

Carlos M. Santos da Silva

Coeficientes de Difusão
em Misturas Supercríticas

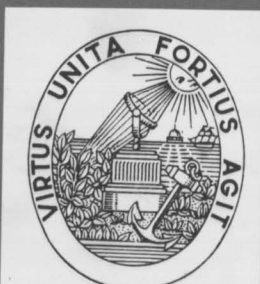
DEQ
FEUP
1998

Coeficientes de Difusão em Misturas Supercríticas

- Medição Experimental, Correlação e Previsão -

CARLOS MANUEL SANTOS da SILVA

1998



Coeficientes de Difusão em Misturas

Supercríticas

- Medição Experimental, Correlação e Previsão -

CARLOS MANUEL SANTOS da SILVA

(Engenheiro Químico)

DEQ

Tese de Doutoramento
Apresentada à Faculdade de Engenharia da
Universidade do Porto

Departamento de Engenharia Química
Faculdade de Engenharia da Universidade do Porto

1998
UNIVERSIDADE DO PORTO
Faculdade de Engenharia
BIBLIOTECA
N.º 31657
CDU 66.043
Data 21 / 12 / 1998

043D
STC 100

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 tetrahydrofurano 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/η) 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 $T\eta^{-1}$) 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 CO_2 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 CO_2 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.

Résumé

Ce travail traite de l'étude des coefficients de transfert de masse. Nous nous penchons sur l'interprétation mécanistique des phénomènes de diffusion et nous essayons de clarifier la description moléculaire qui en est généralement donnée. Des mesures expérimentales de coefficients de diffusion binaires de solutés dans des fluides supercritiques sont également présentées.

En premier lieu, nous discutons des principales théories du volume libre utilisées pour le calcul des propriétés de transport de fluides et nous proposons un modèle théorique unifié destiné à la représentation des coefficients d'autodiffusion. Nous montrons que la réduction d'un tel modèle, lorsque l'on y introduit les approximations appropriées, conduit aux principaux modèles de la littérature. Grâce à cette étude, il est possible de vérifier la validité et le domaine d'application de telles équations apportant, par là-même, le support théorique qui fait défaut à certains modèles. Les principes des théories du volume libre sont à la base de l'ensemble des études réalisées dans ce travail.

Dans une seconde partie, nous étudions les coefficients d'autodiffusion de trois fluides simples: Sphères Rigides (SR), Puits de Potentiel (PP) et Lennard-Jones (LJ). Après avoir réalisé une analyse systématique des données de la littérature pour les coefficients d'autodiffusion obtenus par modélisation moléculaire, nous proposons de nouvelles équations pour la représentation de cette propriété de transport pour toute la gamme de densités et de températures rencontrées. Nous montrons qu'une bonne interprétation du modèle SR conduit à des représentations raisonnables des fluides PP et LJ, par l'introduction d'un terme attractif et l'adoption de diamètres moléculaires effectifs dépendant de la température (et de la densité). Cette étude est précédée d'une comparaison de nombreuses équations proposées dans la littérature pour le calcul du diamètre effectif des sphères rigides, afin de sélectionner les expressions adéquates pour les phénomènes de diffusion.

Nous nous focalisons ensuite sur les coefficients d'autodiffusion de substances réelles. A partir des modèles PP et LJ, deux équations biparamétriques sont proposées, prenant en compte les constantes de forces de chaque potentiel - le diamètre et l'énergie d'interaction - comme des paramètres ajustables sur les données expérimentales. Nous proposons simultanément: (i) Deux corrélations généralisées pour estimer les paramètres de LJ lorsque ceux-ci ne sont pas disponibles; (ii) Un modèle à quatre paramètres pour représenter, assez précisément, les coefficients d'autodiffusion de tout type de molécules (i.e., non-sphériques, polaires et/ou formant des liaisons hydrogènes)

Suit l'étude de coefficients de diffusion binaires (D_{12}) de systèmes réels. Nous suggérons trois modèles applicables à ces états gazeux, liquide et supercritique - si l'un d'entre eux est totalement prédictif, les deux autres ne contiennent qu'un paramètre ajustable. A partir de l'équation biparamétrique de LJ subcitée, nous introduisons le concept de paramètres de diffusion binaires, calculés grâce à de simples règles de mélange.

Pour conclure, nous présentons les mesures expérimentales de coefficients de diffusion de l'éther diéthylique, de l'éther diisopropylique et du tétrahydrofurane dans le CO_2 supercritique - nous avons sélectionné ce groupe fonctionnel car, jusqu'à présent, il n'avait pas été intégré dans des programmes expérimentaux visant à sa détermination dans des conditions supercritiques. Pour cela, nous avons employé la méthode chromatographique de Giddings et Seager pour les températures de 40, 50 et 60°C et les pressions de 80, 100, 120, 140 et 160 atm (dans ces conditions, la densité du CO_2 est comprise entre 0.196 et 0.799 g/cm³). Les résultats obtenus sont analysés extensivement afin d'évaluer l'influence sur nos mesures, de la masse moléculaire, de la pression, de la température, de la densité et de la relation de Stokes-Einstein (T/η). Deux observations intéressantes permettent de confirmer les résultats antérieurs: (i) La relation entre D_{12} et la densité du CO_2 est linéaire, à l'exception

de la région de compressibilité élevée où les valeurs expérimentales excèdent celles obtenues par extrapolation de la relation linéaire; (ii) La dépendance de la relation de Stokes-Einstein (en portant D_{12} en fonction de $T\eta^{-1}$) est approximativement linéaire, mais elle montre des ordonnées à l'origine positives, ce qui tend à prouver des déviations par rapport au comportement hydrodynamique. Pour la prise en compte des phénomènes de diffusion mutuelle des éthers, il est nécessaire de faire intervenir cinq équations.

Aos meus Pais e Irmã,
familiares e amigos

Agradecimentos

À Doutora Maria Eugénia de Almeida Macedo, minha supervisora, vai o meu agradecimento. Pela oportunidade concedida na realização deste trabalho e pela confiança que em mim sempre depositou, um muito obrigado.

Ao Laboratório de Processos de Separação e Reacção (LSRE), na pessoa do Professor Alírio Egídio Rodrigues, agradeço o acolhimento e as condições técnicas oferecidas.

Não poderia deixar de registar o meu reconhecimento ao Doutor José Miguel Loureiro pela sua constante e ilimitada disponibilidade. Foram para mim incentivo e forte motivação.

A todos os colegas do LSRE, em particular ao Doutor Rolando Dias e aos Engenheiros Rui Soares, Vera Mata e Simão Pinho aqui deixo o meu apreço pelo relacionamento e camaradagem durante estes anos de trabalho. À Susana Cruz, pela eficiência e pelo auxílio desinteressado e livre, o meu agradecimento.

Gostaria de salientar a profícua colaboração que tive a oportunidade de manter com o Doutor Liu Hongqin. Foi, de facto, feliz a permuta de conhecimentos desfrutada.

A todos os elementos do júri agradeço a disponibilidade e seriedade na apreciação desta tese.

À Junta Nacional de Investigação Científica e Tecnológica o meu obrigado pelo apoio financeiro concedido a este trabalho.

Finalmente uma palavra de eterna gratidão para os meus Pais, irmã, familiares e amigos, pela ajuda discreta, mesmo nos silêncios, que senti sempre presente ao longo destes anos.

Índice

I - Introdução	1
I.1. O ponto crítico - limite de estabilidade	1
I.2. - Vantagens no processamento de fluidos supercríticos	4
I.3. - Objectivos e plano da tese	10
I.4. - Simbologia e notações	13
Referências bibliográficas	15
 II - Teorias do Volume Livre	 18
II.1. - Introdução	18
II.2. - Modelos baseados exclusivamente no volume livre	19
II.3. - Modelos híbridos	24
II.4. - Derivação da equação de Dymond (DHB)	26
II.5. - Funções distribuição de volume livre e de energia	28
II.6. - Modelo de volume livre unificado	31
II.6.1. - Expressões para a viscosidade e condutividade térmica	34
II.7. - Expressões para o volume livre, V_f	35
II.8. - Discussão da equação fundamental de volume livre (Equação II.45 ou II.46)	40
II.9. - Simbologia e notações	45
Referências bibliográficas	50
 III - Método dos Diâmetros Efectivos de Esferas Rígidas	 54
III.1. - Teorias da perturbação e diâmetros efectivos de esferas rígidas	54
III.2. - Comparação de expressões de diâmetros efectivos de esferas rígidas	58
III.2.1. - DEER dependente da temperatura	58
III.2.2. - DEER dependente da temperatura e da densidade	62
III.3. - Aplicação dos DEERs na previsão de autodifusividades do fluido LJ	65
III.4. - Conclusões	70

III.5. - Simbologia e notações	71
Referências bibliográficas	74
Apêndice III.A	77
III.A.1. - DEERs dependentes da temperatura	77
III.A.1.1. - Correlações empíricas	77
III.A.1.2. - Critério de Boltzmann (B) para DEER	78
III.A.1.3. - Critério de Barker-Henderson (BH) para DEER	78
III.A.2. - DEERs dependentes da temperatura e densidade	79
III.A.2.1. - Critério de Weeks-Chandler-Andersen (WCA) para DEER	79
III.A.2.2. - Critério de Lado (LWCA) para DEER	81
 IV - Coeficientes de Autodifusão de Fluidos Modelo: Esfera Rígida, Fosso Rectangular e Lennard-Jones	 82
IV.1. - Introdução	82
IV.2. - Cálculo do coeficiente de autodifusão - Função autocorrelação da velocidade	84
IV.3. - Fluido esfera rígida (ER)	85
IV.4. - Fluido fosso rectangular (FR)	92
IV.5. - Fluidos Lennard-Jones (LJ) e Lennard-Jones repulsivo (WCA LJ)	99
IV.5.1 - Fluido Lennard-Jones Repulsivo (WCA LJ)	101
IV.5.2 - Fluido Lennard-Jones (LJ) - Efeito das forças atractivas	104
IV.6. - Simbologia e notações	108
Referências bibliográficas	111
 V - Coeficientes de Autodifusão de Fluidos Reais	 117
V.1. - Introdução	118
V.2. - Modelos biparamétricos para fluidos reais: D_{FR2} e D_{FR2}	121
V.3. - Modelo para autodifusão incluindo moléculas que estabeleçam ligações de hidrogénio: D_{L4}	128
V.4. - Correlações generalizadas para as constantes de força de Lennard-Jones: σ_{LJ} e ϵ_{LJ}/k	133
V.5. - Conclusões	136
V.6. - Simbologia e notações	137

Referências bibliográficas	140
Apêndice V.A	146
VI - Coeficientes de Difusão Binários a Diluição Infinita	149
VI.1. - Introdução	149
VI.2. - Modelos propostos neste trabalho: $D_{12}^{\pi_{12}}$, $D_{12,d}^{\pi_{12}}$ e $D_{12,en}^{\pi_{12}}$	151
VI.3. - Base de dados	153
VI.4. - Resultados obtidos	156
VI.5. - Discussão dos resultados	160
VI.6. - Conclusões	161
VI.7. - Simbologia e notações	162
Referências bibliográficas	165
Apêndice VI.A	168
VII - Medição Experimental de Coeficientes de Difusão de Éteres em CO₂ Supercrítico	169
VII.1. - Técnicas experimentais de medição de coeficientes de difusão binários em fluidos supercríticos	170
VII.1.1 - Espectroscopia de foto-correlação	170
VII.1.2 - Métodos geométricos	172
VII.1.3 - Método cromatográfico	174
VII.2. - Medição experimental de difusividades de éteres em CO ₂ supercrítico	180
VII.3. - Resultados experimentais e discussão	186
VII.4. - Modelização das difusividades	193
VII.5. - Conclusões	198
VII.6. - Simbologia e notações	199
Referências bibliográficas	202
Apêndice VII.A	207
VIII - Conclusões do Trabalho	209

CAPÍTULO I

Introdução

I. Introdução

I.1. O Ponto Crítico - Limite de Estabilidade

O estado físico de uma substância resulta do balanço entre as energias potencial de interação e cinética translacional das moléculas que a compõem. A larga distribuição de velocidades moleculares a uma dada temperatura assegura a existência de partículas com conteúdo energético superior ao valor médio correspondente, o que, sob certas condições, viabiliza a ocorrência de fases em equilíbrio. A curva de vaporização de uma substância pura constitui o caso mais conhecido e investigado. No ponto crítico, seu limite superior, a energia cinética média das moléculas iguala a energia potencial máxima de atracção, anulando-se a entalpia de vaporização do fluido e, consequentemente, a distinção das fases líquida e vapor até aí coexistentes.

A primeira observação experimental da existência de uma temperatura - temperatura crítica - acima da qual uma substância apenas pode existir como um fluido e não como um líquido ou um gás foi há 170 anos e deve-se a Cagniard de la Tour. A Figura I.1 ilustra uma versão moderna das suas experiências (Clifford e Bartle, 1996), registando três instantes de um percurso ao longo da curva de vaporização: a primeira fotografia mostra um líquido e o seu vapor em equilíbrio, separando-os um menisco bem definido; aumentando a temperatura, este torna-se mais difuso e impreciso (segunda fotografia); finalmente, acima da temperatura crítica, distingue-se apenas uma fase fluida - a fase supercrítica. A evolução de imagens proporcionada nesta figura é análoga ao declinar da visão humana, quando afectada por um astigmatismo progressivo.

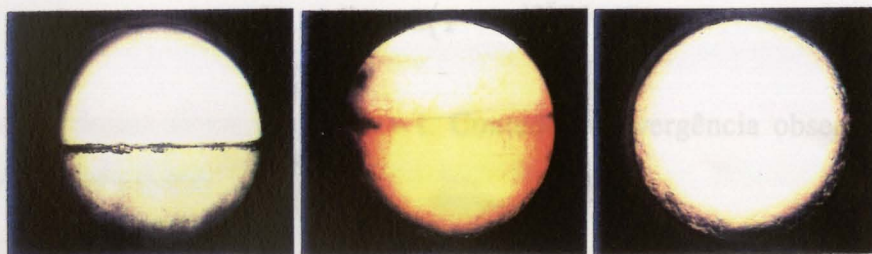


Figura I.1 - Desaparecimento do menisco líquido-vapor à temperatura crítica.
(Reproduzida de Clifford e Bartle, 1996).

O interesse pelo estudo dos fenômenos críticos em fluidos puros e em misturas ressurgiu com a descoberta do seu comportamento não-clássico junto ao ponto crítico (v.g., Bagatskii et al., 1962). Todas as equações de estado analíticas simples - cujo protótipo é, com toda a propriedade, a equação de van der Waals - falham as suas previsões, inclusive em termos qualitativos. Quando se tende para o ponto crítico, estas equações prevêm que a diferença de densidades das fases líquida e vapor em equilíbrio, $\rho_l - \rho_g$, tende para zero, proporcionalmente à raiz quadrada do desvio da temperatura ao valor crítico, $\sqrt{T - T_c}$. Experimentalmente, reconheceu-se que a curva de coexistência é aproximadamente cúbica e não parabólica:

$$\rho_l - \rho_g \approx A(T - T_c)^\beta \quad (\beta = 0.326 \pm 0.002) \quad (\text{I.1})$$

Ao longo da isotérmica crítica, $T = T_c$, o desvio da pressão em relação ao seu valor crítico, $P - P_c$, varia classicamente com o cubo da diferença de densidades, $(\rho_l - \rho_g)^3$.

Na realidade, esta isotérmica é mais suave e achatada:

$$P - P_c \approx B(\rho - \rho_c)^\varphi \quad (\varphi = 4.80 \pm 0.02) \quad (\text{I.2})$$

A divergência do coeficiente de compressibilidade isotérmica, K_T , ao longo da isocórica crítica, $\rho = \rho_c$, exprime-se assintoticamente por:

$$K_T \approx C(T - T_c)^{-\nu} \quad (I.3)$$

O expoente clássico determinado é $\nu = 1$. Contudo, a divergência observada é mais rápida: $\nu = 1.239 \pm 0.002$.

Também a capacidade calorífica a volume constante, C_v , não é correctamente interpretada pelas teorias clássicas: estas atribuem-lhe uma descontinuidade de salto em T_c ao longo da isocórica crítica ($\alpha = 0$ na equação I.4), quando, experimentalmente, C_v não é limitado, antes exibe uma divergência fraca:

$$\begin{aligned} C_v &\approx A^+(T - T_c)^{-\alpha} & (T > T_c) \\ &\approx A^-(T_c - T)^{-\alpha} & (T < T_c) \\ &(\alpha = 0.110 \pm 0.003) \end{aligned} \quad (I.4)$$

Os expoentes críticos indicados nas equações I.1-I.4 são os publicados por Sengers e Sengers (1986).

As divergências críticas de K_T e C_v contagiam-se a outras propriedades, como, por exemplo, o coeficiente de expansão térmica, α_p , e a capacidade calorífica a pressão constante, C_p . As relações termodinâmicas seguintes provam-no analiticamente:

$$\alpha_p = \left(\frac{\partial P}{\partial T} \right)_v K_T \quad (I.5)$$

$$C_p = C_v + TV\alpha_p \left(\frac{\partial P}{\partial T} \right)_v \quad (I.6)$$

Os resultados anteriores permitem concluir que o ponto crítico constitui o limite de estabilidade de um fluido, pois actua como foco de divergências críticas. A opalescência crítica e a sedimentação gravitacional são mais dois exemplos, célebres, que corroboram este facto.

As misturas a diluição infinita são, igualmente, conhecidas por se comportarem irregularmente na região crítica. Quando se caminha para o ponto crítico, surgem singularidades não encontradas nos fluidos puros e suas misturas (Eckert et al., 1986; Gude, 1993), patrocinadas por alterações da estrutura do solvente a nível molecular. De acordo com determinações experimentais (v.g., Eckert et al., 1983; Eckert et al., 1986; Kim e Johnston, 1987), simulações de dinâmica molecular (v.g., Petsche e Debenedetti, 1989) e cálculo com equações integrais (v.g., Cochran e Lee, 1989; Wu et al., 1992), Debenedetti e Mohamed (1989) classificaram as soluções supercríticas em misturas atractivas, repulsivas e atractivas fracas.

Nas mistura atractivas, as moléculas de solvente densificam-se em torno das partículas de soluto formando «clusters». Esta afinidade a nível microscópico é análoga à condensação do vapor do solvente em camadas à volta do soluto. São duas manifestações macroscópicas do fenómeno o crescimento rápido da solubilidade e os elevados e negativos volumes molares parciais do soluto a diluição infinita.

Na classe das mistura repulsivas, o solvente mostra-se snobe ou elitista em relação ao soluto, originando volumes molares parciais positivos e tamanhos de «clusters» negativos relativamente à concentração média da solução. Esta aversão soluto-solvente consubstancia-se, a nível molecular, na formação de cavidades contendo o soluto no seu interior. A mistura néon em xénon e as soluções aquosas de árgon e hidrocarbonetos exibem estas peculiaridades. Pode dizer-se, para concluir, que este comportamento está travestido da não-idealidade termodinâmica que impele à separação de fases a nível macroscópico.

I.2. Vantagens no Processamento de Fluidos Supercríticos

O comportamento peculiar de um fluido puro na vizinhança do ponto crítico eleva e projecta o seu interesse no campo das reacções químicas e em processos de separação por fraccionamento, extracção e cromatografia.

As propriedades físicas e de transporte de um fluido supercrítico (FSC) assumem, geralmente, valores intermédios entre os dos estados líquido e gasoso. A Tabela I.1 mostra uma comparação entre as gamas de valores da densidade, viscosidade e difusividade, usualmente encontradas nos três estados físicos da matéria supracitados.

Os FSCs apresentam uma elevada capacidade solvente, resultante de possuírem densidades próximas das do líquido, o que lhes permite dissolver uma grande variedade de solutos, incluindo os de elevada massa molecular e baixa volatilidade.

As perdas de carga em cromatografia líquida de alta eficiência (HPLC) são 10 a 100 vezes superiores às registadas em cromatografia supercrítica (SFC), o que resulta dos FSCs possuírem viscosidades semelhantes às do gás. Podem, por isso, usar-se colunas cromatográficas tão compridas quanto as envolvidas em cromatografia gasosa (GC). Finalmente, a Tabela I.1 esclarece que as difusividades em FSCs apresentam valores intermédios entre gás e líquido, o que diminui o tempo de análise cromatográfica na sequência HPLC, SFC e GC.

Tabela I.1 - Comparação ente algumas propriedades físicas características do estado gasoso, líquido e supercrítico (Randall, 1982).

	Densidade (kg/m ³)	Viscosidade (10 ³ × Pa.s)	Difusividade (m ² /s)
<u>GÁS</u>			
1 bar, 20°C	0.6 - 2.0	0.01 - 0.03	(1-4) × 10 ⁻⁵
<u>FSC</u>			
T _c , P _c	200 - 500	0.01 - 0.03	7 × 10 ⁻⁷
T _c , 4 × P _c	400 - 900	0.03 - 0.09	2 × 10 ⁻⁷
<u>Líquido</u>			
20°C	600 - 1600	0.2 - 3.0	(0.2 - 2.0) × 10 ⁻⁹

A grandeza das difusividades num FSC sugere que reacções químicas limitadas difusionalmente em fase líquida se podem tornar mais rápidas em fase supercrítica. Por exemplo, a velocidade de uma reacção catalizada enzimaticamente em fase líquida pode ser acelerada, realizando-a em dióxido de carbono supercrítico (Russel e Beckman, 1991). A grande capacidade solvente dos FSCs acolhe elevadas concentrações dos reagentes no meio reaccional e, assim, promove o incremento das velocidades de reacção. Este efeito pode ser explorado ao ponto de se constituir uma única fase homogénea em reacção, obviando-se as limitações do transporte interfacial de massa que poderiam existir sob condições subcríticas. Um meio supercrítico pode desempenhar um papel superior a um gás ou um líquido em algumas reacções heterogéneas (v.g., isomerização de olefinas e síntese Fisher-Tropsch). O FSC desfruta de difusividades maiores do que um líquido e apresenta solubilidades de precursores de coque superiores às de um gás. Assim, concentra, simultaneamente, uma excelente manutenção da actividade catalítica e factores de eficiências elevados (Savage et al, 1995).

Muitos FSCs possuem temperaturas críticas relativamente baixas. Como a região de interesse para a sua aplicação em processos de extracção é a região junto ao seu ponto crítico, podem utilizar-se temperaturas de extracção próximas da temperatura ambiente, o que estende a sua aplicabilidade à separação de compostos passíveis de se degradarem termicamente.

O poder solvente de um FSC pode ser continuamente manipulado desde os valores característicos de um gás até aos valores típicos de um líquido. Esta propriedade descreve-se qualitativamente pelo parâmetro de solubilidade, δ (raiz quadrada da densidade de energia coesiva), cuja definição rigorosa é:

$$\delta = \sqrt{\frac{E^{\text{ideal}} - E}{V}} = \sqrt{\frac{H^{\text{ideal}} - RT - H + PV}{V}} \quad (\text{I.7})$$

e onde o expoente *ideal* identifica propriedades de gás ideal, E representa a energia interna, H a entalpia, R a constante dos gases ideais e V o volume. A Figura I.2 ilustra, graficamente, o parâmetro de solubilidade em função da pressão para o dióxido de

carbono gasoso, líquido e supercrítico. Para um dado fluido, o gráfico δ versus P é análogo ao da densidade em função da pressão.

De acordo com a Figura I.2, não obstante o parâmetro de solubilidade do dióxido de carbono ser essencialmente nulo, o valor encontrado para líquido é comparável ao de um hidrocarboneto (Johnston, 1989). À temperatura de -30°C regista-se um incremento abrupto de δ após a condensação do vapor. Acima da temperatura crítica, é possível ajustar continuamente o parâmetro de solubilidade num intervalo lato de $0 \sim 9$, à custa de pequeníssimas variações isotérmicas da pressão ou reduzidas variações isobáricas da temperatura. Esta maleabilidade do poder solvente de um FSC é uma característica única, que pode ser aproveitada com vantagem para extrair e recuperar produtos de matrizes ou misturas de vários componentes.

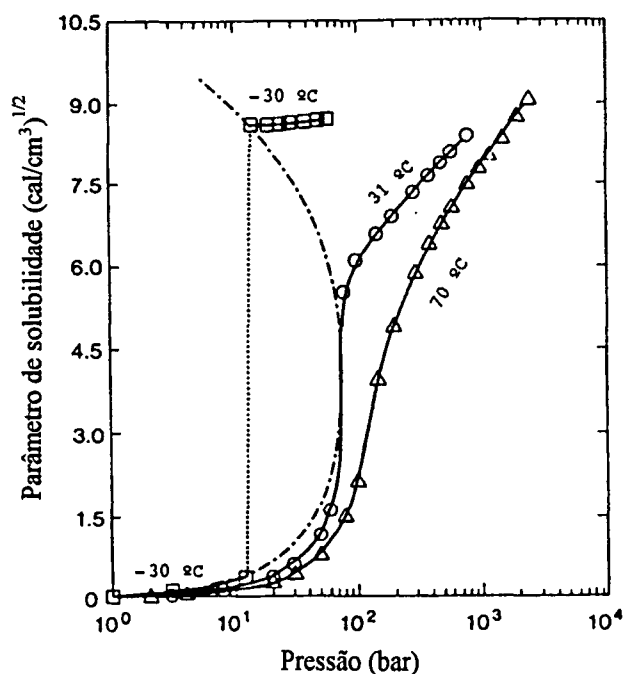


Figura I.2 - Parâmetro de solubilidade, δ , do dióxido de carbono em função da pressão; (ponto crítico do CO_2 : $P_c=73.8$ bar e $T_c=30.95^{\circ}\text{C}$).

(Reproduzida de Johnston, 1989).

A selectividade de um FSC orienta-se, simplesmente, pela razão entre as pressões de vapor dos solutos, mesmo que os seus valores sejam quase desprezáveis. Este facto relega para segundo plano as interacções soluto-solvente no estado supercrítico, excepto quando os componentes reagem entre si - caso da amónia com dióxido de carbono (Johnston, 1989).

O potencial de um FSC se ajustar a separações e reacções pode ser significativamente amplificado por adição de uma pequena quantidade (0.1-5%) de um cosolvente. Este modifica drasticamente o equilíbrio de fases e a capacidade solvente de uma substância, mantendo, no entanto, a sua flexibilidade (v.g., Eckert e Knutson, 1992; Ke et al., 1996). A maioria dos cosolventes, (por exemplo, metanol, etanol, acetona ou mesmo água - Ikhusima et al., 1985; Dobbs et al, 1987), possuem parâmetros de solubilidade superiores aos do dióxido de carbono, pelo que lhe são frequentemente adicionados para elevar o rendimento de uma extracção, ou diminuir a pressão de operação e o caudal necessário de CO₂. A Tabela I.2 mostra o aumento de solubilidade (y) observado em alguns sistemas, por adição de cosolventes simples ao dióxido de carbono supercrítico.

Tabela I.2 - Efeito da adição de cosolventes na solubilidade (y) de alguns solutos em dióxido de carbono supercrítico a 35°C. Dados de Wong e Johnston (1986) e Dobbs e Johnston (1987).

Solutos	cosolvente	$\frac{y_{\text{ternária}}}{y_{\text{binária}}}$
acridina	3.5% metanol	2.3
ácido 2-aminobenzóico	3.5% metanol	7.2
colesterol	9.0% metanol	100
hidroquinona	2% tributilfosfato	>300

Os cosolventes, ao contrário do dióxido de carbono, solvente usual, podem formar complexos dador-receptor de electrões com alguns solutos polares (por exemplo, ligações de hidrogénio), influenciando de uma forma magistral as solubilidades e selectividades previstas a partir apenas das volatilidades.

A separação de um FSC do(s) composto(s) por ele dissolvido(s), a efectuar a jusante de uma extracção supercrítica, resolve-se por mera redução da densidade do fluido para valores semelhantes aos dos gases, o que permite a sua recuperação e futura reutilização. Uma das características mais importantes da extracção supercrítica é a possibilidade de se obter um produto virtualmente limpo de quaisquer resíduos de solvente. Indústrias como a alimentar, farmacêutica e oleaginosa, actualmente sensíveis a estes problemas, apresentam-se como um potencial campo de aplicação da extracção supercrítica.

Comparativamente aos processos de separação convencionais, os custos energéticos envolvidos numa extracção supercrítica são significativamente inferiores, uma vez que os primeiros obrigam a dispêndios energéticos consideráveis, como é o caso, por exemplo, da evaporação do solvente do extracto numa extracção líquido-líquido. Brignole (1983) mostrou que, usando propano supercrítico como solvente numa destilação azeotrópica para produção de etanol absoluto, se reduzem os consumos energéticos de 3000 kcal/kg (valor convencional) para 800 kcal/kg sem integração energética do processo ou 150 kcal/kg com integração energética do processo.

A expansão rápida de soluções supercríticas constitui o fundamento de uma técnica de produção de partículas pequenas e uniformes, impondo-se como uma alternativa interessante e promissora aos métodos convencionais de cristalização (v.g., Mohamed et al., 1989; Debenedetti et al., 1992). A expansão abrupta ($<10^{-5}$ s) da solução diminui drasticamente o poder solvente, originando-se sobressaturações apreciáveis e, assim, partículas sólidas pequenas. A redução da pressão, como perturbação mecânica que se propaga à velocidade do som, assegura o estabelecimento de condições uniformes no sistema, gerando-se um sólido tendencialmente monodisperso. A separação convencional de fases, alcançada por abaixamento da temperatura, impõe

heterogeneidades inevitáveis, que decorrem dos valores limitantes da condutividade térmica do fluido. Estes gradientes de temperatura justificam a indesejável larga distribuição de velocidades de nucleação ocorridas dentro do solvente. A obtenção de partículas pequenas e uniformes, aliada à ausência de solventes orgânicos líquidos, às temperaturas suaves de processamento e à pureza do produto final, faz da expansão rápida de soluções supercríticas uma tecnologia particularmente apetecível em aplicações biomédicas.

Outra aplicação vantajosa dos FSCs está patente na separação de sólidos dispersos em líquidos viscosos. O crescimento da viscosidade de um líquido com a pressão torna-se consideravelmente menor, quando nele se dissolvem gases (Brunner e Peter, 1982). Schneider (1978) constatou, inclusivamente, que, devido à grande solubilidade exibida pelos FSCs, pode até inverter-se este comportamento. Por exemplo, a viscosidade do esqualeno diminui com o aumento da pressão, quando saturado com azoto, ar ou dióxido de carbono. Particularmente neste último caso, observa-se um decréscimo brutal da viscosidade (Schneider, 1978).

I.3. Objectivos e Plano da Tese

Os objectivos da presente dissertação são a determinação experimental de coeficientes de difusão binários de solutos em dióxido de carbono supercrítico e o desenvolvimento de correlações e equações de previsão aplicáveis em vastas gamas de pressão e temperatura.

Seleccionou-se o grupo funcional dos éteres, pois até ao momento não havia sido integrado em programas experimentais que visassem a sua medição em condições supercríticas. Ver-se-á, no Capítulo VI, que grande parte dos sistemas estudados até ao momento se refere a n-alcanos, alguns aromáticos (benzeno, alquilbenzenos, naftaleno e fenantreno) e cetonas.

Relativamente à formulação de modelos de difusividades mútuas com um largo espectro de aplicação, importa salientar a relevância e merecimento deste assunto: a sua falta, aliada à escassez de dados experimentais, tem diferido significativamente o desenvolvimento da extracção supercrítica a um nível comercial, impondo a necessidade de trabalho intensivo em instalações piloto e o consequente acréscimo nas despesas de equipamento.

A tese é apresentada em oito capítulos, consistindo o (actual) Capítulo I num preâmbulo simples e genérico, versando a natureza dos fluidos supercríticos e as vantagens passíveis de explorar com o seu processamento.

No Capítulo II discutem-se as principais teorias do volume livre usadas no cálculo de propriedades de transporte de fluidos - difusividade, viscosidade e condutividade térmica. Deriva-se, simultaneamente, um modelo teórico unificado para coeficientes de autodifusão, que se demonstra reduzir aos já existentes na literatura, quando se introduzem aproximações devidamente fundamentadas. O capítulo pretende focalizar a importância destas teorias, pois todo o trabalho apresentado neste documento se alicerça nos seus princípios.

O Capítulo III centra-se no estudo do método dos diâmetros efectivos de esferas rígidas (DEERs). Nele é efectuada uma comparação sistemática entre as várias expressões de DEERs existentes, cujo objectivo é facilitar e legitimar a selecção de equações adequadas aos fenómenos difusivos. O interesse do capítulo é desvelado mais adiante, quando se tratar a autodifusividade de fluidos modelo.

No Capítulo IV analisam-se os coeficientes de autodifusão de três fluidos simples: Esfera Rígida (ER), Fosso Rectangular (FR) e Lennard-Jones (LJ). Sugerem-se modelos para representar as suas autodifusividades, partindo-se dos princípios das citadas teorias do volume livre e de resultados de simulações de dinâmica molecular. Mostra-se que uma boa interpretação do modelo ER se repercute em modelos razoáveis para os sistemas FR e LJ, por introdução de uma componente atractiva e adopção do método dos DEERs. O delineamento teórico gizado encontra-se esquematicamente representado na Figura I.3.

O Capítulo V ocupa-se dos 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 moleculares - como parâmetros ajustáveis a dados experimentais (ver Figura I.3). Propõem-se, simultaneamente: (i) duas correlações generalizadas para estimar os parâmetros de LJ, na impossibilidade de estes serem otimizados; (ii) e um modelo com quatro parâmetros para representar, com bastante precisão, as autodifusividades de moléculas não-esféricas, polares e/ou que estabeleçam pontes de hidrogénio.

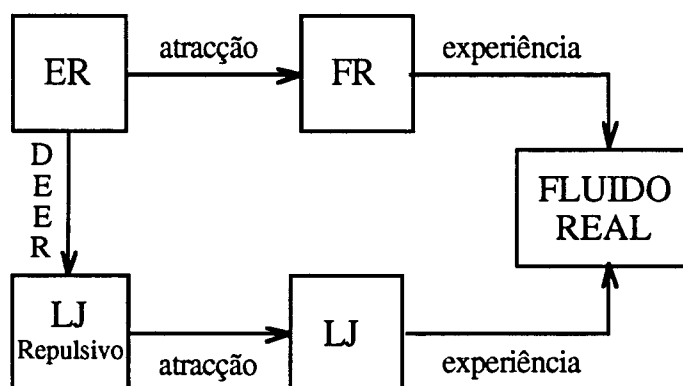


Figura I.3 - Representação esquemática da abordagem adoptada para o tratamento dos coeficientes de autodifusão (ER = fluido esfera rígida; FR = fluido fosso rectangular; LJ = fluido Lennard-Jones; DEER = diâmetro efectivo de esfera rígida).

No Capítulo VI estudam-se difusividades binárias de sistemas reais. Sugerem-se três modelos aplicáveis aos estados gasoso, líquido e supercrítico - um totalmente preditivo e dois envolvendo apenas um parâmetro. São derivados a partir da equação biparamétrica (LJ) do capítulo anterior, introduzindo-se o conceito de parâmetros difusionais binários, calculados a partir de regras de mistura simples.

No Capítulo VII descreve-se a determinação experimental dos coeficientes de difusão binários a diluição infinita dos éteres dietílico, diisopropílico e tetrahydrofurano em dióxido de carbono supercrítico. Implementou-se o método cromatográfico de Giddings e Seager (1962) a 40, 50 e 60°C e às pressões de 80, 100, 120, 140 e 160 atm (o que significa densidades de CO₂ entre 0.196 e 0.799 g/cm³). Os resultados obtidos são extensamente analisados, discutindo-se a influência da massa molecular, pressão, temperatura e densidade nos coeficientes medidos. Avalia-se, também, a dependência do tipo Stokes-Einstein (T/η). O capítulo termina com a modelização das difusividades mútuas, adoptando-se cinco equações para o efeito.

O Capítulo VIII é destinado a comentários finais e às conclusões do trabalho.

I.4. Simbologia e Notações

A	constante de proporcionalidade na equação assintótica I.1
A ⁺ , A ⁻	constantes de proporcionalidade na equação assintótica I.4
B	constante de proporcionalidade na equação assintótica I.2
C	constante de proporcionalidade na equação assintótica I.3
C _p	capacidade calorífica a pressão constante (equação I.6)
C _v	capacidade calorífica a volume constante
DEER	diâmetro efectivo de esfera rígida
E	energia interna
ER	fluido de esfera rígida
FR	fluido fosso rectangular
FSC	fluido supercrítico
GC	cromatografia gasosa (iniciais de <i>gas chromatography</i>)
H	entalpia
HPLC	cromatografia líquida de alta eficiência (iniciais de <i>high performance liquid chromatography</i>)
K _T	compressibilidade isotérmica
LJ	fluido Lennard-Jones
P	pressão
R	constante dos gases ideais
SFC	cromatografia supercrítica (iniciais de <i>supercritical fluid chromatography</i>)

T	temperatura absoluta
V	volume
y	solubilidade de solutos em misturas binárias ou ternárias

Letras Gregas

α	expoente na equação assintótica I.4
α_p	coeficiente de expansão térmica (equação I.5)
β	expoente na equação assintótica I.1
δ	parâmetro de solubilidade ($\sqrt{\text{cal/cm}^3}$) (equação I.7)
ϕ	expoente na equação assintótica I.2
η	viscosidade
ν	expoente na equação assintótica I.3
ρ	densidade

Expoentes

ideal	propriedade na condição de gás ideal
-------	--------------------------------------

Índices

binária	mistura binária (solvente+solute)
c	ponto crítico
g	estado gasoso
l	estado líquido
ternária	mistura ternária (solvente+solute+cosolvente)

Referências Bibliográficas

- Bagatskii, M. I.; Voronel, A. V.; Gusak, V. G. Measurement of the Specific Heat C_v of Argon in the Immediate Vicinity of the Critical Region. *Sov. Phys. JETP* **1962**, *43*, 517.
- Brignole, E. Relatório Interno (SEP 8316); Departamento de Engenharia Química, Universidade Técnica da Dinamarca, 1983.
- Clifford, T.; Bartle, K. Chemical Reactions in Supercritical Fluids. *Chemistry & Industry* **1996**, *6*, 449.
- Cochran, H. D.; Lee, L. L. Solvation Structure in Supercritical Fluid Mixtures Based on Molecular Distribution Functions. In *Supercritical Fluid Science and Technology; ACS Symposium Series*; Johnston, K. P., Penninger, J. M. L., Eds.; American Chemical Society: Washington, DC, 1989; Vol.406, cap. 3.
- Debenedetti, P. G.; Mohamed, R.S. Attractive, Weakly Attractive, and Repulsive Near-Critical Systems. *J. Chem. Phys.* **1989**, *90*, 4528.
- Debenedetti, P. G.; Tom, J. W.; Kwauk, X. Rapid Expansion of Supercritical Solutions (RESS): Fundamentals and Applications. Sixth FPEC PD 92, Cortina, Itália, 1992.
- Dobbs, J. M.; Johnston, K. P. Selectivities in Pure and Mixed Supercritical Fluid Solvents. *Ind. Eng. Chem. Res.* **1987**, *26*, 1476.
- Dobbs, J. M.; Wong, J. M.; Lahiere, F. J.; Johnston, K. P. Modification of Supercritical Fluid Phase Behavior Using Polar Cosolvents. *Ind. Eng. Chem. Res.* **1987**, *26*, 56.
- Eckert, C. A.; Knutson, B. L. Molecular Charisma in Supercritical Fluids. Sixth FPEC PD 92, Cortina, Itália, 1992.
- Eckert, C. A.; Ziger, D. H.; Johnston, K. P.; Ellison, T. K. The use of Partial Molar Data to Evaluate Equations of State for Supercritical Fluid Mixtures. *Fluid Phase Equil.* **1983**, *14*, 167.
- Eckert, C. A.; Ziger, D. H.; Johnston, K. P.; Kim, S. Solute Partial Molar Volumes in Supercritical Fluids. *J. Phys. Chem.* **1986**, *90*, 2738.

- Gude, M. T. The Critical Properties and Near-Critical Phase Behavior of Dilute Mixtures. Tese de Doutorado, Academic Faculty, Georgia Institute of Technology, 1993.
- Giddings, J.C.; Seager, S.L. Method for Rapid Determination of Diffusion Coefficients. *Ind. Eng. Chem. Fund.* **1962**, *1*, 277.
- Ikhushima, Y.; Saito, N.; Hatakeda, K.; Ito, S.; Asano, T.; Goto, T. *Chem. Lett.* **1985**, 1789.
- Johnston, K. P. New Directions in Supercritical Fluid Science and Technology. In *Supercritical Fluid Science and Technology; ACS Symposium Series*; Johnston, K. P., Penninger, J. M. L., Eds.; American Chemical Society: Washington, DC, 1989; Vol.406, cap. 1.
- Ke, J.; Mao, C.; Zhong, M.; Han, B.; Yan, H. Solubilities of Salicylic Acid in Supercritical Carbon Dioxide with Ethanol Cosolvent. *J. Supercrit. Fluids* **1996**, *9*, 82.
- Kim, S.; Johnston, K. P. Clustering in Supercritical Fluid Mixtures. *AIChE J.* **1987**, *33*, 1603.
- Mohamed, R. S.; Halverson, D. S.; Debenedetti, P. G.; Prud'homme, R. K. Solids Formation After the Expansion of Supercritical Mixtures. In *Supercritical Fluid Science and Technology; ACS Symposium Series*; Johnston, K. P., Penninger, J. M. L., Eds.; American Chemical Society: Washington, DC, 1989; Vol.406, cap. 23.
- Petsche, I. B.; Debenedetti, P. G. Solute-Solvent Interactions in Infinitely Dilute Supercritical Mixtures: a Molecular Dynamics Investigation. *J. Chem. Phys.* **1989**, *91*, 7075.
- Russel, A. J.; Beckman, E. J. Enzyme Activity in Supercritical Fluids. *Appl. Biochem. Biotech.* **1991**, *31*, 197.
- Savage, P. E.; Gopalan, S.; Mizan, T. I.; Martino, C. J.; Brock, E. E. Reactions at Supercritical Conditions: Applications and Fundamentals. *AIChE J.* **1995**, *41*, 1723.
- Schneider, G. Physicochemical Principles of Extraction with Supercritical Gases. *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1978**, *17*, 716.
- Sengers, J. V.; Levelt Sengers, J. M. H. Thermodynamic Behavior of Fluids Near the Critical Point. *Ann. Rev. Phys. Chem.* **1986**, *37*, 189.
- Wong, J. M.; Johnston, K. P. *Biotech. Progress* **1986**, *2*, 29.

Wu, R.-S.; Lee, L. L.; Cochran, H. D. Solvent Structural Changes in Repulsive and Attractive Supercritical Mixtures. A Molecular Distribution Study. *J. Supercrit. Fluids* **1992**, *5*, 192.

CAPÍTULO II

Teorias do Volume *Livre*

II. Teorias do Volume Livre

Neste capítulo começa-se por apresentar as principais teorias do volume livre usadas no cálculo das propriedades de transporte de fluidos - difusividade, viscosidade e condutividade térmica - destacando-se as vantagens e deficiências de cada uma. Não pretende ser uma revisão da matéria em termos formais, porquanto a vastidão do tema densificaria este estudo, dispersando e desviando a atenção do essencial.

Numa segunda fase, desenvolve-se um modelo teórico unificado para coeficientes de autodifusão, que se prova reduzir aos já existentes na literatura, quando são introduzidas aproximações devidamente fundamentadas. Deste forma esclarecem-se a aplicabilidade e validade de tais equações. Simultaneamente, fornece-se o suporte teórico a alguns modelos, desde sempre apelidados de empíricos.

II.1. Introdução

A importância das teorias do volume livre nos fenómenos de transporte advém de os seus modelos exibirem as seguintes vantagens: (1) são simples na forma e envolvem um pequeno número de parâmetros - usualmente dois a quatro; (2) os parâmetros possuem, quase sempre, um significado físico preciso, tornando as equações mais inteligíveis; (3) são aplicáveis numa vasta gama de pressões e temperaturas, devido a explicitarem a sua dependência nestas variáveis; (4) as principais teorias alicerçam-se na mecânica estatística, o que lhes confere uma base teórica de apoio; (5) são facilmente extensíveis a misturas.

As teorias do volume livre integram duas classes de modelos que se descrevem separadamente nas próximas secções, analisando as suas origens e pressupostos de

derivação. Na primeira, os coeficientes de transporte estão relacionados com o volume livre, V_f , por uma equação:

$$Y = f(V_f) \quad (\text{II.1})$$

onde Y representa a propriedade de transporte (a autodifusividade D , o inverso da viscosidade $1/\eta$, ou o inverso da condutividade térmica $1/\lambda$).

A segunda classe reúne os chamados modelos híbridos, assim designados por combinarem os conceitos de volume livre e energia de activação, E_a :

$$Y = f(V_f) \exp\left(-\frac{E_a}{RT}\right) \quad (\text{II.2})$$

Nesta equação, R é a constante dos gases ideais e T a temperatura absoluta.

Encontram-se, frequentemente, equações de ambos os tipos com aplicação limitada. A expressão de V_f , na maioria delas, é a de van der Waals:

$$V_f = V - b \quad (\text{II.3})$$

onde b é o seu parâmetro de volume. Mostrar-se-á adiante que a validade da equação II.3 se confina a baixas densidades, o que restringe significativamente a sua aplicação. Serão apresentadas outras alternativas.

II.2. Modelos baseados exclusivamente no volume livre

O primeiro modelo de volume livre publicado foi a equação empírica de Batschinski (1913) para a viscosidade de líquidos:

$$\frac{1}{\eta} = \frac{1}{\rho} - c_\phi \quad (\text{II.4})$$

onde c_ϕ é uma constante. Esta equação foi mais tarde modificada por Hildbrand (1971, 1977) para representar viscosidades e autodifusividades. O seu modelo é uma expressão alternativa à equação II.4:

$$\phi = \frac{1}{\eta} = B' \left(\frac{V - V_\phi}{V_\phi} \right) = B'_\phi V_f \quad (\text{II.5})$$

onde ϕ é a fluidez, B' e B'_ϕ são dois parâmetros. V_f define-se de forma análoga à equação II.3: $V_f = V - V_\phi$; V_ϕ é o volume molar a que o fluxo viscoso se anula, valor em geral diferente da constante b de van der Waals (equação II.3), pois optimizam-se a partir de propriedades distintas (viscosidade e dados PVT, respectivamente) - razão pela qual se atribuiu nomenclatura própria. A equação de Hildbrand falha redondamente ao assumir que a viscosidade dos líquidos ao longo de uma isocórica não depende da temperatura, o que é sabido ser uma inverdade. Por exemplo, para benzeno e tetraclorometano a volume constante, Miller (1963) encontrou que $\eta \propto 1/T$.

Przedziecki e Sridhar (1985) sugeriram uma correlação generalizada puramente empírica para estimar os parâmetros B' e V_ϕ . São precisas as constantes críticas, o factor acêntrico, a temperatura de fusão e a massa molar de cada líquido. Ao contrário de Hildbrand (1971), mostraram, simultaneamente, que o parâmetro V_ϕ não corresponde a uma fracção constante do volume crítico (30%), premissa essa que se repercute em erros de 60% nas viscosidades calculadas.

Como se referiu atrás, Hildbrand (1971) admitiu que uma equação inteiramente análoga à equação II.5 seria aplicável a coeficientes de autodifusão, isto é:

$$D = B \left(\frac{V - V_d}{V_d} \right) = B_d V_f \quad (\text{II.6})$$

Ertl e Dullien (1973) constataram que este modelo se desvia do comportamento experimental em toda a gama de temperaturas, distinguindo-se do seu precursor (equação II.5), claramente aplicável a temperaturas reduzidas acima de 0.46. A equação II.6 havia sido insuficientemente validada por Hildbrand (1971), que apenas estudara

autodifusividades de benzeno e tetraclorometano num intervalo de temperaturas bastante pequeno. Ertl e Dullien (1973) introduziram um terceiro parâmetro, n , (superior à unidade), para incrementar a dependência de D na expansão volumétrica. Assim:

$$D = B \left(\frac{V - V_d}{V_d} \right)^n = B_d (V_f)^n \quad (\text{II.7})$$

É uma modificação empírica fiável, mas teoricamente difícil de justificar. É compreensível que esta equação forneça melhores resultados, uma vez que já envolve três parâmetros na sua formulação.

Dymond (1974) estudou a adequabilidade da teoria das esferas rígidas às propriedades de transporte de líquidos e apresentou expressões analíticas alternativas. Baseando-se nas simulações de dinâmica molecular de Alder, Gass e Wainwright (Alder et al., 1970), Dymond corrigiu as equações de Enskog (Chapman e Cowling, 1939), depauperadas pela aproximação de caos molecular, introduzindo o efeito do movimento molecular correlacionado. Para o coeficiente de autodifusão, o modelo é:

$$D = A_d \left(\frac{T}{M} \right)^{\frac{1}{2}} (V - V_d) \quad (\text{II.8})$$

onde M representa a massa molar da substância. As correlações sugeridas para a viscosidade e condutividade térmica são inteiramente análogas. van Loef (1981) estudou as três propriedades de transporte de alguns líquidos simples e verificou que expressões deste tipo as representam satisfatoriamente em gamas intermédias de temperatura.

As equações II.6 e II.8 têm sido insistentemente adoptadas por vários autores para descrever difusividades mútuas de solutos em sistemas líquidos e supercríticos (v.g., Chen et al., 1982; Mathews e Akgerman, 1987; Erkey et al., 1990; Wells et al., 1992; Fan et al., 1995).

Na secção II.4. deriva-se teoricamente a equação II.8 com base nos trabalhos de Collins e Raffel (1954, 1955). Este facto revela-se de uma importância fulcral por duas razões: (1) ilucidam-se os horizontes de aplicação das equações de Dymond-Hildbrand-

Batschinski, pois ficam identificadas as hipóteses que as sustentam; (2) alicerçam-se teoricamente equações tão profusamente usadas desde o princípio do século e sempre tidas como empíricas.

Nas equações descritas até este momento, o volume livre aparece como argumento de funções algébricas racionais ou irracionais. A primeira formulação transcendente duma propriedade de transporte deve-se a Doolittle (1951), que propôs a exponencial para correlacionar a fluidez de vários hidrocarbonetos líquidos simples. O modelo empírico sugerido,

$$\phi = A_{\phi} \exp\left(-\frac{B_{\phi} V_{\phi}}{V_f}\right) \quad (\text{II.9})$$

possui três parâmetros (A_{ϕ} , B_{ϕ} e V_{ϕ}) e recorre à equação II.3 ($V_f = V - V_{\phi}$) para o cálculo do volume livre.

Qualquer líquido, quando suficientemente arrefecido, solidifica e atinge um estado amorfo ou vítreo, caso não intervenha a cristalização. A magnitude das constantes cinéticas de cristalização (i.e., a frequência de nucleação e a velocidade de crescimento dos cristais) e a velocidade de arrefecimento do líquido é que determinam o estado final da substância (Turnbull e Cohen, 1958). A transição vítrea manifesta-se por variações profundas da viscosidade, calor específico e coeficiente de expansão térmica num pequeno intervalo de temperatura centrado na (designada) temperatura de transição vítrea. A equação de Doolittle assimila esta transformação, uma vez que prevê um decréscimo abrupto da fluidez num intervalo reduzido de temperatura, quando V_f se torna muito pequeno.

Williams et al. (1955) aplicaram a equação II.9 a polímeros e outros líquidos, obtendo resultados razoáveis. Estes autores e Adam e Gibbs (1965) usaram a expressão de Doolittle para derivar a conhecida equação de Vogel ou Antoine para a difusividade.

Cohen e Turnbull (1959) derivaram o modelo de Doolittle baseando-se no conceito de redistribuição estatística do volume livre, oferecendo o suporte teórico que

faltava à equação II.9. Segundo estes autores, as moléculas movem-se com a velocidade cinética dos gases, estando a maior parte do tempo confinadas a uma cavidade ou cela formada pelas vizinhas imediatas. Ocasionalmente ocorre uma flutuação na densidade, abrindo um buraco na cela com dimensão suficiente para permitir um deslocamento considerável da molécula enclausurada. Este deslocamento origina o movimento difusivo somente no caso de outra molécula saltar para a cavidade e a impedir de regressar à posição inicial. Cohen e Turnbull (1959) tratam, assim, a difusão como uma translação das moléculas através do vazio das suas celas e não como resultado duma activação em termos comuns - conceito muito em voga na altura. A expressão obtida para a autodifusividade é:

$$D = A_d u \exp\left(-\frac{\gamma V_d}{V_f}\right) \quad (\text{II.10})$$

onde u representa a velocidade cinética dos gases e γ é um factor entre $\frac{1}{2}$ e 1, introduzido para representar o efeito da sobreposição molecular no volume livre. De acordo com esta teoria, os estados líquido e vítreo pertencem a uma única fase termodinâmica. As mudanças que acompanham a transição vítrea resultam do decréscimo do volume livre abaixo dum valor característico pequeno.

Dymond e Bawn (1977) modificaram a equação II.10 para correlacionar a viscosidade de hidrocarbonetos a pressões elevadas. A relação usada tem a forma seguinte:

$$\ln \eta^* = A_\phi + \frac{D_\phi V_\phi}{V - V_\phi} \quad (\text{II.11})$$

A_ϕ , D_ϕ e V_ϕ são os três parâmetros do modelo e $\eta^* = \eta V_c^{\frac{2}{3}} / (MT_c)^{\frac{1}{2}}$; V_c e T_c são o volume e a temperatura críticos do composto.

II.3. Modelos híbridos

Uma teoria alternativa à do volume livre para interpretar a viscosidade dos líquidos consiste em tomá-los como uma estrutura líquida quasi-cristalina. Uma molécula vibra em torno de uma posição de equilíbrio até que ocorram dois acontecimentos simultaneamente: (1) a molécula adquiere energia suficiente para superar as forças atractivas que a confinam às circunvizinhas, e (2) disponibiliza-se uma cavidade vazia para onde a molécula pode saltar. Assim, a probabilidade duma transição entre cavidades, p_j , será dada pelo produto

$$p_j = p_E \times p_v \quad (\text{II.12})$$

onde p_E é a probabilidade de a molécula vencer a barreira de potencial limitante e p_v a probabilidade de existir o volume livre suficiente que substancie tais saltos.

Eyring (Glasstone, 1941) explorou esta abordagem com algum sucesso. Recorrendo à teoria das velocidades das reacções chegou a uma expressão para a viscosidade do género:

$$\eta = \frac{A(T)}{p_v} \exp\left(\frac{E_a}{RT}\right) \quad (\text{II.13})$$

em que o termo frontal, $A(T)$, é uma função da temperatura e E_a é a barreira de energia entre posições de equilíbrio, isto é, a energia de activação. Quanto a p_v , assumiu que todos os vazios têm o mesmo volume e que é necessária uma energia constante para os gerar. A equação final, que não interessa aqui considerar, simplesmente não transige grandes desvios ao comportamento de Arrhenius, granjeando apenas algum êxito no caso de líquidos simples não-associados.

Às teorias de Eyring e do volume livre, debilita-as um erro cariotípico: é que ambas se desprezam mutuamente. A teoria de Eyring (Glasstone, 1941) é útil, todavia falha no tratamento dado ao volume livre, especificamente no cálculo de p_v . A teoria de Cohen e Turnbull (1959) é convincente e cabal na formulação da redistribuição estatística

do volume livre (p_v), mas abstrai-se das forças atractivas que concorrem em todo o processo de transporte e, assim, de p_E . Estas deficiências foram dirimidas por Macedo e Litovitz em 1965, ao assumirem que o fluxo de momento combina as flutuações do volume livre e a activação molecular como fenómenos vitais e distintos. Assim, incorporaram na equação II.13 a probabilidade p_v devida a Cohen e Turnbull (1959) e obtiveram a seguinte função para a viscosidade:

$$\eta = A_\phi \exp\left(\frac{\gamma V_\phi}{V_f} + \frac{E_a}{RT}\right) \quad (\text{II.14})$$

Este resultado foi pouco mais tarde confirmado por Chung (1966), ao derivar a equação II.14 usando argumentos mecânico-estatísticos. Para a autodifusão, o modelo de Macedo-Litovitz escreve-se:

$$D = A_d \exp\left(-\frac{\gamma V_d}{V_f} - \frac{E_a}{RT}\right) \quad (\text{II.15})$$

Na secção II.5 vindoura apresenta-se uma derivação correcta das funções distribuição necessárias ao cálculo de p_v e p_E , porquanto Chung (1966) não contabilizou a sobreposição do volume livre, γ , tão cara e essencial em fluidos a densidades elevadas. Por outro lado, essas expressões serão fulcrais para o tratamento unificado das teorias do volume livre que propomos fazer na secção II.6.

Uma das aplicações de maior êxito da equação II.15 é a previsão da difusão do solvente em soluções poliméricas. Têm sido elaborados uma série de trabalhos por Ventras, Duda e colaboradores (v.g., Ventras e Duda, 1979; Duda et al., 1982; Zielinski e Duda, 1992) nessa área. O volume livre é tratado como função da temperatura e das propriedades do solvente e do polímero. O modelo final é preditivo na sua natureza.

II.4. Derivação da Equação de Dymond (DHB)

Nesta secção deriva-se a equação II.8 devida a Dymond (1970), que, com toda a propriedade, se identifica por modelo de Dymond-Hildbrand-Batschinski (DHB). É o modelo de volume livre mais simples e amplamente usado, e será um pressuposto essencial no estudo unificado da autodifusão a desenvolver na secção II.6.

Baseando-se numa análise idêntica à de Chapman e Cowling (1939) para gases, Collins e Raffel (1954) obtiveram a seguinte expressão para a viscosidade colisional de líquidos ideais constituídos por moléculas rígidas esféricas:

$$\eta = \frac{2z_m \sigma^4 (\pi m k T)^{\frac{1}{2}} (1 - \cos \Omega^*)}{15 v v_f} \quad (\text{II.16})$$

em que z_m é um número de coordenação, σ é o diâmetro molecular, m é a massa de uma partícula, k é a constante de Boltzmann, Ω^* é o ângulo médio máximo entre dois vectores $\vec{k}$ e $\vec{k}_0$, sendo $\vec{k}$ um vector unitário dirigido segundo a linha que une os centros de duas moléculas em colisão e $\vec{k}_0$ um vector unitário com a direcção da linha que passa pelo centro da molécula em estudo e o centro da cavidade vazia. O volume e o volume livre definem-se aqui como grandezas moleculares, isto é: $v = V/N$, $v_f = V_f/N$. A pressão hidrostática colisional foi também obtida:

$$P_o = \frac{\pi k T z_m \sigma^3 (1 - \cos \Omega^*)}{3 v v_f} \quad (\text{II.17})$$

Estas equações intermédias de Collins e Raffel (1954) constituem a matéria-prima para a nossa derivação do modelo DHB.

Segundo a teoria do volume livre, a parte translacional da função partição para uma assembleia de N partículas indistinguíveis é (Hill, 1960):

$$Q(N, V, T) = \frac{1}{N! \Lambda^{3N}} V_f^N \exp\left(-\frac{N\phi}{2kT}\right) \quad (\text{II.18})$$

onde $\phi = \phi(N/V)$ é a energia potencial de interação média no volume livre, $\Lambda = h(2\pi mkT)^{-1/2}$ é o comprimento de onda térmico de de Broglie e h é constante de Planck. Como se estudam moléculas rígidas esféricas, foram omitidas as contribuições rotacional e vibracional. Atendendo a que a relação entre a pressão total P e a função partição é dada por:

$$P = kT \left(\frac{\partial \ln Q}{\partial V} \right)_{N,T} \quad (\text{II.19})$$

vem que:

$$P = \frac{NkT}{V_f} \left(\frac{\partial V_f}{\partial V} \right)_{N,T} - \frac{N}{2} \left(\frac{\partial \phi}{\partial V} \right)_N \quad (\text{II.20})$$

Substituindo a expressão do volume livre de van der Waals (equação II.3) e atendendo a que nos reportamos ao estado líquido, alcança-se o seguinte resultado:

$$P = \frac{NkT}{V_f} - \frac{N}{2} \left(\frac{\partial \phi}{\partial V} \right)_N \cong 0 \quad (\text{II.21})$$

A pressão cinética interna é aproximadamente igual à pressão coesiva $(\partial \phi / \partial V)_N$, e pode ser igualada à pressão hidrostática colisional P_0 (equação II.17):

$$\frac{NkT}{V_f} = \frac{\pi kT z_m \sigma^3 (1 - \cos \Omega^*)}{3v_{vf}} \quad (\text{II.22})$$

Combinando, finalmente, as equações II.16 e II.22, obtém-se:

$$\eta = \frac{2\sigma(mkT/\pi)^{1/2}}{5v_f} \quad (\text{II.23})$$

A expressão obtida tem a mesma forma da equação II.5, sendo a única diferença esta última não explicitar a dependência do seu coeficiente frontal na temperatura.

Seguindo o mesmo procedimento, Collins e Raffel (1955) derivaram uma equação para difusividades binárias num líquido de esferas rígidas. Adota-se aqui essa expressão para o caso particular da autodifusão, ou seja:

$$D = \frac{kT}{2.77\pi\sigma\eta} \quad (\text{II.24})$$

cuja forma é similar à relação de Stokes-Einstein (factor numérico igual a 6 e não 2.77). Combinando as equações II.23 e II.24, chega-se ao resultado final pretendido:

$$D = \frac{0.9}{\sigma^2} \left(\frac{kT}{\pi m} \right)^{\frac{1}{2}} v_f \quad (\text{II.25})$$

Pode-se constatar que esta equação tem exactamente a mesma forma da equação de Dymond (equação II.8).

Para concluir, importa salientar os pressupostos essenciais que sustentaram a derivação do modelo DHB (equação II.8) aqui efectuada: (1) o líquido é representado por um fluido ideal composto de moléculas esféricas rígidas; (2) a viscosidade do líquido é identificada com a sua componente colisional (equação II.16); (3) as relações derivadas são válidas a baixas pressões (equação II.21); (4) a expressão de volume livre de van der Waals (equação II.3) é obedecida; (5) a relação entre a viscosidade e a autodifusividade é do tipo Stokes-Einstein (equação II.24).

II.5. Funções Distribuição de Volume Livre e de Energia

As funções distribuição de volume livre $p(v_l)$ e de energia molecular $p(\epsilon)$ são relações essenciais no tratamento unificado a desenvolver mais à frente, o que justifica o cuidado e a atenção aqui concedidos. No trabalho em que foram originalmente apresentadas tais distribuições (Chung, 1966), não foi quantificada a sobreposição de volume livre que ocorre a densidades mais elevadas. Este facto pode introduzir erros significativos, pois, de acordo com Cohen e Turnbull (1959), equivale a abstrair de um factor γ que varia entre $\frac{1}{2}$ e 1. Impõe-se, consequentemente, reparar esta deficiência, razão pela qual se fará aqui a sua correcta derivação.

Sejam $\{\epsilon_j\} = \{\epsilon_1, \epsilon_2, \dots, \epsilon_j\}$ os níveis energéticos acessíveis a cada uma das N moléculas do sistema. Uma distribuição possível é ter N_1 moléculas no nível ϵ_1 , N_2 moléculas no nível ϵ_2 , ..., N_j moléculas no nível ϵ_j . O número de estados (W_1) do sistema consistentes com a distribuição hipotética anterior é dado pela bem conhecida fórmula combinatorial

$$W_1 = \frac{(N_1 + N_2 + \dots + N_j)!}{N_1! N_2! \dots N_j!} = \frac{N!}{\prod_{i=1}^j N_i!} \quad (\text{II.26})$$

Sejam agora $\{v_{ik}\} = \{v_{i1}, v_{i2}, \dots, v_{ik}\}$ os valores de volume livre acessíveis a qualquer molécula, independentemente do seu nível energético. Uma distribuição possível de volumes livres dentro das N_i 's moléculas com energia ϵ_i é ter, por exemplo, N_1^i moléculas com volume livre v_{11} , ..., N_2^i moléculas com volume livre v_{12} , ..., N_k^i moléculas com volume livre v_{ik} . O número de estados possíveis (W_2^i) do subsistema de partículas com energia ϵ_i que são consistentes com a distribuição fictícia anterior, será:

$$W_2^i = \frac{N_i!}{\prod_{t=1}^k N_t^i!} \quad (\text{II.27})$$

Por extensão engendrar-se-iam as $i-1$ distribuições correspondentes aos $i-1$ subsistemas energéticos em falta. Torna-se flagrante que o número de estados (W_2) do sistema total consistentes com a distribuição de volumes livres dentro de cada subsistema energético é:

$$W_2 = \prod_{i=1}^j W_2^i = \prod_{i=1}^j N_i! / \prod_{i=1}^j \prod_{t=1}^k N_t^i! \quad (\text{II.28})$$

Finalmente, a abundância de sistemas consistentes com a distribuição hipotética conjunta de energias e volumes livres é:

$$W = W_1 W_2 = N! / \prod_{i=1}^j \prod_{t=1}^k N_t^i! \quad (\text{II.29})$$

Há, obviamente, muitíssimas distribuições possíveis. Todavia todas têm que observar a constância da energia total E , do número de moléculas N e do volume livre total, $V_f = Nv_f$. Matematicamente, estas restrições físicas exprimem-se da seguinte forma:

$$\sum_{i=1}^j \sum_{t=1}^k N_t^i = N \quad (\text{II.30})$$

$$\sum_{i=1}^j \sum_{t=1}^k N_t^i \varepsilon_i = E \quad (\text{II.31})$$

$$\gamma \sum_{i=1}^j \sum_{t=1}^k N_t^i v_{it} = V_f \quad (\text{II.32})$$

Note-se que, de acordo com Cohen e Turnbull (1959), se introduziu o factor γ na equação II.32 para corrigir a sobreposição de volume livre.

A distribuição de equilíbrio, a que correspondem os números de ocupação mais prováveis, $\{N_t^i\}$, pode agora determinar-se por aplicação do método dos multiplicadores de Lagrange (α, β, ζ) e recorrendo à aproximação de Stirling, como é apanágio da mecânica estatística (Hill, 1960):

$$\frac{\partial}{\partial N_t^i} \left[\ln W - \alpha \sum_{i=1}^j \sum_{t=1}^k N_t^i - \beta \sum_{i=1}^j \sum_{t=1}^k N_t^i \varepsilon_i - \zeta \sum_{i=1}^j \sum_{t=1}^k \gamma N_t^i v_{it} \right] = 0 \quad (\text{II.33})$$

$$N_t^i = \exp(-\alpha) \exp(-\beta \varepsilon_i) \exp(-\zeta \gamma v_{it}) \quad (\text{II.34})$$

Esta é a distribuição mais provável. Os multiplicadores de Lagrange obtêm-se, agora, como usualmente, por intermédio das equações II.30-II.32. O resultado obtido é:

$$\frac{N_t^i}{N} = \left[\exp\left(\frac{-\gamma v_{it}}{v_f}\right) / \sum_{t=1}^k \exp\left(\frac{-\gamma v_{it}}{v_f}\right) \right] \times \left[\exp\left(\frac{-\varepsilon_i}{kT}\right) / \sum_{i=1}^j \exp\left(\frac{-\varepsilon_i}{kT}\right) \right] \quad (\text{II.35})$$

Passando v_{it} ao limite de continuidade, tira-se do primeiro termo do segundo membro a função distribuição do volume livre, agora correcta:

$$p(v_1) = \frac{\gamma}{v_f} \exp\left(-\frac{\gamma v_1}{v_f}\right) \quad (\text{II.36})$$

que é diferente da fornecida por Chung (1966): $p(v_1) = \exp(-v_1/v_f)/v_f$. Quanto à função distribuição de energia, esta não sofre qualquer alteração, pelo que não nos deteremos com pormenores. Chung (1966) obteve a seguinte expressão explícita considerando que as moléculas são osciladores harmónicos:

$$p(\epsilon) = \frac{1}{2kT} \left(\frac{\epsilon}{kT}\right)^2 \exp\left(-\frac{\epsilon}{kT}\right) \quad (\text{II.37})$$

Dos resultados obtidos, a equação II.35 pode escrever-se como $N_1^i/N = p(v_1)p(\epsilon)$. É, também, elementar verificar que ambas as distribuições, $p(v_1)$ e $p(\epsilon)$, satisfazem as condições necessárias de normalização.

II.6. Modelo de Volume Livre Unificado

Nesta secção deriva-se um modelo unificado de volume livre para os coeficientes de autodifusão. Introduzidas algumas aproximações, este reduz-se às principais equações encontradas na literatura como seus casos particulares.

De acordo com a abordagem adoptada, o movimento de uma molécula no seio de um fluido depende simultaneamente da sua energia e do volume livre disponível, tal como admitiram Macedo e Litovitz (1965). Assim, a difusão apenas tem lugar, quando concorrem os dois acontecimentos seguintes: o volume livre excede um valor crítico v^* que consinta a intrusão de uma outra molécula na cela em questão, e a energia molecular é superior a um valor crítico ϵ^* que vença as forças atractivas que tendem a mumificar as moléculas nas suas cavidades. Consequentemente, a difusividade local, D_{loc} , será nula, quando se observar: $v_1 < v^* \vee \epsilon < \epsilon^*$.

Mostrou-se (v.g., Vineyard, 1958) que o campo de potencial entre moléculas de um líquido é virtualmente plano, uniforme, a densidades correntes, desde que as forças

de interacção sejam esfericamente simétricas. Desta forma, as moléculas mover-se-ão, dentro das suas cavidades, com a velocidade cinética dos gases. Esta imagem pode dizer-se geminada do modelo de van der Waals para fluidos, segundo o qual as moléculas estão mergulhadas num mar de interacção uniforme - excepto no volume molecular de exclusão, obviamente - onde se movem segundo linhas rectas entre colisões. É, por isso, justificável tomar-se $D_{\text{loc}} \propto (\pi kT/m)^{\frac{1}{2}}$. Por outro lado, atendendo ao desenvolvimento encetado na secção II.4 torna-se plausível, fisicamente, admitir que $D_{\text{loc}} \propto v_1$. A equação proposta para a difusividade local sobrevém, assim, como corolário lógico destes preâmbulos:

$$D_{\text{loc}} = D^* \left(\frac{\pi kT}{m} \right)^{\frac{1}{2}} v_1 \quad (\text{II.38})$$

D^* é um factor de proporcionalidade. O coeficiente de autodifusão, D , calcula-se estatisticamente fazendo a média dos valores locais. Para isso recorre-se às densidades de probabilidade (equações II.36 e II.37) e aos limites de integração referidos:

$$D = \int_{v^*}^{\infty} \int_{\epsilon^*}^{\infty} D_{\text{loc}} p(v_1) p(\epsilon) dv_1 d\epsilon \quad (\text{II.39})$$

$$D = D^* \left(\frac{\pi kT}{m} \right)^{\frac{1}{2}} \int_{v^*}^{\infty} v_1 \frac{\gamma}{v_f} \exp\left(-\frac{\gamma v_1}{v_f}\right) dv_1 \int_{\epsilon^*}^{\infty} \frac{1}{2kT} \left(\frac{\epsilon}{kT} \right)^2 \exp\left(-\frac{\epsilon}{kT}\right) d\epsilon \quad (\text{II.40})$$

A resolução destes integrais é uma trivialidade:

$$\int_{v^*}^{\infty} v_1 \frac{\gamma}{v_f} \exp\left(-\frac{\gamma v_1}{v_f}\right) dv_1 = \left(v^* + \frac{v_f}{\gamma} \right) \exp\left(-\frac{\gamma v^*}{v_f}\right) \quad (\text{II.41})$$

$$\int_{\epsilon^*}^{\infty} \frac{1}{2kT} \left(\frac{\epsilon}{kT} \right)^2 \exp\left(-\frac{\epsilon}{kT}\right) d\epsilon = \left[\frac{1}{2} \left(\frac{\epsilon^*}{kT} \right)^2 + \left(\frac{\epsilon^*}{kT} \right) + 1 \right] \exp\left(-\frac{\epsilon^*}{kT}\right) \quad (\text{II.42})$$

Substituindo-os na equação integral II.40, chega-se à equação da autodifusividade:

$$D = D^* \left(\frac{\pi kT}{m} \right)^{\frac{1}{2}} \left(v^* + \frac{v_f}{\gamma} \right) \exp\left(-\frac{\gamma v^*}{v_f} - \frac{\epsilon^*}{kT}\right) \quad (\text{II.43})$$

onde se aglutinou no factor D^* o termo frontal da exponencial da equação II.42, visto exibir uma dependência muito mais fraca na temperatura do que a própria exponencial (Chung, 1966).

A equação proposta para a difusividade local (II.38) é independente da energia particular das moléculas no fluido, que, como se sabe, se distribui largamente em torno do seu valor médio. Em harmonia com este facto, poder-se-ia efectivar ainda mais D_{loc} , introduzindo um factor energético de Boltzmann. Assim:

$$D_{loc} = D^* \left(\frac{\pi kT}{m} \right)^{\frac{1}{2}} v_1 \exp \left(-\frac{\varepsilon}{kT} \right) \quad (II.44)$$

A função resultante para o coeficiente de autodifusão é em tudo semelhante à equação II.43,

$$D = D^* \left(\frac{\pi kT}{m} \right)^{\frac{1}{2}} \left(v^* + \frac{v_f}{\gamma} \right) \exp \left(-\frac{\gamma v^*}{v_f} - \frac{\alpha_d \varepsilon^*}{kT} \right) \quad (II.45)$$

excepto no aparecimento de um factor $\alpha_d = 2$ no termo exponencial. No caso de se usar a equação II.38 para D_{loc} , α_d será obrigatoriamente unitário para reproduzir a equação II.43. Tendo em mente esta dicotomia, o valor numérico de α_d não será explicitado e a equação II.45 é tomada como a equação fundamental do volume livre para o coeficiente de autodifusão que pretendíamos derivar.

Para uma melhor discussão da equação II.45 (na secção II.8), vai-se, por conveniência, rearranjá-la, dando-lhe a seguinte forma:

$$D = D_0 \frac{v_f}{\gamma v} F \exp \left(-\frac{\alpha_d \varepsilon^*}{kT} \right) \quad (II.46)$$

onde a função F foi definida como:

$$F = \left(1 + \frac{\gamma v^*}{v_f} \right) \exp \left(-\frac{\gamma v^*}{v_f} \right) \quad (II.47)$$

e D_0 é a autodifusividade de um gás diluído:

$$D_o = \frac{A_d}{\rho \sigma^2} \left(\frac{kT}{\pi m} \right)^{\frac{1}{2}} \quad (\text{II.48})$$

onde A_d é uma constante numérica e ρ é a densidade do fluido em número, isto é, $\rho = N/V = 1/v$.

II.6.1 Expressões para a Viscosidade e Condutividade Térmica

Torna-se oportuno sugerir, neste momento, uma expressão para a viscosidade de fluidos. Para isso, poder-se-ia fazer uso da bem conhecida relação de Stokes-Einstein ou outras dela germanadas, como é o caso da equação II.24. Estas equações são apenas válidas para líquidos constituídos por esferas rígidas, mostrando-se inconsistentes com os resultados da teoria cinética dos gases diluídos. Para ultrapassar esta incongruência, Dullien (1963) propôs a seguinte forma alternativa:

$$D\eta = \frac{8}{36\pi^3} \frac{kT}{\rho \sigma^4} \quad (\text{II.49})$$

Releva observar-se que, à parte as diferenças numéricas, o que vincadamente distingue as equações II.24 e II.49 é o aparecimento da densidade, ρ , nesta última.

Combinando as equações II.46 e II.49, obtém-se o modelo de viscosidade que se augurava:

$$\phi = \phi_o \frac{v_f}{\gamma v} F \exp \left(-\frac{\alpha_\phi \epsilon^*}{kT} \right) \quad (\text{II.50})$$

onde ϕ_o é a expressão para a fluidez de gases diluídos, dada por:

$$\frac{1}{\phi_o} = \eta_o = \frac{A_\phi}{\sigma^2} \left(\frac{mkT}{\pi} \right)^{\frac{1}{2}} \quad (\text{II.51})$$

Nestas equações, A_ϕ e α_ϕ são duas constantes numéricas, a última geralmente diferente de α_d , como se compreende.

Finalmente, de acordo com trabalhos anteriores (v.g., Chhabra et al., 1980; van Loef, 1981; Dymond 1985), propõe-se uma equação similar para a condutividade térmica de fluidos. É, todavia, uma acepção puramente empírica. Concordemente:

$$\frac{1}{\lambda} = \frac{1}{\lambda_o} \frac{v_f}{\gamma v} \text{Fexp} \left(-\frac{\alpha_\lambda \varepsilon^*}{kT} \right) \quad (\text{II.52})$$

onde foi introduzida a expressão da condutividade térmica de gases diluídos:

$$\lambda_o = \frac{A_\lambda}{\sigma^2} \left(\frac{k^3 T}{\pi m} \right)^{\frac{1}{2}} \quad (\text{II.53})$$

Analogamente aos casos anteriores, A_λ e α_λ são dois parâmetros do modelo.

II.7. Expressões para o Volume Livre, V_f

A investigação desenvolvida ao longo deste capítulo vem enfatizando a importância das expressões para o volume livre, V_f . Pode-se asseverar, inclusivamente, que serão a pedra angular do êxito das teorias de transporte que se têm vindo a estudar.

Referiu-se na Introdução (secção II.1) que a expressão de V_f comumente usada é a de van der Waals (equação II.3), cujo desempenho é bastante limitado e deficiente. Impõe-se encontrar alternativas.

O pressuposto essencial na avaliação que se fará é que as expressões de V_f para processos de transporte são as mesmas das propriedades de equilíbrio (PVT), embora os valores dos parâmetros dos modelos sejam diferentes.

Sandler (1985) definiu a parte repulsiva da função partição como o termo de volume livre:

$$V_f^N \equiv Q_c(N, V, T = \infty) = Q_c(\rho) \quad (\text{II.54})$$

onde Q_c representa o integral configuracional do sistema. De acordo com a teoria generalizada de van der Waals (v.g., Cotterman et al., 1986; Bryan e Prausnitz, 1987) a parte repulsiva da função partição pode também depender da temperatura. A expressão geral para a função partição é (Donohue e Prausnitz, 1987):

$$Q(N, V, T) = \frac{1}{N!} \left(\frac{V}{\Lambda^3} \right)^N \left(\frac{V_f}{V} \right)^N \exp \left(-\frac{N\phi}{2kT} \right) f(T) \quad (\text{II.55})$$

onde o volume livre é definido como a função partição molecular repulsiva (não necessariamente de esferas rígidas) $q^r \equiv V_f/V$. Das equações II.19 e II.55 pode-se calcular o factor de compressibilidade, $Z = (PV/NkT)$, e decompô-lo nas suas componentes repulsiva e atractiva:

$$Z = V \left(\frac{\partial \ln V_f}{\partial V} \right)_{T,N} - \frac{V}{2kT} \left(\frac{\partial \phi}{\partial V} \right)_{T,N} = Z^r + Z^a \quad (\text{II.56})$$

Consequentemente, V_f está relacionado com o factor de compressibilidade repulsivo:

$$\left(d \ln V_f = \frac{Z^r}{V} dV \right)_{T,N} \quad (\text{II.57})$$

Como no limite de gás ideal ($V_f \rightarrow V$) é $Z^r = 1$, decorre imediatamente que:

$$\ln \frac{V_f}{V} = \int_{\infty}^V (Z^r - 1) \frac{dV}{V} = - \int_0^p (Z^r - 1) \frac{dp}{p} \quad (\text{II.58})$$

Na Tabela II.1 estão listadas seis expressões representativas para o volume livre: as três primeiras são modelos empíricos antigos, as restantes foram obtidas de simulações de Monte Carlo do coeficiente de compressibilidade de esferas rígidas. Ishiwaka et al. (1980) propuseram, empiricamente, uma equação igual à de Moshen-Nia et al. (1993) com $c_1=c_2=2.0$.

Tabela II.1 - Expressões para o coeficiente de compressibilidade repulsivo Z^r e fracção de volume livre V_f/V .

Autor	Z^r	V_f/V	Equação
van der Waals	$\frac{1}{1-4\xi}$	$1-4\xi$	(II.59)
Eyring e Hirschfelder (1954)	$\frac{1}{1-(\frac{6}{\pi}\xi)^{\frac{1}{3}}}$	$8\left[1-\left(\frac{6}{\pi}\xi\right)^{\frac{1}{3}}\right]^3$	(II.60)
Guggenheim (1965)	$\frac{1}{(1-\xi)^4}$	$(1-\xi)\exp\left[\frac{3\xi(\xi-2)}{2(1-\xi)^2}-\frac{\xi^3}{3(1-\xi)^3}\right]$	(II.61)
Carnahan-Starling (1969)	$\frac{1+\xi+\xi^2-\xi^3}{(1-\xi)^3}$	$\exp\left[\frac{\xi(3\xi-4)}{(1-\xi)^2}\right]$	(II.62)
Heyes e Woodcock (1986)	$1+\frac{4\xi}{(1-1.175\xi)^2}$	$\exp\left(-\frac{4\xi}{1-1.175\xi}\right)$	(II.63)
Moshen-Nia et al. (1993)	$\frac{1+c_2\xi}{1-c_1\xi}$ $c_1 = 1.88, c_2 = 2.48$	$(1-c_1\xi)^{\frac{c_1+c_2}{c_1}}$	(II.64)

$\xi = \frac{\pi\sqrt{2}}{6}\left(\frac{V_o}{V}\right)$; $V_o = \frac{N\sigma^3}{\sqrt{2}}$, ou seja, corresponde ao volume incompressível (empacotamento máximo); A expressão de V_f/V de Eyring e Hirschfelder (1954) (equação II.60) não foi obtida por integração de Z^r .

Estes modelos (equações II.59-II.64) são específicos para esferas rígidas ou fluidos de corpos rígidos convexos, o que implica que o diâmetro molecular σ (ou o volume incompressível V_o) são constantes. Esta é, obviamente, uma forte aproximação. A macieza das moléculas reais impõe considerar que os seus diâmetros variam, pelo menos, com a temperatura. O método dos diâmetros efectivos de esferas rígidas (DEERs)

(v.g., Ben-Amotz e Herschbach, 1990; Sun et al., 1994), introduzido pela teoria da perturbações, é a forma mais comum e elegante de abordar o problema. A análise e aplicabilidade do método remete-se para o Capítulo III.

Na Figura II.1 estão representados os factores de compressibilidade patentes na Tabela II.1 em função da densidade reduzida, $\rho^* = \rho\sigma^3$. Destaca-se, claramente, a excelente representação fornecida pelos modelos de Carnahan-Starling (1969) (CS) e Heyes e Woodcock (1986) (H-Wood) - equações II.62 e II.63, respectivamente - por comparação com as simulações de Monte Carlo de Alder e Wainwright (1960). Confirma-se, também, a prenunciada ineficácia da expressão de van der Waals (vdW), cuja fiabilidade fica aquém de $\rho^* = 0.2$. O desempenho da equação II.60 (Eyring e Hirschfelder, 1954) (Eyr-Hfd) é bastante deficiente em toda a gama de densidades. Os modelos de Guggenheim (1965) (Gugg) e Moshen-Nia et al. (1993) (M-Nia) exibem resultados aceitáveis para $\rho^* < 0.7$.

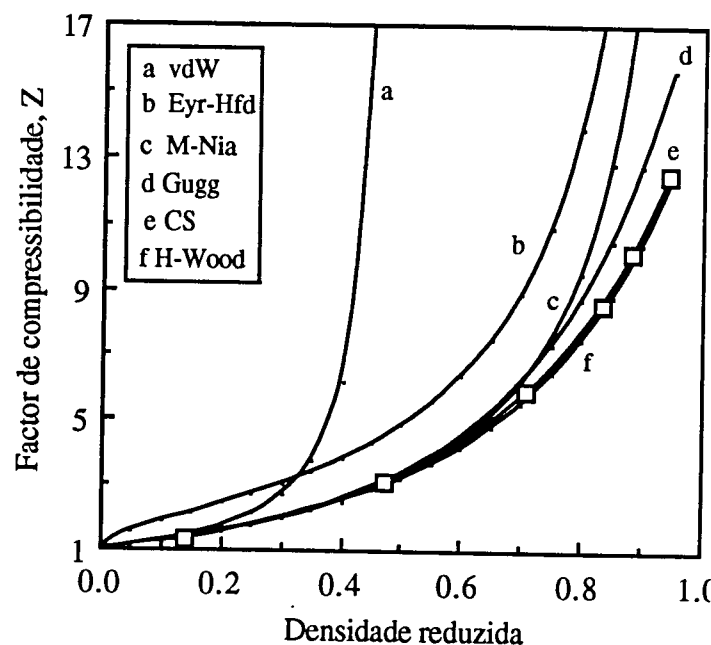


Figura II.1 - Comparação de factores de compressibilidade de um fluido de esferas rígidas calculados por alguns modelos representativos (equações II.59-II.64). Quadrados: simulações de Monte Carlo de Alder e Wainwright (1960).

Na Figura II.2 estão representadas, em função da densidade reduzida, as frações de volume livre V_f/V calculadas com os seis modelos em estudo. Constatase que as curvas das equações II.61-II.64 praticamente se fundem, muito embora se tenha observado na Figura II.1 que as suas compressibilidades são evolutivamente desacordes a densidades elevadas. Ratifica-se a fragilidade do modelo de van der Waals, apenas válido para $\rho^* < 0.2$, e o desempenho confrangedor da equação de Eyring e Hirschfelder (1954), cujos resultados quantitativamente correctos se restam pelas altas densidades. Esta equação é apenas aplicável a líquidos regulares cúbicos, o que estrema claramente a sua utilidade e explica o total abandono a que foi votada ao longo dos tempos. (Note-se que, inclusivamente, não satisfaz a condição fronteira obrigatória: quando $\rho \rightarrow 0$, viola-se $V_f \rightarrow V$).

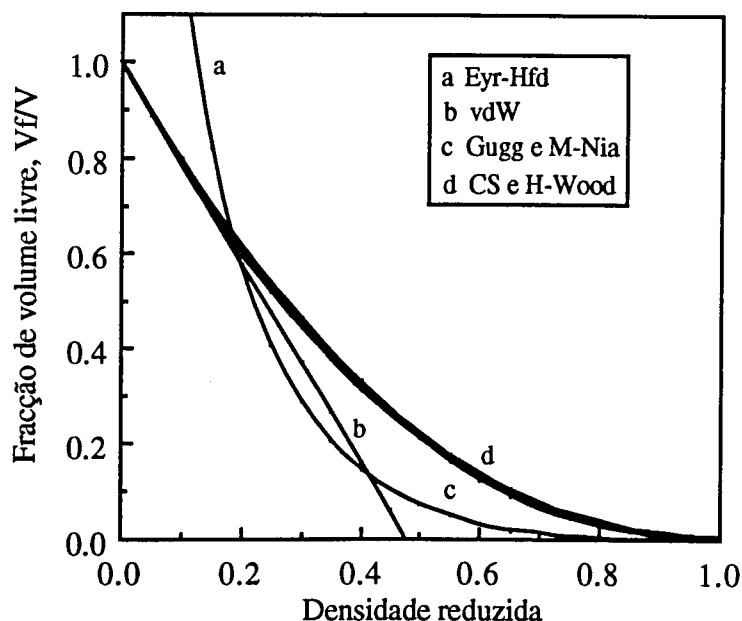


Figura II.2 - Dependência na densidade de várias expressões de volume livre para um fluido de esferas rígidas (equações II.59-II.64).

Da análise empreendida nesta secção pode-se concluir, muito sumariamente, que:

(1) a expressão de volume livre de van der Waals, sempre recorrente na literatura, só pode ser aplicada numa gama de densidades muito baixa; (2) as equações II.61-II.64 podem ser usadas com sucesso no cálculo de V_f , embora se destaque o modelo de Carnahan-Starling (1969) (equação II.62); (3) a macieza das moléculas reais impele a considerar-se o método dos diâmetros efectivos de esferas rígidas.

II.8. Discussão da Equação Fundamental de Volume Livre (Equação II.45 ou II.46)

Nesta secção discute-se, finalmente, a equação fundamental de volume livre desenvolvida na secção II.6 (equação II.45, reescrita de outra forma como II.46). Para isso usa-se a já seleccionada equação de Carnahan-Starling (CS) (1969) para o cálculo de V_f , não se prescindindo, no entanto, da singela equação de van der Waals como termo de comparação. Demonstra-se que os principais modelos existentes na literatura para a autodifusão correspondem a casos particulares da equação II.45, após introdução de algumas aproximações. Distinguir-se-ão quatro casos.

Caso 1: Equação de Turnbull e Cohen (1970)

Sendo desprezáveis as forças atractivas de interacção, ou tratando-se de um fluido de esferas rígidas, a equação II.45 simplifica-se,

$$D = D^* \left(\frac{\pi kT}{m} \right)^{\frac{1}{2}} \left(v^* + \frac{v_f}{\gamma} \right) \exp \left(- \frac{\gamma v^*}{v_f} \right) \quad (\text{II.65})$$

e dá origem à expressão de Turnbull e Cohen publicada em 1970. Para ser discutida com maior profundidade, começa-se por rearranjá-la, pondo em evidência e absorvendo em D^* o volume crítico v^* , e escrevendo-a em termos de volumes molares. Assim, vem:

$$D = D^* \left(\frac{\pi k T}{m} \right)^{\frac{1}{2}} \left(1 + \frac{V_f}{\gamma V^*} \right) \exp \left(- \frac{\gamma V^*}{V_f} \right) \quad (\text{II.66})$$

Definindo agora as funções F_1 e F_2 seguintes:

$$F_1 \equiv 1 + \frac{V_f}{\gamma V^*} = 1 + \left(\frac{V_f}{V} \right) \left(\frac{V}{\gamma V^*} \right) \quad (\text{II.67})$$

$$F_2 \equiv \exp \left(- \frac{\gamma V^*}{V_f} \right) = \exp \left[- \left(\frac{\gamma V^*}{V} \right) \left(\frac{V}{V_f} \right) \right] \quad (\text{II.68})$$

Admitindo que o volume livre crítico molar V^* pode ser substituído pelo volume incompressível $V_o = N\sigma^3/\sqrt{2}$ correspondente ao empacotamento molecular máximo - na realidade, V^* tem que ser superior a V_o - e que o factor de sobreposição γ pode aproximar-se do seu valor médio 0.75, aqui igualado a 0.74 para dar origem ao termo $\xi = \frac{\pi\sqrt{2}}{6} \frac{V_o}{V} \equiv \approx 0.74 \frac{V_o}{V}$, as equações anteriores ficam:

$$F_1 \equiv 1 + \left(\frac{V_f}{V} \right) \left(\frac{V}{0.74 V_o} \right) = 1 + \frac{V_f}{V} \xi^{-1} \quad (\text{II.69})$$

$$F_2 \equiv \exp \left[- \left(\frac{0.74 V_o}{V} \right) \left(\frac{V}{V_f} \right) \right] = \exp \left(- \xi \frac{V}{V_f} \right) \quad (\text{II.70})$$

É agora elementar que as funções F_1 e F_2 podem ser estimadas, por exemplo, pela equação de CS (equação II.62), permitindo o cálculo do coeficiente de autodifusão. (Note-se que V_f/V é função de ξ e este relaciona-se com a densidade reduzida de acordo com $\xi = \frac{\pi}{6} \rho^* \equiv 0.37\sqrt{2}\rho^*$).

Caso 2: Equação de Doolittle-Cohen-Turnbull (Cohen e Turnbull, 1959)

Estudando cuidadosamente a dependência das funções F_1 e F_2 com a densidade reduzida, pode simplificar-se ainda mais a equação II.66. Veja-se na Figura II.3 o comportamento de ambas as expressões - para o cálculo do volume livre adoptou-se a expressão de CS (equação II.62). É nítida a fraca dependência de F_1 na densidade, quando comparada com a da função F_2 : a primeira varia entre 1.0 e 0.5, ao contrário da segunda que diminui de 1.0 a 0.0 (valores referentes a todo o intervalo de densidades: $0.0 \leq \rho^* \leq 0.8$). A densidades mais elevadas ($\rho^* > 0.4$), F_1 pode ser tratada como constante, ao invés de F_2 , que decresce de forma visível. Decorre desta análise que, nestas condições, se podem aglutinar D^* e F_1 , obtendo-se:

$$D = D^* \left(\frac{\pi kT}{m} \right)^{\frac{1}{2}} \exp \left(- \frac{\gamma V^*}{V_f} \right) \quad (\text{II.71})$$

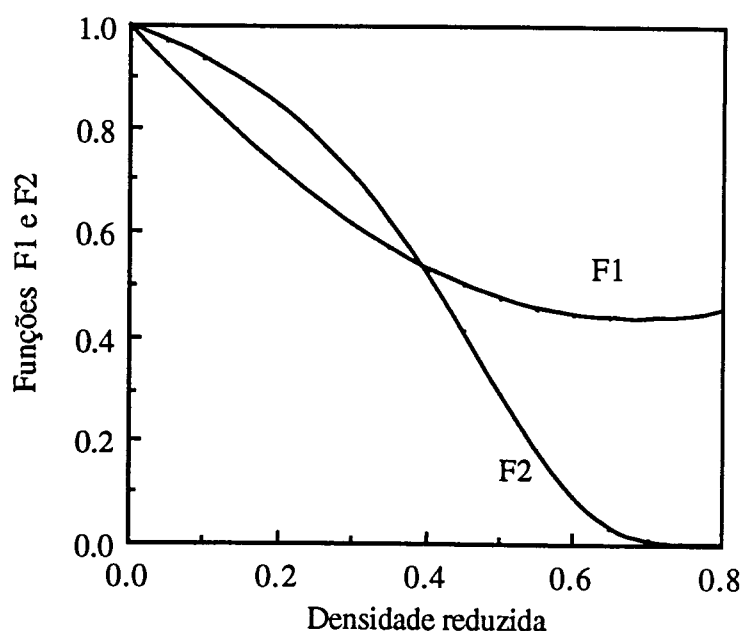


Figura II.3 - Comportamento das funções F_1 e F_2 em função da densidade reduzida.
(A fracção de volume livre foi calculada pela equação de Carnahan-Starling (1969), equação II.62).

ou seja, a famosa equação de Doolittle-Cohen-Turnbull (Cohen e Turnbull, 1959) (equação II.10). Importa relembrar que esta equação foi especialmente proposta para representar o comportamento de líquidos apolares a densidades elevadas (na zona de transição vítrea - ver secção II.2).

Caso 3: Equação de Dymond-Hildbrand-Batschinski (Dymond, 1974)

Desprezando o termo energético nas equações II.45 ou II.46, a expressão resultante é:

$$D = D^* \left(\frac{\pi k T}{m} \right)^{\frac{1}{2}} \frac{V_f}{\gamma} F \quad (\text{II.72})$$

com a função F definida pela equação II.47. Estando-se na gama de densidades médias-baixas, onde o volume livre é significativo, deve observar-se que $\gamma V^*/V_f \ll 1.0$. Assim, desenvolvendo a exponencial contida em F em série de Maclaurin e retendo apenas os dois primeiros termos, vem:

$$F \cong \left(1 + \frac{\gamma V^*}{V_f} \right) \left(1 - \frac{\gamma V^*}{V_f} \right) = 1 - \left(\frac{\gamma V^*}{V_f} \right)^2 \cong 1 \quad (\text{II.73})$$

e a equação fundamental reduz-se ao popular modelo de Dymond-Hildbrand-Batschinski (equação II.8):

$$D = \frac{D^*}{\gamma} \left(\frac{\pi k T}{m} \right)^{\frac{1}{2}} V_f \quad (\text{II.74})$$

Mais uma vez se confirma que esta não é uma expressão meramente empírica, como desde sempre tem sido considerada.

Pode-se dissecar um pouco mais a análise deste modelo, fazendo um estudo em tudo semelhante ao dos casos anteriores. Para isso, aproxima-se F por:

$$F \cong \left(1 + \xi \frac{V}{V_f} \right) \exp \left(-\xi \frac{V}{V_f} \right) \quad (\text{II.75})$$

e representa-se em função da densidade reduzida. A Figura II.4 explicita o comportamento de F , quando o volume livre se calcula com as equações II.62 (CS) e II.59 (vdW). Inspeccionando ligeiramente esta figura, são axiomáticas duas conclusões: (1) na gama de densidades até cerca de 0.4, a função F pode ser considerada constante e igual a 1.0, resultado que convalida a equação II.73; (2) o domínio de fraca dependência da densidade é prolongado se usarmos a expressão de volume livre de CS, em vez do modelo de vdW. Isto significa que a equação da autodifusividade de Dymond-Hildbrand-Batschinski projecta os seus horizontes de aplicação, quando combinada com uma expressão mais razoável para o cálculo de V_f .

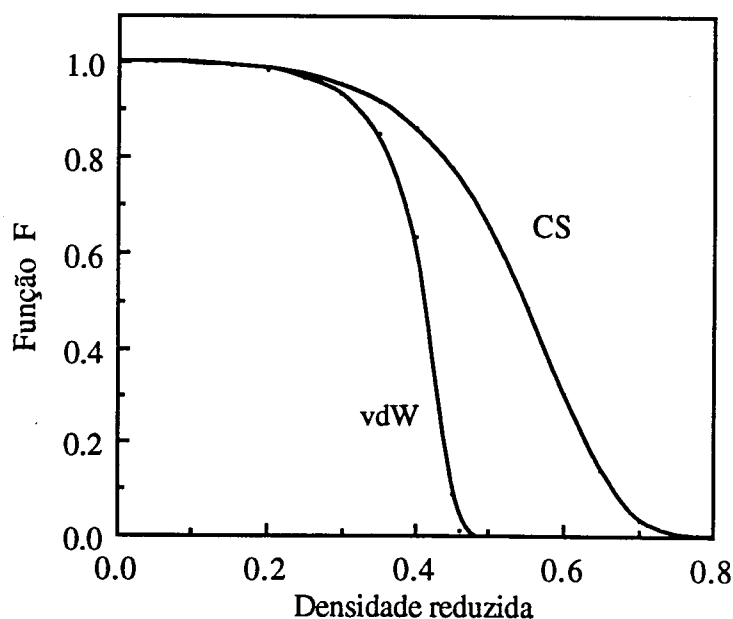


Figura II.4 - Comportamento de F (equação II.75) em função da densidade reduzida. (Fracção de volume livre calculada pelas equações II.59 (vdW) e II.62 (CS)).

Sumariando: a equação de Dymond-Hildbrand-Batschinski (II.6 ou II.8) deve ser usada para substâncias apolares cujas forças atractivas sejam desprezáveis e a densidades moderadas (cerca de $\rho^* < 0.4$).

Caso 4: Equação de Macedo-Litovitz (1965)

Quando as forças atractivas estão presentes no processo difusivo, já não é possível eliminar o termo energético das equações II.45 ou II.46. Assim, apenas se reescreve a nossa equação fundamental, como:

$$D = D^* \left(\frac{\pi kT}{m} \right)^{\frac{1}{2}} V^* \left(1 + \frac{V_f}{\gamma V^*} \right) \exp \left(-\frac{\gamma V^*}{V_f} - \frac{\alpha_d \epsilon^*}{kT} \right) \quad (\text{II.76})$$

ou, atendendo à definição de F_1 (equação II.67),

$$D = D^* \left(\frac{\pi kT}{m} \right)^{\frac{1}{2}} V^* F_1 \exp \left(-\frac{\gamma V^*}{V_f} - \frac{\alpha_d \epsilon^*}{kT} \right) \quad (\text{II.77})$$

Sabe-se, da Figura II.3, que F_1 é aproximadamente invariante para densidades reduzidas tendencialmente elevadas ($\rho^* > 0.4$). Neste caso, D^* , V^* e F_1 podem ser absorvidos numa só constante, obtendo-se o modelo de Macedo-Litovitz (1965), estatisticamente derivado por Chung (1966):

$$D = D^* \left(\frac{\pi kT}{m} \right)^{\frac{1}{2}} \exp \left(-\frac{\gamma V^*}{V_f} - \frac{\alpha_d \epsilon^*}{kT} \right) \quad (\text{II.78})$$

Consequentemente, a equação II.78 pode ser usada para sistemas polares e apolares a densidades elevadas.

II.9. Simbologia e Notações

A_d	factor de proporcionalidade nas equações de autodifusão II.8, II.10, II.15 e II.48
A_ϕ	factor de proporcionalidade nas equações de viscosidade II.9, II.14 e II.51;
	parâmetro na equação de Dymond e Brawn (1977) (equação II.11)
A_λ	parâmetro na equação II.53
b	parâmetro de volume de van der Waals (ver equação II.3)

B	parâmetro dos modelos de Hildbrand (1974) e Ertl e Dullien (1973) para a autodifusão (equações II.6 e II.7, respectivamente)
B_d	factor de proporcionalidade dos modelos de Hildbrand (1971) e Ertl e Dullien (1973) para a autodifusão (equações II.6 e II.7, respectivamente)
B'	parâmetro na equação II.5
B_ϕ	parâmetro na equação II.9
B'_ϕ	factor de proporcionalidade do modelo de Hildbrand para a viscosidade (equação II.5)
c_ϕ	parâmetro na equação II.4
CS	modelo de Carnahan e Starling (1969) (equação II.62)
D	coeficiente de autodifusão
D_{loc}	difusividade local (equações II.38 e II.44)
D_o	autodifusividade de gás diluído (equação II.48)
D_ϕ	parâmetro na equação de Dymond e Brawn (1977) (equação II.11)
D^*	factor de proporcionalidade nas equações de autodifusão II.38, II.40, II.43, II.44, II.45, II.65, II.66, II.71, II.72, II.74, II.76-II.78
DHB	modelo de autodifusão de Dymond-Hildbrand-Batschinski (equação II.8)
E	energia interna total do sistema
E_a	energia de activação
Eyr – Hfd	modelo de Eyring-Hirschfelder (1954) (equação II.60)
F	função definida pela equação II.47 e aproximada pelas equações II.73 e II.75
F_1	função definida pela equação II.67 e aproximada pela equação II.69
F_2	função definida pela equação II.68 e aproximada pela equação II.70
Gugg	modelo de Guggenheim (1965) (equação II.61)
h	constante de Planck
H – Wood	modelo de Heyes e Woodcock (1986) (equação II.63)
k	constante de Boltzmann
$\vec{k}$	vector unitário dirigido segundo a linha que une os centros de duas moléculas em colisão (ver equação II.16)
$\vec{k}_o$	vector unitário com a direcção da linha que passa pelo centro da molécula em estudo e o centro de uma cavidade vazia adjacente (ver equação II.16)
m	massa de uma molécula
M	massa molar
M – Nia	modelo de Moshen-Nia et al. (1993) (equação II.64)
n	expoente do volume livre no modelo de Ertl e Dullien (1973) - parâmetro superior à unidade (equação II.7)
N	número de moléculas do sistema
N_i	número de moléculas existentes no nível energético ϵ_i

N_i^i	número de moléculas com energia ε_i , que possuem volume livre v_{li}
$\{N_t^i\}$	números de ocupação mais prováveis (distribuição de equilíbrio) calculados pelo método dos multiplicadores de Lagrange (equações II.33-II.34)
p_j	probabilidade de uma molécula transitar ou saltar entre duas cavidades
p_v	probabilidade de existir volume livre suficiente para assegurar a transição de uma molécula entre cavidades
p_E	probabilidade de uma molécula possuir energia suficiente para vencer a barreira de potencial que a confina à sua cavidade
$p(v_l)$	função distribuição de volume livre
$p(\varepsilon)$	função distribuição de energias moleculares
P	pressão total interna de um fluido
P_o	pressão hidrostática colisional de um fluido de esferas rígidas (equação II.17)
PVT	refere-se a propriedades de equilíbrio (pressão-volume-temperatura)
Q	$= Q(N, V, T)$, parte translacional da função partição de uma assembleia de N partículas indistinguíveis
Q_c	integral configuracional do sistema
q^r	função partição molecular repulsiva
R	constante dos gases ideais
T	temperatura absoluta
T_c	temperatura crítica
u	velocidade cinética dos gases
v	$= V/N$, volume por molécula
v_f	$= V_f/N$, volume livre por molécula
v_l	volume livre por molécula num tratamento estatístico clássico (limite de continuidade)
$\{v_{lk}\}$	$= \{v_{l1}, v_{l2}, \dots, v_{lk}\}$, valores de volume livre acessíveis a qualquer molécula, independentemente do seu nível energético ε_i
v^*	volume livre crítico por molécula, abaixo do qual não ocorre qualquer autodifusão molecular
vdW	modelo de van der Waals (equações II.3 e II.59)
V	volume do sistema de N moléculas
V_o	$= N\sigma^3/\sqrt{2}$, volume incompressível (correspondente a um empacotamento molecular máximo de esferas rígidas)
V_c	volume crítico
V_d	volume molar a que a autodifusão se anula; parâmetro nas equações II.6-II.8
V_f	volume livre do sistema de N moléculas
V_ϕ	volume molar a que o fluxo viscoso se anula; parâmetro nas equações II.5, II.9 e II.11

V^*	volume livre crítico molar, abaixo da qual não ocorre a autodifusão
W	número de estados do sistema total consistentes com a distribuição hipotética conjunta de energias $\{\epsilon_j\}$ e volumes livres $\{v_{lk}\}$ (equação II.29)
W_1	número de estados do sistema consistentes com uma distribuição hipotética de N_1 moléculas no estado ϵ_1 , N_2 moléculas no estado ϵ_2 , ... N_j moléculas no estado ϵ_j - equação II.26
W_2	número de estados do sistema total consistentes com a distribuição de volumes livres dentro de cada subsistema energético (equação II.28)
W_2^i	número de estados possíveis do subsistema de partículas com energia ϵ_i que são consistentes com uma distribuição fictícia de N_1^i moléculas com volume livre v_{11} , N_2^i moléculas com volume livre v_{12} , ... N_k^i moléculas com volume livre v_{1k} (equação II.27)
Y	propriedade de transporte: autodifusividade D , inverso da viscosidade $1/\eta$, ou inverso da condutividade térmica
z_m	número de coordenação (nas equações II.16, II.17 e II.22)
Z	$= PV/NkT$, factor de compressibilidade (equação II.56)
Z^a	componente atractiva do factor de compressibilidade (equação II.56)
Z^r	componente repulsiva do factor de compressibilidade (equação II.56)

Letras Gregas

α	multiplicador de Lagrange na equação II.33
α_d	factor no termo exponencial das equações de autodifusão II.45 e II.46
α_ϕ	constante numérica na equação II.50
α_λ	constante numérica na equação II.52
β	multiplicador de Lagrange na equação II.33
ϵ	energia interna por molécula num tratamento estatístico clássico (limite de continuidade)
$\{\epsilon_j\}$	$= \{\epsilon_1, \epsilon_2, \dots, \epsilon_j\}$, níveis energéticos acessíveis a cada uma das N moléculas do sistema
ϵ^*	energia crítica por molécula, abaixo da qual não se dá a autodifusão molecular
ϕ	$= 1/\eta$, fluidez
ϕ_o	$= 1/\eta_o$, fluidez de gases diluídos (equação II.51)
ϕ	$= \phi(N/V)$, energia potencial de interacção média no volume livre
γ	factor de sobreposição do volume livre (valor entre 0.5 e 1.0)
η	viscosidade
η^*	$= \eta V_c^{\frac{2}{3}} / (MT_c)^{\frac{1}{2}}$, variável dependente da equação II.11
λ	condutividade térmica
λ_o	condutividade térmica de gases diluídos (equação II.53)

ρ	densidade em número; na equação II.4 é densidade mássica ou molar
ρ^*	$= \rho \sigma^3$, densidade em número reduzida
σ	diâmetro molecular
ξ	$= \frac{\pi\sqrt{2}}{6} \left(\frac{V_o}{V} \right) = \frac{\pi}{6} \rho^* \cong 0.74 \left(\frac{V_o}{V} \right) \cong 0.37\sqrt{2} \rho^*$, parâmetro definido para as equações II.59-II.64
ζ	multiplicador de Lagrange na equação II.33
Λ	$= h(2\pi mkT)^{-\frac{1}{2}}$, comprimento de onda térmico de de Broglie
Ω^*	ângulo médio máximo entre os vectores $\vec{k}$ e $\vec{k}_o$ (ver equação II.16)

Índices

d	identifica quantidades relativas a autodifusão
ϕ	identifica quantidades relativas a fluxo viscoso

Referências Bibliográficas

Adam, G.; Gibbs, J. H. On the Temperature Dependence of Cooperative Relaxation Properties in Glass-Forming Liquids. *J. Chem. Phys.* **1965**, *43*, 139.

Alder, B. J.; Wainwright, T. E. Studies in Molecular Dynamics. II. Behavior of a Small Number of Elastic Spheres. *J. Chem. Phys.* **1960**, *33*, 1439.

Alder, B. J.; Gass, D. M.; Wainwright, T. E. Studies in Molecular Dynamics. VIII. The Transport Coefficients for a Hard-Sphere Fluid. *J. Chem. Phys.* **1970**, *53*, 3813.

Batschinski, A. J. Investigations of the Internal Friction of Fluids. *Z. Phys. Chem.* **1913**, *84*, 643.

Ben-Amotz, D.; Herschbach, D. R. Estimation of Effective Diameters for Molecular Fluids. *J. Phys. Chem.* **1990**, *94*, 1038.

Bryan, P. F.; Prausnitz, J. M. Thermodynamic Properties of Polar Fluids from a Perturbed-Dipolar-Hard-Sphere Equation of State. *Fluid Phase Equilibria* **1987**, *38*, 201.

Carnahan, N. F.; Starling, K. E. Equation of State for Nonattracting Rigid Spheres. *J. Chem. Phys.* **1969**, *51*, 635.

Chapman, S.; Cowling, T. C. *The Mathematical Theory of Non-Uniform Gases*; Cambridge University Press: Cambridge, 1939.

Chen, S. H.; Davis, H. T.; Evans, D. F. Tracer Diffusion in Polyatomic Liquids. III. *J. Chem. Phys.* **1982**, *77* (5), 2540.

Chhabra, R. P.; Sridhar, T.; Uhlherr, P. H. T.; Potter, O. E. Prediction of Transport Coefficients of Liquids - A Unified Approach. *AIChE J.* **1980**, *26*, 522.

Chung, H. S. On the Macedo-Litovitz Hybrid Equation for Liquid Viscosity. *J. Chem. Phys.* **1966**, *44*, 1362.

Cohen, M. H.; Turnbull, D. Molecular Transport in Liquids and Glasses. *J. Chem. Phys.* **1959**, *31*, 1164.

- Collins, F. C.; Raffel, H. Approximate Treatment of the Viscosity of Idealized Liquids. I. The Collisional Contribution. *J. Chem. Phys.* **1954**, *22*, 1728.
- Collins, F. C.; Raffel, H. Hydrodynamic Frictional and Diffusion Coefficients in Idealized Liquids. I. The Collisional Contribution. *J. Chem. Phys.* **1955**, *23*, 1454.
- Cotterman, R. L.; Schwarz, B. J.; Prausnitz, J. M. Molecular Thermodynamics for Fluids at Low and High Densities. Part I: Pure Fluids Containing Small or Large Molecules. *AIChE J.* **1986**, *32*, 1787.
- Donohue, M. D.; Prausnitz, J. M. Perturbed Hard-Chain Theory for Fluid Mixtures: Thermodynamic Properties for Mixtures in Natural Gas and Petroleum Technology. *AIChE J.* **1987**, *24*, 849.
- Doolittle, A. K. Studies in Newtonian Flow. II. The Dependence of the Viscosity of Liquids on Free Space. *J. Appl. Phys.* **1951**, *22*, 1471.
- Duda, J. L.; Ventras, J. S.; Ju, S. T.; Liu, H. T. Prediction of Diffusion Coefficients for Polymer-Solvent Systems. *AIChE J.* **1982**, *28*, 279.
- Dullien, F. A. L. New Relationship Between Viscosity and the Diffusion Coefficients Based on Lamm's Theory of Diffusion. *Trans. Faraday Soc.* **1963**, *59*, 856.
- Dymond, J. H. Corrected Enskog Theory and the Transport Coefficients of Liquids. *J. Chem. Phys.* **1974**, *60*, 969.
- Dymond, J. H. Hard-Sphere Theories of Transport Properties. *Chem. Soc. Rev.* **1985**, *14*, 317.
- Dymond, J. H.; Brawn, T. A. Proc. 7th Symposium on Thermophysical Properties, ASME, New York, 1977.
- Erkey, C.; Rodden, J. B.; Akgerman, A. A Correlation for Predicting Diffusion Coefficients in Alkanes. *Can. J. Chem. Eng.* **1990**, *68*, 661.
- Ertl, H.; Dullien, F. A. L. Hildbrand's Equations for Viscosity and Diffusivity. *J. Chem. Phys.* **1973**, *77*, 3007.
- Fan, Y.; Qian, R.; Shi, M.; Shi, J. Infinite Dilution Diffusion Coefficients of Several Aromatic Hydrocarbons in Octane and 2,2,4-Trimethylpentane. *J. Chem. Eng. Data* **1995**, *40*, 1053.

- Glasstone, S. N.; Laidler, K.; Eyring, H. *The Theory of Rate Processes*; McGraw-Hill: New York, 1941.
- Guggenheim, E. A. Variations on van der Waals' Equation of State for High Densities. *Mol. Phys.* **1965**, *9*, 199.
- Heyes, D. M.; Woodcock, L. V. Clustering and some other Physical Effects of van der Waals Potentials. *Mol. Phys.* **1986**, *59*, 1369.
- Hildbrand, J. H. Motions of Molecules in Liquids: Viscosity and Diffusivity. *Science*. **1971**, *174*, 490.
- Hildbrand, J. H. *Viscosity and Diffusivity*; John Wiley & Sons: New York, 1977.
- Hill, T. L. *An Introduction to Statistical Thermodynamics*; Dover: New York, 1960.
- Hirschfelder, J. O.; Curtiss, C. F.; Bird, R. B. *Molecular Theory of Gases and Liquids*; John Wiley: New York, 1954.
- Ishikawa, T.; Chung, W. K.; Lu, B. C.-Y. A Cubic Perturbed, Hard Sphere Equation of State for Thermodynamic Properties and Vapor-Liquid Equilibrium Calculations. *AIChE J.* **1980**, *26*, 372.
- Macedo, P. B.; Litovitz, T. A. On the Relative Roles of Free Volume and Activation Energy in the Viscosity of Liquids. *J. Chem. Phys.* **1965**, *42*, 245.
- Matthews, M. A.; Akgerman, A. Diffusion Coefficients for Binary Alkane Mixtures to 573 K and 3.5 MPa. *AIChE J.* **1987**, *33*, 881.
- Miller, A. A. Free Volumes and Viscosities of Benzene and Carbon Tetrachloride. *J. Phys. Chem.* **1963**, *67*, 2809.
- Moshen-Nia, M.; Modaress, H.; Mansoori, G. A. Proc. 1993 Annual Meeting Soc. Petroleum Engineers, SPE, Richardson, TX, 1993; SPE Paper No 26667.
- Przedziecki, J. W.; Sridhar, T. Prediction of Liquid Viscosities. *AIChE J.* **1985**, *31*, 333.
- Sandler, S. I. The Generalized van der Waals Partition Function. I. Basic Theory. *Fluid Phase Equilibria* **1985**, *19*, 233.
- Turnbull, D.; Cohen, M. H. Concerning Reconstructive Transformation and Formation of Glass. *J. Chem. Phys.* **1958**, *29*, 1049.

Turnbull, D.; Cohen, M. H. On the Free Volume Model of the Liquid Glass Transition. *J. Chem. Phys.* **1970**, *52*, 3038.

van Loef, J. J. Transport Properties of Compressed Atomic and Molecular Liquids, and Solids and The Molar Volume. *Physica* **1981**, *103B*, 133.

Ventras, J. S.; Duda, J. L. Molecular Diffusion in Polymer Solutions. *AIChE J.* **1979**, *25*, 1.

Vineyard, G. H. *Liquid Metals and Solidification*; American Society of Metals: Cleveland, Ohio, 1958, pp 1-48.

Wells, T.; Foster, N.R.; Chaplin, R.P. Diffusion of Phenylacetic Acid and Vanillin in Supercritical Carbon Dioxide. *Ind. Eng. Chem. Res.* **1992**, *31*, 927.

Williams, M. L.; Landel, R. F.; Ferry, J. D. The Temperature Dependence of Relaxation Mechanisms in Amorphous Polymers and Other Glass-Forming Liquids. *J. Am. Chem. Soc.* **1955**, *77*, 3701.

Zielinski, J. M.; Duda, J. L. Predicting Polymer/Solvent Diffusion Coefficients Using Free-Volume Theory. *AIChE J.* **1992**, *38*, 405.

CAPÍTULO III

Método dos Diâmetros Efectivos de Esferas Rígidas

III. Método dos Diâmetros Efectivos de Esferas Rígidas

O método dos diâmetros efectivos de esferas rígidas (DEERs) tem sido amplamente usado para calcular propriedades de equilíbrio e de transporte. São já numerosas as equações explícitas de diâmetros efectivos fundamentadas em critérios diversos que têm vindo a ser publicadas na literatura. Este facto torna a sua selecção hesitante e simultaneamente confrangedora, uma vez que, à priori, não é dogmática a relação entre a melhor equação e o caso particular em estudo.

Neste capítulo efectua-se uma comparação sistemática entre as várias expressões de DEERs existentes, cujo objectivo é facilitar e legitimar a eleição de equações adequadas aos fenómenos difusivos. Este é um estudo capital para o desenvolvimento sólido e sustentado de modelos de autodifusividade de fluidos modelo que ensejamos empreender no próximo capítulo.

III.1. Teorias da Perturbação e Diâmetros Efectivos de Esferas Rígidas

O fluido Lennard-Jones (6-12) (LJ) tem sido largamente investigado, em virtude de conciliar simplicidade com realismo. O seu potencial intermolecular, $u_{LJ}(r)$, integra, simultaneamente, as interacções repulsiva e atractiva existentes nos fluidos reais. Combina a forma mais utilizada para a repulsão, $u_{rep}(r) \propto r^{-m}$ (m é uma constante positiva), com as forças atractivas de London:

$$u_{LJ}(r) = 4\epsilon_{LJ} \left[\left(\frac{\sigma_{LJ}}{r} \right)^{12} - \left(\frac{\sigma_{LJ}}{r} \right)^6 \right] \quad (III.1)$$

É uma função biparamétrica, onde $-\varepsilon_{\text{LJ}}$ é a profundidade do fosso do potencial, que ocorre para $r = 2^{\frac{1}{6}}\sigma_{\text{LJ}}$, e σ_{LJ} é o diâmetro de colisão para colisões de baixa energia; r é a separação intermolecular. Este fluido exhibe duas transições de fase de primeira ordem (líquido-vapor e fluido-sólido) e uma transição de segunda ordem (um ponto crítico). Smit (1992) reporta para o ponto crítico: $T_{\text{C}}^* = 1.316$ e $\rho_{\text{C}}^* = 0.304$; o ponto triplo determinado por Erpenbeck (1988) é: $T_{\text{t}}^* = 0.722$ e $\rho_{\text{t}}^* = 0.8442$. A temperatura e a densidade reduzidas estão definidas por: $T^* = T/(\varepsilon_{\text{LJ}}/k)$ e $\rho^* = \rho\sigma_{\text{LJ}}^3$. O modelo de LJ prevê surpreendentemente bem as propriedades termodinâmicas de algumas substâncias simples (v.g., gases nobres), especialmente grandezas derivadas da energia interna: é excelente a concordância observada no caso do árgon, atendendo a que as suas propriedades podem ser geradas computacionalmente (Lee, 1988).

Kirkwood e Monroe-Boggs (1942) verificaram que a forma da função distribuição radial de um fluido é mormente determinada pelas forças repulsivas, desempenhando as forças atractivas um papel secundário. Esta conclusão catalizou o desenvolvimento das teorias da perturbação, cuja essência é aproximar o fluido denso por um sistema repulsivo de referência, usualmente esferas rígidas (ERs), e introduzir as forças atractivas e a macieza das repulsões como uma perturbação. Na prática, a referência contabiliza a maioria dos efeitos de volume excluído e empacotamento molecular, refinando-se o primitivismo da aproximação com um diâmetro efectivo dependente da temperatura e possivelmente da densidade (v.g., Lado, 1984; Sun et al., 1994).

Barker e Henderson (1967) (BH) apresentaram a primeira abordagem célebre do fluido LJ, adoptando o modelo de ER como referência. O procedimento matemático consistiu em expandir o integral configuracional numa série de Taylor centrada no ponto $\alpha = \delta = 0$, correspondente ao potencial ER. A função do parâmetro α é suavizar a interacção repulsiva (do tipo bola de bilhar) das esferas rígidas, introduzindo o parâmetro δ a profundidade do fosso de potencial inexistente na referência; o modelo específico pretendido (LJ) atinge-se fazendo $\alpha = \delta = 1$. Barker e Henderson (1967) truncaram a expansão de perturbação nos termos lineares e definiram um diâmetro de esferas rígidas

que anula o termo em α , surgindo, assim, o conhecido critério de BH para o diâmetro efectivo de esferas rígidas (DEERs).

Uma implementação exímia das teorias da perturbação deve-se a Weeks, Chandler e Andersen (Andersen et al., 1971; Weeks et al., 1971), que separaram o potencial de LJ numa parte de referência contendo todas as forças repulsivas e noutra de perturbação que inclui todas as forças atractivas. Este tratamento representa um cisma nas formulações clássicas, que até aí dividiam o potencial $u(r)$ nas suas partes positiva e negativa. A abordagem de Weeks, Chandler e Andersen (Andersen et al., 1971; Weeks et al., 1971) está efectivamente animada do pulsar da realidade, porquanto as moléculas desconhecem o sinal da sua energia de interação mútua, mas sentem e vivem os efeitos da sua derivada (i.e., da força). Concordemente, a componente repulsiva do fluido LJ, doravante designada por WCA LJ, é:

$$u_{\text{WCA}}(r) = \begin{cases} u_{\text{LJ}}(r) + \epsilon_{\text{LJ}}, & r \leq 2^{\frac{1}{6}} \sigma_{\text{LJ}} \\ 0, & r > 2^{\frac{1}{6}} \sigma_{\text{LJ}} \end{cases} \quad (\text{III.2})$$

A teoria WCA introduz várias aproximações plausíveis que reduzem o cálculo das características termodinâmicas à determinação da função distribuição radial do sistema de referência (equação III.2). Simultaneamente, impõe que a resposta da transformada de Fourier da função correlação de referência pode ser aproximada pela resposta dada por um sistema de esferas rígidas cujo diâmetro resta definir. Igualando estas respostas para elevados comprimentos de onda, aparece um novo critério de diâmetro efectivo de esfera rígida, futuramente identificado por DEER WCA.

A teoria WCA converge mais rapidamente do que a teoria BH. Verlet e Weis (1972) verificaram que a razão entre os termos de ordem superior e o de primeira ordem não excede 1/200 em WCA, atingindo 1/17 no caso de BH.

Verlet e Weis (1972) propuseram correcções e expressões analíticas para as funções termodinâmicas, alcançando melhores resultados para densidades elevadas - a extensão a baixas densidades é possível com um artifício. Das investigações conduzidas

resultou um novo método para estimar o diâmetro efectivo WCA. Todavia, é um método iterativo, pois as suas equações são implícitas.

Lado (1984) propôs outra modificação à teoria de Weeks-Chandler-Andersen, visando melhorar a sua consistência termodinâmica. Daqui surgiu mais uma definição de DEER - representada por LWCA neste documento.

O método dos DEERs tem sido profusamente aplicado no cálculo de propriedades de equilíbrio, mas particularmente proveitosa e salutar tem sido a sua extensão aos fenómenos de transporte aventurada por alguns investigadores (v.g., Dymond, 1985; Erkey et al., 1990; Harris, 1992; Castillo e Orozco, 1993). Heyes (1987, 1988) calculou os coeficientes de autodifusão do fluido LJ, utilizando uma expressão empírica para o DEER e parâmetros obtidos de dados de dinâmica molecular (DM) existentes para este fluido. Speedy et al. (1989) apresentaram um modelo preditivo para as autodifusividades de LJ. Simultaneamente, foi constatado que os modelos LJ são aplicáveis a substâncias reais não-polares simples (Ben-Amotz e Herschbach, 1990; Sun et al., 1994). Dymond (1985), Erkey et al. (1990) e Harris (1992) estudaram fluidos reais, usando correlações empíricas para os DEERs. Teremos a oportunidade de demonstrar no Capítulo V que, com o auxílio do método dos DEERs, se conseguem bons resultados para as autodifusividades de substâncias reais (excepto moléculas que estabeleçam pontes de hidrogénio). Esta asserção compreende moléculas tão polares quanto o acetonitrilo (AAD=3.49%; 60 pontos experimentais) e não-esféricas quanto o n-hexadecano (AAD=5.36%; 25 pontos experimentais).

A partir dos anos 80, têm sido propostas muitas equações explícitas para DEERs de acordo com os critérios sumariamente descritos atrás: BH, WCA e LWCA, respectivamente. Bastante simples é um critério devido a Boltzmann (B) (Boltzmann, 1964; Speedy et al., 1989), que tem sido adoptado por bastantes investigadores, principalmente na área das propriedades de transporte (v.g., Andrews, 1976; Speedy et al., 1989; Ben-Amotz e Herschbach, 1990). Todos os critérios prevêm uma dependência

significativa dos diâmetros efectivos na temperatura; as teorias WCA e LWCA associam-lhes uma dependência (mais fraca) na densidade.

III.2. Comparação de Expressões de Diâmetros Efectivos de Esferas Rígidas

Nesta secção efectua-se uma comparação sistemática entre equações explícitas de DEERs existentes na literatura, que, por motivos de organização e facilidade de exposição, foram compiladas no Apêndice III.A. Estão classificadas em dois grandes grupos: diâmetros dependentes da temperatura e diâmetros simultaneamente dependentes da temperatura e da densidade. Os vários DEERs serão chamados por subgrupos, de harmonia com as teorias que os originaram (correlações empíricas, B, BH, WCA e LWCA, respectivamente).

III.2.1 DEER Dependente da Temperatura

Correlações Empíricas

Heyes (1987, 1988) usou um polinómio do quarto grau na temperatura para representar o DEER (equação III.A.1; σ_H^*). Os parâmetros foram correlacionados usando autodifusividades de LJ obtidas por simulação de dinâmica molecular (DM). Hammond e Heyes (1988) seguiram o mesmo procedimento e sugeriram uma equação com três parâmetros apenas (equação III.A.2; σ_{HH}^*). Sun et al. (1994) utilizaram a mesma expressão de Hammond e Heyes (1988), mas calcularam as três constantes a partir de dados PVT de algumas substâncias reais simples, utilizando a abordagem variacional de Ross (equação III.A.3; σ_{Sun}^*)

DEER baseado na Teoria de Boltzmann

O critério de Boltzmann tem sido aplicado fundamentalmente nas propriedades de transporte (v.g., Andrews, 1976; Speedy et al., 1989; Ben-Amotz e Herschbach, 1990). O diâmetro efectivo define-se como a distância de máxima aproximação de um par de moléculas que colidem com uma energia cinética relativa média, quando sujeitas a repulsões suaves, isto é, não infinitas. A sua avaliação faz-se sobre as colisões que atingem a parede repulsiva do potencial de interacção. Para um potencial de força central $u(\sigma_B)$, esta formulação corresponde ao critério:

$$u(\sigma_B) = f k T \quad (\text{III.3})$$

onde f é uma constante determinada fazendo uma média adequada da energia cinética e k é a constante de Boltzmann. Embora não rigoroso, tem produzido bons resultados no caso de coeficientes de difusão em largas gamas de temperatura e densidade (Speedy et al., 1989). Teremos a oportunidade de confirmar este facto no Capítulo V.

Podem extrair-se expressões para σ_B por combinação da equação III.3 com as equações III.1 ou III.2. Para o fluido WCA LJ, a forma geral do diâmetro de Boltzmann é (Ben-Amotz e Herschbach, 1990):

$$\sigma_B^*(T^*) = \alpha_o^* \left[1 + \left(\frac{T^*}{T_o^*} \right)^{\frac{1}{2}} \right]^{-\frac{1}{2}} \quad (\text{III.4})$$

onde $\sigma_B^*(T^*) = \sigma_B(T^*)/\sigma_{LJ}$ é o DEER reduzido, $\alpha_o^* = 2^{\frac{1}{2}}$, e $T_o^* = 1/f$ é uma constante. Para um fluido denso, o valor de f não é aparente. Andrews (1976) usou $f=1.5$, enquanto Speedy et al. (1989) fixaram $f=2$ (equação III.A.4; σ_{BS}^*). Ben-Amotz e Herschbach (1990) tomaram α_o^* e T_o^* como parâmetros e correlacionaram-nos ajustando a fórmula de Carnahan-Starling-van-der-Waals (CS-vdW) a dados PVT do fluido LJ, obtidos a partir de simulações de Monte Carlo (MC). Os resultados da optimização são: $\alpha_o^* = 1.1532$ e $T_o^* = 0.527$ (equação III.A.5; σ_{BAH}^*).

No capítulo IV combinamos o nosso modelo de autodifusividades de ERs com a equação III.4, para reproduzir dados computacionais de DM do fluido WCA LJ. O valor encontrado para T_o^* é 0.7559 ($f=1.3229$), mantendo-se $\alpha_o^* = 2^{\frac{1}{2}}$ (equação III.A.6; σ_{BDM}^*).

DEER baseado na Teoria de Barker-Henderson

Este critério para DEER foi introduzido por Barker e Henderson (1967) na sua teoria da perturbação e envolve integrar na porção repulsiva do potencial de interação:

$$\sigma_{BH} = \int_0^{r_o} \left\{ 1 - \exp \left[-\frac{u_{LJ}(r)}{kT} \right] \right\} dr \quad (III.5)$$

r_o é o valor de r para o qual $u_{LJ}=0$. Torna-se evidente que σ_{BH} é apenas função da temperatura. Várias expressões analíticas surgiram a partir da integração numérica da equação III.5 - equações III.A.7-III.A.11, correspondentes, respectivamente, a Verlet e Weis (1972), Miyano e Masuoka (1984), Ben-Amotz e Herschbach (1990), de Souza e Ben-Amotz (1993) e Nezbeda (1993).

A Figura III.1 ilustra a dependência na temperatura de dez expressões de DEERs.

Para os DEERs BH, as equações sugeridas por Miyano e Masuoka (1984), Ben-Amotz e Herschbach (1990) e Nezbeda (1993) exibem resultados muito semelhantes, enquanto Verlet e Weis (1972) e de Souza e Ben-Amotz (1993) os sobrestimam e subestimam, respectivamente.

Comparadas com o nosso ajuste (σ_{BDM}^* ; equação III.A.6) e com o de Ben-Amotz e Herschbach (1990) para a regra de Boltzmann (σ_{BAH}^* ; equação III.A.5), concluímos que a teoria de BH sobrestima os DEERs, enquanto as expressões devidas a Hammonds e Heyes (1988) e Speedy et al. (1989) os subestimam.

É particularmente interessante observar a inesperada aproximação entre σ_{BDM}^* (calculada no Capítulo IV deste trabalho) e σ_{BAH}^* (Ben-Amotz e Herschbach, 1990), se atendermos a que os seus parâmetros foram otimizados a partir de dados completamente

distintos (autodifusividades-DM e PVT-MC, respectivamente). Este facto prefigura uma consistência termodinâmica impolida, uma vez que diâmetros otimizados a partir de propriedades de equilíbrio e de não-equilíbrio se dispõem binos e contigualmente ao longo da temperatura.

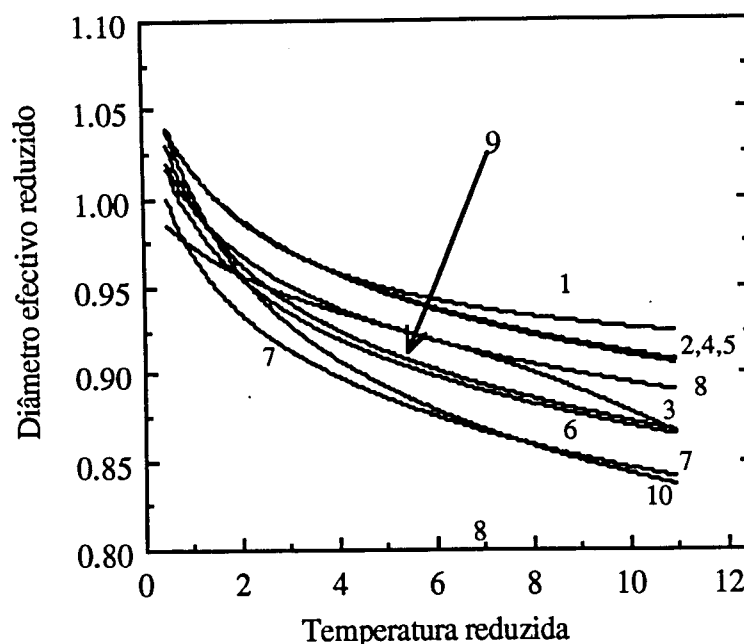


Figura III.1 - Comparação entre DEERs dependentes da temperatura.

(1) σ_{BHVW}^* (equação III.A.7); (2) σ_{BHMM}^* (equação III.A.8); (3) σ_{BHSA}^* (equação III.A.10); (4) σ_{BHN}^* (equação III.A.11); (5) σ_{BHAH}^* (equação III.A.9); (6) σ_{BDM}^* (equação III.A.6); (7) σ_{BS}^* (equação III.A.4); (8) σ_{Sun}^* (equação III.A.3); (9) σ_{BAH}^* (equação III.A.5); (10) σ_{HH}^* (equação III.A.2).

Os DEERs calculados pelas equações de Speedy et al. (1989) e de Hammond e Heyes (1988) são bastante inferiores relativamente aos outros. A explicação poderá estar na base de dados de onde extraíram os parâmetros das suas equações (ver Capítulo IV).

É curioso verificar que o DEER de Sun et al. (1994) para fluidos reais simples se situa entre os valores de DEER B e DEER BH. Este facto sublima, uma vez mais, a

proficuidade do método dos DEERs como instrumento promissor para interpretar sistemas reais.

III.2.2 DEER Dependente da Temperatura e da Densidade

DEER baseado na Teoria de Weeks-Chandler-Andersen

A bem conhecida teoria da perturbação de WCA (Andersen et al., 1971; Weeks et al., 1971) facultou mais um critério para diâmetros efectivos, particularizando-o a dependência mista na temperatura e densidade. A condição de definição é:

$$\int_0^{\infty} y_{ER}(r; \sigma_{WCA}) \left[\exp\left(-\frac{u_{WCA}(r)}{kT}\right) - \exp\left(-\frac{u_{ER}(r)}{kT}\right) \right] r^2 dr = 0 \quad (III.6)$$

onde y_{ER} é a função correlação auxiliar do fluido ER com diâmetro $\sigma_{WCA}(T^*, \rho^*)$. O interesse desta função correlação está na ausência de descontinuidades, qualquer que seja o potencial do sistema em estudo.

Várias expressões analíticas surgiram a partir da teoria WCA: equações III.A.12-III.A.15 (ver Apêndice III.A), devidas, respectivamente, a Miyano e Masuoka (1984), Ben-Amotz e Herschbach (1990), de Souza e Ben-Amotz (1993) e Nezbeda (1993).

Ben-Amotz e Herschbach (1990) reincidiram na equação III.4, mas trataram T_0^* como uma função da densidade (ver equação III.A.13.b). A abordagem de Verlet e Weis (1972) foi rejeitada neste trabalho, porquanto a solução se obtém por métodos iterativos: após começar-se com o diâmetro de BH, têm que repetir-se os cálculos ciclicamente até se convergir para o diâmetro efectivo WCA.

As Figuras III.2 e III.3 mostram uma comparação entre os diâmetros efectivos WCA e revelam os seguintes aspectos: (1) A dependência na temperatura é claramente mais pronunciada e significativa do que a observada na densidade. (2) Exclusivamente a densidades bastante elevadas, $\rho^* > 0.9$, é que esta dependência se torna indistinctível, tal

como Ben-Amotz e Herschbach (1990) haviam indicado. (3) Podem ser obtidos resultados muito semelhantes no intervalo de temperaturas $0.5 \leq T^* < 11.0$.

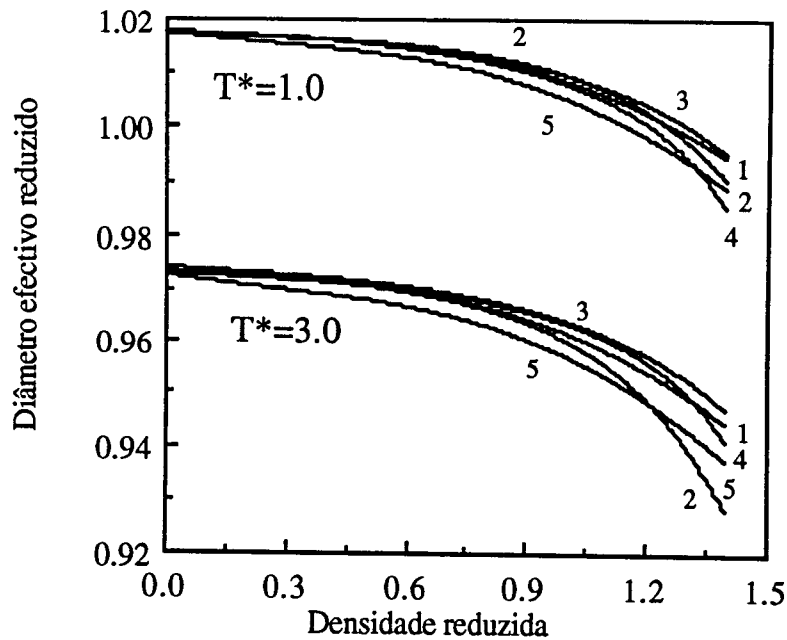


Figura III.2 - Comparação entre cinco DEERs dependentes da temperatura e densidade. Ilustração da dependência na densidade.

(1) σ_{WCAAH}^* (equação III.A.13); (2) σ_{WCAMM}^* (equação III.A.12); (3) σ_{WCASA}^* (equação III.A.14); (4) σ_{WCAN}^* (equação III.A.15); (5) σ_{LWCAAH}^* (equação III.A.16);

DEER baseado na Teoria de Lado

De acordo com Lado (1984), a teoria WCA consente uma inconsistência termodinâmica. A pressão calculada pela equação do virial não confirma o valor obtido da energia livre de WCA. Para ultrapassar este problema, Lado (1984) recomendou o seguinte critério alternativo para DEER, também ele híbrido na sua dependência (T e ρ):

$$\int_0^\infty \left[\exp\left(-\frac{u_{WCA}(r)}{kT}\right) - \exp\left(-\frac{u_{ER}(r)}{kT}\right) \right] \frac{\partial y_{ER}}{\partial \sigma} r^2 dr = 0 \quad (III.7)$$

Ben-Amotz e Herschbach (1990) derivaram uma expressão para $\sigma_{LWCA}(T^*, \rho^*)$ com base neste critério (equação III.A.16). O procedimento foi análogo ao da teoria WCA: o diâmetro efectivo é representado pela equação III.4 e T_o^* foi novamente considerado função da densidade (ver equação III.A.16.b).

A análise dos DEERs bivariáveis compreende cinco expressões derivadas das equações III.6 e III.7, cujo comportamento e andamento estão patentes nas Figuras III.2 e III.3. A Figura III.2 mostra que os resultados da teoria WCA são muito semelhantes, excepto a altas densidades. Os valores de LWCA são inferiores aos extraídos do modelo WCA.

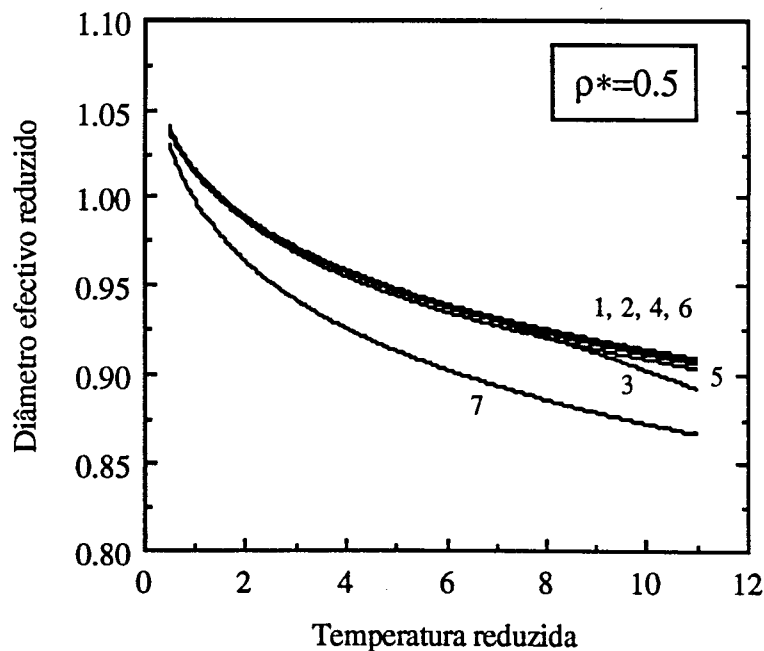


Figura III.3 - Comparação entre cinco DEERs dependentes da temperatura e densidade. Ilustração da dependência na temperatura. (Sobrepueram-se os diâmetros de Ben-Amotz e Herschbach (1990) para os critérios de B e BH - apenas dependentes de T).

(1) σ_{WCAAH}^* (equação III.A.13); (2) σ_{WCAMM}^* (equação III.A.12); (3) σ_{WCASA}^* (equação III.A.14); (4) σ_{WCAN}^* (equação III.A.15); (5) σ_{LWCAAH}^* (equação III.A.16); (6) σ_{BHAH}^* (equação III.A.9); (7) σ_{BAH}^* (equação III.A.5).

A Figura III.3 ilustra a variação destas expressões com a temperatura à densidade reduzida de 0.5. Sobrepueram-se os resultados de Ben-Amotz e Herschbach (1990) para as teorias de B e BH, isto é: $\sigma_{BAH}(T^*)$ e $\sigma_{BHAH}(T^*)$ (curvas 7 e 6, respectivamente). Todos os DEERs de WCA e LWCA, inclusivé os desta equação de BH, praticamente se fundem. A previsão de de Souza e Ben-Amotz (1993) baixa os seus valores a temperaturas elevadas, $T^* > 9$ (curva 3). O comportamento do DEER B de Ben-Amotz e Herschbach (1990) (curva 7) destaca-se completamente dos anteriores, uma vez que os seus valores são notoriamente mais baixos a todas as temperaturas.

III.3. Aplicação dos DEERs na Previsão de Autodifusividades do Fluido LJ

Em princípio, um bom modelo de DEER deveria adaptar-se proficientemente a propriedades termodinâmicas e de transporte. Esta afirmação preceitua que expressões de ambas as áreas se consintam mutuamente. Particularmente oportuna e feliz é a congruência patente na Figura III.1 entre $\sigma_{BAH}^*(T^*)$ (curva 9; dados PVT: simulações de MC - Ben-Amotz e Herschbach, 1990; equação III.A.5) e $\sigma_{BDM}^*(T^*)$ (curva 6; autodifusividades: simulações de DM - presente trabalho; equação III.A.6).

Vamos, nesta secção, aplicar o método dos DEERs na previsão de coeficientes de autodifusão do fluido LJ, o que requer uma equação para descrever o sistema de ER. O objectivo deste estudo é seleccionar as melhores expressões de diâmetros efectivos sob o ponto de vista dos fenómenos difusivos. A equação adoptada é a sugerida por Erpenbeck e Wood (1991), que publicou o mais recente trabalho em simulação e correlação de esferas rígidas. Fundamentar-se-á, no próximo capítulo, esta opção, ao apresentar-se uma comparação crítica exaustiva entre modelos e dados existentes.

A equação de Erpenbeck e Wood (1991) é uma função trinomial empírica em V/V_0 , adimensionalizada segundo:

$$\frac{D_{ER}}{D_E} = 1.0 + 0.054034 \frac{V_0}{V} + 6.3656 \left(\frac{V_0}{V} \right)^2 - 10.9425 \left(\frac{V_0}{V} \right)^3 \quad (\text{III.8})$$

onde os três coeficientes (0.054034, 6.3656, -10.9425) são parâmetros otimizados com dados de DM, V é o volume do sistema, V_0 é o seu volume incompressível (correspondente a empacotamento molecular máximo) e D_E representa a autodifusividade de Enskog:

$$D_E = \frac{D_0}{g(\sigma)} \quad (\text{III.9})$$

D_0 é o coeficiente de autodifusão de gases diluídos:

$$D_0 = \frac{3}{8} \frac{1}{\rho \sigma^2} \left(\frac{kT}{\pi m} \right)^{\frac{1}{2}} \quad (\text{III.10})$$

$g(\sigma)$ é a função distribuição radial no ponto de contacto, que, para esferas de diâmetro σ , se exprime em termos de $\xi = \pi \rho^* / 6$ pelo modelo de Carnahan-Starling (1969):

$$g(\sigma) = \frac{1 - 0.5\xi}{(1 - \xi)^3} \quad (\text{III.11})$$

Atendendo a que os cálculos serão efectuados de harmonia com o método dos DEERs, a expressão geral para as autodifusividades de LJ escreve-se:

$$D_L(T^*, \rho^*) = D_{ER}[\sigma_{ef}(T^*, \rho^*)] \quad (\text{III.12})$$

onde a densidade reduzida é presentemente $\rho^* = \rho(\sigma_{ef})^3$.

Manipulando as equações III.8-III.12, chega-se à seguinte expressão final para a autodifusividade reduzida de LJ:

$$D_L^* = 0.21157 \sqrt{T^*} \frac{\left(1 - \frac{\pi}{6} \rho^*\right)^3}{1 - \frac{\pi}{12} \rho^*} \left[1.0 + 0.0382078 \rho^* + 3.1828 \rho^{*2} - 3.868758 \rho^{*3} \right] \quad (\text{III.13})$$

aqui definida como $D_L^* = \rho^* D_L / \sigma_L (\epsilon_L / m)^{\frac{1}{2}}$.

Da comparação entre DEERs elaborada na secção anterior, elegemos as equações de Ben-Amotz e Herschbach (1990) para os critérios de B, BH, WCA e LWCA (equações III.A.5, III.A.9, III.A.13 e III.A.16, respectivamente). O diâmetro efectivo de Speedy et al. (1989) segundo a teoria de Boltzmann (equação III.A.4) foi também adoptado para comparação.

Há bastantes publicações em simulação de DM do coeficiente de autodifusão do fluido LJ. Na Tabela III.1 estão listadas as referências usadas nesta secção. Os seus dados exaustam toda a gama de densidades e temperaturas com interesse prático. A Tabela III.2 contém os resultados calculados.

Tabela III.1 - Fontes de dados para autodifusividades do fluido LJ.

Autores	T^*	ρ^*	NDP
Carelli et al. (1976)	0.687 - 1.90	0.30 - 0.84	25
Michels e Trappeniers (1978)	1.30 - 1.50	0.00 - 0.3024	50
Lucas e Moser (1979)	0.788 - 4.02	0.30 - 0.85	10
Heyes (1983) ^a	0.71 - 4.58	0.20 - 1.113	54
Hammonds e Heyes (1988) ^a	0.72 - 10.0	0.40 - 1.06	67
Heyes (1987) ^a	1.4562	0.10 - 1.0017	16
Heyes (1988)	0.72 - 10.0	0.30 - 1.22	211
Heyes e Powles (1990)	0.722 - 6.00	0.50 - 1.40	26
Borgelt et al. (1990)	0.673 - 2.54	0.7803 - 0.8839	46
Heyes et al. (1993)	0.707 - 6.02	0.50 - 1.00	4
Kincaid et al. (1994)	2.00	0.05 - 0.50	6

^a Alguns pontos estão já incluídos em Heyes (1988).

Tabela III.2 - Desvios (AADs) calculados para os coeficientes de autodifusão do fluido LJ usando o método dos DEERs (equação III.13).

($\rho^*=0.0-1.22$, $T^*=0.72-10.0$, NDP=435)

$\sigma_{\text{BHAH}}(T^*)$	$\sigma_{\text{BAH}}(T^*)$	$\sigma_{\text{BS}}(T^*)$	$\sigma_{\text{WCAAH}}(T^*, \rho^*)$	$\sigma_{\text{LWCAAH}}(T^*, \rho^*)$
19.47	10.69	42.37	14.27	11.58

As expressões dos DEERs são dadas, respectivamente, pelas equações III.A.9, III.A.5, III.A.4, III.A.13 e III.A.16.

A equação de Ben-Amotz e Herschbach (1990) segundo o critério de Boltzmann ($\sigma_{\text{BAH}}(T^*)$; equação III.A.5) origina as melhores previsões: AAD=10.69%. Os DEERs bivariáveis (teorias WCA e LWCA) produzem resultados aceitáveis, embora $\sigma_{\text{LWCAAH}}(T^*, \rho^*)$ se comporte superiormente (AAD=11.58%).

Os erros elevados obtidos com a equação de Speedy (1989) ($\sigma_{\text{BS}}(T^*)$; equação III.A.4; AAD=42.37%) decorrem da questionável base de dados usada na sua derivação, como veremos no Capítulo IV. A Figura III.1 revela planamente que os diâmetros reduzidos mais baixos são os exibidos por esta expressão (ver curva 7), o que intensifica a sua excepção.

O desempenho dos DEERs assentes nas regras de equilíbrio apresentadas na secção III.1 - $\text{AAD}_{\text{LWCA}}=11.58\% < \text{AAD}_{\text{WCA}}=14.27\% < \text{AAD}_{\text{BH}}=19.47\%$ - parece corroborar o andamento constatado na termodinâmica.

A Figura III.4 mostra os desvios calculados com os DEERs adoptados nesta secção. Todos os métodos apresentam largas discrepâncias a baixas temperaturas, especialmente junto ao ponto triplo, o que enfatiza o papel crescente das forças atractivas

nessa região. Esta ilacção compele-nos a combinar a contribuição repulsiva do método dos DEERs com um termo energético que evoque as forças atractivas. Este tratamento será encetado no Capítulo IV.

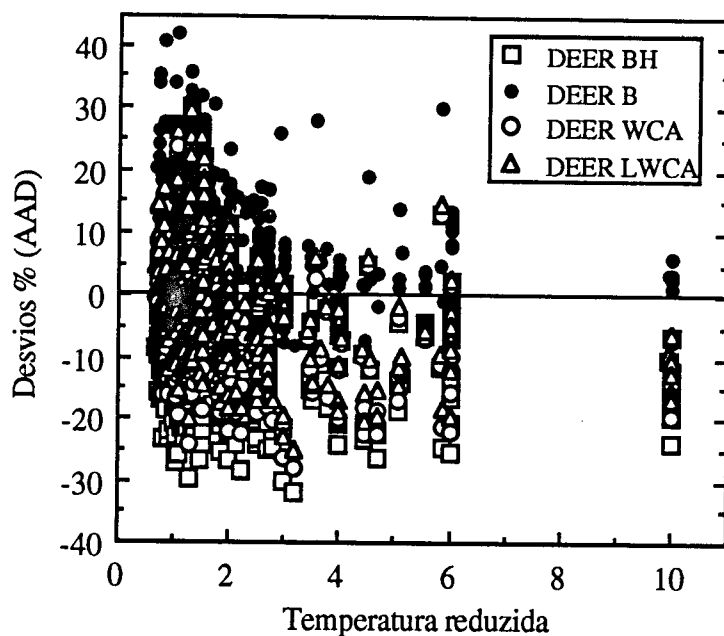


Figura III.4 - Desvios (AADs) para as autodifusividades LJ em função da temperatura reduzida. As equações de DEERs são as de Ben-Amotz e Herschbach (1990) para os critérios de B, BH, WCA e LWCA. (Respectivamente, equações III.A.5, III.A.9, III.A.13 e III.A.16).

A Figura III.4 esclarece, ao mesmo tempo, que os DEERs de BH, WCA e LWCA estimam difusividades mais baixas do que o diâmetro de Boltzmann (todas as equações são de Ben-Amotz e Herschbach (1990)). Este facto resulta dos coeficientes de autodifusão aumentarem com o decréscimo dos diâmetros moleculares e de o DEER B ser, efectivamente, o mais baixo (Figura III.3).

III.4. Conclusões

A análise comparativa das várias expressões de diâmetros efectivos compiladas no Apêndice III.A, e a sua aplicabilidade na previsão dos coeficientes de autodifusão do fluido LJ, conduz às seguintes conclusões:

(1) Para o critério de BH, recomendam-se as equações de Miyano e Masuoka (1984) (equação III.A.8), Ben-Amotz e Herschbach (1990) (equação III.A.9) e Nezbeda (1993) (equação III.A.11). Para a teoria WCA, todas as equações disponíveis são semelhantes: Miyano e Masuoka (1984) (equação III.A.12), Ben-Amotz e Herschbach (1990) (equação III.A.13), de Souza e Ben-Amotz (1993) (equação III.A.14) e Nezbeda (1993) (equação III.A.15). O DEER LWCA de Ben-Amotz e Herschbach (1990) (equação III.A.16) aproxima-se bastante dos diâmetros WCA.

Em todos os casos indicamos as expressões devidas a Ben-Amotz e Herschbach (1990), cuja forma geral é dada pela equação III.4.

(2) O método dos DEERs pode ser implementado como ferramenta preditiva de coeficientes de autodifusão de LJ, desde que se combine uma equação para a autodifusividade de ERs com uma expressão adequada de diâmetros efectivos. Dos três critérios fundados nas teorias da perturbação, o de Lado (1984) origina as melhores estimativas de D_{LJ}^* , corroborando a eficácia demonstrada na termodinâmica. O diâmetro de Boltzmann com parâmetros otimizados de dados PVT (Ben-Amotz e Herschbach, 1990; equação III.A.5) fornece as melhores previsões, levando-nos a concluir que a dependência na temperatura seja suficiente para representar DEERs.

(3) Tendo em consideração os resultados obtidos (Tabela III.2) e a grandeza relativa dos DEERs (Figuras III.1-III.3), pode-se asseverar que as autodifusividades são fortemente dependentes do diâmetro molecular. Por exemplo, $AAD_{LWCA}=11.58\%$ e $AAD_{WCA}=14.27\%$, muito embora os seus diâmetros efectivos estejam quase sobrepostos (curvas 1 e 5 das Figuras III.2 e III.3).

(4) É particularmente interessante observar a proximidade entre os valores de σ_{BDM}^* (calculada no Capítulo IV deste trabalho) e σ_{BAH}^* (Ben-Amotz e Herschbach, 1990), se atendermos a que os seus parâmetros foram otimizados a partir de dados completamente distintos (autodifusividades LJ-DM e PVT-MC, respectivamente) - curvas 6 e 9 da Figura III.1. Este facto explica a superioridade da equação de Ben-Amotz e Herschbach (1990) segundo Boltzmann.

(5) Todos os DEERs expõem largas discrepâncias nas previsões efectuadas a baixas temperaturas (Figura III.4), especialmente junto ao ponto triplo, o que enfatiza o papel crescente das forças atractivas nessa região.

III.5. Simbologia e Notações

AAD	$= (100/\text{NDP}) \sum_{i=1}^{\text{NDP}} D_i^{\text{calculada}} - D_i^{\text{DM}} / D_i^{\text{DM}}$, média dos desvios percentuais absolutos (iniciais de <i>average absolute deviation</i>). Função objectivo adoptada neste trabalho
B	Boltzmann (critério de para diâmetro efectivo de esfera rígida - equação III.3)
BH	Barker-Henderson (critério para diâmetro efectivo de esfera rígida equação III.5)
CS – vdW	fórmula de Carnahan-Starling-van-der-Waals
D	coeficiente de autodifusão, cm^2 / s
D_0	coeficiente de autodifusão de gás diluído, cm^2 / s (equação III.10)
D_E	coeficiente de autodifusão de Enskog (equação III.9)
D^*	$= \rho^* D / \sigma(\epsilon/m)^{\frac{1}{2}}$, coeficiente de autodifusão reduzido
DEER	diâmetro efectivo de esfera rígida
DM	(simulações de) dinâmica molecular
EoS	equação de estado (iniciais de <i>equation of state</i>)
ER	fluido esfera rígida
f	parâmetro no critério de Boltzmann para diâmetro efectivo (equação III.3)
$g(r)$	função distribuição radial calculada pelo modelo de Carnahan-Starling (1969) (equação III.11)
k	$= 1.38048 \times 10^{-23} \text{ J/K}$, constante de Boltzman
LJ	fluido Lennard-Jones (potencial definido pela equação III.1)

LWCA	Lado (critério para diâmetro efectivo de esfera rígida - equação III.7)
m	massa de uma molécula, kg
MC	(simulações de) Monte Carlo
NDP	número de pontos da base de dados
PVT	refere-se a propriedades de equilíbrio (pressão-volume-temperatura)
r	coordenada radial nas equações de potencial central
T	temperatura absoluta, K
T_o^*	parâmetro na equação III.4; igual a $1/f$ no diâmetro efectivo de Boltzmann
T^*	$= kT/\epsilon_{LJ}$, temperatura absoluta reduzida
$u(r)$	função potencial intermolecular, J/mol
V	volume, cm^3
V_o	$= N\sigma^3/\sqrt{2}$, volume incompressível (correspondente a um empacotamento molecular máximo de esferas rígidas), cm^3
WCA	fluido Weeks-Chandler-Andersen = componente repulsiva do fluido Lennard-Jones (potencial definido pela equação III.2); Também identifica o critério de Weeks-Chandler-Andersen para diâmetro efectivo de esfera rígida - equação III.6)
y_{ER}	$= g_{ER}(r)\exp(-\beta u_{ER})$, função correlação auxiliar do fluido esfera rígida

Letras Gregas

α_o^*	parâmetro na expressão do diâmetro efectivo de Boltzmann (equação III.4)
β	$= 1/kT$ (terminologia usada na termodinâmica estatística)
ϵ	energia de interacção da função potencial, J/mol
ρ	densidade em número, cm^{-3}
ρ^*	$= \rho\sigma^3$ ($\sigma = \sigma_{LJ}, \sigma_{ef}$), densidade reduzida em número
σ	diâmetro molecular, cm
σ^*	$= \sigma/\sigma_{LJ}$, diâmetro molecular reduzido
ξ	$= \pi\rho^*/6$

Índices

B	Boltzmann
BAH	refere-se ao diâmetro de Ben-Amotz e Herschbach (1990) para o critério de Boltzmann (B) (equação III.A.5)
BDM	refere-se ao diâmetro efectivo derivada neste trabalho, usando dados de dinâmica molecular, para o critério de Boltzmann (B) (equação III.A.5)
BHAH	refere-se ao diâmetro de Ben-Amotz e Herschbach (1990) para o critério de Barker-Henderson (BH) (equação III.A.9)

BHMM	refere-se ao diâmetro de Miyano e Masuoka (1984) para o critério de Barker-Henderson (BH) (equação III.A.8)
BHN	refere-se ao diâmetro de Nezbeda (1993) para o critério de Barker-Henderson (equação III.A.11)
BHSA	refere-se ao diâmetro de de Souza e Ben-Amotz (1993) para o critério de Barker-Henderson (BH) (equação III.A.10)
BHVV	refere-se ao diâmetro de Verlet e Weis (1972) para o critério de Barker-Henderson (BH) (equação III.A.7)
BS	refere-se ao diâmetro de Speedy et al (1989) para o critério de Boltzmann (B) (equação III.A.4)
c	ponto crítico
ef	efectivo (referente a diâmetro efectivo de esfera rígida, DEER)
ER	esfera rígida
H	refere-se à correlação empírica de Heyes (1987, 1988) (equação III.A.1)
HH	refere-se à correlação empírica de Hammond e Heyes (1988) (equação III.A.2)
LJ	Lennard-Jones
LWCA	Lado
LWCAAH	refere-se ao diâmetro de Ben-Amotz e Herschbach (1990) para o critério de Lado(LWCA) (equação III.A.16)
Sun	refere-se à correlação empírica de Sun et al. (1994) (equação III.A.3)
t	ponto triplo
WCA	Weeks-Chandler-Andersen
WCAAH	refere-se ao diâmetro de Ben-Amotz e Herschbach (1990) para o critério de Weeks-Chandler-Andersen (WCA) (equação III.A.13)
WCAMM	refere-se ao diâmetro de Miyano e Masuoka (1984) para o critério de Weeks-Chandler-Andersen (WCA) (equação III.A.12)
WCAN	refere-se ao diâmetro de Nezbeda (1993) para o critério de Weeks-Chandler-Andersen (WCA) (equação III.A.15)
WCASA	refere-se ao diâmetro de de Souza e Ben-Amotz (1993) para o critério de Weeks-Chandler-Andersen (WCA) (equação III.A.14)

Referências Bibliográficas

- Andersen, H. C.; Weeks, J. D.; Chandler, D. Relationship between the Hard - Sphere Fluid and Fluids with Realistic Repulsive Forces. *Phys. Rev. A* **1971**, *4*, 1597.
- Andrews, F. C. A Simple Approach to the Equilibrium Statistical Mechanics of two Dimensional Fluid. *J. Chem. Phys.* **1976**, *64*, 1941.
- Barker, J. A.; Henderson, D. Perturbation Theory and Equation of State for Fluids. II. A Successful Theory of Liquids. *J. Chem. Phys.* **1967**, *47*, 4714.
- Ben-Amotz, D.; Herschbach, D. R. Estimation of Effective Diameters for Molecular Fluids. *J. Phys. Chem.* **1990**, *94*, 1038.
- Boltzmann, L. *Lectures on Gas Theory*, University of California Press: Berkeley, 1964.
- Borgelt, P.; Hoheisel, C.; Stell, G. Exact Molecular Dynamics and Kinetic Theory Results for Thermal Transport Coefficients of the Lennard-Jones Argon Fluid in a Wide Region of States. *Phys. Rev. A* **1990**, *42*, 789.
- Carelli, P.; De Santis, A.; Modena, I.; Ricci, F. P. Self-Diffusion in Simple Dense Fluids. *Phys. Rev. A* **1976**, *13*, 113.
- Carnahan, N. F.; Starling, K. E. Equation of State for Nonattracting Rigid Spheres. *J. Chem. Phys.* **1969**, *51*, 635.
- Castillo, R.; Orozco, J. Prediction of Transport Properties of Dense Molecular Fluids Using the Effective Diameter Hard Sphere Theory. Perturbation Theory. *Mol. Phys.* **1993**, *79*, 343.
- De Souza, L. E. S.; Ben-Amotz, D. Optimized Perturbed Hard Sphere Expressions for the Structure and Thermodynamics of Lennard-Jones Fluids. *Mol. Phys.* **1993**, *78*, 137.
- Dymond, J. H. Hard-sphere Theories of Transport Properties. *Chem. Soc. Rev.* **1985**, *14*, 317.
- Erkey, C.; Gadalla, H.; Akgerman, A. Application of Rough Hard Sphere Theory to Diffusion in Supercritical Fluids. *J. Supercr. Fluids* **1990**, *3*, 180.

- Erpenbeck, J. J. Shear Viscosity of the Lennard-Jones Fluid Near the Triple Point: Green-Kubo Results. *Phys. Rev. A* **1988**, *38*, 6255.
- Erpenbeck, J. J.; Wood, W. W. Self-Diffusion Coefficient for the Hard-Sphere Fluid. *Phys. Rev. A* **1991**, *43*, 4254.
- Hammonds, K. D.; Heyes, D. M. Transport Coefficients of Model Simple Liquids: A Molecular-Dynamics Study and Effective Hard-Sphere Analysis. *J. Chem. Soc. Faraday Trans. 2* **1988**, *84*, 705.
- Harris, K. R. The Self-diffusion Coefficient and Viscosity of the Hard Sphere Fluid Revisited: a Comparison with Experimental Data for Xenon, Methane, Ethane and Trichloromethane. *Mol. Phys.* **1992**, *77*, 1153.
- Heyes, D. M. Self-Diffusion and Shear Viscosity of Simple Fluids. *J. Chem. Soc. Faraday Trans. II* **1983**, *79*, 1741.
- Heyes, D. M. Viscosity and Self-diffusion of Simple Liquids. *J. Chem. Soc. Faraday Trans. 2* **1987**, *83*, 1985.
- Heyes, D. M. Transport Coefficients of Lennard-Jones Fluid: A Molecular Dynamic and Effective-Hard-Sphere Treatment. *Phys. Rev. A* **1988**, *37*, 5677.
- Heyes, D. M.; Powles, J. G. Information Theory Applied to the Transport Coefficients of Lennard-Jones Fluids. *Mol. Phys.* **1990**, *71*, 781.
- Heyes, D. M.; Powles, J. G.; Gil Monteiro. Information Theory Applied to the Transport Coefficients of Lennard-Jones Fluids II. *Mol. Phys.* **1993**, *78*, 229.
- Kincaid, J. M.; Tu, R.-F.; de Haro, M. L. A Test of the Modified Enskog Theory for Self-diffusion. *Mol. Phys.* **1994**, *81*, 837.
- Kirkwood, J. D.; Boggs, E. M. The Radial Distribution Function in Liquids. *J. Chem. Phys.* **1942**, *10*, 394.
- Lado, F. Choosing the Reference System for Liquid State Perturbation Theory. *Mol. Phys.* **1984**, *52*, 871.
- Lee, L. L. *Molecular Thermodynamics of Nonideal Fluids*, Butterworths: USA, 1988.

- Lucas, K.; Moser, B. A Memory Function Model for the Velocity Autocorrelation Function and the Self-Diffusion Coefficient in Simple dense fluids. *Mol. Phys.* **1979**, *37*, 1849.
- Michels, J. P. J.; Trappeniers, N. J. The Self-Diffusion Coefficient in the Gas Phase at Moderate Densities, Obtained by Computer Simulations. *Physica* **1978**, *90A*, 179.
- Miyano, Y.; Masuoka, H. Equation of State Based on the Weeks-Chandler-Andersen Perturbation Theory. *Fluid Phase Equilibria* **1984**, *18*, 131.
- Nezbeda, I. Molecular-Thermodynamic Reference Equations of State. *Fluid Phase Equilibria* **1993**, *87*, 237.
- Smit, B. Phase Diagrams of Lennard-Jones Fluids. *J. Chem. Phys.* **1992**, *96*, 8639.
- Speedy, R. J.; Prielmeier, F. X.; Vardag, T.; Lang, E. W.; Ludemann, H.-D. Diffusion in Simple Fluids. *Mol. Phys.* **1989**, *66*, 577.
- Sun, T. F.; Bleazard, J.; Teja, A. S. A Method for the Prediction of the Transport Properties of Dense Fluids: Application to Liquid n-Alkanes. *J. Phys. Chem.* **1994**, *98*, 1306.
- Verlet, L.; Weis, J.-J. Equilibrium Theory of Simple Liquids. *Phys. Rev. A* **1972**, *5*, 939.
- Weeks, J. D.; Chandler, D.; Andersen, H. C. Role of Repulsive Forces in Determining the Equilibrium Structure of Simple Liquids. *J. Chem. Phys.* **1971**, *54*, 5237.

Apêndice III.A

Este apêndice contém uma compilação de todas as expressões explícitas de diâmetros efectivos de esferas rígidas (DEERs) referidas e estudadas neste capítulo. Estão separadas em dois grandes grupos: diâmetros dependentes da temperatura e diâmetros dependentes simultaneamente da temperatura e da densidade. Dentro de cada grupo estão divididas de harmonia com as teorias que as originam.

III.A.1. DEERs Dependentes da Temperatura

III.A.1.1 Correlações Empíricas

Heyes (1987, 1988)

$$\sigma_H^*(T) = \frac{\sigma_H}{\sigma_{LJ}} = 1.08 - 0.144T + 0.064T^2 - 0.014T^3 + 0.001T^4 \quad (\text{III.A.1})$$

Hammond e Heyes (1988)

$$\sigma_{HH}^*(T^*) = 1.0217 \left(1 - \frac{0.0178}{T^{*1.256}} \right) \frac{1}{T^{*1/2}} \quad (\text{III.A.2})$$

Sun et al. (1994)

$$\sigma_{Sun}^*(T^*) = 1.2566 \left(1 - \frac{0.2075}{T^{*0.177}} \right) \frac{1}{T^{*1/2}} \quad (\text{III.A.3})$$

III.A.1.2 Critério de Boltzmann (B) para DEER

Speedy et al. (1989)

$$\sigma_{BS}^*(T^*) = 2^{\frac{1}{2}} \left[1 + (2T^*)^{\frac{1}{2}} \right]^{-\frac{1}{2}} \quad (\text{III.A.4})$$

Ben-Amotz e Herschbach (1990)

$$\sigma_{BAH}^*(T^*) = 1.1532 \left[1 + (1.8975T^*)^{\frac{1}{2}} \right]^{-\frac{1}{2}} \quad (\text{III.A.5})$$

BDM (Boltzman-Dinâmica-Molecular: presente trabalho)

$$\sigma_{BDM}^*(T^*) = 2^{\frac{1}{2}} \left[1 + (1.3229T^*)^{\frac{1}{2}} \right]^{-\frac{1}{2}} \quad (\text{III.A.6})$$

III.A.1.3 Critério de Barker-Henderson (BH) para DEER

Verlet e Weis (1972)

$$\sigma_{BHVW}^*(T^*) = \frac{0.3837 + 1.068 / T^*}{0.4293 + 1 / T^*} \quad (\text{III.A.7})$$

Miyano e Masuoka (1984)

$$\sigma_{BHMM}^*(T^*) = 2^{\frac{1}{2}} \left\{ 1 - \exp \left[\sum_{i=1}^5 a_i T^{*0.093(i-1)} \right] \right\} \quad (\text{III.A.8})$$

onde $a_1 = -13.95687$, $a_2 = 24.13697$, $a_3 = -18.01784$, $a_4 = 6.355364$ e $a_5 = -0.869877$.

Ben-Amotz e Herschbach (1990)

$$\sigma_{\text{BHAH}}^*(T^*) = 1.1154 \left[1 + (0.5685T^*)^{\frac{1}{2}} \right]^{-\frac{1}{2}} \quad (\text{III.A.9})$$

de Souza e Ben-Amotz (1993)

$$\sigma_{\text{BHAS}}^*(T^*) = 2^{\frac{1}{2}} \left\{ 1 + \left[1 + \frac{T^* + a_2 T^{*2} + a_3 T^{*4}}{a_1} \right]^{\frac{1}{2}} \right\}^{-\frac{1}{2}} \quad (\text{III.A.10})$$

onde $a_1=1.1287$, $a_2=-0.05536$, $a_3=0.0007279$.

Nezbeda (1993)

$$\sigma_{\text{BHN}}^*(T^*) = \sigma_{\text{IP}} \exp[b_1 \ln(t) + b_2 \ln^2(t) + b_3 \ln^3(t)] \quad (\text{III.A.11})$$

onde $t = T^*/t_{\text{IP}}$, $T_t=0.69$, $\sigma_t = 1.02851$, $b_1=-0.03208$, $b_2=-0.00520$ e $b_3=0.00015$.

III.A.2. DEERs Dependentes da Temperatura e Densidade

III.A.2.1 Critério de Weeks-Chandler-Andersen (WCA) para DEER

O primeiro trabalho foi apresentado por Verlet e Weis (1972), mas o seu método implica uma resolução iterativa. Neste trabalho apenas consideramos expressões explícitas.

Miyano e Masuoka (1984)

$$\sigma_{\text{WCAMM}}^*(T^*, \rho^*) = \sigma_{\text{BHMM}}^*(T^*) [1 + S(\zeta) D(T^*)] \quad (\text{III.A.12.a})$$

onde $\sigma_{\text{BHMM}}^*(T^*)$ é dado pela equação III.A.8; $S(\zeta)$ e $D(T^*)$ definem-se por:

$$S(\zeta) = \frac{1 - 5.224\zeta + 5.72\zeta^2 - 2.623\zeta^3 + 1.693\zeta^4}{(1 - \zeta)^3} \quad (\text{III.A.12.b})$$

$$\ln D(T^*) = a_6 + a_7 \ln(1/T^* + a_8) \quad (\text{III.A.12.c})$$

onde $a_6 = -6.411461$, $a_7 = -0.551805$, $a_8 = 0.05$ e $\xi = \pi\rho^*/6$.

Ben-Amotz e Herschbach (1990)

$$\sigma_{\text{WCAAH}}^*(T^*, \rho^*) = 1.1137 \left[1 + \left(\frac{T^*}{T_0^*} \right)^{\frac{1}{2}} \right]^{-\frac{1}{2}} \quad (\text{III.A.13.a})$$

onde T_0^* é agora uma função da densidade reduzida, definida por:

$$(T_0^*)^{-\frac{1}{2}} = 0.72157 + 0.04561\rho^* - 0.07468\rho^{*2} + 0.12344\rho^{*3} \quad (\text{III.A.13.b})$$

de Souza e Ben-Amotz (1993)

$$\sigma_{\text{WCASA}}^*(T^*) = 2^{\frac{1}{2}} \left\{ 1 + \left[\frac{T^* + a_2 T^{*2} + a_3 T^{*4}}{a_1 (1 + a_4 \rho^* + a_5 \rho^{*2} + a_6 \rho^{*3})} \right]^{\frac{1}{2}} \right\}^{-\frac{1}{2}} \quad (\text{III.A.14})$$

onde $a_1 = 1.5001$, $a_2 = -0.03367$, $a_3 = 0.0003935$, $a_4 = -0.09835$, $a_5 = 0.04937$ e $a_6 = -0.1415$.

Nezbeda (1993)

$$\sigma_{\text{WCAN}}^*(T^*, \rho^*) = \sigma_{\text{BHN}}^*(T^*) \left[d_1 + d_2 t^{d_7} + \frac{d_3 + d_4 t^{d_8} \rho^0}{1 + d_5 \rho^0 + d_6 (\rho^0)^2} \right] \quad (\text{III.A.15})$$

onde $\sigma_{\text{BHN}}^*(T^*)$ é dado pela equação III.A.11, $\rho^0 = \rho^* \sigma_t^3$, $d_1=0.975101$, $d_2=0.040766$, $d_3=-0.014391$, $d_4=-0.002316$, $d_5=0.075294$, $d_6=-0.313557$, $d_7=0.018699$ e $d_8=0.115357$.

III.A.2.2 Critério de Lado (LWCA) para DEER

Ben-Amotz e Herschbach (1990)

$$\sigma_{\text{LWCAAH}}^*(T^*, \rho^*) = 1.1152 \left[1 + \left(\frac{T^*}{T_o^*} \right)^{\frac{1}{2}} \right]^{-\frac{1}{2}} \quad (\text{III.A.16.a})$$

onde T_o^* é função da densidade reduzida, definida por:

$$(T_o^*)^{-\frac{1}{2}} = 0.73454 + 0.1025\rho^* - 0.1296\rho^{*2} + 0.15976\rho^{*3} \quad (\text{III.A.16.b})$$

CAPÍTULO IV

Coeficientes de Autodifusão de Fluidos Modelo:

*Esfera Rígida, Fosso Rectangular e
Lennard-Jones*

IV. Coeficientes de Autodifusão de Fluidos

Modelo: Esfera Rígida, Fosso Rectangular e Lennard-Jones

Neste capítulo estudam-se os coeficientes de autodifusão de três fluidos simples: Esfera Rígida (ER), Fosso Rectangular (FR) e Lennard-Jones (LJ). Começa-se por um estudo sistemático 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. As equações sugeridas assentam nas teorias do volume livre, descritas no capítulo anterior. O objectivo final é estender a substâncias reais as equações aqui derivadas para fluidos modelo, assunto que será tema para o capítulo seguinte.

IV.1. Introdução

A investigação das propriedades de fluidos simples (v.g., ER, FR e LJ) tem sido objecto de estudo ao longo dos últimos anos, permitindo denunciar o efeito das interacções moleculares nas propriedades macroscópicas dos fluidos. Simultaneamente, a comparação entre os resultados teóricos de tais fluidos e os dados experimentais de substâncias reais permite avaliar a extensão com que um sistema hipotético aproxima um sistema real.

A abordagem de fluidos modelo vale-se, usualmente, dos métodos de simulação molecular e do método de previsão teórico.

O primeiro contempla as simulações de Monte Carlo (MC) e de dinâmica molecular (DM), pelas quais as propriedades de um sistema de N partículas se obtêm por média de vários microestados consistentes com restrições impostas ao sistema. Os

modelos analíticos que representam estes dados computacionais são depois obtidos empirica ou semi-empiricamente, como é o caso da bem conhecida equação de Carnahan-Starling (1969) para a compressibilidade de ERs.

No segundo método, a derivação das expressões analíticas de propriedades de fluidos modelo devem-se a um esforço puramente teórico, baseado em algumas hipóteses simplificativas. Um exemplo típico é a célebre teoria da perturbação de fluidos simples (Barker e Henderson, 1967; Weeks et al., 1971; Verlet e Weis, 1972), abordada no capítulo anterior.

Desde 1970 têm surgido muitas publicações sobre as propriedades de equilíbrio destes fluidos, v.g. equações de estado e equilíbrio de fases. A larga maioria refere-se a simulações moleculares e modelos representando tais propriedades (Alder et al., 1972; Lee et al., 1985; Lee e Chao, 1987; 1988; Johnson et al., 1993). Simultaneamente, têm sido publicadas algumas teorias eficientes e bastante persuasivas. Os melhores exemplos, são, possivelmente, as teorias de Barker-Henderson (1967) (BH) e Weeks-Chandler-Anderson (1971) (WCA) para o fluido LJ (Capítulo III). Mais recentemente, foram apresentados alguns métodos efectivos de resolução da equação integral de Ornstein-Zernike, para se obterem equações explícitas da função distribuição radial, $g(r)$, e outras propriedades de equilíbrio dos fluidos ER, FR e LJ (Tang e Lu, 1993, 1994; Chang e Sandler, 1994a, b).

Relativamente às propriedades de transporte - autodifusividade, viscosidade e condutividade térmica - a situação é diametralmente oposta à anterior. Quanto às simulações de DM existentes na literatura, pode sumariar-se a sua posição actual em três pontos: (1) os dados disponíveis são ainda insuficientes para representar todos os estados com interesse; (2) há inconsistências visíveis entre eles, o que é bastante preocupante. Este problema afecta, principalmente, os fluidos ER e FR (ver secções IV.3 e IV.4); (3) é ainda exíguo o número de modelos eficientes que representam as propriedades simuladas. Quanto ao método teórico, embora se tenham concertado esforços na dedução de equações de previsão de propriedades de transporte de alguns fluidos simples, como, por exemplo, o fluido FR (v.g., Longuet-Higgins e Valleau, 1958; Brown e Davis, 1971;

Alder et al., 1974; Dufty et al., 1991) ou o fluido LJ (v.g., Lucas e Moser, 1979; Heyes e Powles, 1990; Heyes et al., 1993), nenhuma delas se mostra quantitativamente razoável, tendo os resultados fornecidos um interesse meramente qualitativo. Consequentemente, afigura-se mais vantajosa a ideia de propor modelos simples e capazes, que representem as propriedades de transporte calculadas computacionalmente.

Neste capítulo mostra-se que uma boa interpretação do modelo ER se repercute em modelos razoáveis para os sistemas FR e LJ, por introdução de uma componente atractiva e por adopção do método dos DEERs (ver Figura I.3).

IV.2. Cálculo do Coeficiente de Autodifusão - Função Autocorrelação da Velocidade

Uma capacidade insígne das simulações de DM é que permite, pelo menos em princípio, o cálculo das propriedades de transporte de um sistema de N partículas. Ir-nos-emos concentrar, doravante, nos coeficientes de autodifusão.

A autodifusividade de um fluido é dada, segundo o formalismo de Green-Kubo (Egelstaff, 1992), pelo integral da função autocorrelação da velocidade (FAV),

$$D = \frac{1}{3} \int_0^{\infty} \langle v_1(0) \cdot v_1(t) \rangle dt \quad (IV.1)$$

que se define como:

$$\langle v_1(0) \cdot v_1(t) \rangle \equiv \lim_{\tau \rightarrow \infty} \frac{1}{\tau} \int_0^{\tau} [v_1(s) \cdot v_1(s+t)] ds \quad (IV.2)$$

Depreende-se facilmente que a FAV representa uma média no tempo da correlação de velocidades da partícula 1 em dois instantes diferentes, s_0 e s_1 , separados por um intervalo $t = s_1 - s_0$. Por outras palavras, é uma medida da memória das partículas em relação às suas velocidades anteriores.

De acordo com a teoria de Boltzmann, a FAV decai exponencialmente com o tempo. Alder e Wainwright (1967; 1970) desafiaram pela primeira vez este resultado, mostrando, com simulações para um gás de esferas rígidas, que o decaimento é apenas exponencial nos primeiros instantes, sendo proporcional a $t^{-\frac{1}{2}}$ para tempos mais longos. Por outras palavras, a FAV exhibe uma cauda longa que não pode ser desprezada, o que, a acontecer, se repercute em erros elevados nos coeficientes de autodifusão (como veremos na secção IV.3).

Outro aspecto de primordial importância nas simulações moleculares é o carácter finito do sistema estudado. Usualmente trabalha-se com uma amostra de algumas centenas ou milhares de partículas cujas propriedades se avaliam numericamente. Por exemplo, no caso concreto dos coeficientes de autodifusão, o método impõe resolver as equações de Newton do movimento, por forma a gerar as trajectórias do sistema de N partículas no espaço de fase. É frequente encontrar-se para N um valor entre 200 e 5000. A autodifusividade procurada consta do limite para sistema matematicamente infinito (N grande), o que determina fazer-se uma correcção em número do valor bruto simulado. Este facto exige, como se compreende, um cuidado e atenção consideráveis na extracção da macrodifusividade.

IV.3. Fluido Esfera Rígida (ER)

Teoria e Base de Dados.

O fluido ER, composto de esferas rígidas impenetráveis, constitui a primeira correcção ao comportamento de gás ideal, ao introduzir a existência de um volume molecular de exclusão. De considerações geométricas, sabe-se que a sua densidade máxima de empacotamento corresponde a $\rho^* = \rho\sigma^3 = \sqrt{2}$. Contudo, antes de atingir este máximo, o fluido ER experimenta uma transição de fase de primeira ordem do tipo fluido-

sólido. De simulações moleculares (Alder e Wainwright, 1957; Wood e Jacobson, 1957) localizou-se este equilíbrio em $\rho^* = 0.943$.

A simplicidade do potencial de ER, aliada à predominância das forças repulsivas nas propriedades de um fluido, mesmo a densidades mais elevadas, torna este modelo assíduo nos cálculos de equilíbrio e não-equilíbrio. Mostrou-se, por exemplo, que com algumas modificações ele pode ser usado na correlação de propriedades de transporte de substâncias reais simples (Dymond, 1974, 1985; Speedy et al., 1989; Harris, 1992; Amoros, 1994; Sun et al., 1994).

Dada a inexistência de expressões teóricas minimamente razoáveis para a autodifusividade do fluido ER, as correlações empíricas e semi-empíricas baseadas em resultados de DM (Dymond, 1985; Speedy, 1987; Heyes, 1988; Erkey et al., 1990; Erpenbeck e Wood, 1991; Harris, 1992; Amoros, 1994) mantêm inalterável o seu valor. Todavia, há um problema ainda não resolvido satisfatoriamente: os resultados publicados na literatura exibem incongruências preocupantes, precipitando o aparecimento de expressões analíticas diversas, cuja selecção se antecipa labiríntica.

Nesta secção elabora-se uma comparação crítica entre as equações e os dados de simulação existentes, apresentando-se uma equação alternativa para a autodifusividade. Na Tabela IV.1 estão listadas as referências de dados para o fluido ER e os modelos propostos para a sua representação. A Figura IV.I mostra estas medições computacionais juntamente com três modelos escolhidos.

Alder, Gass e Wainwright (Alder et al., 1970) apresentaram o primeiro estudo nesta área, ao calcularem $D_{ER}(N)$ para sistemas com $N=108$ e $N=500$ esferas, com uma precisão de cerca de 1%. Incluíram no seu trabalho a extrapolação para sistema infinito, $D_{ER}(\infty)$, e estimaram o efeito de truncatura no tempo de cálculo, isto é, analisaram a influência da cauda longa da FAV. Estas correcções mostram-se significativas, atingindo 10% para algumas densidades.

Tabela IV.1 - Referências para autodifusividades do fluido Esfera Rígida e modelos correspondentes.

Autores	ρ^*	NDP	Modelos Usados para Representar os Dados de DM
Alder et al. (1970)	0.0141 - 0.9428	8	Dymond (1985); Speedy (1987) ^{b,c} ; Harris (1992).
Woodcock (1981)	0.9430 - 1.080		Speedy (1987) ^{b,c} ; Heyes (1987); Harris (1992).
Michels e Trappeniers (1982) ^a	0.1000 - 0.9000	10	(Este trabalho: equação IV.8 com $\gamma = 1.0875$ e $\rho_S = 1.3762$).
Easteal et al. (1983, 1984)	0.3535 - 0.9428	19	Speedy (1987) ^c ; Erkey et al. (1990); Heyes (1987); Dymond (1985); Easteal et al. (1983, 1984).
Erpenbeck e Wood (1991)	0.0566 - 0.8839	10	Erpenbeck e Wood (1991), equação IV.5; Harris (1992); Este trabalho: equação IV.9.

^a dados de simulações de DM para o fluido FR à temperatura limite $T = \infty$; ^b os dados reportados para $D_{ER}(500)$ e $D_{ER}(512)$ são tomados como estimativas fiáveis de $D_{ER}(\infty)$ sem correcções; ^c o modelo de Speedy (1987) corresponde à equação IV.3.

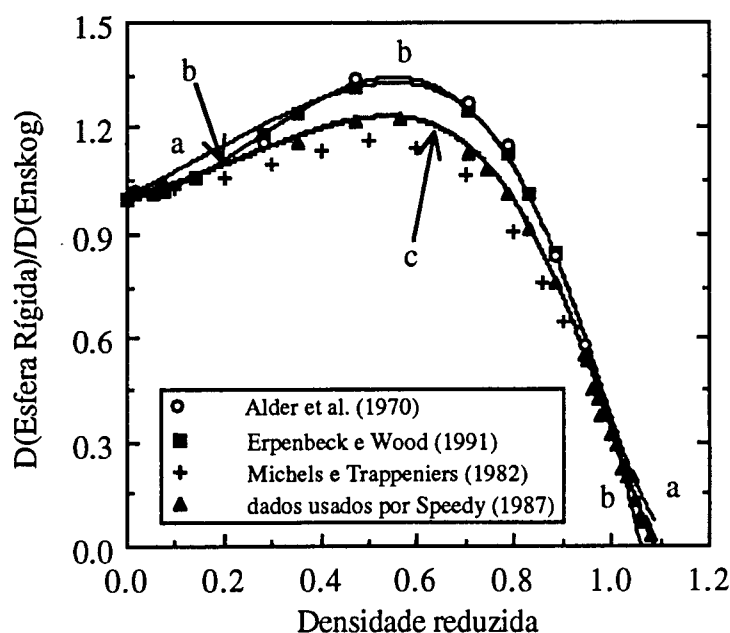


Figura IV.1 - Resultados de simulação e correlação para o fluido Esfera Rígida. curva a - equação IV.9 (presente trabalho); curva b - equação IV.5 (Erpenbeck e Wood, 1991); curva c - equação IV.3 (Speedy et al., 1987).

Easteal et al. (1983, 1984) realizaram mais simulações na região de fluido denso e examinaram explicitamente a dependência de $D_{ER}(N)$ no tamanho do sistema, efectuando cálculos para N desde 128 até 4394 partículas. Dos resultados obtidos concluíram que a autodifusividade é essencialmente independente do tamanho da amostra para $N \geq 250$, contrariando veementemente o juízo das correcções de Alder et al. (1970). Esta inferência substancia-se a uma densidade, $\rho^* = 0.707$, pelo estudo de sistemas de $N=128, 250, 432, 1024, 2000$ e 4394 esferas; $D_{ER}(N)$ sofre um incremento de 1%, apenas, ao evoluir de $N=250$ até $N=4394$, contrastando com as estimativas de Alder-Gass-Wainwright (Alder et al., 1970), que reportaram $D_{HS}(\infty)$ 11% superior a $D_{HS}(500)$ para a mesma densidade.

Baseado nesta asserção, Speedy (1987) considerou os valores $D_{ER}(500)$ publicados por Alder et al. (1970) e as estimativas $D_{ER}(512)$ de Woodcock (1981) - calculadas para fluido metaestável abaixo do volume de solidificação - como previsões fiáveis de $D_{HS}(\infty)$, abstraindo-se, portanto, de qualquer correcção. O autor combinou estes dados com os de Easteal et al. (1983, 1984) e propôs a seguinte equação para representar os 25 pontos entretanto compilados:

$$\frac{D_{ER}}{D_o} = (1 - \rho^*/1.09) \left[1 + \rho^{*2} (0.4 - 0.83\rho^{*2}) \right] \quad (IV.3)$$

D_o é a autodifusividade da teoria cinética dos gases diluídos:

$$D_o = \frac{3}{8} \frac{1}{\rho \sigma^2} \left(\frac{kT}{\pi m} \right)^{\frac{1}{2}} \quad (IV.4)$$

$\rho^* = \rho \sigma^3$ é a densidade em número reduzida, σ é o diâmetro molecular, k é a constante de Boltzmann, m é a massa de uma molécula e, finalmente, os valores 1.09, 0.4 e -0.83 são os parâmetros otimizados do modelo. A curva c da Figura IV.1 mostra os resultados obtidos com a equação IV.3.

Heyes (1987, 1988) propôs uma correlação polinomial com cinco parâmetros ajustados às simulações de DM de Easteal et al. (1983, 1984), Erpenbeck e Wood (1985) e Woodcock (1981). Como se refere essencialmente à mesma base de dados da equação

IV.3 e origina resultados semelhantes, a sua correlação não será aqui atendida. Os polinómios interpoladores apresentados por Easteal et al. (1983, 1984) também não serão focados, pelas razões apontadas e por não descreverem a zona de baixas densidades (note-se que as suas simulações se situam no intervalo $0.3535 \leq \rho^* \leq 0.9428$).

Erpenbeck e Wood (1985) apresentaram cálculos da FAV do fluido ER, ampliando os estudos de Alder-Gass-Wainwright a sistemas maiores e a mais densidades. O intuito dessa investigação era determinar a natureza das correções da cauda longa da função autocorrelação. Concluíram que estas podem ser quantitativamente prognosticadas pela teoria de Ernst, Hauge e van Leeuwen (1970; 1971) rederivada para sistemas periódicos finitos. Só mais tarde Erpenbeck e Wood (1991) publicaram explicitamente os dez coeficientes de autodifusão, tendo sido obrigados a contradizer as diligências de Easteal et al. (1983, 1984) e Speedy (1987). Verificaram que não há, de facto, uma aparente dependência em número. A cauda longa da FAV é que depende do tamanho da amostra usada nas simulações de DM. Speedy (1987) tratou este aspecto com simpleza, ignorando correções sem qualquer justificação, o que levou Erpenbeck e Wood (1991) a advertirem contra o uso da equação IV.3. Os seus resultados finais aproximam-se dos originalmente apresentados por Alder et al. (1970) (Figura IV.1), embora a precisão seja um pouco superior.

A equação sugerida por Erpenbeck e Wood (1991) para os coeficientes de autodifusão do fluido ER foi descrita na secção III.3 (equação III.8). Por comodidade, será novamente reescrita neste capítulo, para ficar compilada toda a informação que se pretende tratar. Assim:

$$\frac{D_{ER}}{D_E} = 1.0 + 0.054034 \frac{V_0}{V} + 6.3656 \left(\frac{V_0}{V} \right)^2 - 10.9425 \left(\frac{V_0}{V} \right)^3 \quad (IV.5)$$

V e V_0 são, respectivamente, o volume actual do sistema e o seu volume incompressível (correspondente a empacotamento molecular máximo), D_E é a difusividade de Enskog, que se exprime em função de D_0 para gases diluídos (equação IV.4) e da função distribuição radial de Carnahan-Starling (1969) no ponto de contacto $g(\sigma)$:

$$D_E = \frac{D_0}{g(\sigma)} \quad (IV.6)$$

$$g(\sigma) = \frac{1 - 0.5\xi}{(1 - \xi)^3} \quad (IV.7)$$

A equação IV.7 está escrita em função do número adimensional $\xi = \frac{\pi}{6} \rho^* = \frac{\pi\sqrt{2}}{6} \left(\frac{V_0}{V} \right)$.

A curva b da Figura IV.1 ilustra os resultados obtidos com o modelo de Erpenbeck e Wood (1991) (equação IV.5).

Harris (1992) propôs outra expressão polinomial baseada nos dados de Alder et al. (1970), Woodcock (1981) e Erpenbeck e Wood (1991). A correlação apenas cobre a gama de densidades de 0.471-0.943, tornando-se proibitiva na região diluída. O mesmo aconteceu recentemente com Amoros (1994), que ajustou os mesmos dados de DM a um polinómio do nono grau.

Neste trabalho sugere-se outra equação para o coeficiente de autodifusão do fluido ER. Tem que envolver apenas o conceito de volume molecular de exclusão, em conformidade com o seu potencial intermolecular. O modelo de Cohen e Turnbull (1959) (equação II.10) satisfaz estes princípios, uma vez que alicerça o deslocamento difusivo numa redistribuição estatística do volume livre, que abre, ocasionalmente, cavidades com tamanho suficiente para ocorrerem translações moleculares. Por este motivo, propõe-se para D_{ER} a equação II.71 derivada na secção II.8, aqui reescrita como:

$$\frac{D_{ER}}{D_0} = \exp\left(-\frac{\gamma\rho^*}{\rho_s - \rho^*}\right) \quad (IV.8)$$

ρ_s é a densidade reduzida à qual cessa a difusão, e que se toma como um parâmetro ajustável, e γ é o habitual factor numérico de sobreposição de volume livre, cujo valor se situa entre 0.5 e 1.

Resultados.

Atendendo a que D_{ER} é mais sensível a ρ_s do que a γ , fixou-se o factor de sobreposição no seu valor médio, $\gamma=0.75$, passando a equação IV.8 a ser monoparamétrica. O parâmetro único, ρ_s , foi seguidamente otimizado com os dez pontos de DM de Erpenbeck e Wood (1991) ($\rho_s=1.2588$), obtendo-se para a autodifusividade de ER a seguinte equação:

$$\frac{D_{ER}}{D_o} = \exp\left(-\frac{0.75\rho^*}{1.2588 - \rho^*}\right) \quad (IV.9)$$

Os resultados fornecidos por esta equação estão representados pela curva a da Figura IV.I; o desvio absoluto médio (AAD) da correlação é 1.43%.

Em 1982, Michels e Trappeniers publicaram dez pontos de simulação de DM para o fluido ER, gerados por limite para temperatura infinita do potencial FR ($T = \infty$; ver Tabela IV.1). A Figura IV.1 mostra que estes valores são os mais baixos de todos. Ver-se-á, na próxima secção, que as autodifusividades de FR de Michels e Trappeniers (1982) exibem diferenças idênticas em relação às calculadas por todos os outros autores. Usando os seus dados para extrair γ e ρ_s da equação IV.8, obtêm-se $\gamma = 1.0875$, $\rho_s = 1.3762$ e AAD=1.96%. Constatase que o valor de γ está fora dos limites com significado físico (ver Tabela IV.1), o que denuncia, uma vez mais, a ocorrência de erros sistemáticos nestas simulações.

Síntese

(i) Para o fluido ER recomendam-se os coeficientes de autodifusão de DM de Erpenbeck e Wood (1991) e Alder et al. (1970), assim como as equações IV.5 e IV.9 para os representar na gama de densidades 0.0-0.9; (ii) As equações IV.3 (Speedy, 1987), IV.5 (Erpenbeck e Wood, 1991) e IV.9 (este trabalho) são adoptadas como

equações fundamentais para a representação das autodifusividades dos fluidos FR e LJ (ver próximas secções).

IV.4. Fluido Fosso Rectangular (FR)

Teoria e Base de Dados.

O fluido FR é o modelo mais simples que possui as características básicas de uma substância real, pois integra as ideias de repulsão e atracção, embora de uma forma grosseira. É composto de esferas rígidas impenetráveis de diâmetro σ , rodeadas por um fosso atractivo, constante, de intensidade $-\epsilon_{FR}$, que se estende até separações $K\sigma$. Desta forma, o seu potencial de interacção é triparamétrico e define-se de acordo com:

$$u_{FR}(r) = \begin{cases} \infty, & r \leq \sigma \\ -\epsilon_{FR}, & \sigma < r < K\sigma \\ 0, & r \geq K\sigma \end{cases} \quad (IV.10)$$

onde r é a coordenada radial. O valor de K mais frequentemente estudado é 1.5. Devido ao fosso atractivo do fluido FR, há uma região onde coexistem líquido e vapor, o que se reflecte na ocorrência de um ponto crítico. Chang e Sandler (1994b) calcularam as suas coordenadas reduzidas: $T_c^* = T_c / (\epsilon_{FR} / k) = 1.22$ e $\rho_c^* = \rho_c \sigma^3 = 0.30$.

Este modelo é útil em cálculos exploratórios e traduz o comportamento de algumas moléculas complexas, uma vez que já possui três parâmetros ajustáveis. De facto, têm sido encetadas algumas tentativas para desenvolver equações de estado para fluidos reais baseadas no modelo FR.

Nos últimos anos, as expressões teóricas de várias propriedades de equilíbrio do fluido FR têm sido objecto de grande investigação. Os trabalhos de Tang e Lu (1994) e Chang e Sandler (1994a, b) oferecem expressões analíticas para a função distribuição radial e outras propriedades termodinâmicas. Podem, todavia, obter-se modelos muito

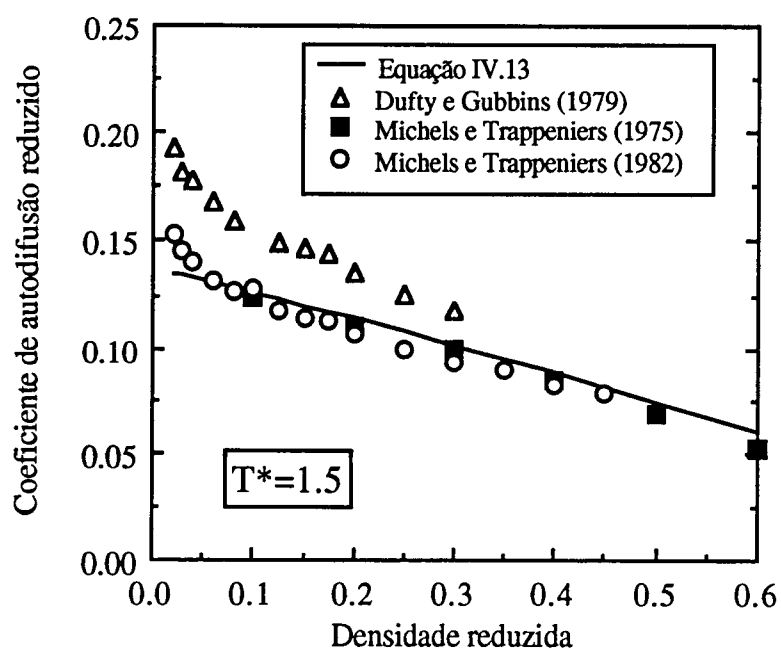
mais simples a partir da representação semi-empírica dos resultados de simulações de MC (v.g., Alder et al., 1972; Lee et al., 1985; Lee e Chao, 1988).

Tal como para o fluido ER, as expressões teóricas para o cálculo das propriedades de transporte do fluido FR estão ainda aquém do aceitável. Longuet-Higgins e Valleau (LHV) (1958) derivaram a primeira função teórica para as autodifusividades FR, seguidamente analisada por vários autores (Davis et al., 1961; Brown e Davis, 1971; Alder et al., 1974). Davis e Luks (1965) compararam dados experimentais do árgon com as previsões LHV e verificaram que a teoria calcula valores sistematicamente inferiores em cerca de 35%. Collings e McLaughlin (1980) observaram uma larga dispersão nas estimativas e um AAD de 42% para treze líquidos poliatômicos simples. Dufty et al. (1991) compararam o desempenho de três modelos teóricos de coeficientes de autodifusão: a teoria LHV, o modelo das Colisões Completas e a teoria da Aproximação de Anéis Repetidos, mostrando que somente o último fornece estimativas aceitáveis. Contudo, a sua complexidade e as integrações numéricas envolvidas (Marchetti e Dufty, 1981; Dufty et al., 1991) tornam-no bastante denso e importuno em termos de cálculo, contribuindo para o seu abandono. Estas dificuldades promovem ainda mais os modelos semi-empíricos simples, capazes de reproduzir os coeficientes de autodifusão gerados por simulações de DM.

Na Tabela IV.2 listam-se as referências dos dados de autodifusividades do fluido FR, doravante simbolizadas por D_{FR} . O maior número de pontos calculados (66% do total) e a investigação mais extensa sob o ponto de vista intervalar ($0.667 \leq T^* \leq \infty$; $0.02 \leq \rho^* \leq 0.90$) deve-se a Michels e Trappeniers (1982). Infelizmente, as suas simulações mostram-se incongruentes com as publicadas por outros autores (v.g., Alley e Alder, 1975; Dufty e Gubbins, 1979), corroborando os desvios constatados para o fluido ER (ver Figura IV.1). A Figura IV.2 ilustra estas inconsistências, mostrando uma comparação com os dados de Dufty e Gubbins (1979) a $T^* = 1.5$.

Tabela IV.2 - Base de dados das autodifusividades do fluido Fosso Rectangular.

Autores	T^*	ρ^*	NDP
Alley e Alder (1975)	0.790 - 8.84	0.4714 - 0.8839	16
Michels e Trappeniers (1975)	1.500	0.0200 - 0.4500	15
Scarfe et al. (1976)	0.944 - 3.00	0.3000 - 0.7000	20
Dufty e Gubbins (1979)	1.500	0.0200 - 0.3000	11
Michels e Trappeniers (1982)	0.667 - ∞	0.1000 - 0.9000	76

**Figura IV.2** - Ilustração das inconsistências encontradas entre dados de coeficientes de autodifusão publicados por diferentes autores para o fluido FR.

Recentemente, baseando-se na teoria da função memória, Straub (1992) provou que é possível correlacionar as difusividades dos fluidos FR e ER com uma equação simples:

$$\frac{D_{FR}}{D_{ER}} = \frac{1}{1 + \alpha_{FR}/T^*} \quad (IV.11)$$

onde $T^* = kT/\varepsilon_{FR}$ é a temperatura reduzida e α_{FR} é um parâmetro. Foram apresentadas equações similares para o potencial Sutherland e para o fluido LJ (Hirschfelder et al., 1954; Straub, 1992).

Neste trabalho sugere-se uma nova relação entre D_{FR} e D_{ER} . Como a equação de D_{FR} tem que envolver os conceitos de volume molecular de exclusão e de energia de activação, em conformidade com os princípios híbridos do potencial FR, selecciona-se o modelo de Macedo e Litovitz (1965) derivado na secção II.8 (equação II.78), e aqui reescrito da seguinte forma:

$$D_{FR} = D_{ER} \exp\left(-\frac{\alpha_{FR} \varepsilon_{FR}}{kT}\right) = D_{ER} \exp\left(-\frac{\alpha_{FR}}{T^*}\right) \quad (IV.12)$$

Note-se que esta relação se reduz à equação IV.11, se se substituir a exponencial pela aproximação de primeira ordem da sua série de Taylor.

Tal como foi mencionado na secção anterior, as expressões adoptadas para D_{ER} são as equações IV.3, IV.5 e IV.9, devidas, respectivamente, a Speedy (1987), Erpenbeck e Wood (1991) e a este trabalho. Em todos os cálculos é usada a autodifusividade reduzida, definida por $D_{FR}^* \equiv \rho \sigma^2 D_{FR} / (kT/m)^{\frac{1}{2}}$.

As relações IV.11 e IV.12 proporcionam duas equações monoparamétricas para D_{FR}^* , independentemente do modelo de esfera rígida escolhido. O parâmetro α_{FR} optimiza-se para cada expressão D_{ER} especificada.

Para o fluido FR há 138 pontos *experimentais*, tendo-se rejeitado 15 deles neste capítulo. Devido à proximidade do ponto de fusão, os dados para $T^* < 0.94$ não foram incluídos. O mesmo aconteceu com os valores de qualidade questionável de Michels e Trappeniers (1982) para $T^* \leq 1.0$.

Resultados.

Na Tabela IV.3 estão compilados os resultados das optimizações efectuadas para o fluido Fosso Rectangular. Indicam-se as equações combinadas, o parâmetro α_{FR} correlacionado e os desvios absolutos médios (AAD) do ajuste. O termo atractivo (ou da temperatura) aparenta desempenhar um papel importante no fenómeno difusivo. No caso específico do acoplamento das equações IV.9 e IV.12, (ambas sugeridas neste trabalho), a equação resultante é:

$$D_{FR}^* = 0.21157 \exp\left(-\frac{0.75\rho^*}{1.2588-\rho^*}\right) \exp\left(-\frac{0.81061}{T^*}\right) \quad (IV.13)$$

Tabela IV.3 - Resultados calculados para o fluido Fosso Rectangular.
($\rho^* = 0.02 - 0.90$; $T^* = 0.94 - \infty$; NDP=123)

Equações combinadas	α_{sw}	AAD
IV.3 e IV.12	0.71031	12.30
IV.5 e IV.12	0.79771	15.29
IV.9 e IV.12*	0.81061	14.57
IV.9 e IV.11	1.27080	14.92

* Esta combinação corresponde à equação IV.13.

Os desvios obtidos com a equação IV.13 estão representados na Figura IV.3; os referentes às equações IV.11 e IV.12 remetem-se para a Figura IV.4. Pode observar-se que são mais pronunciados nas regiões de baixa temperatura e de alta densidade (ver Figuras IV.3 e IV.4, respectivamente), o que enfatiza a forma tosca e ingénua com que o potencial FR trata as interações atractivas.

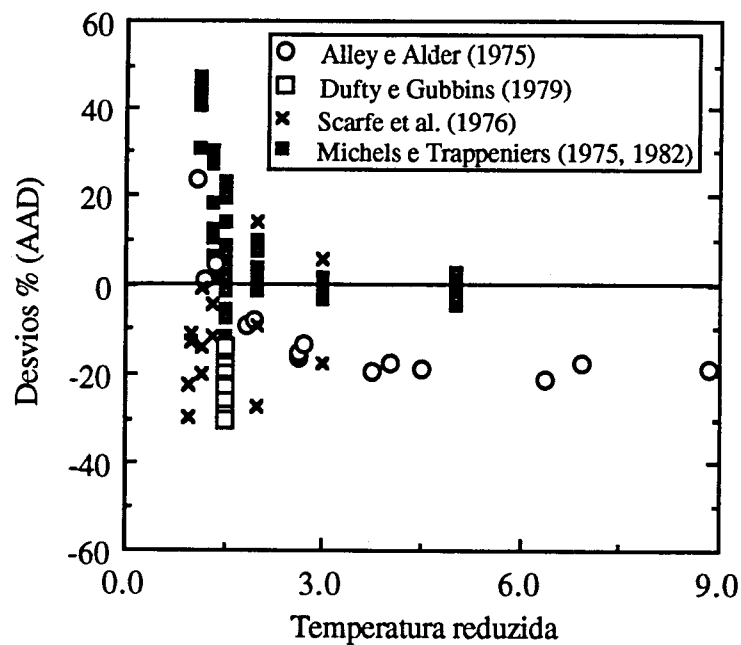


Figura IV.3 - Representação dos desvios fornecidos pela equação IV.13 em função da temperatura reduzida para o fluido FR.

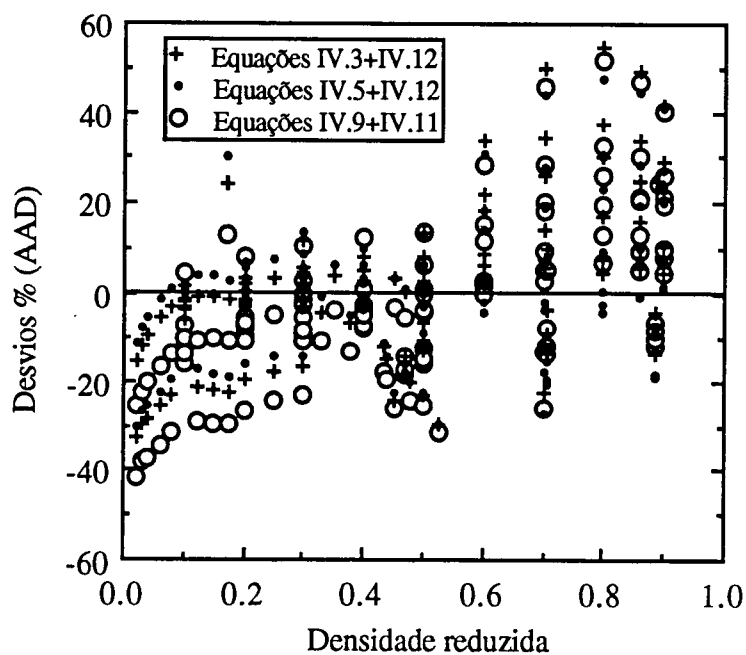


Figura IV.4 - Desvios fornecidos por diferentes equações do fluido FR representados em função da densidade reduzida (os valores dos parâmetros α_{FR} das equações estão patentes na Tabela IV.3).

Os resultados patentes nas figuras e tabela anteriores interpretam-se com facilidade, atendendo aos seguintes factos: (1) Da Figura IV.1 verifica-se que as simulações de DM das autodifusividades do fluido ER se ordenam decrescentemente como: Erpenbeck e Wood (1991) > Speedy (1987) > Michels e Trappeniers (1982); (2) Os coeficientes publicados por Michels e Trappeniers (1982) para o fluido ER foram calculados pelo limite das autodifusividades FR para temperatura infinita (ver Tabela IV.1); (3) As simulações de DM de Michels e Trappeniers (1982) para o fluido FR são as que exibem os valores mais baixos (ver Figura IV.2); (4) Grande parte dos dados disponíveis para este fluido atribuem-se aos mesmos autores: pertencem-lhes 90 dos 123 pontos publicados.

Os factos enunciados justificam que a combinação das equações IV.3 (Speedy, 1987) e IV.12 forneça melhores resultados (AAD=12.30%) do que as combinações IV.5-IV.12 (AAD=15.29%) e IV.9-IV.12 (i.e., equação IV.13) (AAD=14.57%).

É interessante referir que a melhor representação dos coeficientes de autodifusão do fluido FR se alcança por substituição na equação IV.12 da equação IV.8 com $\gamma = 1.0875$ e $\rho_s = 1.3762$ - parâmetros otimizados com as 10 autodifusividades de ER de Michels e Trappeniers (1982) (ver Tabela IV.1). Este resultado não é surpreendente, pois decorre da grande homogeneidade de dados envolvidos no seu cálculo. Convém, todavia, realçar a falta de significado físico de $\gamma > 1$.

A análise efectuada nesta secção legitima atribuir-se às simulações de DM do fluido FR a responsabilidade da grandeza dos desvios encontrados.

Síntese.

(i) Podem obter-se modelos simples para o fluido FR, acoplando um termo energético (de temperatura) às equações desenvolvidas para esferas rígidas. (ii) Modelos monoparamétricos como as equações IV.11 ou IV.12 combinados com expressões apropriadas para o coeficiente de autodifusão de ER fornecem resultados globalmente satisfatórios, se atendermos às importantes incongruências observadas entre os dados de

DM publicados por diferentes autores. (iii) Recomendam-se a equação IV.13 ou o par IV.3-IV.12 (com $\alpha_{FR} = 0.71031$), para estimar D_{FR}^* com desvios inferiores a 15%. (iv) Sugere-se que devem ser efectuadas mais simulações de DM para o fluido FR, por forma a esclarecer e colmatar as inconsistências patentes nos dados actualmente existentes.

IV.5. Fluidos Lennard-Jones (LJ) e Lennard-Jones Repulsivo (WCA LJ)

As secções anteriores debruçaram-se sobre os modelos mais idealizados de moléculas reais, ER e FR, ambos possuindo funções potencial descontínuas. Às esferas rígidas atribuí-se um volume molecular; ao fluido FR acoplou-se um fosso atractivo. No Capítulo III mostrou-se que um potencial de interacção mais realista, cujas propriedades termodinâmicas e de transporte têm sido extensivamente estudadas, é o potencial de Lennard-Jones (6-12) (LJ) (equação III.1). Simultaneamente, verificou-se que as teorias da perturbação - que definem critérios para os diâmetros efectivos de esferas rígidas (DEERs) - podem gerar este modelo a partir do fluido Lennard-Jones repulsivo (WCA LJ) (equação II.2), introduzindo-lhe a parte atractiva inexistente. Esta abordagem será implementada neste capítulo, de acordo com o esquema da Figura I.3.

Relativamente às propriedades de transporte, os métodos teóricos de previsão para o fluido LJ fornecem apenas resultados qualitativos (v.g., Lucas e Moser, 1979; Heyes e Powles, 1990; Heyes et al., 1993), repetindo-se o problema encontrado nos fluidos ER e FR, descritos anteriormente.

Heyes (1983) propôs uma equação empírica com treze parâmetros ajustados a autodifusividades simuladas por DM. Esta correlação será comparada com os modelos propostos neste trabalho. Mais tarde, Heyes (1987, 1988) explorou o método dos DEERs para representar estes coeficientes, usando, para o efeito, uma expressão polinomial exprimindo os diâmetros efectivos em função da temperatura. Castillo et al. (1991) abordaram as viscosidades e as condutividades térmicas do fluido LJ de forma

inteiramente análoga, obtendo, no entanto, desvios bastante elevados. Speedy et al. (1989) apresentaram um modelo preditivo para os coeficientes de autodifusão de LJ.

Há numerosos trabalhos relativos a simulações de DM de autodifusividades dos fluidos LJ e WCA LJ. Na Tabela IV.4 estão listadas as suas referências, os intervalos de temperatura e densidade reduzidas e o número de pontos publicados. Na sua totalidade albergam as temperaturas e densidades encontradas em problemas práticos. Kushick e Berne (1973) e Straub (1992) reportam dados para o modelo WCA LJ, $D_{\text{WCA LJ}}^*$.

Em todos os cálculos é usada a difusividade reduzida $D^* = \rho(\sigma_{\text{LJ}})^2 D / (\epsilon_{\text{LJ}}/m)^{\frac{1}{2}}$, quer D se refira a $D_{\text{WCA LJ}}$ ou D_{LJ} .

Tabela IV.4 - Base de dados das autodifusividades dos fluidos LJ e WCA LJ.

Autores	T^*	ρ^*	NDP
Levesque e Verlet (1970)	0.760 - 5.09	0.300 - 0.8500	22
Kushick e Berne (1973)	0.740 - 5.13	0.300 - 0.8500	8
Carelli et al. (1976)	0.687 - 1.90	0.300 - 0.8400	25
Michels e Trappeniers (1978)	1.300 - 1.50	0.000 - 0.3024	50
Clarke (1979) ^a	0.380 - 0.70	0.840 - 1.0340	13
Lucas e Moser (1979)	0.788 - 4.02	0.300 - 0.8500	10
Heyes (1983)	0.710 - 4.58	0.200 - 1.1130	54
Erpenbeck (1987)	1.080	0.850	1
Heyes (1987) ^b	1.4562	0.100 - 1.0017	16
Hammonds e Heyes (1988) ^b	0.720 - 10.0	0.400 - 1.0600	67
Heyes (1988)	0.720 - 10.0	0.300 - 1.2200	211
Erpenbeck (1988)	0.722	0.8442	1
Borgelt e Hoheisel (1990)	0.673 - 2.54	0.780 - 0.8839	46
Heyes e Powles (1990)	0.722 - 6.00	0.500 - 1.4000	26
Straub (1992)	0.750 - 4.00	0.300 - 1.0500	35
Heyes et al. (1993)	0.707 - 6.02	0.500 - 1.0000	4
Kincaid et al. (1994)	2.000	0.050 - 0.5000	6

^a Dados não usados nos cálculos, pois referem-se a líquido subarrefecido.

^b Dados incluídos em Heyes (1988).

IV.5.1 Fluido Lennard-Jones Repulsivo (WCA LJ)

Teoria e Base de Dados.

Os trabalhos de Kushick e Berne (1973) e de Straub (1992) revelam que as diferenças entre os fluidos Lennard-Jones e Lennard-Jones Repulsivo não são desprezáveis, particularmente a baixas temperaturas. A gama de densidades estudada é $0.30 \leq \rho^* \leq 1.05$; a de temperatura é $0.74 \leq T^* \leq 5.13$. Neste trabalho os cálculos dividem-se em duas partes: a primeira refere-se ao intervalo $0.3 \leq \rho^* \leq 0.95$; a segunda considera todos os pontos, isto é, $0.30 \leq \rho^* \leq 1.05$.

As autodifusividades do fluido WCA LJ serão estimadas recorrendo ao método dos DEERs (ver Figura I.3), minuciosamente descrito no Capítulo III. Assim, ter-se-á:

$$D_{\text{WCA LJ}}(T^*, \rho^*) = D_{\text{ER}}[\sigma_{\text{ef}}(T^*, \rho^*)] \quad (\text{IV.14})$$

onde a densidade em número reduzida se define, presentemente, como $\rho^* = \rho(\sigma_{\text{ef}})^3$. O método implementa-se com os modelos de ER dados pelas equações IV.3 (Speedy, 1987), IV.5 (Erpenbeck e Wood, 1991) e IV.9 (este trabalho), combinados com as expressões de Ben-Amotz e Herschbach (1990) para o DEER (equações III.A.5, III.A.9, III.A.13 e III.A.16, correspondentes aos critérios de B, BH, WCA e LWCA, respectivamente), cuja forma geral está representada pela equação III.4.

Neste trabalho sugere-se um novo diâmetro efectivo baseado na regra de Boltzmann (DEER BDM - das iniciais Boltzmann-Dinâmica-Molecular). Para isso fixa-se $\alpha_o^* = 2^{1/6}$ na equação III.4 e optimiza-se o parâmetro T_o^* usando a nossa equação de D_{ER} (equação IV.9) e as autodifusividades de DM do fluido WCA LJ. O processo de cálculo corresponde a efectuar uma minimização com as equações:

$$D_{\text{WCA LJ}}^*(T^*, \rho^*) = 0.21157 \sqrt{T^*} \exp\left(-\frac{0.75\rho^*}{1.2588 - \rho^*}\right) \quad (\text{IV.15.a})$$

$$\sigma_{ef}^*(T^*) = \frac{\sigma_{ef}(T^*)}{\sigma_{LJ}} = 2^{\frac{1}{3}} \left[1 + \left(\frac{T^*}{T_o^*} \right)^{\frac{1}{3}} \right]^{-\frac{1}{3}} \quad (IV.15.b)$$

onde, não obstante a redundância, se lembra que $\rho^* = \rho(\sigma_{ef}^*)^3$.

Para além das expressões de Ben-Amotz e Herschbach (1990) atrás mencionadas, estão também admitidos, para comparação, o DEER proposto (BDM) e o diâmetro de Speedy et al. (1989) segundo o critério de Boltzmann (BS, equação III.A.4).

Resultados.

Os desvios percentuais (AAD) obtidos para o fluido WCA LJ estão listados na Tabela IV.5 e mostrados em pormenor na Figura IV.5. Para os intervalos de densidade reduzida considerados, o parâmetro T_o^{*-1} dos diâmetros efectivos BDM otimizados são: $T_o^{*-1}=1.3851$ para $0.3 \leq \rho^* \leq 1.05$, e $T_o^{*-1}=1.3229$ para $0.3 \leq \rho^* \leq 0.95$. O DEER no intervalo $0.3 \leq \rho^* \leq 0.95$ corresponde à equação III.A.6 (veja-se na Figura III.1, curva 6, a sua representação gráfica).

Tabela IV.5 - Resultados (AAD) para o fluido Lennard-Jones Repulsivo (WCA LJ).

D_{ER}	Expressão para o Diâmetro Efectivo de Esfera Rígida (DEER):					
	BDM	BAH	BHAH	WCAAH	LWCAAH	BS
		(III.A.5)	(III.A.9)	(III.A.13)	(III.A.16)	(III.A.4)
$\rho^* = 0.30 - 0.95$; $T^* = 0.74 - 5.10$; NDP = 36						
IV.3	-	14.89	32.19	29.00	26.63	11.22
IV.5	-	8.37	26.33	22.72	20.11	20.23
IV.9	3.33 ^a	8.34	25.93	22.43	19.90	20.47
$\rho^* = 0.30 - 1.05$; $T^* = 0.74 - 5.10$; NDP = 42						
IV.3	-	18.61	39.17	34.41	31.34	14.25
IV.5	-	12.38	35.46	29.34	25.71	24.29
IV.9	4.06 ^b	11.66	32.78	27.69	24.42	24.45

^a Parâmetros do DEER BDM (equação III.4) para $0.3 \leq \rho^* \leq 0.95$: $\alpha_o^* = 2^{\frac{1}{3}}$ e $T_o^{*-1} = 1.3229$.

^b Parâmetros do DEER BDM (equação III.4) para $0.3 \leq \rho^* \leq 1.05$: $\alpha_o^* = 2^{\frac{1}{3}}$ e $T_o^{*-1} = 1.3851$.

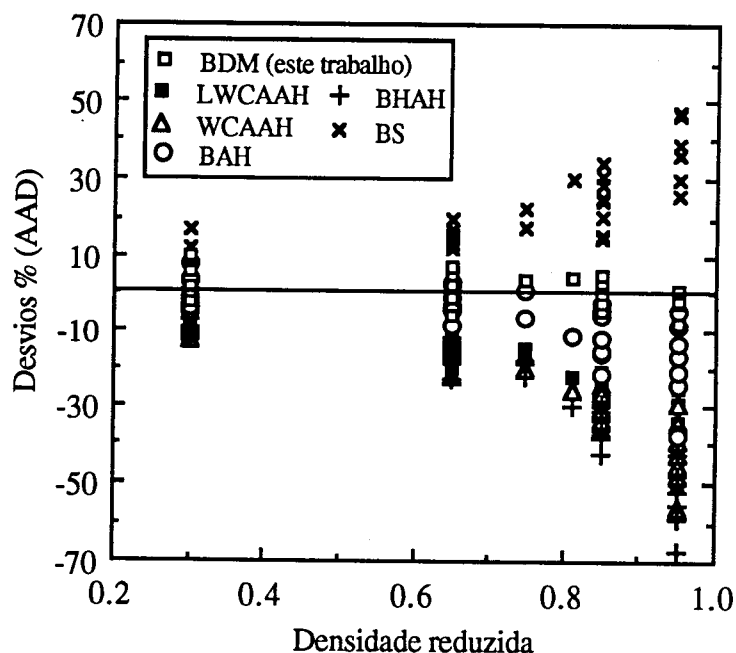


Figura IV.5 - Desvios calculados para o fluido Lennard-Jones Repulsivo (WCA LJ) usando o modelo de ER proposto (equação IV.9) juntamente com os DEERs de Ben-Amotz e Herschbach (1990) (AH) (para os critérios de B, BH, WCA e LWCA), e os dois DEERs da regra de B devidos a Speedy et al. (1989) (BS) e a este trabalho (BDM).

As melhores estimativas são conseguidas pela combinação das equações IV.5 ou IV.9 com os diâmetros efectivos BAH e BDM. A expressão de Speedy et al. (1989) segundo o critério de Boltzmann (BS) juntamente com a equação IV.3 também produz resultados aceitáveis. A Figura IV.5 mostra que o DEER BS sobreestima as autodifusividades, demarcando-se do comportamento de todas as outras equações.

A principal ilacção a tirar deste estudo é que os coeficientes de autodifusão são extremamente sensíveis ao diâmetro. De facto, as previsões com o DEER BAH são significativamente melhoradas, quando se emprega o diâmetro efectivo optimizado neste trabalho (BDM) (AADs: 8.34% versus 3.33%, e 11.66% versus 4.06%). Note-se da Figura III.1 - curvas 9 e 6, respectivamente - que os diâmetros facultados por ambas as expressões são altamente semelhantes, praticamente coincidentes mesmo.

O DEER BDM fornece claramente as melhores estimativas de D_{WCA}^* .

IV.5.2 Fluido Lennard-Jones (LJ) - Efeito das forças atractivas.

Teoria e Base de Dados.

Nesta sub-secção foca-se o efeito das forças atractivas nos coeficientes de autodifusão do fluido LJ. De acordo com Kushick e Berne (1973) e Straub (1992) o papel que desempenham no processo de transporte é apreciável, especialmente a baixas temperaturas. O mesmo se observou no Capítulo III, tendo-lhe sido, inclusivamente, reservado o ponto cinco das conclusões finais (ver secção III.4).

Na Tabela IV.4 estão listadas as referências dos dados de DM disponíveis. Da mesma forma que para o fluido Lennard-Jones Repulsivo, também aqui se dividem os cálculos em duas partes: a primeira refere-se ao intervalo $0.0 \leq \rho^* \leq 0.9$; a segunda envolve todos os pontos publicados, isto é, $0.0 \leq \rho^* \leq 1.22$. As autodifusividades de Heyes e Powles (1990) para $\rho^*=1.3$ e 1.4 foram rejeitadas, porquanto são exageradamente pequenas. O intervalo de temperatura reduzida é o mesmo em ambas as partes: $T^* = 0.72 - 10.0$. As medições de Clarke (1979) não foram aceites nestes cálculos, pois aludem a líquido subarrefecido ($T^* \leq 0.7$ e $\rho^* \geq 0.84$).

Straub (1992) indicou uma correlação análoga à equação IV.11 para relacionar D_{LJ} com D_{WCALJ} :

$$\frac{D_{LJ}}{D_{WCALJ}} = \frac{1}{1 + \alpha_{LJ}/T^*} \quad (IV.16)$$

onde α_{LJ} é um parâmetro ajustável às autodifusividades LJ. Da análise dos resultados de Kushick e Berne (1973), Speedy et al. (1989) propuseram a seguinte equação alternativa para D_{LJ} :

$$D_{LJ} = D_{ER}(\sigma_{ef}) \left(1 - \frac{\alpha_{LJ}}{T^*} \right) \quad (IV.17)$$

onde $\alpha_{LJ}=0.14$. Admitiram, simultaneamente, um factor exponencial para a contribuição atractiva - $\exp(-\alpha_{LJ}/T^*)$, com $\alpha_{LJ}=0.5$ - e trataram a parte repulsiva com o seu

diâmetro efectivo (DEER BS, equação III.A.4). O modelo final foi, contudo, validado com um pequeno número de pontos apenas.

De harmonia com estes trabalhos e em sintonia com o tratamento dado ao fluido FR, sugere-se a equação IV.18 para reproduzir todos os dados de DM do fluido LJ:

$$D_{LJ} = D_{ER}(\sigma_{ef}) \exp\left(-\frac{\alpha_{LJ}}{T^*}\right) \quad (IV.18)$$

Note-se que esta relação se reduz às equações IV.16 e IV.17, substituindo a exponencial pela sua série de Taylor truncada no segundo termo.

Usando na equação IV.18 a nossa expressão de D_{ER} (equação IV.9) e o DEER BDM proposto atrás para $0.3 \leq \rho^* \leq 0.95$ (equação III.A.6), fica delineado um modelo de autodifusão do fluido LJ que integra um único parâmetro (α_{LJ}), cujo valor pode ser correlacionado a partir das simulações de DM existentes. Consequentemente:

$$D_{LJ}^* = \frac{0.2116\sqrt{T^*}}{[\sigma_{BDM}^*(T^*)]^2} \exp\left(-\frac{0.75\rho^*}{1.2588-\rho^*}\right) \exp\left(-\frac{\alpha_{LJ}}{T^*}\right) \quad (IV.19)$$

Resultados.

As equações IV.16 e IV.18 foram testadas com os DEERs BAH, BDM, BHAH e WCAAH, (equações III.A.5, III.A.6, III.A.9 e III.A.13, respectivamente), combinados com os modelos de D_{ER} dados pelas equações IV.3 (Speedy, 1987) e IV.9 (trabalho actual). Os resultados calculados estão patentes na Tabela IV.6. Revela-se uma empatia ou indiferença entre as equações IV.16 e IV.18, decorrente dos baixos valores encontrados para a razão α_{LJ}/T^* .

As autodifusividades do fluido Lennard-Jones Repulsivo são superiores às do fluido LJ (Kushick e Berne, 1973; Straub, 1992). Este facto entra em conflito com os valores negativos de α_{LJ} correlacionados com os DEERs BHAH e WCAAH. Somente as equações BAH e BDM afirmam claramente a individualidade de cada fluido.

Tabela IV.6 - Resultados calculados para o fluido Lennard-Jones (LJ).

Equações	DEER BAH		DEER BDM		DEER BHAH		DEER WCA	
	α_{LJ}	AAD	α_{LJ}	AAD	α_{LJ}	AAD	α_{LJ}	AAD
CASO 1: $\rho^* \leq 0.90$ e $NDP = 328$; (Speedy et al. (1989): AAD=10.76; Heyes (1983): AAD=8.64)								
1-17	0.06025	5.72	-	-	-0.15327	12.33	-0.11852	10.75
6-15	0.17503	5.02	-	-	-0.05561	10.04	-0.02116	8.44
6-17	0.16119	5.07	0.26811	5.29 ^a	-0.05726	10.04	-0.02151	8.44
CASO 2: $\rho^* \leq 1.22$ e $NDP = 435$; (Speedy et al. (1989): AAD=11.24; Heyes (1983): AAD=9.80)								
1-17	0.03494	7.53	-	-	-0.21120	20.97	-0.16842	16.63
6-15	0.15403	6.10	-	-	-0.10676	18.24	-0.06479	13.77
6-17	0.14397	6.12	0.27862	5.62 ^a	-0.11486	18.24	-0.06843	13.73

^a Em ambos os casos o parâmetro T_o^* em BDM é $T_o^{*-1} = 1.3229$, ou seja, corresponde à equação III.A.6.

Da comparação efectuada no Capítulo III, sabe-se que os critérios BH, WCA e LWCA fornecem diâmetros efectivos superiores aos de Boltzmann (ver Figuras III.1 e III.3). Os valores elevados de σ_{ef} repercutem-se em baixos coeficientes de autodifusão para o fluido WCA LJ, seguidamente compensados pelos valores negativos do parâmetro α_{LJ} .

Os resultados obtidos provam que a equação IV.19 (com $\alpha_{LJ} = 0.27862$) pode ser combinada com o DEER BDM (equação III.A.6) para reproduzir com precisão todos os dados de DM do fluido LJ (AAD=5.62%) (gama de densidades: $0.0 \leq \rho^* \leq 1.22$; gama de temperaturas: $0.72 \leq T^* \leq \infty$). A equação global é:

$$D_{LJ}^* = \frac{0.2116\sqrt{T^*}}{[\sigma_{BDM}^*(T^*)]^2} \exp\left(-\frac{0.75\rho^*}{1.2588 - \rho^*}\right) \exp\left(-\frac{0.27862}{T^*}\right) \quad (IV.20.a)$$

$$\sigma_{BDM}^*(T^*) = 2^{\frac{1}{3}} \left[1 + (1.3229T^*)^{\frac{1}{3}} \right]^{-\frac{1}{3}} \quad (IV.20.b)$$

onde, insistindo uma vez mais, a densidade reduzida é $\rho^* = \rho(\sigma_{ef})^3 = \rho(\sigma_{BDM})^3$.

Estão também patentes na Tabela IV.6 os desvios previstos pelo modelo exponencial de Speedy et al. (1989) e pela equação empírica de Heyes (1983), que integra treze parâmetros ajustados às autodifusividades. Estes resultados (11.24% e 9.80%, respectivamente) são nitidamente inferiores aos conseguidos pela equação IV.20 aqui desenvolvida, e descobrem, muito especialmente, a ineficácia da relação de Heyes (1983).

A Figura IV.6 ilustra detalhadamente os erros fornecidos pela equação IV.20. Consta-se que os dados de DM dos vários autores se apresentam bastante consistentes, em clara oposição ao que sucedia com os fluidos ER e FR. Observa-se, também, que a densidades elevadas aumenta a dispersão nos dados computacionais (Heyes, 1983, 1987, 1988; Heyes e Powles, 1990; Borgelt et al., 1990). Importa destacar que os pontos de Carelli et al. (1976) e Straub (1992) estão afectados de desvios sistemáticos.

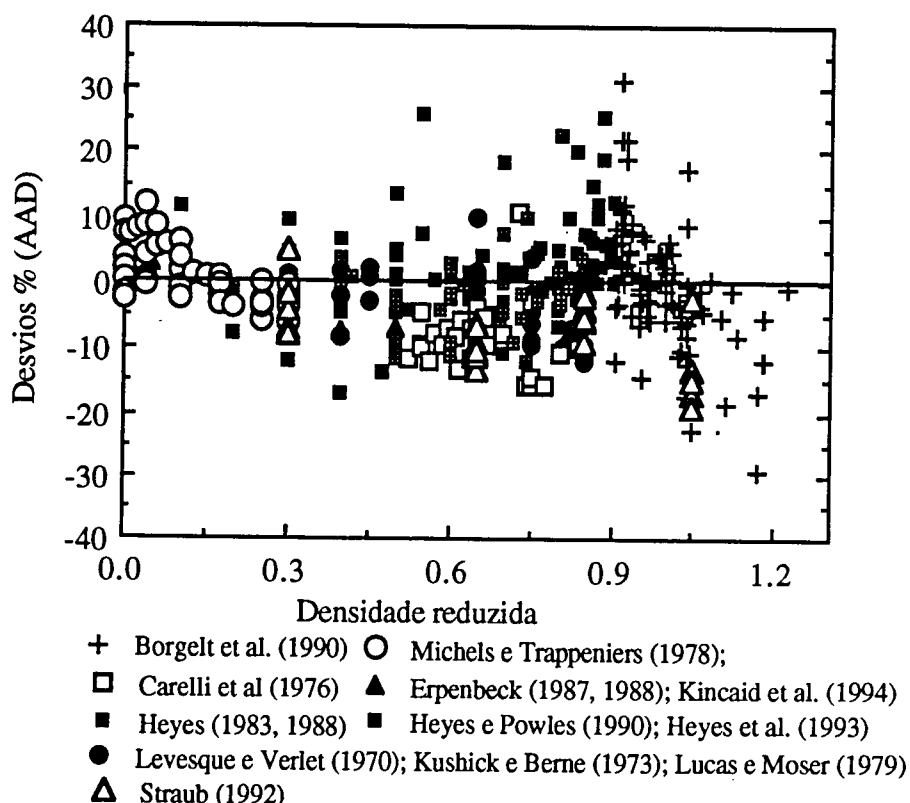


Figura IV.6 - Desvios calculados com a equação IV.20 para as autodifusividades do fluido LJ (são ilustrados resultados individuais por autor).

IV.6. Simbologia e Notações

AAD	$= (100/NDP) \sum_{i=1}^{NDP} D_i^{*calculada} - D_i^{*DM} / D_i^{*DM}$, média dos desvios percentuais absolutos (iniciais de <i>average absolute deviation</i>). Função objectivo adoptada neste trabalho
B	critério de Boltzmann para diâmetro efectivo de esfera rígida
BAH	diâmetro efectivo de esfera rígida de Ben-Amotz e Herschbach (1990) para o critério de Boltzmann (B) (equação III.A.5)
BDM	diâmetro efectivo de esfera rígida representado pela equação IV.15.b com T_0^* optimizado a partir de dados de dinâmica molecular do fluido WCA LJ (valores de T_0^* no rodapé da Tabela IV.5) - trabalho actual
BH	critério de Barker-Henderson para diâmetro efectivo de esfera rígida
BHAH	diâmetro efectivo de esfera rígida de Ben-Amotz e Herschbach (1990) para o critério de Barker-Henderson (BH) (equação III.A.9)
BS	diâmetro efectivo de esfera rígida de Speedy et al. (1989) para o critério de Boltzmann (B) (equação III.A.4)
D	coeficiente de autodifusão, cm^2 / s
D_0	coeficiente de autodifusão de gás diluído, cm^2 / s (equação IV.4)
D_E	coeficiente de autodifusão de Enskog (equação IV.6)
D_{FR}^*	$= \rho \sigma_{FR}^2 D_{FR} / (kT/m)^{1/2}$, coeficiente de autodifusão do fluido fosso rectangular reduzido
D_{LJ}^*	$= \rho \sigma_{LJ}^2 D_{LJ} / (\epsilon_{LJ}/m)^{1/2}$, coeficiente de autodifusão do fluido Lennard-Jones reduzido
$D_{WCA LJ}^*$	$= \rho \sigma_{LJ}^2 D_{WCA LJ} / (\epsilon_{LJ}/m)^{1/2}$, coeficiente de autodifusão do fluido Lennard-Jones repulsivo (ou fluido Weeks-Chandler-Andersen) reduzido
$D_{ER}(N)$	coeficiente de autodifusão do fluido esfera rígida obtido por simulação de dinâmica molecular para um sistema com N partículas
$D_{ER}(\infty)$	extrapolação do coeficiente $D_{ER}(N)$ para sistema infinito
DEER	diâmetro efectivo de esfera rígida
DM	(simulações de) dinâmica molecular
ER	fluido esfera rígida
FAV	função autocorrelação da velocidade (equação IV.1)
FR	fluido fosso rectangular (potencial definido pela equação IV.10)
$g(\sigma)$	função distribuição radial no ponto de contacto de esferas rígidas ($r = \sigma$); calculada pela equação de Carnahan-Starling (1969) (equação IV.7)
k	$= 1.38048 \times 10^{-23} \text{ J / K}$, constante de Boltzmann
K	largura do fosso rectangular do potencial FR (ver equação IV.10)

LJ	fluido Lennard-Jones (potencial definido pela equação III.1)
LWCA	critério de Lado para diâmetro efectivo de esfera rígida
LWCAAH	diâmetro efectivo de esfera rígida de Ben-Amotz e Herschbach (1990) para o critério de Lado (LWCA) (equação III.A.16)
m	massa de uma molécula, kg
MC	(simulações de) Monte Carlo
N	números de moléculas de um sistema
NDP	número de pontos da base de dados
r	coordenada radial numa função potencial
t	tempo
T	temperatura absoluta, K
T_o^*	parâmetro na equação IV.15.b (os valores optimizados encontram-se no rodapé da Tabela IV.5)
T^*	$= kT/\epsilon$, temperatura absoluta reduzida
$u(r)$	função potencial intermolecular, J/mol
v_1	velocidade de uma partícula numa simulação de dinâmica molecular (ver equações IV.1 e IV.2)
V	volume, cm^3
V_o	$= N\sigma^3/\sqrt{2}$, volume incompressível (correspondente a um empacotamento molecular máximo de esferas rígidas), cm^3
WCA	critério de Weeks-Chandler-Andersen para diâmetro efectivo de esfera rígida
WCALJ	fluido Weeks-Chandler-Andersen (componente repulsiva do fluido Lennard-Jones - potencial definido pela equação III.2)
WCAAH	diâmetro efectivo de esfera rígida de Ben-Amotz e Herschbach (1990) para o critério de Weeks-Chandler-Andersen (WCA) (equação III.A.13)

Letras Gregas

α_o^*	parâmetro na expressão do diâmetro efectivo de Boltzmann (equação III.4)
α_{FR}, α_{LJ}	parâmetro que introduz o efeito das forças atractivas dos fluidos fosso rectangular (equações IV.11, IV.12) e Lennard-Jones (equações IV.16, IV.17, IV.18 e IV.19)
ϵ	energia de interacção molecular da função potencial, J/mol
γ	parâmetro de sobreposição de volume livre na equação IV.8
ρ	densidade em número, cm^{-3}
ρ_s	densidade reduzida à qual cessa a difusão - parâmetro na equação IV.8
ρ^*	$= \rho\sigma^3$ ($\sigma = \sigma_{ER}, \sigma_{FR}, \sigma_{LJ}, \sigma_{ef}$), densidade reduzida em número
σ	diâmetro molecular, cm
σ^*	$= \sigma/\sigma_{LJ}$, diâmetro molecular reduzido

$$\xi = \pi \rho^* / 6 = \frac{\pi \sqrt{2}}{6} \left(\frac{V_o}{V} \right), \text{ número adimensional a usar na equação IV.7}$$

Índices

BDM	identifica o diâmetro efectivo dado pela equação III.A.6 ou IV.20.b
c	ponto crítico
ef	efectivo
ER	esfera rígida
FR	fosso rectangular
LJ	Lennard-Jones
WCALJ	Weeks-Chandler-Andersen ou Lennard-Jones repulsivo

Referências Bibliográficas

- Alder, B. J.; Alley, W.E.; Rigby, M. Corrections to the van der Waals Model for Mixtures and for the Diffusion Coefficient. *Physica* **1974**, *73*, 143.
- Alder, B. J.; Gass, D. M.; Wainwright, T. E. Studies in Molecular Dynamics. VIII. The Transport Coefficients for a Hard-Sphere Fluid. *J. Chem. Phys.* **1970**, *53*, 3813.
- Alder, B. J.; Wainwright, T. E. Phase Transition for a Hard Sphere System. *J. Chem. Phys.* **1957**, *27*, 1208.
- Alder, B. J.; Wainwright, T. E. Velocity Autocorrelations for Hard Spheres. *Phys. Rev. Letters* **1967**, *18*, 988.
- Alder, B. J.; Wainwright, T. E. Decay of the Velocity Autocorrelation Function. *Phys. Rev. A* **1970**, *1*, 18.
- Alder, B. J.; Young, D. A.; Mark, M. A. Studies in Molecular Dynamics. X. Corrections to the Augmented van der Waals Theory for the Square Well Fluid. *J. Chem. Phys.* **1972**, *56*, 3013.
- Alley, W. E.; Alder, B. J. Studies in Molecular Dynamics. XV. High Temperature Description of the Transport Coefficients. *J. Chem. Phys.* **1975**, *63*, 3764.
- Amoros, J. Predicting the Translational-Rotational Coupling Factor for Polyatomic Molecules from the Self-diffusion Coefficient. *Mol. Phys.* **1994**, *83*, 771.
- Barker, J. A.; Henderson, D. Perturbation Theory and Equation of State for Fluids. II. A Successful Theory of Liquids. *J. Chem. Phys.* **1967**, *47*, 4714.
- Ben-Amotz, D.; Herschbach, D. R. Estimation of Effective Diameters for Molecular Fluids. *J. Phys. Chem.* **1990**, *94*, 1038.
- Borgelt, P.; Hoheisel, C. Exact Molecular Dynamics and Kinetic Theory Results for Thermal Transport Coefficients of the Lennard-Jones Argon Fluid in a Wide Region of States. *Phys. Rev. A* **1990**, *42*, 789.
- Brown, R.; Davis, H. T. Theory of Self-Diffusion in Three Model Dense Fluids. *J. Phys. Chem.* **1971**, *75*, 1970.
-

- Carelli, P.; De Santis, A.; Modena, I.; Ricci, F. P. Self-Diffusion in Simple Dense Fluids. *Phys. Rev. A* **1976**, *13*, 1131.
- Carnahan, N. F.; Starling, K. E. Equation of State for Nonattracting Rigid Spheres. *J. Chem. Phys.* **1969**, *51*, 635.
- Castillo, R; Villaverde, A.; Orozco, J. Prediction of Transport Properties for Lennard-Jones Fluids and Their Binary Mixtures Using the Effective-Diameter Hard-Sphere Kinetic Theory. *Mol. Phys.* **1991**, *74*, 1315.
- Chang, J.; Sandler, S. I. A Real Function Representation for the Structure of the Hard-Sphere Fluid. *Mol. Phys.* **1994a**, *81*, 735.
- Chang, J.; Sandler, S. I. A Completely Analytical Perturbation Theory for the Square-Well Fluid of Various Well Width. *Mol. Phys.* **1994b**, *81*, 745.
- Clarke, J. H. R. Molecular Dynamics Studies of Glass Formation in the Lennard-Jones Model of Argon. *J. Chem. Soc. Faraday Trans.* **1979**, *75*, 1371.
- Cohen, M. H. and Turnbull, D. Molecular Transport in Liquids and Glasses. *J. Chem. Phys.* **1959**, *31*, 1164.
- Collings, A. F.; McLaughlin, I. L. The Transport Coefficients for Polyatomic Liquids. *J. Chem. Phys.* **1980**, *73*, 3390.
- Davis, H. T.; Luks, K. D. Transport Properties of a Dense Fluid of Molecules Interacting with a Square-Well Potential. *J. Chem. Phys.* **1965**, *69*, 869.
- Davis, H. T; Rice, S. A.; Sengers, J. V. On the Kinetic Theory of Dense Fluids. IX. The Fluid of Rigid Spheres with a Square-Well Attraction. *J. Chem. Phys.* **1961**, *35*, 2210.
- Dufty, J. W.; Gubbins, K. E. The Self-Diffusion Coefficients for a Square Well Fluid. *Chem. Phys. Lett.* **1979**, *64*, 142.
- Dufty, J. W; Mo, K. C.; Gubbins, K. E. Models for Self-Diffusion in the Square Well Fluid. *J. Chem. Phys.* **1991**, *94*, 3132.
- Dymond, J. H. Corrected Enskog Theory and the Transport Coefficients of Liquids. *J. Chem. Phys.* **1974**, *60*, 969.
- Dymond, J. H. Hard-Sphere Theories of Transport Properties. *Chem. Soc. Rev.* **1985**, *14*, 317.

- Easteal, A. J.; Woolf, L. A.; Jolly, D. L. Self-Diffusion in a Dense Hard-Sphere Fluid: A Molecular Dynamics Simulation. *Physica* **1983**, *121A*, 286.
- Easteal, A. J.; Woolf, L. A.; Jolly, D. L. On the Number Dependence of Hard-Sphere Diffusion of Coefficients from Molecular Dynamics Simulation. *Physica* **1984**, *127A*, 344.
- Egelstaff, P. A. *An Introduction to the Liquid State*; Clarendon Press: Oxford, 1992.
- Erkey, C; Gadalla, H.; Akgerman, A. Application of Rough Hard Sphere Theory to Diffusion in Supercritical Fluids. *J. Supercr. Fluids* **1990**, *3*, 180.
- Ernst, M. H.; Hauge, E. H.; van Leeuwen, J. M. J. Asymptotic Time Behavior of Correlation Functions. *Phys. Rev. Letters* **1970**, *25*, 1254.
- Ernst, M. H.; Hauge, E. H.; van Leeuwen, J. M. J. Asymptotic Time Behavior of Correlation Functions. I. Kinetic Terms. *Phys. Rev. A* **1971**, *4*, 2055.
- Erpenbeck, J. J. Comparison of Green-Kubo; Non-equilibrium Calculations of the Self-Diffusion Constant of a Lennard-Jones Fluid. *Phys. Rev. A* **1987**, *35*, 218.
- Erpenbeck, J. J. Shear Viscosity of the Lennard-Jones Fluid Near the Triple Point: Green-Kubo Results. *Phys. Rev. A* **1988**, *38*, 6255.
- Erpenbeck, J. J.; Wood, W. W. Molecular-Dynamic Calculations of the Velocity Autocorrelation Function: Hard-Sphere Results. *Phys. Rev. A* **1985**, *32*, 412.
- Erpenbeck, J. J.; Wood, W. W. Self-Diffusion Coefficient for the Hard-Sphere Fluid. *Phys. Rev. A* **1991**, *43*, 4254.
- Hammonds, K. D.; Heyes, D. M. Transport Coefficients of Model Simple Liquids: A Molecular-Dynamics Study and Effective Hard-Sphere Analysis. *J. Chem. Soc. Faraday Trans. 2* **1988**, *84*, 705.
- Harris, K. R. The Self-Diffusion Coefficient and Viscosity of the Hard Sphere Fluid Revisited: a Comparison with Experimental Data for Xenon, Methane, Ethane and Trichloromethane. *Mol. Phys.* **1992**, *77*, 1153.
- Heyes, D. M. Self-Diffusion and Shear Viscosity of Simple Fluids. *J. Chem. Soc. Faraday Trans. II* **1983**, *79*, 1741.
- Heyes, D. M. Viscosity and Self-Diffusion of Simple Liquids. *J. Chem. Soc. Faraday Trans. 2* **1987**, *83*, 1985.

- Heyes, D. M. Transport Coefficients of Lennard-Jones Fluid: A Molecular Dynamic and Effective-Hard-Sphere Treatment. *Phys. Rev. A* **1988**, *37*, 5677.
- Heyes, D. M.; Powles, J. G. Information Theory Applied to the Transport Coefficients of Lennard-Jones Fluids. *Mol. Phys.* **1990**, *71*, 781.
- Heyes, D. M.; Powles, J. G.; Gil Montero, J. C. Information Theory Applied to the Transport Coefficients of Lennard-Jones Fluids II. *Mol. Phys.* **1993**, *78*, 229.
- Hirschfelder, J. O; Curtiss, C. F.; Bird, R. B. *Molecular Theory of Gases and Liquids*; John Wiley: New York, 1954
- Johnson, J. K; Zollweg, J. A.; Gubbins, K. E. The Lennard-Jones Equation of State Revised. *Mol. Phys.* **1993**, *78*, 591.
- Kincaid, J. M.; Tu, R.-F.; de Haro, M. L. A Test of the Modified Enskog Theory for Self-Diffusion. *Mol. Phys.* **1994**, *81*, 837.
- Kushick, J.; Berne, B. J. Role of Attractive Forces in Self-Diffusion in Dense Lennard-Jones Fluids. *J. Chem. Phys.* **1973**, *59*, 3732.
- Lee, R. J.; Chao, K. C. Coordination Number and Thermodynamics of Square-Well Fluid Mixtures. *Mol. Phys.* **1987**, *61*, 1431.
- Lee, R. J.; Chao, K. C. Equation of State for Square-Well Fluids. *Mol. Phys.* **1988**, *65*, 1253.
- Lee, K.-H; Lombardo, M.; Sandler, S. I. The Generalized van der Waals Partition Function. II. Application to the Square-Well Fluid. *Fluid Phase Equilibria* **1985**, *21*, 177.
- Levesque, D.; Verlet, L. Computer "Experiments" on Classical Fluids. III. Time-Dependent Self-Correlation Functions. *Phys. Rev. A* **2**, **1970**, 2514.
- Lucas, K.; Moser, B. A Memory Function Model for the Velocity Autocorrelation Function and the Self-Diffusion Coefficient in Simple Dense Fluids. *Mol. Phys.* **1979**, *37*, 1849.
- Longuet-Higgins, H. C.; Valleau, J. P. Transport Coefficients of Dense Fluids of Molecules Interacting According to a Square-Well Potential. *Mol. Phys.* **1958**, *1*, 284.
- Macedo, P. B.; Litovitz, T. A. On the Relative Roles of Free Volume and Activation Energy in the Viscosity of Liquids. *J. Chem. Phys.* **1965**, *42*, 245.

Marchetti, M. C.; Dufty, J. W. Bound-State and Finite-Collision-Time Effects in the Binary-Collision Approximation. *Phys. Rev. A* **1981**, *24*, 2116.

Michels, J. P. J.; Trappeniers, N. J. Molecular Dynamical Calculations of the Self-Diffusion Coefficient Below the Critical Density. *Chem. Phys. Letters* **1975**, *33*, 195.

Michels, J. P. J.; Trappeniers, N. J. The Self-Diffusion Coefficient in the Gas Phase at Moderate Densities, Obtained by Computer Simulations. *Physica* **1978**, *90A*, 179.

Michels, J. P. J.; Trappeniers, N. J. Molecular Dynamical Calculations of the Transport Properties of a Square-Well Fluid V. The Coefficient of Self-Diffusion. *Physica* **1982**, *116A*, 516.

Scarfe, K. D; McLaughlin, I.L.; Collings, A. F. The Transport Coefficients for Fluid of Square-Well Rough Spheres: Comparison with Methane. *J. Chem. Phys.* **1976**, *65*, 2991.

Speedy, R. J. Diffusion in the Hard Sphere Fluid. *Mol. Phys.* **1987**, *62*, 509.

Speedy, R. J; Prielmeier, F. X; Vardag, T; Lang, E. W.; Ludemann, H.-D. Diffusion in Simple Fluids. *Mol. Phys.* **1989**, *66*, 577.

Straub, J. E. Analysis of the Role of Attractive Forces in Self-Diffusion of a Simple Fluid. *Mol. Phys.* **1992**, *76*, 373.

Sun, T. F; Bleazard, J.; Teja, A. S. A Method for the Prediction of the Transport Properties of Dense Fluids: Application to Liquid n-Alkanes. *J. Phys. Chem.* **1994**, *98*, 1306.

Tang, Y.; Lu, B. C.-Y. A New Solution of the Ornstein-Zernike Equation from the Perturbation Theory. *J. Chem. Phys.* **1993**, *99*, 9828.

Tang, Y.; Lu, B. C.-Y. An Analytical Analysis of the Square-Well Fluid Behaviors. *J. Chem. Phys.* **1994**, *100*, 6665.

Verlet, L; Weis, J.-J. Equilibrium Theory of Simple Liquids. *Phys. Rev. A* **1972**, *5*, 939.

Weeks, J. D; Chandler, D.; Andersen, H. C. Role of Repulsive Forces in Determining the Equilibrium Structure of Simple Liquids. *J. Chem. Phys.* **1971**, *54*, 5237.

Wood, W. W.; Jacobson, J. D. Preliminary Results from a Recalculation of the Monte Carlo Equation. *J. Chem. Phys.* **1957**, *27*, 1207.

Woodcock, L. V. *Ann. N. Y. Acad. Sci.* **1981**, 371, 274.

CAPÍTULO V

Coeficientes de Autodifusão de Fluidos Reais

V. Coeficientes de Autodifusão de Fluidos Reais

O estudo teórico elaborado directamente sobre fluidos reais é, de todo, adverso, ou mesmo impossível, uma vez que exige conhecer-se o seu potencial de interacção intermolecular. Consequentemente, o recurso às equações integrais e às simulações de Monte Carlo (MC) e de dinâmica molecular (DM) tem que ser diferido até que a representação matemática das interacções efectivas do fluido se torne mais rigorosa e, assim, mais realista. Nestas circunstâncias, a interpretação e estudo de substâncias reais demanda insistir-se no desenvolvimento de correlações empíricas ou na apropriação de modelos derivados para sistemas ideais (v.g., Esfera Rígida, Fosso Rectangular e Lennard-Jones) onde se introduz alguma flexibilidade.

Este capítulo incide nos coeficientes de autodifusão de fluidos reais, concluindo-se, finalmente, o projecto esquematicamente delineado na Figura I.3. A abordagem implementada é a supracitada em segundo lugar: perfilham-se os modelos de autodifusividade fosso rectangular (D_{FR}^*) e Lennard-Jones (D_{LJ}^*), sugeridos no Capítulo IV, tomando-se o diâmetro (σ) e a energia de interacção (ϵ) moleculares como parâmetros ajustáveis aos dados experimentais de cada fluido.

Mostrar-se-á que as equações biparamétricas resultantes não comportam a especificidade das ligações por pontes de hidrogénio. Este facto induziu à formulação de um modelo envolvendo quatro parâmetros (D_{LJ4}), para que tais interacções não fossem marginalizadas neste trabalho.

O capítulo termina com a derivação de uma equação monoparamétrica (D_{LJ1}), singularmente proposta para se desenvolverem correlações generalizadas para as constantes de força de Lennard-Jones (σ_{LJ} e ϵ_{LJ}). Estas serão uma ferramenta vital no estudo das difusividades binárias de sistemas experimentalmente desconhecidos (Capítulo VI).

V.1. Introdução

Os coeficientes de viscosidade, condutividade térmica e autodifusão podem ser rigorosamente calculados para gases diluídos, fazendo uso das expressões da teoria cinética dos gases sustentada nos trabalhos de Boltzmann, Enskog e Chapman (Maitland et al., 1981). A dificuldade no tratamento de líquidos e gases densos está na descrição realista das interações moleculares e na avaliação da função distribuição de não-equilíbrio, motivos que protelam a aplicação da teoria a fluidos monoatômicos ou poliatômicos densos.

O Princípio dos Estados Correspondentes (PEC) permite prever propriedades de fluidos puros e misturas que obedecem às condições de Pitzer (Pitzer et al., 1955). Dado serem bastante restritivas, têm sido tentadas extensões deste método para se integrarem os efeitos de polaridade e de não-esfericidade. Helfand e Rice (1960) mostraram que, com uma função potencial do tipo de Pitzer $[u = \epsilon u(r/\sigma)]$, o PEC pode ser rigorosamente aplicado a propriedades de transporte. Contudo, somente a viscosidade foi investigada com alguma profundidade.

Uma abordagem interessante e bastante popular dos processos de transporte em fase líquida fundamenta-se na teoria das velocidades das reacções de Eyring e colaboradores (Glasstone et al., 1941), a que já se fez referência no Capítulo II (secção II.3). Considera o fluxo de moléculas como um processo unimolecular, no qual existe um passo ordinariamente identificado com um estado activado. Esta teoria prevê viscosidades melhor do que difusividades. Os resultados fornecidos, que se chegam a desviar por um factor de quatro dos valores experimentais, sugerem que a difusão possa ocorrer por um mecanismo bimolecular (Hirschfelder et al., 1954). Outro óbice da teoria é não explicitar a dependência com a densidade, ficando absorvida no parâmetro de energia de activação.

A teoria hidrodinâmica da difusão, baseada na equação de Nerst-Einstein, foi inicialmente formulada para líquidos e só mais tarde alargada a gases densos e sistemas supercríticos. A importância desta teoria advém de engendrar a maioria das correlações empíricas existentes para coeficientes de difusão binários a diluição infinita. O solvente é

considerado um meio contínuo, o que constitui, de facto, uma forte limitação e desmerece as previsões adiantadas para sistemas cujas moléculas de soluto são pequenas em comparação com a do solvente. No Capítulo VII, as difusividades dos éteres dietílico, diisopropílico e tetrahidrofurano em dióxido de carbono supercrítico, medidas experimentalmente neste trabalho, são comparadas com estimativas fornecidas por duas equações deste tipo: Wilke-Chang e Tyn-Calus (Reid et al., 1987).

Chandler (1975) introduziu o modelo das esferas rígidas rugosas (ERRs) para representar moléculas com potenciais não-isotrópicos. Segundo o autor, o coeficiente de autodifusão de uma substância real é aproximado pelo de um fluido de ERRs, por sua vez relacionado com as autodifusividades de esferas rígidas lisas (ERLs) pela equação $D_{\text{real}} \cong D_{\text{ERR}} = AD_{\text{ERL}}(\sigma_{\text{ef}})$. O parâmetro A ($0 < A \leq 1$) é um factor de rugosidade independente da densidade, que traduz o acoplamento entre as transferências de quantidade de movimento translacional e rotacional ocorridas durante as colisões. (Note-se que as ERLs não trocam momento angular durante uma colisão; as ERRs permutam simultaneamente momento angular e translacional). Não existe ainda um método capaz de estimar o factor de rugosidade, o que impõe uma forte reserva às ambições preditivas do modelo. Na maioria dos trabalhos publicados (v.g., Chen, 1983; Dymond, 1985; Erkey et al., 1990), a teoria das ERRs é implementada usando correlações empíricas para os diâmetros efectivos (σ_{ef}), usualmente polinómios de primeiro e segundo grau. Na secção V.3 tirar-se-á partido da abordagem de Chandler (1975) para desenvolver o modelo com quatro parâmetros (D_{LJ4}) que pretendemos derivar para moléculas interagindo com ou sem pontes de hidrogénio.

No que respeita às teorias do volume livre, recomenda-se a leitura da Introdução do Capítulo II (secção II.1) para uma breve descrição das suas potencialidades e características. Estas são, de facto, o fundamento de todo o tratamento analítico que se tem vindo a encetar e que se prolongará nesta dissertação.

As dificuldades inerentes às investigações puramente teóricas dos coeficientes de transporte promovem os métodos empíricos de previsão e correlação, como se tem vindo a referir insistentemente. Um exemplo clássico é a equação de Mathur-Thodos (Mathur e

Thodos, 1965). Chen (1983) usou-a para estimar as autodifusividades do dióxido de carbono supercrítico, mostrando, simultaneamente, que a sua base molecular se emoldura na teoria das ERRs, pelo menos sob as condições experimentais do seu estudo. Harris (1994) propôs um procedimento geral para ajustar, conjuntamente, dois coeficientes de transporte quaisquer, envolvendo oito parâmetros. Dois deles são partilhados pelo par de propriedades seleccionado.

É conhecido que todos os trabalhos mencionados padecem de uma insuficiente validação decorrente das reduzidas bases de dados usadas, o que os penaliza diminuindo a sua credibilidade. A primeira e quase única excepção é devida a Lee e Thodos (1988a) (LT), que apresentaram a seguinte correlação generalizada para os coeficientes de autodifusão de substâncias reais, aplicável nos estados líquido, gasoso e supercrítico:

$$\left(\frac{\tau}{D\delta_t} \right) 10^5 = \exp(B_1 x^{B_3} + B_2 x^{B_4}) - 1 \quad (V.1)$$

$\delta_t = M^{1/3} / (T_t^{1/3} V_{lt}^{1/3})$ é um parâmetro de autodifusão, T_t é a temperatura do ponto triplo, V_{lt} é o volume molar do líquido no ponto triplo, $\tau = T/T_t$ é a temperatura adimensionalizada, $x = \omega / \tau^{E_1 \omega^{E_2}}$ é uma variável temperatura-densidade, $\omega = \rho / \rho_{lt}$ é a densidade adimensionalizada, ρ_{lt} é a densidade do líquido no ponto triplo, $E_1 = 0.09$ e $E_2 = 3.1$ são duas constantes universais, e, finalmente, B_1 , B_2 , B_3 e B_4 são parâmetros optimizados para cada fluido.

Lee e Thodos (1988a) compararam a equação V.1 com os dados experimentais de 58 substâncias, perfazendo 975 pontos na totalidade, e obtiveram um desvio médio de 5.26%. No entanto, a investigação conduzida por estes autores exhibe algumas desvantagens e deficiências de monta que importa enumerar: (1) a equação sugerida requer a avaliação de quatro parâmetros sem qualquer significado físico; (2) as variáveis termodinâmicas do modelo - temperatura e densidade - são adimensionalizadas usando os valores do ponto triplo como referência; (3) embora a validação do modelo tenha envolvido um número considerável de dados experimentais, alguns sistemas bastante importantes foram severamente subestimados. Por exemplo, os autores compilaram

apenas 7 autodifusividades para o dióxido de carbono e 88 para o metano, enquanto neste trabalho se abrangem 191 e 369 pontos, respectivamente.

V.2. Modelos Biparamétricos para Fluidos Reais: D_{FR2} e D_{LJ2}

Teoria e Base de Dados.

Nesta secção sugerem-se dois modelos para os coeficientes de autodifusão de substâncias reais, de harmonia com as orientações gizadas no início do capítulo. Propõem-se as equações dos fluidos FR e LJ, (equações IV.13 e IV.20, respectivamente), explicitadas em função da densidade em número (ρ) e da temperatura (T), o que determina o aparecimento e inscrição das constantes de força do potencial considerado - diâmetro (σ) e energia de interacção (ϵ) moleculares. Tomando estas constantes como parâmetros ajustáveis às autodifusividades experimentais de cada substância, surgem os dois modelos biparamétricos seguintes (D_{FR2} e D_{LJ2}):

$$D_{FR2} = \frac{21.16}{\rho \sigma_{FR}^2} \sqrt{\frac{1000RT}{M}} \exp \left\{ -\frac{0.75 \rho \sigma_{FR}^3}{1.2588 - \rho \sigma_{FR}^3} - \frac{0.81061(\epsilon_{FR}/k)}{T} \right\} \quad (V.2)$$

$$D_{LJ2} = \frac{21.16}{\rho \sigma_{BDM}^2} \sqrt{\frac{1000RT}{M}} \exp \left\{ -\frac{0.75 \rho \sigma_{BDM}^3}{1.2588 - \rho \sigma_{BDM}^3} - \frac{0.27862(\epsilon_{LJ}/k)}{T} \right\} \quad (V.3.a)$$

$$\sigma_{BDM} = \sigma_{LJ} 2^{\frac{1}{6}} \left[1 + \sqrt{\frac{1.3229T}{(\epsilon_{LJ}/k)}} \right]^{-\frac{1}{6}} \quad (V.3.b)$$

onde $R = 8.3144 \text{ J/mol.K}$ é a constante dos gases ideais e M é a massa molar em g/mol; as restantes variáveis foram já identificadas anteriormente, devendo assumir unidades consistentes com as indicadas para a constante R .

Para testar os modelos D_{FR2} e D_{LJ2} compilamos a maior base de dados estabelecida até ao momento: 41 substâncias, perfazendo um total de 2555 pontos experimentais. Na Tabela V.1 estão patentes os intervalos de temperatura, pressão e densidade para cada fluido estudado, assim como as referências e o número de pontos correspondente.

Quanto à qualidade das medições reportadas, impõe-se realçar que é frequente os dados de diferentes autores serem inconsistentes entre si. Neste trabalho foram incluídas, sempre que possível, todas as autodifusividades disponíveis. No entanto, sempre que uma comparação mostrou que alguns pontos estão claramente errados, estes foram eliminados dos cálculos.

Alguns autores não indicam as densidades a que mediram os seus coeficientes de autodifusão. Quando os seus valores não foram encontrados noutras publicações, estas tiveram que ser obrigatoriamente estimadas. Por exemplo, as densidades do clorometano, diclorometano, clorofórmio e clorotrifluorometano foram calculadas usando o método de Hankinson-Brost-Thomson (Reid et al., 1987). Como se trata de uma expressão generalizada, é de esperar a introdução de erros adicionais.

Todas as propriedades necessárias para a realização dos cálculos estão patentes na Tabela V.A.1 (Apêndice V.A).

Resultados.

A Tabela V.2 contém os desvios calculados (AAD) com os modelos D_{FR2} e D_{LJ2} (equações V.2 e V.3, respectivamente) e os parâmetros de LJ otimizados para cada substância. Mostram-se, em simultâneo, os erros fornecidos pelas correlações de LT (equação V.1) e Dymond-Hildbrand-Batschinski (DHB; equação II.8), adoptadas para comparação neste trabalho. Os parâmetros das equações de LT (B_1 , B_2 , B_3 e B_4), DHB ($A_d/\sqrt{M}$ e V_d) e FR2 (σ_{FR} e ϵ_{FR}/k) apresentam-se na Tabela V.A.2 (Apêndice V.A).

Tabela V.1 - Base de dados das substâncias reais usada neste trabalho.

Nº	Substância	T (K)	P (bar)	$10^2 \rho$ (mol/cm ³)	NDP	Referências
1	Árgon	79.5 - 322.55	68.9 - 243.2	0.260 - 3.539	38	a, b
2	Kripton	183.6 - 308.15	11.2 - 112.7	0.02979 - 2.2792	52	c, d, e, f
3	Hidrogénio	25.6 - 36.2		0.4813 - 3.8510	23	g
4	Dissulfureto de carbono	268.2 - 313.2	1 - 3854	1.6189 - 1.9828	29	h
5	Dióxido de carbono	273.3 - 373.2	2.9 - 498	0.01028 - 2.467	191	i, j, k, l, m*
6	Metano	90.7 - 454.0	7.7 - 2215.8	0.0499 - 3.10	369	n, o, p, q, r, s, t*
7	Etileno	123.2 - 398.2	20.4 - 2721.7	0.07732 - 2.447	118	u, v, w
8	Etano	136.0 - 454.0	250 - 2000	0.7934 - 2.2234	65	s, t*
9	Propano	112.0 - 453.0	250 - 2000	0.8357 - 1.7111	92	k, s, t*
10	n-Hexano	223.2 - 333.2	1 - 3938	0.7215 - 0.9503	59	x
11	n-Heptano	185.5 - 373.2	1	0.6109 - 0.7679	35	p, y, z*
12	n-Octano	248.2 - 348.1	1 - 3608	0.5758 - 0.7300	43	aa
13	n-Nonano	220.0 - 422.0	1	0.4755 - 0.6012	14	p, y, z*
14	n-Decano	247.8 - 440.2	1	0.4294 - 0.5374	20	p, y, z*
15	n-Dodecano	264.1 - 434.8	1	0.3766 - 0.4513	10	y, z*
16	n-Hexadecano	298.3 - 348.2	1 - 2792	0.3250 - 0.3767	25	bb
17	Ciclohexano	313.0 - 383.0	1 - 2140	0.8308 - 0.9894	39	cc
18	Tetrametilsilano	298.0 - 373.0	45 - 4500	0.6805 - 0.9507	42	dd
19	Benzeno	288.2 - 523.2	1 - 4544	0.6785 - 1.2452	65	p, dd, ee
20	Tolueno	219.5 - 323.2	1 - 2488	0.9077 - 1.0921	54	aa
21	Clorobenzeno	229.5 - 410.5	1	0.8675 - 1.0378	15	y, z*
22	Clorometano	186.0 - 373.0	sat. - 2000	1.5185 - 2.2903	42	ff, gg*
23	Diclorometano	186.0 - 406.0	sat. - 2000	1.3284 - 1.8543	43	ff, gg*
24	Clorofórmio	217.0 - 397.0	1 - 2482	1.1318 - 1.4430	66	p, ff, gg*, hh
25	Tetraclorometano	283.2 - 333.2	1 - 1475	0.9862 - 1.1247	37	p, ii, jj
26	Trifluorometano	142.0 - 250.0	100 - 2000	1.6387 - 2.2576	38	kk
27	Tetrafluorometano	243.2 - 348.2	24.7 - 449.9	0.1290 - 1.5224	53	ll
28	Clorotrifluorometano	133.0 - 348.2	36.8 - 2000	0.2286 - 1.8824	115	gg*, mm, nn
29	Hexafluoreto de enxofre	240.0 - 398.0	sat. - 1865	0.06025 - 1.3009	38	oo, pp
30	Perfluorociclobutano	323.0 - 473.0	80 - 1900	0.5399 - 0.8999	59	qq
31	Amónia	196.8 - 297.6	1	3.5378 - 4.3022	22	p, z*, rr
32	Acetona	182.8 - 331.2	1	1.2842 - 1.5646	13	p, y, z*
33	Ácido acético	290.8 - 389.2	1	1.5673 - 1.7502	10	y, z*
34	Piridina	303.2 - 423.2	1 - 5000	1.0897 - 1.4399	55	ss
35	Acetonitrilo	253.2 - 343.2	1 - 3036	1.7829 - 2.2172	60	tt
36	Metanol	154.0 - 453.0	1 - 3858	1.8880 - 3.0996	106	uu, vv, ww*, xx*, yy*
37	Metanol-OD	223.0 - 323.0	15 - 4905	2.4562 - 3.1147	51	zz
38	Etanol	173.0 - 437.0	1 - 2500	1.3855 - 2.1056	139	p, uu, aa
39	Propanol	285.0 - 320.0	1 - 4000	1.3007 - 1.5755	53	aa
40	Água pesada	333.2 - 473.2	1 - 9000	5.0562 - 6.5701	41	iii
41	Água	273.2 - 973.2	1 - 3032	0.5551 - 6.1643	118	p, bbb, cc, ddd, ee, ff, ggg, hhh*

a Mifflin e Bennett (1958); b Borgelt e Hoheisel (1990); c Durbin e Kobayashi (1962); d Caelli et al. (1973); e Caelli et al. (1976); f Codestefano et al. (1978); g Hatland e Lipsicas (1964); h Woolf (1982); i O'Han e Martin (1955); j Takahashi e Iwasaki (1966); k Robinson e Stewart (1968); l Eisse et al. (1992); m* Pitzer e Schneider (1988); n Dawson et al. (1970); o Oosting e Trippeniers (1971); p Dullien (1972); q Haris (1978a); r Haris e Trippeniers (1980); s G. Schmidt et al. (1991); t* Younglove e Ely (1987); u Takahashi (1977); v Amdt et al. (1981); w Baker et al. (1984); x Haris (1982); y Ertl e Dullien (1973a); z* Daubert e Danner (1985); aa Haris et al. (1993); bb Dymond e Haris (1992); cc Jonas et al. (1980); dd Pakhurst e Jonas (1975); ee Collins e Woolf (1975); ff Pridmeier e Ludmann (1986); gg* densidades estimadas pelo método de Hankinson-Brost-Thomson (Reid et al., 1987); hh Haris et al. (1990); ii Collings e Mills (1970); jj McCool e Woolf (1972); kk Pridmeier et al. (1984); ll Khoury e Kobayashi (1971); mm Haris (1978b); nn Has e Ludmann (1989); oo Tison e Hunt (1971); pp DeZwaan e Jonas (1975); qq Finney et al. (1977); rr O'Reilly et al. (1973); ss Fury et al. (1979); tt Hude e Woolf (1982); uu Karger et al. (1990); vv Hude et al. (1985); ww* Cibulka e Zikova (1994); xx* Cibulka (1993); yy* Ambrose e Walton (1989); zz Jonas e Akai (1977); aa Mead e Zeider (1988); bbb Lamb et al. (1981); cc Wang et al. (1953); ddd Simpson e Carr (1958); ee Mills (1973); ff Haris e Woolf (1980); ggg Razi e Daubert (1980); hhh* densidades à pressão normal tiradas de CRC Handbook (1981); iii Wilbur et al. (1976).

* referências de onde se tiraram as densidades. Para outros sistemas (sem o asterisco) as densidades foram tiradas da referência que reporta os coeficientes de autodifusão. sat., pressão de saturação.

Tabela V.2 - Desvios absolutos (AAD) dos coeficientes de autodifusão de substâncias reais calculados pelos modelos DHB, LT, FR2 e LJ2 (equações II.8, V.1, V.2 e V.3, respectivamente) e parâmetros do modelo Lennard-Jones correlacionados.

Nº	Substância	NDP	AAD				Parâmetros LJ	
			DHB	LT	FR2	LJ2	ϵ_{LJ}/k (K)	σ_{LJ} (Å)
1	Árgon	38	31.08	6.78	9.19	5.65	123.55	3.40744
2	Kripton	52	8.50	4.31	7.78	8.07	511.92	2.89870
3	Hidrogénio	23	15.17	3.96	7.40	5.46	$3.45e^{-3}$	5.94111
4	Dissulfureto de carbono	29	5.44	0.92	3.70	1.08	376.51	4.29901
5	Dióxido de carbono	191	12.96	5.28	6.64	6.41	500.71	3.26192
6	Metano	369	52.55	5.85	10.59	6.73	167.15	3.58484
7	Etileno	118	74.38	4.45	14.40	5.80	169.08	4.04838
8	Etano	65	17.05	2.21	16.10	3.01	213.99	4.17587
9	Propano	92	49.09	2.56	18.86	4.81	457.99	4.50412
10	n-Hexano	59	23.35	2.42	14.57	3.06	434.76	5.61841
11	n-Heptano	35	7.56	1.78	2.78	1.80	404.05	5.94356
12	n-Octano	43	22.18	2.77	11.65	3.49	478.32	6.17328
13	n-Nonano	14	8.22	0.55	2.24	1.07	497.35	6.43057
14	n-Decano	20	5.67	0.95	2.05	1.12	434.86	6.71395
15	n-Dodecano	10	6.03	0.05	1.33	0.44	672.90	7.00451
16	n-Hexadecano	25	20.78	5.66	8.81	5.36	1669.2	7.36480
17	Ciclohexano	39	13.74	1.66	8.54	2.59	224.87	5.73075
18	Tetrametilsilano	42	19.60	3.87	9.34	6.82	721.26	5.53310
19	Benzeno	65	18.48	5.15	9.24	5.15	308.43	5.19165
20	Tolueno	54	25.59	1.36	22.61	2.98	350.74	5.45450
21	Clorobenzeno	15	5.51	0.06	1.58	1.00	207.50	5.56838
22	Clorometano	42	12.62	10.67	9.48	3.05	402.67	3.99520
23	Diclorometano	43	29.80	8.00	15.18	6.50	411.02	4.41862
24	Clorofórmio	66	17.28	9.15	11.67	9.67	505.30	4.75692
25	Tetraclorometano	37	10.47	2.44	6.54	3.48	418.84	5.29240
26	Trifluorometano	38	19.40	8.48	13.97	7.89	332.17	4.05121
27	Tetrafluorometano	53	12.29	5.49	7.89	6.50	244.02	4.33323
28	Clorotrifluorometano	115	36.17	9.63	9.18	6.47	410.79	4.37636
29	Hexafluoreto de enxofre	38	33.16	18.42	10.94	8.48	271.68	4.76629
30	Perfluorciclobutano	59	8.47	3.88	8.75	3.82	71.010	6.20449
31	Amónia	22	1.61	1.45	1.61	1.40	4.4600	4.24397
32	Acetona	13	2.98	0.51	1.99	0.95	332.97	4.67012
33	Ácido acético	8	1.80	0.02	0.56	0.16	499.29	4.47879
34	Piridina	55	37.25	7.03	20.14	8.97	296.26	5.03753
35	Acetonitrilo	60	12.75	3.44	7.51	3.49	652.53	4.02424
Total			2047	29.01	5.16	10.58	5.45	
36	Metanol	106	785.60	47.43	26.61	35.52	685.96	3.79957
37	Metanol-OD	51	70.50	37.47	8.05	17.85	3309.0	2.74261
38	Etanol	139	701.41	40.97	18.74	29.53	1291.4	4.23738
39	Propanol	53	21.82	16.19	11.48	12.17	2120.8	4.49190
40	Água pesada	41	28.31	19.12	4.91	4.51	3598.2	3.79443
41	Água	118	122.54	29.47	18.84	19.14	3788.5	1.53091
Total			508	395.95	34.95	17.46	23.36	

Os resultados obtidos são de facto surpreendentes, pois revelam que o comportamento difusivo de quase todas as substâncias - em intervalos amplos de densidade e temperatura - pode ser traduzido pelo nosso modelo LJ2, que envolve apenas dois parâmetros. Atente-se que esta asserção compreende moléculas tão polares quanto o acetonitrilo ($AAD=3.49\%$; 60 pontos) e não-esféricas quanto o n-hexadecano ($AAD=5.36\%$; 25 pontos).

O desvio médio encontrado para o modelo LJ2 ($AAD_{LJ2}=5.45\%$) situa-se bem dentro da precisão experimental (2-10%) e é comparável aos resultados da correlação de Lee e Thodos (1988a) ($AAD_{LT}=5.16\%$), não obstante esta conter o dobro dos parâmetros.

É importante verificar que os diâmetros otimizados evoluem de acordo com o tamanho das moléculas a que se referem (excepção para o hidrogénio). A título de exemplo, inspeccionem-se as sequências relativas aos hidrocarbonetos (Nº 6-16) e haletos de metano (Nº 6 e 22-25; e Nº 6 e 26-28).

Água e álcoois (Nº 36-41), substâncias cujas forças intermoleculares são do tipo pontes de hidrogénio, exigem uma melhor representação ($AAD_{FR2}=17.46\%$ e $AAD_{LJ2}=23.36\%$). É, contudo, deveras curioso constatar que a equação de LT se mostra ainda mais deficiente nestes casos ($AAD_{LT}=34.95\%$). Na próxima secção sugere-se uma expressão com quatro parâmetros especialmente concebida para descrever cabalmente estes fluidos.

Os erros médios calculados pelo modelo DHB (equação II.8) ($AAD_{DHB}=29.01\%$ e 395.95%) são definitivamente inaceitáveis, tornando-o proibitivo em intervalos latos de temperatura e densidade, mesmo no caso de moléculas mais simples. Veja-se, por exemplo, o metano: $AAD_{DHB}=52.55\%$; 369 pontos experimentais; $90.7 \leq T(K) \leq 454$, $7.7 \leq P(\text{bar}) \leq 2215.8$, $0.0499 \leq 10^2 \rho(\text{mol}/\text{cm}^3) \leq 3.10$. Esta conclusão não é uma novidade, antes confirma o que teoricamente se preambulou na secção II.8 (caso 3).

Os diâmetros efectivos reduzidos de alguns fluidos reais, avaliados pela equação V.3.b, estão graficamente representados na Figura V.1. Tendo em conta a projecção que uma pequena variação do diâmetro molecular tem nos coeficientes de autodifusão - como

se viu nos Capítulos III e IV - esta figura explica a manifesta melhoria observada, quando se transita do modelo FR2 ($AAD_{FR2}=10.58\%$) para o modelo LJ2 ($AAD_{LJ2}= 5.45\%$). Note-se que as suas expressões são similares, (comparem-se as equações V.2 e V.3.a), a única diferença sendo meramente conceptual: o fluido Lennard-Jones contempla a macieza das interações repulsivas, enquanto o fluido fosso rectangular se compõe de esferas rígidas impenetráveis. Outro aspecto desnudado pela Figura V.1 é a má execução oferecida por representações lineares dos diâmetros efectivos, mesmo em pequenos intervalos de temperatura. Verifica-se que esta dependência é pelo menos quadrática (comparar com a Figura III.1)

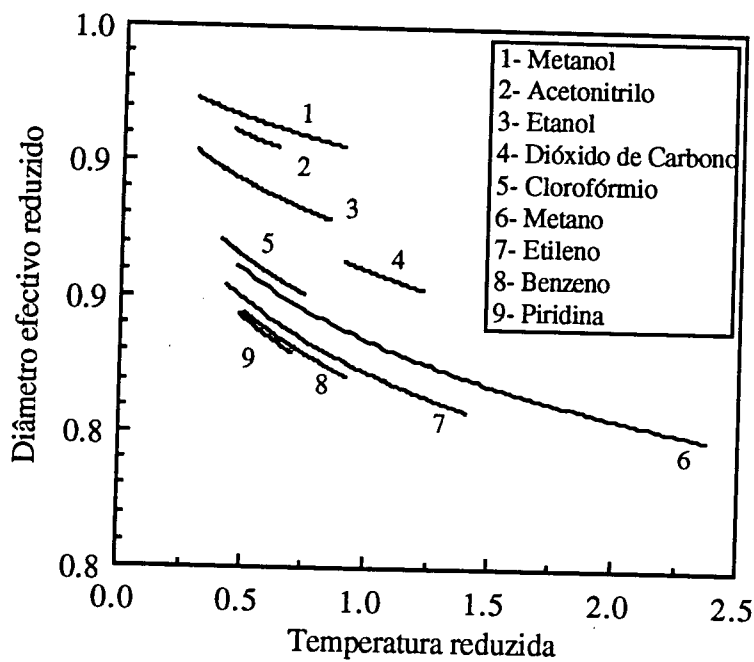


Figura V.1 - Diâmetros efectivos reduzidos (σ_{BDM}/σ_{LJ}) de algumas substâncias reais em função da temperatura reduzida ($T^* = kT/\epsilon_{LJ}$), calculados pela equação V.3.b.

A Figura V.2 evidencia um resultado interessante: os valores otimizados de σ_{LJ}^3 em função do volume crítico de cada substância, V_c , denunciam uma relação que, embora não refinada, é aproximadamente linear. Este resultado está em conformidade com o PEC, que para moléculas esféricas e apolares prevê $\sigma_{LJ}^3 \propto V_c$ (Hirschfelder et al., 1954). Repare-se que os dois pontos mais afastados da recta correspondem ao metanol e ao metanol-OD (Nº 36 e 37), claramente desfasados das condições de validade do PEC.

Esta observação inspira-nos a desenvolver correlações generalizadas para as constantes de força de Lennard-Jones, assunto a burilar, mais adiante, na secção V.4.

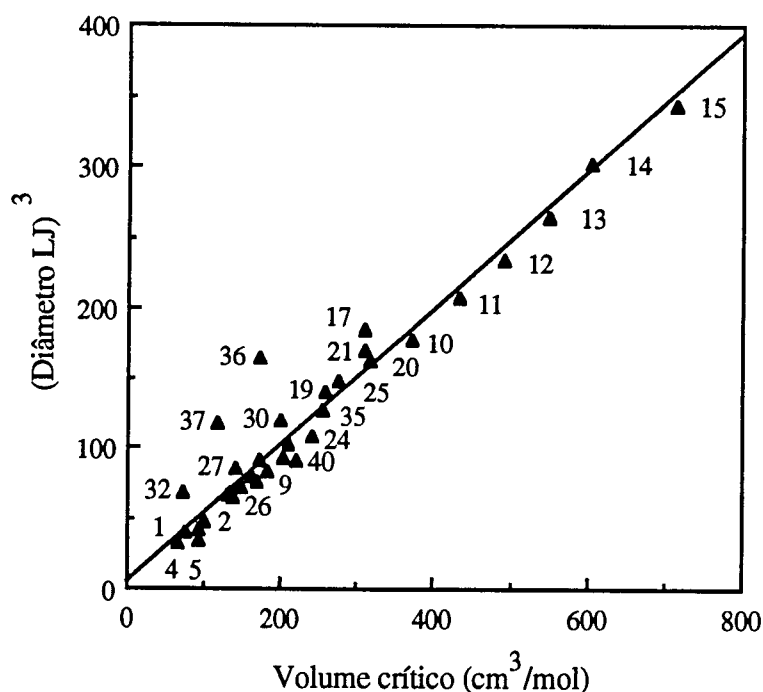


Figura V.2 - Valores otimizados de σ_{LJ}^3 para cada substância real em função do seu volume crítico. (Os números associados aos pontos são os indicados nas Tabelas V.1 e V.2 para identificar as moléculas em estudo).

Síntese.

Recomenda-se o modelo D_{LJ2} (equação V.3) para representar os coeficientes de autodifusão de substâncias reais que não estabeleçam pontes de hidrogénio. Este modelo: (i) tem fundamento teórico; (ii) envolve apenas dois parâmetros, ambos com significado físico (diâmetro e energia de interacção moleculares); (iii) fornece resultados comparáveis aos da correlação de Lee e Thodos (1988a) (equação V.1) ($AAD_{LJ2}=5.45\%$ e $AAD_{LT}=5.16\%$, para 2047 dados experimentais), não obstante esta possuir o dobro dos parâmetros; (iv) exhibe desvios que se situam bem dentro da precisão experimental (2-10%); e (v) foi sujeito a uma ampla validação.

O modelo D_{LJ2} sugerido não interpreta moléculas que estabeleçam ligações de hidrogénio, à semelhança de outros trabalhos publicados na literatura. Um exemplo típico é, mais uma vez, a correlação com quatro parâmetros de Lee e Thodos (1988a).

V.3. Modelo para Autodifusão Incluindo Moléculas que Estabeleçam Ligações de Hidrogénio: D_{LJ4}

Teoria.

Nesta secção desenvolve-se um modelo com quatro parâmetros para os coeficientes de autodifusão de fluidos reais (D_{LJ4}). Visa-se com ele descrever moléculas polares, não-esféricas e que formem pontes de hidrogénio.

A dependência da equação V.3 nas suas variáveis e parâmetros vai ser explicitada da seguinte forma: $D_{LJ4} = D(T, \rho; \sigma_{LJ}, \epsilon_{LJ}/k)$. Ir-se-á usar esta notação de ora avante, dada a simplicidade e clareza oferecidas.

Em primeiro lugar, introduz-se em D_{LJ2} um factor de rugosidade ou de forma (A_D) para contabilizar o acoplamento entre as quantidade de movimento translacional e rotacional ocorrido nas colisões. O modelo de fluidos van der Waals incorpora esta

abordagem (Chandler, 1975; Harris, 1992; Amoros, 1994), conforme se registou na Introdução do capítulo. Seguidamente, toma-se T_0^* na equação IV.15.b como um novo parâmetro, o que permite às moléculas personalizarem a dependência do seu diâmetro efectivo na temperatura. Muito embora a repetição, é importante relembrar que a constante "1.3229" na equação V.3.b corresponde ao valor de T_0^{*-1} optimizado a partir das simulações de DM do fluido Lennard-Jones repulsivo (secção IV.5.1).

A equação assim conseguida é $D_{LJ4} = A_D D(T, \rho; \sigma_{LJ}, \epsilon_{LJ}/k, T_0^*)$. Por conveniência, vai ser rescrita como $D_{LJ4} = A_D D(T, \rho; \sigma, E_D, T_D)$. Consequentemente, o modelo geral que propomos para autodifusividades reais é:

$$D_{LJ4} = 21.16 \frac{A_D}{\rho \sigma_{ef}^2} \sqrt{\frac{1000RT}{M}} \exp \left\{ -\frac{0.75 \rho \sigma_{ef}^3}{1.2588 - \rho \sigma_{ef}^3} - \frac{E_D}{RT} \right\} \quad (V.4.a)$$

$$\sigma_{ef} = 2^{\frac{1}{6}} \sigma \left[1 + \left(\frac{T}{T_D} \right)^{\frac{1}{2}} \right]^{-\frac{1}{2}} \quad (V.4.b)$$

Resultados.

Nesta secção recorre-se, novamente, à base de dados usada nas correlações do modelo LJ2 (Tabela V.1).

Na Tabela V.3 estão compilados os desvios absolutos (AAD) calculados com a equação V.4 (LJ4) e os parâmetros optimizados para cada fluido (A_D, E_D, σ, T_D).

A Tabela V.4 contém os desvios absolutos globais fornecidos pelos modelos estudados neste capítulo: DHB, LT, FR2, LJ2, LJ4 e LJ1 (este último será apresentado na próxima secção). Nas médias globais distinguem-se substâncias que não interagem com pontes de hidrogénio (n/hid) (moléculas N° 1-35) de substâncias que estabelecem este tipo de ligações (hid) (moléculas N° 36-41).

Os AADs individuais referentes aos 118 pontos experimentais da água - substância Nº 41 da Tabela V.1 - não estão incluídos nas médias globais patentes na Tabela V.4, pois modelos com um pequeno número de parâmetros são incapazes de representar os seus coeficientes de autodifusão em toda a gama dos estados líquido e gasoso. Na verdade, a água exibe um comportamento anormal a temperaturas e pressões inferiores a cerca de 300 K e 100 MPa: as autodifusividades crescem com o aumento da densidade. A Figura V.3 exemplifica esta singularidade com os valores experimentais de Harris e Woolf (1980) a 277.15 K e 283.15 K. No entanto, na região de temperaturas elevadas (i.e., água supercrítica; Tabela V.3, Nº 41) já se obtêm bons resultados com modelos a quatro parâmetros ($AAD_{LJ4}=5.46\%$ and $AAD_{LT}=5.52\%$).

O modelo LJ4 proposto nesta secção (equação V.4) revela-se eficiente na representação de todo o tipo de moléculas - polares, não-esféricas, e com ligações de hidrogénio - em vastos intervalos de temperatura e densidade. O desvio global obtido ($AAD_{LJ4}^{tot}=4.45\%$; 2471 pontos) está compreendido na precisão experimental comumente indicada (2-10%). Todas as restantes correlações falham na descrição do último grupo de moléculas (ver na Tabela V.4, AADs para compostos hid).

Embora as ordens de grandeza dos diâmetros moleculares se mantenham as esperadas, a seriação dos seus valores em função do tamanho das moléculas já não se verifica como no modelo LJ2. Este facto advém de se tratar um modelo Lennard-Jones modificado, em que se optimizam quatro parâmetros simultaneamente.

Particularmente estimulante é o progresso conseguido pelo nosso modelo LJ4 relativamente à expressão de Lee e Thodos (1988a) (equação V.1), se se atender a que ambas contêm quatro parâmetros ($AAD_{LJ4}^{hid}=4.29\%$ versus $AAD_{LT}^{hid}=34.11\%$; 424 pontos).

Tabela V.3 - Desvios absolutos (AAD) dos coeficientes de autodifusão de fluidos reais calculados pelo modelo LJ4 (equação V.4) e parâmetros correlacionados (A_D, E_D, σ, T_D) para cada substância.

Nº	Substância	NDP	AAD	A_D	E_D (J/mol)	σ (Å)	T_D (K)
1	Árgon	38	4.028	0.9575	144.70	3.39771	1.1684E+02
2	Kripton	52	6.222	0.3725	651.06	4.81369	2.6930E-03
3	Hidrogénio	23	5.326	0.8963	-43.15	7.39111	2.1100E-04
4	Dissulfureto de carbono	29	1.075	1.0007	876.07	4.28933	3.0023E+02
5	Dióxido de carbono	191	6.150	1.1390	1496.10	7.37016	4.9080E-03
6	Metano	369	5.943	0.9028	254.00	4.78869	1.2767E+00
7	Etileno	118	5.770	0.9870	340.25	4.04079	1.3697E+02
8	Etano	65	1.840	1.2428	769.65	3.94898	8.9234E+02
9	Propano	92	2.566	1.2099	1147.69	4.35444	1.4156E+03
10	n-Hexano	59	2.702	0.7226	271.58	5.79056	1.6366E+02
11	n-Heptano	35	1.693	1.1222	2702.70	12.15112	8.3640E-03
12	n-Octano	43	2.938	0.4845	-627.36	6.91989	3.7666E+01
13	n-Nonano	14	1.026	1.2737	3520.04	10.18732	2.2159E-01
14	n-Decano	20	1.048	1.3971	3756.80	10.07872	4.1972E-01
15	n-Dodecano	10	0.395	0.7094	-1172.54	6.65194	1.1514E+04
16	n-Hexadecano	25	2.099	0.3233	115.24	12.22689	3.7897E-01
17	Ciclohexano	39	2.207	1.4797	1576.54	5.36688	8.7063E+02
18	Tetrametilsilano	42	6.792	1.3890	2525.33	5.31579	2.1709E+03
19	Benzeno	65	4.629	1.1031	989.82	4.95708	7.5750E+02
20	Tolueno	54	1.570	1.0086	1032.20	5.60700	1.3709E+02
21	Clorobenzeno	15	0.554	1.4322	2860.12	6.38257	1.0352E+01
22	Clorometano	42	2.514	0.5996	-267.01	5.20300	3.7767E+00
23	Diclorometano	43	3.299	1.1804	2191.59	4.65153	7.0850E+01
24	Clorofórmio	66	8.693	1.7320	2118.01	4.43628	9.7730E+03
25	Tetraclorometano	37	3.378	1.7590	2400.29	5.04569	1.2815E+03
26	Trifluorometano	38	6.879	1.8983	1862.78	3.80259	1.9792E+03
27	Tetrafluorometano	53	5.628	1.1608	894.60	7.21628	1.3263E-01
28	Clorotrifluorometano	115	6.052	1.1278	1181.32	4.17242	1.5465E+03
29	Hexafluoreto de enxofre	38	6.309	1.9830	2302.57	4.27221	1.4262E+04
30	Perfluorciclobutano	59	3.302	0.7068	-1082.69	6.88164	1.1597E+01
31	Amónia	22	0.910	1.5404	1498.65	10.17306	5.8000E-05
32	Acetona	13	0.767	0.5775	-2249.42	4.40495	1.0484E+04
33	Ácido acético	8	0.121	1.4831	3875.00	5.29186	1.1815E+01
34	Piridina	55	2.669	5.3936	5728.94	4.52573	9.9985E+03
35	Acetonitrilo	60	2.262	0.6656	527.85	11.88230	2.1300E-04
36	Metanol	106	6.211	2.4728	5512.52	11.16008	1.2800E-04
37	Metanol-OD	51	5.498	6.5244	8567.08	4.80736	3.0560E+00
38	Etanol	139	3.459	6.0393	9221.90	4.50700	8.7689E+01
39	Propanol	53	1.343	19.1215	12573.39	4.77935	2.4404E+02
40	Água pesada	41	3.439	7.7683	9848.88	2.36560	7.1174E+04
41	Água (supercrítica)	34	5.461	0.0044	971.93	0.24834	1.8304E+01
42	Água (todos os estados)	118	16.171				

Tabela V.4 - Desvios globais (AAD) calculados pelos modelos DHB, LT, FR2, LJ2, LJ4 e LJ1 (equações II.8, V.1, V.2, V.3, V.4 e V.5, respectivamente).
(hid = moléculas que estabelecem ligações de hidrogénio; n/hid = oposto).

Substâncias	NDP	Modelos estudados					
		DHB	LT	FR2	LJ2	LJ4	LJ1
n/hid	2047	29.01	5.16	10.58	5.45	4.49	7.36
hid*	424	440.78	34.11	16.40	23.43	4.29	39.40
Total	2471	99.66	10.13	11.58	8.53	4.45	12.86

* AADs globais não incluem todos os estados da água; apenas consideram a água supercrítica.

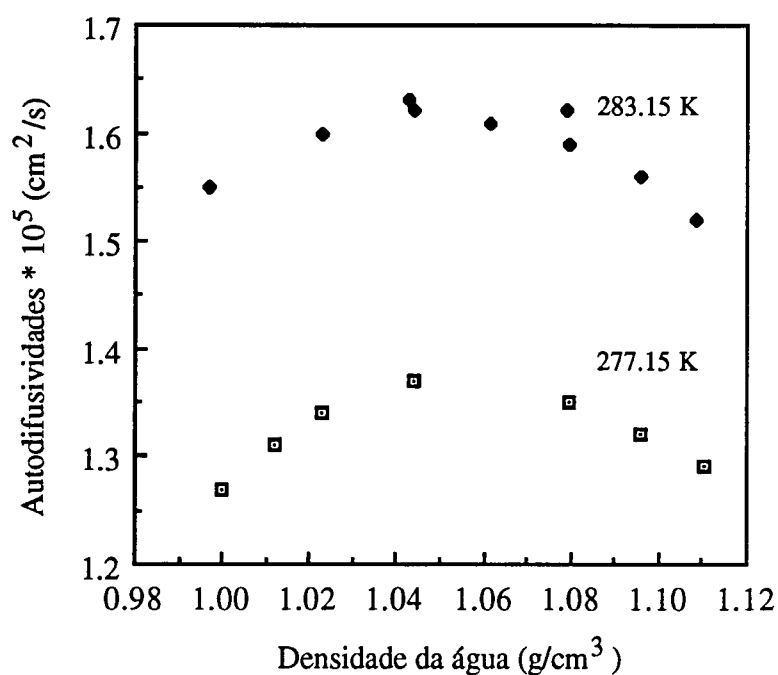


Figura V.3 - Ilustração do comportamento anormal dos coeficientes de autodifusão da água a duas temperaturas: dados experimentais de Harris e Woolf (1980).

V.4. Correlações Generalizadas para as Constantes de Força de Lennard-Jones: σ_{LJ} e ϵ_{LJ}/k

Pretende-se, nesta secção, desenvolver correlações generalizadas para estimar os parâmetros difusionais do modelo LJ2 (equação V.3). O objectivo é dispor-se de uma ferramenta que permita avaliar σ_{LJ} e ϵ_{LJ}/k para moléculas não estudadas na secção V.2 e para as quais não existam dados experimentais de autodifusão. No próximo capítulo - dedicado ao estudo de difusividades binárias a diluição infinita - clarifica-se a importância desta investigação. Mostrar-se-á que é possível prever coeficientes binários a partir dos parâmetros LJ2 (puros) do soluto e solvente, recorrendo-se a simples regras de mistura.

Tendo em conta a incidência do diâmetro molecular nos coeficientes de transporte e a nossa experiência de que as autodifusividades são muito mais sensíveis a σ_{LJ} do que a ϵ_{LJ}/k , torna-se possível gerar uma equação nova, onde σ_{LJ} seja o único parâmetro.

Calculando a energia de interacção do modelo LJ2 (equação V.3) pela correlação mais simples facultada pelo PEC, $\epsilon_{LJ}/k = 0.774T_c$ (Tee et al., 1966), obtém-se o modelo monoparamétrico $D_{LJ1} = D(T, \rho; \sigma_{LJ})$. Concretamente:

$$D_{LJ1} = \frac{21.16}{\rho \sigma_{BDM}^2} \sqrt{\frac{1000RT}{M}} \exp \left\{ -\frac{0.75\rho \sigma_{BDM}^3}{1.2588 - \rho \sigma_{BDM}^3} - \frac{0.27862(\epsilon_{LJ}/k)}{T} \right\} \quad (V.5.a)$$

$$\sigma_{BDM} = \sigma_{LJ} 2^{\frac{1}{3}} \left[1 + \sqrt{\frac{1.3229T}{(\epsilon_{LJ}/k)}} \right]^{-\frac{1}{3}} \quad (V.5.b)$$

$$\epsilon_{LJ}/k = 0.774T_c \quad (V.5.c)$$

A Tabela V.5 mostra os desvios fornecidos pelo modelo LJ1 e os valores de ϵ_{LJ}/k (calculado) e σ_{LJ} (otimizado) de cada substância. Os AADs globais foram já apresentados atrás na Tabela V.4. A base de dados é, uma vez mais, a apresentada na Tabela V.1.

Tabela V.5 - Desvios absolutos (AAD) para os coeficientes de autodifusão de fluidos reais calculados pelo modelo LJ1 (equação V.5). Valores de ε_{LJ}/k (calculado; equação V.5.c) e σ_{LJ} (otimizado) para cada substância.

Nº	Substância	NDP	AAD	σ_{LJ} (Å)	ε_{LJ}/k (K)
1	Árgon	38	5.656	3.42086	116.72
2	Kripton	52	8.806	3.51883	162.08
3	Hidrogénio	23	6.714	2.97182	25.70
4	Dissulfureto de carbono	29	1.585	4.26568	427.25
5	Dióxido de carbono	191	9.943	3.65189	234.60
6	Metano	369	6.788	3.62414	147.37
7	Etileno	118	6.643	3.98796	218.58
8	Etano	65	3.103	4.15116	236.38
9	Propano	92	10.640	4.61639	286.23
10	n-Hexano	59	3.251	5.64829	392.81
11	n-Heptano	35	1.867	5.93277	418.19
12	n-Octano	43	3.832	6.19947	440.25
13	n-Nonano	14	1.571	6.45874	460.22
14	n-Decano	20	1.554	6.67880	478.10
15	n-Dodecano	10	4.217	7.11531	509.45
16	n-Hexadecano	25	18.242	7.81479	558.83
17	Ciclohexano	39	3.675	5.53736	428.41
18	Tetrametilsilano	42	14.175	5.75289	347.22
19	Benzeno	65	5.868	5.09489	435.14
20	Tolueno	54	4.533	5.38047	458.05
21	Clorobenzeno	15	8.109	5.31562	489.48
22	Clorometano	42	3.836	4.05514	322.22
23	Diclorometano	43	6.553	4.42807	394.74
24	Clorofórmio	66	9.800	4.81236	415.17
25	Tetraclorometano	37	3.492	5.28486	430.65
26	Trifluorometano	38	8.627	4.13810	231.66
27	Tetrafluorometano	53	6.979	4.47243	176.16
28	Clorotrifluorometano	115	13.369	4.53887	233.75
29	Hexafluoreto de enxofre	38	8.584	4.80883	246.67
30	Perfluorociclobutano	59	7.733	5.68533	300.70
31	Amónia	22	10.573	3.20488	313.86
32	Acetona	13	2.066	4.62591	393.27
33	Ácido acético	8	0.759	4.50059	458.75
34	Piridina	55	9.767	4.91793	479.88
35	Acetonitrilo	60	5.492	4.14496	422.22
36	Metanol	106	37.869	3.88974	396.75
37	Metanol-OD	51	45.692	3.94214	396.75
38	Etanol	139	43.437	4.50000	397.76
39	Propanol	53	59.378	4.94161	415.48
40	Água pesada	41	18.621	2.82528	498.46
41	Água (supercrítica)	34	12.148	2.88395	501.01

Embora a equação LJ1 tenha sido exclusivamente proposta para se desenvolver as correlações generalizadas de σ_{LJ} e ϵ_{LJ}/k , os resultados avançados forçam-nos a interromper este plano para se tecerem os dois comentários seguintes: (1) É surpreendente a habilidade da equação V.5 para descrever alguns sistemas, tendo em atenção que possui um único parâmetro. Compare-se com o desempenho da expressão de LT: $AAD_{LJ1}^{n/hid} = 7.36\%$ e $AAD_{LT}^{hid} = 5.16\%$ para 2047 autodifusividades experimentais. (2) Uma vez que a energia de interacção é estimada com a correlação mais simples do PEC (equação V.5.c), os resultados parecem denunciar que o diâmetro seja suficiente para interpretar e refinar a maior parte das dependências difusionais.

De acordo com análises dimensionais e com o PEC, as constantes críticas adimensionalizadas com os parâmetros moleculares de LJ são constantes universais (Hirschfelder et al., 1954). Para um fluido LJ esta aproximação estabelece que o diâmetro seja função da razão T_c/P_c . Assim sendo, ajustou-se o σ_{LJ}^3 (das primeiras 34 substâncias) em termos de T_c/P_c e obteve-se a seguinte correlação generalizada:

$$\sigma_{LJ}^3 = 0.17791 + 11.779 \left(\frac{T_c}{P_c} \right) - 0.049029 \left(\frac{T_c}{P_c} \right)^2 \quad (V.6.a)$$

onde σ_{LJ} , T_c e P_c estão em Å, K e bar, respectivamente - todos os dados necessários aos cálculos estão compilados na Tabela V.A.1 (Apêndice V.A). A Figura V.4 mostra estes resultados graficamente.

Por conveniência e maior comodidade dos dois próximos capítulos, emparelha-se aqui a equação V.5.c, dando-lhe a mesma numeração:

$$\epsilon_{LJ}/k = 0.774T_c \quad (V.6.b)$$

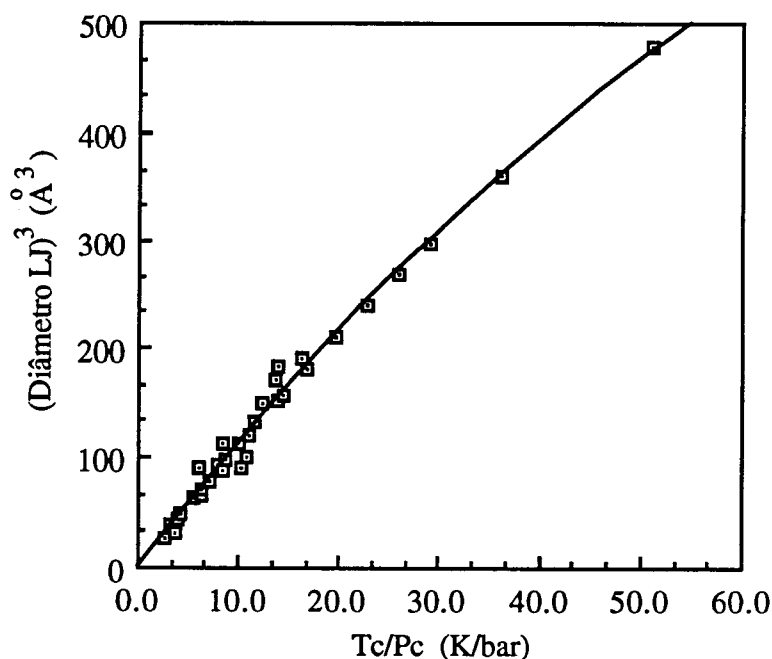


Figura V.4 - Representação gráfica de σ_L^3 versus T_c/P_c e correlação generalizada do diâmetro de Lennard-Jones (equação V.6.a).

V.5. Conclusões

Para substâncias compostas de moléculas polares, não-esféricas e que estabeleçam ligações de hidrogénio, deve usar-se o modelo LJ4 proposto neste trabalho (equação V.4) para correlacionar com precisão os coeficientes de autodifusão sobre intervalos largos de temperatura e densidade.

Para fluidos que não interajam com pontes de hidrogénio, podem adoptar-se o nosso modelo LJ2 (equação V.3) ou a expressão de Lee e Thodos (1988a) (equação V.1).

A água exhibe um comportamento anormal a baixas temperaturas, o que demanda um maior número de parâmetros para representar correctamente as suas autodifusividades

nos estados líquido e gasoso. Todavia, na região de temperaturas elevadas já se obtêm bons resultados com os modelos LJ4 e LT.

As expressões generalizadas sugeridas neste capítulo (equações V.6) podem ser usadas para estimar os parâmetros difusionais LJ2 (σ_{LJ} e ϵ_{LJ}/k) de substâncias que não tenham sido correlacionadas com a equação V.3 e para as quais não existam dados experimentais.

V.6. Simbologia e Notações

A	factor de rugosidade na teoria das esferas rígidas rugosas de Chandler (1975)
A_D	parâmetro de rugosidade ou de forma no modelo LJ4 (equação V.4)
AAD	$= (100/NDP) \sum_{i=1}^{NDP} D_i^{\text{calculada}} - D_i^{\text{exp}} / D_i^{\text{exp}}$, média dos desvios percentuais absolutos (iniciais de <i>average absolute deviation</i>). Função objectivo adoptada neste trabalho
$A_d/\sqrt{M}$	grupo aqui tomado como parâmetro ajustável do modelo de Dymond-Hildbrand-Batschinski (equação II.8), $\text{mol} \cdot \text{cm}^{-1} \cdot \text{s}^{-1} \cdot \text{K}^{-0.5}$
$B_1 \dots B_4$	parâmetros do modelo de Lee e Thodos (1988a) - equação V.1
D	coeficiente de autodifusão de substâncias reais, cm^2 / s
D_{FR}^*	$= \rho \sigma_{FR}^2 D_{FR} / (kT/m)^{1/2}$, coeficiente de autodifusão reduzido do fluido fosso rectangular - equação IV.13
D_{LJ}^*	$= \rho \sigma_{LJ}^2 D_{LJ} / (\epsilon_{LJ}/m)^{1/2}$, coeficiente de autodifusão reduzido do fluido Lennard-Jones - equação IV.20
DHB	modelo de Dymond-Hildbrand-Batschinski (equação II.8)
DM	(simulações de) dinâmica molecular
E_D	parâmetro de energia de activação no modelo LJ4 (equação V.4), J/mol
ERL	esferas rígidas lisas
ERR	esferas rígidas rugosas de Chandler (1975)
FR	fluido fosso rectangular (potencial definido pela equação IV.10)
hid	moléculas que estabelecem pontes de hidrogénio (moléculas Nº 36-41)
k	$= 1.38048 \times 10^{-23} \text{ J / K}$, constante de Boltzmann
LJ	fluido Lennard-Jones (potencial definido pela equação III.1)
LT	modelo de autodifusão de Lee e Thodos (1988a) - equação V.1
M	massa molar, g/mol

MC	(simulações de) Monte Carlo
n/hid	moléculas que não estabelecem pontes de hidrogénio (moléculas N° 1-35)
NDP	número de pontos da base de dados
P	pressão, bar
PEC	princípio dos estados correspondentes
R	= 8.3144 J / mol.K, constante dos gases ideais
T	temperatura absoluta, K
T_0^*	parâmetro adimensional na equação IV.15.b, que origina T_D no modelo LJ4 (equação V.4)
T_D	parâmetro de temperatura no modelo LJ4 (equação V.4), K
T_t	temperatura do ponto triplo, K
T^*	= kT/ϵ , temperatura absoluta reduzida
$u(r)$	função potencial intermolecular, J/mol
V	volume molar, cm^3/mol
V_d	parâmetro do modelo de Dymond-Hildbrand-Batschinski (equação II.8), cm^3/mol
x	= $\omega/\tau^{E_1\omega^{E_2}}$, ($E_1=0.09$ e $E_2=3.1$); variável temperatura-densidade no modelo de Lee e Thodos (1988a) - equação V.1

Letras Gregas

δ_t	= $M^{1/2}/(T_t^{1/2}V_{lt}^{1/2})$, parâmetro de autodifusão no modelo LT (equação V.1)
ϵ	energia de interacção molecular, J/mol
ρ	densidade em número, cm^{-3} , ou densidade em unidades correntes, mol / cm^3
σ	diâmetro molecular, cm ou Å
σ_{BDM}	diâmetro molecular efectivo proposto neste trabalho (Boltzmann-Dinâmica-Molecular; Capítulo IV) - equações V.3.b ou V.5.b
τ	= T/T_t , temperatura adimensionalizada
ω	= ρ/ρ_{lt} , densidade adimensionalizada

Expoentes

hid	moléculas que estabelecem pontes de hidrogénio (moléculas N° 36-41)
n/hid	moléculas que não estabelecem pontes de hidrogénio (moléculas N° 1-35)
tot	engloba a totalidade das moléculas (com ou sem pontes de hidrogénio)

Índices

c	ponto crítico
DHB	refere-se ao modelo de Dymond-Hildbrand-Batschinski (equação II.8)
ef	efectivo

ERL	refere-se ao modelo de esferas rígidas lisas
ERR	refere-se ao modelo de esferas rígidas rugosas de Chandler (1975)
FR	refere-se ao modelo de fluido fosso rectangular
FR2	refere-se ao modelo de fluidos reais com 2 parâmetros dado pela equação V.2
lt	líquido no ponto triplo
LJ	refere-se ao modelo de fluido Lennard-Jones
LJ1	refere-se ao modelo de fluidos reais com 1 parâmetro dado pela equação V.5
LJ2	refere-se ao modelo de fluidos reais com 2 parâmetros dado pela equação V.3
LJ4	refere-se ao modelo de fluidos reais com 4 parâmetros dado pela equação V.4
LT	refere-se ao modelo de Lee e Thodos (1988a) dado pela equação V.1

Referências Bibliográficas

- Ambrose, D.; Walton, J. Vapor Pressures Up to their Critical Temperatures of Normal Alkanes and 1-Alkanols. *Pure & Appl. Chem.* **1989**, *61*, 1395.
- Amoros, J. Predicting the Translational-Rotational Coupling Factor for Polyatomic Molecules from the Self-diffusion Coefficient. *Mol. Phys.* **1994**, *83*, 771.
- Arends, B.; Prins, K. O.; Trappeniers, N. J. Self-Diffusion in Gaseous and Liquid Ethylene. *Physica* **1981**, *107A*, 307.
- Baker, E. S.; Brown, D. R.; Jonas, J. Self-Diffusion in Compressed Supercritical Ethylene. *J. Phys. Chem.* **1984**, *88*, 5425.
- Borgelt, P.; Hoheisel, C. Exact Molecular Dynamics and Kinetic Theory Results for Thermal Transport Coefficients of the Lennard-Jones Argon Fluid in a Wide Region of States. *Phys. Rev. A* **1990**, *42*, 789.
- Carelli, P.; Modena, I.; Ricci, F. P. Self-Diffusion in Krypton at Intermediate Density. *Phys. Rev. A* **1973**, *7*, 298.
- Carelli, P.; De Santis, A.; Modena, I.; Ricci, F. P. Self-Diffusion in Simple Dense Fluids. *Phys. Rev. A* **1976**, *13*, 1131.
- Chandler, D. Rough Hard Sphere Theory of the Self-diffusion Constant for Molecular Liquids. *J. Chem. Phys.* **1975**, *62*, 1358.
- Chen, S.-H. A Rough-Hard-Sphere Theory for Diffusion in Supercritical Carbon Dioxide. *Chem. Eng. Sci.* **1983**, *38* (4), 655.
- Cibulka, I. Saturated Liquid Densities of 1-Alkanols from C₁ to C₁₀ and n-Alkanes from C₅ to C₁₆: A Critical Evaluation of Experimental Data. *Fluid Phase Equilibria* **1993**, *89*, 1.
- Cibulka, I.; Zikova, M. Liquid Densities at Elevated Pressures of 1-Alkanols from C₁ to C₁₀: A Critical Evaluation of Experimental Data. *J. Chem. Eng. Data* **1994**, *39*, 876.

- Codastefano, P.; Ricci, M. A.; Zaza, V. Behaviour of the Self-Diffusion Coefficient of Kr at Low Densities. *Physica* **1978**, 92A, 315.
- Collins, A. F.; Mills, R. Temperature-Dependence of Self-Diffusion for Benzene and Carbon Tetrachloride. *Trans. Faraday Soc.*, **1970**, 66, 2761.
- Collins, A. F.; Woolf, L. A. Self-Diffusion in Benzene under Pressure. *J. Chem. Soc. Faraday Trans. I* **1975**, 71, 2296.
- CRC Hand Book of Chem. Phys.*, 62nd ed.; R. C. Weast; M. J. Astle eds.; CRC Press, Boca raton: Florida, 1981-1982.
- Daubert, T. E.; Danner, R. P. *Data compilation tables of properties of pure compounds.*; AIChE: New York, 1985.
- Dawson, R.; Khoury, F.; Kobayashi, R. Self-Diffusion Measurements in Methane by Pulsed Nuclear Magnetic Resonance. *AIChE J.* **1970**, 16, 725.
- DeZwaan, J.; Jonas, J. Density and Temperature Effects on Motional Dynamics of SF₆ in the Supercritical Dense Fluid Region. *J. Chem. Phys.* **1975**, 63, 4606.
- Dullien, F. A. L. Predictive Equations for Self-Diffusion in Liquids: a Different Approach. *AIChE J.* **1972**, 18, 62.
- Durbin, L.; Kobayashi, R. Diffusion of Krypton-85 in Dense Gases. *J. Chem. Phys.* **1962**, 37, 1643.
- Dymond, J. H. Hard-sphere Theories of Transport Properties. *Chem. Soc. Rev.* **1985**, 14, 317.
- Dymond, J. H.; Harris, K. R. The Temperature and Density Dependence of the Self-Diffusion Coefficient of n-Hexadecane. *Mol. Phys.* **1992**, 75, 461.
- Erkey, C.; Gadalla, H.; Akgerman, A. Application of Rough Hard Sphere Theory to Diffusion in Supercritical Fluids. *J. Supercr. Fluids*, **1990**, 3, 180.
- Ertl, H.; Dullien, F. A. L. Self-Diffusion and Viscosity of some Liquids as a Function of Temperature. *AIChE J.* **1973a**, 19, 1215.
- Etesse, P.; Zega, J. A.; Kobayashi, R. High Pressure Nuclear Magnetic Resonance Measurement of Spin-Lattice Relaxation and Self-Diffusion in Carbon Dioxide. *J. Chem. Phys.* **1992**, 97, 2022.

Finney, R. J.; Fury, M.; Jonas, J. Density and Temperature Dependence of Self-Diffusion and Shear Viscosity of Perfluorocyclobutane in the Dense Fluid Region. *J. Chem. Phys.* **1977**, *66*, 760.

Fury, M.; Munie, G.; Jonas, J. Transport Processes in Compressed Liquid Pyridine. *J. Chem. Phys.* **1979**, *70*, 1260.

G.-Schmid, A.; Wappmann, S.; Has, M.; Ludemann, H.-D. Self-Diffusion in the Compressed Fluid Lower Alkanes: Methane, Ethane, and Propane. *J. Chem. Phys.* **1991**, *94*, 5643.

Glasstone, S.; Laidler K. J.; Eyring H. *The Theory of Rate Processes*; McGraw Hill: New York: 1941, 477.

Harris, K. R. The Density Dependence of the Self-Diffusion Coefficient of Methane at -50°, 25° and 50° C. *Physica* **1978a**, *94A*, 448.

Harris, K. R. The Density Dependence of the Self-Diffusion Coefficient of Chlorotrifluoromethane Near the Critical Temperature. *Physica* **1978b**, *93A*, 593.

Harris, K. R. Temperature and Density Dependence of the Self-Diffusion Coefficient of n-Hexane from 223 to 333 K. *J. Chem. Soc., Faraday Trans. I* **1982**, *78*, 2265.

Harris, K. R. The Self-diffusion Coefficient and Viscosity of the Hard Sphere Fluid Revisited: a Comparison with Experimental Data for Xenon, Methane, Ethane and Trichloromethane. *Mol. Phys.* **1992**, *77*, 1153.

Harris, K. R.; Correlation of Dense Fluid Self-Diffusion, Shear Viscosity and Thermal Conductivity Coefficients. Twelfth Symposium on Thermophysical Properties, Boulder, Colorado, USA, June 1994.

Harris, K. R.; Alexander, J. J.; Goscinska, T.; Malhotra, R.; Woolf, L. A.; Dymond, J. H. Temperature and Density Dependence of the Self-Diffusion Coefficients of Liquid n-Octane and Toluene. *Mol. Phys.* **1993**, *78*, 235.

Harris, K. R.; Lam, H. N.; Raedt, E.; Easteal, A. J.; Price, W. E.; Woolf, L. A. The Temperature and Density Dependence of the Self-Diffusion Coefficient and the Shear Viscosity of Liquid Trichloromethane *Mol. Phys.* **1990**, *71*, 1205.

Harris, K. R.; Trappeniers, N. J. The Density Dependence of the Self-Diffusion Coefficient of Liquid Methane. *Physica* **1980**, *104A*, 262.

- Harris, K. R.; Woolf, L. A. Pressure and Temperature Dependence of the Self-Diffusion Coefficient of Water and Oxygen-18 Water. *J. Chem. Soc., Faraday Trans. I* **1980**, *76*, 377.
- Hartland, A.; Lipsicas, M. Spin-Diffusion Measurements in Hydrogen Between 20 and 55 K. *Phys. Rev.* **1964**, *133*, A665.
- Has, M.; Ludemann, H.-D. Self-Diffusion in Compressed Fluid CF₃Br and CF₃Cl. *Z. Naturforsch.* **1989**, *44a*, 1210.
- Helfand, E.; S.A. Rice, Principle of Corresponding States for Transport Properties. *J. Chem. Phys.*, **1960**, *32*, 1642.
- Hirschfelder, J. O.; Curtiss, C. F.; Bird, R. B. *Molecular Theory of Gases and Liquids*, John Wiley: New York, 1954, chapter 4.
- Hurle, R. L.; Easteal, A. J.; Woolf, L. A. Self-Diffusion in Monohydric Alcohols under Pressure. *J. Chem. Soc., Faraday Trans. I* **1985**, *81*, 769.
- Hurle, R. L.; Woolf, L. A. Self-Diffusion in Liquid Acetonitrile under Pressure. *J. Chem. Soc., Faraday Trans. I* **1982**, *78*, 2233.
- Jonas, J.; Akai, J. A. Transport Processes in Compressed Liquid Methanol. *J. Chem. Phys.* **1977**, *66*, 4946.
- Jonas, J.; Hasha, D.; Huang, S. G. Density Effects on Transport Properties in Liquid Cyclohexane. *J. Phys. Chem.* **1980**, *84*, 109.
- Karger, N; Vardag, T.; Ludemann, H.-D. Temperature Dependence of Self-Diffusion in Compressed Monohydric Alcohols. *J. Chem. Phys.* **1990**, *93*, 3437.
- Khoury, F.; Kobayashi, R. Data by NMR and Representations of Self-Diffusion Coefficients in Carbon Tetrafluoride and Determination of Intermolecular Force Constants. *J. Chem. Phys.* **1971**, *55*, 2439.
- Lamb, W. J.; Hoffman, G. A.; Jonas, J. Self-Diffusion in Compressed Supercritical Water. *J. Chem. Phys.* **1981**, *74*, 6875.
- Lee, H.; Thodos, G. Self-Diffusivity: A Generalized Correlation over the Complete Fluid Region Including the Compressed Liquid State. *Ind. Eng. Chem. Res.* **1988a**, *27*, 992.

- Lee, H.; Thodos, G. Generalized Viscosity Behavior of Fluids Over the Complete Gaseous and Liquid States. *Ind. Eng. Chem. Res.* **1988b**, *27*, 2377.
- Maitland, G.C.; Rigby, M.; Smith, E.B.; Wakeham, W.A. *Intermolecular Forces*; Claredon Press: Oxford, 1981.
- Mattur, G.P.; Thodos G. The Self-Diffusivity of Substances in the Gaseous and Liquid States. *AIChE J.* **1965**, *11*, 613.
- McCool, M. A.; Woolf, L. A. Pressure and Temperature Dependence of the Self-Diffusion of Carbon Tetrachloride. *J. Chem. Soc., Faraday Trans. I* **1972**, *68*, 1971.
- Meckl, S.; Zeidler, M. D. Self-Diffusion Measurements of Ethanol and Propanol. *Mol. Phys.* **1988**, *63*, 85.
- Mifflin, T. R.; Bennett, C. O. Self-Diffusion in Argon to 300 Atmospheres. *J. Chem. Phys.* **1958**, *29*, 975.
- Mills, R. Self-Diffusion in Normal and Heavy Water in the Range 1-45°. *J. Phys. Chem.* **1973**, *77*, 685.
- O'Hern, H.; Martin, J. J. Diffusion in Carbon Dioxide at Elevated Pressures. *Ind. Eng. Chem.* **1955**, *47*, 2081.
- O'Reilly, D. E.; Peterson, E. M.; Scheie, C. E. Self-Diffusion in Liquid Ammonia and Deuteroammonia. *J. Chem. Phys.* **1973**, *58*, 4072.
- Oosting, P. H.; Trappeniers, N. J. Proton-Spin-Lattice Relaxation and Self-Diffusion in Methane: IV Self-Diffusion in Methane. *Physica* **1971**, *51*, 418.
- Parkhurst, Jr.; H. J.; Jonas, J.; Dense Liquids. I. The Effect of Density and Temperature on Self-Diffusion of Tetramethylsilane and Benzene-d₆. *J. Chem. Phys.* **1975**, *63*, 2698.
- Pitzer, K. S.; Lippmann, D. Z.; Curl, R. F.; Huggins, C. M.; Peterson D. E. The Volumetric and Thermodynamic Properties of Fluids. II. Compressibility Factor, Vapor Pressure and Entropy of Vaporisation. *J. Am. Chem.Soc.*, **1955**, *77*, 3433.
- Pitzer, K. S.; Schneiber, D. R. Improving Equation-of-State Accuracy in the Critical Region; Equation for Carbon Dioxide and Neopentane as Examples. *Fluid Phase Equilibria* **1988**, *41*, 1.

- Prielmeier, F. X.; Lang, E. W.; Ludemann, H.-D. Pressure Dependence of the Self-Diffusion in Liquid Trifluoromethane. *Mol. Phys.* **1984**, *52*, 1105.
- Prielmeier, F. X.; Ludemann, H.-D. Self-Diffusion in Compressed Liquid Chloromethane, Dichloromethane and Trichloromethane. *Mol. Phys.* **1986**, *58*, 593.
- Reid, R. C.; Prausnitz, J. M.; Pauling, B. E. *The Properties of Gases and Liquids*, 4th ed.; McGraw-Hill: New-York, 1987.
- Riazi, M. R.; Daubert, T. E. Application of Corresponding States Principles for Prediction of Self-Diffusion Coefficients in Liquids. *AIChE J.* **1980**, *26*, 386.
- Robinson, R. C.; Stewart, W. E. Self-Diffusion in Liquid Carbon Dioxide and Propane. *Ind. Eng. Chem. Fundam.* **1968**, *7*, 90.
- Simpson, J. H.; Carr, H. Y. Diffusion and Nuclear Spin Relaxation in Water. *Phys. Rev.* **1958**, *111*, 1201.
- Takahashi, S. The Diffusion Coefficient of ^{14}C -Labelled Ethylene in Normal Ethylene at High Pressure. *J. Chem. Eng. Japan* **1977**, *10*, 339.
- Takahashi, S.; Iwasaki, H. The Diffusion of Gases at High Pressures. I. The Self-Diffusion Coefficient of Carbon Dioxide. *Bull. Chem. Soc. Japan* **1966**, *39*, 2105.
- Tee, L. S.; Gotoh, S.; Stewart, W. E. Molecular Parameters for Normal Fluids. The Lennard-Jones 12-6 Potential. *Ind. Eng. Chem. Fundam.* **1966**, *5*, 356.
- Tison, J. K.; Hunt, E. R. Self-Diffusion, Spin-Lattice Relaxation, and Density of SF_6 Near the Critical Point. *J. Chem. Phys.* **1971**, *54*, 1526.
- Wang, J. H.; Robinson, C. V.; Edelman, I. S. Self-Diffusion and Structure of Liquid Water. III. Measurement of Self-Diffusion of Liquid Water with H^2 , H^3 and O^{18} as Tracers. *J. Amer. Chem. Soc.* **1953**, *20*, 466.
- Wilbur, D. J.; DeFries, T.; Jonas, J. Self-Diffusion in Compressed Liquid Heavy Water. *J. Chem. Phys.* **1976**, *65*, 1783.
- Woolf, L. A. Self-diffusion in carbon disulphide under pressure. *J. Chem. Soc., Faraday Trans. I* **1982**, *78*, 583.
- Younglove, B. A.; Ely, J. F. Thermodynamical Properties of Fluids. II. Methane, Ethane, Propane, Isobutane, and Normal Butane. *J. Phys. Chem. Ref. Data* **1987**, *16*, 577.

Apêndice V.A

Tabela V.A.1 - Constantes físicas e parâmetro de autodifusão de substâncias reais
(consultar notas no final da tabela).

Nº Substância	M g/mol	T _c (K)	P _c (bar)	T _t (K)	V _{lt} (cm ³ /mol)	δ _t
1 Árgon	39.948	150.8	48.7	83.79	28.21	0.22682
2 Kripton	83.8	209.4	55.0	115.94	34.31	0.26164
3 Hidrogénio	2.016	33.20	13.0	13.95	26.06	0.12824
4 Dissulfureto de carbono	76.131	552.0	79.0	161.3	53.06	0.18283
5 Dióxido de carbono	44.01	304.1	73.8	216.55	37.37	0.13484
6 Metano	16.043	190.4	46.0	90.66	35.37	0.12815
7 Etileno	28.054	282.4	50.4	104.0	42.62	0.14869
8 Etano	30.07	305.4	48.8	89.88	45.58	0.16192
9 Propano	44.09	369.8	42.5	85.44	60.28	0.18322
10 n-Hexano	86.178	507.5	30.1	177.84	113.45	0.14380
11 n-Heptano	100.205	540.3	27.4	182.57	129.67	0.14636
12 n-Octano	114.232	568.8	24.9	216.38	150.38	0.13663
13 n-Nonano	128.259	594.6	22.9	219.66	165.73	0.13911
14 n-Decano	142.286	617.7	21.2	243.51	185.34	0.13407
15 n-Dodecano	170.34	658.2	18.2	263.60	221.28	0.13290
16 n-Hexadecano	226.448	722.0	14.1	291.00	292.27	0.13293
17 Ciclohexano	84.162	553.5	40.7	279.83	106.30	0.11577
18 Tetrametilsilano	88.23	448.6	27.8	182.00	114.14	0.14354
19 Benzeno	78.114	562.2	48.9	278.69	87.31	0.11934
20 Tolueno	92.141	591.8	41.0	178.00	95.32	
21 Clorobenzeno	112.559	632.4	45.2	227.60	95.67	0.15376
22 Clorometano	50.488	416.3	67.0	175.40	44.77	
23 Diclorometano	84.933	510.0	60.0	178.10	55.83	
24 Clorofórmio	119.378	536.4	53.7	209.60	72.57	0.28093
25 Tetraclorometano	153.823	556.4	45.6	250.00	91.96	0.17379

26	Trifluorometano	70.013	299.3	48.6	110.00	41.45	
27	Tetrafluorometano	88.005	227.6	37.4	86.35	46.70	0.28034
28	Clorotrifluorometano	104.459	302.0	38.7	92.00	56.54	
29	Hexafluoreto de enxofre	146.054	318.7	37.6	222.50	79.70	0.18826
30	Perfluorociclobutano	200.028	388.5	27.8	231.80	117.77	0.189952
31	Amônia	17.031	405.5	113.5	195.41	23.11	0.10364
32	Acetona	58.08	508.1	47.0	178.20	64.48	0.13500
33	Ácido acético	60.052	592.7	57.9	289.80	54.83	0.11982
34	Piridina	79.102	620.0	56.3	231.50	75.79	0.13813
35	Acetonitrilo	41.053	545.5	48.3	229.30	46.806	
36	Metanol	32.042	512.6	80.9	175.50	33.50	0.13255
37	Metanol-OD	33.05	512.6	80.9	175.50	33.50	0.13255
38	Etanol	46.069	513.9	61.4	159.10	48.42	0.14764
39	Propanol	60.096	536.8	51.7	146.90	62.19	0.16144
40	Água pesada	20.031	644	216.6	277.00	16.42	
41	Água	18.015	647.3	221.2	273.20	16.42	

Notas à Tabela V.A.1

A massa molar (M), a temperatura crítica (T_c) e a pressão crítica (P_c) das substâncias foram tiradas de Reid et al. (1987). A temperatura do ponto triplo (T_t) e o volume molar do líquido no ponto triplo (V_{lt}) foram tirados de Lee e Thodos (1988a, b). Os volumes molares do líquido no ponto triplo do acetonitrilo, água e clorotrifluorometano foram estimados, usando a equação de Rackett modificada (Reid et al., 1987). À água pesada atribuiu-se o mesmo volume molar de líquido no ponto triplo da água, em virtude de os seus valores estimados serem 20.4% diferentes, enquanto os volumes críticos apenas diferem 0.9%. O parâmetro de autodifusão (δ_t) foi tirado de Lee e Thodos (1988a). Nos casos em que não se encontrava disponível, este parâmetro foi calculado pela expressão indicada pelos autores: $\delta_t = M^{\frac{1}{3}} / (T_t^{\frac{1}{3}} V_{lt}^{\frac{1}{3}})$.

Tabela V.A.2 - Parâmetros correlacionados dos modelos de autodifusão DHB (equação II.8: $A_d/\sqrt{M}$ e V_d), LT (equação V.1: B_1 , B_2 , B_3 e B_4) e FR2 (equação V.2: σ_{FR} e ε_{FR}/k). Os números identificativos das moléculas são os da Tabela V.3 (o N° 41 refere-se apenas a água supercrítica).

N°	V_d $\left(\frac{\text{cm}^3}{\text{mol}}\right)$	$\frac{10^7 A_d}{\sqrt{M}}$ $\left(\frac{10^{-7} \text{ mol}}{\text{cm} \cdot \text{s} \sqrt{\text{K}}}\right)$	B_1	B_2	B_3	B_4	σ_{FR2} $(\text{\AA})$	ε_{FR2}/k (K)
1	19.690	4.3780	1.2990	22.7382	1.9953	0.0445	3.16511	125.89
2	5.805	2.3603	3.4510	22.7685	7.2794	0.0493	2.86390	197.06
3	7.654	19.5176	0.8626	22.6209	4.9177	0.0452	2.89059	9.29
4	46.687	1.7489	0.8609	24.3582	10.0050	0.1537	4.29701	128.14
5	3.485	2.8108	0.9202	22.7037	5.0119	0.0516	3.27894	173.91
6	-3.621	4.4761	1.1375	22.9665	4.4477	0.0504	3.32658	104.05
7	22.682	3.1130	1.9600	23.0626	4.5701	0.0488	4.05257	9.90
8	43.375	4.3945	23.7198	2.2695	0.0687	6.4352	4.25912	-48.71
9	60.184	2.6914	3.0573	24.3367	7.5817	0.0968	4.74708	-18.48
10	104.720	0.8610	1.2074	24.6675	10.8724	0.1778	5.68638	111.74
11	129.459	1.0290	3.0761	23.2304	6.7682	0.0013	3.28333	1143.96
12	139.290	0.5832	2.7347	22.9205	5.4464	-0.0125	6.19551	207.72
13	165.117	0.7418	3.0499	23.1260	6.2471	-0.0020	3.22218	1413.62
14	183.488	0.7006	3.1832	22.6806	5.5437	-0.0326	3.10242	1534.89
15	217.866	0.4820	2.8322	23.0931	5.8437	-0.0053	7.29322	-70.78
16	262.928	0.0927	24.1386	1.9476	0.7318	-1.9396	7.67943	646.08
17	98.354	1.0723	2.8751	22.3456	4.7930	-0.0118	5.47968	242.96
18	104.772	0.7708	2.0110	24.1280	6.3883	0.1119	5.65476	218.61
19	78.774	1.5330	1.1891	23.5221	7.3530	0.0761	5.06798	175.41
20	92.091	0.8835	27.0558	1.5511	0.2734	18.5458	5.46826	70.31
21	95.133	1.4877	2.9351	22.9438	6.5822	-0.0044	5.57631	-338.03
22	40.448	2.9627	1.7016	24.3051	4.7328	0.0230	4.03145	124.48
23	53.197	2.0267	3.0756	23.8814	4.9916	-0.0329	6.62992	970.28
24	67.572	1.3086	0.5739	24.2061	9.1583	0.2212	4.83077	160.81
25	85.955	0.7300	0.2294	25.2335	-3.8678	0.4874	5.27546	192.21
26	42.644	2.5082	1.6214	25.9973	-2.5509	0.6437	4.14174	92.64
27	33.130	1.4803	3.2798	23.2739	3.3033	0.0489	4.29246	78.12
28	48.633	1.2374	2.5583	24.9467	4.7892	0.0515	4.50543	95.10
29	30.739	0.8643	19.3305	4.3405	-0.0092	0.7921	4.64946	105.62
30	105.124	0.9269	1.3618	23.4281	6.7649	0.0827	5.64042	-20.34
31	21.968	12.5986	3.4482	21.0993	3.8904	-0.1173	1.33829	986.46
32	62.450	2.3394	2.4679	23.0702	6.1322	-0.0128	2.69655	973.98
33	54.894	2.2120	2.9849	22.8883	5.7944	-0.0150	1.87276	1716.41
34	70.485	1.6485	24.6929	0.9057	0.2649	9.8215	4.94213	154.89
35	41.918	2.3207	0.9588	25.1851	-3.4741	0.4387	4.07183	274.78
36	34.041	3.8360	24.3992	4.7227	0.1231	8.4073	1.07816	1929.36
37	30.068	1.1452	2120.63	-2095.09	2.4771	2.5147	5.05912	1493.45
38	50.939	1.5957	26.2457	4.74970	0.2720	9.3822	5.67622	1824.71
39	61.495	0.2966	27.9517	46.7401	0.3353	54.2110	5.86205	2432.87
40	13.682	9.5285	0.0074	25.1284	53.1981	0.1950	3.99425	1278.93
41	-5.133	6.7019	0.2349	23.7502	10.2141	0.0415	2.29242	618.22

CAPÍTULO VI

Coeficientes de Difusão Binários a Diluição Infinita

VI. Coeficientes de Difusão Binários a Diluição Infinita

O projecto de reactores químicos e os processos de separação envolvendo transferência interfacial de massa requerem o conhecimento de coeficientes de difusão binários. A falta de propriedades de transporte tem diferido significativamente o desenvolvimento da extracção supercrítica a um nível comercial. A importância das difusividades mútuas emerge, também, da informação que encerram quanto ao tipo de interacções estabelecidas entre moléculas diferentes.

Este capítulo centra-se no estudo das difusividades binárias de sistemas reais. Propõem-se três modelos aplicáveis aos estados gasoso, líquido e supercrítico - um totalmente preditivo e dois envolvendo apenas um parâmetro. Derivam-se a partir do modelo de autodifusão LJ2 sugerido no Capítulo V (equação V.3), introduzindo-se o conceito de parâmetros difusionais binários, calculados a partir de regras de mistura simples.

VI.1. Introdução

As teorias que descrevem a transferência de massa em gases densos e líquidos estão menos desenvolvidas que as suas congéneres em gases diluídos e sólidos, devido à irregularidade dos arranjos moleculares. Grande parte das equações existentes baseiam-se nas teorias do estado activado de Eyring, do volume livre, hidrodinâmica e cinética, e em modelos propostos para fluidos ideais simples.

Os resultados obtidos por Dymond (1974) para a autodifusão de esferas rígidas (equação II.8; DHB) induziu Chen (1982) a descrever a difusão de um soluto (2) infinitamente diluído num solvente (1) pela equação análoga seguinte:

$$D_{12}^{\text{TDHB}} = B\sqrt{T}(V_1 - V_D) \quad (\text{VI.1})$$

onde B é uma constante característica do par soluto-solvente ($\text{mol cm}^{-1}\text{s}^{-1}\text{K}^{-\frac{1}{2}}$), V_D é um parâmetro intimamente relacionado com o solvente (cm^3/mol), V_1 é o volume molar do solvente (cm^3/mol) e T a temperatura absoluta (K). Este modelo, aqui designado por TDHB, (iniciais de *Tracer* Dymond-Hildbrand-Batschinski), exhibe V_D 's bastante diferentes para o mesmo solvente, o que denuncia serem específicos do sistema em questão. Mais grave ainda é desafiar o significado físico do volume livre, $V_f = V_1 - V_D$, expondo, com desditada assiduidade, valores negativos de V_D . Este resultado não é surpreendente, se se recordar o péssimo desempenho do modelo de van der Waals a densidades afastadas da diluição (ver curva a da Figura II.1; equação II.59). Os V_D 's negativos intentam compensar os baixos volumes molares na diferença $V_1 - V_D$, obviando o cálculo de volumes livres absurdos (negativos). Na secção VI.4 depara-se com esta aziaga realidade, quantificando-se numa série de sistemas o que acima se vaticinou.

Neste trabalho aborda-se o problema da difusão em fase líquida, gasosa e supercrítica com o formalismo da teoria cinética dos gases (Chapman e Cowling, 1970): substituir todos os parâmetros puros existentes em equações de propriedades monocomponente (i.e., autodifusividade, viscosidade, etc) pelos parâmetros binários equivalentes, calculados com o auxílio de regras de mistura apropriadas. Salim e Trebble (1995) implementaram esta análise no estudo das difusividades mútuas a diluição infinita de *n*-alcanos, usando o modelo de esferas interactivas para a autodifusão. Vamos, neste capítulo, trabalhar sobre a equação D_{L2} sugerida na secção V.2 (equação V.3), dada a excelente representação fornecida para moléculas reais polares e não-esféricas (desvio absoluto médio, AAD=5.45%; 2047 pontos experimentais) e possuir apenas dois parâmetros cujo significado físico é preciso e bem definido (diâmetro e energia de interacção moleculares, σ_{L1} e ϵ_{L1}/k). Gerar-se-á um modelo totalmente preditivo.

Apresentam-se, adicionalmente, duas correlações envolvendo um só parâmetro binário - para diâmetro e energia, respectivamente - formuladas de acordo com a filosofia das regras de mistura da termodinâmica.

A expressão TDHB (equação VI.1) adopta-se para comparação neste estudo, em virtude de ser a equação mais popular no cálculo de difusividades binárias em líquidos e fluidos supercríticos (FSCs). Não foram seleccionados outros modelos de referência, pois são, geralmente, específicos para alguns solventes (CO₂, por exemplo) ou requerem o conhecimento das viscosidades (correlações hidrodinâmicas de Tyn-Calus e Wilke-Chang, por exemplo; Reid et al., 1987) ou estão limitados a uma determinada fase ou gama de densidades (equação de Catchpole e King (1994), por exemplo).

VI.2. Modelos Propostos neste Trabalho: D_{12}^{TLJ2} , $D_{12,d}^{TLJ2}$ e $D_{12,en}^{TLJ2}$

A equação que propomos para estimar os coeficientes de difusão binários a diluição infinita obtém-se por extensão empírica do modelo LJ2 (equação V.3), usando o formalismo da teoria cinética dos gases. Em concordância, rescreve-se LJ2 em termos da massa molar reduzida do sistema, M_{12} (g/mol), e dos parâmetros de Lennard-Jones (LJ) binários $\sigma_{LJ,12}$ (cm) e $\epsilon_{LJ,12}/k$ (K):

$$D_{12}^{TLJ2} = 21.16 \left(\frac{1000RT}{M_{12}} \right)^{\frac{1}{2}} \frac{V_1}{N_a \sigma_{ef,12}^2} \exp \left(-\frac{0.75 \rho_1 \sigma_{ef,12}^2}{1.2588 - \rho_1 \sigma_{ef,12}^3} - \frac{0.27862(\epsilon_{LJ,12}/k)}{T} \right) \quad (VI.2.a)$$

$$\sigma_{ef,12} = 2^{\frac{1}{6}} \sigma_{LJ,12} \left[1 + \sqrt{\frac{1.3229T}{(\epsilon_{LJ,12}/k)}} \right]^{-\frac{1}{6}} \quad (VI.2.b)$$

$$M_{12} = \frac{2M_1M_2}{M_1 + M_2} \quad (VI.2.c)$$

$\rho_1 = N_a/V_1$ é a densidade em número do solvente (cm⁻³), $N_a=6.02486 \times 10^{23}$ mol⁻¹ é a constante de Avogadro e $R=8.3144$ J/(mol.K) é a constante dos gases ideais.

Definem-se, seguidamente, as regras de mistura necessárias ao cálculo dos parâmetros binários de LJ e de interacção energética e de diâmetro, que estão no limiar dos três modelos que sugerimos.

Modelo Preditivo (TLJ2): D_{12}^{TLJ2}

A regra de mistura das energias LJ que se apresenta neste documento é diferente de outras publicadas na literatura (Salim e Trebble, 1995), pretendendo-se com isso reduzir o seu valor. Para o diâmetro, implementa-se a lei aritmética de Lorentz-Berthelot (Azevedo, 1995).

$$\epsilon_{LJ,12}/k = \frac{\sqrt{\sigma_{LJ,1}^3(\epsilon_{LJ,1}/k)\sigma_{LJ,2}^3(\epsilon_{LJ,2}/k)}}{\sigma_{LJ,12}^3} \quad (VI.3.a)$$

$$\sigma_{LJ,12} = \frac{\sigma_{LJ,1} + \sigma_{LJ,2}}{2} \quad (VI.3.b)$$

O modelo resultante da combinação da equação VI.2 com as regras VI.3 passará a designar-se por TLJ2 (iniciais de *Tracer* Lennard-Jones com 2 parâmetros puros para cada componente). É, como claramente se verifica, um modelo completamente preditivo.

Correlação com Um Parâmetro de Interação Energética (TLJ2_{en}): $D_{12,en}^{TLJ2}$

Neste caso, mantém-se a regra de mistura para o diâmetro molecular de LJ (aqui repetida por conveniência). Para a energia de interação, sugere-se:

$$\epsilon_{LJ,12}/k = (1 - k_{12}^{en}) \frac{\sqrt{\sigma_{LJ,1}^3(\epsilon_{LJ,1}/k)\sigma_{LJ,2}^3(\epsilon_{LJ,2}/k)}}{\sigma_{LJ,12}^3} \quad (VI.4.a)$$

$$\sigma_{LJ,12} = \frac{\sigma_{LJ,1} + \sigma_{LJ,2}}{2} \quad (VI.4.b)$$

onde k_{12}^{en} é um parâmetro de interação energética ajustável a dados experimentais. A correlação obtida da combinação da equação VI.2 com as regras VI.4 passa a designar-se por TLJ2_{en} neste texto.

Correlação com Um Parâmetro de Interação no Diâmetro (TLJ2_d): $D_{12,d}^{TLJ2}$

Neste caso, a introdução do parâmetro ajustável k_{12}^d na lei aritmética do diâmetro pretende modificar apenas a equação VI.3.a. Assim, reenunciamos as regras de mistura como se segue:

$$\varepsilon_{L,12}/k = \frac{8\sqrt{\sigma_{L,1}^3(\varepsilon_{L,1}/k)\sigma_{L,2}^3(\varepsilon_{L,2}/k)}}{(\sigma_{L,1} + \sigma_{L,2})^3} \quad (VI.5.a)$$

$$\sigma_{L,12} = (1 - k_{12}^d) \frac{\sigma_{L,1} + \sigma_{L,2}}{2} \quad (VI.5.b)$$

VI.3. Base de Dados

Os modelos acima propostos para o cálculo de coeficientes de difusão a diluição infinita (TLJ2, TLJ2_{en} e TLJ2_d) vão ser sujeitos a uma ampla validação na secção VI.4. A base de dados compilada neste trabalho é, uma vez mais, a maior existente na literatura: 77 sistemas binários, totalizando 1033 pontos experimentais. Na Tabela VI.1 estão patentes os sistemas estudados, o número de pontos, as referências e os intervalos de temperatura, pressão e densidade reduzidas.

Foram incluídas, sempre que possível, todas as difusividades disponíveis. Todavia, sistemas com menos de quatro pontos experimentais foram rejeitados, assim como valores apresentados na forma gráfica. Por outro lado, sempre que uma comparação de dados com origens diferentes mostrou que alguns deles estavam claramente errados, estes foram eliminados dos cálculos. Esta questão concerne, muito especialmente, as difusividades em FSCs. Observam-se, amiúde, desvios significativos ou mesmo incongruências graves entre as constantes publicadas, não obstante as baixas incertezas referenciadas para determinações individuais - usualmente 5-8% com o método cromatográfico.

Tabela VI.1 - Base de dados de coeficientes de difusão binários usada neste trabalho.
(Continua).

Solvente	Soluto	NDP	T _r	P _r	ρ _r	Referênc.
Etileno (C ₂ H ₄)	Dióxido de carbono	49	1.056 - 1.233	0.217 - 3.724	0.051 - 1.593	a
Dióxido de carbono (CO ₂)	Etileno	48	0.980 - 1.145	0.148 - 3.159	0.037 - 1.747	a
	n-Pentano	5	0.983 - 1.013	1.235 - 1.441	1.562 - 1.748	b
	n-Hexano	5	0.983 - 1.013	1.235 - 1.441	1.562 - 1.748	b
	n-Heptano	5	0.983 - 1.013	1.235 - 1.441	1.562 - 1.748	b
	n-Octano	5	0.983 - 1.013	1.235 - 1.441	1.562 - 1.748	b
	n-Nonano	5	0.983 - 1.013	1.235 - 1.441	1.562 - 1.748	b
	n-Decano	5	0.983 - 1.013	1.235 - 1.441	1.562 - 1.748	b
	n-Undecano	5	0.983 - 1.013	1.235 - 1.441	1.562 - 1.748	b
	n-Dodecano	5	0.983 - 1.013	1.235 - 1.441	1.562 - 1.748	b
	n-Tetradecano	5	0.983 - 1.013	1.235 - 1.441	1.562 - 1.748	b
	Benzeno	43	0.997 - 1.095	1.098 - 4.804	0.598 - 2.001	c, d, e
	Tolueno	29	1.013 - 1.095	1.104 - 4.804	0.703 - 2.001	d, f
	Etilbenzeno	15	1.029 - 1.095	2.059 - 4.804	1.298 - 2.001	d
	n-Propilbenzeno	34	1.029 - 1.095	2.059 - 4.804	1.298 - 2.001	c, d
	i-Propilbenzeno	15	1.029 - 1.095	2.059 - 4.804	1.298 - 2.001	d
	1,3,5-Trimetilbenzeno	17	0.997 - 1.095	1.167 - 3.638	0.762 - 1.889	c, e
	Naftaleno	44	0.915 - 1.095	0.922 - 13.73	1.082 - 2.378	e, g, h
	Fenantreno	7	0.997 - 1.095	1.579 - 3.638	1.090 - 1.881	e
	Fenol	21	1.013 - 1.078	1.104 - 1.985	0.703 - 1.719	f
	Éter dietílico	15	1.029 - 1.095	1.098 - 2.196	0.417 - 1.707	i
	Éter diisopropílico	15	1.029 - 1.095	1.098 - 2.196	0.419 - 1.707	i
	Tetrahidrofurano	15	1.029 - 1.095	1.098 - 2.196	0.419 - 1.707	i
	Acetona	21	0.983 - 1.095	1.235 - 3.638	1.084 - 1.889	b, e, k
	2-Butanona	15	1.033	1.304 - 2.471	1.173 - 1.741	k
	2-Pentanona	14	1.033	1.304 - 2.471	1.173 - 1.741	k
	3-Pentanona	20	1.029 - 1.033	1.373 - 2.334	1.299 - 1.701	k
	Ácido benzóico	7	0.982 - 1.048	0.975 - 3.445	1.148 - 1.836	l
	Acetato de etilo	15	1.013 - 1.078	1.038 - 1.963	0.455 - 1.723	f
	Éster metil-DHA	17	1.013 - 1.045	1.327 - 2.889	1.290 - 1.819	m
	Éster etil-DHA	17	1.013 - 1.045	1.327 - 2.889	1.290 - 1.819	m
	Éster metil-EPA	17	1.013 - 1.045	1.327 - 2.889	1.290 - 1.819	m
	Caféina	21	1.013 - 1.078	1.102 - 1.968	0.913 - 1.723	f
Clorotrifluorometano	p-Xileno	8	1.053	1.222 - 2.819	0.691 - 1.727	j
	Acetona	10	1.037	1.150 - 2.093	0.687 - 1.651	j
2,3-Dimetilbutano (2,3-DMB)	Benzeno	11	1.046 - 1.096	1.710 - 5.080	1.432 - 1.908	o
	Tolueno	10	1.046 - 1.096	2.005 - 5.080	1.432 - 1.908	o
	Naftaleno	9	1.046 - 1.096	1.710 - 5.080	1.432 - 1.908	o
	Fenantreno	11	1.046 - 1.096	1.710 - 5.080	1.432 - 1.908	o
Hexafluoreto enxofre (SF ₆)	Tetracloroeto carbono	6	1.029	1.117 - 3.816	0.681 - 1.906	
	Benzeno	9	1.029	0.931 - 3.816	0.408 - 1.906	j
	Tolueno	11	1.029	0.931 - 3.816	0.408 - 1.906	j
	p-Xileno	52	0.888 - 1.061	0.798 - 3.989	0.408 - 2.246	j
	1,3,5-Trimetilbenzeno	10	1.029	1.117 - 3.816	0.681 - 1.906	j
	Naftaleno	5	0.998 - 1.030	1.729 - 3.191	1.509 - 2.028	n
	Ácido benzóico	6	1.030 - 1.061	1.729 - 3.191	1.248 - 1.906	n

Tabela VI.1 - Base de dados de coeficientes de difusão binários usada neste trabalho.
(Conclusão).

Solvente	Soluto	NDP	T_r	P_r	ρ_r	Referênc.
Ciclohexano (C_6)	Benzeno	12	0.539 - 0.945	3.93; sat.p.	1.757 - 2.862	pq
	Tolueno	12	0.539 - 0.945	3.93; sat.p.	1.757 - 2.862	pq
	p-Xileno	8	0.539 - 0.945	sat.p.	1.757 - 2.833	p
	1,3,5-Trimetilbenzeno	12	0.539 - 0.945	3.93; sat.p	1.757 - 2.862	pq
	Naftaleno	12	0.539 - 0.945	3.93; sat.p	1.757 - 2.862	pq
	Fenantreno	8	0.539 - 0.945	sat.p.	1.757 - 2.833	p
n-Hexano (C_6)	Dissulfureto de carbono	10	0.588	0.332 - 127.58	2.812 - 3.467	r
	Benzeno	31	0.588 - 1.070	aa	1.348 - 3.459	qrs
	Tolueno	28	0.588 - 1.070	bb	1.348 - 3.459	qrs
	m-Xileno	5	0.597 - 0.657	0.498; 0.532	2.752 - 2.864	q
	p-Xileno	17	0.617 - 1.070	cc	1.348 - 2.864	qs
	1,3,5-Trimetilbenzeno	20	0.597 - 1.070	cc	2.752 - 2.864	qs
	Naftaleno	20	0.597 - 1.070	cc	1.348 - 2.864	qs
	Fenantreno	15	0.657 - 1.070	sat.p.; $P_r > 1$	1.348 - 2.671	s
	Acetona	5	0.597 - 0.657	0.498; 0.532	2.752 - 2.864	q
	Acetonitrilo	7	0.588	0.034 - 128.11	2.812 - 3.467	r
n-Heptano (C_7)	n-Octano	4	0.553 - 0.883	0.037 - 1.268	2.235 - 2.929	t
	n-Decano	5	0.553 - 0.883	0.037 - 1.268	2.235 - 2.929	t
	n-Dodecano	5	0.553 - 0.883	0.037 - 1.296	2.235 - 2.944	t
	n-Tetradecano	5	0.553 - 0.883	0.037 - 1.296	2.235 - 2.944	t
	n-Hexadecano	8	0.553 - 0.883	0.037 - 1.296	2.164 - 2.944	t
n-Dodecano (C_{12})	Benzeno	4	0.461 - 0.506	8.790	3.068 - 3.152	q
	Tolueno	4	0.461 - 0.506	8.790	3.068 - 3.152	q
	m-Xileno	4	0.461 - 0.506	8.790	3.068 - 3.152	q
	1,3,5-Trimetilbenzeno	4	0.461 - 0.506	8.790	3.068 - 3.152	q
	Naftaleno	5	0.461 - 0.521	8.790	3.039 - 3.152	q
	n-Octano	9	0.462 - 0.860	0.776 - 1.890	2.190 - 3.106	t
	n-Decano	5	0.462 - 0.860	0.776 - 0.796	2.190 - 3.106	t
	n-Tetradecano	5	0.462 - 0.860	0.776 - 0.796	2.190 - 3.106	t
	n-Hexadecano	5	0.462 - 0.860	0.776 - 0.796	2.190 - 3.106	t
	Acetona	5	0.461 - 0.521	8.790	3.039 - 3.152	q

a: Takahashi e Hongo (1982); b: Umezawa e Nagashima (1992); c: Swaid e Schneider (1979); d: Suárez et al. (1993); e: Sassi et al. (1987); f: Lai e Tan (1995); g: Lamb et al. (1989); h: Lauer et al. (1983); i: Este trabalho (Capítulo VII); j: Knoper et al. (1987); k: Dahmen et al. (1990a); l: Catchpole e King (1994); m: Liong et al. (1992); n: Debenedetti e Reid (1986); o: Sun e Chen (1985a); p: Sun e Chen (1985b); q: Funazukuri et al. (1994); r: Dymond e Woolf (1982); s: Sun e Chen (1985c); t: Matthews e Akgerman (1987); aa: P_r de 0.034-122.69 e à pressão de saturação; bb: P_r de 0.034-124.58 e à pressão de saturação; cc: $P_r=0.498$ e 0.532, à pressão de saturação e outros pontos a $P_r > 1$; sat.p.: pressão de saturação.

Na Figura VI.1 ilustra-se a delicadeza do problema para o caso da 3-pentanona em CO_2 supercrítico: um grupo de investigação publicou dois conjuntos de valores inconsistentes no mesmo ano, não dedicando uma frase a comentar o sucedido. Neste caso particular, as difusividades a 314 K foram rejeitadas, pois violam nitidamente a dependência positiva com a temperatura.

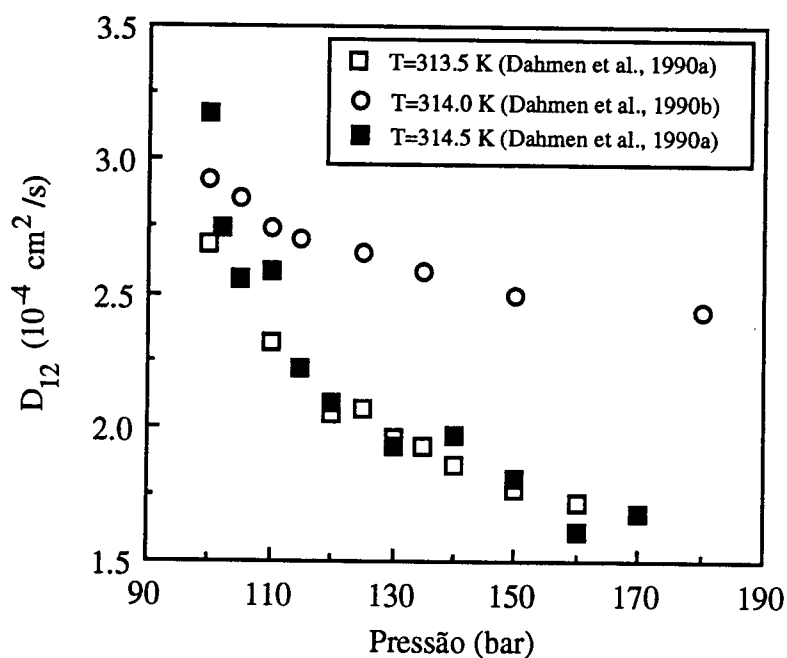


Figura VI.1 - Exemplo de inconsistências encontradas entre dados de coeficientes de difusão binários em fluidos supercríticos; ilustração para a 3-pentanona em dióxido de carbono. (Note-se que as difusividades aumentam com o incremento da temperatura).

VI.4. Resultados Obtidos

A Tabela VI.A.1 (Apêndice VI.A) contém todos os dados necessários para os cálculos (M , σ_{LJ} , ϵ_{LJ}/k , T_c , P_c). Pode-se enfatizar, neste momento, a importância das correlações generalizadas sugeridas na secção V.4 (equações V.6). De facto, das 43 moléculas incluídas neste estudo, 25 viram as suas constantes de força de LJ serem

estimadas, o que representa 58% do total. Em termos de sistemas binários, 45 dos 77 envolvem parâmetros estimados (novamente, cerca de 58%). Quanto ao número de pontos experimentais, 618 dos 1033 incluem estas estimativas (cerca de 60%).

A Tabela VI.2 contém os desvios globais calculados com os três modelos propostos neste trabalho (TLJ2: equações VI.2+VI.3; TLJ2_{en}: equações VI.2+VI.4; TLJ2_d: equações VI.2+ VI.5) e a equação adoptada para comparação (TDHB: equação V.1), fazendo-se a distinção entre sistemas supercríticos e sistemas líquidos (supercríticos: C₂H₄, CO₂, CClF₃, 2,3-DMB, SF₆; líquidos: cC₆, nC₆, nC₇, nC₁₂).

A Tabela VI.3 mostra os resultados detalhados por sistema (AADs e parâmetros correlacionados).

Alguns autores não indicam as densidades do dióxido de carbono a que mediram as difusividades. Neste caso, aquelas foram estimadas pela correlação empírica de Pitzer e Schreiber (1988), pois fornece resultados excelentes, inclusivamente muito próximo do ponto crítico.

Tabela VI.2 - Desvios globais (AAD) calculados com os modelos sugeridos neste trabalho - TLJ2 (equações VI.2+VI.3), TLJ2_{en} (equações VI.2+VI.4) e TLJ2_d (equações VI.2+ VI.5) - e pela correlação TDHB (equação V.1) adoptada para comparação.

Solvente	NDP	Modelos estudados			
		TLJ2	TLJ2 _{en}	TLJ2 _d	TDHB
(estado físico)		(Previsão)	(1 parâm.)	(1 parâm.)	(2 parâm.)
SCF	734	16.88	7.16	7.17	5.36
Líquido	299	9.58	4.88	5.10	8.32
TOTAL	1033	14.77	6.50	6.57	6.22

Tabela VI.3 - Resultados fornecidos pelos modelos TLJ2 (equações VI.2+VI.3), TLJ2_{en} (equações VI.2+VI.4), TLJ2_d (equações VI.2+ VI.5) e TDHB (equação V.1) - desvios calculados (AAD) e parâmetros otimizados. (Continua).

Sistema	NDP	TLJ2	TLJ2 _{en}		TLJ2 _d		TDHB ^a			
		AAD	k ₁₂ ^{en}	AAD	k ₁₂ ^d	AAD	B × 10 ⁷	V _D	AAD	
<u>Solvente: Etileno (C₂H₄)</u>										
Dióxido de carbono	49	7.32	0.02894	7.28	-0.00488	7.27	3.0974	5.29	3.52	
<u>Solvente: Dióxido de carbono (CO₂)</u>										
Etileno	48	9.60	-0.27822	5.12	-0.04751	5.18	2.9026	-3.87	4.79	
n-Pentano	5	20.78	0.42802	3.29	0.09661	3.15	4.0589	35.83	1.67	
n-Hexano	5	29.46	0.60774	3.00	0.14899	2.85	3.9841	35.55	2.09	
n-Heptano	5	33.06	0.72330	3.55	0.17561	3.31	3.9423	35.67	1.00	
n-Octano	5	38.38	0.77981	3.83	0.20286	3.65	4.1530	37.05	1.66	
n-Nonano	5	41.27	0.83407	3.93	0.22251	3.65	4.0607	37.02	1.43	
n-Decano	5	41.44	0.86156	3.96	0.22532	3.70	3.8445	36.48	1.48	
n-Undecano	5	44.35	0.88443	4.76	0.24225	4.48	4.1555	38.28	1.85	
n-Dodecano	5	47.20	0.88431	5.73	0.25936	5.40	4.3508	39.93	3.00	
n-Tetradecano	5	43.50	0.89647	8.06	0.24696	7.77	4.3701	41.99	3.32	
Benzeno	43	9.19	0.03987	9.03	0.00780	9.03	1.1224	-13.70	9.94	
Tolueno	29	11.31	0.24160	5.07	0.04946	5.10	1.3285	0.48	6.32	
Etilbenzeno	15	17.50	0.39405	2.08	0.09152	2.07	1.8248	18.85	2.28	
n-Propilbenzeno	34	15.07	0.31734	9.52	0.07371	9.46	0.8647	-17.49	5.03	
i-Propilbenzeno	15	17.97	0.40438	2.12	0.09359	2.23	1.6274	17.00	2.00	
1,3,5-Trimetilbenzeno	17	14.98	0.19135	13.70	0.04570	13.66	0.7266	-30.12	7.82	
Naftaleno	44	20.68	0.47583	7.64	0.12210	7.93	1.6782	18.13	7.28	
Fenantreno	7	27.91	0.54996	3.97	0.14290	3.80	1.5452	18.89	4.98	
Fenol	21	11.39	0.17550	7.79	0.04523	7.80	1.0232	-19.06	5.52	
Éter dietílico	15	16.97	-0.10092	16.58	-0.02081	16.55	1.0475	-26.57	4.98	
Éter diisopropílico	15	14.80	0.16369	12.56	0.03401	12.61	1.0781	-16.30	7.87	
Tetrahidrofurano	15	14.87	0.06823	14.67	0.01550	14.70	1.1871	-22.19	4.99	
Acetona	21	12.99	0.16602	10.38	0.03701	10.36	2.7511	21.17	11.97	
2-Butanona	15	38.02	0.82013	5.04	0.21243	5.04	3.6337	27.82	3.16	
2-Pentanona	14	40.14	0.84154	5.00	0.22162	5.00	3.5454	29.16	2.65	
3-Pentanona	20	40.95	0.85106	4.51	0.22648	4.51	3.8953	31.22	2.72	
Ácido benzóico	7	25.05	0.52337	3.10	0.13348	3.28	1.5072	9.17	2.39	
Acetato de etilo	15	19.65	0.07962	19.60	0.01730	19.64	0.8254	-49.61	6.71	
Éster metil-DHA	17	22.59	0.52255	3.11	0.11970	3.00	1.2079	25.70	0.92	
Éster etil-DHA	17	21.23	0.47066	3.09	0.10792	2.99	1.2010	26.01	0.87	
Éster metil-EPA	17	21.00	0.48193	3.67	0.11065	3.63	1.2964	27.43	0.49	
Cafena	21	11.51	0.20722	8.05	0.05015	8.05	0.7164	-17.53	4.87	
<u>Solvente: Clorotri fluorometano (CClF₃)</u>										
p-Xileno	8	23.14	-0.52227	11.82	-0.12174	11.82	0.4851	-13.32	2.28	
Acetona	10	26.73	-0.69708	5.96	-0.14536	5.96	0.9096	19.58	2.56	
<u>Solvente: 2,3-Dimetilbutano (2,3-DMB)</u>										
Benzeno	11	8.74	-0.28848	1.64	-0.03817	1.65	0.9661	70.08	1.56	
Tolueno	10	5.32	-0.20363	1.40	-0.02892	1.41	0.9458	77.91	1.79	
Naftaleno	9	3.05	0.08000	2.08	0.01341	2.07	0.7527	66.74	1.75	
Fenantreno	11	5.49	0.16323	2.90	0.02930	2.91	0.5871	54.23	1.53	

^a B em mol.cm⁻¹.s⁻¹.K⁻¹; V_D em cm³/mol.

Tabela VI.3 - Resultados dos modelos TLJ2, TLJ2_{en}, TLJ2_d e TDHB - (Conclusão).

Sistema	NDP	TLJ2	TLJ2 _{en}		TLJ2 _d		TDHB ^a			
		AAD	k ₁₂ ^{en}	AAD	k ₁₂ ^d	AAD	B × 10 ⁷	V _D	AAD	
<u>Solvente: Hexafluoreto de enxofre (SF₆)</u>										
Tetracloreto de carbono	6	3.24	-0.02846	3.18	-0.00531	3.18	0.6877	35.40	5.18	
Benzeno	9	14.27	-0.21113	8.42	-0.03509	8.42	0.6679	1.44	10.58	
Tolueno	11	14.35	-0.36751	11.40	-0.06345	11.40	0.5288	-18.56	9.73	
p-Xileno	52	9.78	0.15173	7.46	-0.03304	7.58	0.5781	19.72	12.40	
1,3,5-Trimetilbenzeno	10	11.26	-0.21256	10.37	-0.04218	10.37	0.5377	18.96	4.59	
Naftaleno	5	15.98	0.36674	5.60	0.07980	5.47	1.1687	67.42	5.52	
Ácido benzóico	6	12.30	-0.32241	5.03	-0.06593	4.99	0.6061	40.87	2.61	
<u>Solvente: Ciclohexano (cC₆)</u>										
Benzeno	12	6.35	0.13555	5.83	0.01116	6.12	1.4520	101.34	3.04	
Tolueno	12	8.98	0.27686	7.11	0.04152	7.95	1.3305	100.99	2.84	
p-Xileno	8	10.86	0.28998	6.96	0.02881	7.65	1.2210	100.22	3.88	
1,3,5-Trimetilbenzeno	12	8.09	0.21276	6.10	0.03908	6.95	1.1194	101.54	2.42	
Naftaleno	12	13.98	0.39951	6.11	0.07228	7.71	1.1611	101.24	2.99	
Fenantreno	8	13.58	0.37375	5.06	0.04805	6.35	0.9775	101.00	4.31	
<u>Solvente: n-Hexano (nC₆)</u>										
Dissulfureto carbono	10	10.58	0.19588	4.81	0.04436	4.81	1.1409	102.23	4.66	
Benzeno	31	8.78	-0.16042	6.12	-0.02772	5.93	1.1322	103.77	15.05	
Tolueno	28	5.95	-0.07562	5.49	-0.01213	5.45	1.0354	102.80	16.17	
m-Xileno	5	2.90	0.01120	2.81	0.00280	2.80	1.3600	115.15	2.00	
p-Xileno	17	7.72	0.13059	7.27	0.02318	7.24	0.9088	93.68	16.35	
1,3,5-Trimetilbenzeno	20	5.22	-0.00817	5.20	-0.00140	5.21	0.8743	101.17	14.54	
Naftaleno	20	9.51	0.20846	6.23	0.04050	6.67	0.8828	98.34	15.14	
Fenantreno	15	11.53	0.29787	6.20	0.06272	6.55	0.6767	81.65	11.81	
Acetona	5	15.23	-0.30030	2.32	-0.06249	2.31	1.4801	111.01	3.03	
Acetonitrilo	7	5.85	0.00028	5.85	0.00008	5.85	1.1551	102.14	5.93	
<u>Solvente: n-Heptano (nC₇)</u>										
n-Octano	4	4.34	0.06417	2.38	0.01572	2.11	1.1427	133.32	1.92	
n-Decano	5	1.94	0.03741	1.50	0.00678	1.51	0.9631	132.45	1.65	
n-Dodecano	5	8.84	0.15884	2.17	0.03646	2.04	0.8855	132.67	2.18	
n-Tetradecano	5	4.95	0.08702	1.76	0.02136	1.82	0.8028	133.05	2.96	
n-Hexadecano	8	21.96	0.34035	2.00	0.11041	2.80	0.7500	133.82	3.09	
<u>Solvente: n-Dodecano (nC₁₂)</u>										
Benzeno	4	26.62	-0.52083	1.01	-0.12564	0.81	0.6766	214.82	1.30	
Tolueno	4	18.55	-0.36908	1.51	-0.09422	1.50	0.6372	214.93	2.02	
m-Xileno	4	10.01	-0.17375	1.42	-0.05065	1.16	0.5477	214.25	1.54	
1,3,5-Trimetilbenzeno	4	17.43	-0.25613	2.01	-0.08883	1.57	0.4609	213.97	0.79	
Naftaleno	5	3.86	-0.05452	1.82	-0.01620	1.77	0.5064	214.04	1.41	
n-Octano	9	5.93	-0.13371	2.26	-0.02953	1.50	0.6640	218.97	1.48	
n-Decano	5	6.85	-0.17983	3.06	-0.03173	2.20	0.5822	219.24	2.98	
n-Tetradecano	5	6.50	-0.19714	3.69	-0.04036	3.70	0.4729	221.14	7.84	
n-Hexadecano	5	16.96	0.24946	2.52	0.08506	4.46	0.4466	221.99	6.69	
Acetona	5	32.07	-0.62513	1.44	-0.14859	1.17	0.8244	215.52	1.68	

^a B em mol.cm⁻¹s⁻¹K⁻¹; V_D em cm³/mol.

VI.5. Discussão dos Resultados

Relativamente ao modelo TLJ2 (equações VI.2+VI.3), podem destacar-se os comentários seguintes: (1) É um modelo preditivo. Exige apenas a temperatura, a densidade do solvente e, para ambos os componentes, a massa molar e as constantes de forças de LJ. Estas estão disponíveis para um grande número de substâncias (Tabela V.2) ou podem ser estimadas pelas correlações V.6, desde que se conheçam a pressão e temperatura críticas. (2) Os resultados globais da Tabela VI.3 mostram que a equação TLJ2 é fiável para líquidos e FSCs (AAD=14.77%; erro máximo=47.20%). O melhor desempenho exibido para solventes líquidos (AAD=9.58%; erro máximo=32.07%) não é de todo imprevisto, pois a maior parte das autodifusividades de onde se extraíram os parâmetros puros σ_{LJ} e ϵ_{LJ}/k referem-se ao mesmo estado físico (ver Tabela V.1; constantes críticas na Tabela V.A.1). (3) Atendendo às discrepâncias, inclusive inconsistências, observadas entre grupos diversos de dados publicados para o mesmo sistema, pode considerar-se aceitável o desvio calculado para solventes supercríticos (AAD=16.88%). (4) Não se incluem, neste estudo, solventes com pontes de hidrogénio, porquanto se verificou, no Capítulo V, que o modelo LJ2 - gérmen dos modelos actuais - não é aplicável nestes casos. (5) É de salientar a proficiência da equação TLJ2 em alguns sistemas completamente desconhecidos, isto é, com todos os parâmetros LJ estimados: AAD(2,3-DMB/naftaleno; NDP=9) = 3.05%, AAD(2,3-DMB/fenantreno; NDP=11) = 5.49%. Surpreende, positivamente, o resultado obtido para o importante sistema CO₂/caféina (AAD = 11.51%; NDP=21), visto terem sido estimadas a pressão e a temperatura críticas, para além do diâmetro e da energia de LJ.

Relativamente às correlações a um parâmetro apresentadas neste documento, (TLJ2_{en}: equações VI.2+VI.4; e TLJ2_d: equações VI.2+VI.5), podem realçar-se os seguintes aspectos: (1) Ambas dão resultados semelhantes (da Tabela VI.3: AAD_{en}=6.50% e AAD_d=6.57%), sendo irrelevante o tipo de correção efectuada (energia ou diâmetro). (2) O melhor comportamento para solventes líquidos decalca o já ocorrido com o modelo TLJ2. (3) Um parâmetro de interacção (k_{12}^{en} ou k_{12}^d) mostra-se suficiente para

produzir boas representações das difusividades binárias em todos os sistemas estudados, legitimando as correlações $TLJ2_{en}$ e $TLJ2_d$ como ferramentas fiáveis em cálculos de transporte. A sua introdução diminui significativamente os AADs do modelo $TLJ2$, (veja-se, por exemplo, a redução drástica para os sistemas CO_2/n -alcanos), o que revela uma efectiva interpretação do fenómeno difusivo real, à semelhança das correções binárias que são apanágio da termodinâmica. Averte-se que são bem conhecidas as limitações impostas pelas leis de mistura de Lorentz-Berthelot: a regra aritmética para σ_L só é estritamente válida para esferas rígidas; a regra geométrica para ϵ_L/k baseia-se na teoria da dispersão de London para moléculas do mesmo tamanho e com energias de ionização iguais (Azevedo, 1995). (4) É curioso observar a consistência dos sinais exibidos pelos parâmetros de interacção binários (geralmente, ambos positivos ou ambos negativos para o mesmo sistema). De facto, um $k_{12}^d < 0$ incrementa $\sigma_{L,12}$ em relação à média aritmética, o que força os valores dos coeficientes de difusão a baixar; o efeito de $k_{12}^{en} < 0$ sobre as difusividades é totalmente análogo ao anterior. (5) Não obstante possuir o dobro dos parâmetros, a equação VI.1 (TDHB) equipara-se às nossas correlações ($AAD_{TDHB} = 6.22\%$, $AAD_{TLJ2}^{en} = 6.50\%$ e $AAD_{TLJ2}^d = 6.57\%$). Simultaneamente, o modelo TDHB apresenta dois resultados desprovidos de significado físico: volumes difusivos mínimos, V_D 's, diferentes para o mesmo solvente e negativos em alguns casos (ver Tabela VI.2).

VI.6. Conclusões

Neste capítulo interpreta-se o fenómeno difusivo mútuo em termos do nosso modelo de autodifusão LJ2 (equação V.3) e de regras de mistura simples. As constantes de força do potencial LJ (σ_L e ϵ_L/k) para soluto e solvente encontram-se na Tabela V.2 - optimizadas a partir de autodifusividades experimentais - ou, na sua ausência, estimam-se com as correlações generalizadas sugeridas na secção V.4 (equações V.6).

De acordo com os resultados obtidos, recomenda-se o modelo $TLJ2$ (equações VI.2+VI.3) para prever difusividades binárias a diluição infinita com precisão aceitável,

quando se desconhecem quaisquer dados experimentais do sistema. Estando disponíveis alguns poucos pontos, pode-se recorrer a um dos nossos modelos de correlação, (TLJ2_{en}: equações VI.2+VI.4, ou TLJ2_d: equações VI.2+VI.5), para representar com precisão e confiança as difusividades mútuas, tendo-se que otimizar, à priori, um só parâmetro de interação binário. Os modelos funcionam melhor para solventes líquidos do que para FSCs. Na globalidade, os resultados proporcionados são muito aceitáveis, em virtude de cerca de 60% dos 1033 pontos experimentais existentes na base de dados funcionarem com parâmetros puros estimados pelas correlações generalizadas que sugerimos.

Relativamente ao modelo TDHB (equação VI.1), conclui-se que o seu interesse é meramente correlativo, em virtude dos volumes difusivos mínimos (V_D) otimizados não confirmarem o significado físico atribuído pela teoria. Confirma-se, novamente, a deficiência e fragilidade deste modelo, já enfatizadas nos Capítulos II e V. No entanto, proliferam na literatura tentativas para generalizar os seus dois parâmetros - em função da massa molecular e do volume crítico, por exemplo - com o intuito de se formularem modelos de previsão (v.g., Erkey et al., 1990; Wells et al., 1992; Funazukuri et al., 1992).

VI.7. Simbologia e Notações

AAD	$= (100/NDP) \sum_{i=1}^{NDP} D_{12,i}^{calculada} - D_{12,i}^{exp} / D_{12,i}^{exp}$, média dos desvios percentuais absolutos (iniciais de <i>average absolute deviation</i>). Função objectivo adoptada neste trabalho
B	parâmetro soluto-solvente no modelo TDHB (equação VI.1), $\text{mol cm}^{-1} \text{s}^{-1} \text{K}^{-\frac{1}{2}}$
D_{12}	coeficiente de difusão binário a diluição infinita, cm^2/s
D_{LJ2}	modelo de autodifusividades reais com dois parâmetros sugerido na secção V.2 (equação V.3)
D_{12}^{TDHB}	modelo de Dymond-Hildbrand-Batschinski aplicado a difusividades binárias (equação VI.1)
D_{12}^{TLJ2}	modelo de previsão de coeficientes de difusão binários: combinação das equações VI.2 com as regras de mistura VI.3

$D_{12,d}^{TLJ2}$	correlação de difusividades binárias, contendo um parâmetro de interação mútua (k_{12}^d): combinação das equações VI.2 com as regras de mistura VI.5
$D_{12,en}^{TLJ2}$	correlação de difusividades binárias, contendo um parâmetro de interação mútua (k_{12}^{en}): combinação das equações VI.2 com as regras de mistura VI.4
DHB	modelo de autodifusão de Dymond-Hildbrand-Batschinski (equação II.8)
FSC	fluido supercrítico
k	$= 1.38048 \times 10^{-23} \text{ J / K}$, constante de Boltzmann
k_{12}^d	parâmetro de interação binário na regra de mistura do diâmetro (equação VI.5.b)
k_{12}^{en}	parâmetro de interação binário na regra de mistura da energia (equação VI.4.a)
M	massa molar, g/mol
M_{12}	massa molar reduzida do sistema, g/mol; equação VI.2.c
N_a	$= 6.02486 \times 10^{23} \text{ mol}^{-1}$, constante de Avogadro
NDP	número de pontos da base de dados
P	pressão, bar
R	$= 8.3144 \text{ J / mol.K}$, constante dos gases ideais
T	temperatura absoluta, K
TDHB	modelo de Dymond-Hildbrand-Batschinski aplicado a difusividades binárias (equação VI.1)
TLJ2	modelo de previsão de coeficientes de difusão binários: combinação das equações VI.2 com as regras de mistura VI.3
$TLJ2_d$	correlação de difusividades binárias, contendo um parâmetro de interação mútua (k_{12}^d): combinação das equações VI.2 com as regras de mistura VI.5
$TLJ2_{en}$	correlação de difusividades binárias, contendo um parâmetro de interação mútua (k_{12}^{en}): combinação das equações VI.2 com as regras de mistura VI.4
V	volume molar, cm^3/mol
V_D	parâmetro característico do solvente no modelo TDHB (equação VI.1), (cm^3/mol)
V_f	$= V_1 - V_D$, volume livre molar do solvente usado na equação VI.1, cm^3/mol

Letras Gregas

ϵ	energia de interação molecular, J/mol
ρ	$= N_a/V$, densidade em número, cm^{-3}
σ	diâmetro molecular, cm ou Å

Índices

1	solvente
---	----------

2	soluto
12	refere-se a parâmetros binários, calculados pelas regras de mistura VI.3-VI.5
c	ponto crítico
ef	efectivo
LJ	Lennard-Jones
r	propriedade reduzida usando as constantes críticas da substância

Referências Bibliográficas

- Azevedo, E. G. *Termodinâmica Aplicada*; Escolar Editora: Lisboa, 1995.
- Catchpole, O. J.; King, M. B. Measurement and Correlation of Binary Diffusion Coefficients in Near Critical Fluids. *Ind. Eng. Chem. Res.* **1994**, *33*, 1828.
- Chapman, S.; Cowling, T. C. *The Mathematical Theory of Non-Uniform Gases*. Cambridge University Press, Cambridge, 1970.
- Chen, S. H.; Davis, H. T.; Evans, D. F. Tracer Diffusion in Polyatomic Liquids. III. *J. Chem. Phys.* **1982**, *77* (5), 2540.
- Dahmen, N.; Kordikowski, A.; Schneider, G. M. Determination of Binary Diffusion Coefficients of Organic Compounds in Supercritical Carbon Dioxide by Supercritical Fluid Chromatography. *J. Chromatog.* **1990a**, *505*, 169.
- Dahmen, N.; Dulberg, A.; Schneider, G. M. Determination of Binary Diffusion Coefficients in Supercritical Carbon Dioxide with Supercritical Fluid Chromatography (SFC). *Ber. Bunsenges. Phys. Chem.* **1990b**, *94*, 384.
- Debenedetti, P. G.; Reid, R. C. Diffusion and Mass Transfer in Supercritical Fluids. *AIChE J.* **1986**, *32*, 2034.
- Dymond, J. H. Corrected Enskog Theory and the Transport Coefficient of Liquids. *J. Chem. Phys.* **1974**, *60* (3), 969.
- Dymond, J. H.; Woolf, L. A. Tracer Diffusion of Organic Solutes in n-Hexane at Pressures up to 400 MPa. *J. Chem. Soc. Faraday Trans. I* **1982**, *78*, 991.
- Erkey, C.; Gadalla, H.; Akgerman, A. Application of Rough Hard Sphere Theory to Diffusion in Supercritical Fluids. *J. Supercr. Fluids* **1990**, *3*, 180.
- Funazukuri, T.; Ishiwata, Y.; Wakao, N. Predictive Correlation for Binary Diffusion Coefficients in Dense Carbon Dioxide. *AIChE J.* **1992**, *38*, 1761.
- Funazukuri, T.; Nishimoto, N.; Wakao, N. Binary Diffusion Coefficients of Organic Compounds in Hexane, Dodecane, and Cyclohexane at 303.2-333.2K and 16.0 MPa. *J. Chem. Eng. Data* **1994**, *39*, 911.

- Kopner, A.; Hamm, A.; Ellert, J.; Feist, R.; Schneider, G. M. Determination of Binary Diffusion Coefficients in Supercritical Chlorotrifluoromethane and Sulphurhexafluoride with Supercritical Fluid Chromatography (SFC). *Chem. Eng. Sci.* **1987**, *42*, 2213.
- Lai, C.-C.; Tan, C.-S. Measurement of Molecular Diffusion Coefficients in Supercritical Carbon Dioxide Using a Coated Capillary Column. *Ind. Eng. Chem. Res.* **1995**, *34*, 674.
- Lamb, D. M.; Adamy, S. T.; Woo, K. W.; Jonas, J. Transport and Relaxation of Naphthalene in Supercritical Fluids. *J. Phys. Chem.*, **1989**, *93*, 5002.
- Lauer, H. H.; McManigill, D.; Board, R. D. Mobile-Phase Transport Properties of Liquefied Gases in Near-Critical and Supercritical Fluid Chromatography. *Anal. Chem.* **1983**, *55*, 1370.
- Liong, K. K.; Wells, P. A.; Foster, N. R. Diffusion of Fatty Acid Esters in Supercritical Carbon Dioxide. *Ind. Eng. Chem. Res.* **1992**, *31*, 390.
- Liu, H.; Macedo, E. A. A Study on the Models for Infinite Dilution Partial Molar Volumes of Solutes in Supercritical Fluids. *Ind. Eng. Chem. Res.* **1995**, *34*, 2029.
- Matthews, M. A.; Akgerman, A. Diffusion Coefficients for Binary Alkane Mixtures to 573 K and 3.5 MPa. *AIChE J.* **1987**, *33*, 881.
- Pitzer, K. S.; Schreiber, D. R. Improving Equations-of-State Accuracy in the Critical Region; Equations for Carbon Dioxide and Neopentane as Examples. *Fluid Phase Equilibria* **1988**, *41*, 1.
- Reid, R. C.; Prausnitz, J. M.; Poling, B. E. *The Properties of Gases and Liquids*, 4th ed.; McGraw-Hill Book Company: New York, 1987.
- Salim, P. H.; Trebble, M. A. Modified Interacting-Sphere Model for Self-Diffusion and Infinite - Dilution Mutual - Diffusivity of n-Alkanes. *J. Chem. Soc. Faraday Trans.* **1995**, *91* (2), 245.
- Sassiat, P. R.; Mourier, P.; Caude, M. H.; Rosset, R. Measurement of Diffusion Coefficients in Supercritical Carbon Dioxide and Correlation with the Equation of Wilke and Chang. *Anal. Chem.* **1987**, *59*, 1164.
- Suárez, J. J.; Bueno, J. L.; Medina, I. Determination of Binary Diffusion Coefficients of Benzene and Derivatives in Supercritical Carbon Dioxide. *Chem. Eng. Sci.* **1993**, *48*, 2419.

Sun, C. K. J.; Chen, S. H. Diffusion of Benzene, Toluene, Naphthalene, and Phenanthrene in Supercritical Dense 2,3-Dimethylbutane. *AIChE J.* **1985a**, 31, 1904.

Sun, C. K. J.; Chen, S. H. Tracer Diffusion of Aromatic Hydrocarbons in Liquid Cyclohexane up to its Critical Temperature. *AIChE J.* **1985b**, 31, 1510.

Sun, C. K. J.; Chen, S. H. Tracer Diffusion of Aromatic Hydrocarbons in n-Hexadecan up to the Supercritical Region. *Chem. Eng. Sci.* **1985c**, 40, 2217.

Swaid, I.; Schneider, G. M. Determination of Binary Diffusion Coefficients of Benzene and some Alkylbenzenes in Supercritical CO₂ Between 308 and 328 K in the Pressure Range 80 to 160 bar with Supercritical Fluid Chromatography (SFC). *Ber. Bunsenges. Phys. Chem.* **1979**, 83, 969.

Takahashi, S.; Hongo, M. Diffusion Coefficients of Gases at High Pressures in the CO₂-C₂H₄ System. *J. Chem. Eng. Japan* **1982**, 15, 57.

Umezawa, S; Nagashima, A. Measurement of the Diffusion Coefficients of Acetone, Benzene, and Alkane in Supercritical CO₂ by the Taylor Dispersion Method. *J. Supercr. Fluids* **1992**, 5, 242.

Wells, T.; Foster, N. R.; Chaplin, R. P. Diffusion of Phenylacetic Acid and Vanillin in Supercritical Carbon Dioxide. *Ind. Eng. Chem. Res.* **1992**, 31, 57.

Tabela VI.A.1 - Dados para substâncias puras envolvidas nos cálculos do Capítulo VI. (M, T_c e P_c tirados de Reid et al.(1987); σ_L e ϵ_L/k tirados da Tabela V.2 ou estimados pelas equações generalizadas V.6).

Substância	M (g/mol)	T_c (K)	P_c (bar)	σ_L (Å)	ϵ_L/k (K)
Dióxido de carbono	44.01	304.19	73.80	3.26192	500.71
Etileno	28.05	282.40	50.40	4.04838	169.08
n-Pentano*	72.15	469.70	33.70	5.36967	363.55
n-Hexano	86.18	507.50	30.10	5.61841	434.76
n-Heptano	100.20	540.30	27.40	5.94356	404.05
n-Octano	114.23	568.80	24.90	6.17328	478.32
n-Nonano	128.26	594.60	22.90	6.43057	497.35
n-Decano	142.29	617.70	21.20	6.71395	434.86
n-Undecano*	156.30	637.00	19.90	6.88933	493.04
n-Dodecano	170.34	658.20	18.20	7.00451	672.90
n-Tetradecano*	198.39	693.00	14.40	7.68286	536.38
n-Hexadecano	224.43	717.00	13.30	7.36480	1669.19
Ciclohexano	84.16	553.50	40.70	5.73075	224.87
2,3-Dimetilbutano*	86.18	500.00	31.30	5.60227	387.00
Benzeno	78.11	562.20	48.90	5.19165	308.43
Tolueno	92.14	591.80	41.00	5.45450	350.74
Etilbenzeno*	106.17	617.20	36.00	5.72572	477.71
p-Xileno*	106.17	616.20	35.10	5.76754	476.94
m-Xileno*	106.17	617.10	35.40	5.75507	477.64
n-Propilbenzeno*	120.19	638.20	32.00	5.99624	493.97
i-Propilbenzeno*	120.19	631.20	32.10	5.97057	488.55
1,3,5-Trimetilbenzeno*	120.19	664.50	34.50	5.93317	514.32
Naftaleno*	128.17	748.40	40.50	5.85874	579.26
Fenantreno*	178.20	873.00	32.40 ^b	6.55737	675.70
Cafeína*	194.20	803.40 ^a	33.30 ^a	6.34812	621.83
Fenol*	94.11	694.20	61.30	5.03026	537.31
Éter dietílico*	74.12	466.70	36.40	5.23105	361.22
Éter diisopropílico*	102.18	500.30	28.80	5.74891	387.23
Tetrahidrofurano*	72.11	540.10	51.90	4.89719	418.04
Acetona	58.08	508.10	47.00	4.67012	332.97
2-Butanona*	72.11	536.80	42.10	5.22195	415.48
2-Pentanona*	86.13	561.10	36.90	5.51733	434.29
3-Pentanona*	86.13	561.00	37.30	5.49858	434.21
Ácido Benzoico*	122.10	752.00	45.60	5.65763	582.05
Acetato de etilo*	88.11	523.20	38.30	5.33606	404.96
Éster metil-DHA*	342.50	852.40 ^b	10.35 ^b	8.60747	659.76
Éster etil-DHA*	356.50	867.10 ^b	11.02 ^b	8.54281	671.14
Éster metil-EPA*	316.50	823.40 ^b	11.34 ^b	8.42006	637.31
Tetracloreto de carbono	153.82	556.40	45.60	5.29240	418.84
Hexafluoreto de enxofre	146.05	318.70	37.60	4.76629	271.68
Dissulfureto de carbono	76.13	552.00	79.00	4.29901	376.51
Clorotri fluorometano	104.46	302.00	38.70	4.37636	410.79
Acetonitrilo	41.05	545.50	48.30	4.02424	652.53

* Parâmetros de Lennard-Jones (diâmetro e energia) estimados pelas correlações generalizadas sugeridas na secção V.4 (equações V.6); ^a Valores estimados pelo método de Joback (Reid et al., 1987); ^b Valores retirados de Liu e Macedo (1995).

CAPÍTULO VII

Medição Experimental de Coeficientes de Difusão de Éteres em CO₂ Supercrítico

VII. Medição Experimental de Coeficientes de Difusão de Éteres em CO₂ Supercrítico

No projecto e dimensionamento de processos supercríticos (SCs) são fundamentais as propriedades termodinâmicas e de transporte dos sistema em questão. A maioria dos estudos sobre aplicação de fluidos supercríticos (FSCs) como solventes quedam-se, normalmente, pela determinação do respectivo equilíbrio de fases e das melhores condições operatórias de pressão e de temperatura. A falta de outros dados impõe, invariavelmente, a necessidade de trabalho intensivo em instalações-piloto e o consequente acréscimo nas despesas de equipamento. Simultaneamente, não se dispondo de dados fundamentais, fica dificultada a obtenção de modelos matemáticos que permitam a previsão teórica das propriedades em falta.

Em muitas revisões versando FSCs (v.g., Johnston, 1983; Paulaitis et al., 1983; Brennecke e Eckert, 1989; Liong et al., 1991; Vesovic e Wakcham, 1991) tem vindo a ser evidenciada a grande falta de dados experimentais de difusividades binárias. Nos últimos anos, tem-se avivado o interesse pela medição laboratorial destas propriedades para diversos solutos em FSCs, especialmente em dióxido de carbono. No entanto, há ainda um grande número de sistemas completamente desconhecidos, como é o caso dos éteres.

Este capítulo compreende três assuntos tematicamente distintos.

Primeiramente descrevem-se as técnicas experimentais de medição de coeficientes de difusão: espectroscopia de foto-correlação, método geométrico e método cromatográfico. A última técnica é particularmente enfatizada, em virtude de ser o suporte do nosso trabalho experimental.

Seguidamente foca-se a determinação experimental e descrição dos coeficientes de difusão a diluição infinita dos éteres diisopropílico, dietílico e tetrahydrofurano em dióxido

de carbono supercrítico. Espera-se ter contribuído para se ultrapassar a grave deficiência inerente à falta de dados experimentais supracitada.

A última parte do capítulo centra-se na modelização - correlação e previsão - dos coeficientes medidos. Foram adoptados os modelos seguintes: equações hidrodinâmicas de Wilke-Chang e de Tyn-Calus (Reid et al., 1987); correlação de Catchpole e King (1994); equação de Dymond-Hildbrand-Batschinski (Dymond, 1974; Chen, 1982); e o modelo de previsão (TLJ2) sugerido na secção VI.2.

VII.1. Técnicas Experimentais de Medição de Coeficientes de Difusão Binários em Fluidos Supercríticos

Encontram-se desenvolvidos vários métodos experimentais para determinação de coeficientes de difusão em FSCs. Grande parte resultou de uma adaptação de métodos anteriormente estabelecidos para gases, gases densos e líquidos ao caso concreto de condições SCs. Nesta secção descrevem-se os três grandes grupos de técnicas experimentais correntes: espectroscopia de foto-correlação (EFC), método geométrico (G) e método cromatográfico (CPB - *chromatographic peak-broadening technique*).

VII.1.1 - Espectroscopia de Foto-Correlação

A medição de coeficientes de transporte em líquidos, recorrendo a análises de dispersão de luz, baseia-se nos princípios seguintes. Num fluido, um feixe de luz monocromática é disperso devido às heterogeneidades ópticas ou flutuações na constante dielétrica local, $\delta\omega(r,t)$, ao nível microscópico. Estas são resultado da presença de «clusters» que ocorrem mesmo quando o fluido se encontra em equilíbrio. Nas condições supercríticas este fenómeno é particularmente importante, pois observa-se que na vizinhança do ponto crítico um fluido se torna bastante opalescente. Numa mistura

binária, $\delta\omega(r,t)$ está relacionada com flutuações nas propriedades termodinâmicas locais, tais como a pressão (P), temperatura (T) e concentração (C):

$$\delta\omega(r,t) = \left(\frac{\partial\omega}{\partial P}\right)_{T,C} \delta P(r,t) + \left(\frac{\partial\omega}{\partial T}\right)_{P,C} \delta T(r,t) + \left(\frac{\partial\omega}{\partial C}\right)_{P,T} \delta C(r,t) \quad (\text{VII.1})$$

Estas flutuações, dependentes do tempo, alteram o campo eléctrico incidente e produzem a dependência com o tempo do campo eléctrico da luz dispersa, que contém informação acerca dos modos de flutuação e dissipação e, assim, das propriedades de transporte do meio dispersor.

Mountain e Deustch (1969), usando a teoria das flutuações termodinâmicas em simultâneo com as equações macroscópicas de conservação, obtiveram a taxa de decaimento das flutuações da constante dieléctrica e a forma do espectro de frequência resultante. As flutuações de temperatura e concentração são funções localizadas que decaem exponencialmente com o tempo de acordo com:

$$\delta T(\Gamma,t) = \delta T(\Gamma,0) \exp[-\chi \Gamma^2 t] \quad (\text{VII.2})$$

$$\delta C(\Gamma,t) = \delta C(\Gamma,0) \exp[-D_{12} \Gamma^2 t] \quad (\text{VII.3})$$

sendo $\chi = (\lambda/\rho c_p)$ a difusividade térmica (onde λ , ρ e c_p são, respectivamente, a condutividade térmica, a densidade e o calor específico da solução), D_{12} o coeficiente de difusão binário e $\Gamma = (4n\pi/\lambda_{\text{rad}}) \sin(\theta/2)$; onde n é o índice de refração, λ_{rad} é o comprimento de onda da radiação incidente no vácuo e θ é o ângulo de dispersão. Analisando-se a velocidade de decaimento das flutuações, é possível calcular as propriedades de transporte investigadas: D_{12} e χ (Saad e Gulari, 1984a,b).

Este método de medição tem tido uma larga aplicação no caso de fluidos puros, principalmente gases, mas diminuta em sistemas supercríticos, restringindo-se aos trabalhos de Saad e Gulari (1984a, b; 1987), que mediram as difusividades de n-heptano, n-decano e benzeno em dióxido de carbono SC.

Esta técnica apresenta as vantagens de não perturbar o equilíbrio termodinâmico, não envolver medições de fluxos ou gradientes - sempre difíceis de conseguir rigorosamente a altas pressões - e permitir também a medição de viscosidades. Como desvantagens podem referir-se o elevado custo do equipamento envolvido e a necessidade de se dispor de um modelo teórico que interprete a relação entre a sonda de radiação e o movimento molecular.

VII.1.2 - Métodos Geométricos

Estes métodos envolvem o estabelecimento de um gradiente inicial de concentrações, baseando-se na medição da velocidade a que o soluto se difunde de uma célula de volume finito para uma camada externa de solvente. A sua aplicação primordial consiste na obtenção de difusividades de sólidos. São técnicas que apresentam diversas variantes a nível experimental: podem usar-se células em tubo capilar ou outra geometria, gradientes de concentração independentes ou não do tempo, solvente estacionário na célula ou fluindo através dela, etc.

Na Figura VII.1 encontra-se representada uma célula em tubo capilar, usualmente utilizada para a medição de coeficientes de difusão de líquidos voláteis em gases, usada por Knaff e Schlunder (1987) no estudo de sólidos sublimáveis em dióxido de carbono supercrítico (naftaleno/ CO_2 : $T=35, 45$ e 55°C e $P=118, 167, 226$ bar; cafeína/ CO_2 : $T=50$ e 60°C e $P=138, 168$ bar) .

De acordo com esta técnica, faz-se passar uma corrente do FSC (solvente, 1) sobre um capilar cheio de um sólido (soluto, 2), que se dissolve e difunde desde a interface até ao topo do tubo. Admitindo-se estado pseudo-estacionário, manipulando-se as leis de conservação e cinética e as condições limite, relacionam-se a difusividade binária, parâmetros geométricos (explícitos na figura) e propriedades das substâncias envolvidas, obtendo-se a equação:

$$D_{12} = \frac{\rho_2(L_a^2 - L_b^2)}{2(M_2 / M_1)\rho_1 Y^* t} \quad (\text{VII.4})$$

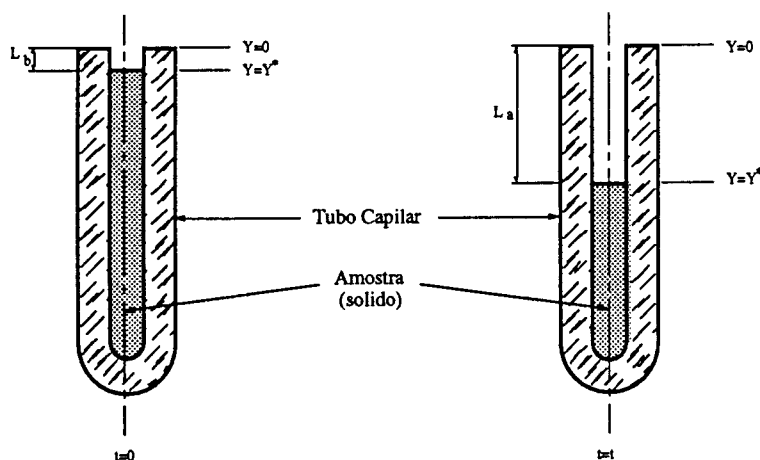


Figura VII.1 - Evaporação de um soluto em tubo capilar - ilustração do método geométrico de medição de coeficientes de difusão binários.

onde M representa a massa molar de cada substância, ρ as densidades, Y^* é a fração molar de soluto saturado no solvente, L_b e L_a são as alturas da interface ao topo do tubo capilar no início e no fim da experiência, e, finalmente, t é o tempo de medição. A incerteza dos resultados obtidos por Knaff e Schlunder (1987), para os sistemas naftaleno e cafeína em dióxido de carbono supercrítico, ronda os 11%.

Quando o solvente SC flui através da célula - numa variante dos métodos geométricos atrás referidos - têm que ser tomadas precauções adicionais nas medições dos coeficientes de difusão, pois a importância relativa da convecção natural é duas ordens de grandeza superior em FSCs do que em líquidos normais. Debenedetti e Reid (1985; 1986) estudaram os sistemas naftaleno, ácido benzóico e 2-naftol em dióxido de carbono SC, e obtiveram coeficientes de difusão aparentes cerca de cinco vezes superiores aos valores verdadeiros. Por exemplo, no caso da difusão de ácido benzóico em CO_2 a 318 K e 160 bar, uma rotação de 90° da célula plana que continha o soluto, relativamente à corrente de solvente, originava uma difusividade aparente cerca de 550% superior à real.

VII.1.3 - Método Cromatográfico

O método cromatográfico - designação abreviada para método de abertura do pico cromatográfico - é a técnica experimental de medição de coeficientes de difusão mais utilizada actualmente, dada a facilidade de execução (v.g., Liong et al., 1991; Catchpole e King, 1994; Funazukuri et al., 1994; Lai e Tan, 1995). Baseia-se num trabalho fundamental de Taylor (1953; 1954 a,b), seguidamente ampliado por Aris (1956), que traduz a dispersão de um soluto numa corrente estacionária de solvente a fluir num tubo circular em escoamento laminar. A primeira aplicação à determinação de difusividades foi avançada por Giddings e Seager (1960), que trataram misturas gasosas a baixas pressões. Estendeu-se, depois, a gases densos (Balenovic et al., 1970), líquidos (Ouano, 1972) e, mais recentemente, a sistemas SCs (Feist e Schneider, 1982; Funazukuri et al., 1989).

Quando se injecta um impulso de soluto numa corrente laminar de solvente, (ver Figura VII.2), a nuvem por ele formada vai-se abrindo ao longo da coluna devido à acção combinada da convecção axial do solvente e da difusividade molecular na direcção radial (nesta aplicação, a dispersão axial é sempre desprezável, como quantificaremos adiante).

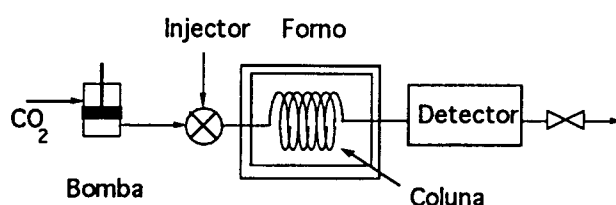


Figura VII.2 - Diagrama simplificado da técnica experimental cromatográfica.

Se a difusão mútua fosse desprezável, o impulso injectado assumiria um perfil parabólico a jusante da coluna, registando o detector um pico altamente disperso, isto é, com uma enorme variância. No extremo complementar de difusividades binárias muito

elevadas, cada molécula de soluto experimenta todas as linhas de corrente num curto intervalo de tempo, o que as leva a moverem-se à velocidade média do solvente. Neste caso, o pico à saída da coluna repete o impulso de Dirac da entrada, sendo nula a sua variância. Assim sendo, a abertura do pico injectado permite avaliar o coeficiente de difusão mútuo, denotando uma grande variância uma baixa difusividade.

A dispersão de um soluto no escoamento laminar Newtoniano de uma fase móvel que circule através de um tubo rectilíneo aberto é descrita pela equação às diferenças parciais seguinte:

$$D_{12} \left\{ \frac{\partial^2 C}{\partial r^2} + \frac{1}{r} \frac{\partial C}{\partial r} \right\} = \frac{\partial C}{\partial t} + 2U_0 \left(1 - \frac{r^2}{R_0^2} \right) \frac{\partial C}{\partial z} \quad (\text{VII.5})$$

C é a concentração do soluto, U_0 é a velocidade linear média do solvente, R_0 é o raio interno da coluna; t, r e z representam o tempo e as coordenadas radial e axial, respectivamente. O termo que contabiliza a difusão axial foi ignorado na equação VII.5, devido aos elevadíssimos números de Peclet longitudinal envolvidos - número adimensional que relaciona os tempos para a difusão e para a convecção ($Pe_x = U_0 L / D_{12}$, onde L representa o comprimento do tubo ou coluna).

Taylor (1953) e Aris (1956) mostraram que o comportamento assintótico da equação VII.5 é o do modelo de dispersão axial descrito por:

$$\frac{\partial C}{\partial t} + U_0 \frac{\partial C}{\partial z} = D \frac{\partial^2 C}{\partial z^2} \quad (\text{VII.6})$$

onde a velocidade é constante, independente de qualquer coordenada espacial, e D é um coeficiente de dispersão - desta forma, os primeiros dois termos correspondem a um fluxo pistão em estado não-estacionário, introduzindo o terceiro termo um mecanismo difusivo. Esta equivalência assintótica é alcançada, quando o coeficiente de dispersão combina o efeito do perfil parabólico da velocidade axial com o efeito da difusão molecular radial, de acordo com:

$$D = D_{12} + \frac{R_o^2 U_o^2}{48 D_{12}} \quad (\text{VII.7})$$

Tal concentração ou fusão de dois fenómenos físicos distintos num modelo simplificado único introduz, obviamente, uma aproximação, cuja validade se restringe matematicamente a comprimentos infinitos de coluna.

Definindo uma coordenada z' que se mova com a velocidade média do solvente, $z' = z - U_o t$, a equação VII.6 dá origem a:

$$\frac{\partial C}{\partial t} = D \frac{\partial^2 C}{\partial z'^2} \quad (\text{VII.8})$$

que é a equação da difusão unidimensional em estado não-estacionário, conhecida como segunda lei de Fick da difusão. Muito embora a analogia formal entre a equação VII.8 e a segunda lei de Fick possa insinuar a falsa conclusão de que a força directriz da dispersão é um gradiente longitudinal de concentrações, na verdade ela resulta da acção combinada entre convexão axial e difusão radial. Por outras palavras, o gradiente longitudinal é o efeito e não a causa do processo.

A solução da equação VII.8 é bem conhecida para o caso considerado:

$$\frac{C}{C_o} = \frac{1}{2\sqrt{\pi Dt}} \exp \left[-\frac{(z - U_o t)^2}{4Dt} \right] \quad (\text{VII.9})$$

sendo C_o a concentração inicial do soluto na amostra injectada. Assim, a extensão da zona de mistura na coluna cresce simetricamente em torno da concentração máxima de soluto dentro da nuvem formada.

De acordo com a simetria inerente ao modelo de dispersão axial (Nauman e Buffham, 1983), o fenómeno difusivo de Taylor-Aris dirige o material introduzido na posição $z=0$ a aparecer como um pico gaussiano na posição $z=L$, muito afastada do ponto de injeccção. A descrição matemática do perfil de concentrações no final da coluna, em termos da variância do pico, decorre das equações VII.7 e VII.8:

$$\sigma^2(x) = \frac{2DL}{U_0} = \frac{2D_{12}L}{U_0} + \frac{R_0^2 U_0 L}{24D_{12}} = LH \quad (\text{VII.10})$$

onde $\sigma^2(x)$ é a variância do pico em unidades de comprimento ao quadrado e H é a altura do prato teórico. O primeiro termo representa a dispersão devida à difusão axial; o segundo contabiliza a abertura do pico devida ao perfil parabólico de velocidades e à difusão radial. Esta equação é idêntica ao resultado particular obtido com as equações de van Deemter, Golay ou Giddings para o caso de colunas sem enchimento e fase adsorvente. Por inspecção das equações VII.7 ou VII.10 antecipa-se que a velocidade de dispersão cresce rapidamente com o aumento da velocidade e diâmetro da coluna, e decresce incrementando-se a difusividade molecular, pelo menos enquanto $R_0^2 U_0^2 / 48D_{12}$ for muito superior a D_{12} .

Levenspiel e Smith (1957) mostraram que o perfil de concentração resultante da dispersão do pulso de soluto se torna essencialmente gaussiano, se se observar a seguinte desigualdade:

$$D / U_0 L < 0.01 \quad (\text{VII.11})$$

As equações VII.10 e VII.11 foram especificamente derivadas para o caso de tubos rectos. Todavia, a coluna tem geralmente um comprimento considerável para reforçar os efeitos particulares já descritos, razão pela qual se encontra invariavelmente enrolada em forma de bobina dentro de um banho ou forno cromatográfico, cuja função é manter constante a temperatura (ver Figura VII.2). Nestes casos, o perfil de velocidades sofre um alongamento e existe um movimento circulatório na secção recta da coluna, desenvolvido na sequência das forças centrífugas (Jones, 1968). Como a velocidade do fluido no centro da coluna atinge o seu máximo, ele é atirado para fora, à semelhança de um descarrilamento numa curva, e, uma vez que não pode ocorrer acumulação de massa na periferia, esse fluxo dirigido para o exterior é compensado por um fluxo centrípeto de matéria. O resultado final é a formação de uma dupla hélice na secção recta da coluna,

onde o fluido se move para fora a partir do centro e para o interior junto às paredes (ver Figura VII.3)

O desvio ao modelo de Taylor-Aris motivado pelo enrolamento da coluna é função dos números de Reynolds (Re) e Schmidt (Sc) e de um factor geométrico $\zeta = R_c/R_o$ (razão de curvatura), onde R_c é o raio da bobina e R_o é o raio interno do tubo. Sob certas condições os grupos Re e ζ não são variáveis independentes; de facto, é a combinação $De = Re/\sqrt{\zeta}$ (número de Dean) que determina o comportamento dispersivo e exprime a relação entre as forças centrífugas e de inércia.

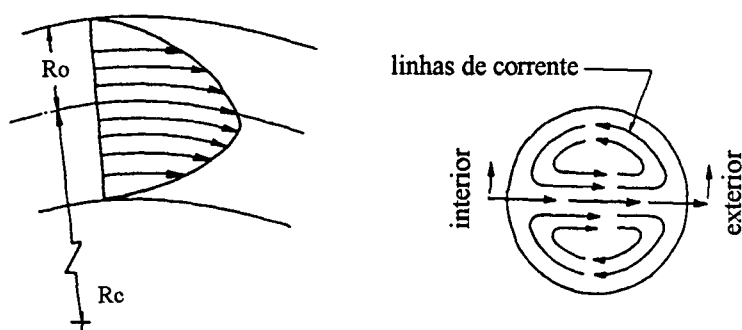


Figura VII.3 - Representação esquemática da natureza do perfil de velocidades de um escoamento laminar num tubo enrolado em bobina. (R_c é o raio da bobina; R_o é o raio interno do tubo) (Reproduzida de Nunge e Gill, 1970).

Nunge et al. (1972) realçaram que o alongamento do perfil de velocidades origina uma maior dispersão do pico cromatográfico e, consequentemente, difusividades aparentes mais baixas. Por outro lado, o fluxo secundário aumenta a agitação da nuvem de soluto na coluna, do que derivam picos mais estreitos e difusividades aparentes mais elevadas. O efeito de abertura do pico, devido a um termo proporcional a $Re^2 Sc/\zeta^2$, é dominante a baixos números de Reynolds se $\zeta \leq 10$, enquanto o efeito de encurtamento

do pico cromatográfico, proporcional a $(De^2Sc)^2$, domina a números de Reynold mais elevados (Sengers et al., 1993).

De acordo com Moulijn et al. (1977), Alizadeh et al. (1980) e Springston e Novotny (1986), os efeitos do fluxo secundário na coluna são desprezáveis para valores da razão de curvatura elevados, desde que seja satisfeita a restrição:

$$De\sqrt{Sc} < 10 \quad (\text{VII.12})$$

van der Laan (1958) estima que as perturbações devidas às reduções de pressão e temperatura ocorridas no pequeno lapso que medeia entre a coluna de dispersão e o detector são desprezíveis, quando se verifica que:

$$U_o L/D > 1000 \quad (\text{VII.13})$$

Sendo satisfeitas as restrições VII.11-VII.13, o coeficiente de difusão binário pode ser directamente calculado da equação VII.10, após rearranjo:

$$D_{12} = \frac{U_o}{4} \left[H \pm \sqrt{H^2 - \frac{R_o^2}{3}} \right] \quad (\text{VII.14})$$

Dos dois valores possíveis de D_{12} , apenas um tem significado físico. Giddings e Seager (1962) mostraram que a raiz negativa da equação VII.14 apenas tem sentido, quando a velocidade do solvente na coluna exceder a velocidade óptima que minimiza H : $U_{opt} = \sqrt{48}(D_{12}/R_o)$. Velocidades inferiores implicam escolher-se o sinal positivo. Uma vez que a velocidade óptima é normalmente muito baixa em sistemas líquidos e SCs, logo facilmente excedível, o sinal negativo é adoptado neste trabalho (confirmá-lo-emos adiante).

A altura do prato teórico, H , pode ser obtida por:

$$H = \frac{U_o^2 W_{0.607}^2}{L} \quad (\text{VII.15})$$

onde $W_{0.607}$ é a meia largura do pico, em unidades de tempo, medida a 60.7% da sua altura.

A maior desvantagem do método cromatográfico reside no facto de apenas se medirem coeficientes de difusão a diluição infinita, uma vez que as quantidades injectadas não excedem 1 μ l. A precisão das medições efectuadas é aproximadamente 5% em valor absoluto. As fontes de erro que afectam os resultados experimentais são: queda de pressão, adsorção e fluxo secundário na coluna; fluxo turbulento; dispersão inicial na injeção; e existência de volumes mortos junto à injeção e detecção. Analisar-se-á cada um destes pontos na próxima secção.

VII.2. Medição Experimental de Difusividades de Éteres em CO_2 Supercrítico

Nesta secção descreve-se a determinação dos coeficientes de difusão a diluição infinita dos éteres diisopropílico, dietílico e tetrahydrofurano em dióxido de carbono supercrítico. Identificam-se as substâncias envolvidas (purezas e respectivos fornecedores), o equipamento, procedimento e condições experimentais, e analisam-se as fontes de erro associadas ao método. Os resultados e a sua discussão pospõem-se para a secção VII.3.

Reagentes Usados

Solutos: éter dietílico (Merck; extra-puro; especial para cromatografia gasosa; pureza mínima: 99.5%), éter diisopropílico (BDH; especial para HPLC; pureza mínima: 99.7%), tetrahydrofurano (Merck; extra-puro; especial para cromatografia gasosa; pureza mínima: 99.5%).

Gases (fornecedor: GASIN): dióxido de carbono (pureza: 99.9999%, C₆₀; garrafas cilíndricas de alumínio, contendo tubo de pesca e uma atmosfera de hélio), hidrogénio (pureza: 99.9995% - C₅₅) e ar reconstituído K (pureza: 99.995%, C₄₅);

Equipamento e Procedimento Experimentais

As experiências foram realizadas num cromatógrafo supercrítico comercialmente disponível, SUPREX 200A, adaptado e equipado para o efeito. A pressão e temperatura máximas admitidas são, respectivamente, 500 bar e 400°C. Os limites mínimos impostos pelo aparelho, 74 bar e 32°C, derivam das características termodinâmicas do dióxido de carbono (i.e., ponto crítico: P_c=73.8 bar e T_c=30.95°C).

A Figura VII.4 mostra uma representação esquemática do aparelho experimental usado neste trabalho. Compõe-se de três módulos distintos: um sistema de bombagem e fornecimento do solvente SC à pressão desejada; um sistema de controlo, em interface com todo o aparelho; e um forno cromatográfico onde as colunas são mantidas à temperatura constante (previamente fixada), seguido de um detector de ionização de chama (FID - *flame ionization detector*).

O solvente, dióxido de carbono, é admitido sob pressão no cilindro da bomba pistão - com capacidade para 250 cm³ - por abertura da válvula de entrada, estando bloqueada a de saída. Seguidamente, fechadas as válvulas, é pressurizado até ao valor pré-estabelecido, momento a partir do qual se permite que circule através de uma das duas colunas enroladas em bobina que se encontram no interior do forno. Nesta fase do seu percurso, o CO₂ flui à temperatura previamente fixada. O soluto injecta-se na corrente de solvente com uma válvula de alta pressão (Rheodyne) equipada com um *loop* de 0.2 µl, especialmente adquirido e instalado para assegurar condições próximas da diluição infinita - o aparelho incorporava um *loop* original de 1 µl.

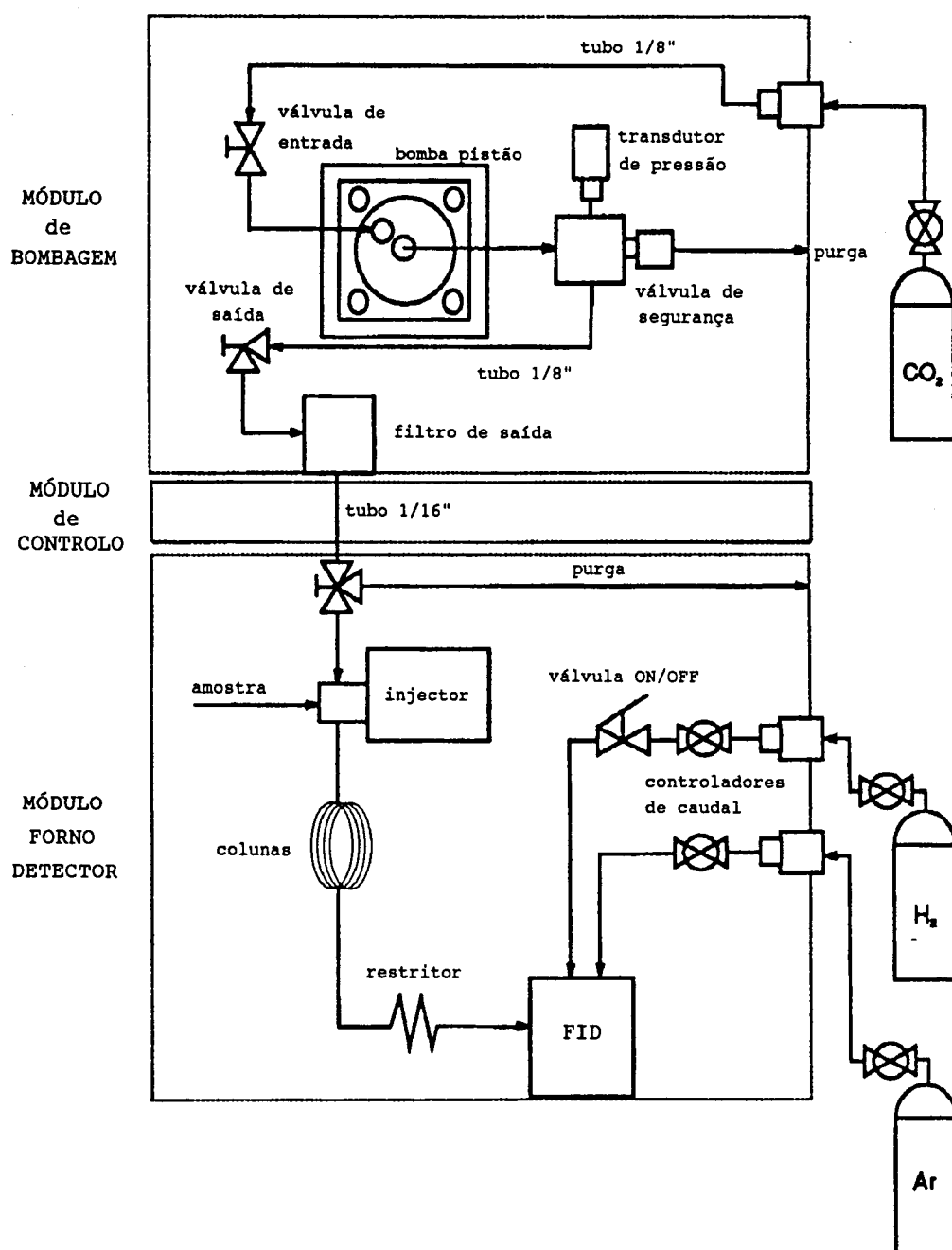


Figura VII.4 - Esquema do aparelho usado para medir coeficientes de difusão a diluição infinita em dióxido de carbono supercrítico.

A detecção a jusante da coluna é feita com um FID (mantido a 385°C), o que impõe antepôr-se um restrictor dada a sua especificidade para gases. Este possui a dupla função de limitar a velocidade do escoamento e manter o solvente como um FSC na coluna. O restrictor usado neste trabalho é um tubo capilar de sílica fundida com 30 µm de diâmetro interno, adquirido directamente à firma inglesa COMPOSITE. Os dados fornecidos pelo detector são processados computacionalmente com programas em linguagem C desenvolvidos para o efeito.

Depois da temperatura e a pressão alcançarem os valores desejados, o sistema é deixado a equilibrar durante, aproximadamente, duas horas. Atingido o estado estacionário, começam-se as medições experimentais. Injectam-se pelo menos quatro pulsos de soluto na corrente de dióxido de carbono, espaçando-os 20 minutos, tempo necessário para assegurar a não sobreposição dos picos registados à saída.

Fontes de Erro

Uma das dificuldades intrínsecas às medições dos coeficientes de difusão binários resulta da dispersão adicional causada na injeção, detecção e ligações da tubagem. Para contrapor a adversidade destes efeitos, implementou-se o método da subtracção das duas colunas (Liong et al., 1991), que implica calcular-se a diferença entre as variâncias de um pico obtido numa coluna longa e um pico originado numa coluna mais curta. Consequentemente, foram duplicados ensaios para cada condição experimental: usaram-se colunas com 20.537 e 11.939 m de comprimento, ambas com 0.100 cm de diâmetro interno. As difusividades obtiveram-se a partir da equação VII.14, substituindo a altura do prato teórico ($H = \sigma^2(x)/L$) pelo valor fictício correspondente a um pico que se desenvolveria numa coluna de tamanho intermédio ($20.537 - 11.939 = 8.598$ m) e livre das interferências citadas. Assim, a extracção dos coeficientes de difusão combina a equação VII.14 com:

$$H = \frac{\sigma^2(t)_{\text{grande}} - \sigma^2(t)_{\text{pequena}}}{L_{\text{grande}} - L_{\text{pequena}}} U_o^2 \quad (\text{VII.16})$$

Este procedimento resultou numa correcção máxima de 2%, o que indicia serem insignificantes a dispersão inicial do pico e os volumes mortos do aparelho.

Em todas as ligações da coluna foram usadas uniões com diâmetros interiores de 1 mm (o mesmo valor das colunas, para evitar zonas de agitação e volumes mortos), sendo o aperto feito no sistema de duplo cone em aço. Na ligação ao restrictor final usou-se uma redução com aperto especial em grafite. Também para reduzir a dispersão, os topos das duas colunas foram cortados por electroerosão.

As velocidades lineares do CO_2 situaram-se entre 0.3 e 0.5 cm/s, correspondendo a tempos de passagem de 1-2 h na coluna maior, e aproximadamente metade da residência na coluna pequena. A queda de pressão na coluna grande nunca excedeu 0.1 atm, não se introduzindo perturbações mensuráveis nas medições (Liong et al., 1991).

Em todos os ensaios foi observado o escoamento laminar do dióxido de carbono, condição essencial à aplicação do método de Taylor-Aris. De facto, os números de Reynolds localizaram-se sempre entre 20 e 90.

O critério de Levenspiel e Smith (1957) foi observado em todos os ensaios efectuados, assegurando a normalidade estatística dos picos gerados: $D/U_0 L < 0.0005$.

Os efeitos secundários induzidos pela acção das forças centrífugas foi sempre desprezável, porquanto se verificou sempre que $6.0 < De\sqrt{Sc} < 8.0$.

A adsorção pode afectar consideravelmente os resultados, particularmente no caso de compostos polares na gama de baixas densidades, onde o poder solvente do CO_2 está diminuído. Em geral, a presença de caudas longas nos picos cromatográficos é um indicador da interacção entre o soluto e as paredes da coluna. Para eliminar este efeito, foram adquiridas, propositadamente, colunas de aço inoxidável desactivado e possuindo um revestimento interno de cádmio. De acordo com Wells et al. (1992), a sua extensão pode medir-se por intermédio de um factor de assimetria, definido como a razão das meias larguras do pico a 10% da sua altura. De harmonia com Sassiat et al. (1987), Liong et al. (1991) e Suárez et al. (1993), entre outros, também neste trabalho foram rejeitados picos com factores de assimetria superiores a 1.2-1.3. Evidentemente, como teste

preliminar, verificou-se que o tempo médio de residência se sobrepôs sempre ao tempo de passagem (L/U_o) do CO_2 .

Condições Experimentais

As experiências para os três éteres foram efectuadas a três temperaturas - 40, 50 e 60°C - e às pressões de 80, 100, 120, 140 e 160 atm. Na Tabela VII.1 listam-se as condições experimentais do dióxido de carbono a que foram medidos os coeficientes de difusão. As densidades calcularam-se pela relação empírica de Pitzer e Schreiber (1988) e as viscosidades pela correlação de Altunin e Sakhabetinov (1972).

Tabela VII.1 - Condições experimentais do dióxido de carbono supercrítico.
(Densidades e viscosidades calculadas, respectivamente, pelas correlações de Pitzer e Schreiber (1988) e Altunin e Sakhabetinov (1972)).

Temperatura (K)	Pressão (atm)	Densidade (g/cm ³)	Viscosidade (10 ⁻⁴ g/cm.s)
313.15	80	0.2919	2.327
	100	0.6394	4.932
	120	0.7235	5.998
	140	0.7677	6.662
	160	0.7987	7.181
323.15	80	0.2252	2.112
	100	0.4017	2.952
	120	0.5963	4.500
	140	0.6793	5.434
	160	0.7274	6.076
333.15	80	0.1960	2.064
	100	0.2982	2.454
	120	0.4479	3.296
	140	0.5719	4.298
	160	0.6450	5.056

VII.3. Resultados Experimentais e Discussão

A Tabela VII.2 contém todos os dados de substâncias puras necessários aos cálculos experimentais e de previsão (estes últimos a tratar na secção VII.4). Na Tabela VII.3 estão patentes os coeficientes de difusão dos éteres diisopropílico, dietílico e tetrahydrofurano em dióxido de carbono SC medidos neste trabalho. Discutem-se, de seguida, a influência da massa molecular, pressão, temperatura e densidade nos coeficientes determinados. Avalia-se, igualmente, a dependência do tipo Stokes-Einstein.

Tabela VII.2 - Dados de substâncias puras necessários aos cálculos efectuados.

Propriedade	CO ₂	Éter dietílico	Éter diisopropílico	Tetrahydrofurano
M (g/mol)	44.010	74.123	102.177	72.107
P _c (bar)	73.8	36.4	28.8	51.9
T _c (K)	304.1	466.7	500.3	540.1
V _c (cm ³ /mol)	93.9	280	386	224
T _{eb} (K)	202.94 ^a	307.6	341.7	338
V _{eb} (cm ³ /mol)	33.28 ^b	105.34 ^c	149.01 ^c	83.74 ^c
σ _L (Å)	3.26192	5.23105	5.74891 ^e	4.89719
ε _L /k (K)	500.72 ^d	361.22 ^e	387.23 ^e	418.04 ^e
D _c (10 ⁻⁴ cm ² /s)	4.9369 ^f			

^a Média dos valores estimados pelo método de Joback (Reid et al., 1987) e pela regra de Guldberg ($T_{eb} = \frac{2}{3} T_c$); ^b Estimado pela expressão de Tyn-Calus (Reid et al., 1987); ^c Média dos valores estimados pelo método de Le Bas e pela expressão de Tyn-Calus (Reid et al., 1987); ^d Parâmetros correlacionados na secção V.2 e disponíveis na Tabela V.2; ^e Parâmetros estimados pelas correlações generalizadas sugeridas na secção V.4 (equações V.6); ^f Autodifusividade crítica estimada pela equação VII.A.6 (Apêndice VII.A).

Tabela VII.3 - Coeficientes de difusão binários dos éteres diisopropílico, dietílico e tetrahydrofurano em dióxido de carbono supercrítico. Resultados Experimentais.

Temperatura (K)	Pressão (atm)	Coeficientes de difusão (10^{-4} cm ² /s)		
		Éter dietílico	Éter diisopropílico	Tetrahydrofurano
313.15	80	3.255	2.961	3.723
313.15	100	2.069	1.663	2.110
313.15	120	1.571	1.426	1.741
313.15	140	1.406	1.225	1.561
313.15	160	1.391	1.182	1.417
323.15	80	3.910	3.730	4.608
323.15	100	2.812	2.651	3.182
323.15	120	1.935	1.823	2.125
323.15	140	1.751	1.706	1.788
323.15	160	1.584	1.379	1.687
333.15	80	4.998	4.897	5.235
333.15	100	3.228	3.500	3.573
333.15	120	2.410	2.406	2.708
333.15	140	1.900	2.057	2.006
333.15	160	1.831	1.529	1.981

As difusividades experimentais dos três éteres estendem-se, globalmente, de 1.182×10^{-4} a 5.235×10^{-4} cm²/s. Atendendo, igualmente, aos valores citados na secção experimental (VII.2), é possível justificar duas aproximações introduzidas atrás, por simples estimativa de algumas ordens de grandeza. Usando a notação $O(x)$, que significa "de ordem x", sabemos que: $L=O(10^3)$ cm, $R_0=O(10^{-2})$ cm, $U_0=O(10^{-1})$ cm/s e $D_{12}=O(10^{-4})$ cm²/s. Assim, decorre que: (i) $Pe_x=O(10^6)$, o que legitima desprezar-se a dispersão axial de soluto na equação VII.5; (ii) $U_{opt}=O(10^{-2})$ cm/s, o que implica escolher-se a raiz negativa na equação VII.14.

Influência da Massa Molecular

Matthews e Akgerman (1987) estudaram as difusividades de n-octano, n-decano, n-dodecano, n-tetradecano e n-hexadecano em n-heptano líquido e em n-dodecano líquido, e correlacionaram, empiricamente, os resultados experimentais com a massa molar do soluto, obtendo a seguinte proporcionalidade: $D_{12} \propto M^{-0.61}$. Umezawa e Nagashima (1992) confirmaram o decréscimo de D_{12} com a massa molecular, ao analisarem a sequência de n-alcanos (C_5 a C_{14}) em dióxido de carbono supercrítico que investigaram.

Muito embora as diferenças de estrutura evidentes apresentadas pelos três éteres, os seus coeficientes de difusão também diminuem com o aumento da massa molecular. Para as mesmas condições experimentais, podem ordenar-se os seus valores de acordo com: $D_{12}(\text{éter diisopropílico}) < D_{12}(\text{éter dietílico}) < D_{12}(\text{tetrahidrofurano})$.

Influência da Pressão a Temperatura Constante

Na Figura VII.5 ilustra-se, a título de exemplo, a variação das difusividades do éter diisopropílico com a pressão, a temperatura constante. Os éteres tetrahidrofurano e dietílico exibem comportamentos semelhantes. Observa-se que D_{12} decresce com o aumento da pressão, dependência esta que abranda a pressões mais elevadas e a temperaturas mais baixas - a mesma evolução mencionada em todos os estudos publicados até à data (v.g., Liong et al., 1991; Wells et al., 1992; Suárez et al., 1993). Concretamente, Wells et al. (1992) observaram esta influência para os sistemas ácido fenilacético e vanilina em CO_2 SC (T: 308-318 K; ρ : 600-850 kg/m³).

A grande sensibilidade dos coeficientes de difusão a baixas pressões está provavelmente ligada às variações da viscosidade e densidade do solvente que, nesta região, são quantitativamente incontestáveis (Liong et al., 1991; Wells et al., 1992).

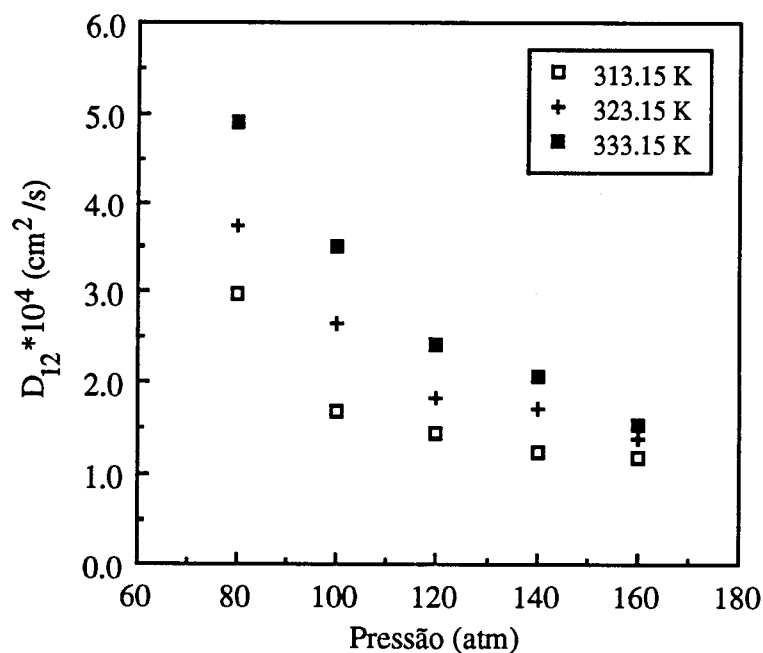


Figura VII.5 - Coeficientes de difusão do éter diisopropílico em dióxido de carbono supercrítico em função da pressão, a temperatura constante.

Influência da Temperatura a Pressão Constante

Na Figura VII.6 representam-se, a título de exemplo, as difusividades do éter diisopropílico em função da temperatura, sob condições isobáricas. Os éteres tetrahydrofurano e dietílico evidenciam comportamentos idênticos.

A elevada e positiva dependência de D_{12} a pressão constante está de acordo com investigações prévias de outros autores (v.g., Liong et al., 1991; Umezawa e Nagashima, 1992; Wells et al., 1992; Suárez et al., 1993). Suárez et al. (1993) mediram as difusividades de benzeno, tolueno, etilbenzeno, n-propilbenzeno e isopropilbenzeno em CO_2 SC a 40, 50, 60°C e às pressões de 150, 200, 250, 300 e 350 bar, (ρ : 607.1-936.1 kg/m³), e ilustram, graficamente, para o caso específico do benzeno, o mesmo tipo de influência representada na Figura VII.6.

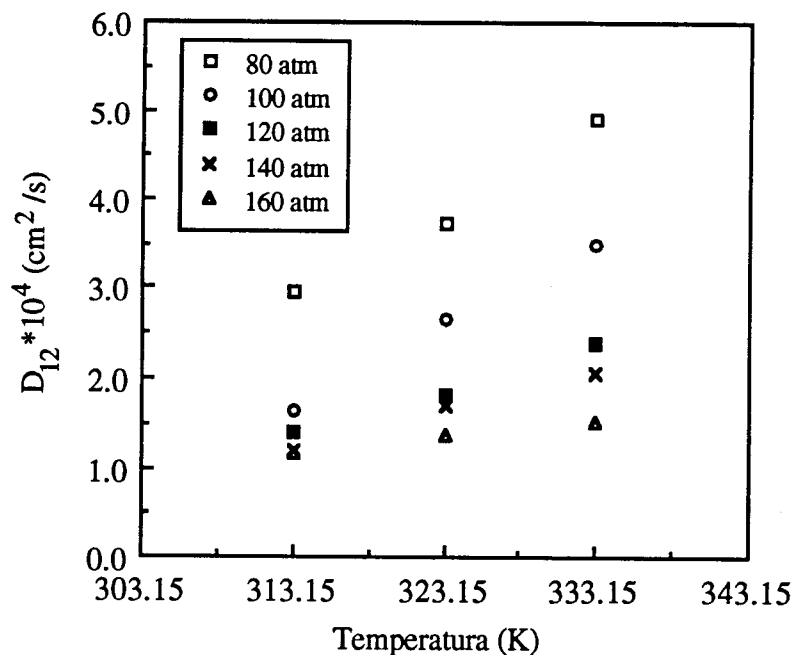


Figura VII.6 - Coeficientes de difusão do éter diisopropílico em dióxido de carbono supercrítico em função da temperatura, a pressão constante.

A pronunciada e crescente variação dos coeficientes de difusão com a temperatura decorrem da diminuição da densidade do solvente associada ao aumento dessa variável (Liong et al. 1991). Das discussões elaboradas no Capítulo II, sabe-se que este facto incrementa o volume livre do solvente, o que cataliza o processo difusivo.

Influência da Densidade a Temperatura Constante

A relação entre os coeficientes de difusão e a densidade, a temperatura constante, está ilustrada na Figura VII.7 para o caso do éter diisopropílico. Como se previa, regista-se uma elevada dependência de D_{12} com esta variável (v.g., Liong et al., 1991; Wells et al., 1992; Suárez et al., 1993).

À medida que a densidade aumenta, o percurso do soluto torna-se cada vez mais errático através do solvente, resultando num declíneo evidente da difusividade. De facto, a densidades elevadas, o diâmetro molecular agrava a sua importância comparativamente

às distâncias intermoleculares médias, o que aumenta o número de colisões por segundo e a transferência colisional (Hirschfelder et al., 1954).

A Figura VII.7 põe também em evidência que, a baixas densidades, os valores de D_{12} são superiores aos previstos por extrapolação da relação linear observada a densidades elevadas. Esta divergência corrobora os resultados obtidos por outros autores (e.g., Sassi et al., 1987; Liong et al., 1991; Wells et al., 1992; Lai e Tan, 1995).

Outro aspecto importante é o facto de os coeficientes de difusão se mostrarem relativamente independentes da temperatura sob condições isocóricas. Lai e Tan (1995) constatarem este comportamento para os sistemas tolueno e acetato de etilo em dióxido de carbono supercrítico (T: 308, 318 e 328 K; pressões até 145 bar). O mesmo não verificaram no caso de solutos mais polares (fenol e cafeína).

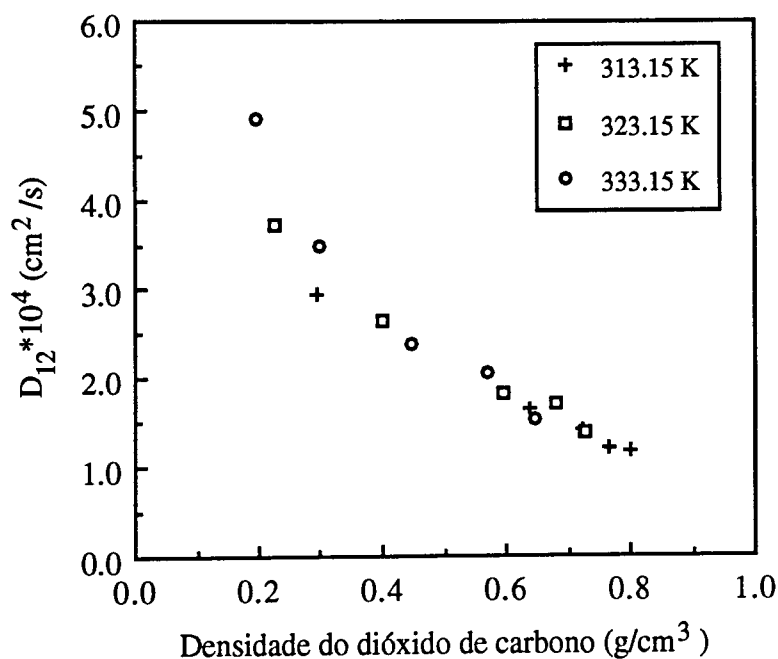


Figura VII.7 - Coeficientes de difusão do éter diisopropílico em dióxido de carbono supercrítico em função da densidade do solvente, a temperatura constante.

Influência do Tipo Stokes-Einstein

Na Figura VII.8 está patente uma representação gráfica das difusividades do éter diisopropílico em coordenadas D_{12} versus T/η , onde η é a viscosidade do dióxido de carbono. Pode verificar-se que os pontos se dispõem linearmente em boa aproximação. Contudo, a ordenada na origem positiva denuncia um desvio ao comportamento hidrodinâmico $D_{12} \propto T/\eta$.

Os resultados obtidos para os três éteres são congruentes com os publicados por outros investigadores (v.g., Debenedetti e Reid, 1986; Wells et al., 1992; Spicka et al., 1995). Debenedetti e Reid (1986) constataram a mesma tendência no sistema ácido benzóico em hexafluoreto de enxofre SC ($T=328.2$ e 338.2 K; $P=65, 80$ e 120 bar); Spicka et al. (1995) estudaram aromáticos e terpenos em CO_2 SC, mostrando esta dependência para o caso concreto do tolueno ($T: 40-60^\circ\text{C}$; $P: 150-300$ bar).

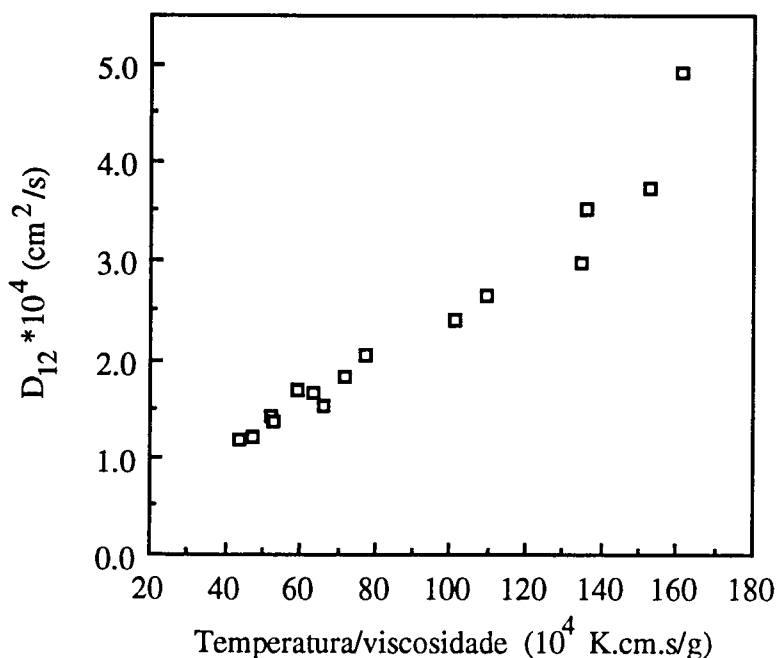


Figura VII.8 - Coeficientes de difusão do éter diisopropílico em dióxido de carbono, representados em coordenadas de Stokes-Einstein.

VII.4. Modelização das Difusividades

A Tabela VII.4 contém os desvios calculados por cinco modelos adoptados para comparação nesta dissertação: as correlações hidrodinâmicas de Wilke-Chang e de Tyn-Calus (Reid et al., 1987), a equação de Dymond-Hildbrand-Batschinski (Dymond, 1974; Chen, 1982), a expressão de Catchpole e King (1994) e o modelo de previsão TLJ2 que sugerimos na secção VI.2.

Correlações Hidrodinâmicas

A teoria hidrodinâmica foi inicialmente formulada para líquidos e só mais tarde aplicada a gases densos e FSCs. A partir dela derivam-se a maior parte das correlações empíricas existentes para coeficientes de difusão a diluição infinita.

A formulação em que assenta impõe algumas limitações que importa enumerar: (1) a proporcionalidade inversa entre a difusividade e a viscosidade verifica-se, apenas, para moléculas esféricas de soluto com tamanho suficiente para que o solvente se possa considerar um meio contínuo; (2) o tamanho do soluto é deficientemente caracterizado pelo seu volume molar, porquanto isómeros estruturais podem difundir a velocidades diferentes e nenhuma destas equações atende à estrutura da molécula do soluto na difusão; (3) o volume molar do soluto tem que ser avaliado à temperatura normal de ebulição, o que, em muitos casos, solicita a sua estimação por métodos de contribuições de grupo; (4) implicam conhecer-se a viscosidade do solvente.

Neste trabalho seleccionaram-se as correlações de Wilke-Chang (WC) e de Tyn-Calus (TC) (Reid et al., 1987):

$$D_{12}^{wc} = 7.4 \times 10^{-8} \frac{(\phi M_1)^{1/2} T}{\eta_1 V_{2,eb}^{0.6}} \quad (VII.17)$$

$$D_{12}^{tc} = 8.93 \times 10^{-8} \frac{V_1^{0.267}}{V_2^{0.433}} \left(\frac{\tau_{1,eb}}{\tau_{2,eb}} \right)^{0.15} \frac{T}{\eta_1} \quad (VII.18)$$

Os índices 1, 2 e eb significam 'solvente', 'soluto' e 'temperatura normal de ebulição', respectivamente; η é a viscosidade em cP, V é o volume molar em cm^3/mol e τ é a tensão superficial em g/cm^2 . Os volumes molares à temperatura normal de ebulição foram calculados pelo método de contribuições de grupo de Le Bas (Reid et al., 1987) e/ou pela relação de Tyn e Calus (Reid et al., 1987). A temperatura normal de ebulição (fictícia) do dióxido de carbono, igualou-se à média dos resultados fornecidos pelo método de Joback e pela regra de Guldberg $\left(T_{\text{eb}} = \frac{2}{3}T_c\right)$ (Reid et al., 1987), uma vez que diferem apenas 0.205%. A razão entre as tensões superficiais ($\tau_{1,\text{eb}}/\tau_{2,\text{eb}}$) foi calculada pelo método dos estados correspondentes de Brock e Bird, também ela descrita no livro de Reid et al. (1987).

Os desvios calculados por ambas as equações encontram-se na Tabela VII.4. A Figura VII.9 representa os valores previstos em função dos dados experimentais. Verifica-se que a equação de WC consegue melhores resultados.

Tabela VII.4 - Desvios calculados para os coeficientes de difusão a diluição infinita dos éteres diisopropílico, dietílico e tetrahydrofurano em CO_2 supercrítico, pelas equações de Wilke-Chang, Tyn-Calus, Dymond-Hildbrand-Batschinski, Catchpole-King e TLJ2 (equações VII.17, VII.18, VI.1, VII.19 e combinação VI.2+VI.3, respectivamente).

Parâmetros otimizados da equação Dymond-Hildbrand-Batschinski.

Éter	Wilke-Chang	Tyn-Calus	Dymond-Hildbrand-Batschinski ^a			Catchpole-King	TLJ2
	AAD _{WC}	AAD _{TC}	$B \times 10^7$	V_D	AAD _{TDHB}	AAD _{CK}	AAD _{TLJ2}
Dietílico	11.55	19.98	1.0475	-26.57	4.98	28.33	16.97
Diisopropílico	7.46	14.12	1.0782	-16.30	7.87	15.49	14.80
Tetrahydrofurano	15.19	15.72	1.1872	-22.15	4.99	28.52	14.87

^a Unidades dos parâmetros do modelo TDHB: B em $\text{mol} \cdot \text{cm}^{-1} \cdot \text{s}^{-1} \cdot \text{K}^{-1/2}$; V_D em cm^3/mol .

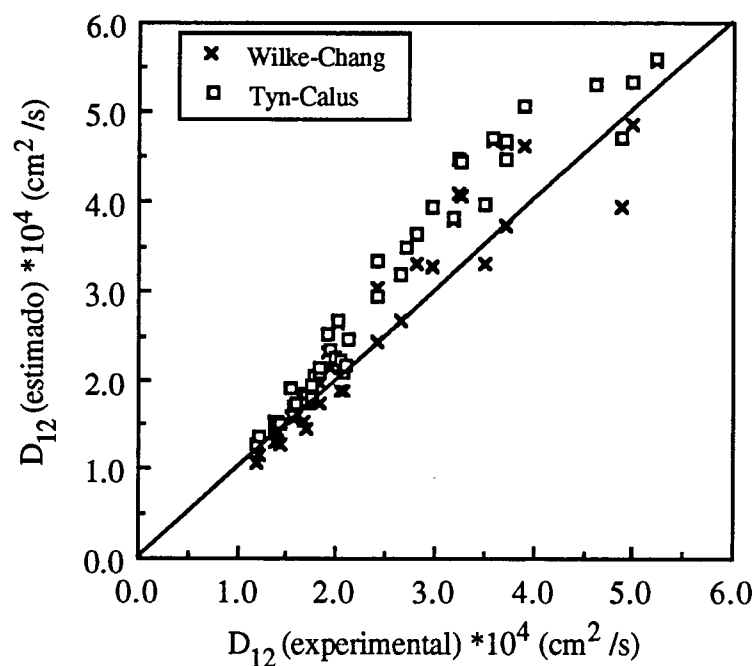


Figura VII.9 - Coeficientes de difusão dos éteres diisopropílico, dietílico e tetrahydrofurano estimados pelas correlações hidrodinâmicas de Wilke-Chang e Tyn-Calus, (equações VII.17 e VII.18, respectivamente), em função dos valores experimentais.

O fracasso das correlações hidrodinâmicas é particularmente evidente nas regiões de baixa densidade (viscosidade) do CO_2 , onde a sua compressibilidade é bastante elevada. Aqui, como se referiu no Capítulo I, os elevados volumes parciais negativos do solvente indicam a formação de «clusters» (Eckert et al., 1986; Foster et al., 1989; Wu et al., 1992), o que impede severamente a difusão. De acordo com Liong et al. (1991), a sobreestimação das difusividades hidrodinâmicas deve-se, como já foi apontado, à incapacidade destas correlações integrarem o papel da viscosidade no processo de transporte. Assim, o princípio hidrodinâmico de que $D_{12} \propto 1/\eta$ não se verifica em sistemas SCs. Todos estes resultados corroboram trabalhos anteriores de outros autores, já atrás referidos (v.g., Debenedetti e Reid, 1986; Wells et al., 1992; Spicka et al., 1995).

Equação de Dymond-Hildbrand-Batschinski

O modelo de Dymond-Hildbrand-Batschinski para a difusão mútua (TDHB: equação VI.1) (Dymond, 1974; Chen, 1982) foi também adoptado para comparação neste trabalho. Os resultados obtidos (Tabela VII.4) sublinham as inconsistências registadas no Capítulo VI: V_D 's negativos e diferentes para o mesmo solvente (éter dietílico: $-26.57 \text{ cm}^3/\text{mol}$; éter diisopropílico: $-16.30 \text{ cm}^3/\text{mol}$; tetrahydrofurano: $-22.15 \text{ cm}^3/\text{mol}$). Relembre-se que se contaram 13 incongruências deste tipo em 46 sistemas SCs, totalizando 734 pontos experimentais.

Os baixos erros percentuais fornecidos pela equação TDHB (éter dietílico: 4.98%, éter diisopropílico: 7.87%, tetrahydrofurano: 4.99%) derivam do facto de conter dois parâmetros ajustáveis aos dados experimentais (B e V_D - valores na Tabela VII.4).

Correlação de Catchpole-King

O modelo preditivo apresentado por Catchpole e King (1994) (CK) encontra-se detalhadamente descrito no Apêndice VII.A. A sua expressão representativa é:

$$D_{12}^{\text{CK}} = 5.152 D_{1,c} T_r \left(\rho_{1,r}^{-\frac{2}{3}} - 0.4510 \right) F/X \quad (\text{VII.19})$$

F e X são factores correctivos calculados pelas equações VII.A.2-VII.A.4, $\rho_{1,r} = \rho_1/\rho_c$ é a densidade reduzida do solvente, $T_r = T/T_c$ é a temperatura reduzida do sistema e $D_{1,c}$ é a autodifusividade crítica do solvente estimada pela equação VII.A.6.

Os desvios calculados com o modelo CK para os coeficientes de difusão dos éteres em estudo estão presentes na Tabela VII.4. Os erros elevados que se indicam, (éter dietílico: 28.33%, éter diisopropílico: 15.49%, tetrahydrofurano: 28.52%), podem surgir dos elementos seguintes: (1) as difusividades calculadas estão sujeitas a erros significativos, decorrentes das imprecisões consideráveis dos ajustes F versus X apresentados (ver equações VII.A.3 e VII.A.4); (2) O factor correctivo F depende do sistema binário em estudo (Apêndice VII.A). Segundo o critério de Catchpole e King

(1994), $F=1$ para éteres em dióxido de carbono. No entanto, no trabalho original não foram estudadas misturas deste tipo para justificarem esta hipótese. (3) Num passo intermédio da derivação do modelo, a dependência do diâmetro molecular com a temperatura (e densidade) foi omitida, não obstante conhecermos a importante projecção de variações desta propriedade no processo difusivo (ver Capítulos III e V).

Modelo TLJ2

Termina-se, esta secção, com o modelo TLJ2 proposto no Capítulo VI, correspondente à combinação das equações VI.2 e VI.3. As constantes de força de Lennard-Jones (σ_{LJ} e ϵ_{LJ}/k) dos três éteres tiveram que ser estimadas pelas correlações generalizadas que sugerimos (equações V.6); os valores para o dióxido de carbono encontram-se optimizados (Tabela V.2).

Os desvios para o modelo TLJ2 estão igualmente listados na Tabela VII.4. Pode concluir-se que este modelo se comporta de forma muito superior relativamente à expressão de CK, excepto para o éter diisopropílico onde a sua vantagem se atenua ($AAD_{TLJ2}=14.80\%$ e $AAD_{CK}=15.49\%$). Igualmente proficientes se revelam as previsões do nosso modelo em relação às estimativas da equação TC, excepto para o éter diisopropílico ($AAD_{TLJ2}=14.80\%$ e $AAD_{TC}=14.12\%$).

Relativamente à correlação WC (equação VII.17), constata-se que apresenta desvios 5 a 7% inferiores aos erros TLJ2 para os éters dietílico e diisopropílico; no entanto, já se comporta ligeiramente pior no caso do tetrahidrofurano ($AAD_{TLJ2}=14.87\%$ e $AAD_{WC}=15.19\%$).

Na globalidade podemos destacar a interpretação satisfatória oferecida pelo nosso modelo TLJ2 (equações VI.2+VI.3), uma vez que os diâmetros e energias de interacção de Lennard-Jones foram estimados por correlações generalizadas, o que, sabe-se, introduz invariavelmente erros adicionais.

VII.5. Conclusões

Os coeficientes de difusão mútuos a diluição infinita dos éteres diisopropílico, dietílico e tetrahydrofurano em dióxido de carbono supercrítico foram medidos a 40, 50 e 60°C e às pressões de 80, 100, 120, 140 e 160 atm, (o que significa densidades entre 0.196 e 0.799 g/cm³), pelo método cromatográfico (ou técnica de abertura do pico cromatográfico). As difusividades experimentais obtidas variam de 1.182×10^{-4} a 5.235×10^{-4} cm²/s e observa-se que, para as mesmas condições de pressão e temperatura, se ordenam de acordo com: D_{12} (éter diisopropílico) < D_{12} (éter dietílico) < D_{12} (tetrahydrofurano).

A influência da pressão e da temperatura nos coeficientes de difusão verificou-se resultar das importantes variações provocadas na densidade do dióxido de carbono. A relação entre D_{12} e a densidade do CO₂ é aproximadamente linear, excepto na região de elevada compressibilidade, onde os valores experimentais são superiores aos extrapolados pelo ajuste linear (Figura VII.7) .

Relativamente à modelização das difusividades mútuas dos éteres, pode sumariar-se os resultados obtidos nos quatro pontos seguintes: (1) Em termos globais, a correlação hidrodinâmica de Wilke-Chang (equação VII.17) fornece as melhores previsões. A expressão de Tyn-Calus (equação VII.18) sobreestima significativamente os coeficientes de difusão, particularmente na região de baixa densidade. Este comportamento está amplamente reportado na literatura. (2) A equação de Dymond-Hildbrand-Batschinski aplicada a difusividades binárias (TDHB: equação VI.1) exhibe volumes livres mínimos negativos e bastante diferentes para o CO₂, o que carece de significado físico. Estas incongruências foram também encontradas em outros sistemas supercríticos. As boas representações, todavia, alcançadas com a equação TDHB, devem-se ao facto de conter dois parâmetros ajustáveis aos dados experimentais. (3) O modelo TLJ2 proposto neste trabalho (equações VI.2+VI.3) oferece previsões razoáveis, não obstante terem sido estimadas as constantes de força de Lennard-Jones dos três éteres por correlações

generalizadas (equações V.6). (4) A correlação de Catchpole-King (equação VII.19) fornece os piores resultados.

VII.6. Simbologia e Notações

AAD	$= (100/\text{NDP}) \sum_{i=1}^{\text{NDP}} D_{12,i}^{\text{calculada}} - D_{12,i}^{\text{exp}} / D_{12,i}^{\text{exp}}$, média dos desvios percentuais absolutos (iniciais de <i>average absolute deviation</i>). Função objectivo adoptada neste trabalho
B	parâmetro soluto-solvente no modelo TDHB (equação VI.1), $\text{mol cm}^{-1} \text{s}^{-1} \text{K}^{-1}$
C	concentração
C_0	concentração inicial do soluto na amostra injectada
CK	modelo de Catchpole e King (1994) para coeficientes de difusão binários (equação VII.19)
CPB	método cromatográfico de medição de difusividades binárias (<i>iniciais de chromatographic peak-broadening technique</i>)
D	coeficiente de dispersão definido pela equação VII.7, cm^2/s
D_{12}	coeficiente de difusão binário, cm^2/s
D_{12}^{CK}	modelo de Catchpole e King (1994) para coeficientes de difusão binários (equação VII.19)
D_{12}^{TC}	modelo de Tyn-Calus (Reid et al., 1987) para coeficientes de difusão binários (equação VII.18)
D_{12}^{WC}	modelo de Wilke-Chang (Reid et al., 1987) para coeficientes de difusão binários (equação VII.17)
D_c	autodifusividade crítica envolvida no modelo de Catchpole e King (1994) (equação VII.19) e calculada pela equação VII.A.6, cm^2/s
De	$= \text{Re} / \sqrt{\zeta} = \text{Re} \sqrt{R_0/R_c}$, número de Dean do escoamento na coluna
EFC	espectroscopia de foto-correlação: método experimental de medição de difusividades binárias
F	factor correctivo do modelo de Catchpole e King (1994) (equação VII.19) calculado pelas equações VII.A.3 ou VII.A.4
FID	detector de ionização de chama (iniciais de <i>flame ionization detector</i>)
FSC	fluido supercrítico
G	método geométrico de medição de difusividades binárias
H	altura do prato teórico da coluna <i>cromatográfica</i> (ver equação VII.10)

HPLC	cromatografia líquida de alta eficiência (iniciais de <i>high performance liquid chromatography</i>)
L	comprimento das colunas <i>cromatográficas</i> , cm
L_a , L_b	alturas medidas no tubo capilar do método geométrico de determinação de coeficientes de difusão binários (ver Figura VII.1)
M	massa molar, g/mol
NDP	número de pontos experimentais
P	pressão, atm ou bar
Pe_x	$U_o L / D_{12}$, número de Peclet longitudinal do escoamento
r	coordenada radial, cm
R_o	raio interno da coluna, cm
R_c	raio da bobina da coluna <i>cromatográfica</i> , cm
Re	$= 2\rho U_o R_o / \eta$, número de Reynolds do escoamento
Sc	$= \eta / (\rho D_{12})$, número de Schmidt do escoamento
SC	supercrítico
t	tempo, s
T	temperatura absoluta, K
TC	modelo de Tyn-Calus (Reid et al., 1987) para coeficientes de difusão binários (equação VII.18)
TDHB	modelo de Dymond-Hildbrand-Batschinski aplicado a difusividades binárias (equação VI.1)
TLJ2	modelo de previsão de coeficientes de difusão binários proposto neste trabalho: combinação das equações VI.2 com as regras de mistura VI.3
U_o	velocidade linear média do solvente na coluna, cm/s
V	volume molar, cm^3/mol
V_D	parâmetro característico do solvente no modelo TDHB (equação VI.1), (cm^3/mol)
$W_{0.607}$	meia largura do pico cromatográfico, em unidades de tempo, medida a 60.7% da sua altura.
WC	modelo de Wilke-Chang (Reid et al., 1987) para coeficientes de difusão binários (equação VII.17)
X	parâmetro de razões massa e tamanho definido pela equação VII.A.2
Y^*	fracção molar de soluto saturado no solvente (ver equação VII.4 e Figura VII.1)
z	coordenada axial, cm
z'	$= z - U_o t$, coordenada axial movendo-se com a velocidade média do solvente dentro da coluna, cm

Letras Gregas

χ	$= \lambda / (\rho c_p)$, difusividade térmica na equação VII.2; (c_p , ρ e λ são o calor específico, densidade e condutividade térmica da solução, respectivamente)
ϵ_L/k	parâmetro de energia de Lennard-Jones do modelo TLJ2, K
η	viscosidade, cP ou $\text{cm} \cdot \text{g}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$
ρ	densidade (g/cm^3 , kg/m^3 e cm^{-3})
σ_L	parâmetro de diâmetro de Lennard-Jones do modelo TLJ2, cm ou Å
$\sigma^2(x)$	variância do pico cromatográfico em unidades de comprimento ao quadrado (equação VII.10)
τ	tensão superficial, $\text{g} \cdot \text{cm}^{-1} \cdot \text{s}^{-2}$
ω	constante dielétrica local
ζ	$= R_c/R_o$, factor geométrico da coluna <i>cromatográfica</i> (razão de curvatura)
Γ	$= (4n\pi/\lambda_{\text{rad}}) \sin(\theta/2)$, parâmetro nas equações VII.2 e VII.3; (n é o índice de refração, λ_{rad} é o comprimento de onda da radiação incidente no vácuo e θ é o ângulo de dispersão)

Índices

1	solvente
2	soluto
c	ponto crítico
CK	modelo de Catchpole e King (1994) para coeficientes de difusão binários (equação VII.19)
eb	temperatura normal de ebulição
LJ	Lennard-Jones
r	propriedade reduzida usando as constantes críticas da substância
TC	modelo de Tyn-Calus (Reid et al., 1987) para coeficientes de difusão binários (equação VII.18)
TDHB	modelo de Dymond-Hildbrand-Batschinski aplicado a difusividades binárias (equação VI.1)
TLJ2	modelo de previsão de coeficientes de difusão binários proposto neste trabalho: combinação das equações VI.2 com as regras de mistura VI.3
WC	modelo de Wilke-Chang (Reid et al., 1987) para coeficientes de difusão binários (equação VII.17)



Referências Bibliográficas

Alder, B. J.; Alley, W. E.; Dymond, J. H. Studies in Molecular Dynamics. XIV. Mass and Size Dependence of the Binary Diffusion Coefficient. *J. Chem. Phys.* **1974**, 61 (4), 1415.

Alizadeh, A.; Nieto de Castro, C.A.; Wakeham, W.A. The Theory of Taylor Dispersion Technique for Liquid Diffusivity Measurements. *Int. J. Thermophys.* **1980**, 1, 243.

Altunin, V.V.; Skhabetinov, M.A. *Teploenergetika* **1972**, 8, 85.

Aris, R. On the Dispersion of a Solute Flowing Through a Tube. *Proc. R. Soc. London* **1956**, 67, 235.

Balenovic, Z.; Myers, M.N.; Giddings, J.C. Binary Diffusion in Dense Gases to 1360 atm by the Chromatographic Peak-Broadening Method. *J. Chem. Phys.* **1970**, 52 (2), 915.

Brenneck, J. F.; Eckert, C. A. Phase Equilibria for Supercritical Fluid Process Design. *AIChE J.* **1989**, 35 (9), 1409.

Catchpole, O. J. Packed Bed Mass Transfer Using a Near Critical Solvent. Tese de doutoramento, Universidade de Birmingham, Reino Unido, 1991.

Catchpole, O. J.; King, M. B.; Bott, T. R. A New Correlation for Predicting Diffusion Coefficients in Typical Near-Critical Solvents. CHEMPOR'93 - International Chemical Engineering Conference, Porto, Portugal, 1993.

Catchpole, O. J.; King, M. B. Measurement and Correlation of Binary Diffusion Coefficients in Near Critical Fluids. *Ind. Eng. Chem. Res.* **1994**, 33, 1828.

Chen, S. H.; Davis, H. T.; Evans, D. F. Tracer Diffusion in Polyatomic Liquids. III. *J. Chem. Phys.* **1982**, 77 (5), 2540.

Debenedetti, P.G.; Reid, R.C. em *Supercritical Fluid Technology*; eds. Penninger, J. M. L., et al.; Elsevier Science Publ., Amsterdão, 1985, pg. 225..

Debenedetti, P.G.; Reid, R.C. Diffusion and Mass Transfer in Supercritical Fluids. *AIChE J.* **1986**, 32, 2034.

Dymond, J. H. Self Diffusion Coefficients in Dense Fluids; the Corrected Enskog Theory. *J. Chem. Soc. Faraday Trans. 2* **1972**, 68, 1789.

Dymond, J. H. Corrected Enskog Theory and the Transport Coefficient of Liquids. *J. Chem. Phys.* **1974**, 60 (3), 969.

Eckert, C.A.; Ziger, D.H.; Johnston, K.P.; Kim, S. Solute Partial Molar Volumes in Supercritical Fluids. *J. Phys. Chem.* **1986**, 90, 2738.

Erkey, C.; Gadalla, H.; Akgerman, A. Application of Rough Hard Sphere Theory to Diffusion in Supercritical Fluids. *J. Supercr. Fluids* **1990**, 3, 180.

Feist, R.; Schneider, G.M. Determination of Binary Diffusion Coefficients of Benzene, Phenol, Naphtalene and Caffeine in Supercritical CO₂ between 308 and 333K in the Pressure Range 80 to 160 bar with Supercritical Fluid Chromatography (SFC). *Sep. Sci. Technol.* **1982**, 17 (1), 261.

Foster, N.R.; MacNaughton, S.J.; Chaplin, R.P.; Wells, P.T. Critical Locus and Partial Molar Volume Studies of the Benzaldehyde/CO₂ Binary System. *Ind. Eng. Chem. Res.* **1989**, 28, 1903.

Fuller, E. N.; Schettler, P. D.; Giddings, J. C. A New Method for Prediction of Binary Gas-Phase Diffusion Coefficients. *Ind. Eng. Chem.* **1966**, 58 (5), 19.

Funazukuri, T.; Hachisu, S.; Wakao, N. Measurement of Diffusion Coefficients of C₁₈ Unsaturated Fatty Acid Methyl Esters, Naphtalene and Benzene in Supercritical Carbon Dioxide by a Tracer Response Technique. *Anal. Chem.* **1989**, 61 (2), 118.

Funazukuri, T.; Nishimoto, N.; Wakao, N. Binary Diffusion Coefficients of Organic Compunds in Hexane, Dodecane, and Cyclohexane at 303.2-333.2K and 16.0 MPa. *J. Chem. Eng. Data* **1994**, 39, 911.

Giddings, J.C.; Seager, S.L. Rapid Determination of Gaseous Diffusion Coefficients by Means of a Gas Chromatography Apparatus. *J. Chem. Phys.* **1960**, 33, 1579.

Giddings, J.C.; Seager, S.L. Method for Rapid Determination of Diffusion Coefficients. *Ind. Eng. Chem. Fundam.* **1962**, 1, 277.

Hirschfelder, J. O.; Curtiss, C. F.; Bird, R. B. *Molecular Theory of Gases and Liquids*; John Wiley: New York, 1954.

Johnston, K.P.; Kirk-Othmer Encyclopedia of Chemical Technology: "Supercritical Fluids", 3rd ed., John Wiley e Sons, New York, 1983, Suplemento.

Jones, W. M. Viscous Drag and Secondary Flow in Granular Beds. *Brit. J. Appl. Phys. Ser. 2* **1968**, *1*, 1559.

Knaff, G.; Schlunder, E. U. Diffusion Coefficients of Naphthalene and Caffeine in Supercritical Carbon Dioxide. *Chem. Eng. Prog.* **1987**, *21*, 101.

Lai, C.-C.; Tan, C.-S. Measurement of Molecular Diffusion Coefficients in Supercritical Carbon Dioxide Using a Coated Capillary Column. *Ind. Eng. Chem. Res.* **1995**, *34*, 674.

Levenspiel, O.; Smith, W.K. Notes of the Diffusion Type Model for Longitudinal Mixing of Fluids in Flow. *Chem. Engng. Sci.* **1957**, *6*, 227.

Liong, K.K.; Wells, P.A.; Foster, N.R. Diffusion in Supercritical Fluids. *J. Supercrit. Fluids* **1991**, *4*, 91.

Matthews, M. A.; Akgerman, A. Diffusion Coefficients for Binary Alkane Mixtures to 573K e 3.5 MPa. *AIChE J.* **1987**, *33*, 881.

Moulijn, J.A.; Spijker, R.; Kolk, J.F.M. Axial Dispersion of Gases Flowing Through Coiled Columns. *J. Chromatogr.* **1977**, *142*, 155.

Moutain, R. D.; Deustch, J. M. Light Scattering from Binary Solutions. *J. Chem. Phys.* **1969**, *50*, 1103.

Nauman, E.B.; Buffham, B.A. *Mixing in Continuous Flow Systems*; John Wiley & Sons: USA, cap. 3, 1983.

Nunge, R. J.; Gill, W. N. *Flow Through Porous Media*; American Chemical Society: Washington, D.C., 1970.

Nunge, R.J.; Lin, T.S.; Gill, W.N. Laminar Dispersion in Curved Tubes and Channels. *J. Fluid Mech.* **1972**, *51*, 363.

Ouano, A.C. Diffusion in Liquid Systems. 1. A Simple and Fast Method of Measuring Diffusion Constants. *Ind. Eng. Chem. Fundam.* **1972**, *11* (2), 268.

Paulaitis, M.E.; Krukonis, V.J.; Kurnik, R.T.; Reid, R.C. Supercritical Fluid Extraction. *Reviews in Chem. Eng.* **1983**, *1*, 179.

Pitzer, K.S.; Schreiber, D.R. Improving Equation-of-State Accuracy in the Critical Region; Equations for Carbon Dioxide and Neopentane as Examples. *Fluid Phase Equilib.* **1988**, *41*, 1.

Reid, R.C.; Prausnitz, J.M.; Poling, B.E. *The Properties of Gases and Liquids.*, McGraw-Hill Book Co.: Singapore, cap. 11 e 12, 1987.

Saad, H.; Gulari, E. Diffusion of Carbon Dioxide in Heptane. *J. Phys. Chem.* **1984a**, 88, 136.

Saad, H.; Gulari, E. *Ber. Bunsenges. Phys. Chem.* **1984b**, 88, 834.

Saad, H.; Gulari, E. em *SCF - Chemical and Engineering Principles and Applications*; Eds. Squires, T., Paulaitis, M.; pgs 3-14, 1987.

Sassiat, P.R.; Mourier, P.; Caude, M.H.; Rosset, R. Measurement of Diffusion Coefficients in Supercritical Carbon Dioxide and Correlation with the Equation of Wilke and Chang. *Anal. Chem.* **1987**, 59, 1164.

Sengers, J. M. H.; Deiters, U. K.; Klask, U.; Swidersky, P.; Schneider, G.M. Application of the Taylor Dispersion Method in Supercritical Fluids. *Int. J. Thermophys.* **1993**, 14, 893.

Spicka, B.; Alessi, P.; Cortesi, A.; Kikic, I.; Macnaughton, S. Diffusion Coefficients of Terpenes in Supercritical CO₂. Proceedings of the 3rd International Symposium on Supercritical Fluids, 1995.

Springston, S.R.; Novotny, M. Coil-Induced Secondary Flow in Cappilary Supercritical Fluid Chromatography. *Anal.Chem.* **1986**, 58, 2699.

Suárez, J.J.; Bueno, J.L.; Medina, I. Determination of Binary Diffusion Coefficients of Benzene and Derivatives in Supercritical Carbon Dioxide. *Chem. Engng Sci.* **1993**, 48, 2419.

Taylor, G. Dispersion of Solute Matter in Solvent Flowing Slowly Through a Tube. *Proc. R. Soc. London* **1953**, 219, 186.

Taylor, G. The Dispersion of Matter in Turbulent Flow Through a Pipe. *Proc. R. Soc. London* **1954a**, 223, 446.

Taylor, G. Conditions under wich Dispersion of a Solute in a Stream of Solvent can be used to Measure Molecular Diffusion. *Proc. R. Soc. London* **1954b**, 225, 473.

Umezawa, S; Nagashima, A. Measurement of the Diffusion Coefficients of Acetone, Benzene, and Alkane in Supercritical CO₂ by the Taylor Dispersion Method. *J. Supercr. Fluids* **1992**, 5, 242.

Vadovic, C. J.; Colver, C. P. Infinite Dilution Diffusion Coefficients in Liquids. *AIChE J.* **1973**, *19* (3), 546.

van der Laan, E.T. Notes on the Diffusion Type Model for Longitudinal Mixing in Flow. *Chem. Engng. Sci.* **1958**, *7*, 187.

Vesovic, V; Wakeham, W.A; (Bruno, T.J.; Ely, J.F.; eds). *Supercritical Fluid Technology: Reviews in Modern Theory and Applications*. CRC Press, Boca Raton, FL, 1991.

Wells, T.; Foster, N.R.; Chaplin, R.P. Diffusion of Phenylacetic Acid and Vanillin in Supercritical Carbon Dioxide. *Ind. Eng. Chem. Res.* **1992**, *31*, 927.

Wu, R.-S.; Lee, L. L.; Cochran, H. D. Solvent Structural Changes in Repulsive and Attractive Supercritical Mixtures. A Molecular Distribution Study. *J. Supercrit. Fluids* **1992**, *5*, 192.

Apêndice VII.A

Este apêndice contém uma descrição pormenorizada da correlação de Catchpole e King (1994) por ter sido adoptada neste documento como modelo de previsão e porque contém um erro no seu artigo original.

O coeficiente de difusão mútuo de um soluto a diluição infinita pode ser considerado como um desvio ao valor da autodifusividade do solvente. Este desvio depende apenas do tamanho, massa e função distribuição radial das espécies envolvidas (Vadovic e Colver, 1973; Alder et al., 1974). Catchpole e King (1994) implementaram este procedimento e desenvolveram uma correlação para previsões junto ao ponto crítico ($p_r \approx 1-2.5$ and $T_r \approx 0.9-1.3$). Concordemente, a expressão principal do seu trabalho é:

$$D_{12} = 2^{3/2} D_1 F/X \quad (\text{VII.A.1})$$

onde F e X são factores correctivos da autodifusividade do solvente (D_1). O factor X é um parâmetro de razões massa e tamanho definido por:

$$X = \frac{\left[1 + (V_{2,c}/V_{1,c})^{1/3}\right]^2}{\sqrt{1 + M_1/M_2}} \quad (\text{VII.A.2})$$

discernindo a correcção F duas classes de sistemas:

(i) Sistemas da classe 1 - Todos os alifáticos excepto cetonas e (para o etileno) naftaleno em: dióxido de carbono e etileno. Neste caso F é independente do parâmetro X, e está correlacionado como:

$$F = 1.0 \pm 0.1, \quad 2 < X \quad (\text{VII.A.3})$$

(ii) Sistemas da classe 2 - Todos os aromáticos, cetonas e tetracloreto de carbono em dióxido de carbono; todos os aromáticos e (para CClF_3) 2-propanona, (para SF_6) tetracloreto de carbono em: propano, hexano, dimetilbutano, CClF_3 e SF_6 . Neste caso introduz-se uma fraca dependência com X:

$$F = 0.664X^{0.17} \pm 0.1, \quad 2 < X < 10 \quad (\text{VII.A.4})$$

De acordo com Catchpole et al. (1993), o artigo original de Catchpole e King (1994) possui um erro, pois falta à equação VII.A.4 o factor frontal 0.664. Este foi introduzido na presente descrição do modelo, pois a figura que mostra o ajuste calculado por Catchpole e King (1994) revela a necessidade de tal valor.

Considerando as correlações de Dymond (1972) e Erkey et al. (1990) para D_1 e modificando-lhes a dependência na temperatura, obtiveram a expressão final do seu modelo de coeficientes de difusão binários a diluição infinita (CK):

$$D_{12}^{\text{CK}} = 5.152D_{1,c} T_r(\rho_{1,r}^{-\frac{2}{3}} - 0.4510)F/X \quad (\text{VII.A.5})$$

O coeficiente de autodifusão do solvente no ponto crítico, $D_{1,c}$, é estimado pela correlação empírica de Fuller-Schettler-Giddings (Fuller et al., 1966), modificada para calcular D_1 em função da densidade crítica do solvente ($\rho_{1,c}$) (Catchpole, 1991):

$$D_{1,c} = \frac{4.300 \times 10^{-7} M_1^{0.5} T_c^{0.75}}{(\Sigma_{v,1})^{\frac{1}{3}} \rho_{1,c}} \quad (\text{VII.A.6})$$

onde $\rho_{1,c}$ vem em Kg/m^3 , T_c em K e os volumes difusivos, $\Sigma_{v,1}$, são calculados de acordo com Reid et al. (1987).

CAPÍTULO VIII

Conclusões do Trabalho

VIII. Conclusões do Trabalho

Apresentam-se, neste capítulo, as conclusões finais do trabalho elaborado. Por uma questão de clareza e face aos assuntos focados, torna-se conveniente enunciá-las em três grupos distintos: coeficientes de autodifusão; previsão e correlação de coeficientes de difusão binários; medição experimental de difusividades binárias.

Coeficientes de Autodifusão

(1) O fenómeno difusivo foi interpretado sob um ponto de vista mecanístico. Assumiu-se que as moléculas se movem segundo linhas rectas entre colisões - ideia geminada do modelo de van der Waals - e que a difusividade local é proporcional ao volume livre disponível por partícula. Integrou-se, simultaneamente, um factor energético de Boltzmann, dada a larga distribuição de velocidades moleculares dentro de um fluido.

Com base nestes pressupostos, tornou-se possível derivar uma expressão geral para o coeficiente de autodifusão (equação II.45 ou II.46), que se demonstrou reduzir aos principais modelos existentes na literatura, por introdução de aproximações devidamente fundamentadas.

(2) Mostrou-se que uma boa interpretação das autodifusividades do fluido Esfera Rígida (ER) origina modelos razoáveis para os sistemas Fosso Rectangular (FR) e Lennard-Jones (LJ), introduzindo-lhe uma componente atractiva e adoptando o método dos diâmetros efectivos de esferas rígidas (DEERs).

(3) A análise comparativa de várias expressões de DEERs publicadas permitiu concluir que as autodifusividades são fortemente dependentes do diâmetro molecular e que a temperatura é suficiente para representar os diâmetros efectivos.

(4) Foi compilada a maior base de dados experimentais de coeficientes de autodifusão existente até ao momento, para validar os modelos desenvolvidos neste trabalho. Consta de 41 substâncias, perfazendo um total de 2555 pontos.

Mostrou-se que quase todas as substâncias podem ser traduzidas pelo modelo LJ2 proposto no Capítulo V (equação V.3). Contém apenas dois parâmetros: o diâmetro (σ_{LJ}) e a energia de interacção (ϵ_{LJ}/k) de Lennard-Jones. Para moléculas polares, não-esféricas e/ou que estabeleçam pontes de hidrogénio, deve usar-se o modelo LJ4 que sugerimos (equação V.4) para correlacionar com precisão os coeficientes de autodifusão em intervalos largos de temperatura e densidade.

(5) Podem usar-se as correlações generalizadas fornecidas na secção V.4 (equações V.6.a e V.6.b) para estimar os parâmetros difusionais LJ2 (σ_{LJ} e ϵ_{LJ}/k) de substâncias que não tenham sido correlacionadas com a equação V.3 e para as quais não existam dados experimentais.

Previsão e Correlação de Coeficientes de Difusão Binários

(1) Compilou-se uma extensa base de dados de coeficientes de difusão mútuos: 77 sistemas binários, totalizando 1033 pontos experimentais. Observaram-se, frequentemente, desvios significativos ou mesmo incongruências graves entre os coeficientes publicados. Esta questão concerne, muito especialmente, as difusividades em fluidos supercríticos.

(2) Propuseram-se três modelos aplicáveis aos estados gasoso, líquido e supercrítico - um de previsão e dois envolvendo apenas um parâmetro. Foram derivados a partir da equação biparamétrica LJ2 supracitada (equação V.3), introduzindo-se o conceito de parâmetros difusionais binários, calculados a partir de regras de mistura simples. As constantes de força do potencial LJ (σ_{LJ} e ϵ_{LJ}/k) para soluto e solvente estão patentes na Tabela V.2 - optimizadas, neste trabalho, a partir de autodifusividades

experimentais - ou, na sua ausência, podem ser estimadas com as correlações generalizadas sugeridas (equações V.6.a e V.6.b).

(3) De acordo com os resultados calculados no Capítulo VI, recomenda-se o modelo TLJ2 (equações VI.2+VI.3) para prever difusividades binárias a diluição infinita com precisão aceitável, quando se desconhecem quaisquer dados experimentais do sistema. Estando disponíveis alguns poucos pontos, pode recorrer-se a uma das nossas correlações, (TLJ2_{en}: equações VI.2+VI.4, ou TLJ2_d:: equações VI.2+VI.5), para representar com precisão e confiança as difusividades mútuas, tendo que otimizar-se, à priori, um só parâmetro de interação binário.

É de salientar a proficiência da equação TLJ2 em alguns sistemas supercríticos completamente desconhecidos, isto é, com todos os parâmetros LJ estimados: AAD (naftaleno em 2,3-dimetilbutano; 9 pontos experimentais) = 3.05%, AAD (fenantreno em 2,3-dimetilbutano; 11 pontos experimentais) = 5.49%. Surpreende, positivamente, o resultado obtido para o importante sistema cafeína em CO₂ (AAD = 11.51%; 21 pontos), visto terem sido estimadas a pressão e a temperatura críticas da cafeína, para além do diâmetro e energia de LJ.

(4) Os modelos apresentados (TLJ2, TLJ2_{en} e TLJ2_d) funcionam melhor para solventes líquidos do que para fluidos supercríticos. Na globalidade, os resultados proporcionados são muito aceitáveis, em virtude de cerca de 60% dos 1033 pontos experimentais existentes na base de dados funcionarem com parâmetros puros estimados pelas correlações generalizadas.

Medição Experimental de Difusividades Binárias (D₁₂)

(1) Os coeficientes de difusão binários a diluição infinita dos éteres diisopropílico, dietílico e tetrahydrofurano em dióxido de carbono supercrítico foram medidos, pelo método cromatográfico, a 40, 50 e 60°C e às pressões de 80, 100, 120, 140 e 160 atm - o que significa densidades entre 0.196 e 0.799 g/cm³. As difusividades experimentais obtidas variam de 1.182×10^{-4} a 5.235×10^{-4} cm²/s.

(2) Observou-se que as difusividades binárias dos éteres decrescem com o aumento da pressão - dependência esta que abranda a pressões mais elevadas e a temperaturas mais baixas - e aumentam com a temperatura sob condições isobáricas (variação que se torna mais pronunciada a pressões mais baixas).

A influência da pressão e da temperatura nos coeficientes de difusão resultam das importantes variações provocadas na densidade do dióxido de carbono.

(3) A relação entre D_{12} e a densidade do CO_2 é aproximadamente linear, excepto na região de elevada compressibilidade, onde os valores experimentais são superiores aos extrapolados pelo ajuste linear. Outro aspecto importante é o facto de os coeficientes de difusão dos éteres se mostrarem relativamente independentes da temperatura sob condições isocóricas, principalmente a densidades mais elevadas.

(4) A dependência do tipo Stokes-Einstein (coordenadas D_{12} versus temperatura/viscosidade) é linear em boa aproximação, mas exhibe ordenadas na origem positivas, o que denuncia desvios ao comportamento hidrodinâmico.

(5) Relativamente à modelização das difusividades mútuas dos éteres, verificou-se que: (i) Em termos globais, a correlação hidrodinâmica de Wilke-Chang (equação VII.17) fornece as melhores previsões. A expressão de Tyn-Calus (equação VII.18) sobreestima significativamente os coeficientes de difusão, particularmente a baixas densidades. (ii) A equação de Dymond-Hildbrand-Batschinski aplicada a difusividades binárias (TDHB: equação VI.1) exhibe volumes livres mínimos negativos e bastante diferentes para o CO_2 , o que carece de significado físico. Estas incongruências foram também encontradas em outros sistemas supercríticos. As boas representações, todavia, alcançadas com a equação TDHB, devem-se ao facto de conter dois parâmetros ajustáveis aos dados experimentais. (iii) O modelo TLJ2 proposto neste trabalho (equações VI.2+VI.3) fornece previsões razoáveis, não obstante terem sido estimadas as constantes de força de Lennard-Jones dos três éteres pelas correlações generalizadas (equações V.6). (iv) A correlação de Catchpole-King (equação VII.19) produziu os piores resultados.



FACULDADE DE ENGENHARIA
UNIVERSIDADE DO PORTO

BIBLIOTECA



0000031659