} \quad (1.45)$$

A correlação de Fuller, Schetter e Giddings

$$D_{AB} = 1,0 \times 10^{-3} \frac{T^{1,75}}{P d_{AB}^2} \left[\frac{1}{M_A} + \frac{1}{M_B} \right]^{1/2} \quad (1.50a)$$

1.2.4 Estimativa do D_{AB} a partir de um D_{AB} conhecido em outra temperatura e pressão

$$\frac{D_{AB}|_{T_2, P_2}}{D_{AB}|_{T_1, P_1}} = \left(\frac{P_1}{P_2} \right) \left(\frac{T_2}{T_1} \right)^{3/2} \left(\frac{\Omega_D|_{T_1}}{\Omega_D|_{T_2}} \right) \quad (1.58a)$$

$$\frac{D_{AB}|_{T_2, P_2}}{D_{AB}|_{T_1, P_1}} = \left(\frac{P_1}{P_2} \right) \left(\frac{T_2}{T_1} \right)^{1,75} \quad (1.58b)$$



Tabela 1.1 – Coeficientes de difusão binária em gases

Sistema	T (K)	$D_{AB} \cdot P$ (cm ² · atm/s)
ar/acetato de etila	273	0,0709
ar/acetato de propila	315	0,092
ar/água	298	0,260
ar/amônia	273	0,198
ar/anilina	298	0,0726
ar/benzeno	298	0,0962
ar/bromo	293	0,091
ar/difenil	491	0,160
ar/dióxido de carbono	273	0,136
ar/dióxido de enxofre	273	0,122
ar/etanol	298	0,132
ar/éter etílico	293	0,0896

ar/oxigênio	273	0,175
ar/tolueno	298	0,0844
NH ₃ /etileno	293	0,177
argônio/neônio	293	0,329
CO ₂ /acetato de etila	319	0,0666
CO ₂ /água	298	0,164
CO ₂ /benzeno	318	0,0715
CO ₂ /etanol	273	0,0693
CO ₂ /éter etílico	273	0,0541
CO ₂ /hidrogênio	273	0,550
CO ₂ /metano	273	0,153
CO ₂ /metanol	298,6	0,105



Tabela 1.1 – Coeficientes de difusão binária em gases

Sistema	T (K)	$D_{AB} \cdot P$ ($\text{cm}^2 \cdot \text{atm/s}$)
ar/acetato de etila	273	0,0709
ar/acetato de propila	315	0,092
ar/água	298	0,260
ar/amônia	273	0,198
ar/anilina	298	0,0726
ar/benzeno	298	0,0962
ar/bromo	293	0,091
ar/difenil	491	0,160
ar/dióxido de carbono	273	0,136
ar/dióxido de enxofre	273	0,122
ar/etanol	298	0,132
ar/éter etílico	293	0,0896

ar/oxigênio	273	0,175
ar/tolueno	298	0,0844
NH ₃ /etileno	293	0,177
argônio/neônio	293	0,329
CO ₂ /acetato de etila	319	0,0666
CO ₂ /água	298	0,164
CO ₂ /benzeno	318	0,0715
CO ₂ /etanol	273	0,0693
CO ₂ /éter etílico	273	0,0541
CO ₂ /hidrogênio	273	0,550
CO ₂ /metano	273	0,153
CO ₂ /metanol	298,6	0,105

$[D_{AB}, 1 \text{ atm}] = 10^{-1} \text{ a } 10^{-2} \text{ cm}^2/\text{s}$



III. Difusão em líquidos

- * As teorias sobre estruturas de líquidos não são ainda adequadas para um tratamento teórico.
- * Na difusão em uma solução líquida, alguns solutos difundem como moléculas, outros difundem como ions, como no caso de eletrólitos.
- * Neste último caso, existe uma teoria particular. Mas, na prática, consideramos como se o cátion e o ânion difundissem como uma molécula.



Difusão de um não-eletrólito em soluções diluídas:

Soluções diluídas: C_A ou $x_A \rightarrow 0$



Difusão de um não-eletrólito em soluções diluídas:

Soluções diluídas: C_A ou $x_A \rightarrow 0$

Nesse caso, sabemos calcular o potencial químico:

$$\mu_A = \mu_A^* + kT \ln a_A = \mu_A^* + kT \ln x_A \quad (33)$$

Onde $a_A = \gamma_A x_A$, mas nesse caso, $\gamma_A = 1$



Segundo a Termodinâmica dos Processos Irreversíveis, a força motriz da difusão é a diferença de potencial químico:

$$\overrightarrow{F}_A = -\overrightarrow{\nabla}\mu_A \quad (34)$$



Segundo a Termodinâmica dos Processos Irreversíveis, a força motriz da difusão é a diferença de potencial químico:

$$\overrightarrow{F}_A = -\overrightarrow{\nabla}\mu_A \quad (34)$$

Que em uma direção fica:

$$\overrightarrow{F}_{A,z} = -\frac{d\mu_A}{dz} \quad (35)$$

Portanto, temos que derivar a eq. 33...



Então, derivando $\mu_A = \mu_A^* + kT \ln x_A$

$$\frac{d\mu_A}{dz} = kT \frac{d \ln x_A}{dz} \quad (36)$$



Então, derivando $\mu_A = \mu_A^* + kT \ln x_A$

$$\frac{d\mu_A}{dz} = kT \frac{d \ln x_A}{dz} \quad (36)$$

Considerando a derivada do Log...

$$\frac{d\mu_A}{dz} = \frac{kT}{x_A} \frac{dx_A}{dz} \quad (37)$$



Então, derivando $\mu_A = \mu_A^* + kT \ln x_A$

$$\frac{d\mu_A}{dz} = kT \frac{d \ln x_A}{dz} \quad (36)$$

Considerando a derivada do Log...

$$\frac{d\mu_A}{dz} = \frac{kT}{x_A} \frac{dx_A}{dz} \quad (37)$$

Vamos agora, substituir na eq. 35...



$$\overrightarrow{F}_{A,z} = - \frac{kT}{x_A} \frac{dx_A}{dz} \quad (38)$$

Essa força motriz fará a molécula migrar quando for suficiente para vencer a resistência provocada pela fricção das moléculas.



$$\overrightarrow{F_{A,z}} = - \frac{kT}{x_A} \frac{dx_A}{dz} \quad (38)$$

Essa força motriz fará a molécula migrar quando for suficiente para vencer a resistência provocada pela fricção das moléculas.

Portanto, vamos calcular a força de fricção usando a Lei de Stokes:



$$\overrightarrow{F_{A,z}} = - \frac{kT}{x_A} \frac{dx_A}{dz} \quad (38)$$

Essa força motriz fará a molécula migrar quando for suficiente para vencer a resistência provocada pela fricção das moléculas.

Portanto, vamos calcular a força de fricção usando a Lei de Stokes:

$$\overrightarrow{F_{A,z}} = 6\pi\mu_B r_A \overrightarrow{v_A} \quad (39)$$



$$\overrightarrow{F_{A,z}} = - \frac{kT}{x_A} \frac{dx_A}{dz} \quad (38)$$

Essa força motriz fará a molécula migrar quando for suficiente para vencer a resistência provocada pela fricção das moléculas.

Portanto, vamos calcular a força de fricção usando a Lei de Stokes:

$$\overrightarrow{F_{A,z}} = 6\pi\mu_B r_A \overrightarrow{v_A} \quad (39)$$

Observação: **a viscosidade é do solvente.**



Portanto, igualando as equações 38 e 39:

$$6\pi\mu_B r_A \overrightarrow{v}_A = - \frac{kT}{x_A} \frac{dx_A}{dz} \quad (40)$$



Portanto, igualando as equações 38 e 39:

$$6\pi\mu_B r_A \overline{v}_A = - \frac{kT}{x_A} \frac{dx_A}{dz} \quad (40)$$

Rearranjando,

$$x_A \overline{v}_A = - \frac{kT}{6\pi\mu_B r_A} \frac{dx_A}{dz} \quad (41)$$



Portanto, igualando as equações 38 e 39:

$$6\pi\mu_B r_A \overrightarrow{v}_A = - \frac{kT}{x_A} \frac{dx_A}{dz} \quad (40)$$

Rearranjando,

$$x_A \overrightarrow{v}_A = - \frac{kT}{6\pi\mu_B r_A} \frac{dx_A}{dz} \quad (41)$$

E, multiplicando por C:

$$C_A \overrightarrow{v}_A = - \frac{kT}{6\pi\mu_B r_A} \frac{dC_A}{dz} \quad (42)$$



Portanto, temos:

$$\vec{J}_A^* = - \frac{kT}{6\pi\mu_B r_A} \frac{dC_A}{dz} \quad (42)$$



Portanto, temos:

$$\vec{J}_A^* = - \frac{kT}{6\pi\mu_B r_A} \frac{dC_A}{dz} \quad (42)$$

E, comparando com a Lei de Fick, podemos identificar:

$$D_{AB}^\bullet = \frac{kT}{6\pi\mu_B r_A} \quad (43)$$

Conhecida como Equação de Stokes-Einstein.



Portanto, temos:

$$\vec{J}_A^* = - \frac{kT}{6\pi\mu_B r_A} \frac{dC_A}{dz} \quad (42)$$

E, comparando com a Lei de Fick, podemos identificar:

solução diluída

$$D_{AB}^{\bullet} = \frac{kT}{6\pi\mu_B r_A} \quad (43)$$

Conhecida como Equação de Stokes-Einstein.



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)
acetona/CCl ₄	298,15	1,70
argônio/CCl ₄	298,15	3,63
benzeno/CCl ₄	298,15	1,54
ciclo-hexano/CCl ₄	298,15	1,27
etano/CCl ₄	298,15	2,36
etanol/CCl ₄	298,15	1,95
heptano/CCl ₄	298,15	1,13
hexano/CCl ₄	298,15	1,49
isooctano/CCl ₄	298,15	1,34
metano/CCl ₄	298,15	2,97
metanol/CCl ₄	298,15	2,61
nitrogênio/CCl ₄	298,15	3,54
oxigênio/CCl ₄	298,15	3,77
pentano/CCl ₄	298,15	1,57
tolueno/CCl ₄	298,15	1,40
argônio/hexano	298,15	8,50
metano/hexano	298,15	8,69
etano/hexano	298,15	5,79
pentano/hexano	298,15	4,59
ciclo-hexano/hexano	298,15	3,77
heptano/hexano	298,15	3,78
isooctano/hexano	298,15	3,38
benzeno/hexano	298,15	4,64
tolueno/hexano	298,15	4,21
acetona/hexano	298,15	5,26
CCl ₄ /hexano	298,15	3,70

Tabela 1.6 – Coeficiente de difusão binária em líquidos em diluição infinita (continuação)

^b Sistema soluto/solvente	T (K)	$D_{AB} \times 10^5$ (cm ² /s)
ácido acético/acetona	298	3,31
ácido benzoico/acetona	298	2,62
ácido acético/benzeno	298	2,09
etanol/benzeno	280,6	1,77
etanol/benzeno	298	3,82
naftaleno/benzeno	280,6	1,19
CCl ₄ /benzeno	298	1,92
acetona/clorofórmio	288	2,36
benzeno/clorofórmio	288	2,51
etanol/clorofórmio	288	2,20
acetona/tolueno	293	2,93
ácido acético/tolueno	298	2,26
ácido benzoico/tolueno	293	1,74
etanol/tolueno	288	3,00
água/anilina	293	0,70
água/etanol	298	2,30
água/etileno glicol	293	0,18
água/glicerol	298	0,0083
água/n-propanol	288	0,87
H ₂ /água	298	4,8
O ₂ /água	298	2,41
N ₂ /água	298	3,47
amônia/água	298	1,64
benzeno/água	298	1,02
etanol/água	298	0,84
metanol/água	298	0,84

^aFonte: Oliveira e Krishnaswamy, 1992.^bFontes: Hines e Maddox, 1985; Cussler, 1984.

$$[D_{AB}] = 10^{-5} \text{ a } 10^{-6} \text{ cm}^2/\text{s}$$

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)
acetona/CCl ₄	298,15	1,70
argônio/CCl ₄	298,15	3,63
benzeno/CCl ₄	298,15	1,54
ciclo-hexano/CCl ₄	298,15	1,27
etano/CCl ₄	298,15	2,36
etanol/CCl ₄	298,15	1,95
heptano/CCl ₄	298,15	1,13
hexano/CCl ₄	298,15	1,49
isooctano/CCl ₄	298,15	1,34
metano/CCl ₄	298,15	2,97
metanol/CCl ₄	298,15	2,61
nitrogênio/CCl ₄	298,15	3,54
oxigênio/CCl ₄	298,15	3,77
pentano/CCl ₄	298,15	1,57
tolueno/CCl ₄	298,15	1,40
argônio/hexano	298,15	8,50
metano/hexano	298,15	8,69
etano/hexano	298,15	5,79
pentano/hexano	298,15	4,59
ciclo-hexano/hexano	298,15	3,77
heptano/hexano	298,15	3,78
isooctano/hexano	298,15	3,38
benzeno/hexano	298,15	4,64
tolueno/hexano	298,15	4,21
acetona/hexano	298,15	5,26
CCl ₄ /hexano	298,15	3,70

Tabela 1.6 – Coeficiente de difusão binária em líquidos em diluição infinita (*continuação*)

^b Sistema soluto/solvente	T (K)	$D_{AB} \times 10^5$ (cm ² /s)
ácido acético/acetona	298	3,31
ácido benzoico/acetona	298	2,62
ácido acético/benzeno	298	2,09
etanol/benzeno	280,6	1,77
etanol/benzeno	298	3,82
naftaleno/benzeno	280,6	1,19
CCl ₄ /benzeno	298	1,92
acetona/clorofórmio	288	2,36
benzeno/clorofórmio	288	2,51
etanol/clorofórmio	288	2,20
acetona/tolueno	293	2,93
ácido acético/tolueno	298	2,26
ácido benzoico/tolueno	293	1,74
etanol/tolueno	288	3,00
água/anilina	293	0,70
água/etanol	298	2,30
água/etileno glicol	293	0,18
água/glicerol	298	0,0083
água/n-propanol	288	0,87
H ₂ /água	298	4,8
O ₂ /água	298	2,41
N ₂ /água	298	3,47
amônia/água	298	1,64
benzeno/água	298	1,02
etanol/água	298	0,84
metanol/água	298	0,84

^aFonte: Oliveira e Krishnaswamy, 1992.

^bFontes: Hines e Maddox, 1985; Cussler, 1984.

Difusão de um não-eletrólito em soluções concentradas:

Neste caso,

$$\mu_A = \mu_A^* + kT \ln a_A = \mu_A^* + kT \ln \gamma_A x_A \quad (44)$$



Difusão de um não-eletrólito em soluções concentradas:

Neste caso,

$$\mu_A = \mu_A^* + kT \ln a_A = \mu_A^* + kT \ln \gamma_A x_A \quad (44)$$

E, sua derivada fica:

$$\frac{d\mu_A}{dz} = kT \left[\frac{d \ln x_A}{dz} + \frac{d \ln \gamma_A}{dz} \right] \quad (45)$$



Multiplicando por $(d\text{Ln}x_A/dz)/(d\text{Ln}x_A/dz)$ fica:

$$\frac{d\mu_A}{dz} = kT \left[1 + \frac{d\text{Ln}\gamma_A}{d\text{Ln}x_A} \right] \frac{d\text{Ln}x_A}{dz} \quad (46)$$



Multiplicando por $(d\text{Ln}x_A/dz)/(d\text{Ln}x_A/dz)$ fica:

$$\frac{d\mu_A}{dz} = kT \left[1 + \frac{d\text{Ln}\gamma_A}{d\text{Ln}x_A} \right] \frac{d\text{Ln}x_A}{dz} \quad (46)$$

Que fica:

$$\frac{d\mu_A}{dz} = \frac{kT}{x_A} \left[1 + \frac{d\text{Ln}\gamma_A}{d\text{Ln}x_A} \right] \frac{dx_A}{dz} \quad (47)$$



E, substituindo na equação 35:

$$\overrightarrow{F}_{A,z} = - \frac{kT}{x_A} \left[1 + \frac{d \ln \gamma_A}{d \ln x_A} \right] \frac{dx_A}{dz} \quad (48)$$



E, substituindo na equação 35:

$$\overrightarrow{F_{A,z}} = - \frac{kT}{x_A} \left[1 + \frac{d \ln \gamma_A}{d \ln x_A} \right] \frac{dx_A}{dz} \quad (48)$$

Igualando à Equação de Stokes, e multiplicando por C/C:

$$6\pi\mu_{AB}r_A\overrightarrow{v_A} = - \frac{kT}{C_A} \left[1 + \frac{d \ln \gamma_A}{d \ln x_A} \right] \frac{dC_A}{dz} \quad (49)$$



E, substituindo na equação 35:

$$\overrightarrow{F}_{A,z} = - \frac{kT}{x_A} \left[1 + \frac{d \ln \gamma_A}{d \ln x_A} \right] \frac{dx_A}{dz} \quad (48)$$

Igualando à Equação de Stokes, e multiplicando por C/C:

$$6\pi\mu_{AB}r_A\overrightarrow{v}_A = - \frac{kT}{C_A} \left[1 + \frac{d \ln \gamma_A}{d \ln x_A} \right] \frac{dC_A}{dz} \quad (49)$$

Observação: a viscosidade é da solução.



Separando as variáveis...

$$\vec{J}_A^* = C_A \vec{v}_A = - \frac{kT}{6\pi\mu_{AB}r_A} \left[1 + \frac{d\text{Ln}\gamma_A}{d\text{Ln}x_A} \right] \frac{dC_A}{dz} \quad (50)$$

Podemos identificar: $D_{AB} = \alpha D_{AB}^*$ (51)

com

$$D_{AB}^* = \frac{kT}{6\pi\mu_{AB}r_A} \quad (52)$$

E

$$\alpha = \left[1 + \frac{d\text{Ln}\gamma_A}{d\text{Ln}x_A} \right] \quad (53)$$



^aTabela 1.7 – Coeficiente de difusão binária em líquidos

Sistema soluto/ solvente	T (K)	Concentração do soluto (mol/ℓ)	D_{AB} ($\text{cm}^2/\text{s} \times 10^5$)
amônia/água	278	3,5	1,24
amônia/água	288	1,0	1,77
etanol/água	283	3,75	0,50
etanol/água	283	0,05	0,83
etanol/água	289	2,0	0,90
clorofórmio/etanol	293	2,0	1,25

^aFonte: Treybal, 1955.



IV. Difusão em sólidos porosos

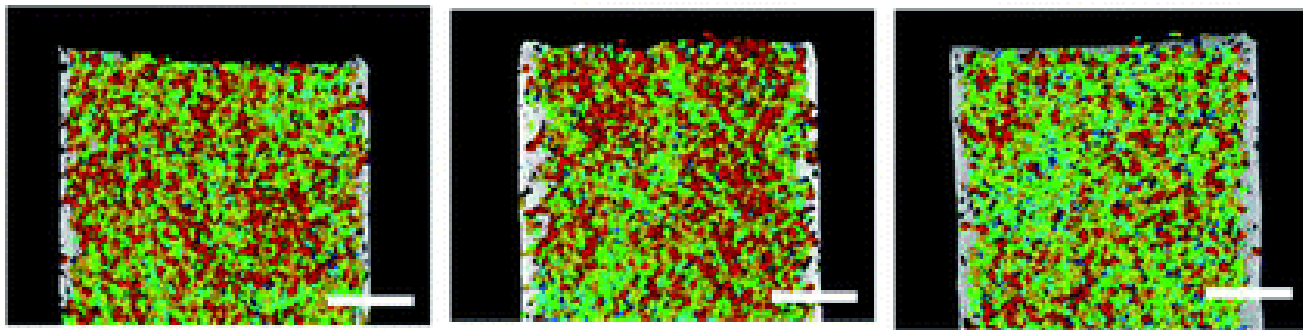
Meios porosos podem ser:

- Leitões de grãos (silos), onde a porosidade corresponde ao espaço intersticial entre os grãos.
- Um produto contendo vazios no seu interior, como a maioria de alimentos.
- As propriedades físicas fundamentais são as mesmas para ambos sistemas:
 - Porosidade
 - Tortuosidade
 - Esfericidade



Exemplos de produtos porosos

Maçã



Equivalent cell diameter (μm)



The scale (white) bars indicate a width of 3 mm (results from Repetition 1 experiment).

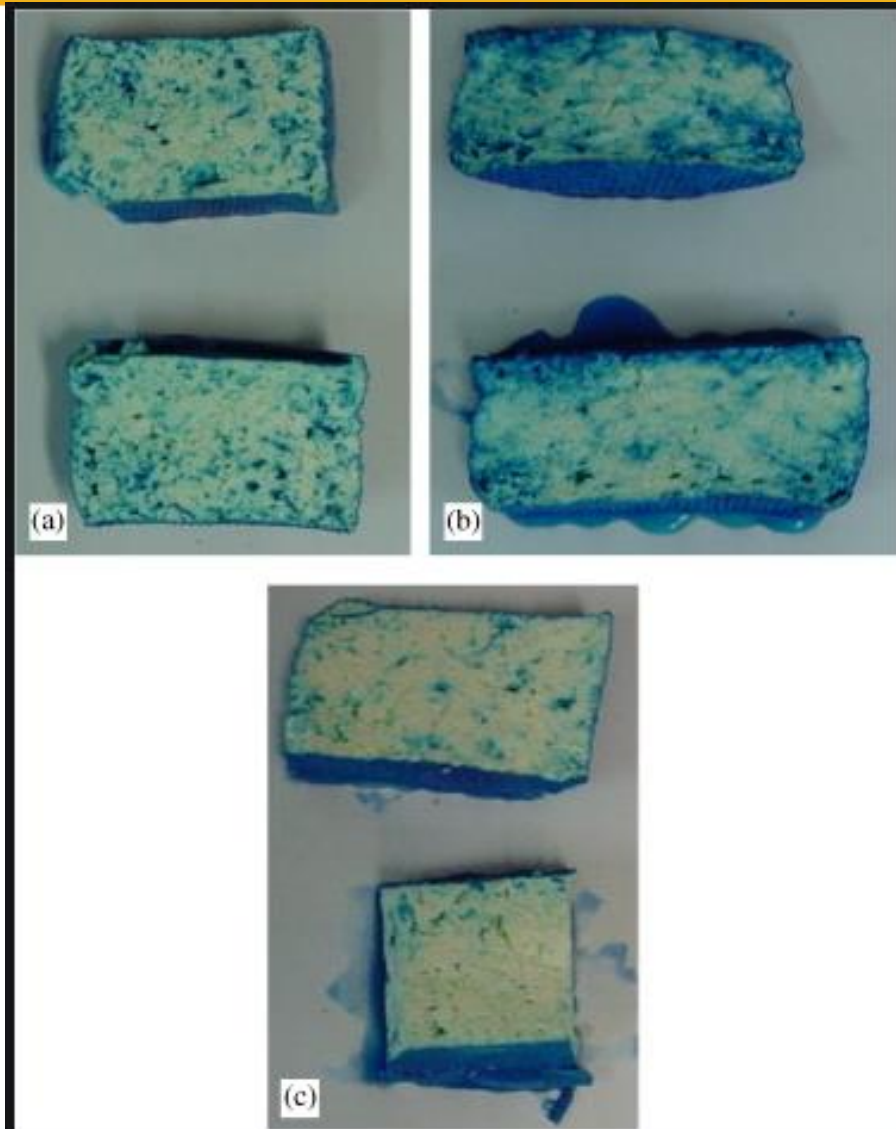
Fonte: Prawiranto et al., RSC Advances, 19, e10606, 2019

Pão de forma



Fonte: Jha et al. Journal of Food Engineering, 194, 15-23, 2017

Queijo Minas



Fonte: Hofmeister et al. LWT –
Food Science and Technology,
38(4), 379-386, 2005

- **Porosidade: ε**

$\varepsilon = \text{Volume dos poros (vazio)}/\text{volume total}$



- **Porosidade: ε**

$\varepsilon = \text{Volume dos poros (vazio)}/\text{volume total}$

Ou seja

$$\varepsilon = \frac{V_p}{V_T} \quad (54)$$



- **Porosidade: ε**

$\varepsilon = \text{Volume dos poros (vazio)}/\text{volume total}$

Ou seja

$$\varepsilon = \frac{V_p}{V_T} = \frac{V_T - V_S}{V_T} \quad (54)$$



- **Porosidade: ε**

$\varepsilon = \text{Volume dos poros (vazio)}/\text{volume total}$

Ou seja

$$\varepsilon = \frac{V_p}{V_T} = \frac{V_T - V_S}{V_T} \quad (54)$$

$$\varepsilon = 1 - \frac{V_S}{V_T} \quad (55)$$



- **Porosidade: ε**

$\varepsilon = \text{Volume dos poros (vazio)}/\text{volume total}$

Ou seja

$$\varepsilon = \frac{V_p}{V_T} = \frac{V_T - V_S}{V_T} \quad (54)$$

$$\varepsilon = 1 - \frac{V_S}{V_T} \quad (55)$$

Dividindo pela massa:

$$\varepsilon = 1 - \frac{\frac{V_S}{m}}{\frac{V_T}{m}} \quad (56)$$



- **Porosidade: ε**

$\varepsilon = \text{Volume dos poros (vazio)}/\text{volume total}$

Ou seja

$$\varepsilon = \frac{V_p}{V_T} = \frac{V_T - V_S}{V_T} \quad (54)$$

$$\varepsilon = 1 - \frac{V_S}{V_T} \quad (55)$$

Dividindo pela massa:

$$\varepsilon = 1 - \frac{\frac{V_S}{m}}{\frac{V_T}{m}} = 1 - \frac{\rho_{ap}}{\rho_r} \quad (56)$$

densidade aparente

densidade real



- **Tortuosidade: τ**

τ é a razão entre o comprimento do poro, considerando suas curvas, e a distância reta entre o ponto de início e fim do poro:

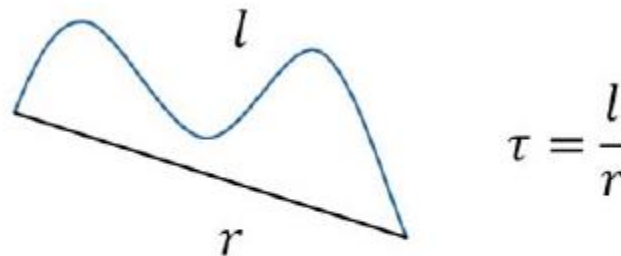


Figura 4: Representação simplificada da tortuosidade.

Fonte: Sarruf et al. Revista Matéria, 18(1), 67-74, 2013

- **Esfericidade: φ**

φ é a razão entre a superfície da partícula e a superfície de uma esfera de mesmo volume.

Trigo¹: $\varphi = 0,85$

Arroz²: $\varphi = 0,83$

Soja³: $\varphi = 0,85 - 0,88$

Fontes:

1. https://edisciplinas.usp.br/pluginfile.php/4632936/mod_resource/content/0/Apostila_particulas_rev02.pdf

2. Paolini et al. Revista Desafios, 6(3), 2019.

3. Guedes et al. Ver. Bras. de Produtos Agroindustriais, 13(3), 279-294, 2011.

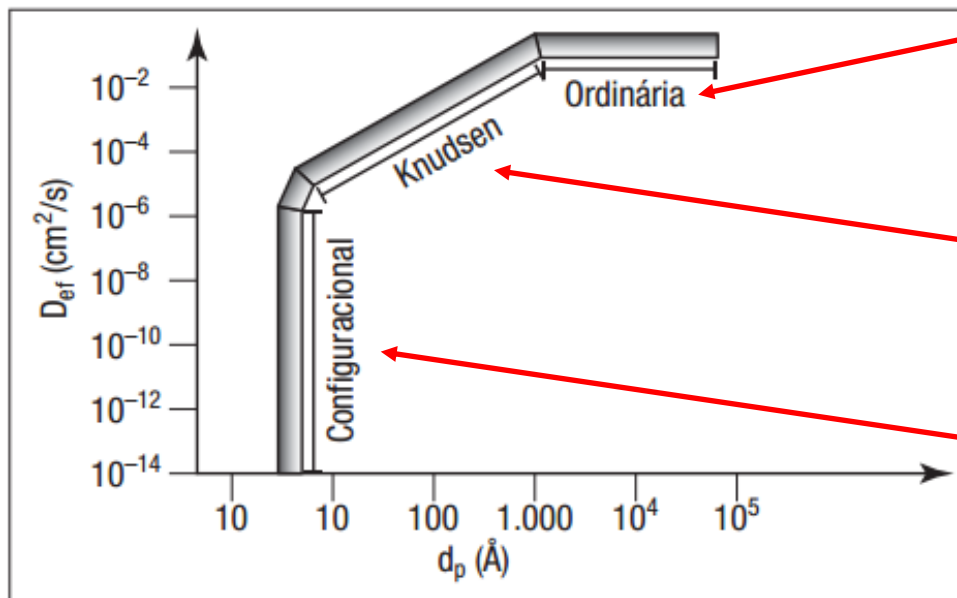


A difusão dentro/através de um sólido poroso é analisada em toda a dimensão do sólido poroso, mas a difusão ocorre apenas dentro dos poros.

Por isso, a propriedade de transporte será a Difusividade aparente (D_{ap}) e não a Difusividade molecular (D_{AB}).

Elas estão correlacionadas segundo o regime de difusão dentro do sólido poroso...





Difusão fickiana

Difusão de Knudsen

Difusão configuracional

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

Fonte: Weisz, 1973, p. 498.

- **Difusão fickiana**

Ocorre quando as dimensões (raio) dos poros forem maiores do que o caminho livre médio das moléculas.

$$\overrightarrow{J_{A,z}} = -D_{ap} \frac{dC_A}{dz} \quad (57)$$



■ Difusão fickiana

Ocorre quando as dimensões (raio) dos poros forem maiores do que o caminho livre médio das moléculas.

$$\overrightarrow{J_{A,z}} = -D_{ap} \frac{dC_A}{dz} \quad (57)$$

Sendo,

$$D_{ap} = D_{AB} \frac{\varepsilon}{\tau} \quad (58)$$



■ Difusão de Knudsen

Quando os poros forem estreitos, ou seja, com dimensões da ordem da do caminho livre médio das moléculas. Nessa situação, A irá colidir com a parede dos poros.



■ Difusão de Knudsen

Quando os poros forem estreitos, ou seja, com dimensões da ordem da do caminho livre médio das moléculas. Nessa situação, A irá colidir com a parede dos poros.

Nesse caso, teremos:

$$D_k = \frac{1}{3} \Omega dp \quad (59)$$

diâmetro médio dos poros



■ Difusão de Knudsen

Quando os poros forem estreitos, ou seja, com dimensões da ordem da do caminho livre médio das moléculas. Nessa situação, A irá colidir com a parede dos poros.

Nesse caso, teremos:

$$D_k = \frac{1}{3} \Omega dp \quad (59)$$

diâmetro médio dos poros

E

$$D_{kap} = D_k \frac{\varepsilon}{\tau} \quad (60)$$



■ Difusão configuracional

A difusão configuracional ocorre em zeólitas, materiais que apresentam:

- Macroporos - decorrentes de processos de fabricação → difusão fickiana.
- Microporos - são inerentes à configuração cristalina da matriz → a difusão é governada pelo diâmetro das moléculas.



Characteristic Values of Diffusion Coefficients of Foods

<i>Category</i>	<i>Subcategory</i>	<i>Kind of Property</i>	<i>Range of conditions</i>	<i>Range of property values (m²/s)</i>
Beverages	Coffee extract	Moisture diffusivity	T = 30 - 70 °C X _w (db) = 0.2 - 1.0	0.16 - 2.3 × 10 ⁻¹⁰
Cereal	Biscuit	Moisture diffusivity	T = 77 - 91 °C	0.41 - 0.62 × 10 ⁻¹⁰
Dairy	Cheese	Salt diffusivity	T = 4 - 60 °C X _{salt} = 0 - 20%	1.0 - 5.5 × 10 ⁻¹⁰
Flavor	d-Limonene pol.sealant film	Flavor diffusivity	T = 25 - 45 °C	0.04- 0.19 × 10 ⁻¹²
Fruits	Apple	Moisture diffusivity	T = 30- 70 °C X _w (db) = 0.2-1.0	0.9-28 × 10 ⁻¹⁰
		Oxygen diffusivity	T = 20 °C	2.7 × 10 ⁻¹⁰
		CO ₂ diffusivity	T = 20 °C	3.2 × 10 ⁻¹⁰
	Apple dried	Pectin diffusivity	T = 90 °C r _p = 0.25-0.81 mm	0.7-0.8 × 10 ⁻¹⁰
	Apple freeze- dried	Toluene diffusivity	T = 30 °C	1.5 × 10 ⁻⁶
	Apple osm. process	Moisture diffusivity Soluble solids	T = 20 - 50 °C X _{sr} % = 45 - 65	1.4- 5.5 × 10 ⁻¹⁰

Meat				
Beef	NaCl diffusivity	T = 30 - 85 °C	5 - 39 × 10 ⁻¹⁰	
osm. dried		OD time = 10-370 (min)		
Chicken	DOA diffusivity	Irradiation dose (kGy) 0-9	1.0-5.2 × 10 ⁻¹⁷	
Frankfurter	Na ⁺ diffusivity	T = 58 - 81 °C	14 - 22 × 10 ⁻¹⁰	
		X _w (db)=0.06		
	Cl ⁻ diffusivity		19 - 86 × 10 ⁻¹⁰	
osm.dried	Moisture diffusivity	T = 50 °C	2.2 × 10 ⁻¹⁰	
	Soluble solids diffusivity	DE=38	0.7 × 10 ⁻¹⁰	
	Moisture diffusivity	T = 52-68 °C, X _{sr} = 45-60 %	2.3-4.5 × 10 ⁻¹⁰	
prepeeled	Ascorbic Acid diffusivity	T = 25 °C	5.5 × 10 ⁻¹⁰	
	Citric Acid diffusivity		4.3 × 10 ⁻¹⁰	
pretreated (surfactants)	Moisture diffusivity	T = 40 °C	8.75-11.72 × 10 ⁻¹⁰	
Pimiento Peppers	NaOH diffusivity	T = 72 °C X _(NaOH) (%) = 8	5.5 × 10 ⁻¹²	
Tomato diced	Moisture diffusivity	T = 60- 80 °C u = 0.4-1.8 m/s	6.6-23.6 × 10 ⁻¹⁰	
	NaOH diffusivity	T = 72 °C X _(NaOH) (%) = 8	2.0 × 10 ⁻¹²	
	CO ₂ diffusivity	T = 10 °C	× 10 ⁻⁸	
Tomato concentrates (15 %solids)	Moisture diffusivity	T = 60-100 °C	1.7-64.6 × 10 ⁻¹⁰	

Moisture Diffusivity Data for Various Food Materials.

Material	Moisture content (kg/kgdb)	Temperature (°C)	Moisture Diffusivity (m ² /s)	Ref. No
Alfalfa stems	3.70	26	2.6x10 ⁻¹⁰ to 2.6x10 ⁻⁰⁹	(8)
Almonds(roasted)	0.01	25	1.6x10 ⁻¹²	(25)
Animal feed	0.01 to 0.15	30 to 70	1.8x10 ⁻¹¹ to 2.8x10 ⁻⁰⁹	(45)
Apple[4]		76	3.6x10 ⁻⁰⁹	(64)
Avocado(5-9% oil)		58	1.2x10 ⁻⁰⁹ to 1.8x10 ⁻⁰⁹	(4)
Banana(chips)	0.03	25	2.9x10 ⁻¹²	(25)
Bran	0.02	100	1.9x10 ⁻¹¹	(75)
Bread[1]	0.10 to 0.75	20 to 100	2.8x10 ⁻⁹ to 9.6x10 ⁻⁰⁷	(82)
Carrot[1]	0.03 to 5.00	60 to 100	2.3x10 ⁻¹⁰ to 4.5x10 ⁻⁰⁹	(38)
Coffee extract	0.08 to 1.50	30 to 70	1.0x10 ⁻¹¹ to 3.3x10 ⁻¹⁰	(45)
Corn [4]	0.04 to 0.4	10 to 27	3.5x10 ⁻¹² to 6.7x10 ⁻¹¹	(58)
Fish(swordfish)	1.00 to 5.00	40 to 55	2.5x10 ⁻¹⁰ to 8.9x10 ⁻¹⁰	(17)
Garlic	0.20 to 1.60	22 to 58	1.1x10 ⁻¹¹ to 2.0x10 ⁻¹⁰	(60)
Lentil	0.10 to 0.20	30 to 50	2.8x10 ⁻¹¹ to 2.8x10 ⁻⁰⁹	(79)
Meat(beef raw)	0.01 to 0.10	30	1.0x10 ⁻¹¹	(72)
Milk(skim)	0.25 to 0.80	50 to 90	2.8x10 ⁻¹¹ to 3.1x10 ⁻¹⁰	(18)
Muffin	0.10 to 0.95	20 to 100	8.5x10 ⁻¹⁰ to 1.6x10 ⁻⁰⁷	(82)
Onion[1]	0.05 to 18.7	60 to 80	2.3x10 ⁻¹⁰ to 6.6x10 ⁻⁰⁹	(37)
Pasta(dur. wheat)	0.16 to 0.35	50 to 90	2.5x10 ⁻¹² to 5.6x10 ⁻¹¹	(59)

Fonte: Zogzas et al. Drying Technology, 14(10), 2225-2253, 1996



$$[D_{ap}] = 10^{-5} \text{ a } 10^{-8} \text{ cm}^2/\text{s}$$

Moisture Diffusivity Data for Various Food Materials.

Material	Moisture content (kg/kgdb)	Temperature (°C)	Moisture Diffusivity (m ² /s)	Ref. No
Alfalfa stems	3.70	26	2.6x10 ⁻¹⁰ to 2.6x10 ⁻⁰⁹	(8)
Almonds(roasted)	0.01	25	1.6x10 ⁻¹²	(25)
Animal feed	0.01 to 0.15	30 to 70	1.8x10 ⁻¹¹ to 2.8x10 ⁻⁰⁹	(45)
Apple[4]		76	3.6x10 ⁻⁰⁹	(64)
Avocado(5-9% oil)		58	1.2x10 ⁻⁰⁹ to 1.8x10 ⁻⁰⁹	(4)
Banana(chips)	0.03	25	2.9x10 ⁻¹²	(25)
Bran	0.02	100	1.9x10 ⁻¹¹	(75)
Bread[1]	0.10 to 0.75	20 to 100	2.8x10 ⁻⁹ to 9.6x10 ⁻⁰⁷	(82)
Carrot[1]	0.03 to 5.00	60 to 100	2.3x10 ⁻¹⁰ to 4.5x10 ⁻⁰⁹	(38)
Coffee extract	0.08 to 1.50	30 to 70	1.0x10 ⁻¹¹ to 3.3x10 ⁻¹⁰	(45)
Corn [4]	0.04 to 0.4	10 to 27	3.5x10 ⁻¹² to 6.7x10 ⁻¹¹	(58)
Fish(swordfish)	1.00 to 5.00	40 to 55	2.5x10 ⁻¹⁰ to 8.9x10 ⁻¹⁰	(17)
Garlic	0.20 to 1.60	22 to 58	1.1x10 ⁻¹¹ to 2.0x10 ⁻¹⁰	(60)
Lentil	0.10 to 0.20	30 to 50	2.8x10 ⁻¹¹ to 2.8x10 ⁻⁰⁹	(79)
Meat(beef raw)	0.01 to 0.10	30	1.0x10 ⁻¹¹	(72)
Milk(skim)	0.25 to 0.80	50 to 90	2.8x10 ⁻¹¹ to 3.1x10 ⁻¹⁰	(18)
Muffin	0.10 to 0.95	20 to 100	8.5x10 ⁻¹⁰ to 1.6x10 ⁻⁰⁷	(82)
Onion[1]	0.05 to 18.7	60 to 80	2.3x10 ⁻¹⁰ to 6.6x10 ⁻⁰⁹	(37)
Pasta(dur. wheat)	0.16 to 0.35	50 to 90	2.5x10 ⁻¹² to 5.6x10 ⁻¹¹	(59)

Fonte: Zogzas et al. Drying Technology, 14(10), 2225-2253, 1996



V. Difusão em membranas

Membranas são utilizadas em diversos processos de separação, como osmose inversa, filtração, ultrafiltração, diálise, pervaporação. Elas podem ser:

- Porosas: de cerâmica e de polímeros - a difusão de um soluto no seu interior ocorre preferencialmente pelos poros, podendo ser ordinária ou knudseniana.
- Não porosas – de polímero - a difusão é determinada pela interação soluto–polímero (D_{AB}).

(se aplica a embalagens poliméricas)



Difusão fickiana em polímeros: a difusão de um componente em um polímero ocorre por um processo de estado ativado, via saltos energéticos, ocupando vazios na estrutura polimérica. Tais sítios vagos são frutos do entrelaçamento dos segmentos da cadeia macromolecular. A região amorfa do polímero se movimenta.

Admitindo que a mobilidade do componente seja 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 Fickiana.



- Boa semana a todos e a todas...

