

Estas notas de aula estão fortemente baseadas no livro de T. F. Weiss (2 vols.) indicado na bibliografia.

Difusão

A difusão pode ser definida como o processo pelo qual uma população de partículas é transportada de regiões de alta concentração para regiões de baixa concentração de maneira a diminuir o gradiente de concentração de partículas no meio.

Introdução Histórica

As primeiras medidas sistemáticas de um processo de difusão foram feitas pelo químico escocês Thomas Graham (1805-1869), que estudou difusão de gases e líquidos entre 1828 e 1850. Por exemplo, para estudar a difusão de substâncias na água, Graham encheu dois reservatórios com diferentes concentrações de ácidos ou sais em água, permitiu que os conteúdos dos dois reservatórios se comunicassem por vários dias, e então analisou os seus conteúdos. Graham observou que a quantidade de soluto transportada decrescia em função do tempo e que a quantidade de soluto que se difundia durante um período fixo de tempo de um recipiente cheio para um recipiente vazio era proporcional à quantidade de soluto inicialmente presente.

Em 1855, o médico e fisiologista alemão Adolf Fick (1829-1901), então professor associado de anatomia e fisiologia da Universidade de Zurique, propôs leis fenomenológicas para a difusão de um soluto em um solvente (que atualmente levam o seu nome).

Vale a pena reproduzir um trecho dos escritos de Fick:

“Há alguns anos atrás, Graham publicou uma vasta investigação sobre a difusão de sais em água, na qual ele especificamente comparou a difusibilidade de diferentes sais. Me parece, no entanto, lamentável que em tal investigação tão valiosa e abrangente o desenvolvimento de uma lei fundamental para a operação da difusão em um único elemento de espaço tenha sido desprezado, e eu tenho trabalhado no sentido de suprir esta omissão.

Foi bastante natural supor que essa lei para a difusão de um sal no seu solvente deva ser idêntica àquela que descreve a difusão de calor em um meio condutor, com base na qual Fourier fundou sua celebrada teoria do calor, e que é a mesma que Ohm aplicou com extraordinário sucesso à difusão de eletricidade em um condutor. De acordo com essa lei, a transferência de sal e água durante uma unidade de tempo entre dois elementos de espaço preenchidos com soluções do mesmo sal em concentrações diferentes deve ser, *caeteris paribus*, diretamente proporcional à diferença de

concentração e inversamente proporcional à distância entre os dois elementos.”

Portanto, Fick nada mais fez do que propor um modelo para difusão de um soluto em um solvente análogo aos modelos de Fourier para a condução de calor e de Ohm para a condução de eletricidade (mostrando que um tipo de processo pode ser comum a vários sistemas físicos).

Definições das variáveis envolvidas

A menos que se diga algo em contrário, vamos desenvolver a teoria aqui para movimentos em 1 dimensão.

Concentração

$c(x,t)$: concentração de partículas no ponto x no instante t , em unidades de mol/cm³. Esta é a concentração molar, ou molaridade.

A concentração pode ser definida da seguinte maneira: imagine um pequeno elemento de volume ΔV contendo um número de partículas Δn . O número de moles de partículas no elemento de volume é

$\Delta n/N_A$, onde N_A é o número de Avogadro ($6,022 \times 10^{23}$). O número de moles por elemento de volume é $\Delta n/(N_A \Delta V)$. A concentração molar é definida como o limite do número de moles por unidade de volume quando o elemento de volume tende a zero.

Devido à natureza atômica (isto é, não contínua) da matéria, existe um problema com esta definição: matematicamente, o elemento de volume pode ser feito tão pequeno (menor até que o tamanho de uma partícula) que a probabilidade de se encontrar uma partícula dentro do elemento de volume também se torna muito pequena. Porém, há uma maneira física de imaginar este processo de limite para compatibilizá-lo com as leis macroscópicas para a difusão nele baseadas: os elementos de volume devem ter dimensões pequenas em comparação com a distância dentro da qual a concentração de partículas varia apreciavelmente, mas suficientemente grandes para conter um grande número de partículas.

As unidades em que se costuma medir a concentração de um soluto em uma solução são as seguintes:

$$\text{Molaridade} = \frac{\text{Moles de soluto}}{\text{Litros de solução}} = c$$

$$\text{Molalidade} = \frac{\text{Moles de soluto}}{\text{Kilogramas de solvente}} = m$$

$$\text{Fração molar} = \frac{\text{Moles de soluto}}{\text{Moles de solução}}$$

$$\text{Massa percentual} = \frac{\text{Kilogramas de soluto}}{\text{Kilogramas de solução}} \times 100$$

Exercício: obter a fórmula para conversão de m em c para um quilograma de solvente (água). A fórmula é:

$$c = \frac{\rho m}{(10^{-3} m M + 1)},$$

onde M é o peso molecular do soluto em g/mol. Note que, como a densidade da água é aproximadamente 1 g/cm^3 , a molaridade e a molalidade são numericamente próximas para baixas concentrações de soluto; porém, para grandes concentrações de soluto as diferenças começam a ficar grandes.

Fluxo

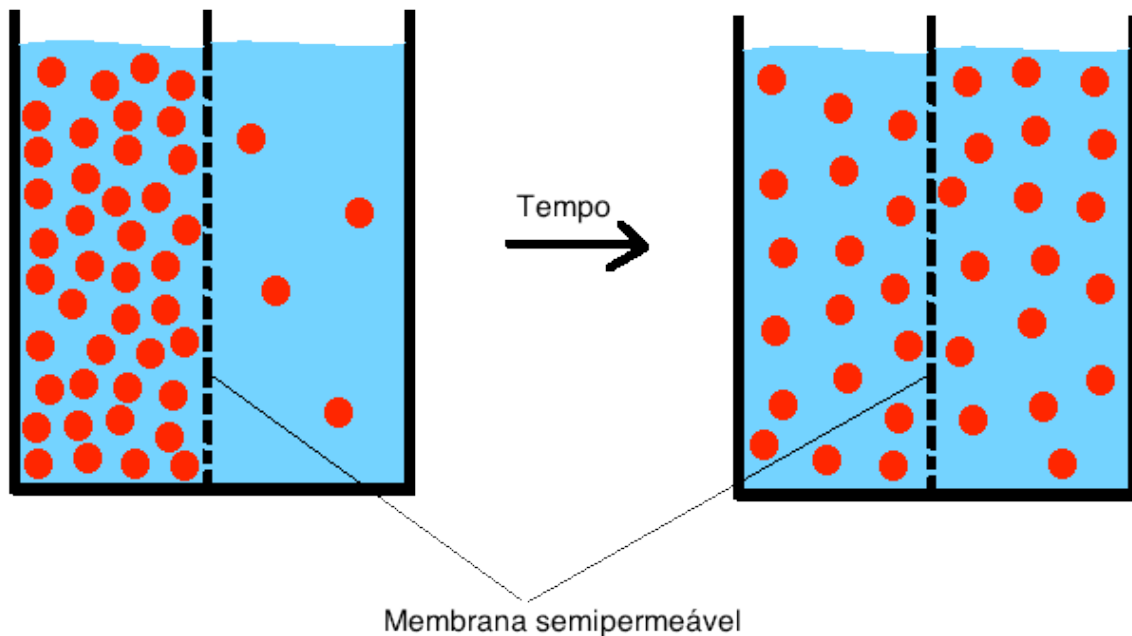
O fluxo de partículas $\phi(x,t)$ é número líquido de moles de partículas cruzando uma área unitária perpendicular ao eixo x , localizada em x , por unidade de tempo, no instante t . As unidades de ϕ são $\text{mol}/(\text{cm}^2 \cdot \text{s})$.

Em três dimensões, o fluxo é definido como o número líquido de moles de partículas que cruza uma superfície de área unitária em uma unidade de tempo. Portanto, o fluxo é um vetor (isto é, ele tem componentes nas direções x , y e z). Em uma dimensão, o fluxo reduz-se a um escalar.

A lei de Fick

Considere uma situação como a da figura abaixo. Dois reservatórios contendo soluções neutras nas quais está presente um soluto S (indicado por bolinhas vermelhas) estão separados por uma membrana permeável apenas a S. Suponha que a concentração de soluto seja constante em cada reservatório, mas que, no início, ela seja maior no reservatório da esquerda do que no da direita. Por causa da diferença de concentração de soluto, este se difunde pela

membrana semipermeável ao longo do tempo até que as concentrações de S nos dois reservatórios se igualem.



Em analogia com o fluxo de calor entre dois corpos a temperaturas diferentes, Fick propôs que o fluxo por difusão $\phi(x,t)$ do soluto S é proporcional ao gradiente de concentração entre os dois lados da membrana,

$$\phi(x,t) = -D \frac{\partial c(x,t)}{\partial x}, \quad (1)$$

onde D é chamado de coeficiente de difusão. Supõe-se que D é uma constante positiva ou nula ($D \geq 0$). Esta equação é chamada de lei de Fick.

A análise dimensional nos revela as unidades de D :

$$[D] = \frac{[\text{quantidade de partículas}]}{[\text{área}] \times [\text{tempo}]} \times \frac{[\text{volume}] \times [\text{comprimento}]}{[\text{quantidade de partículas}]} = \frac{[\text{área}]}{[\text{tempo}]}$$

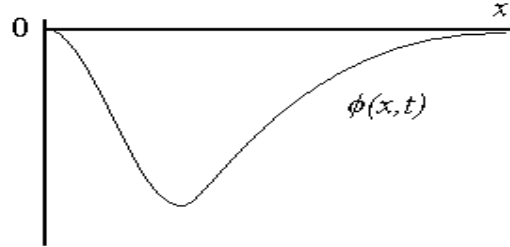
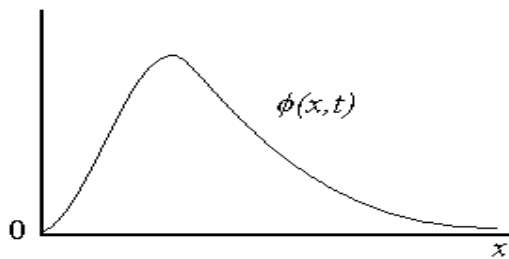
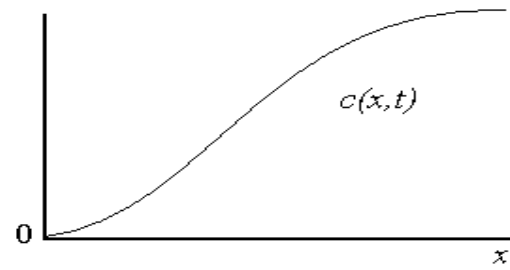
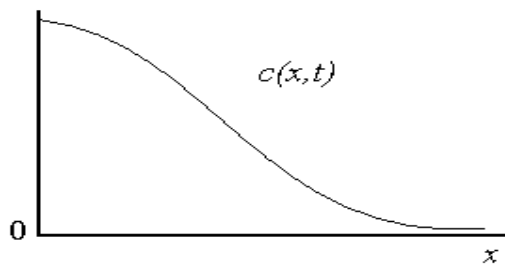
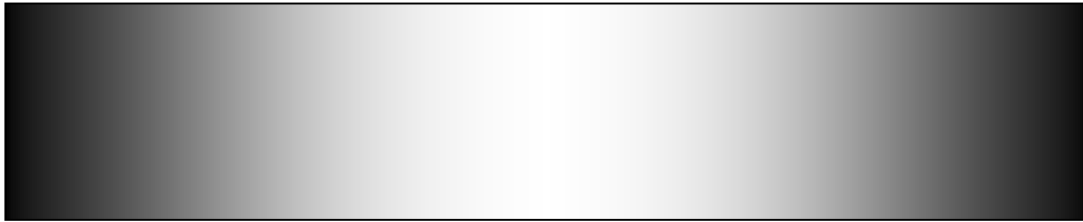
Portanto, as unidades de D são independentes das unidades usadas para medir quantidade de partículas (moles ou número de partículas), desde que sejam usadas unidades consistentes tanto para a concentração como para o fluxo. Nas unidades definidas acima, D é dada em cm^2/s .

O valor numérico de D depende das características tanto das partículas como do meio no qual ocorre a difusão. Em geral, o valor de D é determinado experimentalmente ao invés de por primeiros princípios. No entanto, existem modelos microscópicos para difusão que permitem uma interpretação de D a partir de grandezas físicas fundamentais.

Como $D \geq 0$, o sinal negativo na lei de Fick indica que o fluxo se dá de uma região de alta concentração para uma de baixa concentração.

A figura a seguir mostra um exemplo de variação espacial (unidimensional) da concentração de um soluto em um determinado instante de tempo. O valor da concentração está indicado pelo tom

de cinza, do mais forte (maior concentração) ao mais fraco (menor concentração). Abaixo dela estão mostrados os gráficos da concentração (acima) e do fluxo (abaixo) em função da variável espacial x . Certifique-se de que você entende o que esses gráficos querem dizer.



A lei de Fick para o caso de três dimensões é

$$\vec{\phi} = -D\nabla c, \quad (2)$$

onde $\vec{\phi}$ é o vetor fluxo e ∇c é o gradiente da concentração.

Tanto em uma como em três dimensões, a analogia entre a primeira lei de Fick para difusão e as leis para fluxo de calor, condução elétrica e convecção em fluidos é direta (ver tabela abaixo):

Processo	Uma dimensão	Três dimensões
Difusão (Fick)	$\phi = -D \frac{\partial c}{\partial x}$	$\vec{\phi} = -D \nabla c$
Fluxo de calor (Fourier)	$\phi_c = -\sigma_c \frac{\partial T}{\partial x}$	$\vec{\phi}_c = -\sigma_c \nabla T$
Condução elétrica (Ohm)	$J = -\sigma_e \frac{\partial V}{\partial x}$	$\vec{J} = -\sigma_e \nabla V$
Convecção (Darcy)	$\phi_V = -\kappa \frac{\partial p}{\partial x}$	$\vec{\phi}_V = -\kappa \nabla p$

Nesta tabela: ϕ_c é o fluxo de calor, σ_c é a condutividade térmica, T é a temperatura, J é a densidade de corrente elétrica, σ_e é a condutividade elétrica, V é o potencial elétrico, ϕ_V é o fluxo de um fluido, p é a pressão hidráulica e κ é a permeabilidade hidráulica. O nome da pessoa associada à lei para cada um dos processos está dado entre parênteses.

Duas características da Lei de Fick devem ser notadas:

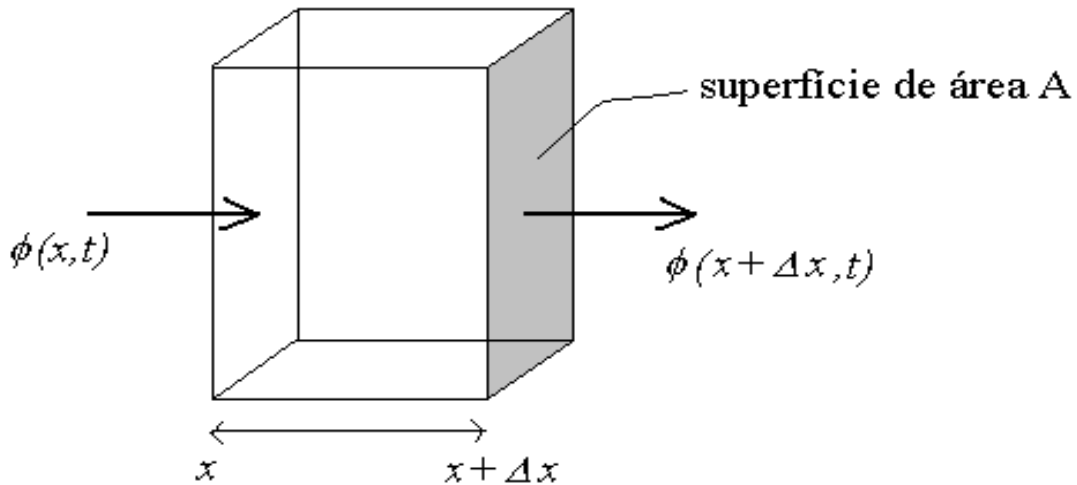
Primeiro, ela é uma lei linear: por maior que a diferença de concentração entre os dois lados da membrana se torne, o fluxo permanece proporcional ao gradiente, ou seja, não existe um processo de saturação.

Segundo, a lei implica uma independência de fluxos: o fluxo do soluto S é independente do fluxo de outros solutos X e Y, ou seja, não existe acoplamento entre os fluxos.

A equação da continuidade

Quando existe conservação de partículas, ou seja, quando não há criação ou destruição de partículas em qualquer ponto do espaço, existe outra relação entre o fluxo ϕ e a concentração c .

Imaginemos um elemento de volume retangular suficientemente pequeno para que a concentração não varie significativamente com a posição dentro do elemento (figura a seguir).



O número de partículas que passa pela superfície de área A do elemento de volume na posição x em um intervalo de tempo entre t e $t + \Delta t$ é dado por $\phi(x, t)A\Delta t$. Note, pelo desenho, que essas partículas estão entrando no elemento de volume. Da mesma forma, o número de partículas que passa pela superfície de área A do elemento de volume em $x + \Delta x$ no mesmo intervalo de tempo é $\phi(x + \Delta x, t)A\Delta t$. Pelo desenho vemos que essas partículas estão saindo do elemento de volume.

Portanto, o fluxo líquido de partículas para dentro do elemento de volume (o número de partículas que entra menos o número de partículas que sai) no intervalo de tempo entre t e $t + \Delta t$ é dado por

$$(\phi(x, t) - \phi(x + \Delta x, t)) A \Delta t . \quad (3)$$

A variação líquida de partículas dentro do elemento de volume durante o intervalo de tempo entre t e $t+\Delta t$ também pode ser expressa em termos da concentração $c(x,t)$.

Vamos supor que o número de partículas dentro do elemento de volume (cujo volume vale $A\Delta x$) em qualquer instante de tempo pode ser aproximado por $c(x+\Delta x/2,t)A\Delta x$, ou seja, toma-se a concentração no ponto médio do elemento de volume para representar a concentração dentro do volume.

Sendo assim, podemos escrever a variação líquida no número de partículas dentro do elemento de volume entre t e $t+\Delta t$ como (o número de partículas em $t+\Delta t$ menos o número de partículas em t):

$$\left(c(x + \Delta x / 2, t + \Delta t) - c(x + \Delta x / 2, t)\right)A\Delta x. \quad (4)$$

O princípio de conservação da matéria nos diz que se não há criação ou destruição de partículas dentro do elemento de volume à medida que as partículas fluem por ele, a variação no número de partículas dentro do elemento de volume durante o intervalo de tempo Δt só pode ser devida a uma entrada ou saída líquida de partículas nesse mesmo período.

O que entra menos o que sai = variação na quantidade de partículas

Portanto, as equações (4) e (3) podem ser igualadas, resultando em

$$\frac{\phi(x,t) - \phi(x + \Delta x, t)}{\Delta x} = \frac{c(x + \Delta x / 2, t + \Delta t) - c(x + \Delta x / 2, t)}{\Delta t} . \quad (5)$$

Podemos reescrever a equação acima como:

$$\frac{\phi(x + \Delta x, t) - \phi(x, t)}{\Delta x} = - \frac{c(x + \Delta x / 2, t + \Delta t) - c(x + \Delta x / 2, t)}{\Delta t} . \quad (6)$$

Note o sinal negativo multiplicando o termo da direita.

Tomando os limites da equação (6) para $\Delta x \rightarrow 0$ e para $\Delta t \rightarrow 0$, obtemos a *equação da continuidade*:

$$\frac{\partial \phi(x, t)}{\partial x} = - \frac{\partial c(x, t)}{\partial t} . \quad (7)$$

A equação da continuidade é a expressão matemática do princípio da conservação da matéria.

Em três dimensões, a equação da continuidade é:

$$\nabla \cdot \vec{\phi} = - \frac{\partial c(x, t)}{\partial t} . \quad (8)$$

A equação de difusão

Vamos tomar a derivada parcial em relação à x da lei de Fick (equação 1):

$$\frac{\partial \phi}{\partial x} = -\frac{\partial}{\partial x} \left(D \frac{\partial c}{\partial x} \right) = -\left(\frac{\partial D}{\partial x} \frac{\partial c}{\partial x} + D \frac{\partial^2 c}{\partial x^2} \right).$$

Se o coeficiente de difusão for independente de x , então $\partial D / \partial x = 0$.

Neste caso, substituindo $\partial \phi / \partial x$ nesta equação pelo seu valor dado pela equação da continuidade (equação 7), obtemos a chamada equação de difusão:

$$\frac{\partial c}{\partial t} = D \frac{\partial^2 c}{\partial x^2}. \quad (9)$$

A versão tridimensional da equação de difusão é:

$$\frac{\partial c}{\partial t} = D \nabla^2 c. \quad (10)$$

A equação de difusão será usada mais adiante para o estudo do processo de difusão através de membranas.

Difusão na presença de outros processos

Em geral, quando partículas se difundem através de um meio existem outros fenômenos de transporte ocorrendo simultaneamente.

Convecção

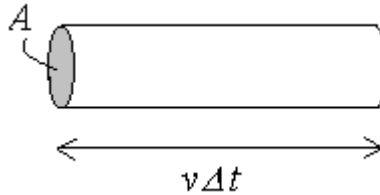
As partículas do soluto podem estar em uma solução que está sendo transportada em uma corrente de convecção, como quando a solução está sendo movimentada por pressão hidráulica.

No caso em que as partículas de soluto estão se difundindo através do solvente e ao mesmo tempo sendo transportadas por convecção a uma velocidade constante v , o fluxo de soluto $\phi(x,t)$ pode ser escrito como a soma do fluxo difusivo (dado pela lei de Fick) e do fluxo convectivo.

O fluxo convectivo é dado por $\phi = vc$, o produto da velocidade de movimento da solução pela concentração do soluto.

Para demonstrar isto, consideremos uma superfície de área A . A quantidade de solução movendo-se a uma velocidade constante v que passa pela área A em um intervalo de tempo Δt está dentro de

um volume dado por $A v \Delta t$ (veja a figura abaixo, em que consideramos a área A como circular por simplicidade).



A quantidade de partículas (ou número de moles) do soluto dentro desse volume é igual a $c A v \Delta t$ e o fluxo é a quantidade de partículas (ou número de moles) que passa pela área A no intervalo Δt . Portanto,

$$\phi = v c. \quad (11)$$

Desta forma, a equação para o fluxo de soluto no caso em que há difusão acoplada a convecção é:

$$\phi = -D \frac{\partial c}{\partial x} + v c. \quad (12)$$

Campo de força

Outro mecanismo de transporte de soluto ocorre quando as partículas estão sujeitas a um campo de força, como o campo gravitacional ou um campo elétrico (no caso em que as partículas têm carga). Em tais casos, além do fluxo difusivo, as partículas do soluto possuem também um movimento coletivo numa mesma

direção determinada pelo campo de força (estamos supondo que todas as partículas do soluto são idênticas). O movimento do soluto causado por um campo de força é chamado de *arrasto* ou *arraste*.

Supondo que todas as partículas sob ação do campo de força se movem com a mesma velocidade v , o mesmo raciocínio feito acima para o caso do fluxo convectivo nos mostra que o fluxo de soluto devida ao arrasto em um campo de força também pode ser escrito como

$$\phi = vC. \quad (13)$$

Define-se a mobilidade mecânica de uma partícula, u_p , como a razão entre a velocidade da partícula e a força sobre a partícula, $u_p \equiv v/f_p$. No caso de um mol de partículas, temos a mobilidade mecânica molar, $u = v/f$,

$$u \equiv \frac{v}{f}, \quad (14)$$

onde v é a velocidade de arraste do mol e f é a força por mol de partículas. Em termos da mobilidade mecânica molar, o fluxo de soluto na presença de difusão e arraste devido a um campo de força é escrito como:

$$\phi = -D \frac{\partial c}{\partial x} + ucf. \quad (15)$$

Reações Químicas

Pode acontecer que partículas de soluto se difundindo através de um volume fixo façam reações químicas com outros elementos da solução nesse volume, por exemplo, ligando-se a outras moléculas presentes. Neste caso, existe perda ou criação de partículas de soluto no interior do volume e a equação da continuidade tem que ser modificada para continuar expressando a lei da conservação da matéria:

$$\begin{aligned} \textit{Variação na quantidade de partículas} &= \\ &= \textit{o que entra menos o que sai} + \textit{produção ou remoção local de} \\ &\quad \textit{partículas.} \end{aligned}$$

Um modelo simples para a remoção de partículas do soluto por ligações com outros compostos consiste em supor que a quantidade de ligações é proporcional à concentração do soluto c e ocorre a uma taxa α (em ligações por segundo). Adotando este modelo, a equação da continuidade pode ser estendida para:

$$\frac{\partial \phi(x,t)}{\partial x} = - \frac{\partial c(x,t)}{\partial t} - \alpha c \quad (16)$$

Neste caso, a combinação da equação acima com a lei de Fick resulta em uma equação de difusão modificada (equação de reação-difusão):

$$\frac{\partial c}{\partial t} = D \frac{\partial^2 c}{\partial x^2} - \alpha c. \quad (17)$$

Modelos mais complexos de reações químicas resultam em equações de reação-difusão mais complexos.

Em uma situação em que haja tanto transporte por convecção (ou arraste) como perda de partículas por reações químicas, a equação de difusão é modificada para:

$$\frac{\partial c}{\partial t} = D \frac{\partial^2 c}{\partial x^2} - v \frac{\partial c}{\partial x} - \alpha c. \quad (18)$$