

Esta versão corresponde a redação final da
Tese de Mestrado, defendida pelo Eng. Sérgio
Almeida Oliveira, e aprovada pela comissão
julgadora em 24.01.1992.

Paulo A. Filho

UNICAMP - UNIVERSIDADE ESTADUAL DE CAMPINAS
FACULDADE DE ENGENHARIA QUÍMICA

EVAPORAÇÃO DE MISTURAS SOLVENTES

AUTOR : SÉRGIO ALMEIDA OLIVEIRA

ORIENTADOR : Prof. Dr. SAUL GONÇALVES, d'ÁVILA †

24 de Janeiro de 1992

Campinas - SP -Brasil

UNICAMP - UNIVERSIDADE ESTADUAL DE CAMPINAS
FACULDADE DE ENGENHARIA QUÍMICA

ÁREA DE CONCENTRAÇÃO : DESENVOLVIMENTO DE PROCESSOS
QUÍMICOS

EVAPORAÇÃO DE MISTURAS SOLVENTES

AUTOR : SÉRGIO ALMEIDA OLIVEIRA

Tese submetida à Comissão de Pós-Graduação da
Faculdade de Engenharia Química - UNICAMP como
parte dos requisitos necessários para a obtenção
do grau de " Mestre em Engenharia Química ".

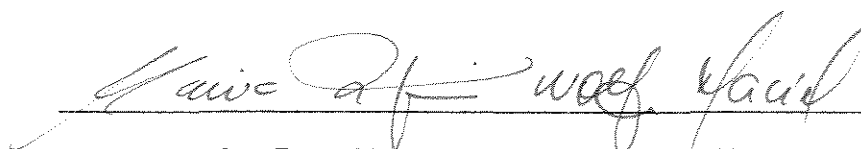
Aprovada por :



Prof. Dr. Saul Gonçalves d'Ávila (Orientador)



Prof. Dr. Ronaldo Nóbrega



Prof. Dr. Maria Regina Wolf Maciel

Campinas - SP -Brasil
24 de Janeiro de 1992

" Quando os problemas se apresentam absurdos,
os desafios se tornam apaixonantes".

D. HÉLDER CÂMARA

Esta tese é dedicada a Maria
e Sérvulo, meus pais, e a
meus irmãos.

AGRADECIMENTOS

Muito obrigado

- Ao Prof. Saul Gonçalves d'Ávila pela amizade e orientação segura e dedicada.
- A OXITENO S.A. pela série de dados experimentais gentilmente cedidos, em especial a Heriberto e Vitória.
- Aos colegas Cláudio Martínez e Lúcio Cardozo pelas valiosas subrotinas gráficas e de cálculo de parâmetros cedidas.
- Aos professores da FEQ pelo apoio e incentivo na fase dos créditos de Mestrado.
- Aos colegas do LPT e da FEQ, pelo convívio engrandecedor.
- Aos funcionários da FEQ e a todos aqueles que de alguma forma contribuíram para a realização deste trabalho.

RESUMO

Realiza-se neste trabalho um estudo criterioso a respeito da evaporação de solventes de sistemas aquosos e orgânicos e propõe-se uma metodologia de cálculo própria, capaz de prever tempos de evaporação e balanço de solventes para tais sistemas.

Inicialmente, o processo de evaporação de solventes é apresentado, bem como discutidos os modelos matemáticos existentes na literatura. Em seguida, desenvolve-se um algoritmo de cálculo de caráter generalizado que permite a utilização tanto de taxas de evaporação relativas experimentais ou como de taxas teóricas na simulação do comportamento dinâmico da composição e do tempo de secagem da formulação.

Efeitos tais como : umidade relativa do ambiente, velocidade do ar de secagem, resfriamento da solução líquida e não-idealidade do meio, com os coeficientes de atividade da fase líquida calculados pelo método ASOG de contribuição de grupos, são alguns dos aspectos considerados no trabalho.

Além dos bons resultados de reprodução dos dados disponíveis na literatura, os valores calculados pelo algoritmo proposto predizem satisfatoriamente o comportamento evaporativo de diversos sistemas. A utilização prática e segura do computador é comprovada nas várias simulações realizadas e a Termodinâmica do Equilíbrio de Fases apresenta-se como ferramenta indispensável para o sucesso do estudo.

ABSTRACT

It is studied in this work the solvent evaporation phenomenon in both waterborne and organic systems and a particular methodology is proposed to predict evaporation time and solvent balance of such systems.

Initially, the solvent evaporation process is presented and the mathematical models found in the literature are discussed. Then, a generalized calculation algorithm which is able to use experimental or calculated relative evaporation rate to simulate the composition dynamic behaviour and the drying time of solvent blends is developed.

Effects such as : ambient relative humidity, drying air speed, liquid solution cooling and non-ideal solution behaviour, with the activity coefficients of the components been calculated by the ASOG Group Contribution Method, are some of the aspects that have been considered.

In addition to a good reproduction of the available data found in the literature, the values calculated by the proposed algorithm satisfactorily fit the real behaviour of many systems. The practical and safe use of the computer is confirmed in several simulations and The Phase Equilibrium Thermodynamics is shown as an essential tool for the success of the study.

SUMÁRIO

	<u>PÁG</u>
RESUMO	iv
ABSTRACT	v
NOMENCLATURA	ix
 CAPÍTULO I - INTRODUÇÃO	 1
 CAPÍTULO II - EVAPORAÇÃO DE SOLVENTES	
II.1 - Introdução	5
II.2 - O Processo de Formação de um Filme	5
II.2.1 - Representação Esquemática do Modelo Físico de Evaporação	 8
II.2.2 - Tempo de Evaporação de 90%	9
II.3 - Difusão e Evaporação	10
II.3.1 - Introdução	10
II.3.2 - A Equação de Gardner	11
II.3.3 - Estudo de Difusão e Evaporação de Sletmoe ...	15
II.4 - Taxas de Evaporação.....	20
II.4.1 - Taxas Absolutas	20
II.4.2 - Taxas Relativas	23

	<u>PÁG</u>
II.5 - Medidas Experimentais de Taxas de Evaporação	26
II.5.1 - Evaporômetros Automáticos Tipo SHELL	26
II.5.2 - Influência do Substrato	29
II.5.3 - Taxas de Evaporação em Base Mássica e em Base Volumétrica	30
CAPÍTULO III - MODELOS DE EVAPORAÇÃO E ALGORITMOS DE CALCULO	
III.1 - Introdução	32
III.2 - Modelo de Walsham e Edwards	36
III.3 - Modelo de Rocklin	45
III.4 - Modelo de Dillon	59
III.5 - Modelo e Algoritmo Propostos	70
CAPÍTULO IV - APRESENTAÇÃO E DISCUSSÃO DOS RESULTADOS	
IV.1 - Introdução	85
IV.2 - Comparação de Resultados da Literatura com <i>EVAPSOL</i>	92
IV.3 - Avaliação do desempenho do programa <i>EVAPSOL</i>	99
IV.4 - Comparação com valores experimentais inéditos ..	115
IV.5 - Aplicações	118
IV.5.1 - Substituição de co-solventes	118
IV.5.2 - Efeito da variação da composição inicial ...	120
IV.5.1 - Efeito da adição de co-solventes	124

PÁG

CAPÍTULO V - CONCLUSÕES E SUGESTÕES

V.1 - Conclusões	127
V.2 - Sugestões	129

CAPÍTULO VI - REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	130
--	-----

APÊNDICES

Apêndice A - Propriedades Físicas e Utilização dos Solventes Estudados	133
Apêndice B - Parâmetros ASOG de Interação Binária	136
Apêndice C - Diversos Resultados Obtidos por EVAPSOL	138

NOMENCLATURA

- a_i - atividade de i na solução ou constante de Antoine para o solvente i
 A - área da interface líquido-ar (em m^2)
 A_i^T - coeficiente da velocidade para a taxa de evaporação (em $\text{min-m}^2/\text{g}$)
 b_i - constante de Antoine para o solvente i (em $^{\circ}\text{C}$)
 B_i^T - coeficiente da velocidade para a taxa de evaporação (em $\text{min-m}^2\text{-mph/g}$)
 Cp_i - capacidade calorífica de i ($\text{cal/g}^{\circ}\text{C}$)
 c_i - constante de Antoine para o solvente i (em $^{\circ}\text{C}$)
 D_i - coeficiente de difusão do líquido A no ar @ 1 atm (cm^2/seg)
 E - taxa de evaporação absoluta (g/seg-cm^2)
 E_A - taxa de evaporação de A (g/seg-cm)
 E_a - taxa de evaporação absoluta ($\text{g cm}^{-2}\text{seg}^{-1}$)
 E_{rel} - taxa de evaporação relativa
 f - multiplicador numérico
 J - taxa de transferência de massa (em g/s-cm^2)
 k - coeficiente de transferência de massa no estudo de Sletmoe
 K - o grupo α/RTPx da Eq. de Gardner
 K_i^0 - coeficiente de transferência de massa de i quando $V = 0$, modelo de Dillon (em $\text{g/min-m}^2\text{-K}^{1/2}\text{-mmHg}$)
 K_i^V - coeficiente de transferência de massa de i , a uma velocidade do ar V (em $\text{g/min-m}^2\text{-K}^{1/2}\text{-mmHg}$)
 M - massa molecular do solvente (em g)
 n - número de componentes (solventes)
 n_i - número de moles de i
 N_A - taxa de evaporação de A (g-mol/seg-cm^2)
 N_x - número de moléculas do vapor a uma altura S
 N_0 - número de moléculas do vapor junto à superfície
 p_{A_1} - pressão parcial do líquido A , modelo de Gardner (em mmHg)
 p_{A_2} - pressão parcial de A sobre a camada estacionária, modelo de Gardner (em mmHg)

- P_{B_1} - pressão do ar na interface ar-líquido (em mmHg)
 P_B - pressão parcial do ar sobre a camada estacionária (em mmHg)
 P_{B_M} - média logarítmica da pressão parcial do ar através do filme.
 P_{H_2O} - pressão parcial da água (em mmHg)
 P - pressão total (em mmHg)
 P_i - pressão parcial do componente i na solução (em mmHg)
 P_A - pressão parcial do líquido no ponto A (em mmHg)
 P^{sat} - pressão de saturação do líquido (em mmHg).
 P_i^{sat} - pressão de saturação de i (mmHg)
 $P_i^{sat, T}$ - pressão de vapor de i, @ temperatura T (mmHg)
 $P_{H_2O}^{sat, T}$ - pressão de vapor da água a T (mmHg)
 q - constante característica para um dado solvente, determinando a influência geral do fenômeno físico na superfície, no valor da taxa de evaporação [em $(gK/cm)^{1/2}/seg-atm^{3/2}$].
 r - taxa de evaporação por unidade de área (em g/seg)
 R - constante dos gases ($82,07 \text{ cm}^3/\text{atm-mol-K}$)
 R_i - taxa de evaporação do solvente i na mistura (g/seg-cm²).
 R_{TOTAL} - taxa de evaporação total (g/seg-cm²).
 R_i^D - taxa de evaporação do solvente i puro (em g/seg-cm²)
 R_{H_2O} - taxa de evaporação da água na mistura (g/seg)
 $R_i^{V, T}$ - taxa de evaporação de i quando puro, a uma velocidade V do ar e temperatura T (em g/min-m²)
 S - altura a partir da superfície, modelo de Gilbert
 S_j - número de grupos da molécula j, método ASOG
 t_{70} - tempo de evaporação de 70% da massa de um líquido (em s)
 t_{90} - tempo de evaporação de 90% (em s)
 t_{90}^V - tempo de evaporação de 90% do volume da amostra (em s)
 t_{90}^W - tempo de evaporação de 90% da massa da amostra (em s)
 T - temperatura absoluta (K , ou em °C para a Eq. de Antoine)
 T_{min_i} - temperatura de evaporação do solvente i (em K)
 T_{sol} - temperatura da solução (em K)
 TER - taxa de evaporação relativa
 TER_{vol} - taxa de evaporação relativa em base volumétrica
 TER_w - taxa de evaporação relativa em base mássica
 T_{90} - tempo de evaporação de 90% , modelo de Walsham & Edwards
 UR - umidade relativa do ambiente (em %)

- v^0 - volume molar do componente puro, a temperatura T (em cm^3/mol)
 v - volume molar (em $\text{cm}^3/\text{g-mol}$)
 V - velocidade do ar de secagem (em mph ou m/s)
 w - massa do solvente evaporado em T_{90} , por unidade de área (em g)
 w_i - fração mássica do solvente i ou massa de i no líquido remanescente (em g)
 x_i - fração molar de i
 x - distância vertical através do filme de ar (em cm)
 Y - caminho livre médio das moléculas de vapor (em cm)

LETRAS GREGAS

- α - constante de proporcionalidade da Eq. de Gardner
 α_i - 1^o parâmetro de velocidade do ar para o coeficiente K_i^v (em $\text{min-m}^2\text{K}^{1/2}\text{-mmHg/g}$)
 β_i - 2^o parâmetro de velocidade do ar para o coeficiente K_i^v (em $\text{min-m}^2\text{K}^{1/2}\text{-mmHg-mph/g}$)
 γ_i - coeficiente de atividade do solvente i
 γ_i^S - contribuição combinatorial para o coeficiente de atividade no método ASOG
 γ_i^0 - contribuição residual para o coeficiente de atividade no método ASOG
 Γ_k - coeficiente de atividade do grupo k na mistura
 Γ^* - coeficiente de atividade do grupo no estado padrão
 Δ - variação
 Λ_{ij} - parâmetro de Wilson dependente da temperatura, para o binário ij
 $\lambda_{ij} - \lambda_{ii}$ - primeiro parâmetro de Wilson, independente da temperatura, para o binário ij (em cal/mol)
 $\lambda_{ij} - \lambda_{jj}$ - segundo parâmetro de Wilson (em cal/mol)
 $\nu_{k,i}$ - frequência do grupo k na molécula i
 ρ - massa específica do solvente (g/cm^3) ou saturação relativa do vapor

SUPERSCRITOS

- o - condição de solvente puro ou a $V = 0$
- sat - condição de saturação do vapor
- T - temperatura, para taxa de evaporação, pressão de saturação ou coeficientes de velocidade do ar
- v - velocidade do ar para a taxa de evaporação
- v - fase vapor
- v - base mássica
- *
- * - estado padrão para o coeficiente de atividade de grupo do método ASOG

SUBSCRITOS

- a - valor absoluto, ou o ar na Eq. de Gilliland
- A - moléculas de líquido, modelo de Gardner
- b - refere-se ao líquido na Eq. de Gilliland
- B - moléculas de vapor, modelo de Gardner
- EXP - experimental
- H₂O - água
- min - refere-se à temperatura de evaporação do solvente puro
- rel - grandeza relativa
- sol - solução
- TEO - teórico
- TOTAL - refere-se ao somatório dos valores individuais
- vol - base volumétrica
- v - base mássica
- x - posição em relação à superfície líquida, modelo de Gilbert
- o - posição próxima à superfície, modelo de Gilbert
- i - valor de pressão atmosférica para coeficiente de difusão
- 70 - 70% em massa
- 90 - 90% em massa ou volume

CAPÍTULO I

INTRODUÇÃO

Apesar da existência de um número crescente de técnicas de proteção de superfícies, nenhum método é tão eficiente, de custo tão baixo e de aplicação tão fácil quanto a pintura. Seja automotiva, imobiliária ou original (a qual participa de um determinado processo produtivo de um certo produto), o mercado de tintas no Brasil apresentará até o ano 2000 um crescimento de cerca de 50% em termos de consumo (GRAAFF (1991)).

Obter uma formulação satisfatória para as exigências impostas pelo tipo de substrato, pelas condições ambientais, pelo método de aplicação da proteção e pela legislação de proteção ambiental, é, porém, uma tarefa bastante complexa.

A definição de tintas dada pela norma ASTM D 1647 é a seguinte : " Composições líquidas pigmentadas, que se convertem em películas sólidas, após aplicação em camada fina". Esta denominação também se aplica aos vernizes, lacas e esmaltes.

Assim, os principais componentes de uma formulação de tinta, são : a resina, o solvente (ou mistura solvente), os pigmentos, e várias outras substâncias que, mesmo sendo adicionadas em menor quantidade, apresentam propriedades que influenciam profundamente na formação do filme. Entre estas últimas estão os agentes plastificantes, secativos, bioativos e fungicidas, dispersantes de pigmentos, modificadores de viscosidade, entre outros.

Um dos aspectos mais importantes na formulação de tintas e vernizes é a escolha de misturas solventes. Além de influenciar diretamente na qualidade final do filme, a escolha adequada dos solventes está relacionada a fatores ambientais e econômicos.

Os solventes são líquidos voláteis, utilizados para dissolver a resina e/ou para modificar a viscosidade da tinta, permitindo fácil aplicação sobre os diversos substratos. Em alguns casos, os solventes fazem parte do processo de polimerização do filme. Depois de realizarem seu papel, os solventes evaporam para o ambiente. A taxa e os fatores que influenciam o fenômeno da evaporação precisam, então, ser adequadamente definidos e acompanhados, para que se obtenha uma boa formulação.

A escolha da mistura solvente é responsável pelo comportamento das seguintes propriedades dos filmes :

- a) Consistência;
- b) Aplicabilidade;
- c) Tempo de secagem e endurecimento;
- d) Espalhamento e espessura;
- e) Molhabilidade;
- f) Durabilidade e aspectos finais dos filmes.

Misturas solventes não balanceadas ou mal formuladas podem trazer sérios problemas relacionados às características das películas e ao desempenho da proteção, e mesmo ao custo e poder de toxicidade. Fenômenos tais como : precipitação da resina em sistemas aquosos durante a evaporação (velamento), desintegração e poucas aderência e uniformidade são alguns destes problemas. Além disso, para formulações aquosas, por exemplo, é fundamental se levar em conta as condições do ambiente de aplicação da pintura, pois fatores como : umidade relativa, temperatura e velocidade do ar de secagem estão diretamente relacionados ao desempenho da proteção.

Em relação à capacidade de dissolver uma determinada

resina, os solventes podem ser classificados em :

- (a) solventes verdadeiros ou ativos : solubilizam completamente a resina em qualquer concentração.
- (b) co-solventes : auxiliam a dissolução das resinas e podem atuar quimicamente no processo de formação do filme.
- (c) solventes latentes ou diluentes : não possuem poder de dissolução da resina, mas são acrescentados sem alterar as propriedades da formulação.

Em relação à evaporação, os solventes podem ser divididos em três categorias :

- de rápida evaporação
- de média evaporação
- de baixa evaporação

O Apêndice A apresenta as propriedades de alguns solventes, bem como indica a utilização adequada destes, para casos específicos de proteção de superfícies.

As técnicas normalmente utilizadas para a seleção de misturas solventes baseiam-se, ainda, em métodos semi-empíricos, os quais consomem bastante tempo e são de alto custo. Como uma alternativa de efeito prático e resultados imediatos, nos últimos anos, tem-se utilizado o computador para definir misturas solventes com base em modelos termodinâmicos do processo de evaporação. Neste trabalho, é desenvolvido e testado um algoritmo de cálculo que adota uma modelagem matemática consistente, baseada nos conceitos da Termodinâmica do Equilíbrio de Fases e nos estudos de difusão de gases em líquidos, levando-se em conta :

- NÃO-IDEALIDADE DA FASE LÍQUIDA
- PRESENÇA DE ÁGUA NA MISTURA
- VELOCIDADE DO AR DE SECAGEM
- VARIAÇÃO DA TEMPERATURA DA MISTURA SOLVENTE
- GRAU DA UMIDADE RELATIVA DO AR

O CAPÍTULO II deste trabalho apresenta um estudo criterioso de toda a base matemática envolvida no estudo do fenômeno da evaporação, procurando estabelecer uma familiaridade com a terminologia e organizando cronologicamente as contribuições dos diversos autores.

Em seguida, no CAPÍTULO III, são introduzidos os principais modelos de evaporação encontrados na literatura, com uma breve discussão a respeito das limitações e contribuições de cada um deles. Também é apresentado o algoritmo de cálculo desenvolvido neste trabalho e a metodologia adotada para determinação de tempos de evaporação e balanço de solventes.

Finalmente, o CAPÍTULO IV traz os resultados de diversas simulações, de tal modo que seja comprovada a versatilidade e a capacidade de reprodução de dados experimentais da metodologia proposta. Em seguida, no capítulo final são feitas algumas observações deste trabalho e dadas sugestões para estudos futuros.

CAPÍTULO II

EVAPORAÇÃO DE SOLVENTES

II.1 - INTRODUÇÃO

A interpretação do fenômeno da evaporação de líquidos sempre tem sido uma tarefa difícil, pois, além de não existir uma grandeza física que possa ser usada diretamente para medir taxas de evaporação, os modelos de estruturas de superfícies ou soluções líquidas são normalmente complexos. Além disso, as observações experimentais são realizadas em condições as mais variadas possíveis, sem critérios de padronização, levando os pesquisadores a interpretações diferenciadas para uma mesma classe de resultados a respeito do processo de evaporação.

Este capítulo trata, primeiramente, do processo de formação do filme de uma tinta aplicada sobre um substrato qualquer, e do modelo físico adotado para estudar a evaporação dos solventes que compõem esta tinta. Em seguida, a relação entre difusão e evaporação será detalhadamente apresentada, bem como alguns conceitos importantes utilizados ao longo do trabalho.

II.2 - O PROCESSO DE FORMAÇÃO DE UM FILME

O processo de evaporação dos solventes e a conseqüente formação do filme pela coagulação das moléculas do polímero

caracteriza-se como sendo um problema de complexo estudo, sobretudo após uma certa quantidade de solvente ter sido removida da solução. Em adição, no processo físico-químico de formação do filme também podem ocorrer reações químicas durante a evaporação dos solventes, complicando ainda mais a descrição do fenômeno.

Em ambos os casos, a velocidade de formação do filme e a estrutura interna do recobrimento final, dependem da taxa com que a mistura solvente evapora.

Por apresentarem características bem distintas entre si, alguns estágios (ou fases) de evaporação são definidos e estudados separadamente, com um tratamento matemático particular.

KRZYZANOWSKA (1975) apresentou um estudo detalhado dos estágios de evaporação, bem como a reunião de sugestões de diversos outros autores a respeito do assunto. No mesmo artigo, sugeriu um modelo que explica o processo de formação do filme.

Segundo esta autora, logo que o recobrimento é espalhado sobre o substrato na forma de uma fina camada de solução polímero-solvente, inicia-se a evaporação dos solventes, tendo como fator determinante da velocidade do processo a resistência na interface líquido-ar. Este primeiro estágio é conhecido como a "fase molhada" do processo de evaporação de solventes.

A partir de um certo instante, a evaporação das moléculas de solvente tem como etapa limitante do processo a difusão através da camada concentrada de polímero, próxima ao substrato. O aumento da concentração polimérica ocorre gradativamente ao longo de toda a superfície, promovendo uma diminuição da mobilidade e da distância intermolecular das macromoléculas. Este é o segundo período do processo.

Finalmente, existe um grande aumento da solidez do sistema, o que impossibilita a difusão de moléculas do solvente, e o filme é formado (terceiro período do processo). Estas duas últimas etapas constituem a chamada "fase seca" do processo.

Segundo estas etapas, fica claro que a taxa de evaporação do solvente cai ao longo do processo de formação do filme e que provavelmente certa quantidade de solvente é capturada

pela estrutura rígida formada pelas macromoléculas. Como consequência imediata, o endurecimento da película leva muito tempo para ocorrer. Este fenômeno é conhecido como retenção de solventes.

Em alguns estudos experimentais, como o de NEWMAN, NUNN e OLIVER (1975), mostra-se que a retenção de solventes pode causar sérios problemas de caráter físico-químico e ambiental, pois a resistência mecânica, química, fotoquímica e térmica do filme é afetada.

Voltando à análise dos estágios da evaporação, verifica-se que, apesar de haver uma boa concordância entre os diversos modelos para a primeira fase (molhada) do processo, o tempo de duração deste período não é muito bem definido. A maioria dos autores admitem que esta fase finda quando cerca de 80% a 95% em volume da mistura solvente evapora. Segundo Sletmoe (SLETMOE (1966)), estas diferenças dependem das hipóteses adotadas em cada um destes modelos. Normalmente, o primeiro estágio é prolongado no caso em que existem ligações de hidrogênio na mistura solvente.

Neste momento, vale salientar que a não idealidade da fase líquida, expressa através de coeficientes de atividade dos solventes, será fator de importante consideração nos modelos de predição de tempos de evaporação e composição de misturas solventes na fase molhada. A Termodinâmica do Equilíbrio de Fases constitui a principal ferramenta utilizada para tal fim.

Já para a fase "seca", devido à dificuldade que há em definir quais os fatores que afetam a evaporação de moléculas de solvente na camada concentrada em polímero, existe uma variedade grande de modelos, os quais apresentam grande complexidade matemática e, ao mesmo tempo, incertezas na descrição do fenômeno. Dentre os fatores que podem influenciar o processo, pode-se citar :

- solubilidade do polímero e viscosidade da solução ;
- interação energética solvente-solvente e solvente-polímero;
- afinidade química entre as moléculas (como, por exemplo, a formação de ligações de hidrogênio);

- forma e dimensões das moléculas do solvente;
- natureza do substrato.

Como a segunda fase do processo de evaporação de solventes, constitui em si, objeto de estudo bastante complexo, esta não será abordada ao longo do trabalho, que se dedicará ao estudo e modelagem da "fase molhada" da evaporação.

II.2.1 - REPRESENTAÇÃO ESQUEMÁTICA DO MODELO FÍSICO DE EVAPORAÇÃO

De acordo com a descrição do início do item II.2, supõe-se a formação de duas fases líquidas distintas em um sistema polímero-solvente, submetido ao processo de evaporação:

- uma fase próxima ao substrato, rica em polímero;
- uma fase de mistura solvente , contendo solventes, co-solventes e diluentes.

A ilustração a seguir representa esquematicamente uma simplificação da situação física considerada :

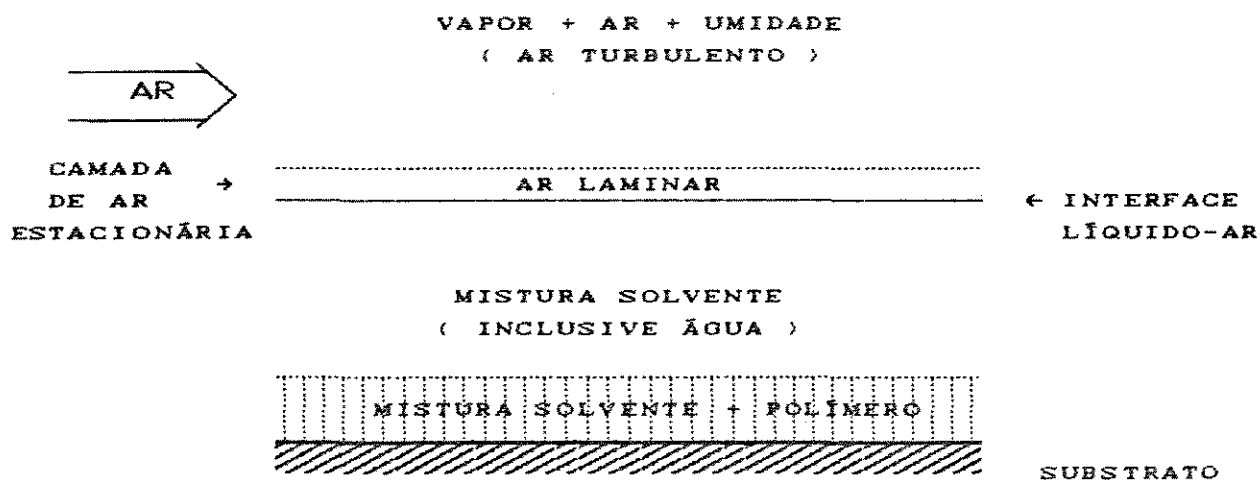


FIGURA II.1 - MODELO FÍSICO PARA EVAPORAÇÃO DE SOLVENTES

O modelo refere-se a uma formulação (que pode ser uma tinta, ou um verniz) aplicada sobre um substrato, em condições ambientais onde existe uma corrente de ar, a uma determinada umidade relativa e temperatura. Nesta representação, a camada inferior em contato com o substrato de aplicação, é rica em polímero. Na camada acima desta, admite-se que existe apenas a mistura solvente, sem que ocorra interação com o polímero formador do filme.

Acima da superfície líquida (interface líquido-ar), encontra-se uma camada estacionária de ar, vapor e umidade. Finalmente, acima da camada limite estacionária existe uma corrente de ar de velocidade variável, a qual estabelece um regime de turbulência na mistura de vapor, ar e umidade, provocando sua dissipação no meio ambiente.

Toda a fase líquida que consiste da mistura solvente livre do polímero evapora segundo as características da fase "molhada" da evaporação.

Evidentemente que este é um esquema simplificado e idealizado, mas que é adotado como modelo físico nas várias abordagens que serão estudadas mais adiante.

II.2.2 - TEMPO DE EVAPORAÇÃO DE 90%

O tempo de evaporação de um solvente puro ou de uma mistura solvente é normalmente referido ao tempo em segundos necessário para que uma certa percentagem de líquido evapore, sob certas condições de medida.

Como foi visto anteriormente, não existe uma concordância quanto ao tempo de duração da fase molhada da evaporação. Porém, um valor que é largamente adotado pela maioria dos autores, e utilizado de forma padronizada em medidas experimentais, é o tempo de 90%, ou seja, o tempo em segundos necessário para que 90% em volume de uma certa quantidade de

líquido evapore.

Apesar do tempo de 90% ser um valor arbitrariamente escolhido, considera-se que este período coincide com o período da fase "molhada" do processo de evaporação, onde a taxa de evaporação (a qual representa uma medida dinâmica da evaporação de um líquido - expressa em unidade de massa por unidade de tempo e de área) apresenta um comportamento linear em relação ao tempo. Depois deste período, a influência da presença do polímero é marcante e não se pode avaliar quantitativamente os tempos de evaporação do solvente, de forma separada, na fase molhada e na fase seca.

II.3 - DIFUSÃO E EVAPORAÇÃO

II.3.1 - INTRODUÇÃO

A base científica para a elaboração dos modelos de evaporação de líquidos está na Teoria Cinética dos Gases e nos estudos de difusão de Maxwell, Knudsen e Langmuir, os quais estabeleceram as principais equações que tratam da difusão de moléculas através de diversos meios (SLETMOE (1966)).

A facilidade da passagem das moléculas da fase líquida para a fase vapor, a uma dada temperatura (aqui denominada de volatilidade), foi representada tentativamente de diversas formas, através de propriedades físicas, tais como a temperatura de ebulição normal ou pressão de vapor a uma dada temperatura. Considera-se, atualmente, que esta última seja a melhor indicação da volatilidade de um líquido (BOLETIM TÉCNICO SHELL - 1969). Isto será verificado nas expressões utilizadas nos estudos de evaporação de solventes que serão apresentadas ainda neste capítulo.

A temperatura de ebulição foi abandonada como critério de avaliação de volatilidade, pois algumas discrepâncias foram

observadas no que diz respeito à relação entre volatilidade e pontos de ebulição. Por exemplo, o ponto normal de ebulição do butanol é 118°C e do acetato de n-butila, 127°C . Entretanto, a volatilidade deste último é quase o dobro da volatilidade do butanol. Um outro fato que pode ser destacado é que diversas predições teóricas de evaporação se afastam bastante dos resultados experimentais, e por isto, os autores introduzem fatores empíricos de correção, tais como : coeficiente de acomodação e coeficiente de evaporação (ALTY e MACKAY (1935) , HICKMAN (1954) e HICKMAN e TORPEY(1954)) e coeficiente de condensação (WILLIE (1949)).

Um trabalho que registra grande importância para o estudo do fenômeno da evaporação, mesmo tendo sido desenvolvido anteriormente a alguns destes citados, é o trabalho de GARDNER (1940), que introduz um conceito de medida de volatilidade, chamado de índice evaporativo, apresentado no tópico a seguir.

II.3.2 - A EQUAÇÃO DE GARDNER

O ponto de partida do estudo de Gardner é a equação de Maxwell-Stefan (BIRD (1982)) para a difusão de moléculas de vapor (designado por A) através de um filme de ar estagnado sobre o líquido (o ar é designado por B). A figura a seguir é uma representação esquemática do modelo de Gardner :

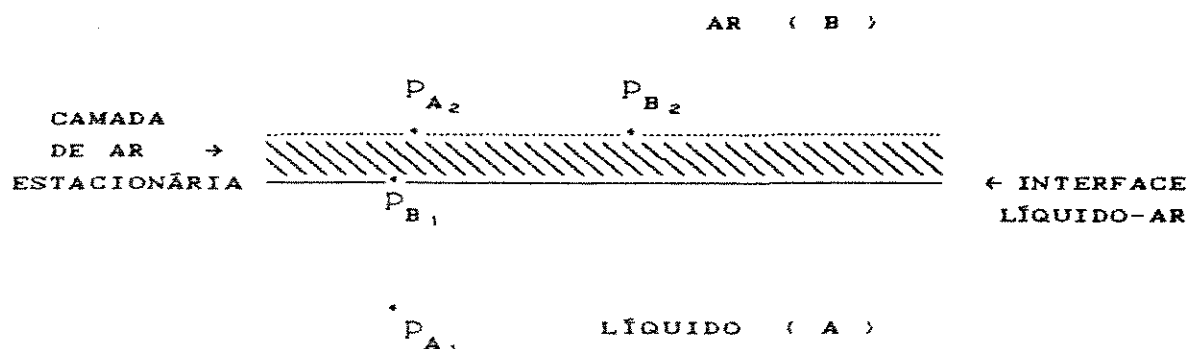


FIGURA II.2 - MODELO FÍSICO DE GARDNER

A equação de Maxwell-Stefan, em termos de fluxo molar, é dada por :

$$N_A = \frac{D_1}{RTx} \ln \frac{P_{B_2}}{P_{B_1}} \quad (II.1)$$

onde: N_A - taxa de evaporação do líquido A (g-mol/seg-cm²)

D_1 - coeficiente de difusão do líquido A no ar
@ 1 atm (cm²/seg)

T - temperatura absoluta (K)

P_{B_2} - pressão parcial do ar sobre a camada estacionária (mmHg)

P_{B_1} - pressão do ar na interface ar-líquido (mmHg)

x - distância vertical através do filme de ar (cm)

R - constante dos gases (82,07 cm³/atm)

A - refere-se ao vapor do líquido

B - refere-se ao ar

Escrevendo em termos de fluxo mássico do líquido A, tem-se :

$$E_A = \frac{D_1 M}{RTx} \ln \frac{P_{B_2}}{P_{B_1}} \quad (II.2)$$

onde : E_A - taxa de evaporação de A (g/seg-cm²)

M - massa molecular do solvente

A média logarítmica da pressão parcial do ar pode ser escrita da seguinte forma :

$$P_{B_M} = \frac{P_{B_2} - P_{B_1}}{\ln(P_{B_2}/P_{B_1})} \quad (II.3)$$

onde : p_{B_M} - média logarítmica da pressão parcial do ar através do filme.

Ou, no caso de uma mistura binária, já que a pressão total, P , é dada por :

$$P = p_A + p_B \quad , \quad (II.4)$$

a equação (II.2) pode ser reescrita em termos do componente A, da seguinte maneira :

$$p_{B_M} = \frac{(P - p_{A_2}) - (P - p_{A_1})}{\ln(p_{B_2}/p_{B_1})} = \frac{p_{A_1} - p_{A_2}}{\ln(p_{B_2}/p_{B_1})} \quad (II.5)$$

Asssim,

$$\ln(p_{B_2}/p_{B_1}) = \frac{p_{A_1} - p_{A_2}}{p_{B_M}} \quad (II.6)$$

Substituindo a equação (II.6) na equação (II.2), tem-se que :

$$E_A = \frac{D_1 M}{RTx} \frac{p_{A_1} - p_{A_2}}{p_{B_M}} \quad (II.7)$$

Entretanto, para muitos processos, Gardner verificou que era razoável a seguinte aproximação :

$$\frac{(p_{A_1} - p_{A_2})}{p_{B_M}} \cong \frac{p_{A_1}}{P} \quad , \quad (II.8)$$

pois, p_{A_2} é bem menor do que p_{A_1} e $p_{B_M} \cong P$. Mesmo que esta aproximação não seja razoável, o autor escreve os dois lados da expressão (II.8) como sendo proporcionais, ou seja :

$$\frac{(p_{A_1} - p_{A_2})}{p_{B_M}} = \alpha \frac{p_{A_1}}{P} \quad , \quad (II.9)$$

onde : α - constante de proporcionalidade

Com estas aproximações, a equação (II.7) torna-se :

$$E_A = \frac{\alpha}{RTPx} (D_1 Mp_{A_1}) \quad (II.10)$$

onde : α = constante de proporcionalidade

Ou ainda,

$$E_A = K(D_1 Mp_{A_1}) \quad (II.11)$$

$$\text{onde : } K = \frac{\alpha}{RTPx} \quad (II.12)$$

A equação (II.11) apresenta boa concordância com os resultados experimentais (ver comparação na TAB. II.2, pág.25), e se esta equação for válida para uma larga faixa de p_{A_1} e p_{A_2} , pode-se utilizá-la para classificar os líquidos quanto à taxa de evaporação.

Para as mesmas condições externas, ou seja, mesmos valores de K, a taxa pode ser representada, portanto, pelo termo $D_1 Mp_{A_1}$, chamado de índice evaporativo.

Em seu trabalho, Gardner sugere a equação de Gilliland (GILLILAND (1934)), para estimar o coeficiente de difusão :

$$D_1 = \frac{0,0043T^{3/2} [(M_a + M_b) / (M_a M_b)]}{(V_a^{1/3} + V_b^{1/3})^2 P} \quad (II.13)$$

onde : V - volume molar cm³/g-mol

a - refere-se ao ar

b - refere-se ao líquido

Esta equação é de uso bastante conveniente, já que são necessários apenas dados de temperatura, pressão, peso molecular do vapor, peso molecular médio do ar e volumes molares do vapor e do ar, para o cálculo do coeficiente de difusão.

A equação (II.11), conhecida como Equação de Gardner, é de larga utilização, inclusive nas modelagens empregadas em cálculos de evaporação de misturas solventes (DILLON (1977)).

O estudo de Gardner, entretanto, restringe-se à consideração de que a etapa limitante do processo de evaporação é a resistência à difusão de moléculas de solvente através da camada de ar estacionária sobre a superfície líquida. Um trabalho mais abrangente, que divide a difusão de moléculas solventes em algumas etapas, e relaciona cada uma delas com a evaporação, foi desenvolvido por Sletmoe, e será abordado em detalhes no tópico a seguir (SLETMOE (1966)).

II.3.3 - ESTUDO DE DIFUSÃO E EVAPORAÇÃO DE SLETMOE

O modelo de Sletmoe refere-se à evaporação de um componente genérico de uma mistura solvente aplicada sobre um substrato qualquer, onde também se admite a existência de uma camada de ar estacionária sobre a superfície líquida, e sugere que a difusão do solvente ocorre em três etapas :

(1) No interior do líquido;

(2) Através da interface líquido-ar;

- (3) Através da camada de ar estagnada, adjacente à superfície líquida.

O vapor do solvente se dispersa ao atingir a região de ar turbulento. A mudança de fase que ocorre na superfície é rápida em relação ao processo de difusão. O problema torna-se, então, determinar qual dos processos de difusão controla a evaporação.

A ilustração a seguir apresenta esquematicamente as etapas do processo de difusão na solução (mistura solvente) e no ambiente :

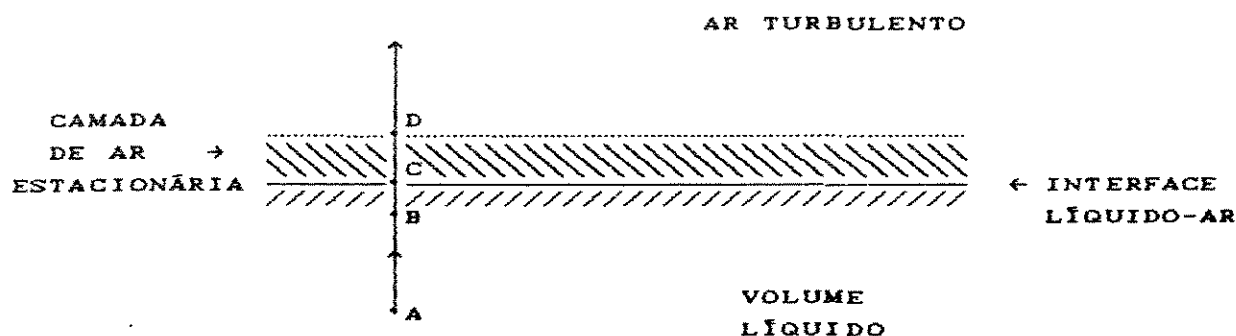


FIGURA II.3 - MODELO FÍSICO PARA A DIFUSÃO

Cada uma das etapas consideradas é do tipo difusão através de um meio estacionário, e a diferença de potencial químico entre os pontos A, B, C e D, pode ser dada em função das pressões parciais dos componentes, P_A , P_B , etc., dadas em mmHg.

Além deste potencial de transporte, existe associado a cada passo, um coeficiente de transferência de massa, como por exemplo, de A para B, k_{AB} , de B para C, k_{BC} , e assim por diante, dependentes da concentração.

E, por fim, os termos de taxa de transferência de massa

são da forma :

$$J_{AB} = -k_{AB} (P_A - P_B) \quad (II.14)$$

$$J_{BC} = -k_{BC} (P_B - P_C) , \text{ etc.} \quad (II.15)$$

onde : J = taxa de transferência de massa (g/seg-cm²)

k = coef. de transferência de massa (g/seg-cm²-mmHg)

Assumindo que o processo ocorre em regime permanente, em qualquer instante é válida a igualdade :

$$J_{AB} = J_{BC} = J_{CD} \quad (II.16)$$

As três etapas do processo são estudadas separadamente, de tal forma que para cada uma delas seja estabelecida uma expressão de taxa de evaporação. Detalhadamente, estas etapas são expostas a seguir.

AD ETAPA LIMITANTE : DIFUSÃO ATRAVÉS DA CAMADA DE AR ESTACIONÁRIA SOBRE A SUPERFÍCIE LÍQUIDA.

Neste caso, como a difusão no interior do líquido (de A para B) e na superfície (de B para C) são rápidas, em relação à difusão gasosa, e, portanto, k_{AB} e $k_{BC} \gg k_{CD}$, pode-se afirmar que as pressões parciais são as mesmas nestes pontos, ou seja,

$$P_A \cong P_B \cong P_C \quad (II.17)$$

Em outras palavras, se k_{AB} e k_{BC} são muito maiores do que k_{CD} , então as quedas de pressão ($P_A - P_B$) e ($P_B - P_C$) são bem pequenas, já que $J_A = J_{BC}$. E se estas diferenças de pressão são pequenas, então :

$$P_A \cong P_B \quad \text{e} \quad P_B \cong P_C \quad (II.18)$$

Pode-se obter, portanto, a relação : $P_A \cong P_C$

A equação da taxa fica, então :

$$J_{CD} = -k_{CD}(P_C - P_D) = -k_{CD}(P_A - P_D) \quad (II.19)$$

Considerando-se que a concentração de vapor no ponto D, no lado do ar turbulento, é pequena, tem-se :

$$E = J_{CD} = -k_{CD}(P_A - 0) = -k_{CD}P_A \quad (II.20)$$

onde : E = taxa de evaporação absoluta (g/seg-cm²)

É exatamente sob estas condições que se aplica a Equação de Gardner, eq. (II.11), mostrada no início deste capítulo.

B) ETAPA LIMITANTE : DIFUSÃO NA SUPERFÍCIE.

Considerando-se a difusão através do filme da superfície líquida como sendo a etapa limitante, obtém-se, por análise semelhante a anterior :

$$J_{BC} = -k_{BC}(P_B - P_C) = -k_{BC}(P_A - P_D) = k_{BC}P_A \quad (II.21)$$

Neste caso, a equação de Gardner não se aplica, mas sim a Equação de Langmuir-Knudsen, derivada da Teoria Cinética dos Gases, e que descreve o processo de evaporação sob condições de vácuo (já que a difusão na camada estacionária de ar é rápida).

A equação de Langmuir-Knudsen tem a seguinte forma :

$$E = J_{BC} = qP^{sat} \left[\frac{M}{2\pi RT} \right]^{1/2} \quad (II.22)$$

onde : q = constante característica para um dado solvente,

determinando a influência geral do fenômeno físico na superfície, no valor da taxa de evaporação $[(gK/cm)^{1/2}/seg-atm^{3/2}]$.

P^{sat} = pressão de saturação do líquido (em mmHg).

Como a equação (II.22) não leva em consideração o fluxo de ar sobre a superfície e a pressão externa, porque o parâmetro q pode ser tratado como uma constante material apenas, independente das condições da interface solvente-ar, esta expressão não é capaz de determinar a taxa de evaporação, a não ser que o processo se realize sob vácuo.

Não se abandona a hipótese, entretanto, de uma conjugação de mecanismos, intermediários entre estes dois últimos apresentados. Ou seja, a difusão gasosa e a difusão na superfície podem ser da mesma magnitude, e muito mais lentas do que a difusão no interior do líquido.

C) ETAPA LIMITANTE : DIFUSÃO NO INTERIOR DO LÍQUIDO.

Quando a taxa de evaporação é limitada pela difusão no interior do líquido, a evaporação na superfície e através da camada estacionária é rápida, e portanto, $P_A \gg P_D$. Assim, mais uma vez, tem-se :

$$J_{AB} = -K_{AB} (P_A - P_B) = -K_{AB} (P_A - P_D) = K_{AB} P_A \quad (II.23)$$

Utilizando-se um raciocínio análogo ao dos dois primeiros casos, escreve-se para a taxa de evaporação :

$$E = J_{AB} = K_{AB} P_A \quad (II.24)$$

Neste caso, a taxa de evaporação está relacionada a alguma função da difusão no volume líquido, a qual depende das características das moléculas dos solventes que constituem o meio, e que é determinada experimentalmente.

A importância do estudo de Sletmoe está principalmente

na elucidação dos fenômenos que ocorrem no sistema durante a evaporação. Como será visto no próximo capítulo, os modelos utilizados para a simulação do processo baseiam-se nestas expressões e conceitos descritos pelo autor. A partir deste ponto, e até o final deste capítulo, outros conceitos importantes, bastante utilizados durante o trabalho, serão discutidos.

II.4 - TAXAS DE EVAPORAÇÃO

Nos próximos tópicos, serão discutidas algumas equações de taxas de evaporação, bem como a forma de expressá-las.

II.4.1 - TAXAS ABSOLUTAS

As Equações de Gardner (eq.(II.11)) e de Langmuir-Knudsen (eq.(II.22)) constituem exemplos de expressões de taxas de evaporação absolutas de líquidos.

As unidades clássicas para expressar a taxa de evaporação absoluta, ou seja, quantidade de massa, por unidade de tempo e de área, são : g/seg-cm^2 .

Uma extensão da Equação de Langmuir-Knudsen para a evaporação em situações distintas da realizada sob vácuo, em especial no ar, foi realizada por GILBERT (1971).

O autor explica que a atmosfera sobre a superfície líquida promove um congestionamento de moléculas de vapor próximo a esta, estabelecendo um equilíbrio entre o líquido e seu vapor na interface. Mesmo assim, o movimento do ar sobre a superfície determina um gradiente de pressão de vapor , fazendo com que as moléculas do vapor sejam deslocadas para pontos mais distantes da superfície, sendo finalmente removidas da região.

Gilbert adota uma aparelhagem experimental, cuja

representação esquemática é dada a seguir :

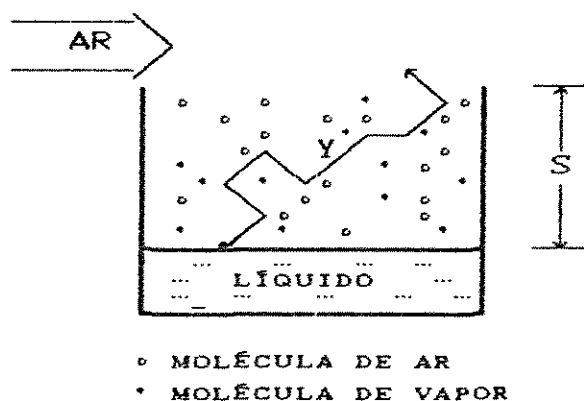


FIGURA II.4 - REPRESENTAÇÃO ESQUEMÁTICA DO MODELO DE GILBERT

Na figura, o líquido está contido em um cilindro, cuja altura a partir da superfície é dada por S . Acima da superfície encontram-se moléculas de ar e de vapor do líquido. Na parte superior do cilindro, o ar em movimento é capaz de remover as moléculas que atingiram esta posição.

De acordo com a Teoria Cinética dos Gases, o número de moléculas de vapor. por cm^3 , a uma altura S , é dado por :

$$N_x = N_o e^{-S/Y} \quad (\text{II.25})$$

onde : N_x = número de moléculas do vapor a uma altura S

N_o = número de moléculas do vapor junto à superfície

Y = caminho livre médio das moléculas de vapor

Quando a molécula de vapor se desloca para a região superior do cilindro, o caminho que ela percorre não é evidentemente reto, devido ao choque com outras moléculas, apresentando, portanto, vários desvios. Assim, pode-se escrever :

$$S = fY \quad (\text{ II.26 })$$

onde : f = algum multiplicador

Admitindo-se que :

$$N_o = P^{sat} M/RT , \quad (\text{ II.27 })$$

Gilbert escreve para a taxa de evaporação de líquido no ar :

$$E_a = P^{sat} \sqrt{\frac{M}{2\pi RT}} e^{-f} \quad (\text{ II.28 })$$

ou ainda,

$$E_a = P^{sat} \sqrt{\frac{M}{2\pi RT}} 10^{-0,4343f} \quad (\text{ II.29 })$$

onde : E_a = taxa de evaporação absoluta ($\text{g cm}^{-2}\text{seg}^{-1}$)

A medida que a altura do cilindro aumenta, S também aumenta e, conseqüentemente, o mesmo acontece com f . Por outro lado, se o movimento da atmosfera aumenta, Y aumenta e, portanto, f diminui. Assim sendo, pode-se afirmar que f está diretamente relacionada às condições atmosféricas.

No que diz respeito à parte experimental do trabalho, Gilbert mediu taxas de evaporação absolutas para sete compostos, aplicou os resultados na equação (II.29), obtendo os seguintes valores para f :

TABELA II.1 - TAXAS DE EVAPORAÇÃO ABSOLUTAS E VALORES DE f

SOLVENTE	E ($\text{g cm}^{-2} \text{seg}^{-1}$)	f
Acetato de n-butila	$1,74 \times 10^{-5}$	13,52
n-Propanol	$2,38 \times 10^{-5}$	13,49
Metanol	$9,69 \times 10^{-5}$	13,58
Ciclohexano	$10,40 \times 10^{-4}$	13,63
Benzeno	$9,47 \times 10^{-5}$	13,76
Tolueno	$3,60 \times 10^{-5}$	13,60
n-Heptano	$7,43 \times 10^{-5}$	13,63

Pode-se verificar que o valor de f não varia muito de um solvente para outro e, de acordo com as observações do autor, a equação da taxa fornece melhores resultados para solventes de baixa pressão de vapor, ou seja, o valor de f apresenta maiores diferenças para líquidos de alta pressão de vapor, quando comparados àqueles de baixa pressão de vapor.

II.4.2 - TAXAS RELATIVAS

A utilização de taxas de evaporação absolutas para expressar a volatilidade de líquidos é um procedimento que pode levar a interpretações errôneas do processo, uma vez que as condições ambientais, tais como : temperatura, velocidade do ar e umidade relativa, bem como o substrato e a geometria do sistema podem variar bastante.

Também nas observações experimentais, as condições e aparelhos de medida de taxas de evaporação, podem variar bastante de um experimento para outro. Além disso, nem todas as propriedades que podem ter alguma influência no processo são

claramente identificadas, de tal forma que possam ser controladas.

Para minimizar as alterações nas condições de medida de taxas de evaporação de um experimento para outro, a volatilidade dos solventes pode ser descrita em termos da taxa de evaporação comparada a de um padrão que evapora sob as mesmas condições. A suposição é de que o solvente e o padrão são igualmente afetados por mudanças nas condições de evaporação.

Esta razão de taxas de evaporação é chamada de taxa de evaporação relativa, e seu uso é apropriado pelo fato de tratar-se de uma medida da volatilidade do solvente, a qual é independente do aparelho utilizado para tal medida.

O próprio Gilbert (1971), no trabalho já citado, chama a atenção para as vantagens da utilização de taxas de evaporação relativas, apresentando relações como as seguintes :

• Eq. de De Heen :

$$E_{rel} = \frac{M P^{sat}}{(M P^{sat})_{\text{acetato de butila}}} \quad (II.30)$$

Esta expressão apresenta resultados não muito satisfatórios, particularmente para moléculas pequenas(ver resultado para o metanol na TABELA II.2 da pág.25), provavelmente por não incorporar termos que considerem os efeitos de difusão durante a evaporação.

• Eq. de Gardner modificada :

$$E_{rel} = K(D_1 M P_v) \quad (II.31)$$

onde : $K = 1,143 \times 10^{-2}$, quando a taxa de evaporação do acetato de n-butila é igual a 100,0 A 25°C .

Em ambas as expressões, pode-se observar que o solvente de referência foi o acetato de n-butila. Este é, de fato, o composto atualmente tomado como padrão para cálculos de taxas de evaporação relativas.

• Eq. de Gilbert :

Ainda no trabalho de Gilbert, a equação (II.29) também é transformada numa taxa de evaporação relativa, tomando o acetato de n-butila como padrão A 25 °C :

$$E_{rel} = 0,8215 \sqrt{M} P^{sat} \quad (II.32)$$

A equação (II.32) é de grande interesse para o cálculo teórico de taxas de evaporação relativas, pois apresenta resultados próximos aos experimentais utilizando-se propriedades do solvente puro, de fácil obtenção.

Mais uma vez, a taxa de evaporação do acetato de n-butila é tomada como sendo igual a 100,0 (porém, vários autores e boletins técnicos utilizam o valor de 1,00). A tabela a seguir apresenta resultados comparativos de taxas de evaporação para os solventes estudados por Gilbert :

TABELA II.2 - COMPARAÇÃO DE TAXAS EXPERIMENTAIS E CALCULADAS

SOLVENTE	E_{rel}			
	EXP	EQUAÇÃO DE GARDNER	EQUAÇÃO (II. 32)	EQUAÇÃO DE HEEN
ACETATO DE n-BUTILA	100	100	100	100
n-PROPANOL	137	126	131	98
METANOL	537	595	595	299
CICLOHEXANO	598	685	736	511
BENZENO	544	-	692	445
TOLUENO	207	223	224	182
n-HEPTANO	426	-	377	395

O autor também destaca a semelhança da equação (II.32) com a Equação de Gardner (eq. (II.11)). Se a Equação de Gilliland for substituída nesta última equação, admitindo-se para o ar um peso molecular médio igual a 29,0 , tem-se :

$$E_{rel} = 0,0667 \sqrt{M^2 + 29M} P^{sat} \quad (II.33)$$

II.5 - MEDIDAS EXPERIMENTAIS DE TAXAS DE EVAPORAÇÃO

As medidas experimentais de taxas de evaporação relativas são reguladas pela norma ASTM D 3539. Com esta norma, os dispositivos utilizados para tais medidas passaram a obedecer uma certa uniformidade, constituindo uma classe de aparelhos denominados de evaporômetros, os quais serão explicados a seguir.

II.5.1 - EVAPORÔMETROS AUTOMÁTICOS TIPO SHELL

De todos os aparelhos desenvolvidos para medir tempos de evaporação de solventes (ou misturas solventes), o que apresenta a mais ampla utilização é o *Shell Automatic Thin Film Evaporometer*, com as seguintes condições padronizadas de medida :

Grandeza	valor
TEMPERATURA	25°C
UMIDADE RELATIVA	0 a 5%
FLUXO DE AR (ou N ₂)	21 l/min
VOLUME DA AMOSTRA	0,7 ml

O solvente padrão é o acetato de n-butila.

A ilustração a seguir representa esquematicamente, de

forma simplificada, um sistema de medição de tempos de evaporação, utilizando-se um evaporômetro :

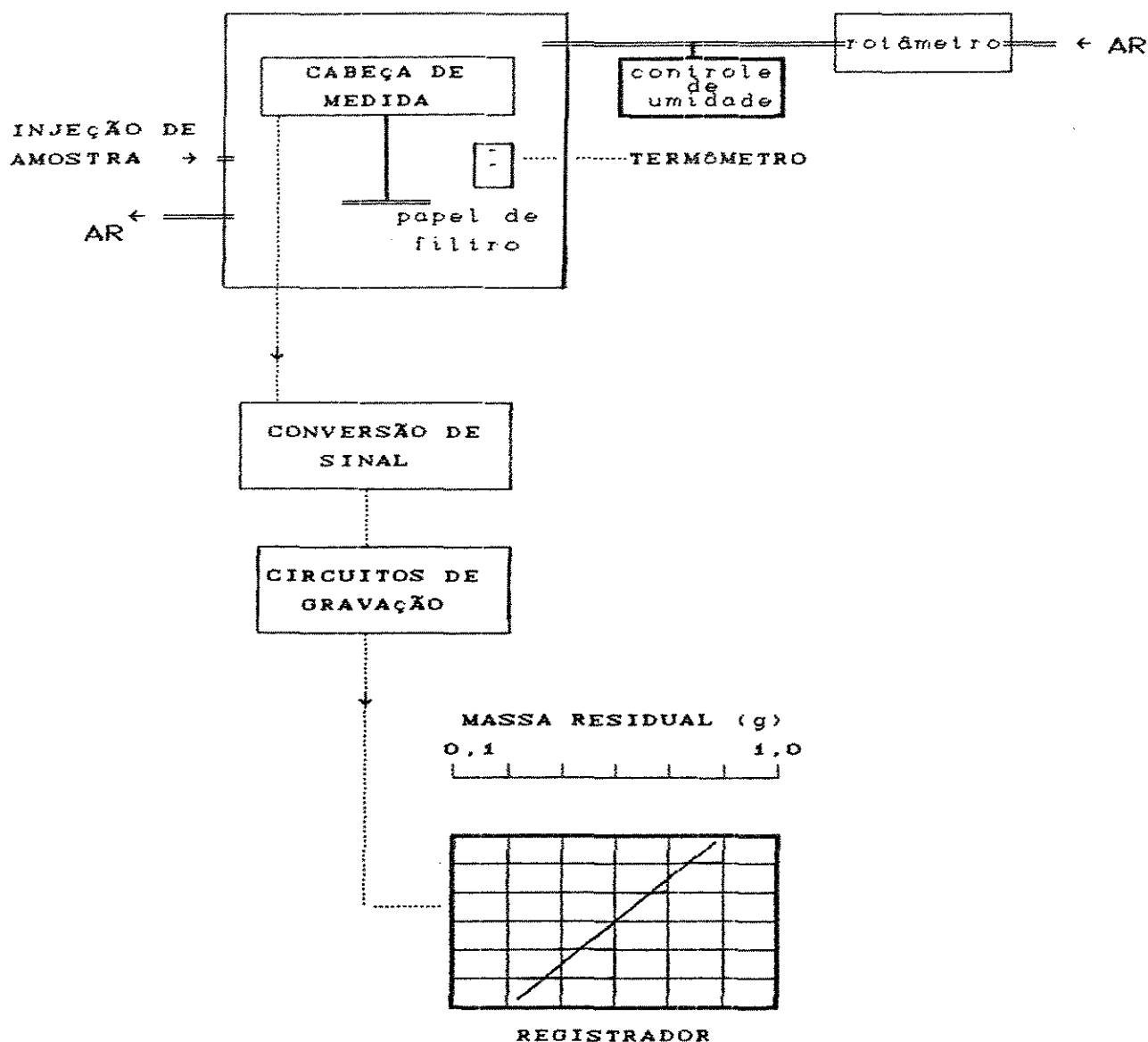


FIGURA II.5 - REPRESENTAÇÃO ESQUEMÁTICA DO EVAPORÔMETRO

O evaporômetro em si, é uma balança bastante sensível, que acompanha a variação de massa de solventes puros ou misturas

solventes ao longo do tempo, tendo como substrato um disco de papel de filtro, onde a amostra é depositada.

A calibração do aparelho se dá quando o tempo de evaporação de 90% de uma amostra de 0,7 ml de acetato de n-butila (99% de éster) @ 25°C é igual a :

$$470 \pm 3 \text{ segundos}$$

A taxa de evaporação relativa (TER) para este padrão é igual a 1,00 , e para os demais solventes é dada por :

$$TER = \frac{t_{90}(\text{ac. de butila})}{t_{90}(\text{solvente em teste})} \quad (\text{II.34})$$

onde : t_{90} = tempo de evaporação de 90%.

Quando se coletam dados de tempos de evaporação de um determinado solvente ou de uma mistura solvente, é possível construir curvas de evaporação, mostradas na FIGURA II.6 :

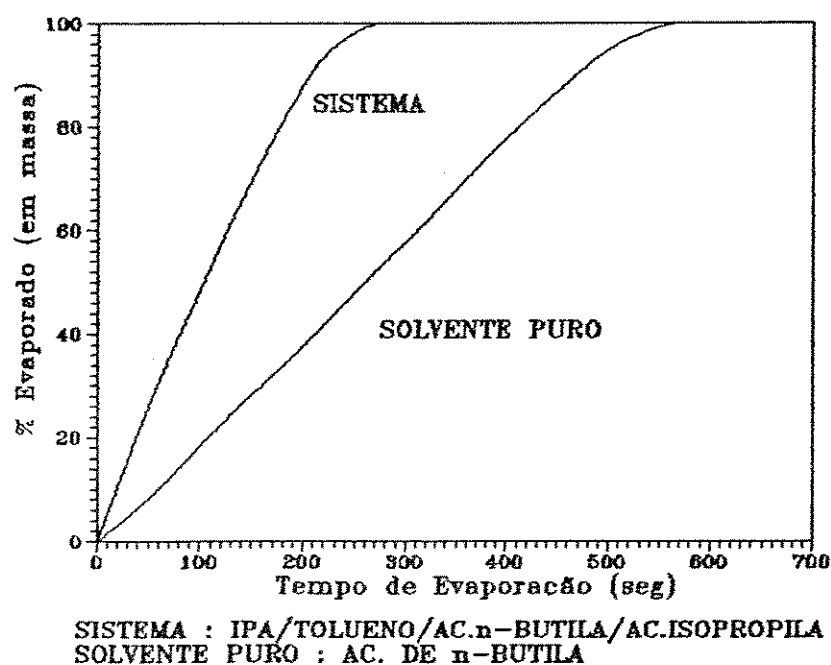


FIGURA II.6 - CURVA DE EVAPORAÇÃO DE UM SOLVENTE E DE UMA MISTURA

É possível observar a linearidade da curva do solvente puro em relação ao tempo, para a evaporação que ocorre até 90%. Esta consideração não é válida para a mistura, fato este que será abordado mais adiante. As curvas de evaporação são uma ferramenta bastante útil na elaboração de formulações de misturas solventes, principalmente quando o objetivo é comparar o comportamento evaporativo de sistemas constituídos pelos mesmos solventes mas com composições iniciais diferentes. A avaliação do efeito de outras variáveis, tais como : umidade relativa, velocidade do ar de secagem e introdução de novos componentes nas misturas também é facilmente realizada quando se dispõe de curvas de evaporação.

II.5.2 - INFLUENCIA DO SUBSTRATO

ROCKLIN (1976) apresentou um estudo bastante interessante a respeito da influência do substrato nas taxas de evaporação de solventes puros.

Para tal, uma pequena adaptação foi introduzida no evaporômetro, de tal forma que TER's em superfícies metálicas pudessem ser obtidas.

As medidas normalmente realizadas no evaporômetro possuem o papel de filtro (portanto, uma superfície porosa) como substrato para a amostra líquida.

Entretanto, quando uma cobertura é depositada, por exemplo numa superfície metálica, a evaporação dos solventes ocorre numa superfície lisa. Conseqüentemente, os tempos de evaporação observados em ambos os casos, podem não coincidir. Mais do que isto, o comportamento da evaporação ao longo do tempo não é paralelo para ambas as situações, com as maiores disparidades observadas para a água a para álcoois.

O substrato utilizado no experimento de Rocklin foi um disco de alumínio, muito bem polido, com um diâmetro de 15 mm. Com este substrato substituindo o papel de filtro no evaporômetro, foi possível, então, obter curvas de evaporação para quantidades de

solventes evaporando sobre uma superfície metálica, sob as mesmas condições das medidas tradicionais em papel de filtro. Os dados de TER em superfície metálica podem, então, gerar resultados mais próximos da situação física real de uma formulação aplicada sobre uma superfície qualquer não-porosa. Entretanto, mais uma vez, vale salientar que erros muito sérios podem ser cometidos, se não houver uma compreensão absoluta da maneira como os dados foram obtidos.

II.5.3 - TAXAS DE EVAPORAÇÃO EM BASE MÁSSICA E EM BASE VOLUMÉTRICA

Nas medidas realizadas no evaporômetro são introduzidas amostras líquidas de um mesmo volume de padrão e de solvente em teste, sobre o substrato. Portanto, as TER's dos solventes são determinadas em base volumétrica, da seguinte maneira :

$$TER_{vol} = \frac{t_{90(ac. \text{ de butila})}^{vol}}{t_{90(solvente \text{ em teste})}^{vol}} \quad (II.35)$$

onde : TER_{vol} = taxa de evaporação relativa em base volumétrica

t_{90}^{vol} = tempo de evaporação de 90% do volume da amostra

Se o aparelho for calibrado de tal forma que amostras líquidas de um mesmo volume de solventes sejam equivalentes a uma determinada massa da amostra de 0,7 ml do padrão, então os resultados são obtidos em base mássica, e a TER expressa da seguinte maneira :

$$TER_w = \frac{t_{90(ac. \text{ de butila})}^w}{t_{90(solvente \text{ em teste})}^w} \quad (II.36)$$

onde : TER_w = taxa de evaporação relativa em base mássica
 t_{90}^w = tempo de evaporação de 90% da massa da amostra

Evidentemente que ambas as formas de representar a taxa podem ser utilizadas. O importante é que as condições de medida sejam claramente identificadas. Além disso, a conversão de um tipo de taxa para outra é facilmente realizada, utilizando-se a massa específica do padrão e do solvente em teste.

O tempo de 90% em termos de massa pode ser dado por :

$$t_{90}^w = \frac{t_{90}^{vol}}{\rho} \quad (II.37)$$

onde : ρ = massa específica do solvente (g/cm³)

E a taxa de evaporação relativa , em termos de massa, será, portanto, dada por :

$$TER_w = \frac{t_{90}^{vol}(\text{ac. de butila})}{t_{90}^{vol}(\text{solvente em teste})} \times \frac{\rho(\text{solv. em teste})}{\rho(\text{ac. de butila})} \quad (II.38)$$

CAPÍTULO III

MODELOS DE EVAPORAÇÃO E ALGORITMOS DE CÁLCULO

III.1 - INTRODUÇÃO

Uma vez estabelecida a relação entre a evaporação de solventes e os fenômenos moleculares de caráter físico-químico que ocorrem na superfície líquida e acima desta, a abordagem matemática do processo torna-se então necessária, de tal forma que se possa observar a validade da predição das propriedades evaporativas de misturas de solventes orgânicos e de sistemas aquosos. O desenvolvimento dos algoritmos de cálculo também será assunto abordado neste capítulo.

Na década de 60, quando os recursos computacionais eram escassos e pouco utilizados na Termodinâmica, os modelos de evaporação utilizados pelas companhias de insumos das indústrias de tintas, adotavam uma série de simplificações nos procedimentos de cálculo, as quais eram capazes de fornecer apenas predições grosseiras dos resultados obtidos no laboratório (BOLETIM TÉCNICO DA SHELL (1969)).

Sob o ponto de vista da Termodinâmica, a aproximação mais grave estava no cálculo dos coeficientes de atividade. Estes eram considerados constantes ao longo da evaporação, e, portanto, independentes da concentração (a qual pode variar bastante durante o processo). Mais adiante, a importância do cálculo preciso dos coeficientes de atividade será observada.

Como medidas experimentais são de alto custo e tomam bastante tempo , a utilização de programas computacionais de simulação é bastante útil, uma vez que fatores ambientais que

afetam a evaporação, tais como umidade relativa, temperatura e fluxo de ar, podem ter seus valores variados rapidamente, com os efeitos correspondentes imediatamente observados. Além disso, a composição inicial de uma mistura solvente, a massa inicial desta mistura, ou mesmo os tipos de solventes que a compõem, podem ser livremente manipulados e os resultados então, avaliados.

Entretanto, o uso do bom senso por parte do formulador no momento de elaborar uma mistura solvente é de fundamental importância, uma vez que os modelos de evaporação são apenas representações aproximadas do comportamento real dos sistemas.

As principais hipóteses simplificadoras dos modelos de evaporação, consideradas neste trabalho e adotadas pela maioria dos autores, são as seguintes :

- (1) A difusão da molécula de solvente no interior da fase líquida é rápida, e, portanto, não afeta o valor da taxa de evaporação;
- (2) A mudança de fase (líquida para vapor) da molécula do solvente que ocorre na superfície também é rápida quando comparada à difusão no filme de ar estacionário sobre a superfície;
- (3) A difusão de um componente através da camada de ar estacionária sobre a superfície líquida não é afetada pela difusão dos demais componentes;
- (4) Como a presença do polímero afeta a difusão da molécula do solvente nos estágios finais do processo de formação do filme, a evaporação é acompanhada até que 90% da mistura tenha evaporado. Em outras palavras, os modelos tratam da fase molhada do processo.

Os diversos fatores que serão considerados pelos modelos da evaporação que ocorre até t_{90} , são os seguintes :

a) taxa de evaporação do solvente puro

Este valor está diretamente relacionado à pressão de vapor do solvente, ao peso molecular e ao coeficiente de difusão, e, conseqüentemente, depende da temperatura.

b) umidade relativa

Influencia diretamente nas taxas de evaporação de sistemas aquosos, podendo provocar tempos de evaporação indesejáveis nestes sistemas. No caso da evaporação de misturas orgânicas, pode ocorrer separação de fase, fenômeno não estudado neste trabalho.

c) temperatura

Variações da temperatura ambiente modificam a umidade relativa do ar, bem como as taxas de evaporação e a temperatura de evaporação da mistura líquida.

d) fluxo de ar

Quanto maior for a velocidade do ar, menor será a altura da camada limite da mistura vapor e ar sobre a superfície líquida, e a mistura evapora mais rapidamente, pois o valor da taxa de evaporação do solvente na mistura aumenta.

e) efeitos de não-idealidade

As interações energéticas no líquido e a forma e o tamanho das moléculas afetam o valor da taxa de evaporação do solvente na mistura, e são expressas por coeficientes de atividade.

Como todos estes efeitos estão relacionados à transferência de massa e difusão das moléculas dos solventes, bem como às interações energéticas entre estas moléculas e à variação da temperatura do sistema, a equação da taxa combina propriedades cinéticas e de equilíbrio termodinâmico.

Com relação aos fatores cinéticos, o modelo de evaporação pode levar em conta efeitos tais como o da velocidade do ar de secagem e da umidade relativa do ambiente. Sob o ponto de vista dos aspectos termodinâmicos, a equação da taxa incorpora os

coeficientes de atividade dos solventes na mistura, expressando deste modo a não-idealidade da fase líquida, e também efeitos de resfriamento da solução.

De um modo geral, todos os modelos utilizam os conceitos da Termodinâmica do Equilíbrio de Fases e realizam um balanço diferencial de massa ao longo do tempo, para a obtenção dos resultados finais de tempo de evaporação e comportamento dinâmico da composição da mistura solvente.

A sofisticação de cada modelo e o rigor termodinâmico adotados irão determinar a flexibilidade de utilização do algoritmo de cálculo e a qualidade dos resultados, quando comparados aos valores experimentais. Esta sofisticação está relacionada ao número de fatores considerados, e também ao cálculo dos coeficientes de atividade dos componentes do sistema.

A seguir, três modelos de evaporação encontrados na literatura serão apresentados, a saber : modelo de Walsham e Edwards, modelo de Rocklin e modelo de Dillon, e, em seguida, serão feitas considerações a respeito do modelo proposto neste trabalho e do algoritmo desenvolvido.

Os dois primeiros trabalhos foram desenvolvidos na *Shell Chemical Co.* e o terceiro na *Union Carbide Co.* O primeiro deles tem importância histórica, pois serviu como ponto de partida para os procedimentos de cálculo posteriormente apresentados. O segundo é uma sofisticação do primeiro, com a adoção de um número de fatores maior. O terceiro traz consigo uma abordagem um pouco diferenciada em relação aos anteriores, e, por fim, o algoritmo proposto, que se apresenta com sugestões inovadoras e é de grande versatilidade, incorporando as características mais consistentes dos três primeiros, no que diz respeito a utilização de taxas de evaporação relativas (e suas conversões em taxas absolutas), correção da umidade relativa do ambiente, cálculo de coeficientes de atividade e consideração do resfriamento da solução e da velocidade do ar de secagem. O segundo e o terceiro modelo não surgiram numa ordem cronológica crescente, mas por razões didáticas serão assim apresentados.

III.2 - MODELO DE WALSHAM E EDWARDS

WALSHAM e EDWARDS (1971) apresentaram o primeiro procedimento de cálculo para a simulação em computador da evaporação de misturas solventes. Nesse trabalho, os autores discutem o desenvolvimento teórico de um modelo capaz de simular a curva de evaporação completa de um sistema solvente multicomponente, e predizer a concentração do líquido remanescente durante o processo. Sua utilização é marcadamente direcionada para a reformulação de sistemas solventes já existentes na indústria de tintas, com alguns objetivos específicos, tais como :

- (1) Reduzir o custo e ao mesmo tempo manter o desempenho da aplicação;
- (2) Melhorar o desempenho;
- (3) Tornar o sistema compatível com a legislação de controle de poluição ambiental, com um aumento mínimo nos custos da formulação.

Paralelamente a estas preocupações , é ressaltada a importância da mistura solvente após a reformulação continuar apresentando as mesmas condições evaporativas, a mesma capacidade de dissolução da resina e a mesma viscosidade da mistura original, de tal modo que o tempo de secagem e o método de aplicação da tinta não se alterem.

Baseados no trabalho de Sletmoe (SLETMOE (1966)), descrito anteriormente, Walsham e Edwards consideram a difusão das moléculas do solvente através da camada de vapor e ar estacionária sobre a superfície líquida como sendo a etapa limite do processo. As demais hipóteses apresentadas no início deste capítulo também são adotadas.

O ponto de partida do trabalho é a consideração da linearidade da taxa de evaporação até 90% em massa de um solvente puro (ver Figura II.7), a partir de dados experimentais do evaporômetro, a qual pode ser calculada segundo a equação :

$$r = \frac{w}{T_{90}} \quad (III.1)$$

onde : r = taxa de evaporação, em g/seg por unidade de área.

w = massa do solvente evaporado em T_{90} , em g por unidade de área.

T_{90} = tempo, em seg, necessário para evaporar 90% em peso do solvente considerado.

Admite-se que existe um gradiente de potencial químico que pode ser expresso como uma diferença de pressão parcial entre as fases líquida e vapor, o qual provoca a evaporação do solvente. Como a difusão da molécula através da camada estacionária sobre a superfície líquida é a etapa limitante do processo, segundo os autores, a taxa de evaporação pode ser expressa como sendo proporcional à pressão de vapor do solvente.

Já que a taxa de evaporação total da mistura é igual à soma das taxas de evaporação dos solventes individuais (Princípio da Conservação da Massa), pode-se escrever :

$$R_{TOTAL} = \sum_{i=1}^n R_i \quad (III.2)$$

onde : R_{TOTAL} = taxa de evaporação total (g/seg/cm²).

R_i = taxa de evaporação do solvente i na mistura (g/seg-cm²).

Para uma solução ideal, uma regra de mistura linear poderia ser aplicada para os tempos de evaporação dos solventes individuais, e o tempo de evaporação total seria determinado. Entretanto, são bem mais comuns as soluções de moléculas de tamanhos e estruturas diferentes, as quais caracterizam a não-idealidade do meio. Neste caso, as taxas de evaporação dos solventes na solução não correspondem às taxas dos solventes quando puros. Considerando que as taxas de evaporação são proporcionais às pressões de vapor, a não-idealidade da mistura manifesta-se através de coeficientes de atividade para a fase

líquida na equação da taxa. A representação matemática vem a seguir.

Da Termodinâmica do Equilíbrio de Fases, podemos escrever para a pressão parcial, P_i , do componente i na mistura líquida solvente, considerando fase vapor ideal :

$$P_i = a_i P_i^{\text{sat}} \quad (\text{III.3})$$

onde : a_i = atividade de i na solução
 P_i^{sat} = pressão de saturação de i (mmHg)

Em uma solução ideal :

$$a_i = x_i \quad (\text{III.4})$$

onde : x_i = fração molar de i

Se a solução é não-ideal, define-se, então, um coeficiente de atividade, de tal forma que :

$$a_i = \gamma_i x_i \quad (\text{III.5})$$

onde : γ_i = coeficiente de atividade do solvente i

A expressão (III.3) fica, então :

$$P_i = \gamma_i x_i P_i^{\text{sat}} \quad (\text{III.6})$$

Pelo tipo de cálculo de coeficientes de atividade adotado pelos autores, foram utilizadas frações mássicas, w_i , ao invés de frações molares na equação (III.6).

Assumindo que a taxa de evaporação é proporcional à pressão parcial do solvente, escreve-se, portanto :

$$R_i = \gamma_i w_i R_i^0 \quad (III.7)$$

onde : w_i = fração mássica do solvente i

R_i^0 = taxa de evaporação do solvente i puro (em g/seg-cm²)

A equação (III.2) pode ser reescrita, então, da seguinte maneira :

$$R_{TOTAL} = \sum_{i=1}^n R_i = \gamma_1 w_1 R_1^0 + \gamma_2 w_2 R_2^0 + \dots + \gamma_n w_n R_n^0 \quad (III.8)$$

A obtenção das taxas de evaporação absolutas de cada componente i , R_i^0 , bem como a área e o substrato de evaporação serão os assuntos a seguir abordados.

Segundo a definição da equação II.35, e levando-se em conta o fato de que taxas de evaporação e tempos de evaporação têm significados opostos, pode-se escrever a taxa de evaporação relativa como sendo a razão entre a taxa de evaporação do solvente puro e a taxa de evaporação absoluta do padrão, para as mesmas condições :

$$TER = \frac{R_i^0}{R_{ACETATO}^0} \quad (III.10)$$

Ou ainda,

$$R_i^0 = R_{ACETATO}^0 (TER)_i \quad (III.11)$$

A questão passa a ser, então, qual o valor que deve ser usado para a taxa de evaporação absoluta do acetato de n-butila. Este valor pode variar toda vez que se calibra o evaporômetro.

Entretanto, esta variação é muito pequena, já que o t_{∞} de uma amostra de 0,7ml do padrão situa-se na faixa de 470 ± 3 segundos. Como faz parte deste trabalho elaborar um programa computacional versátil para simular a evaporação de misturas solventes, torna-se pouco prático solicitar do usuário, toda vez que o algoritmo é calculado, o valor do t_{∞} do padrão, mesmo porque nem sempre se dispõe de um evaporômetro para a obtenção de tempos de evaporação. Por sua vez, as TER's de vários solventes orgânicos são facilmente encontradas em catálogos das companhias fabricantes de solventes e diversas publicações a respeito do assunto. Antes de calcular o valor da taxa de evaporação absoluta, outros aspectos precisam de um esclarecimento : a área e o substrato de evaporação.

Neste modelo, e no seguinte, a simulação do processo é realizada para condições idênticas àsquelas encontradas no evaporômetro. Ou seja, a evaporação ocorre a 25°C num substrato de papel de filtro que apresenta uma área de evaporação de 128 cm^2 , segundo a norma ASTM D 3539.

Como os valores utilizados na equação de conversão (equação (III.11)) são valores relativos, isto significa que são obtidos sob as mesmas condições, ou seja, o padrão e o solvente puro ou a mistura solvente evaporam num substrato de papel de filtro cuja área de evaporação é igual a 128 cm^2 . Assim, ao se determinar as taxas de evaporação absolutas, pode-se escrevê-las em g/seg , pois estas taxas são referentes a uma mesma área de evaporação.

Com base nestas informações, calcula-se a taxa de evaporação absoluta para o acetato de n-butila, tomando-se a densidade a 25°C igual a $0,878\text{ g/ml}$ (LANGE's HANDBOOK OF CHEMISTRY (1961)), o que dá uma massa de 90 % de uma amostra de 0,7 ml igual a :

$$90\% \times 0,878\text{ g/ml} \times 0,7\text{ ml} = 0,55314\text{ g} \quad (\text{III.12})$$

Para um t_{∞} de evaporação sobre papel de filtro tomado como sendo igual a 470 seg (valor arbitrário), a taxa de evaporação absoluta do padrão é, portanto igual a :

$$R_{\text{ACETATO}}^0 = \frac{\text{massa de 90\%}}{t_{90}} = \frac{0,55314 \text{ g}}{470 \text{ seg}} \quad (\text{III.13})$$

Ou ainda,

$$R_{\text{ACETATO}}^0 = 0,001177 \text{ g/seg} \quad (\text{III.14})$$

Este será o valor adotado para a conversão das taxas relativas em taxas absolutas, para os solventes nas misturas dos modelos de Walsham e Edwards e também de Rocklin (o próximo modelo a ser apresentado). É importante ressaltar que os autores não esclarecem com que valores realizam suas conversões, deixando parecer apenas que estas são realizadas segundo os resultados experimentais obtidos a cada calibração do evaporômetro.

Apenas reescrevendo a equação (III.11), tem-se para a equação de conversão de taxas relativas em taxas de evaporação absolutas :

$$R_i^0 = 0,001177 \times (\text{TER})_i \quad (\text{III.15})$$

Para o cálculo dos coeficientes de atividade, Walsham e Edwards propõem a utilização de uma modificação da Eq. de Van Laar, para sistemas multicomponentes, hoje considerado um modelo ultrapassado, que depende de parâmetros específicos para cada classe de componentes, conforme mostrado na referência original.

O algoritmo de cálculo proposto por Walsham e Edwards realiza um balanço diferencial de massa ao longo do tempo, para calcular o tempo de evaporação total da mistura solvente e a composição final do líquido.

A suposição da linearidade da taxa de evaporação feita para o solvente puro não se aplica para a mistura. Entretanto, durante um intervalo de tempo, dt , a taxa de evaporação de um

pequeno intervalo de massa, dw , pode ser considerada constante. Segundo a equação (III.8), esta taxa é dada por :

$$\frac{dw}{dt} = \sum_{i=1}^n \gamma_i w_i R_i^0 \quad (\text{ III.20 })$$

Deste modo, já que a composição inicial é conhecida, a partir de uma certa quantidade de líquido evaporado, dw , é possível calcular γ_i e encontrar dt . Como a difusão através da camada de ar sobre a superfície é a etapa limitante do processo, considera-se que instantaneamente o líquido está em equilíbrio com o seu vapor e a variação da composição pode ser determinada por um balanço material, como nos cálculos de estágios de equilíbrio da destilação.

Com a nova composição da fase líquida é possível calcular novos valores de coeficientes de atividade e o tempo necessário para evaporar mais um incremento de massa. Este procedimento é repetido, até que se obtenha t_{∞} , ou seja, até que 90% da mistura líquida evapore. Deste modo, é possível simular a curva de evaporação e a composição final da mistura solvente.

A predição de tempos de evaporação e composição final da mistura é limitada à evaporação sobre papel de filtro, a 25 °C e condições aerodinâmicas do evaporômetro. O método é aplicado para diversas formulações orgânicas, mas falha para sistemas aquosos (pelo tipo de cálculo dos coeficientes de atividade) e situações onde há separação de fases (ROCKLIN e BONNER (1980)). Mesmo assim, os resultados são muito bons quando comparados aos obtidos no evaporômetro.

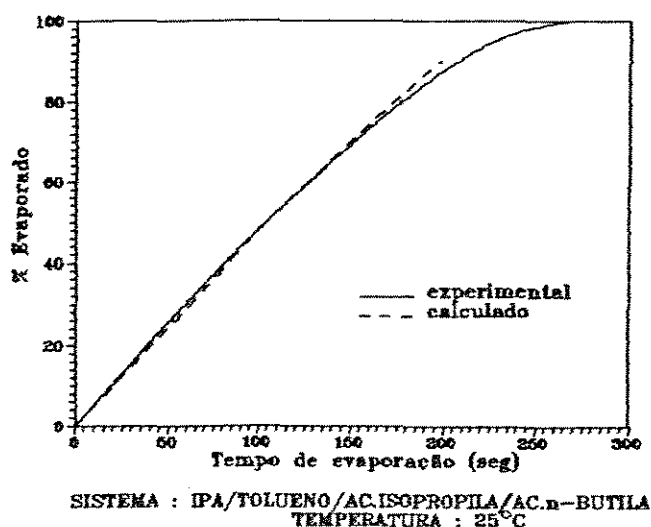
O quadro a seguir apresentam os valores calculados por Walsham e Edwards, comparados aos valores experimentais, para diversos sistemas orgânicos. Os três primeiros sistemas correspondem a misturas que também foram calculadas pelo algoritmo de cálculo proposto, e os dois primeiros a misturas que também foram calculadas por Rocklin (a comparação dos valores é realizada no início do próximo capítulo). Em seguida, alguns gráficos apresentam uma adaptação das curvas de evaporação obtidas pelos autores para alguns sistemas solventes:

TABELA III.1 - TEMPOS DE EVAPORAÇÃO CALCULADOS E EXPERIMENTAIS
DE ALGUNS SISTEMAS SOLVENTES

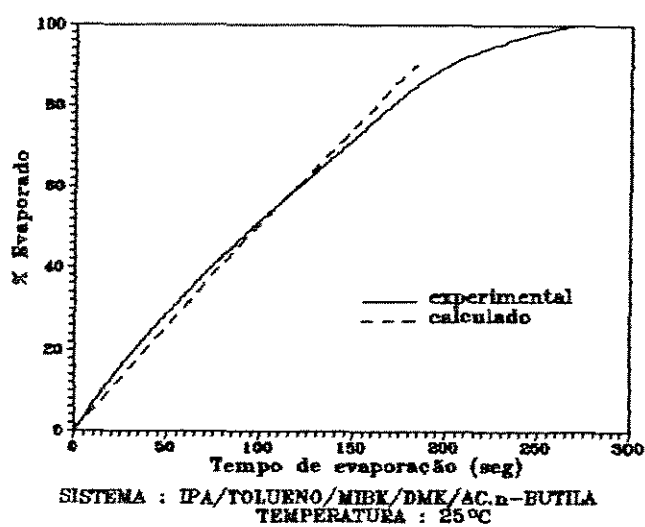
SISTEMA	MISTURA		%v	%v EVAPORADO	TEMPO DE EVAPORAÇÃO (em seg)	
	COMPONENTE				Observado	Calculado
1	Isopropanol	15	10	19	20	
	Tolueno	60	30	59	62	
	Isopropilacetato	15	50	104	104	
	Ac. n-Butila	10	70	151	149	
			90	207	197	
2	Isopropanol	15	10	15	19	
	Tolueno	65	30	52	58	
	Acetona	8	50	96	98	
	M-isobutilcetona	2	70	145	140	
	Ac. n-Butila	10	90	201	183	
3	Isopropanol	16	10	18	20	
	1-Butanol	3	30	56	61	
	Tolueno	60	50	99	104	
	Acetona	10	70	150	148	
	M-isobutilcetona	6	90	207	198	
	Ac. n-Butila	5				
4	Super VM&P 66	20	10	66	54	
	Metilamilacetato	20	30	180	188	
	Shell Sol 70	45	50	320	398	
	Oxitol	15	70	530	653	
			90	875	924	
5	Acetona	30	10	15	19	
	n-Butanol	20	30	52	62	
	Tolueno	12	50	113	112	
	Isopropanol	5	70	200	183	
	Isopropilacetato	10	90	356	339	
	s-Butilacetato	10				
	n-Butilacetato	13				
6	Isopropanol	50	10	16	11	
	Tolu Sol 25	50	30	46	35	
			50	83	64	
			70	126	121	
			90	185	192	

Obs.: Shell Sol, Oxitol, Ciclo Sol e Tolu Sol são marcas registradas da Shell Chemical Co.

A FIGURA III.1 apresenta as curvas de evaporação de alguns dos sistemas da TABELA III.1 . A linha cheia representa os valores experimentais obtidos do evaporômetro (penúltima coluna da tabela) e os valores calculados são mostrados segundo as linhas pontilhadas. Observa-se que a simulação foi realizada até evaporação de 90 % em massa da mistura, apesar do tempo de evaporação ter sido observado até o final do processo. As FIGURAS III.1 (A) e (B), referem-se aos sistemas 1 e 2 da tabela, respectivamente, constituídos de 4 e 5 solventes orgânicos. Já as FIGURAS III.1 (C) e (D) representam as curvas dos sistemas 5 (de 7 solventes) e 6 (contendo 2 solventes), respectivamente.

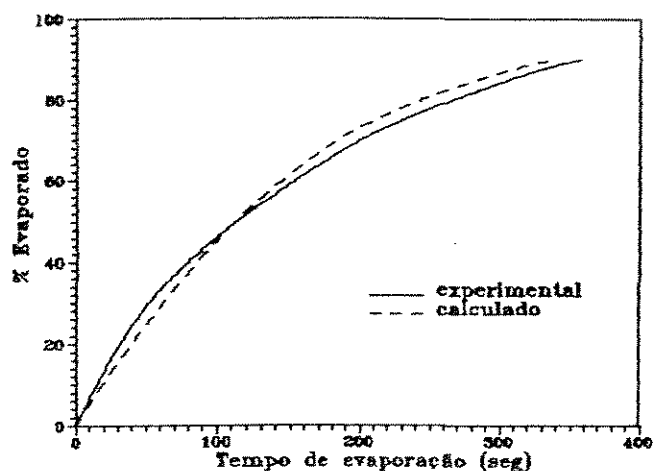


(A)



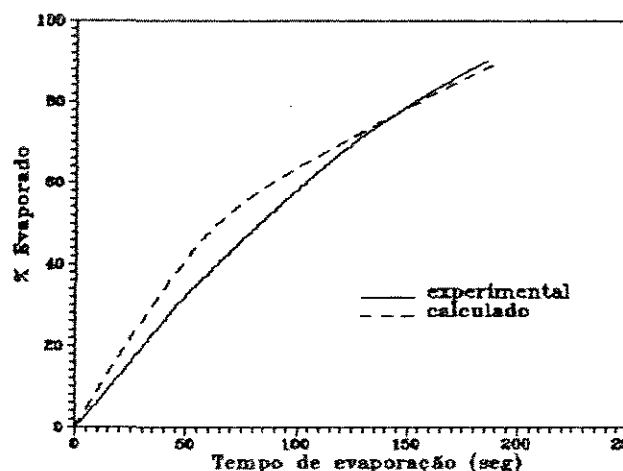
(B)

FIGURA III.1 - CURVAS DE EVAPORAÇÃO DE SISTEMAS A 25°C :
(A) SIST. 1 (B) SIST. 2



SIST.: DMK/NBA/TOLUENO/IPA/AC.n/s/iso-BUTILA
TEMPERATURA : 25°C

(C)



SISTEMA : ISOPROPANOL/TOLU SOL 25
TEMPERATURA : 25°C

(D)

FIGURA III.1 - CURVAS DE EVAPORAÇÃO DE SISTEMAS @ 25°C :
(C) SIST. 5 (D) SIST. 6

A predição dos três primeiros sistemas apresentou-se razoável quando comparada aos valores observados. Para o sistema 6, entretanto, o procedimento adotado por Walsham e Edwards não se mostra satisfatório para calcular o tempo de evaporação da mistura, provavelmente pela presença de um solvente (Tolusol 25) que é na realidade uma complexa mistura de outros solventes.

III.2 - MODELO DE ROCKLIN E BONNER

Um aperfeiçoamento do modelo de Walsham e Edwards, com um cálculo bem mais elaborado dos coeficientes de atividade e a introdução de algumas correções na equação da taxa de evaporação, foi proposto por ROCKLIN e BONNER (1980). Este novo modelo :

- (1) Utiliza o método UNIFAC (FREDESLUND, JONES & PRAUSNITZ (1975)) de contribuição de grupos para cálculo dos γ_i 's ;

(2) Considera efeitos da Umidade Relativa do ar;

(3) Considera a variação da temperatura da solução que evapora.

Com estas modificações com relação ao modelo anterior, é possível aplicar o algoritmo em predições de tempos de evaporação e composição final de sistemas aquosos para qualquer umidade relativa, possibilitando a seleção dos melhores co-solventes e aprimorando a utilização de tais sistemas. Mais uma vez, o modelo é adequado apenas para misturas homogêneas; se ocorre separação de fases, a predição não é válida. As hipóteses apresentadas no início do capítulo são novamente consideradas.

Como os autores também consideram que a etapa que controla a evaporação é a difusão através da camada estacionária sobre a superfície líquida, a equação da taxa de evaporação do solvente i na mistura apresenta-se de forma semelhante à expressão do modelo anterior, com a inclusão de alguns termos :

$$R_i = \gamma_i \times x_i R_i^0 (T_{\text{sol}} / T_{\text{min}_i})^{1/2} \quad (\text{III.21})$$

onde : x_i = fração molar do componente i

T_{sol} = temperatura da solução (em K)

T_{min_i} = temperatura de evaporação do solvente i (em K)

Novamente, como a taxa total de evaporação é a soma das taxas de evaporação de cada um dos componentes, escreve-se :

$$R_{\text{TOTAL}} = \sum_{i=1}^n x_i(t) \gamma_i(t, T_{\text{sol}}) R_i^0(t) (T_{\text{sol}} / T_{\text{min}_i})^{1/2} \quad (\text{III.22})$$

Desta vez, pode-se observar que a equação da taxa utiliza frações molares, ao invés de frações mássicas, o que está de acordo com o cálculo dos coeficientes de atividade, realizado em base molar. O aparecimento do termo de correção de temperatura com um expoente igual a $1/2$ deve-se a observação da relação

entre taxa de evaporação e temperatura neste grau de dependência (como na equação de Gardner, Eqs. II.11 a II.13 , pág. 14).

Outros fatores que foram introduzidos no modelo serão melhor explicados a seguir.

UMIDADE RELATIVA

Na última década, tomando-se como base uma legislação de controle ambiental cada vez mais rígida, as tintas à base d'água passaram a ter extraordinário valor de aplicação, promovendo estudos científicos não só na área de co-solventes e propriedades evaporativas dos sistemas, mas também no campo do desenvolvimento de resinas aquosas, novos métodos de aplicação e novos pigmentos (ANAIS DO II CONGRESSO INTERNACIONAL DE TINTAS (1991)). Além disto, a disponibilidade e o baixo custo deste solvente são incomparáveis aos de qualquer outro produto orgânico.

A partir destas considerações, a umidade relativa passa a ser um parâmetro de fundamental importância para o estudo da evaporação de sistemas aquosos, pois a adição de água determina o desempenho da cobertura, o método de aplicação, o tempo de secagem e o custo da formulação.

Os efeitos da umidade relativa na evaporação da mistura solvente aquosa estão, evidentemente, associados àqueles da variação da temperatura da solução e do ambiente. Entretanto, estes aspectos serão tratados separadamente mais adiante, e agora as considerações serão realizadas apenas para explicar como a equação da taxa de evaporação da água na mistura deve ser escrita.

A umidade relativa afeta diretamente o tempo de evaporação e a composição do sistema aquoso, pois a taxa de evaporação da água na mistura será tanto menor quanto maior for a umidade relativa. Para valores muito altos de umidade, o problema pode tornar-se crítico (ROCKLIN (1978)), pois enquanto os co-solventes evaporam, a água permanece na solução, podendo provocar a precipitação da resina. Além disso, a relação entre as concentrações da água e dos co-solventes pode variar bastante

durante a evaporação, comprometendo a formação do filme.

No modelo de Rocklin e Bonner, um termo linear empírico de correção para a umidade relativa é introduzido na equação da taxa de evaporação da água, a qual se apresenta da seguinte maneira :

$$R_{H_2O} = \left[1 - \frac{UR}{100} \right] x_{H_2O} \gamma_{H_2O} R_{H_2O}^0 (T_{sol}/T_{min_{H_2O}})^{1/2} \quad (III.23)$$

onde : R_{H_2O} = taxa de evaporação da água na mistura (g/seg)

UR = umidade relativa do ambiente (em %)

Segundo os autores, a utilização do fator $[1 - UR/100]$ gera resultados com uma boa aproximação do comportamento real. Ainda assim, este termo merece algumas críticas sob o ponto de vista do fenômeno em si, pois ele se apresenta apenas como um multiplicador matemático, enquanto que a umidade relativa do ar tem o significado físico de pressão parcial da água na fase vapor. Posteriormente este fato será novamente discutido.

RESFRIAMENTO DA SOLUÇÃO

Quando um solvente evapora, uma certa quantidade de energia é necessária para que moléculas passem da fase líquida para a fase vapor (JOLY (1987)). Esta energia pode ser obtida :

- por condução de calor, pela superfície de contato;
- por condução de calor e radiação térmica, através da interface com o ambiente;
- da própria solução, numa evaporação adiabática.

Se através da condução no substrato e da radiação e condução do ambiente não for possível fornecer energia à mistura

solvente capaz de fazê-la evaporar, a maneira pela qual o processo ocorrerá será as expensas da energia da solução, ocorrendo queda de temperatura. Este efeito pode ser bastante pronunciado, ao ponto do vapor d'água existente na atmosfera condensar na superfície líquida.

Baseados nestas observações e medindo experimentalmente a temperatura de evaporação do solvente puro, através de termopares em contato direto com o papel de filtro no evaporômetro, Rocklin e Bonner sugerem a utilização de um termo de correção da taxa de evaporação de cada componente, o qual leva em conta o fato da mistura solvente evaporar numa temperatura inferior à temperatura ambiente. Este termo, como pode ser visto na equação (III.21), é dado por :

$$\left(\frac{T_{\text{sol}}}{T_{\text{min}}_{\text{H}_2\text{O}}} \right)^{1/2} \quad \text{(III.24)}$$

A tabela a seguir mostra os valores da temperatura de evaporação, T_{min} , para algumas substâncias :

TABELA III.2 - VALORES DE T_{min} PARA ALGUMAS SUBSTÂNCIAS

SOLVENTE	$T_{\text{min}} (^{\circ}\text{C})$
Água	15,6
Acetona	0,0
Metil-etil-cetona	10,0
Etanol	12,2
Isopropanol	14,7
Tolueno	18,4
2-Etóxi-etanol	21,3
Acetato de n-butila	22,0

Obs.: Substrato: papel de filtro

Temperatura do aparelho : 25°C
(ASTM D3539)

Estes valores de T_{min} são os únicos disponíveis na literatura, e a obtenção de um número adicional deles depende do procedimento experimental descrito anteriormente, com a utilização de termopares em contato com a superfície de evaporação.

Para se calcular T_{sol} , os autores realizam um balanço de energia baseado no resfriamento evaporativo dos solventes individuais, ou seja, nos valores de T_{min} . O método não é muito rigoroso, mas apresenta resultados satisfatórios para o propósito.

São adotadas várias simplificações, dentre as quais estão as seguintes hipóteses :

- (1) A entalpia de mistura é pequena, comparada à perda de energia na forma de calor na evaporação;
- (2) As capacidades caloríficas permanecem constantes durante a evaporação, e
- (3) A temperatura da solução cai, instantaneamente para seu valor no estado estacionário, T_{sol} , e, portanto, depende apenas da composição da mistura.

Se a entalpia de mistura é desprezível, significa que a quantidade de calor necessária para evaporar a mistura é igual a que seria necessária para evaporar a mesma quantidade dos seus componentes quando puros. Sendo resfriada da temperatura do evaporômetro até a temperatura T_{sol} , a mistura perde, portanto, a mesma quantidade de calor que seria perdida pelos componentes sem se misturarem, se cada um fosse resfriado da temperatura do aparelho até a sua própria temperatura de evaporação, T_{min} .

Uma vez que a perda de calor da mistura solvente é também a soma do calor perdido pelos componentes dissolvidos, todos sendo resfriados à mesma temperatura, T_{sol} , os efeitos totais de resfriamento dos solventes puros e dissolvidos podem ser igualados, segundo a equação :

$$\sum_i n_i C_{p_i} (298,15 - T_{sol}) = \sum_i C_{p_i} (298,15 - T_{min_i}) n_i \quad (III.25)$$

onde : n_i = número de moles de i

C_{p_i} = capacidade calorífica de i

Isolando-se o valor de T_{sol} , na equação (III.25), pode-se escrever :

$$T_{sol} = 298,15 - \frac{\sum_i C_{p_i} (298,15 - T_{min_i}) n_i}{\sum_i n_i C_{p_i}} \quad (III.26)$$

Como durante o processo de evaporação a composição varia, fica evidente que T_{sol} também se modifica ao longo do tempo.

COEFICIENTES DE ATIVIDADE

O método UNIFAC foi escolhido para se calcular os coeficientes de atividade por se tratar de um método de contribuição de grupos, o qual utiliza parâmetros de interação energética entre estes grupos, com alguns destes sendo função da temperatura, e independe da natureza das moléculas que compõem a mistura solvente. Este tipo de cálculo é de grande utilidade, já que o número de compostos orgânicos que participa da formulações de tintas é muito extenso, e, por outro lado, o número de grupos UNIFAC que constituem estes compostos não passa de 50.

Com relação ao modelo de Walsham e Edwards, este método de cálculo dos coeficientes de atividade apresenta-se agora de forma mais adequada. A eq. de Van Laar modificada é bem menos rigorosa do que o método UNIFAC e para os estudos de Rocklin a água participa da maior parte dos sistemas, exigindo uma atenção especial com relação à não-idealidade do meio. Além disso, a cada passo de incremento de massa a temperatura da mistura solvente

varia, e o cálculo dos coeficientes de atividade deve levar isto em conta.

APLICAÇÕES DO MODELO

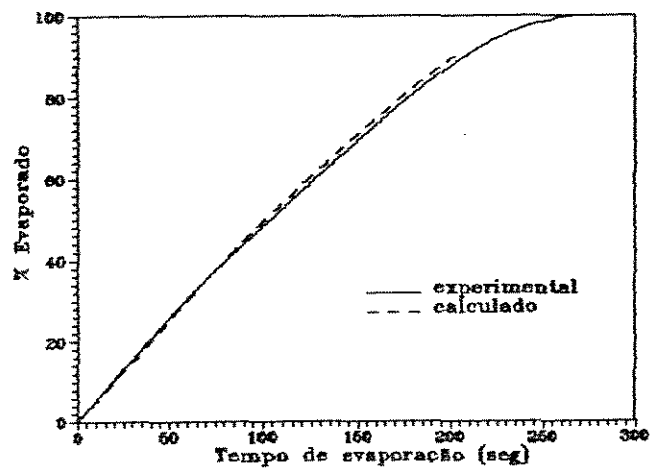
O algoritmo de cálculo é idêntico ao do modelo descrito anteriormente, com a realização de um balanço diferencial de massa para cada incremento de líquido que evapora. Os resultados obtidos no computador também permitem a elaboração das curvas de evaporação e o acompanhamento da variação da composição do sistema ao longo do tempo.

Apesar de ter sido desenvolvido com a preocupação de estudar sistemas aquosos, o modelo de Rocklin e Bonner pode ser aplicado também para misturas de solventes orgânicos, sem a consideração do efeito da umidade relativa.

A Tabela III.3 apresenta um quadro de resultados para quatro sistemas formados de misturas de solventes orgânicos de interesse comercial. Os dois primeiros são os mesmos estudados por Walsham e Edwards (Tab. III.2), e de um modo geral observa-se a boa concordância dos valores calculados e experimentais. Estes últimos foram obtidos no evaporômetro, sendo as taxas de evaporação relativas dos solventes puros valores experimentais também obtidos no aparelho. Em seguida a representação gráfica dos valores correspondentes aos sistemas 1,2,3 e 4 é mostrada na Figura III.2. Não são disponíveis valores experimentais da composição do sistema durante ou no final da evaporação. Para os três primeiros sistemas, o algoritmo de Rocklin prediz melhor os tempos de evaporação do que o modelo de Walsham e Edwards.

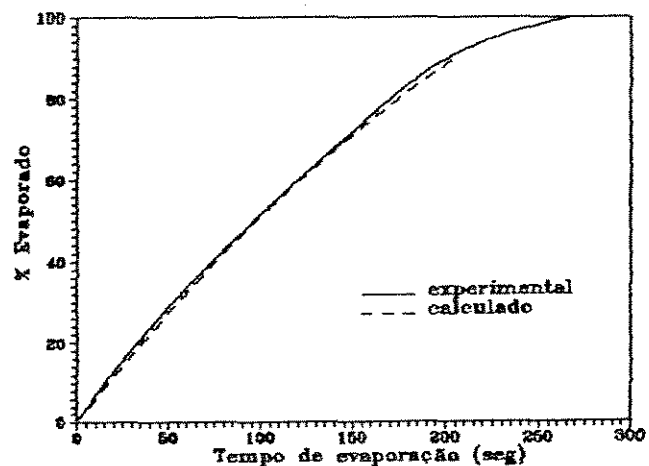
TABELA III.3 - TEMPOS DE EVAPORAÇÃO CALCULADOS E EXPERIMENTAIS
DE ALGUNS SISTEMAS ORGÂNICOS A 25°C

SISTEMA	MISTURA		%vi EVAPORADO	TEMPO DE EVAPORAÇÃO (em seg)	
	COMPONENTE	%v		Observado	Calculado
1	Isopropanol	15	10	19	20
	Tolueno	60	30	59	60
	Isopropilacetato	15	50	104	101
	Ac. n-Butila	10	70	151	147
			90	207	201
2	Isopropanol	15	10	15	17
	Tolueno	65	30	52	55
	Acetona	8	50	96	97
	M-isobutilcetona	2	70	145	147
	Ac. n-Butila	10	90	201	205
3	Acetona	20	10	9	11
	Celossolveacetato	15	30	32	38
	Isopropanol	10	50	73	73
	Tolueno	12	70	141	136
	Tolusol 5	15	90	334	334
	VMP-EC	22			
	Xileno	6			
4	Shell Sol 340 H	54	10	168	210
	Butiloxitol	46	30	576	633
			50	1080	1075
			70	1852	1701
			90	3100	3042



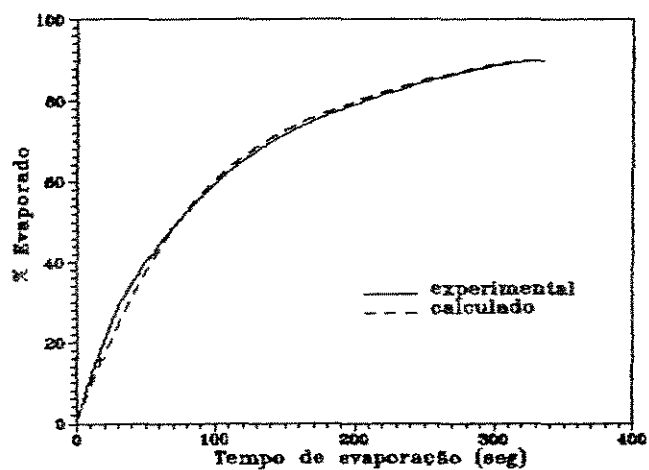
SISTEMA : IPA/TOLUENO/AC.ISOPROPILA/AC.n-BUTILA
TEMPERATURA : 25°C

(A)



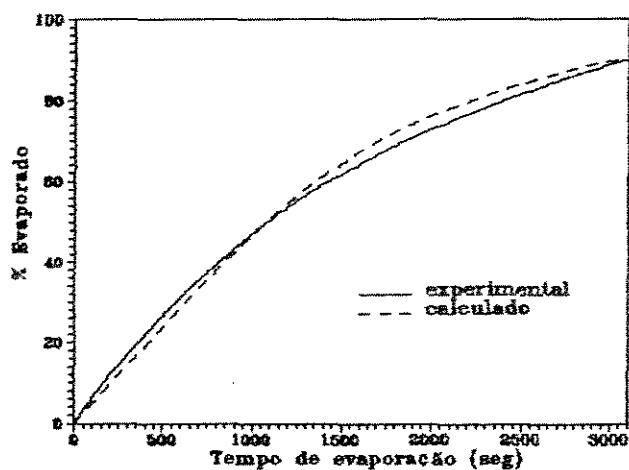
SISTEMA : IPA/TOLUENO/MBK/DME/AC.n-BUTILA
TEMPERATURA : 25°C

(B)



SISTEMA 3 : 7 COMPONENTES
TEMPERATURA : 25°C

(C)



SISTEMA : SHELL SOL 340 H / BUTILOXITOL
TEMPERATURA : 25°C

(D)

FIGURA III.2 - CURVAS DE EVAPORAÇÃO DE SISTEMAS A 25°C

(A) SISTEMA 1 , (B) SISTEMA 2 ,

(C) SISTEMA 3 e (D) SISTEMA 4

Um sistema orgânico de seis componentes : Tolueno, Xileno, Metiletilcetona, Isopropanol , Solvente AC e Saturados, foi também testado por Rocklin com resultados comparados aos valores experimentais segundo a FIGURA III.3 :

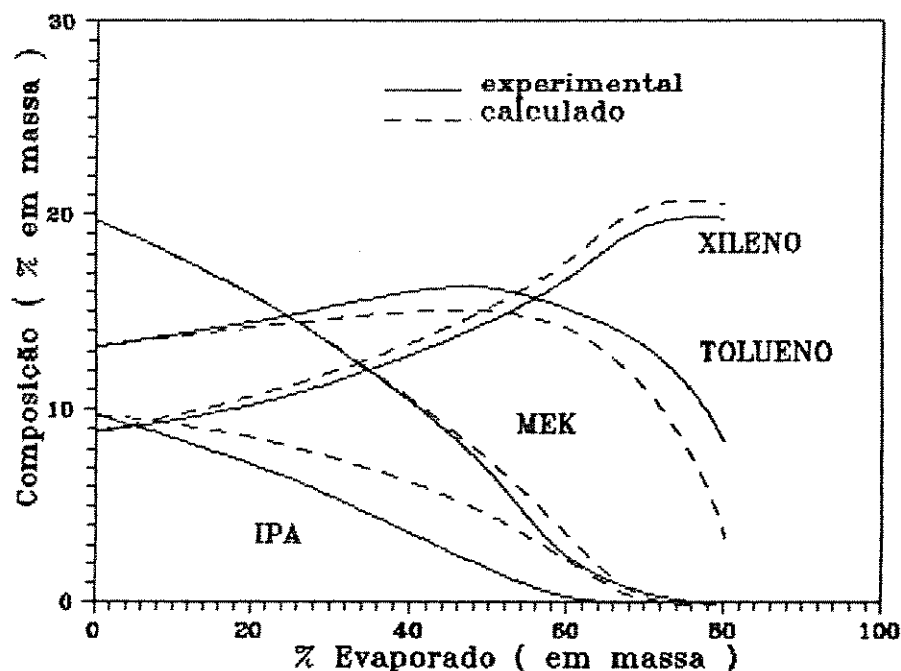


FIGURA III.3 - CURVAS DE COMPOSIÇÃO A 25°C. SISTEMA ORGANICO DE 6 COMPONENTES

Para a obtenção da curva experimental (as linhas cheias correspondem aos valores experimentais e as pontilhadas aos valores calculados), a cada passo da evaporação a mistura solvente deve ser rapidamente removida do aparelho e ter as concentrações dos solventes indicadas por cromatografia. Por clareza, foram representadas curvas de apenas 4 componentes. Os valores numéricos encontram-se na TABELA III.4 , mostrada a seguir .Exceto para os saturados e para o tolueno, a predição da variação da composição desta mistura solvente apresentou-se bastante razoável.

TABELA III.4 - BALANÇO DA COMPOSIÇÃO DURANTE A EVAPORAÇÃO DE UMA MISTURA DE SOLVENTES ORGÂNICOS

COMPONENTE		%v EVAPORADO:	COMPOSIÇÃO EM CADA ESTÁGIO DA EVAPORAÇÃO, %v1				
			0	25	60	70	80
Saturados	Obs.	30,5	30,2	23,7	17,2	9,3	
	Calc.		27,8	20,3	14,2	2,2	
Tolueno	Obs.	13,2	14,8	15,1	13,2	8,3	
	Calc.		14,4	14,1	11,0	3,4	
Xileno	Obs.	8,9	10,7	16,7	19,4	19,8	
	Calc.		11,2	17,6	20,4	20,6	
MEK	Obs.	19,7	14,7	2,4	0,45	0,0	
	Calc.		14,7	3,5	0,3	0,0	
IPA	Obs.	9,7	6,4	0,3	0,0	0,0	
	Calc.		8,1	1,2	0,1	0,0	
C Solv. AC	Obs.	17,9	23,2	42,0	48,6	62,6	
	Calc.		23,7	42,5	54,0	73,8	

OBS.: MEK - Metiletilcetona

IPA - Álcool isopropílico

C.Sol. AC - Marca Registrada da Shell

Temperatura : 25 °C

Vários outros sistemas aquosos foram estudados , e os resultados calculados foram então comparados aos resultados experimentais obtidos diretamente do evaporômetro, sob as condições ambientais desejadas. O principal parâmetro de observação foi a influência da umidade relativa. Para tal propósito, os experimentos realizados no evaporômetro não seguiram o valor padrão de umidade relativa para determinação dos tempos de evaporação, mas foram alterados segundo a necessidade dos estudos dos autores. O ajuste da umidade no aparelho foi realizado pela mistura de ar seco e ar úmido na entrada do módulo principal da balança.

A tabela a seguir compara dados experimentais e preditos para um sistema aquoso de 4 componentes, sendo um deles de caráter notadamente não-ideal em sistemas deste tipo, que é o dimetilformamida. Os tempos de evaporação apresentados referem-se à evaporação de 70% da amostra, ou seja t_{70} , pois a composição também só foi acompanhada até este valor. A primeira coluna apresenta os valores de umidade relativa considerados para este sistema. Os resultados foram os seguintes :

TABELA III.5 - EVAPORAÇÃO DE UM SISTEMA AQUOSO DE 4 COMPONENTES

UR, %	SOLVENTE	%EVAP:	COMPOSIÇÃO EM CADA ESTÁGIO DA EVAPORAÇÃO, %vt						t_{70} (seg)	
			20		45		70		OBS	CALC
			Obs	Cal	Obs	Cal	Obs	Cal		
15	ÁGUA		64,7	67,4	56,0	61,3	34,2	43,1	1010	1123
	DMF		14,3	12,5	19,3	18,2	31,4	32,7		
	BUTILOXITOL		14,0	10,8	18,1	12,6	28,2	16,9		
	PON		7,0	9,0	6,6	7,9	6,2	7,3		
40	ÁGUA		68,2	69,2	64,3	66,2	53,5	54,5	1670	1489
	DMF		13,7	12,5	18,4	18,2	27,8	32,6		
	BUTILOXITOL		12,6	10,3	14,2	10,5	17,2	10,6		
	PON		5,5	8,0	3,1	5,1	1,5	2,4		
65	ÁGUA		73,9	72,1	74,9	74,1	71,4	66,5	2820	2376
	DMF		12,5	12,5	15,9	18,1	23,2	32,0		
	BUTILOXITOL		10,5	9,2	8,4	6,2	5,4	1,6		
	PON		3,1	6,2	0,8	1,5	0,0	0,0		

OBS.: COMPOSIÇÃO INICIAL (%vt) : ÁGUA 70,0
 DMF 10,0
 BUTILOXITOL 10,0
 PON 10,0

DMF - Dimetilformamida

BUTILOXITOL - 2-Butoxi-etanol

PON - 4-Metóxi-4-Metil-2-Pentanona

Temperatura : 25 °C

As FIGURAS III.4 e III.5 representam graficamente os resultados da TABELA III.5. Nestas figuras é possível avaliar não só o comportamento evaporativo do sistema em função da umidade relativa do ambiente, como também comparar o desempenho do algoritmo de cálculo desenvolvido pelo autor. Através da FIGURA III.5 verifica-se a tendência da água permanecer na solução líquida à medida que a umidade relativa do ambiente aumenta.

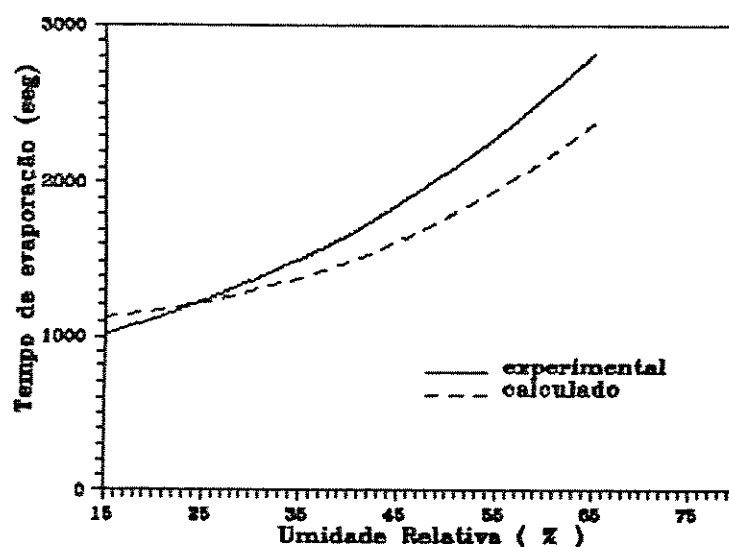


FIGURA III.4 - TEMPO DE EVAPORAÇÃO EM FUNÇÃO DA UMIDADE RELATIVA DO AR A 25 °C

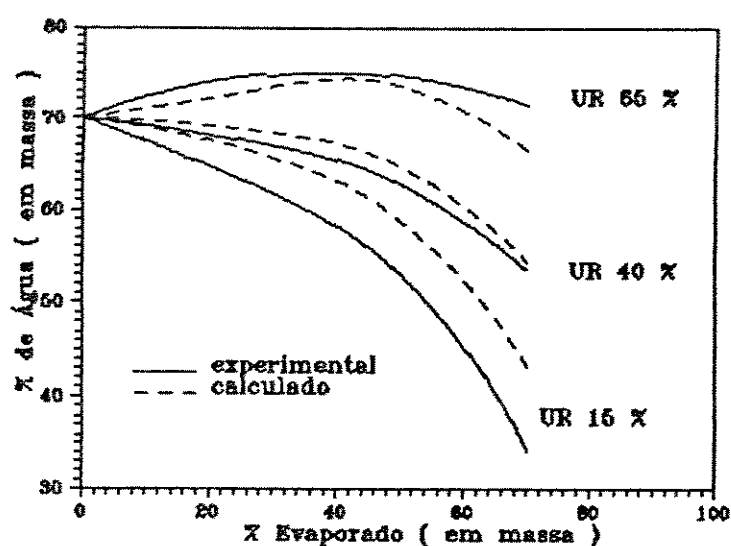


FIGURA III.5 - VARIAÇÃO DA CONCENTRAÇÃO DE ÁGUA EM FUNÇÃO DA UMIDADE RELATIVA DO AR A 25 °C

Uma vez que o algoritmo de Rocklin (assim como o de Edwards) refere-se exclusivamente à evaporação de misturas e solventes puros no evaporômetro, seu uso é limitado a esta condição, exigindo do usuário, necessariamente, TER experimentais. Ainda decorrente deste fato, uma outra limitação séria está na impossibilidade de se considerar diferentes valores para a velocidade do ar de secagem.

III.4 - MODELO DE DILLON

Através de uma observação experimental criteriosa a respeito da influência da velocidade do ar de secagem e da umidade relativa do ambiente, STRATTA, DILLON e SEMP (1978) propuseram um modelo teórico de evaporação de sistemas aquosos de aplicação prática de grande interesse para a indústria de solventes.

Segundo este modelo, aqui simplesmente tratado como modelo de Dillon, a equação da taxa de evaporação do solvente i na mistura, R_i , é dada por :

$$R_i = \frac{dw_i}{dt} = AR_i^{V,T}(\gamma_i x_i - \rho_i) \quad (III.27)$$

onde : w_i = massa de i no líquido remanescente (em g)

A = área da interface líquido-ar (em m^2)

$R_i^{V,T}$ = taxa de evaporação de i quando puro, a uma velocidade V do ar e temperatura T (g/min- m^2)

ρ_i = saturação relativa do vapor

V = velocidade do ar de secagem (em mph)

A saturação relativa, ρ_i , é a fração do vapor do componente i sobre a superfície líquida, no instante em que um novo incremento de massa, dw_i , passa para a fase vapor.

Considerando que existe uma corrente de ar na atmosfera, para os co-solventes orgânicos esta saturação relativa é um valor pequeno. Entretanto, se o solvente considerado for a água, a saturação relativa é a própria umidade relativa, ou seja, $UR/100$, e este termo não pode ser desprezado.

Em outra publicação, Dillon (DILLON (1977)) sugere que a dependência com relação à temperatura das taxas de evaporação dos componentes puros seja calculada de acordo com a equação :

$$R^{V,T} = K_i^V T^{1/2} P_i^{sat,T} \quad (III.28)$$

onde : K_i^V = coeficiente de transferência de massa de i , a uma velocidade do ar V (em $g/min-m^2-K^{1/2}-mmHg$)

T = temperatura absoluta (em K)

$P_i^{sat,T}$ = pressão de vapor de i , A temperatura T (mmHg)

Esta equação é uma modificação da Equação de Gardner (equação (II.11)), considerando o coeficiente de difusão como sendo dado pela equação de Gilliland (equação (II.13)).

A equação (III.28) incorpora os fatores cinéticos no coeficiente de transferência de massa em função da velocidade do ar de secagem, K_i^V . A dependência deste coeficiente com a velocidade do ar é dada por :

$$K_i^V = K_i^0 + \frac{V}{\alpha_i V + \beta_i} \quad (III.29)$$

onde : K_i^0 = coeficiente de transferência de massa quando $V = 0$ (em $g/min-m^2-K^{1/2}-mmHg$)

$\alpha_i = 1^o$ parâmetro de velocidade do ar para o coeficiente K_i^V (em $min-m^2-K^{1/2}-mmHg/g$)

$\beta_i = 2^o$ parâmetro de velocidade do ar para o coeficiente K_i^V (em $min-m^2-K^{1/2}-mmHg-mph/g$)

A origem da expressão (III.29) é explicada pela observação experimental do autor de que para a água e para o acetato de n-butila, a taxa de evaporação (a 25°C e umidade do ar ambiente de 0%) pode ser correlacionada à velocidade do ar pela seguinte equação :

$$R_i^{v,25^\circ C} = R_i^{c,25^\circ C} + \frac{V}{A_i^{25^\circ C} V + B_i^{25^\circ C}} \quad (\text{III.30})$$

onde : A_i^T e B_i^T = coeficientes da velocidade para a taxa de evaporação (em $\text{min-m}^2/\text{g}$ e $\text{min-m}^2\text{-mph/g}$)

O desenvolvimento a seguir mostra a dependência de A_i^T e B_i^T com a temperatura, e demonstra a equação (III.29).

Da equação (III.28), se $V = 0$, então :

$$R_i^{0,T} = K_i^c T^{1/2} P_i^{\text{sat},T} \quad (\text{III.31})$$

Substituindo as equações (III.28) e (III.31) na equação (III.30), tem-se :

$$K_i^v T^{1/2} P_i^T = K_i^c T^{1/2} P_i^{\text{sat},T} + \frac{V}{A_i^T V + B_i^T} \quad (\text{III.32})$$

Dividindo os dois lados desta equação por $T^{1/2} P_i^T$:

$$K_i = K_i^0 + \frac{V}{T^{1/2} P_i^T (A_i^T V + B_i^T)} \quad (\text{III.33})$$

Sejam :

$$\alpha_i = A_i T^{1/2} P_i^T \quad (\text{III.34})$$

$$\beta_i = B_i T^{1/2} P_i^T \quad (\text{III.35})$$

Assim, a equação (III.33) torna-se igual a :

$$K_i^V = K_i^0 + \frac{V}{\alpha_i V + \beta_i}$$

A dependência da pressão de vapor com relação à temperatura é dada pela equação de Antoine :

$$\log_{10} P_i^{\text{sat},T} = a_i - \frac{b_i}{c_i + T} \quad (\text{III.36})$$

onde : T = temperatura (em °C)

a_i, b_i e c_i = constantes de Antoine para o solvente i

Os experimentos foram realizados em um túnel de vento em miniatura, com velocidades que variaram entre 0 e 5 mph. Os valores dos parâmetros A_i , B_i e R_i^0 , ajustados pelo método dos mínimos quadrados, foram os seguintes :

SOLVENTE (25°C)	R_i^0	A_i	B_i
Água	2,58	0,0579	0,0746
Acetato de n-butila	1,86	0,0155	0,0706

TABELA III.6 - PARÂMETROS DE DILLON PARA A VELOCIDADE DO AR

A validade da equação (III.30) para outros compostos orgânicos, utilizando-se os parâmetros do acetato de n-butila, é aceita, desde que se admita que a taxa de evaporação relativa (TER) não dependa da velocidade do ar de secagem. O quadro a seguir

apresenta a comparação entre valores experimentais e calculados de taxas de evaporação de alguns co-solventes orgânicos, para uma velocidade do ar de 2 mph (0,9 m/s) a 25°C. e mostra, pelos bons resultados obtidos, que esta consideração é possível :

TABELA III.7 - TAXAS DE EVAPORAÇÃO A 0,9 m/s E 25°C

CO-SOLVENTE	$R_i^0, 0,9 \text{ m/s}, 25^\circ \text{C} (\text{g/min-m})^2$	
	CALCULADO	EXPERIMENTAL
BUTOXIETANOL	1,68	1,55
PROPOXIPROPANOL	4,72	4,75
ACETATO DE n-BUTILA	21,5	21,2
ISOPROPANOL	61,1	56,7
METILETILCETONA	136,0	113,0

A conversão de taxas relativas em taxas absolutas, ou como Dillon denomina, em constantes de taxa de evaporação, R_i^0 , é dada por :

$$R_i^0 = 0,0186 (\text{TER})_i \quad (\text{III.37})$$

A constante 0,0186 é a taxa de evaporação absoluta do acetato de n-butila a 25°C, dada em g/min-m², dividida pela taxa de evaporação relativa deste padrão, neste caso considerada igual a 100,0.

Deve-se observar a diferença que existe entre a conversão da equação III.37 e a que foi apresentada na equação III.15. Nesta última, foi tomada uma taxa de evaporação absoluta do acetato de n-butila segundo os valores obtidos no evaporômetro segundo a norma ASTM 3539. Já esta conversão adotada por Dillon é caracterizada por apresentar uma taxa absoluta para o padrão

obtida numa outra superfície de evaporação, não especificada. Ou seja, resultados de tempos de evaporação de sistemas solventes serão completamente diferentes para uma mesma massa inicial da mistura, dependendo do modelo adotado.

Uma consideração de caráter inédito apresentada por Dillon refere-se à utilização de TER's teóricas, ao invés das taxas de evaporação relativas obtidas no evaporômetro. A expressão utilizada para o cálculo destas taxas teóricas é :

$$TER_i = 0,08217 P_i^{sat,T} \sqrt{M_i} \quad (III.38)$$

Esta expressão é a própria equação de Langmuir-Knudsen (equação (II.37)), sugerida por Gilbert para calcular taxas de evaporação relativas, com uma pequena diferença na quarta casa decimal da constante 0,8217 . Gilbert apresenta o valor 0,08215 para esta mesma constante. Esta diferença provalvelmente está relacionada ao valor de pressão de vapor do acetato de n-butila adotado por cada um dos autores. Este fator de proporcionalidade é definido empiricamente , e relaciona a pressão de vapor e o peso molecular do solvente i à taxa de evaporação do padrão, a 25°C.

A utilização de taxas relativas teóricas é de grande utilidade, já que não é necessário que se disponha de dados experimentais de tempos de evaporação a partir do evaporômetro. Além disso, admitindo-se que a pressão de vapor em função da temperatura dos componentes da mistura aquosa pode ser calculada facilmente por alguma equação ou método de predição, a quantidade de informações experimentais necessárias para a simulação da evaporação segundo estes modelos teóricos, é bastante reduzida.

A Tabela (III.8) apresenta a comparação dos valores de taxas de evaporação relativas experimentais e calculadas para diversos solventes de interesse na indústria de tintas. Os dados experimentais foram obtidos por Rocklin (ROCKLIN (1976)), em um Evaporômetro Automático tipo Shell, segundo a norma ASTM D 3539. Os valores estão em base mássica e o substrato é o filtro de

papel.

As taxas teóricas foram calculadas por Dillon através da equação (III.38). Para alguns solventes (os quais estão assinalados na tabela), entretanto, o autor não apresentou os valores de TER teóricas, as quais foram calculadas nestes trabalho para ampliar a verificação da aproximação dos valores experimentais e teóricos. Para isto, a equação de Antoine foi utilizada para a obtenção da pressão de vapor a 25°C. As constantes desta equação foram encontradas na referência LANGE's HANDBOOK OF CHEMISTRY (1961).

O valor da taxa de evaporação relativa adotada para o padrão foi igual a 100,0 . Os demais solventes pertencem a várias classes de solventes orgânicos, tais como álcoois, ésteres, cetonas, hidrocarbonetos aromáticos e éteres do monoetilenoglicol. Os resultados experimentais referem-se a solventes com alto grau de pureza.

A proximidade dos valores teóricos em relação aos valores obtidos no evaporômetro é bem aceitável para a maioria dos solventes orgânicos apresentados. Esta observação é de extrema valia, pois :

- Valores experimentais requerem, evidentemente, medidas no evaporômetro, um aparelho que exige um manuseio cuidadoso, apresenta tempos longos para estabilização, e representa um custo a mais para o formulador;
- A expressão da taxa de evaporação relativa teórica depende apenas de propriedades do solvente puro (pressão de vapor e massa molecular) de fácil obtenção. Se não se dispõe de valores experimentais de pressão de vapor, pode-se calculá-la , por exemplo, por algum método de predição.
- A expressão teórica também não especifica a superfície de evaporação, considerando apenas os fenômenos de caráter físico-químico que ocorrem na superfície e acima desta.

TABELA III.8 - QUADRO COMPARATIVO DE TER's A 25°C

SOLVENTE	TER _{EXP}	TER _{TEO}
ACETATO DE <i>n</i> -BUTILA	100,00	100,00
ETANOL	220,00 ^(a)	330,00 ^(b)
<i>n</i> -PROPANOL	110,00	130,00
ISOPROPANOL (IPA)	246,00 ^(a)	283,40
<i>n</i> -BUTANOL (NBA)	40,50	45,70
sec-BUTANOL	110,00 ^(a)	130,00 ^(b)
ACETONA	1020,00 ^(a)	1450,00
METILISOBUTILCETONA	140,00	160,00 ^(b)
METILETILCETONA	353,00	631,00
ACETATO DE ETILA	490,00	730,00 ^(b)
ACETATO DE ISOPROPILA	344,00	500,00 ^(b)
ACETATO DE BUTOXIETILA	4,00	3,64
2-ETOXIETANOL	39,10	41,40
2-BUTOXIETANOL	7,88	7,79
ETOXIETOXIETANOL	1,50	1,30
DIACETONA-ÁLCOOL	13,00	14,00 ^(b)
TOLUENO	193,00	220,00 ^(b)
<i>m</i> -XILENO	69,80	74,00 ^(b)

(a) - Valores obtidos de " Shell Solvent Properties Chart (1971) "

(b) - Valores calculados utilizando-se a Eq. de Antoine.

O cálculo dos coeficientes de atividade utilizado por Dillon foi baseado na Equação de Wilson, dada por :

$$\ln \gamma_i = 1 - \left[\sum_{j=1}^n x_j \Lambda_{ij} \right] - \sum_{k=1}^n \left[\frac{x_k \Lambda_{kj}}{\sum_{j=1}^n x_j \Lambda_{kj}} \right] \quad (\text{III.39})$$

onde :

$$\Lambda_{ij} = \frac{v_j^0}{v_i^0} \exp \left[\frac{(\lambda_{ij} - \lambda_{ii})}{RT} \right] \quad (\text{III.40})$$

sendo : j = refere-se ao componente j

Λ_{ij} = parâmetro de Wilson dependente da temperatura ,
para o binário ij

v^0 = volume molar do componente puro, a temperatura T
(em cm^3/mol)

$\lambda_{ij} - \lambda_{ii}$ = primeiro parâmetro de Wilson, independente da
temperatura, para o binário ij (em cal/mol)

Obs.: o segundo parâmetro é : $\lambda_{ij} - \lambda_{jj}$

Um aspecto importante neste cálculo de coeficientes de atividade, é que não foram utilizados parâmetros da equação de Wilson disponíveis na literatura, obtidos através de dados de equilíbrio líquido-vapor. O procedimento utilizado foi a realização de uma série de evaporações binárias, as quais geraram parâmetros que combinaram a não-idealidade do sistema com outros fenômenos, tais como : química de superfície, controle de difusão na fase condensada, transferência de calor, etc. Esta complexidade, entretanto, traz consigo a limitação da utilização exclusiva dos parâmetros calculados pelo autor.

Baseados em todas as equações do modelo anteriormente apresentadas, os autores desenvolveram, então, um programa computacional capaz de simular a evaporação de formulações à base d'água. Apesar do método permitir o tratamento de misturas

multicomponentes, o autor restringe a predição, em sua maior parte, a sistemas binários.

O algoritmo de Dillon permite uma ampla investigação da influência da umidade relativa na evaporação, principalmente para sistemas aquosos contendo um co-solvente (assunto que será posteriormente tratado), e se aplica também ao estudo da secagem de filmes em altas temperaturas, calculando o tempo ótimo de secagem livre, antes da entrada no forno.

A tabela a seguir apresenta os resultados de Dillon para a simulação da evaporação de uma mistura binária contendo água (80% vol.) e isopropanol (20% vol.), a 25°C , 50% de umidade relativa e velocidade do ar de 2 mph (fluxo laminar) :

TABELA III.9 - SIMULAÇÃO DO TEMPO DE SECAGEM LIVRE A 25°C

TEMPO DE SECAGEM LIVRE (min)	% DE VOLÁTEIS QUE RESTAM PARA EVAPORAR NO FORNO A 25°C	PRESSÃO DE VAPOR INICIAL NO FORNO A 25°C (mmHg)
0,0	100	999
0,5	94	932
1,0	89	873
2,0	81	781
3,0	74	732

Segundo os resultados da Tabela (III.9) , um tempo de evaporação inferior ou igual a 2 minutos não é suficiente para evitar que a pressão de vapor inicial dos voláteis no interior do forno seja maior do que a pressão atmosférica, o que pode comprometer a formação do filme, pela formação de irregularidades na superfície.

Também pode ser implementada a seleção de co-solventes através da simulação da evaporação de várias misturas binárias. O quadro a seguir apresenta os resultados para vários sistemas, onde os tempos de evaporação livre e no interior do forno são reportados a 25°C e velocidade do ar igual a 0 mph, para uma

massa inicial de 100,0 g aplicada numa área superficial de 1m^2 :

TABELA III.10 - SIMULAÇÃO DO TEMPO DE SECAGEM LIVRE E SECAGEM NO FORNO PARA DIVERSOS SISTEMAS BINÁRIOS

CO-SOLVENTE	CONCENTRAÇÃO INICIAL (%V)	SECAGEM LIVRE POR 30 MIN A 25 °C		
		EVAPORADO TOTAL (g)	ÁGUA RESIDUAL (g)	CO-SOLVENTE RESIDUAL (g)
n-BUTANOL	7,0	35,01	63,83	1,16
BUTILOXITOL	20,0	29,49	53,28	17,23
DIOXITOL	20,0	28,53	51,86	19,61
ISOPROPANOL	20,0	45,65	53,91	0,45
MEK	20,0	47,34	52,66	0,0
ÁGUA (CONTROLE)	--	38,81	61,19	0,0

SECAGEM A 60 °C ATÉ EVAPORAÇÃO DE 80% EM PESO DOS VOLÁTEIS				
TEMPO DE EVAP. NO FORNO (min)	ÁGUA RESIDUAL (g)	CO-SOLVENTE RESIDUAL (g)	TEMPO RELATIVO	
n-BUTANOL	3,20	19,96	0,04	1,19
BUTILOXITOL	3,75	6,64	13,36	1,39
DIOXITOL	4,20	2,06	17,94	1,56
ISOPROPANOL	2,45	19,99	0,00	0,89
MEK	2,40	20,00	0,00	0,89
ÁGUA (CONTROLE)	2,70	20,00	0,00	1,00

Os resultados apresentados nesta tabela são apenas mais uma demonstração da utilidade da predição da evaporação via computador. Na parte superior da tabela são apresentados os resultados para a secagem livre (a 25 °C), e na parte inferior são indicados os valores obtidos para a simulação a 60 °C, no interior do forno. É possível rapidamente verificar qual a melhor relação entre o tempo fora e no interior do forno, de tal forma que se obtenha a composição final mais adequada para uma determinada situação. Além disso, pode-se escolher dentre vários co-solventes aquele que apresente melhores condições de secagem.

III.5 - MODELO E ALGORITMO PROPOSTOS

Os modelos anteriormente mostrados procuram incorporar às expressões da taxa total de evaporação da mistura, termos que levam em consideração fatores que influenciam diretamente no processo de evaporação de solventes. Também é clara a distinção entre a abordagem de Walsham e Edwards e de Rocklin, os quais simulam exclusivamente a evaporação no evaporômetro, e a abordagem do modelo de Dillon, que utiliza uma outra superfície de absorção não especificada, e calcula teoricamente as taxas relativas.

O modelo de cálculo proposto neste trabalho não utiliza nenhum novo conceito termodinâmico, ou alguma expressão de taxa de evaporação de caráter inédito. Ele procura reunir de forma mais abrangente possível os fatores anteriormente citados, de tal forma que a simulação da evaporação de sistemas solventes multicomponentes, aquosos ou não, seja realizada de forma prática e consistente.

Para isto, procura-se utilizar apenas dados de propriedades dos componentes puros, os quais podem ser armazenados em banco de dados, um número mínimo de dados experimentais e um cálculo elaborado dos coeficientes de atividade.

Como não existe uma expressão matemática que relacione a taxa de evaporação com a velocidade do ar de secagem, no caso da simulação no evaporômetro, foi necessário o desenvolvimento de um programa computacional geral, o qual permite a utilização de taxas relativas experimentais ou calculadas (simulando o processo segundo as condições do evaporômetro, ou não), bem como quaisquer condições ambientais de secagem (variadas velocidades do ar de secagem, umidade relativa e temperatura ambiente).

Apresenta-se agora, com mais detalhes, a justificativa da utilização de cada um dos fatores inerentes ao algoritmo de cálculo proposto.

• TER's teóricas vs. TER's experimentais

Como a proximidade dos valores teóricos e experimentais é bastante significativa, a opção para a utilização de um valor ou outro dependerá exclusivamente do usuário (ou seja, de sua disponibilidade de valores experimentais obtidos diretamente do evaporômetro). Vale lembrar que valores de pressão de vapor são muito mais facilmente encontrados do que aqueles de taxas de evaporação relativas.

• Umidade relativa

A correção de umidade relativa do ar permite que se escreva a taxa de evaporação da água da seguinte maneira :

$$R_{H_2O} = \left(x_{H_2O} \gamma_{H_2O} - \frac{UR}{100} \right) R_{H_2O}^0 (T_{sol}/T_{min_{H_2O}})^{1/2} \quad (III.41)$$

Esta correção de umidade relativa não coincide com o termo proposto por Rocklin, ou seja, $(1 - UR/100)$. Considerações a este respeito são apresentadas na discussão a seguir.

Por definição, a umidade relativa do ar é a razão entre a pressão parcial do vapor d'água pela pressão de vapor da água líquida na temperatura considerada, ou seja :

$$UR = 100 \frac{P_{H_2O}}{P_{H_2O}^{sat, T}} \quad (III.42)$$

onde : P_{H_2O} = pressão parcial do vapor d'água (mmHg)

$P_{H_2O}^{sat, T}$ = pressão de vapor da água a T (mmHg)

Quando a pressão parcial do vapor d'água é a própria pressão de saturação da água líquida, na temperatura T, a umidade relativa é máxima, ou seja, 100%. Portanto, a razão de pressões

na equação (III.43) confere à unidade relativa o significado termodinâmico de atividade da água na fase vapor. Como na equação (III.42) o termo $x_i \gamma_i$ também é um termo de atividade, nenhuma incoerência é realizada quando dele se subtrai a unidade relativa do ar. Já no modelo de Rocklin, a correção $(1 - UR/100)$ apresenta-se como um multiplicador matemático, sem justificativa alguma de caráter termodinâmico para sua utilização.

• Velocidade do ar

A expressão para a equação da taxa total de evaporação se apresenta da seguinte forma :

$$R_{TOTAL} = \sum_{i=1}^n (x_i \gamma_i - p_i) R_i^{V,T} (T_{sol}/T_{min_i})^{1/2} \quad (III.43)$$

A equação da taxa do componente i na solução, $R_i^{V,T}$, é calculada como proposto por Dillon, ou seja, através da Equação de Gardner modificada e das correlações da velocidade do ar de secagem desenvolvidas pelo autor. Apenas por simplificação as equações (III.28), (III.30) e (III.37) foram reunidas em uma única equação, segundo o procedimento explicado a seguir.

As equações (III.30) e (III.37) escritas para o acetato de n-butila são :

$$R_{acet.}^{V,25^{\circ}C} = R_{acet.}^{0,25^{\circ}C} + \frac{V}{A_{acet.}^{25^{\circ}C} + B_{acet.}^{25^{\circ}C}} \quad (III.44)$$

e,

$$R_{acet.}^0 = 0,0186 (TER)_{acet.} \quad (III.45)$$

Para uma velocidade V qualquer, a taxa de evaporação de

um solvente i , admitindo-se que a taxa de evaporação relativa do acetato é igual a 100, pode ser escrita do seguinte modo :

$$(TER)_i = 100 \frac{R_i^v}{R_{acet.}^v} = 100 \frac{R_i^v}{R_{acet.}^o + \frac{V}{A_{acet.} + B_{acet.}}} \quad (III.46)$$

Ou ainda,

$$R_i^v = \frac{(TER)_i}{(TER)_{acet.}} \left[R_{acet.}^o + \frac{V}{A_{acet.} + B_{acet.}} \right] \quad (III.47)$$

Uma vez que, $A_{acet.} = 0,0155$ e $B_{acet.} = 0,0706$, e considerando-se a equação (III.47), pode-se escrever :

$$R_i^v = \frac{0,0186(TER)_{acet.}(TER)_i}{(TER)_{acet.}} + \left[\frac{V}{0,0155V + 0,0706} \right] \frac{(TER)_i}{(TER)_{acet.}} \quad (III.48)$$

Finalmente, tem-se :

$$R_i^v = 0,0186(TER)_i + \left[\frac{V}{0,0155V + 0,0706} \right] \frac{(TER)_i}{(TER)_{acet.}} \quad (III.49)$$

•Cálculo dos coeficientes de atividade

Um aspecto novo que o modelo proposto apresenta é o método de cálculo dos coeficientes de atividade dos solventes, o qual é válido para todos os programas desenvolvidos. Para este cálculo, foi escolhido o método ASOG (Analytical Solution of Groups) de contribuição de grupos (KOJIMA e TOCHIGI (1979)).

Esta escolha baseia-se, principalmente, no fato de que este método apresenta resultados muito bons para misturas aquosas contendo álcool, muito comuns nas formulações de tintas. Além

disso, dispõe-se de dados recentes de parâmetros de interação binária para todos os grupos que compõem os compostos orgânicos estudados (TOCHIGI, et. al. (1990)).

As condições para aplicação do método são :

- (a) A solução líquida é uma solução de grupos, os componentes da solução;
- (b) O coeficiente de atividade é obtido pela soma de duas contribuições : uma combinatorial, que depende do tamanho e da forma da molécula , e outra residual, dependente das interações energéticas entre os diferentes grupos.

Assim, para o componente i numa mistura líquida, podemos escrever :

$$\ln \gamma_i = \ln \gamma_i^S + \ln \gamma_i^G \quad (\text{ III.50 })$$

Da Teoria de Flory-Huggins para misturas de moléculas de tamanhos diferentes :

$$\ln \gamma_i^S = 1 - \frac{S_j}{\sum_j S_j x_j} + \ln \frac{S_j}{\sum_j S_j x_j} \quad (\text{ III.51 })$$

onde : S_j = número de grupos da molécula j

O coeficiente γ_i^G é dado por :

$$\ln \gamma_i^G = \sum_k \nu_{ki} \ln \Gamma_k - \sum_k \nu_{ki} \ln \Gamma_k^* \quad (\text{ III.52 })$$

onde : Γ_k = coeficiente de atividade do grupo k na mistura

Γ_k^* = coeficiente de atividade do grupo no estado padrão

O coeficiente de atividade Γ_k é dado pela Eq. de Wilson :

$$\ln \Gamma_k = -\ln \left[\sum_l X_l \Lambda_{kl} \right] + 1 - \sum_l \left[\frac{X_l \Lambda_{lm}}{\sum_m X_m \Lambda_{lm}} \right] \quad (\text{III.53})$$

onde : X_l = fração molar do grupo l , dada por :

$$X_l = \frac{\sum_j x_j \nu_{lj}}{\sum_j x_j \sum_l \nu_{lj}} \quad (\text{III.54})$$

O Apêndice B apresenta os parâmetros ASOG de interação binária utilizados neste trabalho.

• Conversão de taxas relativas em taxas absolutas

A definição deste procedimento dependerá também da escolha do usuário, uma vez que este poderá dispor de dados do evaporômetro (e proceder com um cálculo que obedeça as condições de secagem do aparelho), ou simplesmente possuir informações a respeito da pressão de vapor do solvente puro, optando por um cálculo que siga a conversão proposta por Dillon. Para cada um dos casos, tem-se :

a) conversão para simulação segundo as condições do evaporômetro :

$$R_i^0 = 0,001177 (\text{TER})_i$$

b) conversão proposta por Dillon :

$$R_i^0 = 0,0186 (\text{TER})_i$$

A utilização de uma conversão ou outra, implicará em resultados de tempo de evaporação diferentes. Entretanto, para o formulador de tintas, este valor numérico pode não significar muito, mesmo porque as condições de aplicação de uma tinta não são normalmente as mesmas daquelas determinadas pelo evaporômetro (e o substrato também dificilmente será uma superfície porosa de um papel de filtro) ou pela célula desenvolvida por Dillon. Mais importante do que estes valores, é a possibilidade da verificação do comportamento do sistema de forma relativa. Ou seja, a simulação deve ser capaz de responder a questões tais como :

- (a) O que deverá acontecer ao sistema se a concentração inicial da mistura for modificada ?
- (b) Qual a influência da variação da velocidade do ar e da umidade relativa nas condições evaporativas do sistema ?
- (c) Como será o comportamento evaporativo da mistura solvente se um co-solvente for substituído por outro de características distintas do anterior ?

Para estas e outras perguntas, o algoritmo de cálculo apresenta-se adequadamente desenvolvido.

Algoritmo de cálculo

Assim como nos métodos encontrados na literatura, o algoritmo de cálculo proposto realiza um cálculo de balanço diferencial de massa, onde cada passo do processo corresponde a um percentual de massa de líquido que é evaporado. O cálculo é interrompido quando a massa remanescente na fase líquida corresponde a 10% da massa inicial da mistura. O tempo de evaporação do sistema, no caso t_{90} , é determinado, bem como a composição e os coeficientes de atividade ao longo de todo o

processo.

Os principais passos seguidos pelo algoritmo são os seguintes :

1. Ler dados fornecidos pelo usuário e pelo banco de dados

AD Dados da mistura :

- número de componentes
- massa inicial
- incremento percentual de massa desejado
- temperatura ambiente
- umidade relativa
- velocidade do ar de secagem
- área de evaporação

Dados dos componentes :

- nome e fração na mistura (mássica ou volumétrica)
- TER experimental (se disponível)
- peso molecular
- densidade
- constantes de Antoine
- capacidade calorífica
- temperatura de evaporação

Alguns esclarecimentos são necessários neste ponto. Em primeiro lugar, estes dados de entrada foram escritos de forma bastante generalizada. Além disso, nem sempre será possível ou necessário que o usuário disponha do valor de determinadas propriedades. Para isto, entretanto, ele tem a liberdade de escolher quais os fatores que devem ser considerados durante os cálculos , e também recebe instruções do computador de como proceder a cada passo do algoritmo. Mesmo que não sejam

introduzidos todos os dados necessários (desde que não sejam fundamentais), o programa desenvolvido é capaz de executar a simulação com o grau máximo possível de sofisticação.

2. Calcular a composição molar inicial e a cada passo

As frações molares dos componentes precisam ser calculadas no início do programa e a cada incremento , já que a leitura da composição inicial, bem como os cálculos de balanço, são realizados em base mássica. A composição molar é utilizada nos cálculos dos coeficientes de atividade.

3. Calcular γ_i

Conhecida a composição molar e a temperatura a cada passo do algoritmo, os parâmetros de interação binária são lidos de arquivos de dados, e os coeficientes de atividade calculados pelo método ASOG já descrito.

Obs.: Caso o sistemaa seja simulado pela primeira vez, o programa principal executa um programa acoplado de geração de parâmetros ASOG (Subrotina fornecida por CARDOZO FILHO (1991)).

4. Calcular a taxa total de evaporação

$$R_{TOTAL}(t) = \sum_{i=1}^n R_i(t) \quad (III.56)$$

As taxas dos componentes na mistura, R_i , são dadas por :
Para a água :

$$R_{H_2O} = \left[x_{H_2O} \gamma_{H_2O} - \frac{UR}{100} \right] R_{H_2O}^{V,T_{sol}} \left(T_{sol} / T_{min_{H_2O}} \right)^{1/2}$$

Para os demais solventes :

$$R_i = \sum_{i=1}^n (x_i \gamma_i - p_i) R_i^{V, T_{sol}} (T_{sol} / T_{min_i})^{1/2}$$

5. Calcular o tempo necessário para evaporar um incremento de massa Δm

$$\Delta t = \frac{\Delta m}{R_{TOTAL}}$$

6. Calcular a composição do vapor

$$w_i^v = \frac{R_i}{R_{TOTAL}}$$

7. Calcular a massa evaporada de cada componente

$$m_i^v = w_i^v \Delta m$$

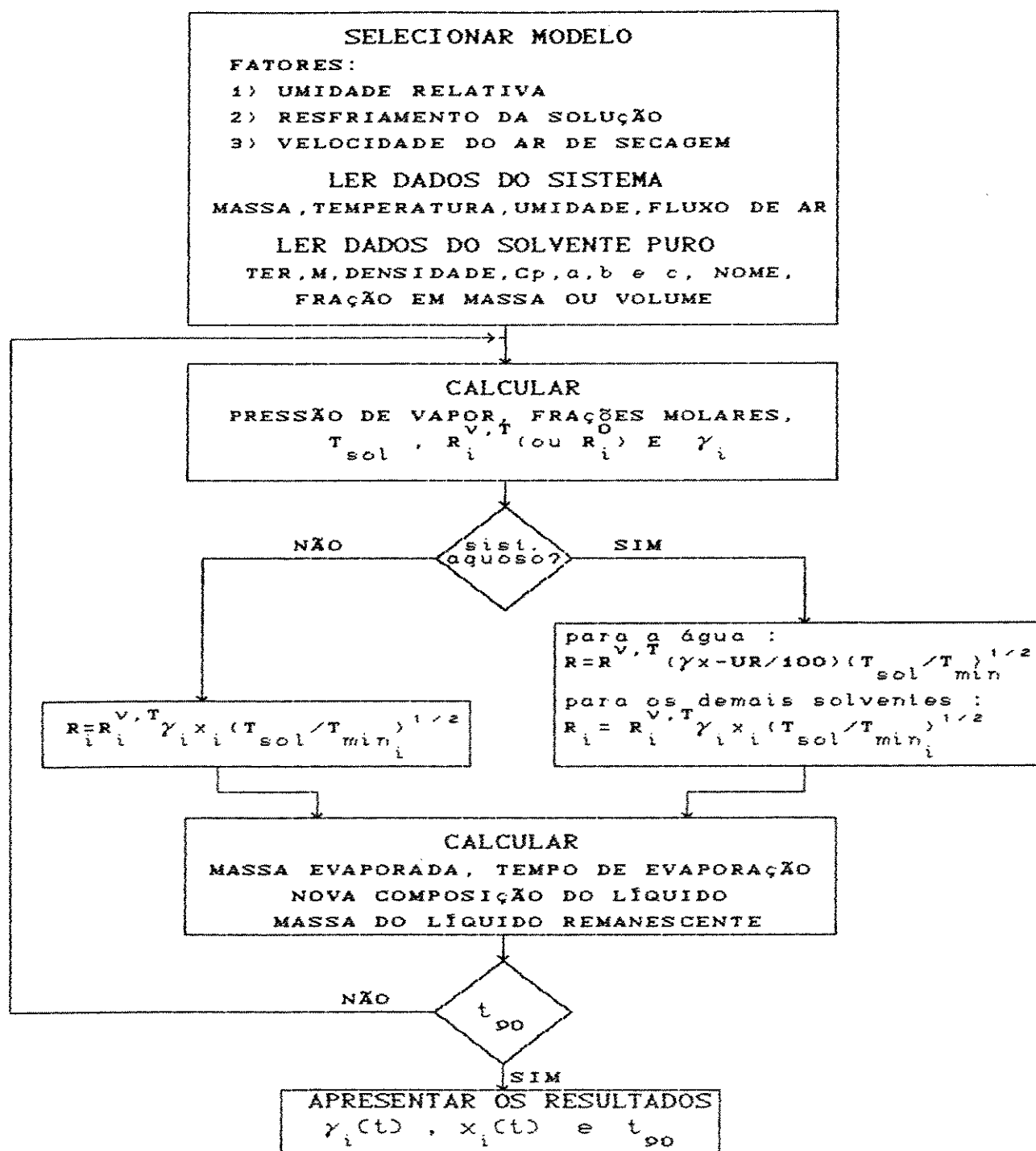
8. Calcular a nova composição do líquido

Para tal, basta se calcular a massa de cada componente remanescente no líquido (que é a massa inicial menos a que evaporou), e dividir pela massa total remanescente, ou seja, a massa inicial da mistura menos o incremento Δm .

9. Comparar a massa remanescente total com a massa inicial

10. Recomeçar o cálculo em 2., até que 90% da mistura evapore

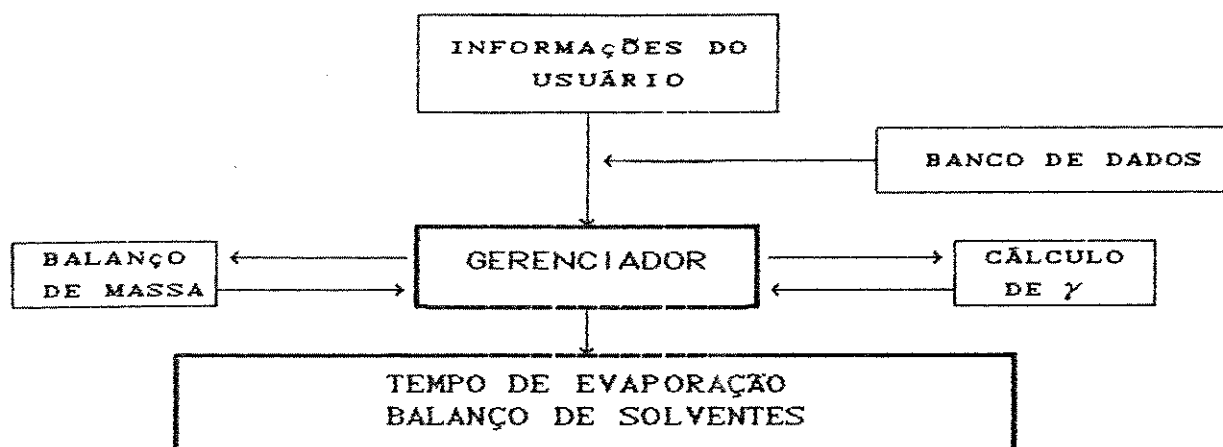
O fluxograma a seguir apresenta de maneira simplificada o algoritmo de cálculo em forma de diagrama de blocos :



O programa computacional foi desenvolvido em linguagem C e é de fácil comunicação com o usuário, através da utilização de diversos recursos gráficos de recepção de dados e apresentação de

telas, "janelas" de informações e tabelas de resultados.

A estrutura geral do programa apresenta o seguinte esquema :



A FIGURA III.6 mostra as saídas para a tela das "janelas" de caracterização de uma mistura de 4 componentes e de determinação do tipo de sistema, ou seja, se é orgânico ou aquoso:

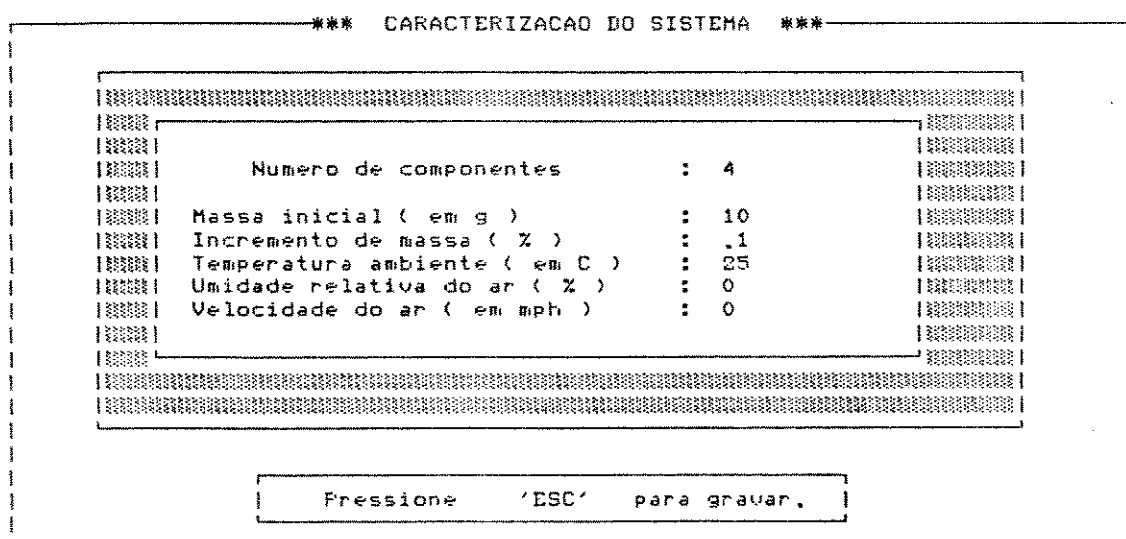


FIGURA III.6 - SAÍDAS PARA TELA DA CARACTERIZAÇÃO DE UM SISTEMA ORGÂNICO QUATERNÁRIO

OBSERVAÇÃO IMPORTANTE:

O método de cálculo a seguir estabelece a distinção entre sistemas aquosos e não-aquosos. Se o sistema é aquoso, o componente de número 1 (um) será a água.

Confirme no quadro abaixo:

SISTEMA AQUOSO [S/N] : n

Pressione 'ENTER' para continuar .

FIGURA III.6 - CONTINUAÇÃO

Os nomes dos componentes bem como a composição inicial do sistema (que pode ser em base mássica ou volumétrica), apresentados na FIGURA III.7, também são solicitados de forma prática e com a possibilidade de correção imediata de dados que tenham sido erradamente introduzidos.

*** NOME DOS COMPONENTES ***

Entre com o nome dos componentes do sistema :

Componente 1 :	isopropanol
Componente 2 :	tolueno
Componente 3 :	isopropilacetato
Componente 4 :	acetato de butila

Pressione 'ESC' para gravar .

FIGURA III.7 - A) SAÍDA PARA A TELA DAS JANELAS DOS NOMES DOS COMPONENTES

```

*** COMPOSICAO INICIAL ***
  Entre com a fracao massica de cada componente :

  ISOPROPANOL      : .14
  TOLUENO          : .61
  ISOPROPILACETATO : .15
  ACETATO DE BUTILA : .10

  Pressione 'ESC' para gravar.
  
```

FIGURA III.7 - B) SAÍDA PARA A TELA DAS JANELAS DAS FRAÇÕES DOS COMPONENTES

Finalmente, a FIGURA III.8 traz um exemplo da janela de entrada de dados do componente puro (no caso, do isopropilacetato), a qual vai depender dos fatores considerados pelo usuário em etapas anteriores do programa.

```

-----DADOS DO COMPONENTE PURO-----
  Componente : ISOPROPILACETATO

  RER (@ 25 C)      : 3.3
  Peso molecular ( em g ) : 102
  Densidade (em g/cm3) : 1
  Saturacao Relativa ( % ) : 0

  Constantes de Antoine
  ( P em mmHg e T em C )
      a : 7.33395
      b : 1436.53
      c : 233.665

  Pressione 'ESC' para gravar.
  
```

FIGURA III.8 - SAÍDA PARA A TELA DA JANELA DE ENTRADA DE DADOS DO COMPONENTE PURO

O programa é dividido em várias subrotinas de cálculo e leitura de arquivos de dados, sendo o programa principal apenas um gerenciador que não passa de 15 linhas de comandos e chamadas de funções (subrotinas). Este tipo de programação facilita bastante o controle do algoritmo, pois num processo de depuração os pontos críticos do programa são rapidamente localizados.

O algoritmo completo tem de 6 a 8 mil linhas, e o tempo de execução pode variar bastante, dependendo de diversos fatores, tais como :

- número de componentes do sistema
- incremento de massa estipulado
- número de fatores considerados

Entretanto, em um microcomputador do tipo IBM PC/AT-286, o tempo de execução não ultrapassa a marca de 8min. A respeito do incremento, verificou-se a não convergência dos cálculos quando seu valor foi inferior a 0,1%.

Uma outra vantagem da utilização da linguagem C, é que ela é estruturada, fato que auxilia bastante na formação de seqüências de tomadas de decisão. Este procedimento foi euxastivamente utilizado em todo o programa, conferindo-lhe inclusive características semelhantes àsquelas dos sistemas especialistas.

CAPÍTULO IV

APRESENTAÇÃO E DISCUSSÃO DOS RESULTADOS

IV.1 - INTRODUÇÃO

Os capítulos anteriores apresentaram de forma abrangente o fenômeno da evaporação de solventes e os melhores modelos e algoritmos utilizados para predições deste processo. Também foi proposta uma metodologia de cálculo própria que reúne organizadamente todos os fatores considerados nestas modelagens encontradas na literatura.

A partir deste ponto serão seguidas determinadas etapas de apresentação e discussão dos resultados, resumidas em :

- (A) Comparação dos resultados calculados pelo algoritmo desenvolvido (que passa a ser chamado de *EVAPSOL*, por simplificação) com resultados obtidos por Rocklin e Dillon, demonstrando-se deste modo a adequação da metodologia para a reprodução de valores de composição e tempo de evaporação.
- (B) Demonstração da capacidade de cálculo de *EVAPSOL* no que diz respeito ao estudo da influência dos seguintes fatores :
 - Não-idealidade da mistura solvente;
 - Temperatura de evaporação;
 - Umidade Relativa;
 - Velocidade do ar secagem.

(C) Comparação dos resultados de *EVAPSOL* com dados experimentais inéditos obtidos num evaporômetro tipo Shell.

(D) Aplicações :

- Efeito da substituição de co-solventes;
- Efeito da variação da composição inicial;
- Efeito da adição de co-solventes;

Uma vez que o modelo de Dillon apresenta-se de forma mais versátil do que o de Rocklin (já que este último simula evaporação nas condições do evaporômetro, sem correlação para a velocidade do ar de secagem), *EVAPSOL* adota uma base de conversão de taxas de evaporação idêntica a deste primeiro autor. O algoritmo de cálculo é de ampla utilização, pois :

- admite o uso tanto de TER experimentais quanto de TER calculadas;
- realiza simulações sob condições físicas variadas, incluindo aquelas semelhantes às do evaporômetro;
- admite a entrada de dados de massa e composição inicial da mistura da forma mais conveniente para o usuário.

As tabelas de resultados e os gráficos elaborados foram confeccionados a partir dos relatórios de impressão fornecidos por *EVAPSOL*. Como exemplo, os resultados das três figuras que se seguem referem-se à evaporação de um sistema orgânico de quatro componentes composto por isopropanol, tolueno, isopropilacetato e actato de n-butila. A composição volumétrica inicial é : 15:60:15:10 . As condições de medidas são as mesmas do evaporômetro e o incremento de massa adotado foi de 5% .

UNICAMP - FEQ
DEPARTAMENTO DE PROCESSOS QUIMICOS
Laboratório de Propriedades Termodinamicas

EVAPORACAO DE SOLVENTES

SISTEMA : 1- ISOPROPANOL 2- TOLUENO
 3- ISOPROPILACETATO 4- ACETATO DE BUTILA

Calculo de gama : Metodo ASOG

Temperatura ambiente : 25.0 C
Massa inicial : 0.6146 g Incremento : 5.0 %
Velocidade do ar : 0.0 mph
Umidade Relativa do ar : 0.0 %

ZEAP	0	10	20	30	40	50	60	70	80	90
T (C)	18.0	18.0	18.1	18.1	18.2	18.3	18.4	18.4	18.5	18.5

COMPONENTE	RER	PM (g)	d (g/cm3)	T _{min}	C _p
ISOPROPANOL	1.31	60.1	0.781	14.7	0.60
TOLUENO	1.93	92.1	0.862	18.4	0.39
ISOPROPILACETATO	3.44	102.1	0.866	20.0	0.52
ACETATO DE BUTILA	1.00	116.2	0.878	22.0	0.50

COMPOSICAO INICIAL

COMPONENTE	% volume	% peso	% molar
ISOPROPANOL	15.0	13.8	20.3
TOLUENO	60.0	60.7	58.5
ISOPROPILACETATO	15.0	15.3	13.3
ACETATO DE BUTILA	10.0	10.3	7.9

FIGURA IV.1 - SAÍDA PARA IMPRESSORA DO PROGRAMA EVAPSOL
PÁGINA 1 - CARACTERIZAÇÃO DO SISTEMA

Esta primeira página do relatório é responsável pela completa identificação do sistema, apresentando :

- Número e nome dos componentes do sistema
- Temperatura ambiente
- Condições aerodinâmicas (velocidade do ar e umidade)
- Massa inicial da mistura e incremento percentual utilizado
- Método de cálculo do coeficiente de atividade
- Temperatura da solução ao longo da evaporação (se o

fenômeno do resfriamento for considerado)

- Propriedades dos solventes quando puros :
 - Taxa de evaporação relativa
 - Peso molecular
 - Densidade
 - Temperatura de evaporação
 - Capacidade calorífica
- Composição inicial da mistura : volumétrica, mássica e molar.

A segunda página é mostrada na FIGURA IV.2 :

Calculo de gama : Metodo ASOG

ZEVAP	GAMA 1	GAMA 2	GAMA 3	GAMA 4
5	2.767	1.208	1.020	1.014
10	2.856	1.195	1.020	1.014
15	2.958	1.181	1.022	1.014
20	3.078	1.167	1.024	1.015
25	3.220	1.152	1.027	1.017
30	3.390	1.136	1.032	1.021
35	3.595	1.119	1.038	1.026
40	3.844	1.102	1.047	1.034
45	4.151	1.085	1.059	1.044
50	4.526	1.068	1.075	1.058
55	4.979	1.053	1.095	1.077
60	5.494	1.039	1.119	1.099
65	6.010	1.028	1.143	1.121
70	6.395	1.021	1.161	1.138
75	6.535	1.019	1.168	1.144
80	6.477	1.019	1.166	1.142
85	6.331	1.021	1.161	1.137
90	6.047	1.025	1.152	1.127

1- ISOPROPANOL	2- TOLUENO
3- ISOPROPILACETATO	4- ACETATO DE BUTILA

Grupos ASOG : CH, CH₂, ArCH, OH, COO

Numeros correspondentes : 2, 3, 5, 8, 14

COMPONENTE	CH	CH ₂	ArCH	OH	COO
ISOPROPANOL	1	2	0	1	0
TOLUENO	0	1	6	0	0
ISOPROPILACETATO	1	3	0	0	1
ACETATO DE BUTILA	0	5	0	0	1

FIGURA IV.2 - SAÍDA PARA IMPRESSORA DO PROGRAMA EVAPSOL
PÁGINA 2 - COEFICIENTES DE ATIVIDADE

Nesta figura são apresentados além dos valores de coeficientes de atividade durante a evaporação, os grupos ASOG que constituem a mistura solvente, bem como os números correspondentes destes grupos utilizados no programa de geração de parâmetros e o número de repetições de cada um deles na molécula.

A FIGURA IV.3 é mostrada a seguir :

Fracao massica				
ZEVP	w 1	w 2	w 3	w 4
5	0.130	0.612	0.151	0.107
10	0.122	0.617	0.150	0.111
15	0.113	0.623	0.148	0.116
20	0.104	0.629	0.147	0.121
25	0.094	0.635	0.145	0.126
30	0.083	0.642	0.142	0.133
35	0.071	0.650	0.140	0.139
40	0.059	0.658	0.136	0.147
45	0.046	0.666	0.132	0.156
50	0.032	0.675	0.126	0.166
55	0.020	0.683	0.119	0.178
60	0.010	0.689	0.110	0.191
65	0.003	0.692	0.099	0.207
70	-	0.690	0.085	0.225
75	-	0.682	0.069	0.249
80	-	0.668	0.052	0.280
85	-	0.641	0.034	0.326
90	-	0.583	0.015	0.402

1- ISOPROFANOL 2- TOLUENO
3- ISOPROPILACETATO 4- ACETATO DE BUTILA

TEMPO (seg)		
ZEVP	OBSERVADO	CALCULADO
5		9.9
10	19.0	19.8
15		29.7
20		39.7
25		49.8
30	59.0	59.9
35		70.2
40		80.6
45		91.2
50	104.0	102.0
55		113.2
60		124.8
65		137.0
70	151.0	149.8
75		163.0
80		176.5
85		190.5
90	207.0	205.0

FIGURA IV.3 - SAÍDA PARA IMPRESSORA DO PROGRAMA EVAPSOL
PÁGINA 3 - COMPOSIÇÃO E TEMPO DE EVAPORAÇÃO

Na FIGURA IV.3 são apresentados os resultados mais importantes da simulação, referentes aos valores de frações mássicas de cada componente ao longo da evaporação e aos tempos de evaporação calculados e experimentais (se disponíveis) a cada passo do processo.

A TABELA IV.1 , apresentada a seguir, foi elaborada para permitir uma identificação organizada de todos os onze sistemas para os quais foram preditas as taxas de evaporação e as composições. Estes sistemas foram trazidos das seguintes fontes :

- Sistemas 1,2 e 3 :
 - Walsham e Edwards (WALSHAM E EDWARDS (1971))
- Sistemas 1,2,3,4,5,6 e 11 :
 - Rocklin (ROCKLIN E BONNER (1980))
- Sistema 7 :
 - Dillon (DILLON (1977))
- Sistemas 8,9 e 10 :
 - Fornecidos pela OXITENO S.A.

Alguns deles tiveram a composição inicial modificada para se ajustarem ao tipo de cálculo a ser realizado. Outros fatores, tais como : umidade relativa, velocidade do ar de secagem, massa inicial e temperatura de evaporação estão identificados no texto.

TABELA IV.1 - IDENTIFICAÇÃO DOS SISTEMAS SOLVENTES

No. SIST	COMPONENTES	COMPOSIÇÃO INICIAL (% em massa)	OBSERVAÇÕES
01	IPA	14	IPA = ÁLCOOL ISO- PROPÍLICO AC. ISOPROPILA = ISOPROPILACETATO
	TOLUENO	61	
	AC. ISOPROPILA	15	
	AC. BUTILA	10	
02	IPA	14	MIBK = METILISO- BUTILCETONA
	TOLUENO	67	
	ACETONA	7	
	MIBK	2	
	AC. BUTILA	10	
03	IPA	15	NBA = 1-BUTANOL
	NBA	3	
	TOLUENO	62	
	ACETONA	10	
	MIBK	5	
	AC. BUTILA	5	
04	ÁGUA	70	OXITOL = ETOXI- ETANOL BUTILOXITOL = BUTOXIETANOL
	OXITOL	15	
	BUTILOXITOL	15	
05	ÁGUA	70	DAA = DIACETONA- -ÁLCOOL PENTOXONA = 4-ME- TOXI-4-METIL-2- PENTANONA
	BUTILOXITOL	12	
	DAA	8	
	PENTOXONA	6	
	NBA	4	
06	ÁGUA	80	SBA = 2 BUTANOL
	BUTILOXITOL	10	
	SBA	10	
07	ÁGUA	75	
	PROPOXIPROPANOL	25	

TABELA IV.1 - IDENTIFICAÇÃO DOS SISTEMAS SOLVENTES - CONTINUAÇÃO

No. SIST	COMPONENTES	COMPOSIÇÃO INICIAL (% em massa)	OBSERVAÇÕES
08	AC. BUTILA/ <i>m</i> -XILENO	(50:50) (75:25) (25:75)	
09	AC. BUTILA/TOLUENO	(75:25) (25:75)	AC. BUTILA = ACE- TATO DE <i>n</i> -BUTILA
10	AAIB/AAIP	(50:50) (90:10) (70:30) (30:70) (10:90)	
11	ÁGUA BUTILOXITOL SBA BUTILDIOXITOL	80 5 10 5	BUTILDIOXITOL = BUTOXIETOXIETANOL

IV.2 - COMPARAÇÃO DE RESULTADOS DA LITERATURA COM EVAPSOL

Os sistemas 1,2 e 3 da TABELA IV.1 são exemplos de misturas orgânicas que tiveram resultados calculados por Rocklin, Walsham & Edwards e por EVAPSOL. Estas três misturas são constituídas de quatro, cinco e seis solventes orgânicos, respectivamente, contendo em todas elas o tolueno em maior concentração, atuando como diluente.

O sistema 1 apresentou excelentes resultados no que diz respeito aos tempos de evaporação calculados. A FIGURA IV.4 é a representação gráfica da curva de evaporação calculada para esta mistura, em confrontação com a curva experimental. Os valores numéricos são apresentados na TABELA IV.2, juntamente com os dados

experimentais, os valores obtidos por Walsham e Edwards e os obtidos por Rocklin.

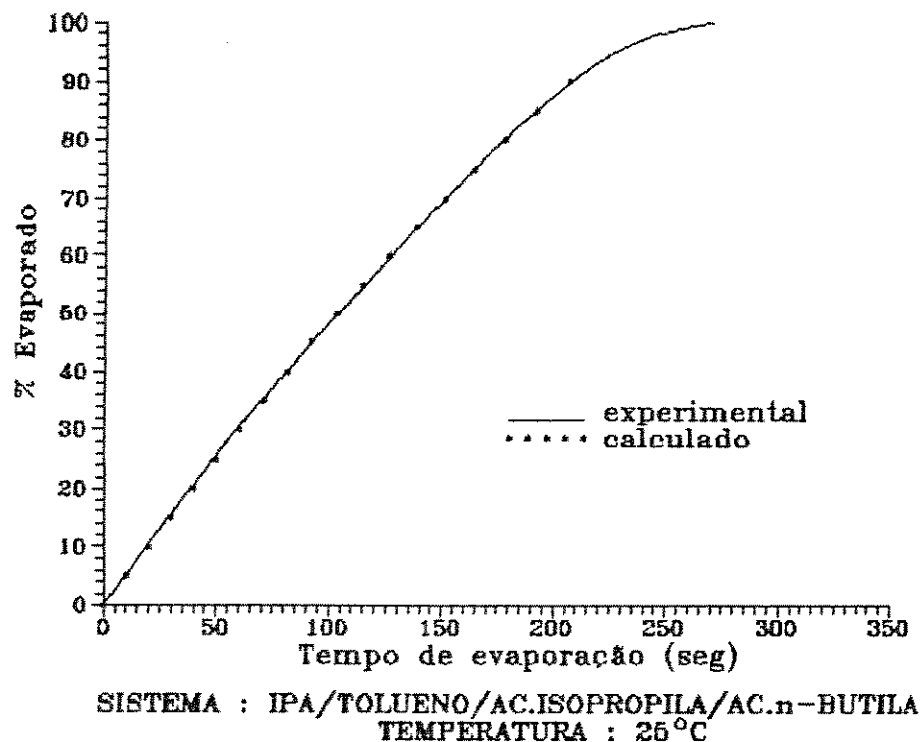


FIGURA IV.4 - CURVAS DE EVAPORAÇÃO (EXP. E CALC.)

TABELA IV.2 - TEMPOS DE EVAPORAÇÃO - SISTEMA 1

% EVAPORADO	TEMPO DE EVAPORAÇÃO (seg)			
	EXPERIMENTAL	EVAPSOL	WALSHAM	ROCKLIN
10	19	20	20	20
30	59	60	62	60
50	104	102	104	101
70	151	150	149	147
90	207	205	197	201
95	227	-	-	-
100	270	-	-	-
SISTEMA 1 : IPA/TOLUENO/AC.ISOPROPILA/AC.n-BUTILA				
TEMPERATURA : 25°C				

O comportamento dinâmico da composição calculado pelo programa tem a sua representação gráfica na FIGURA IV.5, onde se verifica que depois de 60% da mistura ter evaporado não há álcool isopropílico remanescente na fase líquida, e no final da evaporação só restam praticamente tolueno e acetato de n-butila, este último crescendo bastante em concentração ao longo do processo. Não são disponíveis dados experimentais para a comparação destes resultados. Os valores numéricos são apresentados na TABELA IV.3.

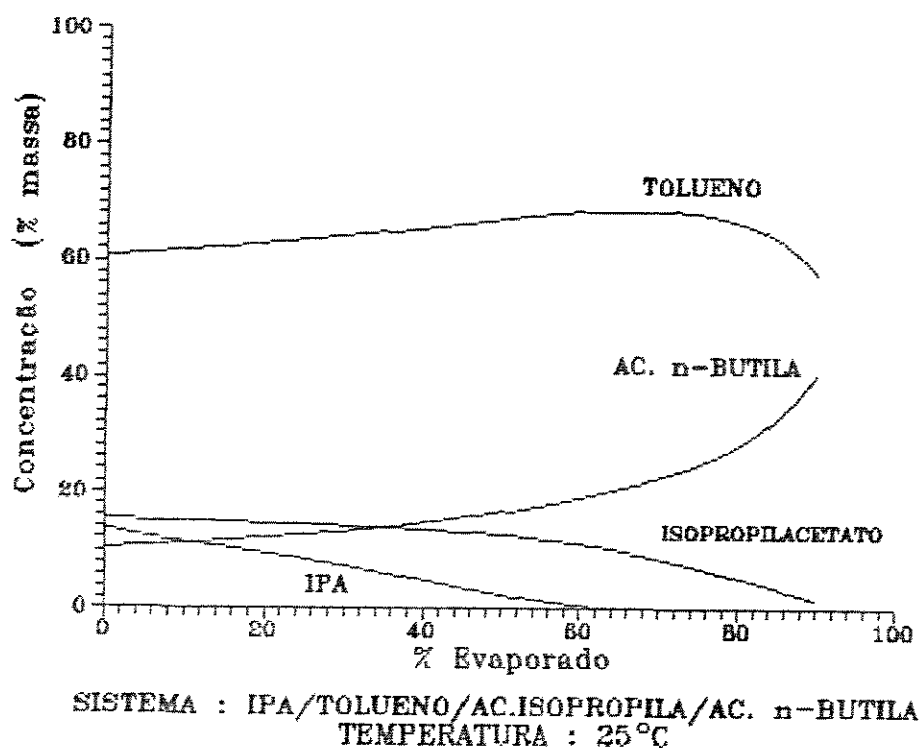


FIGURA IV.5 - COMPORTAMENTO DINÂMICO DA COMPOSIÇÃO
CURVAS CALCULADAS - SISTEMA 1

TABELA IV.3 -COMPOSIÇÃO CALCULADA AO LONGO DA
EVAPORAÇÃO - SISTEMA 1

% EVAPORADO	% MÁSSICA			
	IPA	TOLUENO	AC. ISOPROP.	AC. n-BUT.
0	13,7	60,7	15,3	10,3
10	12,1	61,7	15,0	11,1
20	10,3	62,9	14,7	12,1
30	8,2	64,2	14,3	13,3
40	5,8	65,8	13,6	14,7
50	3,2	67,5	12,7	16,6
60	0,9	68,9	11,1	19,1
70	-0-	69,0	8,5	22,5
80	-0-	66,8	5,2	28,0
90	-0-	58,3	1,5	40,2
SISTEMA 1 : IPA/TOLUENO/AC. ISOPROPILA/AC. n-BUTILA				
TEMPERATURA : 25°C				

Para não tornar o processo de apresentação de resultados repetitivo, a simulação de muitos sistemas foram mostrados apenas no APÊNDICE C, através de tabelas e gráficos para a maior parte das simulações realizadas. Este é o caso, por exemplo dos sistemas 2 e 3 calculados por Rocklin e Walsham & Edwards e por *EVAPSOL*. Estes constituíram exemplos onde a simulação pela metodologia proposta também se apresentou com excelente reprodução de dados experimentais e calculados pelos outros autores.

Bons resultados podem também ser observados para o sistema 4 composto de água, 2-etoxietanol (Dioxitol) e 2-butoxietanol (Butiloxitol), na simulação da evaporação a uma umidade relativa de 15% , a 25°C. A Tabela IV.4 apresenta valores de composição experimentais (obtidos por Rocklin) e calculados (por Rocklin e por *EVAPSOL*), em vários estágios da evaporação, além do tempo de 70% (valores experimentais e calculados).

TABELA IV.4 - COMPOSIÇÃO - SISTEMA 4

SOLVENTE	COMPOSIÇÃO NO ESTÁGIO INDICADO, %v								
	20% evaporado			45% evaporado			70% evaporado		
	<u>Exp</u>	<u>Calc¹</u>	<u>Calc²</u>	<u>Exp</u>	<u>Calc¹</u>	<u>Calc²</u>	<u>Exp</u>	<u>Calc¹</u>	<u>Calc²</u>
ÁGUA	60,2	64,3	66,6	50,3	51,5	58,3	28,9	21,0	35,4
OXITOL	17,5	17,6	16,2	22,4	23,1	19,4	28,5	35,1	27,9
B-OXITOL	22,3	18,1	17,2	27,5	25,3	22,4	42,6	43,9	36,7
TEMPO DE 70% (em seg) :				<u>Exp</u>	<u>Calc¹</u>	<u>Calc²</u>			
				1050	1140	1061			
Exp = Experimental									
Calc ¹ = Calculado por EVAPSOL									
Calc ² = Calculado por Rocklin									

A indicação de um valor de t_{70} não muito próximo ao valor experimental é menos importante do que erros na composição, como será visto no item seguinte. Para o comportamento dinâmico do sistema, EVAPSOL apresentou ótimos resultados quando comparados aos valores experimentais.

O Sistema 5 é uma mistura aquosa de cinco componentes, de caráter não-ideal pronunciado pela presença da pentoxona, cujos resultados são apresentados também no Apêndice D.

Um outro resultado que também permite observar o bom desempenho do algoritmo proposto pode ser visto na tabela abaixo, onde se compara dados experimentais obtidos por Dillon e calculados por Dillon e EVAPSOL de taxas de evaporação absolutas em $\text{g}/\text{min}\cdot\text{m}^2$, a uma velocidade do ar de secagem de aproximadamente 0,9 m/s, para alguns solventes orgânicos :

TABELA IV.5 - TAXAS DE EVAPORAÇÃO ABSOLUTAS (VAR = 0,9 m/s)

SOLVENTE	$R_1^{0,9\text{m/s}}$ ($\text{g}/\text{min}\cdot\text{m}^2$)		
	EXPERIMENTAL	EVAPSOL	DILLON
BUTILOXITOL	1,55	1,51	1,68
PROPOXIPROPANOL	4,75	4,35	4,72
AC. DE BUTILA	21,20	21,50	21,50
ISOPROPANOL	56,70	47,40	61,10
METILETILCETONA	113,00	97,00	136,00

Para os resultados da TABELA IV.5, ao invés de se utilizar taxas de evaporação relativas calculadas pela eq. III.38, utilizaram-se TER's experimentais obtidas no evaporômetro com o intuito de se caracterizar a versatilidade e generalidade de *EVAPSOL*.

Vale a pena lembrar que todos estes sistemas anteriormente apresentados (do 1 ao 5) utilizaram conversões de TER em valores absolutos segundo as condições do evaporômetro ou segundo a sugestão de Dillon. Para o programa *EVAPSOL*, este último procedimento é tomado como padrão. Assim, fica evidente que em algumas situações os valores de tempo de evaporação não terão significado algum. Entretanto, os resultados de comportamento dinâmico da composição serão semelhantes, uma vez que a base termodinâmica do modelo é a mesma. Além disso, faz-se a opção por uma metodologia mais flexível onde se admite a variação da velocidade do ar de secagem e TER experimentais ou calculadas. Como exemplo, o sistema 1 (simulado anteriormente nas condições do evaporômetro) foi também simulado por *EVAPSOL* tomando-se como base a conversão adotada por Dillon. Os resultados de tempos de evaporação são apresentados na TABELA IV.6 e a FIGURA IV.6 apresenta a semelhança das curvas de composição dos solventes durante a evaporação. A linha cheia representa os resultados obtidos segundo as condições do evaporômetro, e as linhas pontilhadas os resultados com a conversão na base padrão (a mesma que é adotada por Dillon) :

TABELA IV.6 - TEMPOS DE EVAPORAÇÃO - SISTEMA 1

% EVAPORADO	TEMPO DE EVAPORAÇÃO (seg)	
	<i>EVAPSOL</i> EVAPORÔMETRO	<i>EVAPSOL</i> BASE DILLON
10	20	0,6
30	60	1,8
50	102	3,3
70	150	5,1
90	205	7,0
SISTEMA 1 : IPA/TOLUENO/AC. ISOPROPILA/AC. n-BUTILA		
TEMPERATURA : 25°C		

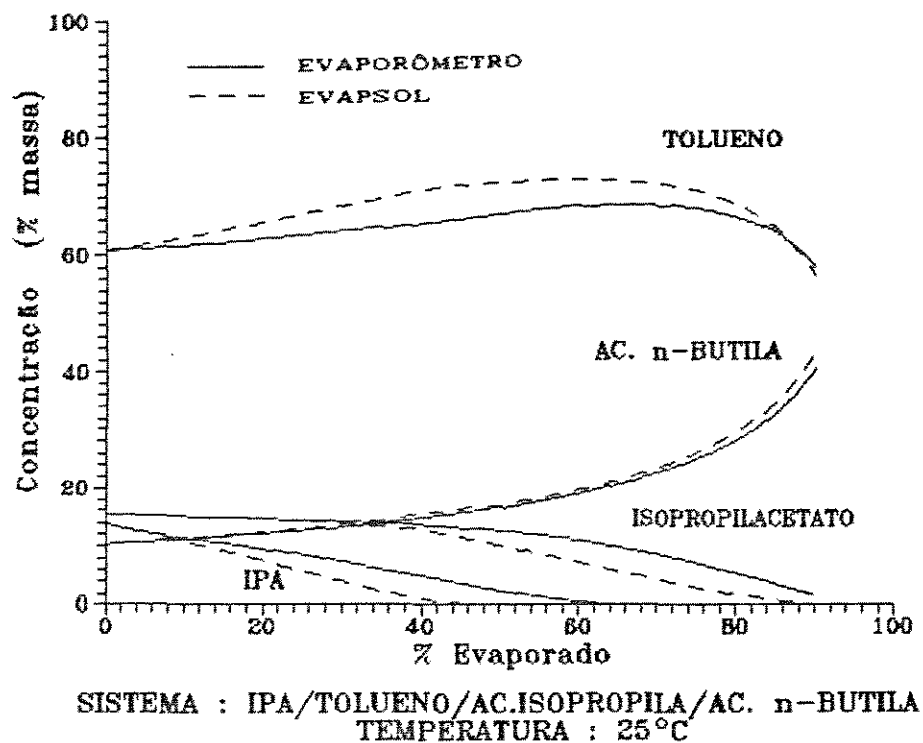


FIGURA IV.6 - CURVAS DE COMPOSIÇÃO - SISTEMA 1
BASE EVAPORÔMETRO vs BASE EVAPSOL

Para uma avaliação mais precisa destes resultados, apresenta-se na TABELA IV.7 a comparação dos valores numéricos das composições de cada um dos componentes do sistema para os cálculos realizados segundo as diferentes conversões, para cada estágio da evaporação (primeira coluna do quadro). Observa-se uma aproximação grande entre as composições determinadas pelas simulações em bases distintas, notadamente para o acetato de n-butila. A utilização de taxas de evaporação relativas experimentais (base evaporômetro) ou taxas de evaporação relativas teóricas (base Dillon) é a única diferença entre os dois cálculos, comprovando novamente a segurança na utilização de TER's calculadas.

TABELA IV.7 - COMPARAÇÃO NAS COMPOSIÇÕES - SISTEMA 1

% EVAP	% MÁSSICA DE CADA COMPONENTE							
	^W ₁		^W ₂		^W ₃		^W ₄	
	EVAP. ¹ DILLON	DILLON	EVAP. ² DILLON	DILLON	EVAP. ³ DILLON	DILLON	EVAP. ⁴ DILLON	DILLON
5	13,0	12,7	61,2	61,8	15,1	15,1	10,7	10,4
10	12,3	11,3	61,7	62,6	15,0	15,3	11,1	10,9
15	11,4	9,8	62,2	63,4	14,8	15,4	11,6	11,4
20	10,5	8,2	62,8	64,4	14,6	15,5	12,1	11,9
25	9,5	6,6	63,4	65,3	14,4	15,6	12,6	12,5
30	8,5	4,9	64,1	66,3	14,2	15,6	13,2	13,2
35	7,4	3,3	64,8	67,2	13,9	15,5	13,9	13,9
40	6,2	1,9	65,5	68,0	13,6	15,4	14,7	14,7
45	4,9	0,8	66,3	68,6	13,1	15,0	15,6	15,6
50	3,6	0,2	67,1	68,8	12,6	14,4	16,6	16,6
55	2,4	-	67,9	68,6	11,9	13,6	17,8	17,7
60	1,3	-	68,5	68,2	11,1	12,7	19,1	19,1
65	0,5	-	68,8	67,6	10,0	11,7	20,7	20,7
70	-	-	68,7	66,7	8,6	10,6	22,6	22,7
75	-	-	68,0	65,3	7,1	9,3	25,0	25,4
80	-	-	66,5	63,2	5,3	7,8	28,1	29,0
85	-	-	63,8	59,5	3,5	6,0	32,8	34,5
90	-	-	58,0	52,4	1,5	3,8	40,5	43,8

SISTEMA 1 : IPA (1)/TOLUENO(2)/AC. ISOPROPILA(3)/AC. n-BUTILA(4)
 OBS. : EVAP. = BASE EVAPORÔMETRO e DILLON = BASE DILLON

IV.3 - AVALIAÇÃO DO DESEMPENHO DO PROGRAMA EVAPSOL

Além de possuir grande versatilidade com relação ao procedimento de cálculo a ser seguido, o programa EVAPSOL caracteriza-se por permitir a análise dos vários fatores que influenciam a evaporação de misturas solventes. Os próximos quatro tópicos se encarregam de mostrar os efeitos de : coeficientes de atividade, temperatura de evaporação, umidade relativa e velocidade do ar de secagem.

(A) COEFICIENTE DE ATIVIDADE

A importância da consideração da não-idealidade da fase líquida foi investigada detalhadamente para o SISTEMA 1. Para

isto, realizou-se uma simulação da evaporação desta mistura, onde o programa foi forçado a atribuir o valor de 1,00 para os γ 's durante todo o processo, ao invés de seguir para as subrotinas de cálculo de coeficientes de atividade via ASOG. O resultado obtido pode ser visto na FIGURA IV.7, a qual apresenta as curvas de evaporação experimental e calculada com $\gamma = \gamma(x,T)$, e, com um grande desvio do comportamento real, a curva de evaporação quando se considera $\gamma = 1,00$. O comportamento dinâmico da composição também foi analisado para esta situação, com os resultados apresentados segundo as linhas pontilhadas da FIGURA IV.8. Os valores dos tempos de evaporação quando se considera a solução ideal são listados na TABELA IV.8.

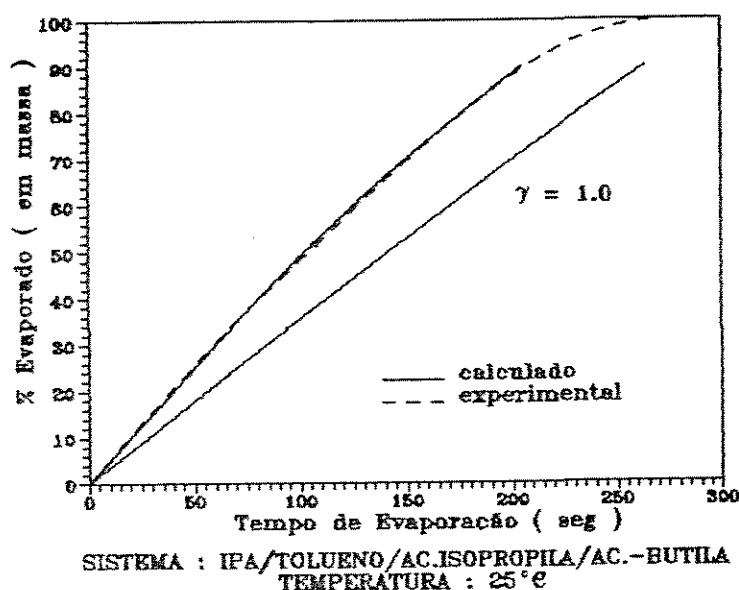


FIGURA IV.7 - COMPARAÇÃO DE CURVAS DE EVAPORAÇÃO
SISTEMA 1 CONSIDERADO COMO SENDO IDEAL

TABELA IV.8 - TEMPOS DE EVAPORAÇÃO - SISTEMA 1
CONSIDERADO COMO SENDO IDEAL

% EVAPORADO	TEMPO DE EVAPORAÇÃO (seg)		
	EXPERIM.	$\gamma = \gamma(x, T)$	$\gamma = 1$
10	19	20	28
30	59	60	84
50	104	102	142
70	151	150	201
90	207	205	264
95	227	-	-
100	270	-	-

Pode-se observar que para t_{90} o desvio do valor calculado em relação ao experimental chega a 30%, quando $\gamma = 1,00$.

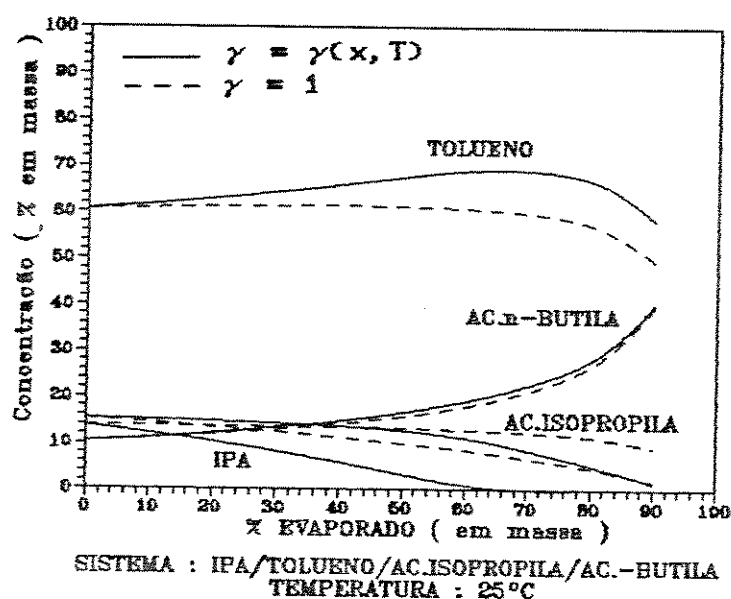


FIGURA IV.8 - CURVAS DE COMPOSIÇÃO - SISTEMA 1
CONSIDERADO COMO SENDO IDEAL

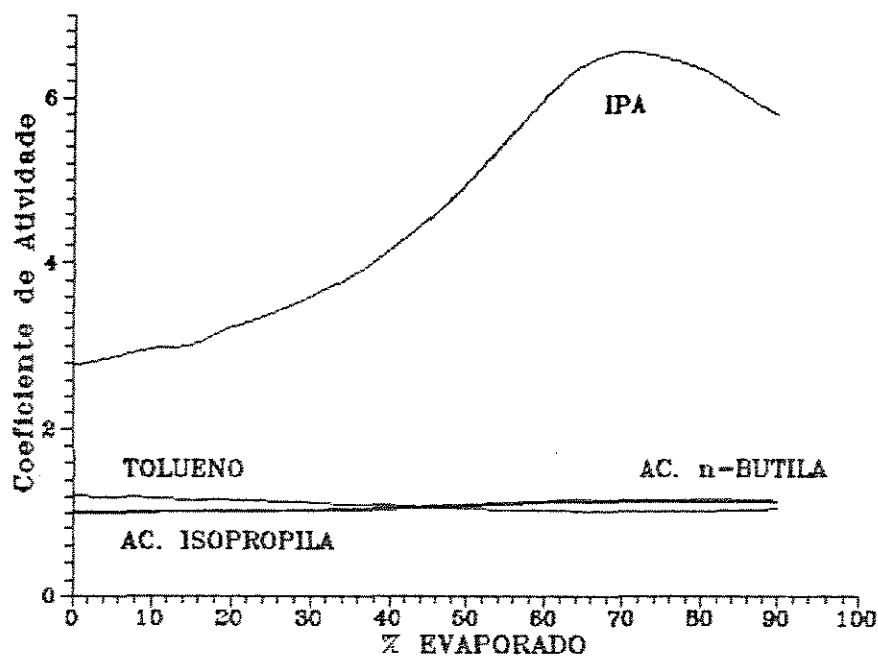
Os valores numéricos que geraram estas últimas curvas estão apresentados na TABELA IV.9 apresentada abaixo, onde se compara valores da simulação para $\gamma = \gamma(x,T)$, com valores para o sistema considerado como sendo ideal. Pode-se observar diferenças bem razoáveis entre as composições nas duas situações, exceto para o componente de número 4 :

TABELA IV.9 - COMPARAÇÃO DE COMPOSIÇÕES - SISTEMA 1
CONSIDERADO COMO SENDO IDEAL

% EVAP	% MÀSSICA DE CADA COMPONENTE							
	W_1		W_2		W_3		W_4	
	$\gamma = \gamma(x)^1$	$\gamma = 1$	$\gamma = \gamma(x)^2$	$\gamma = 1$	$\gamma = \gamma(x)^3$	$\gamma = 1$	$\gamma = \gamma(x)^4$	$\gamma = 1$
5	13,0	13,7	61,2	60,8	15,1	14,8	10,7	10,6
10	12,3	13,7	61,7	60,9	15,0	14,4	11,1	11,0
15	11,4	13,7	62,2	61,1	14,8	13,9	11,6	11,4
20	10,5	13,6	62,8	61,2	14,6	13,4	12,1	11,8
25	9,5	13,6	63,4	61,2	14,4	12,9	12,6	12,3
30	8,5	13,5	64,1	61,3	14,2	12,4	13,2	12,8
35	7,4	13,5	64,8	61,3	13,9	11,8	13,9	13,4
40	6,2	13,4	65,5	61,4	13,6	11,2	14,7	14,1
45	4,9	13,3	66,3	61,3	13,1	10,6	15,6	14,8
50	3,6	13,2	67,1	61,2	12,6	9,9	16,6	15,7
55	2,4	13,0	67,9	61,1	11,9	9,2	17,8	16,7
60	1,3	12,8	68,5	60,8	11,1	8,5	19,1	17,9
65	0,5	12,6	68,8	60,4	10,0	7,6	20,7	19,4
70	-	12,3	68,7	59,8	8,6	6,7	22,6	21,2
75	-	11,9	68,0	58,8	7,1	5,8	25,0	23,5
80	-	11,4	66,5	57,2	5,3	4,6	28,1	26,8
85	-	10,5	63,8	54,6	3,5	3,4	32,8	31,5
90	-	9,1	58,0	49,4	1,5	1,8	40,5	39,7

SISTEMA 1 : IPA (1)/TOLUENO(2)/AC. ISOPROPILA(3)/AC. n-BUTILA(4)
 TEMPERATURA : 25 C

O comportamento da evolução dos coeficientes de atividade calculados pelo método ASOG para este mesmo sistema pode ser observado na FIGURA IV.9. Independente da fase da evaporação, os acetatos e o tolueno apresentaram valores de γ próximos a 1,00. O maior desvio da idealidade é verificado para o álcool isopropílico. Como este componente não permanece na solução após cerca de 65% desta ter evaporado, a partir deste valor, os coeficientes de atividade apresentados correspondem aos valores à infinita diluição, também calculados pelo método ASOG. Os valores numéricos estão escritos na TABELA IV.10.



SISTEMA : IPA/TOLUENO/AC.ISOPROPILA/AC.n-BUTILA
TEMPERATURA : 25 °C

FIGURA IV.9 - VARIAÇÃO DOS COEFICIENTES DE ATIVIDADE
SISTEMA 1

TABELA IV.10 - VALORES DOS COEFICIENTES DE ATIVIDADE
DURANTE A EVAPORAÇÃO - SISTEMA 1

% EVAPORADO	γ			
	IPA	TOLUENO	AC. ISOPROP.	AC. n-BUT.
10	2,86	1,19	1,02	1,01
30	3,40	1,14	1,03	1,02
50	4,54	1,07	1,08	1,06
70	6,40	1,02	1,16	1,14
90	6,05	1,03	1,15	1,13

Com base nestes resultados, pode-se afirmar que a consideração dos efeitos de não-idealidade da mistura solvente está diretamente relacionada ao sucesso da predição de tempos de evaporação e composição de misturas solventes.

(B) TEMPERATURA DE EVAPORAÇÃO

O efeito do resfriamento da solução também foi observado para o Sistema 1, com diferenças muito pequenas entre os valores de tempo de evaporação quando se considera o resfriamento ($t_{90} = 206$ seg) e quando o fenômeno não é levado em conta ($t_{90} = 205$ seg). Vale lembrar, entretanto, que quando um dos componentes apresenta uma temperatura de evaporação bem diferente de 25°C , e participa em grande percentagem da mistura, este efeito pode vir a ser importante. A TABELA IV.11 apresenta os valores da temperatura de solução ao longo da evaporação do sistema 1, valores estes utilizados no cálculo dos γ 's a cada passo do processo. A temperatura de evaporação de cada componente, bem como as capacidades caloríficas utilizadas são também relacionadas na tabela.

TABELA IV.11 - TEMPERATURA DA SOLUÇÃO AO LONGO DA
EVAPORAÇÃO - SISTEMA 1

% EVAPORADO	TEMPERATURA DA SOLUÇÃO (°C)	
0	18,0	
10	18,0	
20	18,1	
30	18,1	
40	18,2	
50	18,3	
60	18,3	
70	18,4	
80	18,5	
90	18,5	

COMPONENTE	T_{min} (°C)	C_p (cal/c°C)
IPA	14,7	0,596
TOLUENO	18,4	0,391
ISOPROPILACETATO	20,0	0,521
ACETATO DE n-BUTILA	22,0	0,505

SISTEMA 1 : IPA/TOLUENO/AC. ISOPROPILA/AC. n-BUTILA		
TEMPERATURA : 25°C		

(C) UMIDADE RELATIVA

Para as misturas solventes aquosas, a umidade relativa apresenta-se como uma varável de forte influência nos resultados de simulação, tanto para os tempos de evaporação quanto para as composições.

Isto pode ser observado na análise da simulação da evaporação da mistura ternária (SISTEMA 6) : AGUA, BUTILOXITOL (co-solvente de alta evaporação) e 2-BUTANOL (co-solvente de baixa evaporação), para valores de umidade relativa de 0, 25, 50 e 75%. As curvas de evaporação estão na FIGURA IV.10 e as de composição na FIGURA IV.11 . Os valores numéricos de tempos de evaporação em função da umidade encontram-se na TABELA IV.12.

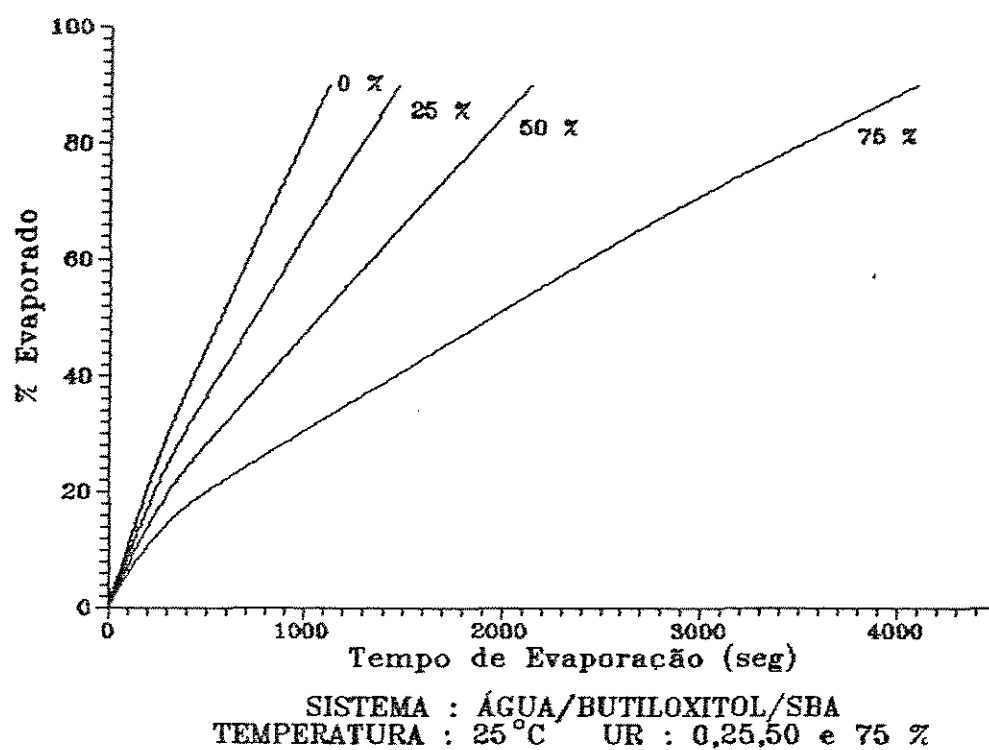
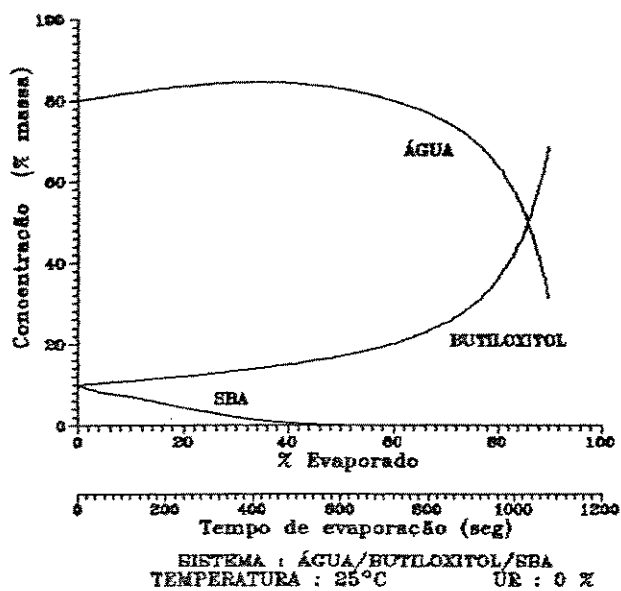


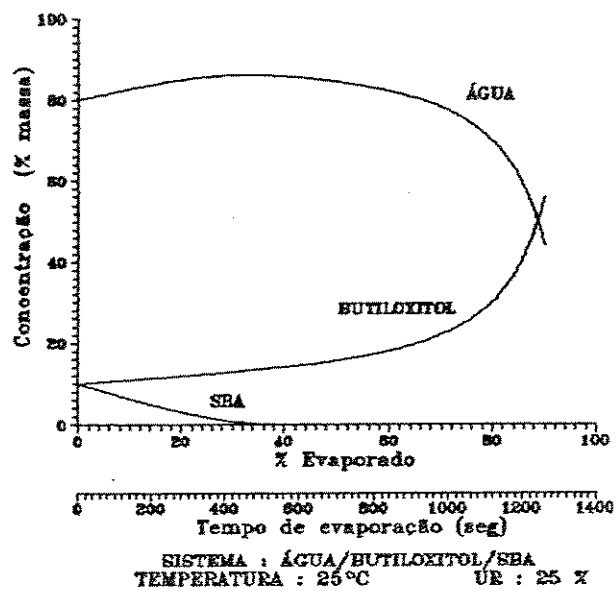
FIGURA IV. 10 - CURVAS DE EVAPORAÇÃO CALCULADAS PARA DIVERSOS VALORES DE UMIDADE RELATIVA -SISTEMA 6

TEBELA IV.12 - TEMPOS DE EVAPORAÇÃO EM FUNÇÃO DA UMIDADE RELATIVA - SISTEMA 6

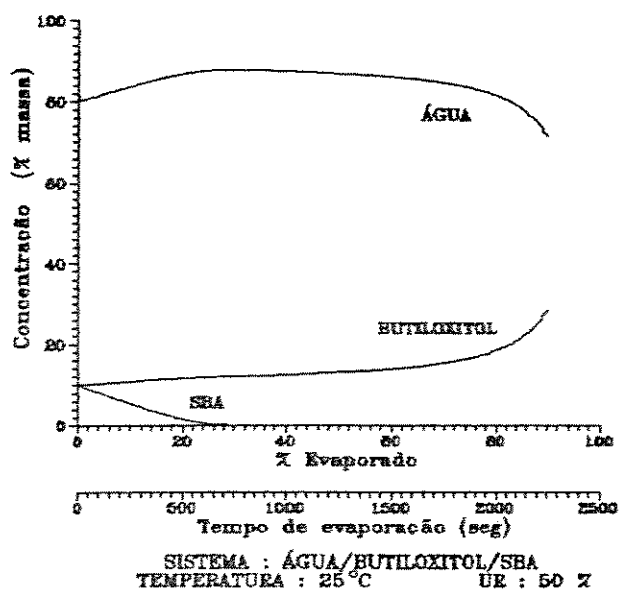
UMIDADE RELATIVA (%)	TEMPO DE EVAPORAÇÃO (seg)
0	1127
25	1479
50	2143
75	4099
90	10128
95	19906
SISTEMA 6 : ÁGUA/BUTILOXITOL/SBA	
TEMPERATURA : 25°C	



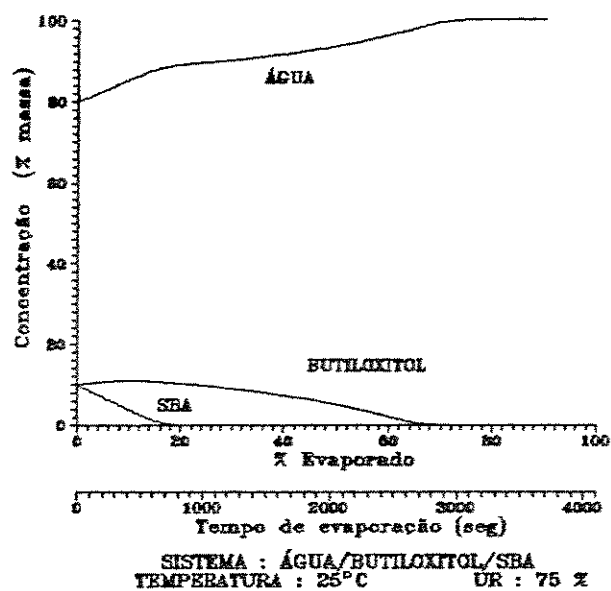
(A)



(B)



(C)



(D)

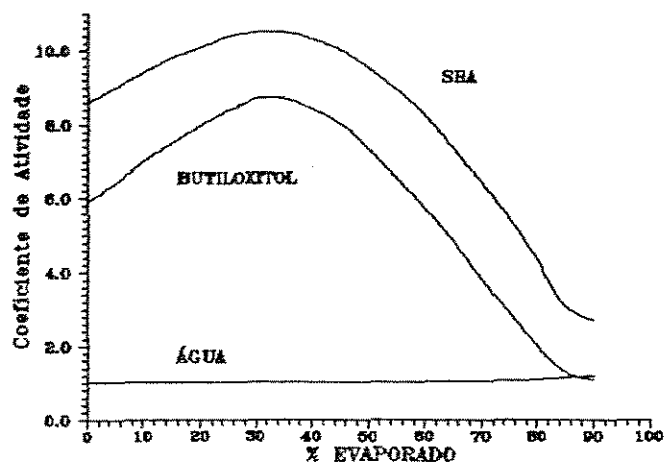
FIGURA IV.11 - CURVAS CALCULADAS DE COMPOSIÇÃO - SISTEMA 6

(A) UR : 0% (B) UR : 25%

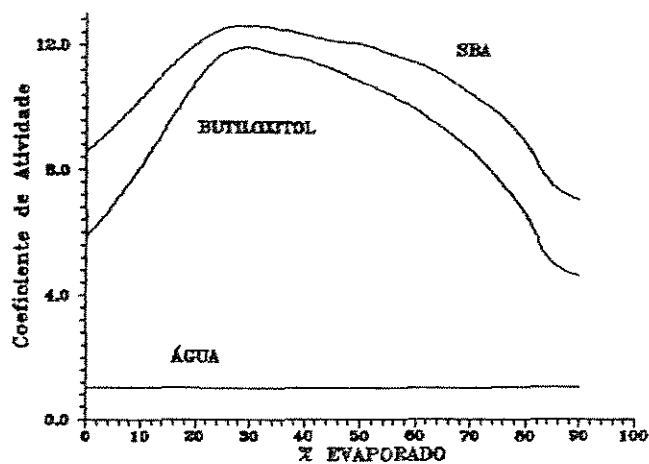
(C) UR : 50% (D) UR : 75%

De acordo com estas figuras, observa-se que para valores baixos de umidade relativa, a evaporação da água é favorecida e sua concentração tende a cair ao longo do processo. Esta tendência, entretanto, começa a inverter à medida que se consideram valores mais elevados da umidade relativa. Em outras palavras, uma alta concentração de água na atmosfera dificulta a evaporação deste componente da mistura líquida. Os co-solventes passam para a fase vapor e a água permanece na solução. A partir de um certo valor de umidade relativa, que no caso deste sistema é em torno de 70% , os co-solventes evaporam totalmente antes do término do processo, e a composição final apresenta 100% de água. Se esta condição for verificada logo no início da evaporação da mistura solvente (isto pode ocorrer se a umidade relativa for suficientemente elevada), problemas de velamento (precipitação da resina por insolubilização do sistema) poderão ocorrer na formulação em questão. Se a umidade relativa requerida para uma secagem adequada não for muito baixa, este tipo de estudo de predição é importante para o formulador verificar a possibilidade do condicionamento do ar da câmara de aplicação da cobertura. No caso do sistema 6, o problema do velamento pode ser evitado de uma outra forma, pela adição de um outro componente, fato que será abordado mais adiante no estudo do sistema 11, formado por quatro componentes.

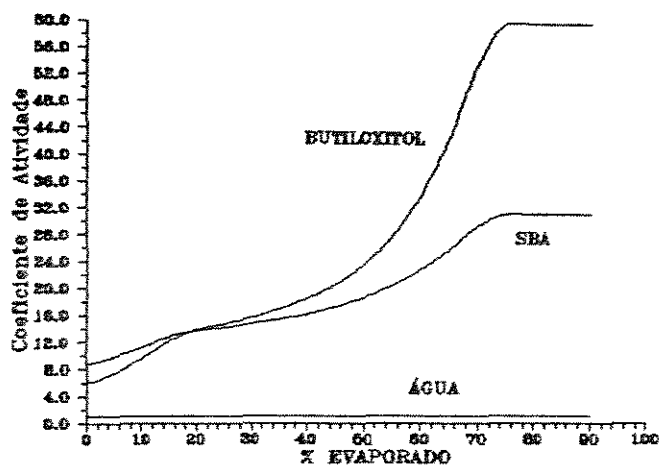
Os valores dos coeficientes de atividade foram observados e representados de forma gráfica na FIGURA IV.12. Na primeira destas figuras (IV.12A) é possível verificar uma tendência dos co-solventes BUTILOXITOL e 2-Butanol de apresentarem no final da evaporação γ 's próximos a 1,00 , pelo aumento de suas concentrações no sistema. Com aumento da umidade relativa, entretanto, a concentração de água é sempre alta, o que lhe confere valores de coeficiente de atividade em torno de 1,00 , e para os demais co-solventes, valores mais elevados. Nas FIGURAS IV.12C e IV.12D, os trechos onde os γ 's são constantes correspondem aos valores a infinita diluição.



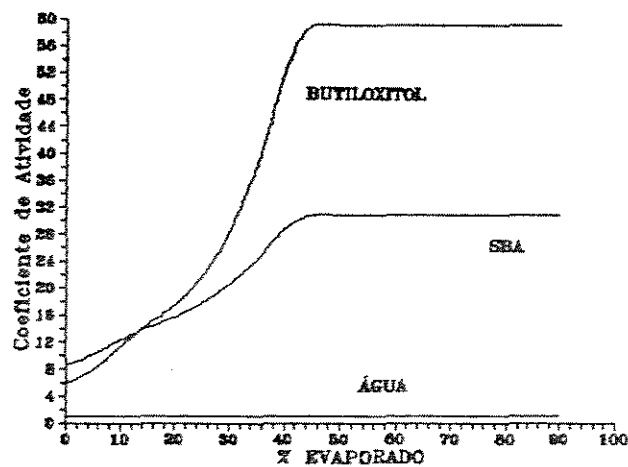
(A)



(B)



(C)



(D)

FIGURA IV.12 - COEFICIENTES DE ATIVIDADE - SISTEMA 6

(A) UR : 0%

(B) UR : 25%

(C) UR : 50%

(D) UR : 90%

(D) VELOCIDADE DO AR

A investigação da influência da velocidade do ar foi realizada através da simulação da evaporação da mistura binária AGUA/PROPOXIPROPANOL (sistema 7) - apresentado na referência original de Dillon (DILLON (1977)). Este efeito é, sem dúvida, o mais forte de todos em relação a mudanças no tempo de evaporação.

Nas FIGURAS IV.13 e IV.14 pode-se observar a variação das curvas de evaporação em função da umidade relativa, para velocidades do ar de 0 e 0,9 m/s (0 e 2 mph). Para uma mesma velocidade, a variação do t_{90} é razoável quando a umidade relativa passa de 10% para 50%. Entretanto, nenhuma variação é tão grande quanto a mudança do t_{90} em função do aumento da velocidade do ar, como pode ser visto nos gráficos da FIGURA IV.15. Tomando-se, por exemplo, uma umidade relativa de 10%, o tempo de evaporação da mistura cai quase 8 vezes quando a velocidade do ar de secagem sobe de 0 para 0,9 m/s. Os valores numéricos estão na TABELA IV.13.

É importante ressaltar que a observação da influência da variação da velocidade do ar de secagem, utilizando-se EVAPSOL, não é possível para simulações de evaporações de misturas no evaporômetro, uma vez que a correlação da taxa de evaporação não se aplica para a geometria do aparelho. Isto não quer dizer, entretanto, que o usuário não possa utilizar TER's experimentais dos solventes puros (obtidas no aparelho) e utilizá-las em cálculos onde seja possível avaliar a influência da velocidade do ar de secagem.

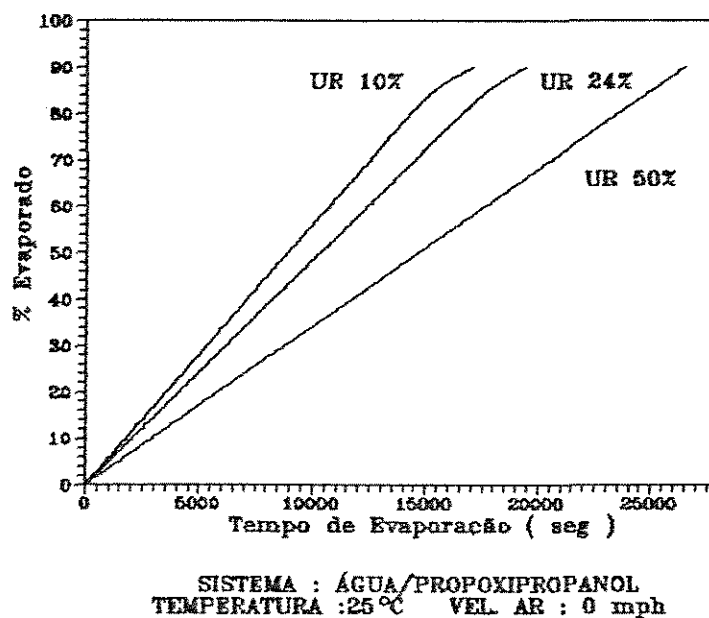


FIGURA IV.13 - CURVAS DE EVAPORAÇÃO CALCULADAS - SISTEMA 7
VELOCIDADE DO AR DE SECAGEM : 0 m/s

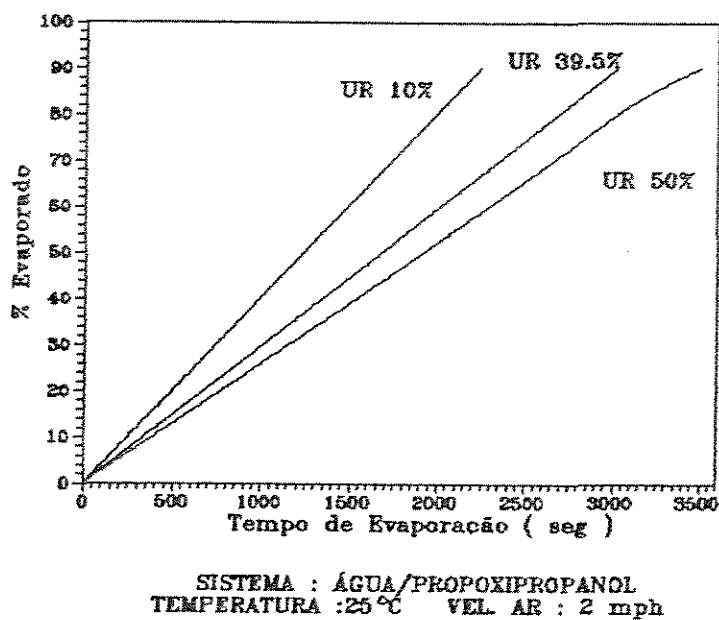


FIGURA IV.14 - CURVAS DE EVAPORAÇÃO CALCULADAS - SISTEMA 7
VELOCIDADE DO AR : 0,9 m/s (2 mph)

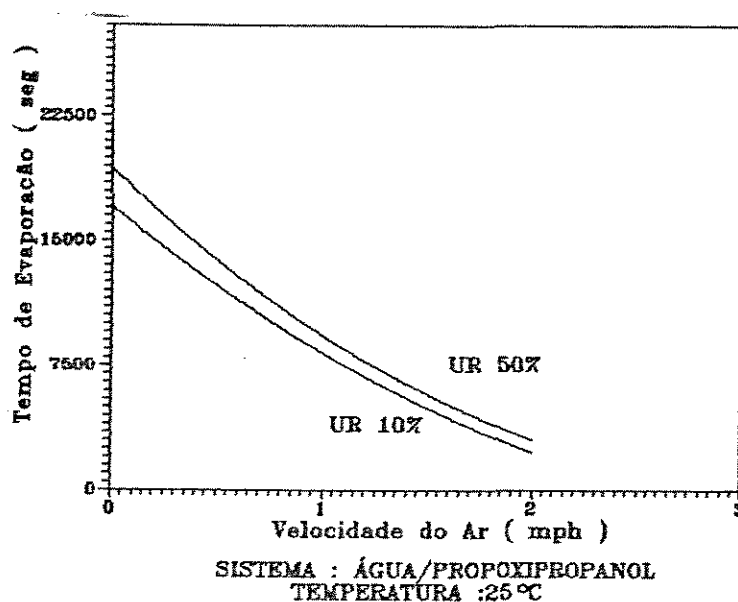


FIGURA IV.15 - TEMPOS DE EVAPORAÇÃO EM FUNÇÃO DA VELOCIDADE DO AR DE SECAGEM - SISTEMA 7

TABELA IV.13 - TEMPOS DE EVAPORAÇÃO CALCULADOS
SISTEMA 7

UMIDADE RELATIVA	TEMPO DE EVAPORAÇÃO (seg)	
	$V_{AR} = 0 \text{ m/s}$	$V_{AR} = 0,9 \text{ m/s}$
10	17095	2237
24	19457	--
40	--	3017
50	26518	3493
SISTEMA 7 : ÁGUA/PROPOXIPROPANOL		
TEMPERATURA : 25 °C		

Para esta mesma mistura binária, além da investigação da influência da velocidade do ar no tempo de secagem, Dillon verificou também o comportamento do sistema em função da umidade relativa ambiente. Este autor chamou de **UMIDADE RELATIVA CRÍTICA (URC)** o valor da umidade relativa na qual a evaporação ocorre com a composição do sistema mantendo-se constante. Assim, numa mistura aquosa binária, se a umidade do ar for acima da URC para o sistema considerado, a evaporação da água é prejudicada, tornando a mistura rica neste componente. Por outro lado, se a umidade relativa estiver abaixo da URC, a evaporação da água é favorecida, e a mistura torna-se rica no co-solvente orgânico.

No caso do sistema 7, a umidade relativa crítica, a uma velocidade do ar de secagem de 0,9 m/s, foi calculada como sendo igual a 39,5%. O valor encontrado por Dillon foi de 24 %. Esta diferença pode ser justificada pelo fato deste último ter adotado uma metodologia particular para o cálculo dos coeficientes de atividade, a qual utiliza parâmetros de Wilson ajustados segundo dados experimentais de evaporações binárias, enquanto que neste trabalho, utiliza-se o método ASOG. Ambas as formas de cálculo de γ estão corretas, entretanto a utilização de parâmetros específicos, como faz Dillon, restringe demasiadamente a utilização de sua metodologia. Além disto, o método ASOG apresenta diversas vantagens para tal procedimento, como já foi dito no final do capítulo anterior.

As FIGURAS IV.16 e IV.17 apresentam as curvas de concentração calculadas para a água e para o propoxipropanol, respectivamente. Nestas figuras pode-se observar que a partir de 39,5% de umidade relativa, a concentração da água no sistema aumenta, e, conseqüentemente, ocorre o empobrecimento do co-solvente na mistura.

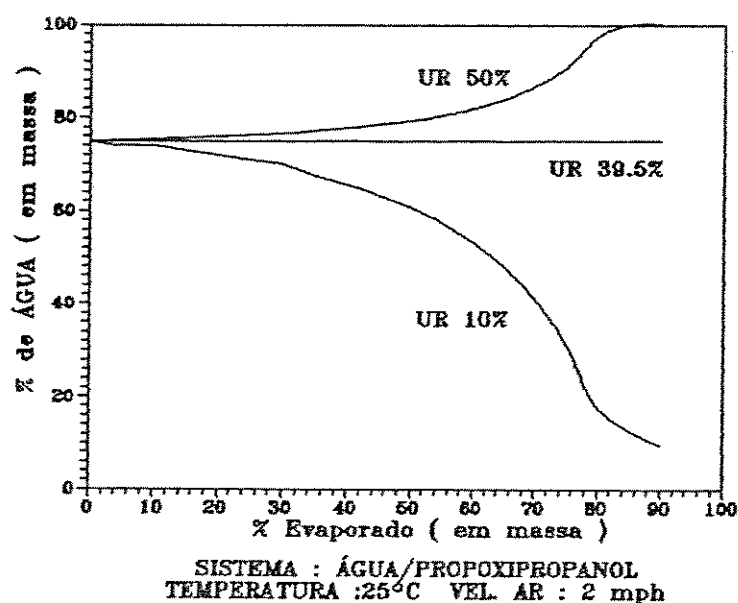


FIGURA IV.16 - CONCENTRAÇÃO DE ÁGUA EM FUNÇÃO DA UMIDADE RELATIVA - SISTEMA 7

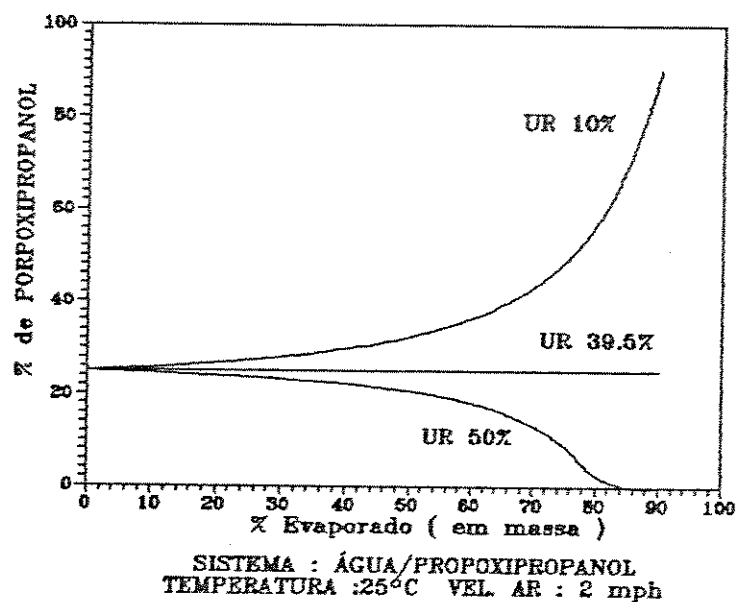


FIGURA IV.17 - CONCENTRAÇÃO DE PROPOXIPROPANOL EM FUNÇÃO DA UMIDADE RELATIVA - SISTEMA 7

IV.4 - COMPARAÇÃO COM VALORES EXPERIMENTAIS INÉDITOS

A TABELA IV.14 apresenta a comparação entre taxas de evaporação relativas experimentais e calculadas por EVAPSOL para 14 misturas binárias com variadas combinações de composição inicial, num total de 42 simulações. Os valores das TER's experimentais (inclusive para os solventes puros - apresentados na TABELA IV.15) foram fornecidos pelo a OXITENO S.A..

TABELA IV.14 - QUADRO COMPARATIVO DE TER EXP E TER CALC
PARA 14 MISTURAS BINÁRIAS

SISTEMA	%w	TER _{EXP}	TER _{CALC}	DESVIO ABSOLUTO	DESVIO RELATIVO (%)
AAIB/AAIP	(50:50)	81	83	+2,0	+2,5
	(90:10)	135	126	-9,0	-6,6
	(70:30)	105	103	-2,0	-1,9
	(30:70)	66	70	+4,0	+6,1
	(10:90)	57	60	+3,0	+5,3
AC. ETILA/ AAIP	(50:50)	99	108	+9,0	+9,1
	(90:10)	348	351	+3,0	+0,9
	(70:30)	148	173	+25,0	+16,9
	(30:70)	74	78	+4,0	+5,4
	(10:90)	61	62	+1,0	+1,6
AC. BUTILA/ m-XILENO	(50:50)	88	89	+1,0	+1,1
	(75:25)	96	96	0,0	0,5
	(25:75)	78	80	+2,0	+2,6
AC. BUTILA/ TOLUENO	(50:50)	136	146	+10,0	+7,3
	(75:25)	114	119	+5,0	+4,4
	(25:75)	168	177	+9,0	+5,4
AAIB/ m-XILENO	(50:50)	108	102	-6,0	-5,6
	(75:25)	127	121	-6,0	-4,7
	(25:75)	89	85	-4,0	-4,5
AAIB/ TOLUENO	(50:50)	176	177	+1,0	+0,6
	(75:25)	155	157	+2,0	+1,3
	(25:75)	189	193	+4,0	+2,1
AAIP/ m-XILENO	(50:50)	64	66	+2,0	+3,1
	(75:25)	59	61	+2,0	+3,4
	(25:75)	68	70	+2,0	+2,9

TABELA IV.14 -CONTINUAÇÃO

SISTEMA	%w	TER _{EXP}	TER _{CALC}	DESVIO ABSOLUTO	DESVIO RELATIVO (%)
AAIP/TOLUENO	(50:50)	76	96	+20,0	+26,3
	(75:25)	64	71	+7,0	+10,9
	(25:75)	128	148	+20,0	+15,6
AC. ETILA/ m-XILENO	(50:50)	136	137	+1,0	+0,7
	(75:25)	241	245	+4,0	+1,7
	(25:75)	94	94	0,0	0,0
AC. ETILA/ TOLUENO	(50:50)	264	300	+36,0	+13,6
	(75:25)	355	361	+6,0	+1,7
	(25:75)	225	244	+19,0	+8,4
EBMEG/ m-XILENO	(3:1)	8,9	9,5	+0,6	+6,7
	(1:3)	12,3	15,0	+2,7	+22,1
EIBMEG/ m-XILENO	(3:1)	14,8	16,8	+2,0	+13,5
	(1:3)	21,3	25,9	+4,6	+21,6
EIAMEG/ m-XILENO	(3:1)	4,6	6,0	+20,0	+30,4
	(1:3)	6,1	9,5	+7,0	+65,7
EMDPG/ m-XILENO	(3:1)	3,3	4,0	+20,0	+21,2
	(1:3)	5,2	6,6	+7,0	+26,9

OBS.: a) As simulações foram realizadas A 25°C e incremento de massa de 5%. A massa inicial considerada foi de 0,6146 g (equivalente a 0,7 ml do padrão A 25°C).

b) Para se calcular a taxa de evaporação relativa da mistura (EVAPSOL apresenta tempos de evaporação em segundos, e não TER's), o procedimento adotado é simples: basta dividir o t_{90} da mistura fornecido pelo programa após a simulação pelo t_{90} do padrão (acetato de n-butila).

TABELA IV.15 - VALORES DE TER experimentais PARA OS SOLVENTES QUANDO PUROS (DADOS FORNECIDOS PELA OXITENO)

SOLVENTE	TER experimental
AC. BUTILA (PADRÃO)	100,0
m-XILENO	72,0
TOLUENO	204,0
AAIB	139,0
AAIP	56,0
AC. ETILA	410,0
EBMEG	7,0
EIBMEG	12,5
EIAMEG	4,4
EMDPG	2,9
Obs. : EBMEG = ÉTER BUTÍLICO DO MONOETILENO-GLICOL (MEG)	
EIBMEG = ÉTER ISOBUTÍLICO DO MEG	
EIAMEG = ÉTER ISOAMÍLICO DO MEG	
EMDPG = ÉTER METÍLICO DO DIPROPILENO-GLICOL	

Para a grande maioria dos sistemas, os resultados calculados apresentaram-se bem próximos aos valores observados, com um erro relativo médio de aproximadamente 8 %. Isto confere um grau de confiabilidade bastante razoável ao algoritmo, particularmente em situações onde o formulador dispõe de evaporômetro.

A observação da influência da variação da composição inicial é importante, pois exceto para os dois primeiros sistemas da Tabela IV.14, um dos componentes das misturas binárias é sempre um composto aromático, o qual normalmente se comporta como diluente. Utilizando-se o programa *EVAPSOL*, por exemplo, o formulador pode rapidamente verificar se é razoável ou não aumentar a quantidade inicial de um diluente na mistura solvente, de tal forma que se tenha um tempo de secagem pequeno (emissão de

menos orgânicos na atmosfera) com o menor custo possível, já que os diluentes são, em geral, mais baratos do que a maioria dos solventes ativos da resina. Estes aspectos, entretanto, serão tratados com mais detalhes no tópico de aplicações, que vem a seguir.

IV.5 - APLICAÇÕES

IV.5.1 - SUBSTITUIÇÃO DE CO-SOLVENTES

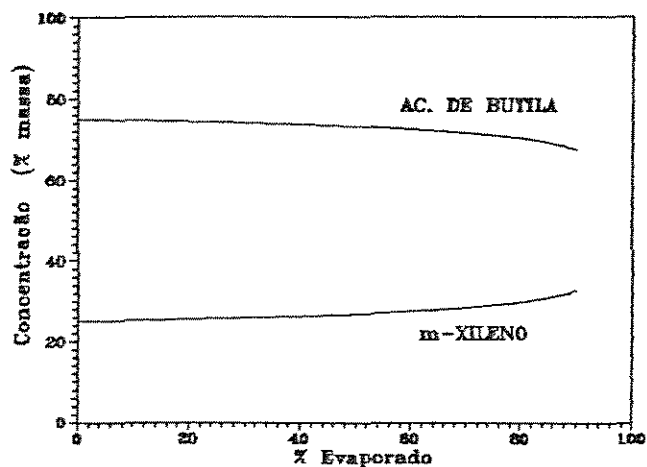
A intenção da substituição de co-solventes em misturas solventes é promover uma redução do custo da formulação, ao mesmo tempo em que se mantém o rendimento (ou até mesmo aumenta-se este), no que diz respeito ao tempo de secagem e garantia da qualidade final dos filmes. O programa EVAPSOL permite a investigação inicial do efeito da substituição de co-solventes nos sistemas solventes, através da avaliação das curvas de evaporação e de composição ao longo do tempo.

Para tal demonstração, utilizou-se o resultado da simulação de duas misturas binárias (Sistemas 8 e 9), com diferentes concentrações iniciais :

<u>SISTEMA</u>	<u>COMPONENTES</u>	<u>CONCENTRAÇÃO INICIAL</u>
8	ACETATO DE BUTILA m-XILENO	(75:25), (25:75), (50:50)
9	ACETATO DE BUTILA TOLUENO	(75:25), (25:75), (50:50)

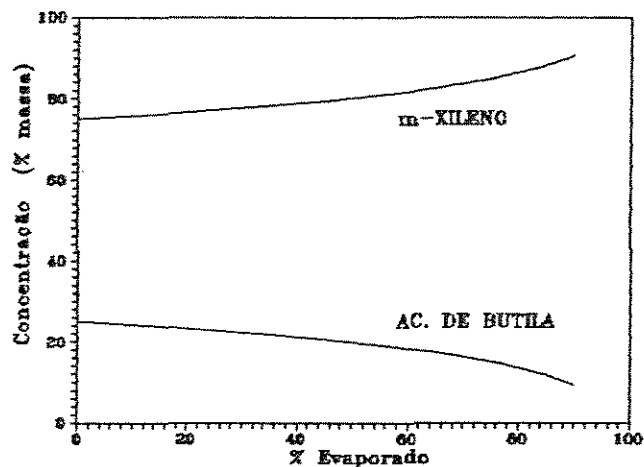
Em ambos os sistemas, o acetato de butila apresenta-se como o solvente ativo, e os aromáticos como diluentes. As Figuras IV.18 e IV.19 são a representação gráfica das curvas de

composição para os dois sistemas, em condições distintas de concentração inicial :



SISTEMA : AC. DE BUTILA/m-XILENO(75 : 25)

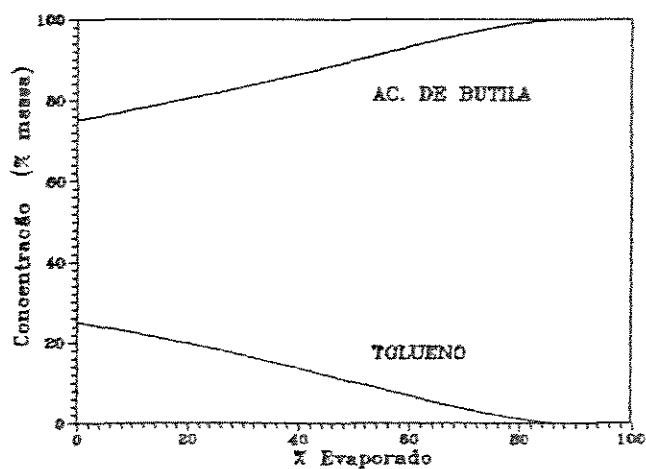
(A)



SISTEMA : AC. DE BUTILA/m-XILENO(25 : 75)

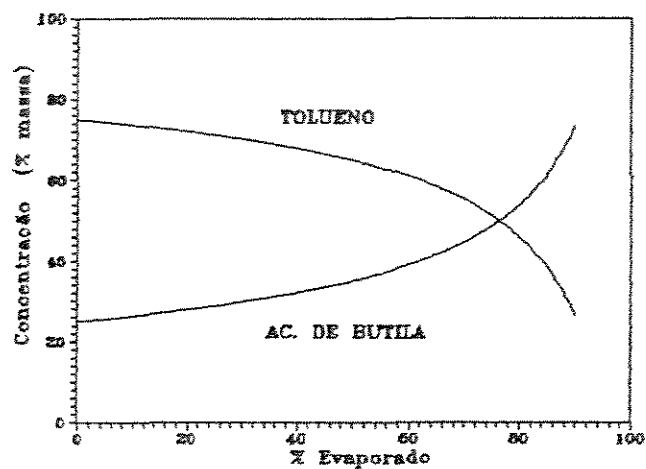
(B)

FIGURA IV.18 - COMPORTAMENTO DINAMICO DA COMPOSIÇÃO
SISTEMA 8 : (A) 75:25 (B) 25:75



SISTEMA : AC. DE BUTILA/TOLUENO (75 : 25)

(A)



SISTEMA : AC. DE BUTILA/TOLUENO (25 : 75)

(B)

FIGURA IV.19 - COMPORTAMENTO DINAMICO DA COMPOSIÇÃO
SISTEMA 9 : (A) 75:25 (B) 25:75

De acordo com estas figuras, o acetato forma com o m-xileno uma mistura de comportamento evaporativo inverso em relação à mistura com tolueno. Assim, se é importante que o acetato de butila permaneça na solução até o final da secagem (e com a menor proporção inicial possível), o formulador certamente fará uma opção pela mistura :

ACETATO DE BUTILA/TOLUENO (25:75)

Esta escolha evidentemente requer ainda uma análise mais cuidadosa de custos e de tempos de evaporação.

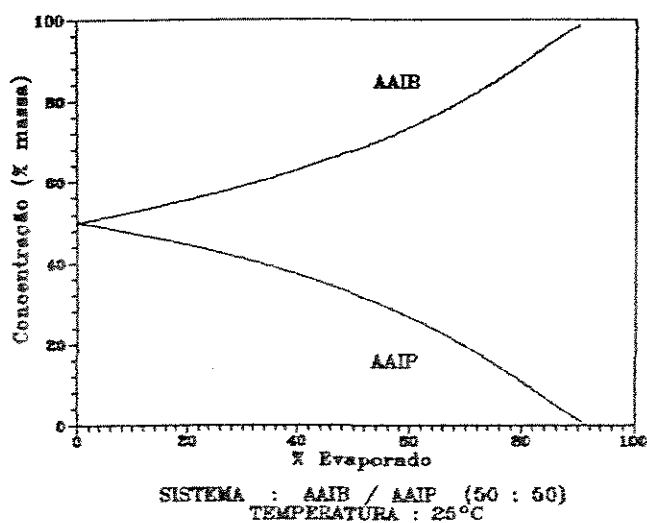
IV.5.2 - EFEITO DA VARIAÇÃO DA COMPOSIÇÃO INICIAL

Apesar deste aspecto ter sido levantado no item anterior, ele será agora detalhadamente apresentado através do resultado da simulação da evaporação da mistura (SISTEMA 10): ACETATO DE ISOBUTILA (AAIB) / ACETATO DE ISOPENTILA (AAIP), para cinco combinações diferentes de composição inicial (Trata-se de dados inéditos, cujas TER's experimentais foram obtidas no aparelho da OXITENO S.A.). A FIGURA IV.20 representa o balanço de solventes para cada um dos valores de concentração inicial, indicada na parte inferior de cada gráfico.

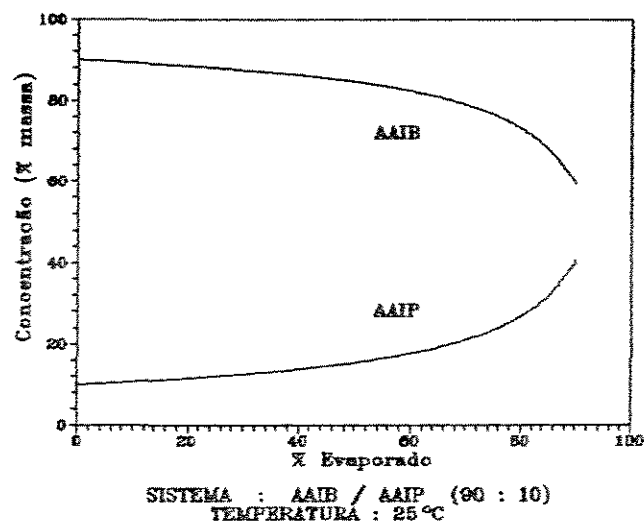
Segundo as curvas calculadas da composição deste sistema ao longo da evaporação, mostradas na FIGURA IV.20 (A), onde a composição inicial é de 50% de cada componente, no estágio final de secagem, existirá apenas acetato de isobutila na fase líquida. Caso este composto não seja capaz de sozinho dissolver a resina, a formação do filme pode ser comprometida. O mesmo pode ocorrer se a composição inicial for de 90% de AAIP e 10% de acetato de isobutila (ou 30% e 70%) - FIGURAS IV.20 (E) e (D) . Neste

caso, quando cerca de 80% da mistura tiver evaporado, só restará AAIP na solução.

Já no caso da FIGURA IV.20 (B), cuja composição inicial da mistura AAIB/AAIP é (90:10), a composição final (o processo é acompanhado até evaporação de 90% da mistura) é de cerca de (60:40), com os dois solventes remanescentes até o fim processo. Este também é o comportamento para a concentração inicial de (70:30) - FIGURA IV.20 (C), só que neste caso observa-se a inversão ao longo da evaporação da evolução das concentrações dos solventes, determinada pelas características evaporativas de cada solvente quando puro, e pela não-idealidade do meio.

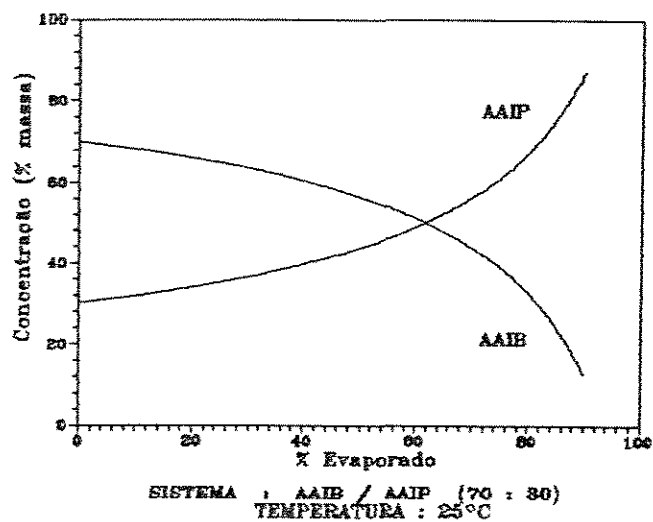


(A)

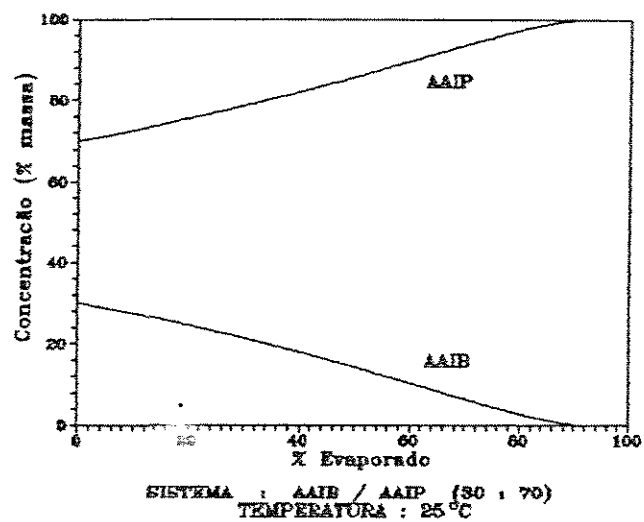


(B)

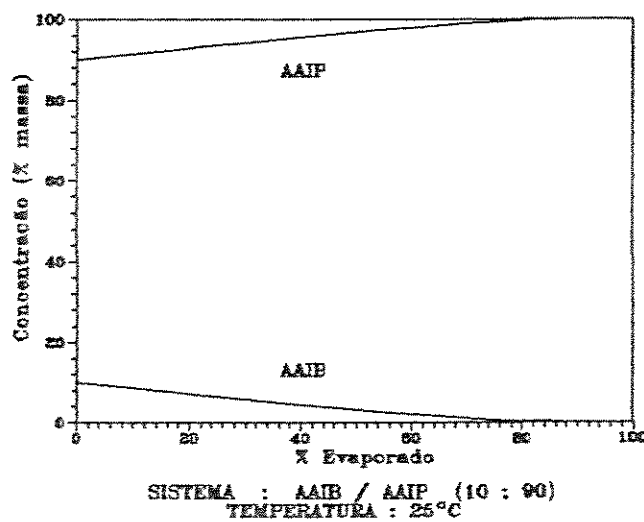
FIGURA IV.20 - COMPORTAMENTO DINÂMICO DA COMPOSIÇÃO
SISTEMA 10 : (A) 50:50 (B) 90:10



(C)



(D)



(E)

FIGURA IV.20 - CONTINUAÇÃO

(C) 70:30 (D) 30:70 e (E) 10:90

Já a variação dos tempos de evaporação deste sistema como função da composição inicial, pode ser investigada pelas curvas de evaporação apresentadas na FIGURA IV.21 e pelos valores de t_{90} listados na TABELA IV.16. O tempo de evaporação será tanto maior quanto mais concentrada no solvente menos volátil estiver a mistura.

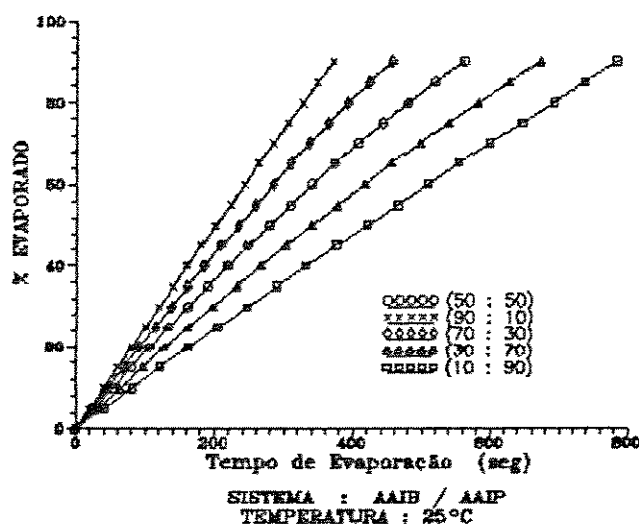


FIGURA IV.21 - CURVAS DE EVAPORAÇÃO - SISTEMA 10

TABELA IV.16 - TEMPOS DE EVAPORAÇÃO - SISTEMA 10

COMPOSIÇÃO INICIAL (% EM MASSA)	TEMPO DE EVAPORAÇÃO (s)
50:50	561
90:10	367
70:30	452
30:70	669
10:90	781
SISTEMA 10 : AAIB/AAIP TEMPERATURA : 25 C	

IV.5.3 - EFEITO DA ADIÇÃO DE CO-SOLVENTES

Na análise do Sistema 6, foi chamada a atenção para problemas relacionados a variações de umidade relativa do ambiente. No caso específico daquele sistema ternário, quando a umidade relativa fosse igual a 70%, a evaporação ocorreria de tal forma que no final do processo só restaria água na solução.

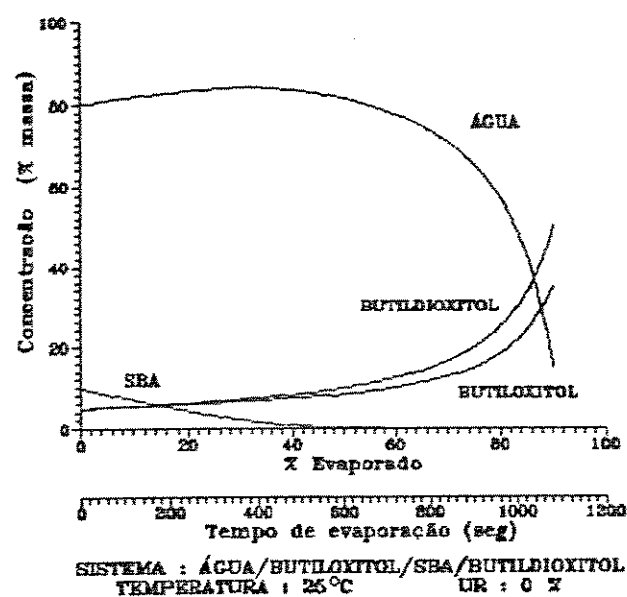
O programa EVAPSOL permite que se observe uma interessante modificação no comportamento evaporativo deste sistema quando se adiciona um co-solvente de baixa evaporação: o BUTILDIOXITOL. Este procedimento confere à mistura praticamente o mesmo tempo de evaporação quando comparado ao valor correspondente do sistema 6 (ver TABELA IV.17 abaixo), e ao mesmo tempo um comportamento dinâmico da composição completamente diferente. A composição inicial dos sistemas 6 e 11 é observada a seguir:

SISTEMA 6		SISTEMA 11	
SOLVENTE	% EM MASSA	SOLVENTE	% EM MASSA
ÁGUA	80	ÁGUA	80
BUTIOXITOL	10	BUTIOXITOL	5
2-BUTANOL	10	2-BUTANOL	10
		BUTILDIOXITOL	5

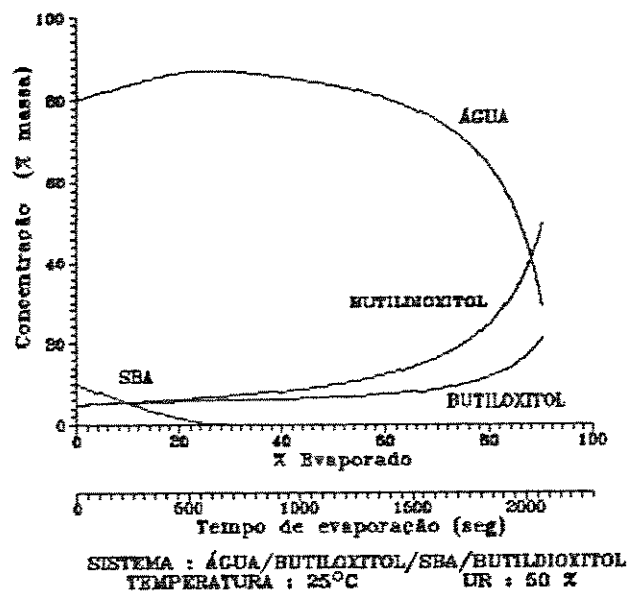
TABELA IV.17 - TEMPOS DE EVAPORAÇÃO - SISTEMAS 6 E 11

UMIDADE RELATIVA (%)	TEMPO DE EVAPORAÇÃO (seg)	
	SISTEMA 6	SISTEMA 11
0	1127	1146
25	1479	1517
50	2143	2248
75	4099	4384
90	10128	10734
95	19906	--
TEMPERATURA : 25°C		

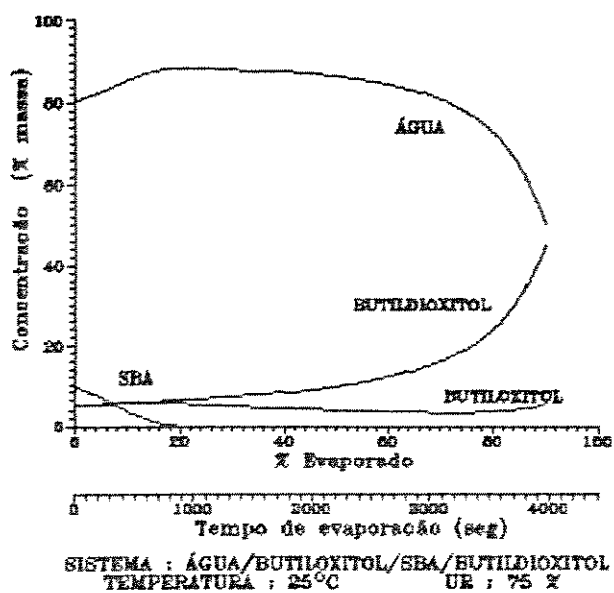
A FIGURA IV.22 abaixo apresenta as curvas de composição para este sistema :



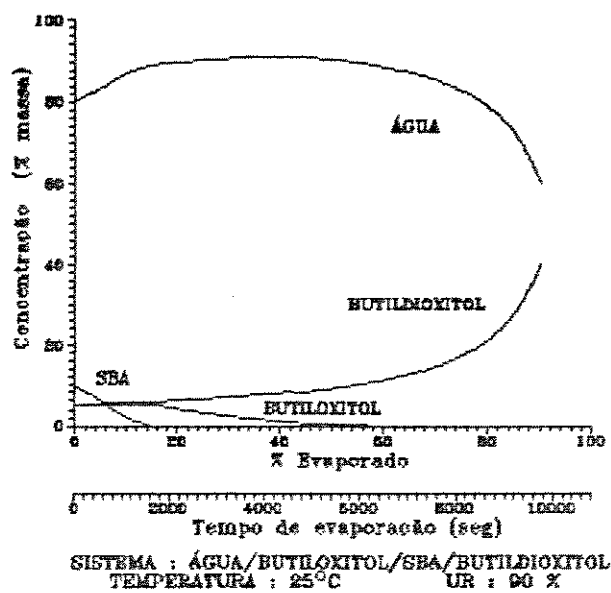
(A)



(B)



(C)



(D)

FIGURA IV.22 - CURVAS DE COMPOSIÇÃO CALCULADAS - SISTEMA 11

(A) UR: 0% (B) UR: 50% (C) UR: 75% (D) UR: 90%

Esta figura possibilita a observação de que a concentração da água diminui no estágio final de secagem mesmo quando a umidade relativa do ambiente é alta (90%). Com esta formulação, portanto, é bem menos provável que a formação do filme venha a ser comprometida por problemas de velamento.

CAPÍTULO V

CONCLUSÕES E SUGESTÕES

V.1 - CONCLUSÕES

Sob o ponto de vista global do fenômeno estudado, percebe-se a importância da utilização da Termodinâmica do Equilíbrio de Fases associada ao computador para auxiliar o técnico no momento de formular uma tinta.

Vale salientar, entretanto, que mesmo com todos os recursos que se dispõe na atualidade, os resultados obtidos na simulação via computador são apenas pontos de partida para a elaboração completa de uma formulação de uma mistura solvente. O estudo experimental não é dispensável. O grande mérito da predição está na possibilidade de se determinar exatamente quais são as medidas experimentais que devem ser realizadas. Isto é de grande importância se for levado em conta o fato de que o número de fatores que influenciam a evaporação de solventes é grande, e que medidas experimentais são caras e demoradas. A estabilização do evaporômetro, por exemplo, pode levar de duas a quatro horas (MARTELLI (1991)).

Algumas conclusões específicas a respeito dos modelos, algoritmos e resultados obtidos são agora mencionados :

- Os modelos de evaporação existentes na literatura, bem como a metodologia proposta neste trabalho, apresentam uma fundamentação teórica consistente, conferindo-lhes confiabilidade na utilização em algoritmos de cálculo de predição e simulação do processo evaporação.

- O modelo físico adotado, admitindo-se a presença de uma camada de mistura solvente sem a influência do polímero, mostrou-se adequado para as simulações dos sistemas orgânicos e aquosos para a evaporação até 90%.
- Tanto para os sistemas orgânicos quanto para os aquosos, os resultados obtidos através do algoritmo de cálculo apresentaram-se bastante satisfatórios e os programas computacionais demonstraram uma grande utilidade na confecção de formulações no que diz respeito aos seguintes aspectos :
 - predição de ocorrência de velamento,
 - cálculo de umidade relativa crítica,
 - avaliação do efeito da velocidade do ar de secagem,
 - necessidade ou não de condicionamento do ambiente de aplicação da pintura, e
 - otimização da escolha de co-solventes visando uma menor emissão de solventes orgânicos para a atmosfera e um baixo custo da mistura.
- De maneira geral, além da reprodução bem aproximada dos valores calculados encontrados na literatura, o programa *EVAPSOL* apresentou resultados muito bons para os dados experimentais disponíveis nos artigos técnicos, e para aqueles fornecidos pela OXITENO.
- A utilização do método ASOG para o cálculo dos coeficientes de atividade dos componentes da mistura, provido dos mais recentes dados de parâmetros de interação binária disponíveis na literatura, constituiu numa contribuição importante do trabalho.
- No que diz respeito a aplicações, *EVAPSOL* demonstrou grande versatilidade e praticidade na interpretação das várias simulações realizadas.

V.2 - SUGESTÕES

Por se tratar de matéria de interesse econômico e ambiental muito grande, o estudo dos sistemas aquosos apresenta-se como a figura de maior importância na atualidade dentro da tecnologia de tintas e vernizes. Assim, estudos do comportamento de tais sistema são bastante relevantes para o desenvolvimento de novas formulações, técnicas de aplicação e resinas aquosas. Para utilização em trabalhos posteriores, sugere-se :

- O estudo da influência da interação solvente-polímero na evaporação, através da utilização de modelos mais complexos, e cálculos de coeficientes de atividade apropriados (UNIFAC-FV, por exemplo).
- A investigação mais profunda da influência da velocidade do ar de secagem, com o desenvolvimento de modelos mais complexos que apresentem, por exemplo, correlações generalizadas para a evaporação no evaporômetro.
- O cálculo dos parâmetros de solubilidade, que é de fundamental importância para a escolha adequada dos solventes e/ou misturas solventes. É possível desenvolver programas computacionais para este fim, acoplando-os ao algoritmo de cálculo da evaporação. Além disso, a variação destes parâmetros durante o processo pode ser investigada, auxiliando a predição no que diz respeito à possibilidade de ocorrência de problemas de miscibilidade nos sistemas solventes.
- Um estudo mais profundo da umidade relativa crítica, com relação a variação em função da umidade relativa e aplicação em sistemas multicomponentes.
- Sofisticação do programa EVAPSOL, tornando-lhe mais versátil, com saídas gráficas na tela do computador e inclusão de funções objetivas que sejam capazes de otimizar a formulação com relação a custo e concentração.

CAPÍTULO VI

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- ALTY, T.A. & MACKAY, C.A.; 1935. " The Accomodation Coefficient and the Evaporation Coefficient of Water " *Proc. Roy. Soc. A.*, 149, p 104.
- BIRD, R.B.; STEWART, W.E. & LIGHTFOOT, E.N.; 1982. Fenómenos de Transporte. Editorial Reverté, Barcelona, Cap.15, p 10.
- BOLETIM TÉCNICO SHELL; 1969. " Predicting the Evaporation Properties of Solvent Mixtures ". *Technical Bulletin ICS(x)/70/15*, Shell Chemical Co., UK.
- CARDOZO, L.,F.; 1991. Comunicação pessoal, DPQ/LPT-FEQ/UNICAMP.
- DILLON, P.W.; 1977. " Application of Critical Relative Humidity, An Evaporation Analog of Azeotropy, To the Drying of Water-Borne Coatings ". *Journal of Coatings Technology (JCT)*, 49, 634.
- FREDESLUND, A.; GMEHLING, J. & RASMUSSEN, P.; 1977. Vapor-Liquid Equilibria Using UNIFAC a Group-Contribution Method. Elsevier Scientific Pub. Co., Amsterdam.
- FREDESLUND, A.; JONES, R.L. & PRAUSNITZ, J.M.; 1975. " Group Contribution Estimation of Activity Coefficients in Nonideal Liquid Mixtures". *AIChE J.*, 21, 1086.

- GARDNER, G.S.; 1940. " Evaporative Index ". *Industrial and Engineering Chemistry*, 32(12), 226.
- GILBERT, T.E.; 1971. " Rate of Evaporation of Liquids Into Air". *Journal of Paint Technology*, 43(562), 93.
- GILLILAND, E.R.; 1934. " Difusion Coefficients in Gaseous Systems ". *Ind. Eng. Chemistry*, 26(6), 681.
- GRAAF, A.Gv.B.; 1991; " O Mercado Brasileiro de Tintas e a Década de 90 ". *Anais do II Congresso Internacional de Tintas*, São Paulo, Vol 1, 17.
- HEIDGER, W.J. & BOUDART, M.; 1962. " Interfacial Resistance to Evaporation". *Chem. Eng. Science*, 17, 1.
- HICKMAN, K.D.; 1954. " Maximum Evaporation Coefficient of Water ". *Ind. Eng. Chemistry*, 46(7), 1442.
- JOLY, A.M.; 1987. *Anais do I Congresso Internacional de Tintas*, São Paulo, Vol. 2, 338.
- KOJIMA, K. & TOCHIGI; 1979. Prediction of Vapor-Liquid Equilibria by ASOG Method . Kodansha Ltd & Elsevier Scientific Publishing Co, Tokyo.
- KRZYŻANOWSKA, T; 1976. " A New Mechanism of the Physical Film-Forming Process ". *Prog. Org. Coat.*, 3, 349.
- LANGE, N.A.; 1961. Handbook of Chemistry. New York, 10. ed., Mc Graw-Hill.
- MARTELLI, H.M.; 1991. Comunicação pessoal. Laboratório de Pesquisa e Desenvolvimento - OXITENO S.A., Mauá - SP.
- NEWMAN, D.J.; NUNN, C.J. & OLIVER, J.K.; 1975. *Journal of Paint Technology*, 47, 709, p. 70.

- ROCKLIN, A.L.; 1976. " Evaporation Phenomena : Precise Comparison of Solvent Evaporation Rates From Different Substrates ". *Journal of Coatings Technology*, 48, 622.
- ROCKLIN, A.L.; 1981. *Water-Borne & Higer Solids Coatings Symposium*, 8th.(2), 218, New Orleans, L.A., USA.
- ROCKLIN, A.L. & BONNER, D.C.; 1980. " A Computer Method for Predicting Evaporation of Multicomponent Aqueous Solvent Blends at Any Humidity ". *Journal of Paint Technology*, 52(670), 27.
- SLETMOE, G.M.; 1966. " The Evaporation of Nonhydrogen-Bonding Solvents From Resin Films ". *Journal of Paint Technology*, 38(502), p. 642-655.
- STRATTA, J.J.; DILLON, P.W. & SEMP, R.H.; 1978. " Evaporation of Organic Co-solvents from Water-Borne Formulations ". *Journal of Coatings Technology*, 50(647).
- TOCHIGI, K. et al.; 1990. *Journal of Chemical Engineering of Japan*, 23(4), 453.
- WALSHAM, J.G. & EDWARDS, G.D.; 1971. " A Model of Evaporation From Solvent Blends ". *Journal of Paint Technology* , 43(554), 64.
- WYLLIE, G.; 1949. " Evaporation and Surface Structure of Liquids ". *Proc. Roy. Soc. A.*, 197, 383.

APÊNDICE A

PROPRIEDADES FÍSICAS DOS SOLVENTES

A TABELA A.1 apresenta os valores das propriedades físicas utilizadas durante a execução deste trabalho :

TABELA A.1 - PROPRIEDADES FÍSICAS DOS SOLVENTES

SOLVENTE	PM (em g)	$P^{sat, 25^{\circ}C}$ (em mmHg)	$d^{25^{\circ}C}$ (em g/cm ³)	C_p (em cal/g °C)
ACETATO ISOPROPILA	102,1	60,3	0,866	0,521
ACETATO n-BUTILA	116,2	11,3	0,878	0,505
ACETONA	58,1	230,9	0,785	0,511
ÁGUA	18,0	23,8	0,997	0,999
2-BUTANOL	74,1	18,2	0,802	0,596
BUTILOXITOL	118,2	1,1	0,902	0,558
BUTILDIOXITOL	162,1	--	0,833	--
DIACETONA-ÁLCOOL	116,6	1,6	0,939	--
ISOPROPANOL	60,1	44,5	0,781	0,596
METILISOBUTILCETONA	100,2	19,4	0,796	0,459
n-BUTANOL	74,1	6,5	0,806	0,596
OXITOL	90,1	5,3	0,925	0,555
PENTOXONA	130,2	--	0,903	--
PROPOXIPROPANOL	118,2	2,5	0,880	--
TOLUENO	92,1	28,2	0,662	0,391
XILENO	106,2	8,8	0,880	0,411

As constantes de Antoine utilizadas para cálculos de pressão de vapor são apresentadas na tabela a seguir :

TABELA A.2 - CONSTANTES DE ANTOINE

SOLVENTE	a	b	c
ACETATO ISOPROPILA	7,33395	1436,530	233,665
ACETATO n-BUTILA	7,02845	1368,500	204,000
ACETONA	7,11714	1210,595	229,664
ÁGUA	8,07131	1730,630	233,426
2-BUTANOL	7,47429	1314,188	186,500
BUTILOXITOL	7,84480	1988,900	230,000
BUTILDIOXITOL	--	--	--
DIACETONA-ÁLCOOL	8,470267	2378,891	262,277
ISOPROPANOL	8,87829	2010,330	252,636
METILISOBUTILCETONA	6,688007	1176,833	192,925
n-BUTANOL	7,83800	1558,190	196,881
OXITOL	7,84697	1824,952	232,483
PENTOXONA	--	--	--
PROPOXIPROPANOL	7,504577	1845,459	153,949
TOLUENO	6,95087	1343,31	219,187
XILENO	6,99053	1453,430	215,310

A expressão da Eq. de Antoine utilizada foi :

$$\log_{10} P^{\text{sat}} = a - \frac{b}{c + T}$$

onde : [P] = mmHg e

[T] = °C

Ref.: LANGE, N.A.; 1961. Handbook of Chemistry. New York, 10. ed.,
Mc Graw-Hill.

O quadro a seguir apresenta as principais famílias de solventes orgânicos, com algumas características relativas à aplicação na formulação de tintas :

TABELA A.3 - FAMÍLIAS DE SOLVENTES E SUAS CARACTERÍSTICAS

FAMÍLIA DE SOLVENTES	CARACTERÍSTICAS
ÊSTERES ACÉTICOS	- EXCELENTE PODER SOLVENTE - ESTABILIDADE QUÍMICA
CETONAS	- BOM PODER SOLVENTE - BAIXA DENSIDADE
ÁLCOOIS	- FRACO PODER SOLVENTE (SOLVENTES LATENTES)
HIDROCARBONETOS ALIFÁTICOS E AROMÁTICOS	- FRACO PODER SOLVENTE - BAIXO CUSTO
FRAÇÕES PETROLÍFERAS	- NORMALMENTE DILUENTES
SOLVENTES NITRADOS E SULFATADOS	- BONS SOLVENTES P/ RESINA - PREÇO E TOXIDEZ ELEVADOS
SOLVENTES CLORADOS E CLOROFLUORADOS	- POUCO INFLAMÁVEIS

Ref.: VERNERET, H.;1984. Solventes Industriais . Ed. Toledo, São Paulo, SP.

APÊNDICE B

PARÂMETROS ASOG DE INTERAÇÃO BINÁRIA

A TABELA B.1 apresenta os valores dos parâmetros m e n de interação binária entre grupos utilizados para cálculos de coeficientes de atividade segundo o método ASOG de contribuição de grupos :

TABELA B.1 - PARÂMETROS ASOG

	1. CH ₂		2. ArCH ₃		3. H ₂ O	
	m	n	m	n	m	n
1. CH ₂	0.0	0.0	-0.7457	146.0	-0.2727	-277.3
2. ArCH ₃	0.7297	-176.8	0.0	0.0	-5.8341	1582.5
3. H ₂ O	4.5045	-2382.3	ND	ND	0.0	0.0
4. OH	4.7125	-3060	-0.5859	-939.0	-5.8341	1582.5
5. CO	-1.7588	169.6	-0.4021	-216.8	0.3198	-91.2
6. O	0.7666	-444.0	-2.4476	562.6	-3.2419	1037.9
7. COO	-0.3699	162.6	-0.1541	97.5	-2.5548	659.9

ND = DADO NÃO DISPONÍVEL

TABELA B.1 - CONTINUAÇÃO

	4. OH		5. CO		6. O	
	<i>m</i>	<i>n</i>	<i>m</i>	<i>n</i>	<i>m</i>	<i>n</i>
1. CH ₂	-41.2503	7686.4	2.6172	-865.1	-1.3896	606.4
2. ArCH ₄	2.2682	-1111.5	0.9273	-185.8	-0.4061	370.9
3. H ₂ O	1.4318	-280.2	0.0585	-278.8	-0.3108	369.2
4. OH	0.0	0.0	-0.7262	2.9	0.4251	-474.9
5. CO	0.3283	1.3	0.0	0.0	-0.266	-0.1
6. O	-1.2619	380.7	0.2650	0.2	0.0	0.0
7. COO	-0.0296	2.6	-0.1212	180.0	1.0050	0.7

TABELA B.1 - CONTINUAÇÃO

	7. COO	
	<i>m</i>	<i>n</i>
1. CH ₂	-15.2623	515.0
2. ArCH ₄	-0.5812	-249.3
3. H ₂ O	-2.4686	567.7
4. OH	0.0583	-455.3
5. CO	-2.5152	489.5
6. O	-7.8816	-0.3
7. COO	0.0	0.0

Ref.: TOCHIGI, K. et al.;1990. *Journal of Chemical Engineering of Japan*, 23(4), 453.

APÊNDICE C

RESULTADOS DE SIMULAÇÃO DE ALGUNS SISTEMAS

Alguns sistemas que não foram detalhados ao longo do texto principal ou que foram apenas citados têm seus resultados agora apresentados na forma de gráficos. São eles :

FIG.	SISTEMA	CONCENTRAÇÃO INICIAL (%W)	TIPO DE GRÁFICO E OBSERVAÇÕES
1	IPA	15	COMPARAÇÃO DE CURVAS DE EVAPORAÇÃO CALCULADA E EXPERIMENTAL.
	TOLUENO	60	
	DMK-PROPILA	8	
	MIBK-BUTILA	2	
	AC. n-BUTILA	15	
2	IDEM	IDEM	CURVAS DE COMPOSIÇÃO CALCULADAS
3	IPA	12	COMPARAÇÃO DE CURVAS DE EVAPORAÇÃO CALCULADA E EXPERIMENTAL.
	NBA	3	
	TOLUENO	60	
	DMK	8	
	MIBK	2	
	AC. n-BUTILA	10	
4	IDEM	IDEM	CURVAS DE COMPOSIÇÃO CALCULADAS
5	AC. ETILA/AAIP	(50:50)	CURVAS DE COMPOSIÇÃO CALCULADAS PARA OBSERVAÇÃO DO EFEITO DA VARIAÇÃO DA COMPOSIÇÃO INICIAL.
6	IDEM	(90:10)	
7	IDEM	(10:90)	
8	IDEM	VÁRIAS	CURVAS DE EVAP. x COMP. INICIAL
9	ÁGUA	70	CURVA DE EVAPORAÇÃO DE SISTEMA AQUOSO CONTENDO CINCO SOLVENTES A UMA UMIDADE DE 50%.
	BUTILOXITOL	12	
	DAA	8	
	PENTOXONA	6	
	NBA	4	
10	IDEM	IDEM	CURVAS DE COMPOSIÇÃO CALCULADAS
11	ÁGUA	70	CURVAS DE COMPOSIÇÃO CALCULADAS EM FUNÇÃO DA UMIDADE RELATIVA.
	NBA	5	
	OXITOL	15	
12	ÁGUA	70	COMPOSIÇÃO AO LONGO DA EVAPORAÇÃO EM FUNÇÃO DA UMIDADE.
	DAA	15	
	IPA	15	

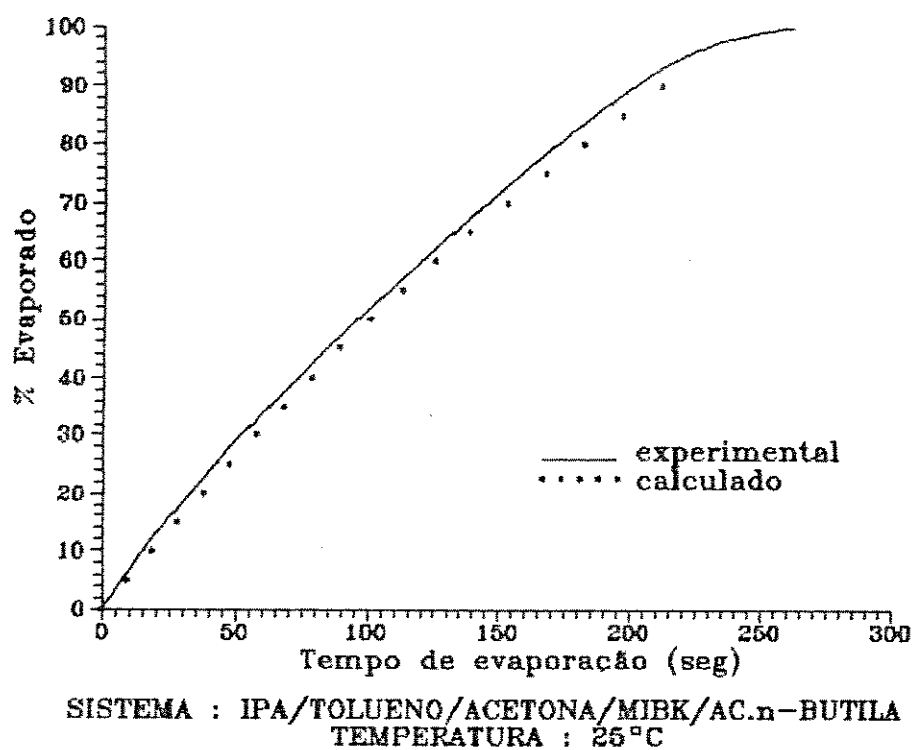


FIGURA C.1 - CURVAS DE EVAPORAÇÃO CALCULADA E EXPERIMENTAL

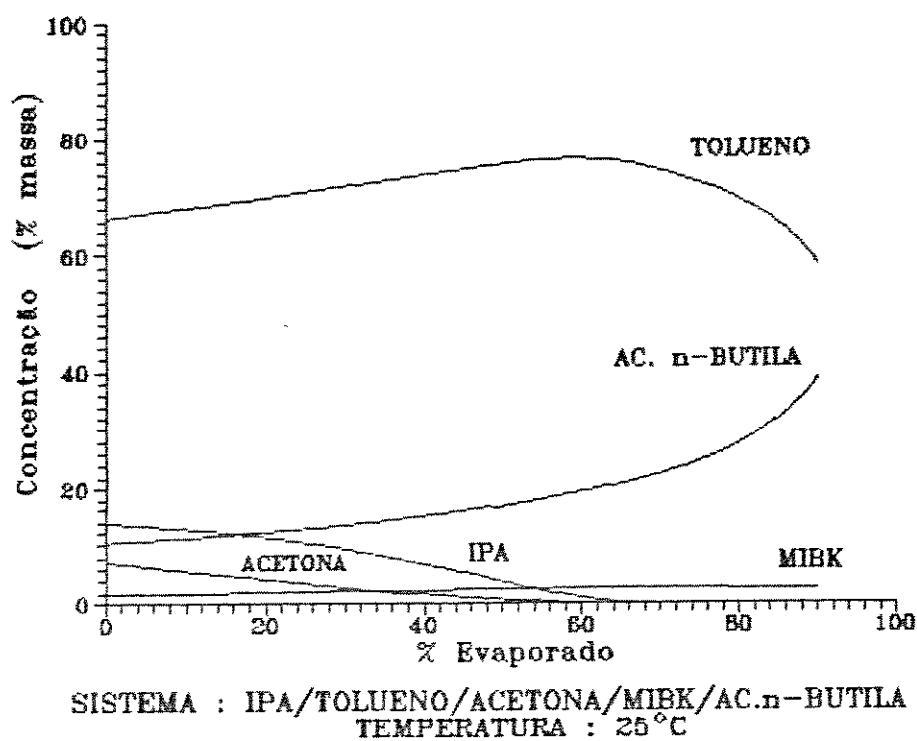


FIGURA C.2 - CURVAS DE COMPOSIÇÃO

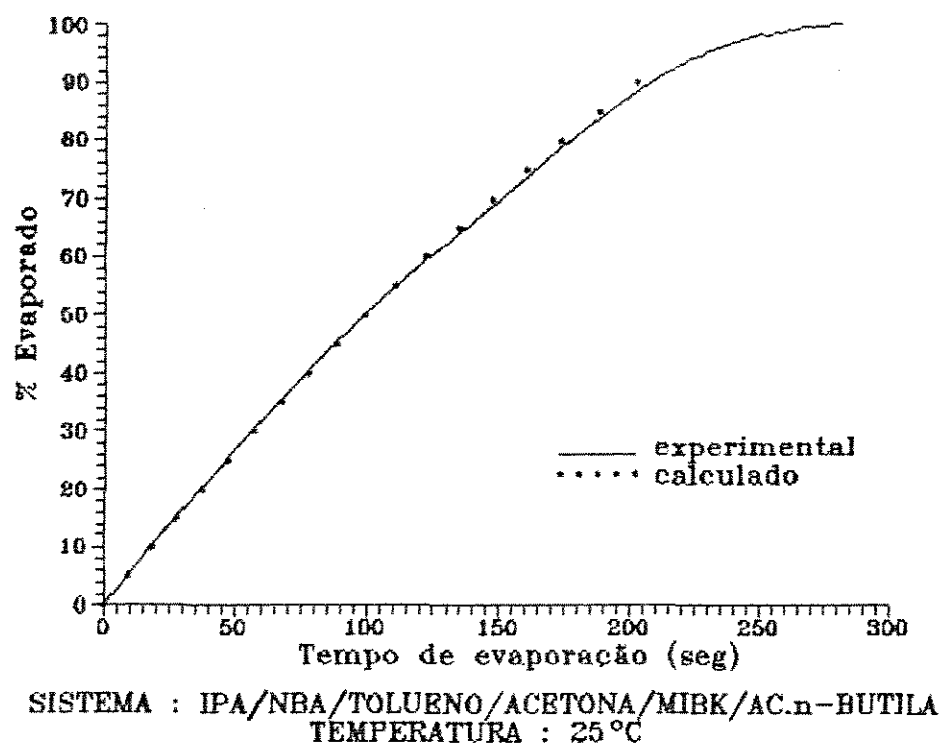


FIGURA C.3 - CURVAS DE EVAPORAÇÃO CALCULADA E EXPERIMENTAL

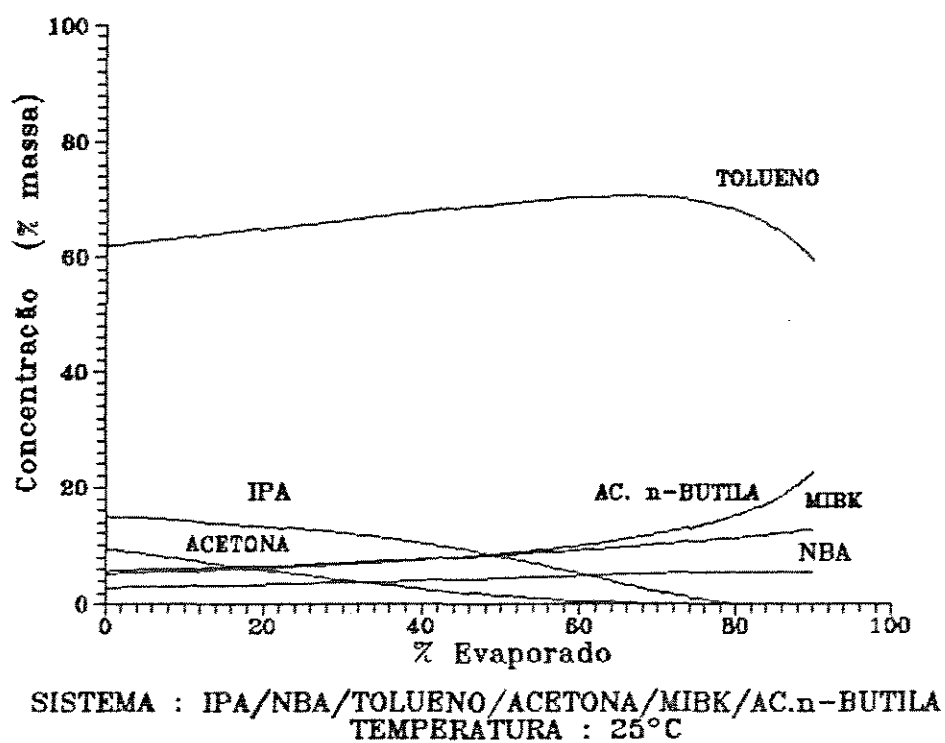


FIGURA C.4 - CURVAS DE COMPOSIÇÃO

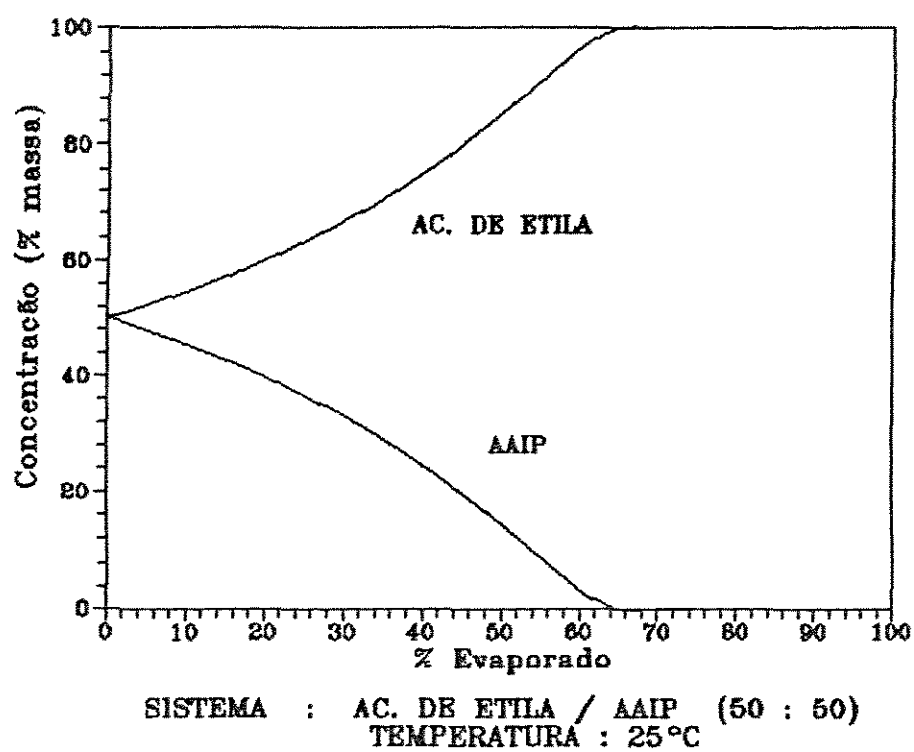


FIGURA C.5 - CURVAS DE COMPOSIÇÃO

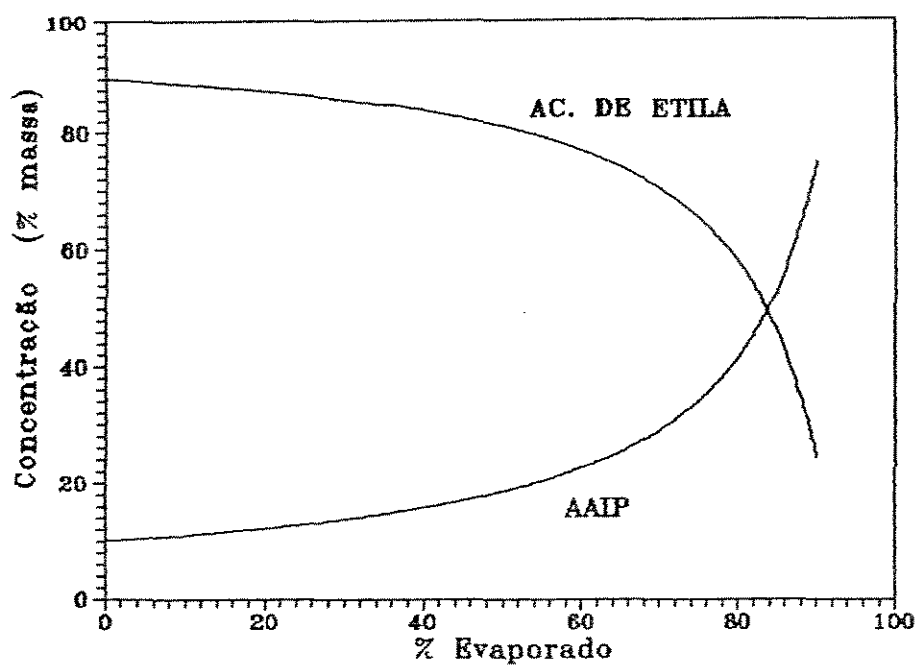
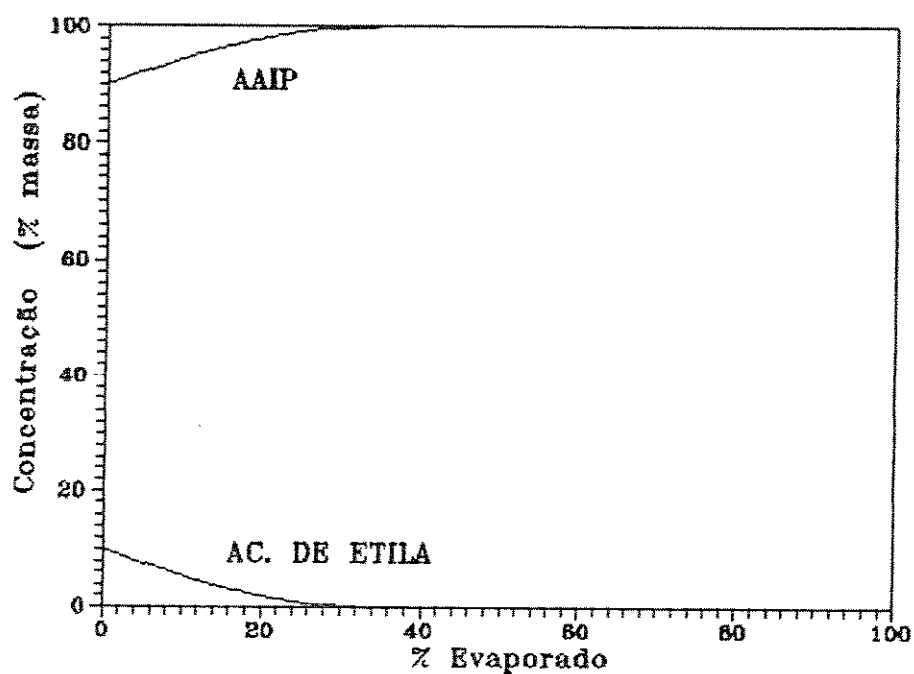
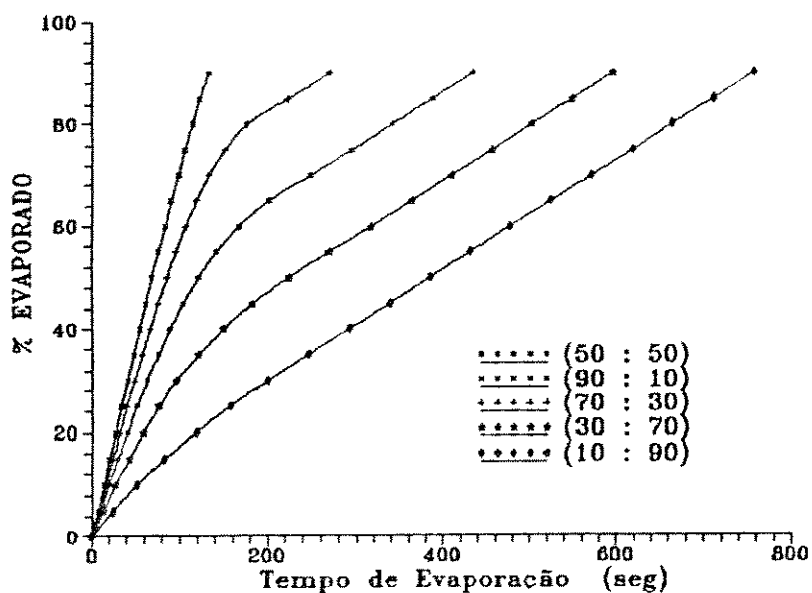


FIGURA C.6 - CURVAS DE COMPOSIÇÃO



SISTEMA : AC. DE ETILA / AAIP (10 : 90)

FIGURA C.7 - CURVAS DE COMPOSIÇÃO



SISTEMA : ACETATO DE ETILA / AAIP
TEMPERATURA : 25°C

FIGURA C.8 - CURVAS DE EVAPORAÇÃO EM FUNÇÃO DA COMP. INICIAL

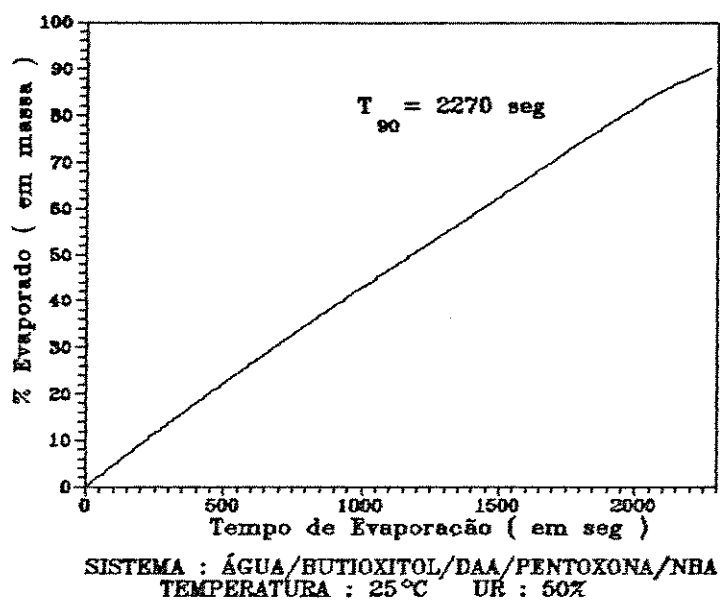


FIGURA C.9 - CURVA DE EVAPORAÇÃO CALCULADA

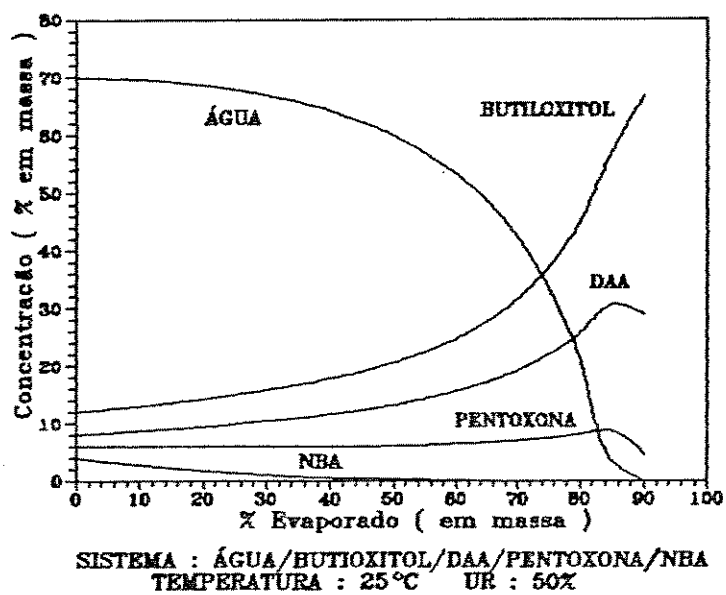
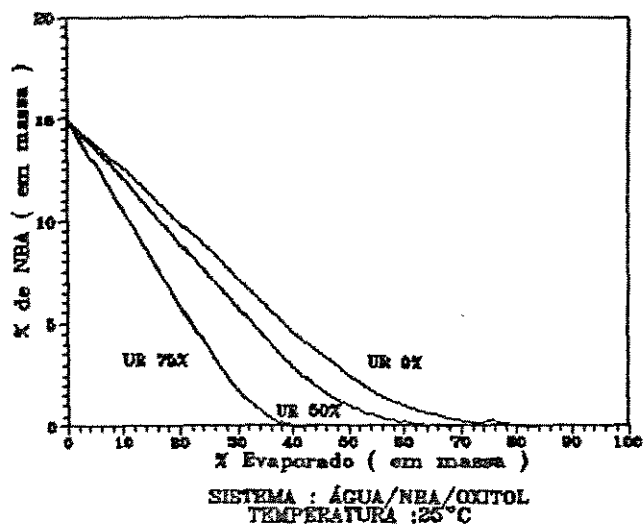
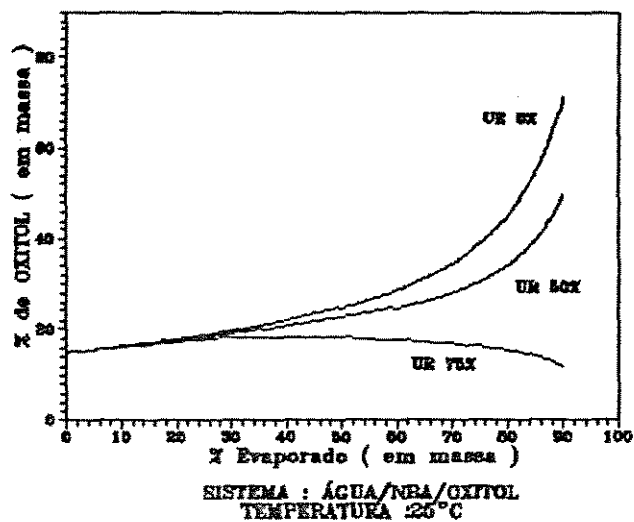


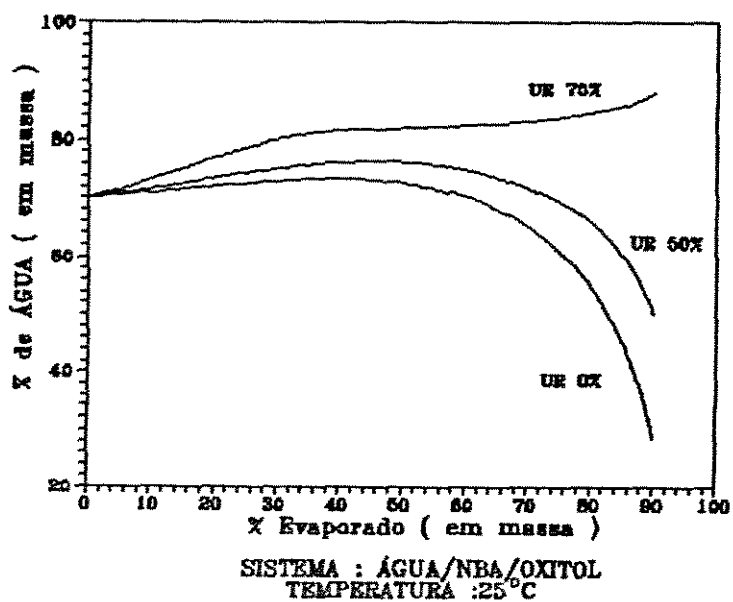
FIGURA C.10 - CURVAS DE COMPOSIÇÃO CALCULADAS



(A)

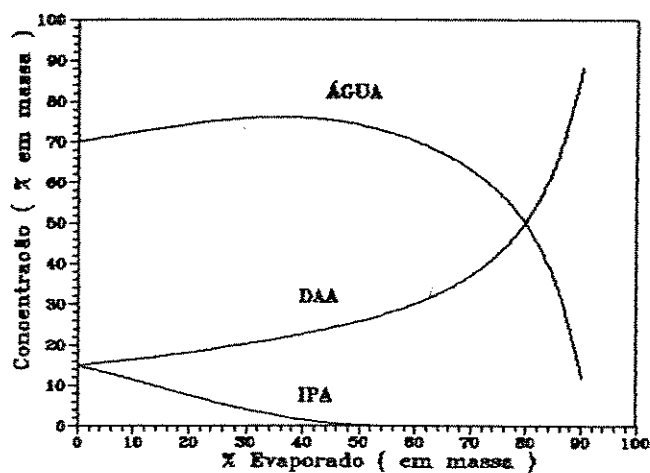


(B)

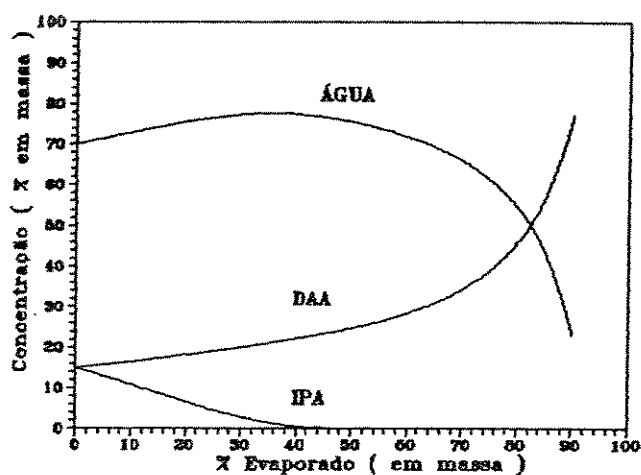


(C)

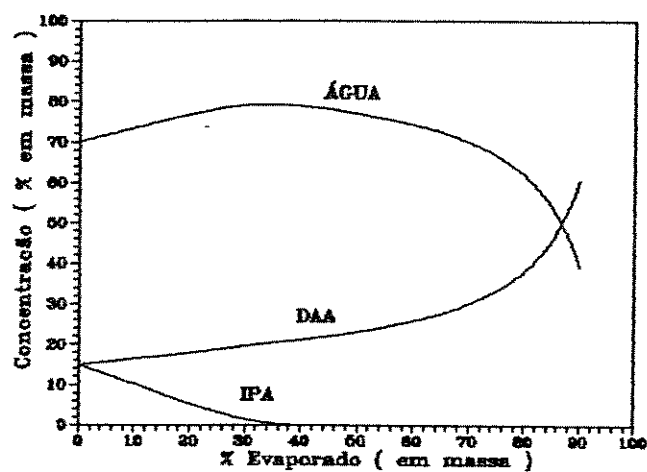
FIGURA C.11 - CURVAS CALCULADAS DE CONCENTRAÇÃO
(A) NBA (B) OXITOL (C) ÁGUA



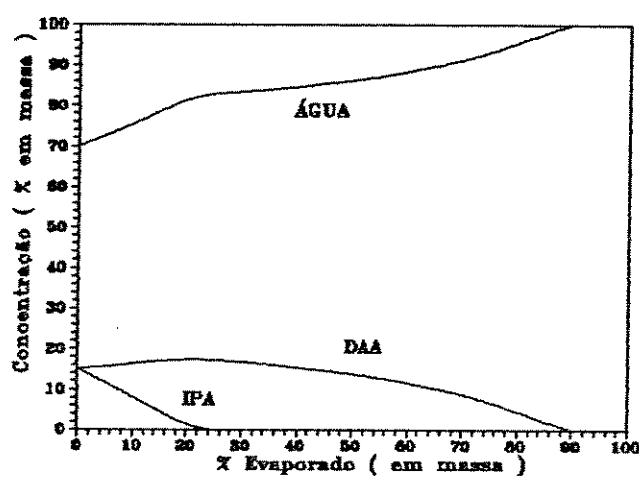
(A)



(B)



(C)



(D)

FIGURA C.12 - CURVAS CALCULADAS DE CONCENTRAÇÃO

(A) UR: 20% (B) UR: 35% (C) UR: 50% (D) UR: 82%