

Resumo

Pretende-se neste trabalho estudar os coeficientes de transferência de massa, interpretando mecanisticamente os fenómenos difusivos e esclarecendo o teor molecular que os fundamenta. Este plano integra, simultaneamente, a medição experimental de difusividades binárias em condições supercríticas.

Numa primeira fase, discutem-se as principais teorias do volume livre usadas no cálculo de propriedades de transporte de fluidos e deriva-se um modelo teórico unificado para coeficientes de autodifusão, que se demonstra reduzir aos já existentes na literatura, quando se introduzem aproximações devidamente fundamentadas. Com esta investigação esclarecem-se a aplicabilidade e validade de tais equações, fornecendo-se, ao mesmo tempo, o suporte teórico que faltava a alguns modelos. Todo o trabalho apresentado neste documento está solidamente alicerçado nos princípios das teorias do volume livre.

Seguidamente estudam-se os coeficientes de autodifusão de três fluidos simples: Esfera Rígida (ER), Fosso Rectangular (FR) e Lennard-Jones (LJ). Começa-se por uma análise sistemática das autodifusividades de dinâmica molecular existentes na literatura e propõem-se novas equações para as representar em toda a gama de densidades e temperaturas encontradas. Mostra-se que uma boa interpretação do modelo ER se repercute em representações razoáveis dos sistemas FR e LJ, por introdução de uma componente atractiva e adopção de diâmetros moleculares efectivos dependentes da temperatura (e da densidade). Este estudo é prefaciado por uma comparação entre as numerosas equações de diâmetros efectivos de esferas rígidas existentes, com a finalidade de legitimar a selecção de expressões adequadas aos fenómenos difusivos.

Posteriormente focam-se os coeficientes de autodifusão de substâncias reais. A partir dos modelos FR e LJ são desenvolvidas duas equações biparamétricas, tomando-se as constantes de força de cada potencial - diâmetro e energia de interacção - como parâmetros ajustáveis a dados experimentais. Propõem-se, simultaneamente: (i) duas correlações generalizadas para estimar os parâmetros de LJ, na impossibilidade de estes serem optimizados; (ii) e um modelo com quatro parâmetros para representar, com bastante precisão, as autodifusividades de todo o tipo de moléculas (i.e., não-esféricas, polares e/ou que estabeleçam pontes de hidrogénio).

Segue-se o estudo das difusividades binárias (D_{12}) de sistemas reais. Sugerem-se três modelos aplicáveis aos estados gasoso, líquido e supercrítico - um totalmente de previsão e dois envolvendo apenas um parâmetro. Derivam-se a partir da equação biparamétrica LJ supracitada, introduzindo-se o conceito de parâmetros difusionais binários, calculados a partir de regras de mistura simples.

Conclui-se esta dissertação descrevendo a medição experimental dos coeficientes de difusão dos éteres dietílico, diisopropílico e tetrahidrofurano em dióxido de carbono supercrítico - seleccionou-se este grupo funcional, pois até ao momento não havia sido integrado em programas experimentais que visassem a sua determinação em condições supercríticas. Foi implementado o método cromatográfico de Giddings e Seager a 40, 50 e 60°C e às pressões de 80, 100, 120, 140 e 160 atm

(o que significa densidades de CO_2 entre 0.196 e 0.799 g/cm³). Os resultados obtidos são extensamente analisados, discutindo-se a influência da massa molecular, pressão, temperatura, densidade e de Stokes-Einstein (T/h) nos coeficientes medidos. Importa salientar duas observações importantes que confirmam resultados anteriores: (i) A relação entre D_{12} e a densidade do CO_2 é linear, excepto na região de elevada compressibilidade, onde os valores experimentais excedem os previstos por extrapolação da relação linear; (ii) A dependência do tipo Stokes-Einstein (coordenadas D_{12} versus T/h^{-1}) é linear em boa aproximação, mas exhibe ordenadas na origem positivas, o que denuncia desvios ao comportamento hidrodinâmico. A modelização das difusividades mútuas dos éteres efectua-se com cinco equações adoptadas para o efeito.

Abstract

In this work it is intended to study the mass transfer coefficients, giving a mechanistic interpretation for the diffusive phenomena and presenting the support at the molecular level. This also includes the experimental measurement of binary diffusion coefficients of solutes in supercritical fluids.

First, the main free-volume theories for the calculation of transport properties in fluids are discussed and a new unified model is proposed for the self-diffusion coefficients. It is proved that this model reduces to the most relevant ones already available in the literature by introducing approximations duly established. With this it is possible to clarify the validity and range of applicability of such equations. At the same time, the theoretical basis for some models is given. All the work developed in this thesis lies within the principles of the free-volume theories.

The self-diffusion coefficients of three model fluids are studied: Hard-Sphere (HS), Square-Well (SW) and Lennard-Jones (LJ). After carrying out a systematic study focused on molecular dynamic data available in the literature for self-diffusivities, new models are proposed to represent this transport property in all ranges of temperature and density. It is shown that reasonable models for the SW and LJ systems are liable to arise from the HS model, by just introducing an attractive contribution and using temperature-dependent (and density) effective hard-sphere diameters (EHSDs). This study follows a comparison between different expressions of the EHSDs, allowing the choice of the appropriate expressions.

After this, it is shown that it is possible to describe the self-diffusivities of real substances in terms of the equations derived for the SW and LJ fluids, which give rise to two-parameter models. These parameters are the diameter and the energy of the considered potential function. Simultaneously: (i) two generalized correlations are suggested for the estimation of the Lennard-Jones force constants, whenever these can not be optimized; (ii) a new four-parameter model is proposed for the description, with high accuracy, of self-diffusion coefficients of all kinds of molecules (polar, nonspherical and even hydrogen-bonding).

Binary diffusion coefficients for real systems are also studied. Three new models are proposed for the representation of tracer diffusivities of solutes in gases, liquids and supercritical fluids: one is predictive and the other two involve only one binary parameter. These models are derived from the two-parameter LJ equation above-mentioned. The binary parameters (for energy and diameter corrections, respectively) are obtained by means of simple combining rules.

Finally, experimental diffusion coefficients for diethyl ether, diisopropyl ether and tetrahydrofuran in supercritical CO₂ are presented. These were measured by the chromatographic-peak-broadening technique, using a supercritical chromatograph, at 40, 50 and 60°C and 80, 100, 120, 140 and 160 atm (corresponding to CO₂ densities in the range 0.196-0.799 g/cm³). The data obtained are extensively analysed and the influence of molecular weight, pressure, temperature, density and of the Stokes-Einstein fashion on the diffusion coefficients is discussed. The new experimental data is compared with predictions from different models.