

UNIVERSIDAD NACIONAL DE LA PLATA

Facultad de Ciencias Exactas

**DESARROLLO DE UN METODO EXPERIMENTAL PARA
MEDIR LA VELOCIDAD DE EVAPORACION DE SOLVENTES
POR CROMATOGRAFIA GASEOSA. APLICACION AL ESTUDIO
DEL PROCESO DE EVAPORACION DESDE MATRICES
DE DIVERSA INDOLE.**

*Trabajo de Tesis Presentado por
MONICA LAURA CASELLA*

*Para optar al grado de Doctor en Ciencias Químicas
(Orientación Química Analítica)*

1989

PLAN DE TESIS QUE DEBERA DESARROLLAR LA LICENCIADA MONICA LAURA CASELLA
PARA OPTAR AL GRADO DE DOCTOR EN CIENCIAS QUIMICAS.

TEMA:

Desarrollo de un método experimental para medir la velocidad de evaporación de solventes por cromatografía gaseosa. Aplicación al estudio del proceso de evaporación desde matrices de diversa índole.

PLAN:

1. Desarrollo de un método experimental para medir velocidades de evaporación de solventes empleando cromatografía gaseosa.
2. Estudio de la velocidad de evaporación de solventes puros. Incidencia de parámetros experimentales: superficie sobre la que se deposita el solvente, caudal de gas de secado, temperatura de la celda. Análisis de los resultados a través de diferentes métodos de cálculo.
3. Estudio de la velocidad de evaporación de mezclas de solventes volátiles. Comparación de los resultados experimentales con curvas teóricas calculadas a partir de propiedades de los solventes puros. Aplicación en el cálculo de propiedades de equilibrio líquido-vapor.
4. Estudio de la velocidad de evaporación de mezclas constituidas por un soluto volátil y otro fijo. Interpretación de los datos experimentales sobre la base de modelos que toman en consideración las condiciones en la interfase líquido/gas y el proceso de difusión en la película líquida.

Deseo expresar mi agradecimiento a todas aquellas personas que en una u otra forma ayudaron en la realización de la tarea que se concreta en la presentación de este trabajo.

A los Dres. Angel M. Nardillo y Eleuterio L. Arancibia por haberme invitado a formar parte del grupo de trabajo, siendo aún una estudiante.

Al Dr. Vicente J. D. Rascio por su autorización para efectuar el trabajo en los laboratorios del Centro de Investigación y Desarrollo en Tecnología de Pinturas (CIDEPINT).

Mi especial agradecimiento al Dr. Reynaldo C. Castells por haber sido una guía constante en la tarea, y por sus valiosos consejos y sugerencias que hicieron posible superar los problemas y dificultades que se presentaron a lo largo de estos años.

Por último, deseo agradecer al Consejo Nacional de Investigaciones Científicas y Técnicas (CONICET) y a la Comisión de Investigaciones Científicas de la Provincia de Buenos Aires por haber patrocinado el presente trabajo.

A mis padres

INDICE

CAPITULO I. INTRODUCCION.

I.1. Componentes básicos de una formulación.....	1
I.2. Aplicación y características de la película formada.....	3
I.3. El proceso de secado.....	4
I.4. Sistemas de complejidad creciente que interesaría estudiar.....	5
I.5. Objetivos del trabajo.....	6
Referencias.....	8

CAPITULO II. PARTE EXPERIMENTAL.

Referencias.....	26
------------------	----

CAPITULO III. ESTUDIO DE LA EVAPORACION DE SOLVENTES PUROS.

III.1. Naturaleza del problema.....	27
III.1.1. Evaporación de un líquido en el vacío.....	28
III.1.2. Evaporación controlada por difusión .	
Definición de términos.....	32
III.1.2.1. Evaporación isotérmica a través de una capa estática de gas inerte.....	35
III.1.2.2. Evaporación con enfriamiento a través de un capa estática de aire.....	40
III.1.2.3. Evaporación convectiva isotérmica.....	45
III.2. Antecedentes.....	54
III.3. Parte Experimental.....	60
III.3.1. Materiales empleados.....	60
III.3.2. Ensayos preliminares.....	61
III.4. Presentación de resultados y discusión.....	64
III.4.1. Curvas de velocidad de evaporación en función de tiempo. Velocidad relativa de evaporación.....	64
III.4.2. Influencia de distintos factores sobre la velocidad de evaporación de un solvente.....	78
III.4.2.1. Influencia del sustrato.....	78

III.4.2.2. Influencia del enfriamiento evaporativo.....	83
III.4.2.3. Influencia del caudal de gas de secado.....	85
III.4.2.4. Influencia de la temperatura.....	88
III.4.3. Comparación de los resultados con los obtenidos por otros métodos.....	90
Referencias.....	92

CAPITULO IV. ESTUDIO DE LA EVAPORACION DE MEZCLAS DE SOLVENTES

IV.1. Introducción.....	94
IV.2. Parte Experimental.....	96
IV.3. Resultados y discusión.....	98
IV.3.1. Curvas de velocidad de evaporación en fun- ción de actividad. Equilibrio líquido/vapor.....	98
IV.3.2. Curvas de velocidad de evaporación en fun- ción de tiempo. Comparación con las curvas teóricas.....	107
Referencias.....	121

**CAPITULO V. ESTUDIO DE LA EVAPORACION DE MEZCLAS COMPUESTAS
POR UN SOLVENTE VOLATIL MAS UNA SUSTANCIA NO
VOLATIL, NO POLIMERICA**

V.1. Introducción.....122
V.2. Parte Experimental.....123
V.3. Presentación de resultados y discusión.....127
V.4. Modelo difusional.....135
V.5. Deficiencias del modelo difusivo.....143
Referencias.....148

CONCLUSIONES.....150

APENDICE I.....153

CAPITULO I

INTRODUCCION

I.1. COMPONENTES BASICOS DE UNA FORMULACION

Una pintura tiene tres componentes principales: el ligante, el solvente y el pigmento. El ligante es el más importante de los tres y es el que siempre está presente. La mayor parte de los ligantes está formada por materiales poliméricos, ya sea que se aplican como tales o que se forman durante el proceso de secado. Muchas de las propiedades de las pinturas, tales como la forma en que se secan y las propiedades mecánicas y de adhesión de la película que se forma dependen en primer lugar de la naturaleza del ligante.

El solvente es un líquido volátil cuya función es disolver aquellos ligantes que son sólidos a temperatura ambiente; este es el caso de muchas resinas y algunos otros

ligantes como las gomas. Por el contrario, aquellas pinturas que contienen aceites como ligantes no requieren solvente, sino que se les agregan diluyentes de modo de obtener una viscosidad adecuada para su aplicación. En muchos casos es la misma sustancia la que cumple ambas funciones, pero usualmente se utiliza una mezcla de varios componentes en la formulación de la pintura.

El último de los tres componentes principales, el pigmento, es un polvo fino que se agrega a la formulación para darle a la película el color y la rigidez deseada. Este componente influye considerablemente en la consistencia de la pintura, y por lo tanto en la forma de aplicación; también influye en propiedades tales como dureza, resistencia a la abrasión y resistencia a la influencia de los factores climáticos. En los productos del tipo de los barnices que forman películas transparente, no hay pigmento.

Durante el proceso de producción de una pintura, el pigmento es dispersado en una mezcla fluída formada por el ligante, los solventes, etc., llamada medio o vehículo, que mantiene al pigmento en estado disperso. Hay ciertos ligantes que tienen muy poca adhesión al sustrato; es para corregir este defecto que se agregan los plastificantes, cuya función es aumentar la flexibilidad de la película una vez seca. Es por esta razón que estas sustancias deben ser no volátiles de manera que permanezcan en la película hasta el final del proceso de secado.

Además de estos componentes principales, en la

composición de una pintura intervienen ciertos aditivos, tales como agentes secantes, emulsificantes y otros estabilizantes.

I.2. APLICACION Y CARACTERISTICAS DE LA PELICULA FORMADA

El material que constituye el recubrimiento debe tener una consistencia adecuada para el método de aplicación a usar, como así también para producir una adhesión, brillo y nivelación satisfactorios. Estas propiedades están considerablemente afectadas por la naturaleza del o de los solventes utilizados en la formulación.

La velocidad de cambio de consistencia de un recubrimiento a medida que se seca es función de la velocidad de evaporación del solvente y de su poder solvente, o sea, de su habilidad para dispersar al soluto. La relación entre estas dos propiedades de una mezcla de solventes es siempre crítica, ya que los constituyentes muy raramente se evaporan a la misma velocidad, y por lo tanto la composición y el poder solvente resultante cambian a medida que la mezcla se evapora. Como consecuencia de este fenómeno, las propiedades de la película que se va formando pueden variar enormemente durante el proceso de secado.

I.3. EL PROCESO DE SECADO

Una situación ideal sería que los componentes se evaporaran uniformemente en la misma proporción en que existen en el estado líquido original; esta mezcla se comportaría como un solvente puro, y el poder solvente permanecería constante a medida que la evaporación procede; esta situación corresponde al llamado secado balanceado.

La pérdida de solvente por evaporación constituye el proceso de secado del recubrimiento; éste tiene lugar en dos etapas consecutivas: en la primera, llamada etapa "húmeda", el perfil de volatilización de los solventes es más o menos independiente de la presencia de la resina. La velocidad de secado durante esta etapa depende de las condiciones en la interfase gas/líquido. La segunda etapa, o etapa "seca", está controlada por la habilidad del solvente para difundir a través de la resina hacia la superficie desde donde se evapora. Esta etapa es relativamente lenta, y como consecuencia parte del solvente es retenido en la película durante prolongados períodos de tiempo. En algunos casos esta retención puede crear serios inconvenientes tales como una disminución de la dureza de la película, de su resistencia al agua y a reactivos orgánicos, etc.. La existencia de este fenómeno de secado en dos etapas ha sido confirmada experimentalmente por C.M.Hansen [1].

Así, la difusión del solvente y la evaporación desde la superficie proveen dos áreas de interés en el control

del proceso de secado de la pintura. De ellos el más estudiado es el proceso de evaporación; sin embargo la difusión permite el planteo y desarrollo de modelos que pueden ser probados y que además proveen información adicional de los perfiles de concentración del solvente.

I.4. SISTEMAS DE COMPLEJIDAD CRECIENTE QUE INTERESARIA ESTUDIAR

La evaporación de solventes desde películas es un proceso influenciado tanto por factores internos, como presiones de vapor, calores de evaporación, coeficientes de actividad, conductividades y difusividades térmicas, como por factores externos, tales como velocidad y dirección del aire, humedad relativa ambiente, temperatura de la película y zona circundante y área expuesta.

Un conocimiento acabado de los fenómenos de transporte de masa y energía involucrados comienza con el estudio de la aparentemente simple evaporación de un único solvente, continúa con el estudio de mezclas de solventes y concluye con la investigación del secado de soluciones de resinas.

El estudio de los solventes puros es importante ya que permite conocer el comportamiento evaporativo de las sustancias de manera sencilla y rápida. El paso siguiente es el análisis de mezclas compuestas por solventes volátiles, de modo de poder observar las modificaciones en el proceso de

eliminación de los solventes que se producen como consecuencia de la interacción de dos o más componentes.

Para acercarse más a las condiciones reales de secado de una película se deben estudiar mezclas de un componente volátil y otro fijo, tomando como referencia la evaporación del componente volátil al estado puro y en iguales condiciones.

I.5. OBJETIVOS DEL TRABAJO

Los objetivos del presente trabajo han sido, por un lado, desarrollar una técnica simple y efectiva que permitiera medir la velocidad de evaporación no sólo de solventes puros, sino también seguir el proceso de evaporación de mezclas compuestas por solventes volátiles o solventes volátiles y no volátiles.

El estudio realizado con solventes puros apuntaba a desarrollar y estandarizar la técnica, permitiendo además obtener un número apreciable de datos para comparar con los de la literatura.

Las mezclas de solventes volátiles, por su parte, fueron analizadas con el objeto fundamental de verificar las predicciones teóricas acerca del comportamiento evaporativo de las mismas.

J.G.Walsham y G.D.Edwards [2] y A.L.Rocklin y D.C.Bonner [3] han desarrollado un método de cálculo para

predecir la velocidad de evaporación de mezclas de solventes a través de un procedimiento repetitivo; sin embargo, los resultados así obtenidos nunca han sido contrastados con evidencia experimental. Ello fue posible de realizar en este caso, ya que el método cromatográfico empleado brinda la posibilidad de conocer la composición de los vapores que abandonan la película y, aplicando un sencillo balance de material, conocer también la composición del líquido residual. Las curvas de velocidad de evaporación en función de tiempo, tanto de cada componente individual como de la mezcla total, construídas con los valores experimentales tienen una muy buena coincidencia con las que se obtienen con los valores teóricos derivados de la aplicación del procedimiento antes mencionado.

Finalmente se encaró el análisis de mezclas compuestas por un solvente volátil y un líquido no volátil, no polimérico. Las condiciones de secado en este tipo de sistemas pueden asimilarse a las que ocurren durante el secado de una película muy rica en plastificante. Estos sistemas representan una simplificación respecto de las películas reales de pinturas, en las que la mayor dependencia de la difusividad respecto de la concentración de los componentes volátiles hacen imposible la obtención de soluciones analíticas para las ecuaciones de difusión [1, 4, 5].

REFERENCIAS

1. C.M.Hansen, Off.Digest Fed.Soc.Paint Technol.
1965, 37(480), 57-77.
2. J.G.Walsham, G.D.Edwards, J.Paint Technol.1971, 43(554), 64-70.
3. A.L.Rocklin, D.C.Bonner, J.Coat.Technol.1980, 52(670), 27-36.
4. C.M.Hansen, J.Oil Col.Chem.Assoc.1968, 51, 27-43.
5. C.M.Hansen, Ind.Eng.Chem.Prod.Res.Develop. 1970, 9(3), 282-286.

CAPITULO II

PARTE EXPERIMENTAL

Los objetivos planteados al encarar este proyecto podrían resumirse del siguiente modo:

1. El dispositivo debería permitir un control muy estricto de las condiciones experimentales. En especial respecto a una muy buena termostatación, tanto de los gases de barrido como de la celda, y control de caudal. El perfil de flujo debería ser reproducible.
2. Es muy conveniente tener la posibilidad de trabajar a bajos caudales, acercándose tanto como fuera posible a las condiciones prevalecientes durante el secado espontáneo de películas. En esas condiciones era dable esperar velocidades de evaporación muy bajas, pero esto no significaría un inconveniente experimental pues la elevada sensibilidad del

detector de ionización en llama de hidrógeno (FID), muy superior a la de la mejor electrobalanza, permitiría el seguimiento del proceso. Desde un primer momento pudo percibirse que, si las velocidades de evaporación medidas debían referirse a una temperatura definida, era necesario evitar procesos de evaporación rápidos, del tipo de los que tienen lugar en los aparatos gravimétricos.

3. Por otro lado, era importante ensayar un dispositivo diferencial discontinuo, a diferencia del integral de los instrumentos gravimétricos y del diferencial continuo de Yoshida [1]. De este modo, pulsos de los vapores serían enviados periódicamente al detector, previo pasaje por una columna separadora, y se podrían medir velocidades individuales de evaporación desde mezclas de solventes. La bibliografía registraba métodos de predicción de las velocidades individuales de evaporación de solventes desde mezclas, pero hasta el momento nadie las había medido.

Partiendo de estos objetivos, y luego de no pocos fracasos, se desarrolló el esquema experimental que se pasa a detallar.

Celda de evaporación

Para construir la celda de evaporación se utilizó una junta esmerilada cónica 34/45, a la que se soldaron los tubos capilares designados con a, e y g en la Figura II.1., que es un diagrama de la misma.

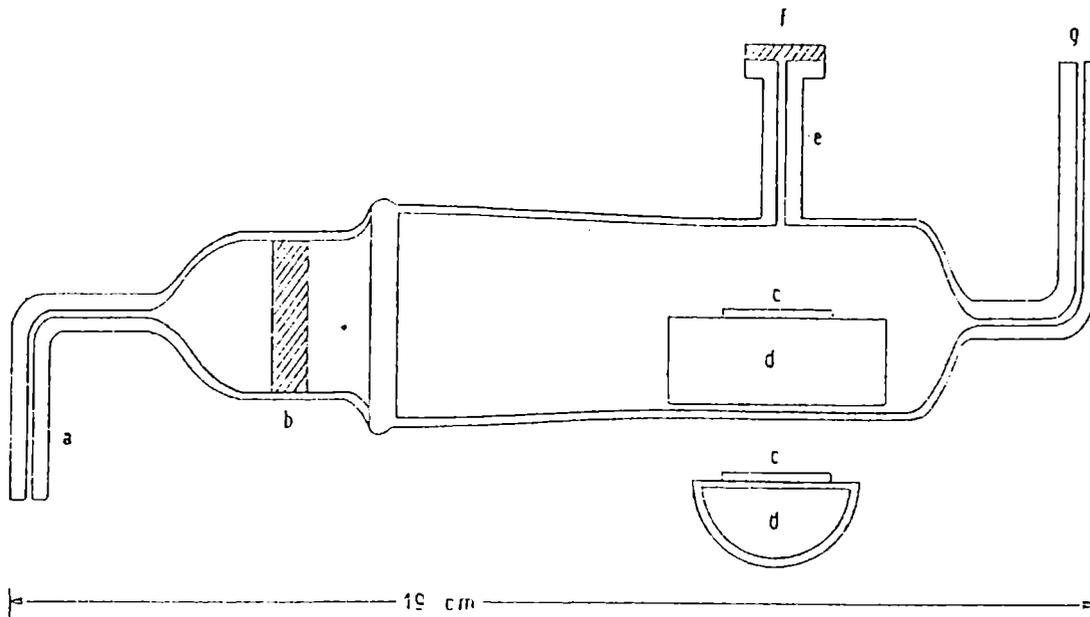


FIGURA II.1. Diagrama esquemático de la celda de evaporación.
Véase el texto para una descripción detallada de
las letras empleadas.

Por a entra nitrógeno seco, a temperatura y caudal controlados; b es un disco de vidrio sinterizado de poro grueso. Para sembrar las muestras se coloca la punta de la aguja de una microjeringa Hamilton de $100\mu\text{L}$ sobre c, que puede ser un círculo de 2 cm de diámetro de papel de filtro Whatman Extra Thick Nº 31 o un depósito de 1,5 cm de diámetro y 1 mm de profundidad torneado sobre una placa de aluminio que se encuentra apoyada sobre una estructura también de aluminio, d.

La aguja de la jeringa se introduce a través de un septum de goma de silicona, f. Los vapores de solvente sólo entran en contacto con superficies de vidrio y de metal y dejan la celda a través de g.

Antes de ser utilizado por primera vez, el depósito de aluminio se limpió de acuerdo al siguiente procedimiento [2] : se lavó con tolueno, se secó, se sumergió durante 1 ó 2 minutos en solución de NaOH al 5%, se enjuagó con agua y luego se mantuvo en detergente no iónico hirviendo durante 2 min; finalmente se enjuagó con agua destilada y se secó. De allí en más, antes de utilizarse se repitió el lavado con detergente solamente.

Equipo

Las mediciones se realizaron utilizando un cromatógrafo de gases Hewlett-Packard 5880 A, cuyas líneas de flujo fueron levemente modificadas, tal como se muestra en la Figura II.2..

Por el punto a entra nitrógeno de grado

analítico, que previamente se seca haciéndolo pasar a través de una trampa rellena con tamiz molecular (Davidson 5A). R es el regulador de presión del cromatógrafo y F₁ y F₂ son los controladores de flujo másico del gas portador. Desde F₁ el gas es dirigido a la válvula Valco de muestreo automático (V) y luego a la columna cromatográfica (C) y al detector (D). Las señales del FID alimentan la terminal de registro e integración (RI). El otro ramal del gas, luego de pasar por F₂, es enviado a través de un serpentín de cobre, S, de 1/8" de diámetro exterior y 2 m de largo a la celda de evaporación C_e. Tanto la celda como el serpentín están sumergidos en un baño de agua termostatzado, B.

La mezcla de gas y vapor de solvente emergente de la celda es dirigida hacia la válvula de muestreo, pasando a través de su "loop", L. El valor del caudal de gas, medido en el punto b usando un caudalímetro de burbuja, se varió entre 5 y 60 cm³/min.

La válvula de muestreo fue operada a 60 °C con un "loop" de 1cm³. Para cada muestra estudiada se eligió la columna cromatográfica que permitía la separación de los componentes en el menor tiempo de análisis, de modo de poder maximizar la frecuencia de muestreo. En el caso del estudio del comportamiento de solventes puros, el único objetivo de la columna fue ensanchar los picos para prevenir posibles errores en la integración de pulsos extremadamente angostos.

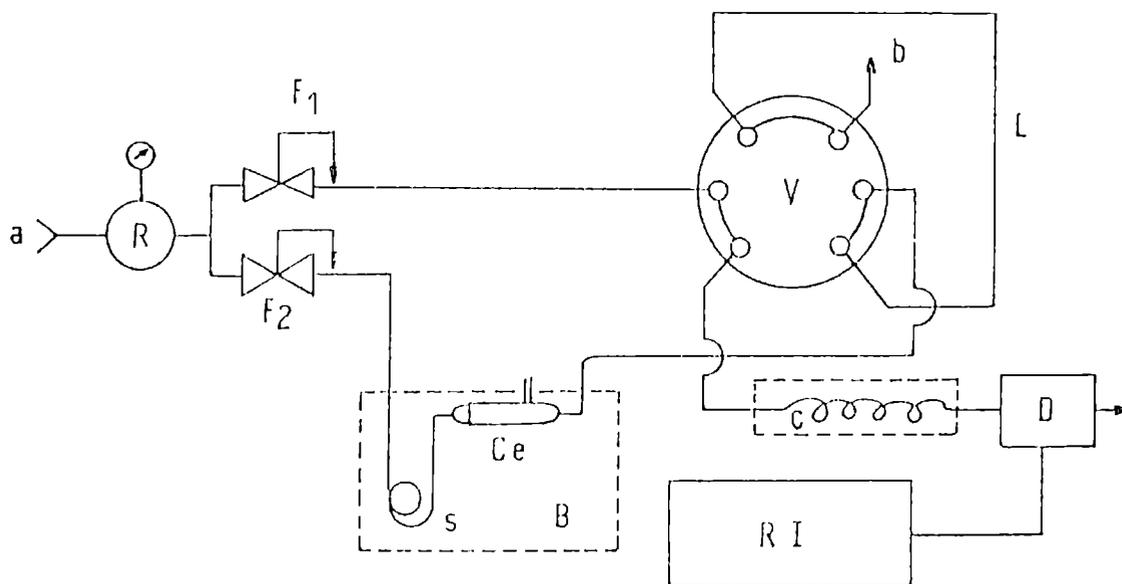


FIGURA II.2. Diagrama de flujo del instrumento. Véase el texto para una descripción detallada de las letras empleadas.

Procedimiento

Antes de proceder al sembrado de la muestra, se ajustaban todos los caudales y temperaturas a los valores deseados. Se introducía en el microprocesador del instrumento un programa que accionaba la válvula a una frecuencia preestablecida. Simultáneamente se termostataba la muestra a la misma temperatura de la celda y, una vez que se tenía certeza de que todos los componentes del instrumento habían alcanzado un régimen estacionario, se procedía a la siembra y se disparaba el programa.

Durante el estudio de solventes puros los intervalos entre inyecciones se seleccionaron teniendo en cuenta la volatilidad del compuesto en estudio; en el caso de experimentos realizados con mezclas de solventes, el intervalo estaba definido por el tiempo de análisis. En general, dichos intervalos oscilaron entre 1,5 y 5 min. La corrida se daba por finalizada cuando la operación de la válvula de muestreo no producía picos detectables.

Se sembraron muestras de $100\ \mu\text{L}$. La masa de muestra inyectada se determinaba por pesadas repetidas en balanza analítica ($10^{-5}\ \text{g}$) de la cantidad desalojada de la jeringa en condiciones idénticas a las aplicadas durante la siembra.

En la Figura II.3. puede observarse un registro típico de los obtenidos durante el estudio con solventes puros; en ella se aprecia la excelente repetibilidad de los picos bajo condiciones estacionarias.

Tratamiento de los datos

La mayor dificultad experimental que ha surgido en el desarrollo del método ha sido relacionar el área bajo los picos cromatográficos originados por la inyección de un pulso de vapor con una masa definida de solvente.

Inicialmente se consideró la posibilidad de saturar una corriente de nitrógeno con el solvente en estudio a temperatura controlada; esta idea fue descartada por varios motivos, a saber: a) se requieren grandes volúmenes de solvente de alta pureza; b) involucra una gran complicación en el diagrama de flujos del instrumento utilizado; c) siempre existe incertidumbre asociada con la eficiencia de cualquier saturador; d) en última instancia, el método sólo podría ser aplicable a experiencias con solventes puros.

Luego se intentó la cuantificación de los resultados utilizando la calibración con una solución patrón. Se prepararon por pesada soluciones del o de los componentes de las mezclas en estudio en un solvente que no interfiriera en el análisis, y en una balanza analítica se determinó la masa de dicha solución que era desalojada desde una jeringa de $1 \mu\text{L}$. A continuación se utilizó la misma jeringa para inyectar repetidamente en la columna cromatográfica $1 \mu\text{L}$ de esa solución patrón, registrándose las áreas originadas. De este dato se calculaban las relaciones área de pico/masa inyectada, que permitían transformar en masas a las áreas de los picos obtenidos durante las experiencias de evaporación. Como éstas se

realizaron utilizando un "loop" de 1 cm³, cada pulso correspondía a la cantidad de solvente evaporada en 1/F_L minutos, siendo F_L el caudal de gas de arrastre (en mL/min) a través del "loop" de la válvula.

La velocidad de evaporación podía calcularse con la ecuación:

$$v_i(j) = m_p(j) \cdot \frac{a_i(j)}{a_p(j)} \cdot F_L \quad (\text{II.1.})$$

donde: $v_i(j)$ = velocidad de evaporación del componente j de la mezcla en estudio en el instante en que se realiza la i-ésima inyección (mg/min)

$a_i(j)$ = área del pico cromatográfico del componente j correspondiente a la i-ésima inyección (pC)

$m_p(j)$ = masa de la sustancia j contenida en 1 μ L de solución patrón (mg)

$a_p(j)$ = área del pico cromatográfico correspondiente a la sustancia j obtenido durante la calibración (pC)

Los resultados obtenidos eran altamente reproducibles, pero existía una gran incertidumbre acerca de la masa de solución patrón que se inyectaba; la masa desalojada desde una jeringa de 1 μ L hacia un recipiente colocado en la cámara de una balanza analítica puede ser muy distinta a la masa desalojada por igual jeringa en una cámara de inyección caliente.

Se debió apelar entonces a un método de cuantificación que toma como referencia a la masa total de cada solvente que se ha sembrado en la celda, W(j). Si Δt (min)

representa el intervalo constante entre inyecciones y $a_i(j)$ el área correspondiente al componente j generada por la i -ésima inyección (realizada $(i-1)\Delta t$ minutos después de iniciada la corrida), y recordando que el volumen del "loop" era de 1 cm^3 , entonces $a_i(j) \cdot F_L$ representa el área del pico que la masa de j que se evapora en 1 minuto produciría en caso de ser enviada íntegramente al detector. El área debajo de un gráfico de $a_i(j) \cdot F_L$ en función del tiempo de corrida t , medida entre $t=0$ y $t=(k-1)\Delta t$, es igual al área del pico que se produciría si todo el solvente j evaporado en ese tiempo hubiera sido acumulado y enviado como un único pulso al detector. Dicha área puede calcularse por medio de la ecuación:

$$A_k(j) = F_L \cdot \Delta t \left[0,5a_1(j) + \sum_{i=2}^k a_i(j) \right] \quad (\text{II.2.})$$

obtenida realizando la integración numérica por la regla del trapecio, cuyo uso está justificado por la escasa variación de los valores de $a_i(j)$ correspondientes a pulsos sucesivos.

La velocidad de evaporación $v_k(j)$ en el instante de inyectar el k -ésimo pulso vendrá dada por:

$$v_k(j) = \frac{W(j) \cdot F_L \cdot a_k(j)}{A_N(j)} = \frac{W(j) \cdot a_k(j)}{\Delta t \left[0,5a_1(j) + \sum_{i=2}^N a_i(j) \right]} \quad (\text{II.3.})$$

donde N es el número correspondiente al primer pulso que no produce pico detectable para el componente j , y $A_N(j)$ es el valor de $A_k(j)$ para $k=N$. La masa de j remanente en la mezcla

líquida en ese mismo momento, $R_k(j)$, puede calcularse con:

$$R_k(j) = W(j) \left[1 - \frac{A_k(j)}{A_N(j)} \right] \quad (\text{II.4.})$$

En dicha mezcla líquida la fracción molar de j , $x_k(j)$, será:

$$x_k(j) = \frac{R_k(j)/M(j)}{\sum_{j=1}^n (R_k(j)/M(j))} \quad (\text{II.5.})$$

donde se designa con $M(j)$ al peso molecular del componente j y n es el número de componentes de la mezcla. La velocidad total de evaporación en ese mismo instante será:

$$v_k = \sum_{j=1}^n v_k(j) \quad (\text{II.6.})$$

Para el caso de mezclas constituidas por un solvente volátil y una sustancia no volátil de peso molecular M_2 la ecuación (II.5.) se reduce a:

$$x_k(1) = \left[1 + (M_1 \cdot W_2 / R_k(1) \cdot M_2) \right]^{-1} \quad (\text{II.7.})$$

Acerca de la validez del método de calibración empleado

De acuerdo con la anterior deducción la cantidad $A_N(j)$

$$A_N(j) = F_L \cdot \Delta t \left[0,5a_1(j) + \sum_{i=2}^N a_i(j) \right] \quad (\text{II.8.})$$

representa el área debajo del pico que se obtendría si los $W(j)$

gramos sembrados del componente j fueran enviados al detector como un único pulso. Por lo tanto, en corridas efectuadas a distinto caudal de gas de barrido, pero sembrando en todas ellas igual masa de j, debería obtenerse el mismo valor para $A_N(j)$.

En la práctica no se mide F_L , caudal en el "loop", sino F_0 , o sea el caudal a la salida de la válvula. Será conveniente introducir $A'_N(j)$, definido por la ecuación:

$$A'_N(j) = F_0 \cdot \Delta t \left[0,5a_1(j) + \sum_{i=2}^N a_i(j) \right] \quad (\text{II.9.})$$

Cuando se calculan valores para $A'_N(j)$ para corridas realizadas con una misma masa $W(j)$ de solvente y a diferentes caudales F_0 , se encuentra que $A'_N(j)$ crece con F_0 ; por ejemplo, en experimentos realizados sobre $100 \mu\text{L}$ de n-octano, se determinaron los siguientes valores:

F_0 (cm ³ /min)	$A'_N(j)$ (pcoul)
9.38	7.0181×10^{10}
19.69	7.1508×10^{10}
39.02	7.3908×10^{10}
57.97	7.9057×10^{10}

Este comportamiento despertó dudas acerca del método de calibración que estaba siendo empleado, y se trató de darle alguna explicación. En primera instancia se pensó en la posibilidad de que el papel retuviera una determinada cantidad del solvente; en ese caso, en corridas sucesivas realizadas sobre el mismo disco de papel, $A'_N(j)$ sería menor para la

primera corrida, y en corridas posteriores tendería a un valor constante, con independencia del caudal. Se encontró que la tendencia indicada en la tabla se mantenía cualquiera fuera el orden en que se efectuaran las experiencias, por lo que se desechó la hipótesis. También se descartó la posibilidad de que la cantidad de solvente retenida por el papel deoreciera al aumentar el caudal, pues es bien sabido que el proceso de secado en sus últimas etapas es controlado por la estructura porosa del sólido soporte, y es independiente del caudal de gas.

En la Figura II.4. se representan las porciones finales de la línea de flujo del instrumento, con indicación de los respectivos símbolos para caudal, presión y temperatura. En estas experiencias la celda se termostató a 25°C, y la válvula a 60°C, las condiciones en la salida, punto b, eran la presión y temperatura del laboratorio; c_1 y c_2 en la figura son las conexiones a la columna cromatográfica.

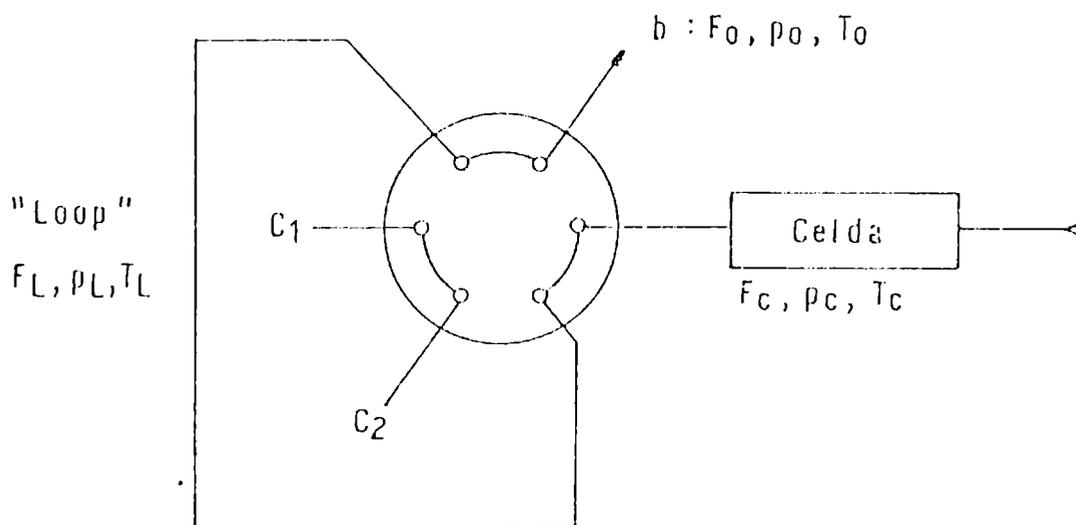


FIGURA II.4.

En las condiciones de trabajo empleadas en la realización de estas experiencias el nitrógeno se desviará muy poco del comportamiento ideal, y con muy poco error podrá escribirse:

$$\frac{F_C \cdot p_C}{T_C} = \frac{F_L \cdot p_L}{T_L} = \frac{F_0 \cdot p_0}{T_0} \quad (\text{II.10.})$$

de donde,

$$F_L = F_0 (p_0/p_L) (T_L/T_0) \quad (\text{II.11.})$$

En medidas de p_c realizadas a quince valores de F_0 , entre 5 y 70 cm^3/min , se encontró la siguiente relación lineal entre ambas variables

$$p_C = p_0 + 0,376 \cdot F_0 \quad (\text{II.12.})$$

Haciendo $p_0=760$ torr, esta ecuación da los siguientes resultados para (p_c/p_0) :

F_0 (cm^3/min):	5	20	40	60
p_c/p_0	:1,0025	1,0089	1,0198	1,0298

Estos números indican que la presión dentro de la celda difiere muy poco de la presión a la salida, incluso para los mayores caudales de trabajo utilizados. Menor aún será la diferencia entre la presión dentro del "loop" y la presión de salida, y con poco error puede aceptarse $p_c=p_0$.

Si se supone que el gas alcanza instantáneamente la temperatura del "loop", la ecuación (II.11.) podrá escribirse $F_L = c.F_0$, donde $c = (p_0/p_L)(T_L/T_0)$ es independiente del caudal. En consecuencia, siendo

$$A_N(j) = c.A_N'(j) \quad (II.13.)$$

y $A_N(j)$ independiente del caudal, no deberían observarse incrementos en $A_N'(j)$ al aumentar el caudal F_0 .

Pero el gas que ingresa en la válvula está a la temperatura T_0 , y no hay razones para suponer que alcance instantáneamente la temperatura T_L del "loop". Es más, cabe esperar que la distancia que el gas deberá recorrer dentro del "loop" para alcanzar la temperatura T_L será menor cuanto menor sea el caudal, y un gráfico de temperatura del gas en función de distancias recorridas tendrá el siguiente aspecto:

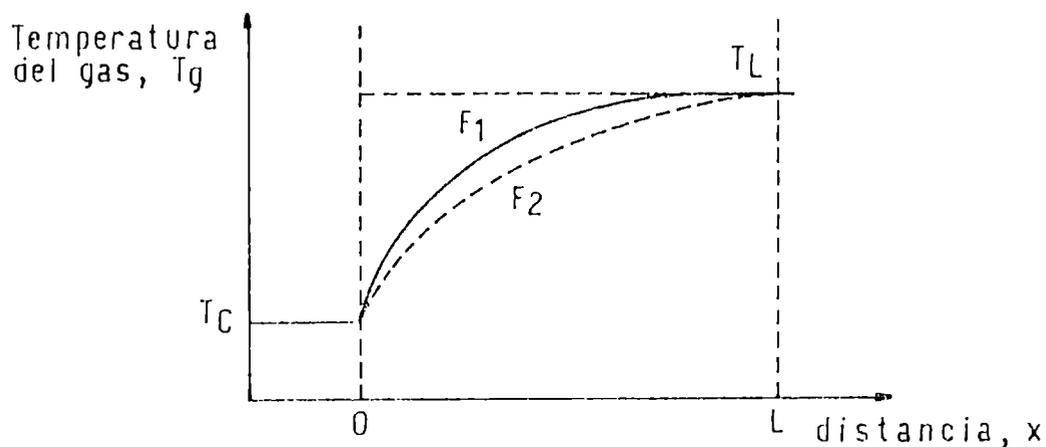


FIGURA II.5.

donde $F_1 < F_2$, y L representa la longitud del "loop". Si se designa con T_L a la temperatura-longitud promedio, o sea

$$T_L = \int_0^L T_g \cdot dx / \int_0^L dx \quad (\text{II.14.})$$

entonces, reteniendo los subíndices 1 y 2 para los dos caudales de la Figura II.5., será $T_{L1} > T_{L2}$. Bajo régimen estacionario, la relación $F_L = c \cdot F_0$ seguirá cumpliéndose, pero ahora c dependerá del caudal; para los dos caudales de la figura, la ecuación (II.11.) con T_L sustituido por T_L , indica que será $c_1 > c_2$. En consecuencia, como $A_N(j)$ es independiente del caudal, se puede escribir:

$$A_N(j) = c_1 \cdot A'_{N,1}(j) = c_2 \cdot A'_{N,2}(j) \quad (\text{II.15.})$$

y como $c_1 > c_2$, deberá ser $A'_{N,2}(j) > A'_{N,1}(j)$. En otras palabras, el área total calculada por la ecuación (II.9.) deberá aumentar con el caudal, tal como se verifica experimentalmente.

Afortunadamente, todas las áreas medidas experimentalmente sufrirán el mismo efecto, y las velocidades de evaporación, calculadas según la ecuación (II.3.) a partir de un cociente de áreas, no requerirán correcciones. Estos resultados indican que en el análisis de gases con válvulas de muestreo se debe ser sumamente cuidadoso en muestrear la muestra problema y el patrón a exactamente el mismo caudal, o en su defecto calentar el gas a la temperatura del "loop" antes de ingresar al mismo.

Todas estas consideraciones podrían haberse obviado si la válvula hubiera sido operada a la misma temperatura de la celda. La temperatura de 60°C fue fijada al comienzo de este trabajo como medio de prevenir eventuales condensaciones de alguno de los solventes en estudio. Es altamente probable que esta precaución haya sido innecesaria; de todos modos, con la finalidad de asegurar homogeneidad en los resultados, se decidió no mudar de criterio.

REFERENCIAS

1. T.Yoshida, Progr.Org.Coat.1972,1,73-89.
2. A.L.Rocklin, J.Coat.Technol.1976,48(622),45-57.

CAPITULO III

ESTUDIO DE LA EVAPORACION DE SOLVENTES PUROS

III.1. NATURALEZA DEL PROBLEMA

El proceso de secado implica la remoción de solventes en forma de vapor desde un sustrato por acción del aire u otro gas de barrido. Para poder tratar matemáticamente al sistema es necesario comenzar por el modelo más simple e introducir luego mayores detalles hasta llegar a una descripción del fenómeno tan completa y cercana a la realidad como sea posible.

En consecuencia se tratará primero la evaporación en el vacío, y luego se describirán procesos de evaporación de complejidad creciente en presencia de un gas inerte.

III.1.1. EVAPORACION DE UN LIQUIDO EN EL VACIO

Si una molécula impacta la superficie de su propio líquido en ausencia de reflexión, vale decir en condiciones tales que todas las moléculas que impactan son atrapadas por el líquido (condensadas), y si líquido y vapor están en equilibrio, el número de moléculas que impactan 1 cm² de superficie en 1 seg desde el vapor será igual al número de moléculas que se evaporan desde 1 cm² de superficie líquida por seg. La existencia del equilibrio exige que estos dos números sean iguales, si bien ambos procesos son totalmente distintos [1].

Sea n el número de moléculas que impactan 1 cm² de superficie por seg. Si las mismas pertenecen a un gas ideal, la teoría cinética obtiene para n la expresión:

$$n = \frac{1}{4} N_1 \cdot \bar{u} \quad (\text{III.1.1.1.})$$

donde N_1 es el número de moléculas por cm³, y \bar{u} es la velocidad promedio dada por:

$$\bar{u} = \sqrt{\frac{8RT}{\pi M}} \quad (\text{III.1.1.2.})$$

donde T es la temperatura y M el peso molecular de la sustancia

bajo análisis. Combinando ambas ecuaciones se obtiene para n:

$$n = \frac{1}{4} N_1 \sqrt{\frac{8RT}{MM}} = \frac{N_0 \cdot p}{\sqrt{2MMRT}} \quad (\text{III.1.1.3.})$$

con: N_0 = número de Avogadro

p = presión de saturación del líquido a T

De acuerdo con la ecuación (III.1.1.3.), n está determinado exclusivamente por propiedades del vapor y por la temperatura.

El número de moléculas que se evaporan depende del trabajo necesario para vencer las fuerzas de atracción intermoleculares; el mismo es aportado por la agitación térmica en el seno del líquido, que sólo depende de la temperatura.

Si líquido y vapor están en equilibrio, la ecuación (III.1.1.3.) nos permite calcular las velocidades de evaporación y de condensación.

Si se mantiene constante la temperatura del líquido y por medio de una bomba altamente eficiente se retiran todas las moléculas de vapor, se encuentra que:

- la presión p cae a cero, de modo que la condensación, según (III.1.1.3.), cae a cero, y ninguna de las moléculas evaporadas retorna al líquido.
- como la velocidad de evaporación depende sólo de la temperatura, y ésta se supone constante, la evaporación continuará a la misma velocidad que cuando existían condiciones de equilibrio, o sea al valor dado por la ecuación

(III.1.1.3.), con p igual a la presión de saturación a esa temperatura.

La velocidad de evaporación así medida se denomina velocidad máxima de evaporación, pues es obviamente la máxima velocidad medible a una temperatura dada. En otras palabras, la velocidad de evaporación es un valor constante para un fluido a una temperatura dada; lo que varía con la presión es la velocidad de condensación. Si se deja que el sistema alcance el equilibrio, ambas velocidades serán iguales y no se observan variaciones macroscópicas (velocidad neta de evaporación = cero). Si se va disminuyendo la presión de vapor sobre el líquido la velocidad de evaporación no varía, pero la velocidad de condensación va disminuyendo (velocidad neta de evaporación creciente). Si se lleva la presión a cero, la velocidad de evaporación continúa a igual valor, pero la de condensación cae a cero (velocidad neta de evaporación = velocidad máxima de evaporación).

Un experimento como el descrito sólo puede realizarse con líquidos de baja volatilidad; con un líquido volátil será muy difícil evitar que el mismo se enfríe y que alguna molécula de vapor retorne al líquido.

La ecuación (III.1.1.3.) permite calcular el número de impactos moleculares contra la superficie del líquido. Cuando no hay reflexión, o sea cuando cada impacto conduce a una condensación, la ecuación (III.1.1.3.) también permite calcular la velocidad de evaporación en condiciones de equilibrio. Pero

si una fracción α de las moléculas impactantes se reflejan sobre la superficie retornando al vapor, la velocidad de condensación no será n , sino $n(1-\alpha)$. En condiciones de equilibrio la velocidad de evaporación también será $n(1-\alpha)$. Tomando en cuenta estos hechos puede generalizarse la ecuación (III.1.1.3.), introduciendo el coeficiente de transmisión de Penner [2] $K = 1-\alpha$, cuyo valor está entre 0 y 1:

$$n = K \cdot \frac{N_0 \cdot p}{\sqrt{2\pi MRT}} \quad (\text{III.1.1.4.})$$

Esta ecuación puede transformarse en otra de uso más frecuente que expresa la velocidad en términos de $g/cm^2 \cdot seg$:

$$G = n \cdot m = K \cdot p \sqrt{\frac{M}{2\pi RT}} \quad (\text{III.1.1.5.})$$

donde m es la masa de una molécula.

Resumiendo, la velocidad máxima de evaporación tiene escaso interés práctico, ya que un líquido sólo se evaporará a esa velocidad si se consigue experimentalmente mantener $p=0$ en la fase vapor, sin que se enfríe la fase líquida.

En procesos reales de evaporación, si bien el fenómeno acontece a la velocidad calculada por (III.1.1.4.), sobre la superficie del líquido se forma una capa de vapor que acarrea una elevada velocidad de condensación. La velocidad neta de evaporación está determinada más por la velocidad de difusión

de las moléculas en la dirección que las aleja de la interfase que por la velocidad máxima.

III.1.2. EVAPORACION CONTROLADA POR DIFUSION. DEFINICION DE TERMINOS.

En el punto anterior se indicó que la evaporación en presencia de aire conduce a la formación de una capa de vapor saturado en contacto con la superficie. En esas condiciones la velocidad de condensación es elevada, y la velocidad neta de evaporación depende en gran medida de la velocidad de difusión de las moléculas de vapor desde la capa inmediatamente por encima de la superficie líquida hacia capas superiores de aire. Aparte de la velocidad con que las moléculas de líquido pasan a la fase vapor, expresada por las ecuaciones (III.1.1.4.) y (III.1.1.5.), la velocidad de evaporación depende de la velocidad con que las moléculas difunden alejándose de la superficie. Por lo tanto, para analizar este proceso, es necesario considerar los parámetros que influyen en el transporte difusivo.

Para comenzar, se definirán los términos de concentraciones, velocidades y flujos másicos que serán empleados en las deducciones que siguen. En lo referente a concentraciones se tomarán solamente las siguientes expresiones:

- concentración molar: $c_i = \frac{N_i}{V}$; moles de i por unidad de volumen de solución
- fracción molar: $x_i = \frac{N_i}{N}$; moles de i por mol de solución
- concentración másica: $\rho_i = \frac{W_i}{V}$; masa de i por unidad de volumen de solución

Velocidades:

Sea \vec{v}_i la velocidad de la especie i respecto a un eje estático de coordenadas en un punto dado del sistema. Con \vec{v}_i se está designando al vector resultante de efectuar la suma vectorial de todas las velocidades de todas las moléculas de la especie i contenidas en un pequeño elemento de volumen, y dividirlo por el número de moléculas. Si c_i es la concentración molar de i en ese punto, $c_i \cdot \vec{v}_i$ es el número neto de moles de i que atraviesan una superficie unitaria perpendicular a la dirección de \vec{v}_i por segundo.

Puede definirse también una velocidad molar promedio en el punto del fluido en consideración:

$$\vec{v} = \frac{\sum_{i=1}^n c_i \cdot \vec{v}_i}{\sum_{i=1}^n c_i} = \frac{\sum_{i=1}^n c_i \cdot \vec{v}_i}{c} = \sum_{i=1}^n x_i \cdot \vec{v}_i \quad (\text{III.1.2.1.})$$

donde las sumatorias deberán efectuarse para los n componentes.

Cuando interesa definir la velocidad de un

componente i no con respecto a un sistema de coordenadas estáticas, sino con respecto al movimiento del fluido como un todo se introduce la velocidad de difusión:

$$\vec{v}_i - \vec{v} \quad (\text{III.1.2.2.})$$

Flujo molar:

El flujo molar de una especie i es una cantidad vectorial que denota el número de moles de esa especie i que atraviesa una superficie unitaria por unidad de tiempo. El movimiento puede referirse a un sistema de coordenadas estáticas,

$$\vec{N}_i = c_i \cdot \vec{v}_i \quad (\text{III.1.2.3.})$$

o referirse a la velocidad molar media,

$$\vec{J}_i = c_i (\vec{v}_i - \vec{v}) \quad (\text{III.1.2.4.})$$

Ambos flujos están relacionados por la ecuación:

$$\vec{J}_i = \vec{N}_i - x_i \sum_{j=1}^n \vec{N}_j \quad (\text{III.1.2.5.})$$

es decir, \vec{J}_i es la diferencia entre el flujo molar total de la especie i , y el flujo de i que surge como consecuencia del flujo total de la mezcla.

Ley de Fick:

Para una mezcla de dos componentes A y B, se

define el coeficiente de difusión $D_{AB} = D_{BA}$ como la constante de proporcionalidad entre el flujo y el gradiente de concentración:

$$\vec{J}_A = -c \cdot D_{AB} \cdot \vec{\nabla} x_A = -c \cdot D_{AB} \left(\vec{i}_x \frac{\partial x_A}{\partial x} + \vec{i}_y \frac{\partial x_A}{\partial y} + \vec{i}_z \frac{\partial x_A}{\partial z} \right) \quad (\text{III.1.2.6.})$$

que es la forma más usual de la primera ley de Fick.

Si se combinan las ecuaciones (III.1.2.5.) y (III.1.2.6.), para un sistema binario, se obtiene:

$$\vec{N}_A = x_A (\vec{N}_A + \vec{N}_B) - c \cdot D_{AB} \cdot \vec{\nabla} x_A \quad (\text{III.1.2.7.})$$

donde se ve claramente que el flujo \vec{N}_A relativo a coordenadas estáticas es la resultante de dos vectores, el vector $x_A (\vec{N}_A + \vec{N}_B)$, que representa el flujo de A consecuencia del movimiento del fluido como un todo, y el vector $\vec{J}_A = -c D_{AB} \cdot \vec{\nabla} x_A$ que representa el flujo de A resultante de diferencias de concentración en el seno del fluido, y que se suma al flujo total.

III.1.2.1. EVAPORACION ISOTERMICA A TRAVES DE UNA CAPA ESTATICA DE GAS INERTE.

Este esquema representa la evaporación de un líquido A en un gas B. Todo el sistema se halla a la presión p y

a la temperatura T, constantes.

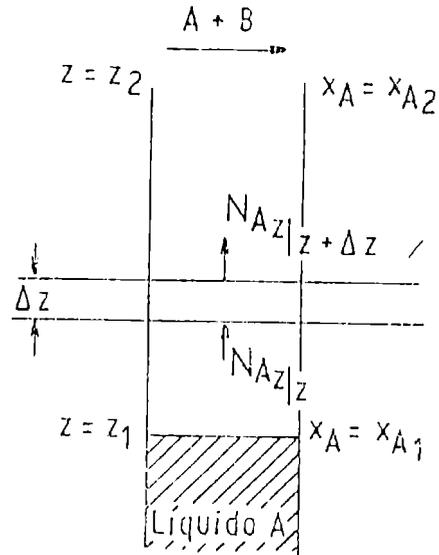


FIGURA III.1.2.1.1.

El líquido se mantiene dentro de un tubo a una cierta altura $z = z_1$; en el tope del tubo ($z = z_2$) fluye lentamente una mezcla de A + B, de composición constante $x_{A2} = x_{A2}$. Si se supone que en el vapor inmediatamente por encima del líquido existen condiciones de saturación, y que A y B forman un gas ideal, $x_{A1} = p_{A1}/p$, donde p_{A1} es la presión de saturación de A a la temperatura T y p es la presión total del sistema.

Para el flujo de A (mol/cm².seg) podrá aplicarse la versión monodimensional de la ecuación (III.1.2.7.):

$$N_{Az} = x_A(N_{Az} + N_{Bz}) - c \cdot D_{AB} \cdot \frac{dx_A}{dz} \quad (\text{III.1.2.1.1.})$$

Cuando el sistema alcance el estado

estacionario la composición en cada uno de sus puntos se mantendrá constante. Habrá entonces un flujo de A desde el líquido hacia la corriente superior, pero no habrá flujo de B ($N_{Bz} = 0$); por lo tanto, reordenando la ecuación (III.1.2.1.1.) se tiene:

$$N_{Az} = \frac{-c \cdot D_{AB}}{(1 - x_A)} \frac{dx_A}{dz} \quad (\text{III.1.2.1.2.})$$

Un balance de material sobre el incremento de longitud del tubo Δz , una vez alcanzado el estado estacionario, dará:

$$S \cdot N_{Az} \Big|_z - S \cdot N_{Az} \Big|_{z+\Delta z} = 0 \quad (\text{III.1.2.1.3.})$$

donde S es la sección transversal del tubo. Si ahora se divide la ecuación (III.1.2.1.3.) por $S \cdot \Delta z$, y se toma el límite para $\Delta z \rightarrow 0$,

$$\frac{-dN_{Az}}{dz} = 0 \quad (\text{III.1.2.1.4.})$$

ecuación que indica que el flujo de A será idéntico en todos los puntos del tubo. Sustituyendo la expresión de N_{Az} de (III.1.2.1.2.) en (III.1.2.1.4.):

$$\frac{d}{dz} \left[\frac{c \cdot D_{AB}}{(1 - x_A)} \frac{dx_A}{dz} \right] = 0 \quad (\text{III.1.2.1.5.})$$

Para una mezcla de gases ideales a p y T constantes, c es constante y D_{AB} es independiente de la composición. Por lo tanto, la ecuación anterior puede reducirse

a:

$$\frac{d}{dz} \left[\frac{1}{1 - x_A} \frac{dx_A}{dz} \right] = 0 \quad (\text{III.1.2.1.6.})$$

cuya integración conduce a una expresión de la forma:

$$-\ln(1 - x_A) = c_1 \cdot z + c_2 \quad (\text{III.1.2.1.7.})$$

Las condiciones de contorno para calcular c_1 y

c_2 son:

$$x_A = x_{A1} \quad , \quad z = z_1$$

$$x_A = x_{A2} \quad , \quad z = z_2$$

Reemplazando en (III.1.2.1.7.), teniendo en cuenta que $x_A + x_B = 1$

para cualquier z , se obtiene para c_1 y c_2 :

$$c_1 = \frac{\ln(x_{B1}/x_{B2})}{z_2 - z_1} \quad c_2 = -\ln x_{B1} - \frac{z_1}{z_1 - z_2} \ln(x_{B1}/x_{B2})$$

que si se introducen en (III.1.2.1.7.) permiten obtener una expresión para x_A :

$$x_A = 1 - x_{B1} \left(\frac{x_{B2}}{x_{B1}} \right)^{\frac{z - z_1}{z_2 - z_1}} \quad (\text{III.1.2.1.8.})$$

Para obtener una expresión para el flujo molar de la especie A en la dirección z , es necesario derivar la ecuación (III.1.2.1.8.), teniendo en cuenta que para este modelo en particular el flujo es constante a lo largo de todo el tubo;

así se obtiene:

$$N_{Az} = \frac{c \cdot D_{AB}}{z_2 - z_1} \ln \left(\frac{x_{B2}}{x_{B1}} \right) \quad (\text{III.1.2.1.9.})$$

que puede ser transformada a:

$$N_{Az} = \frac{p \cdot D_{AB}}{RT(z_2 - z_1)} \ln \left(\frac{p_{B2}}{p_{B1}} \right) \quad (\text{III.1.2.1.10.})$$

ya que se ha supuesto que la mezcla gaseosa se comporta idealmente. Estas expresiones son conocidas con el nombre de ecuaciones de Stefan-Maxwell [3].

Gardner [4], introduciendo algunas aproximaciones en las ecuaciones de Stefan-Maxwell, obtuvo una expresión que demostró ser útil en la comparación de las velocidades de evaporación de una serie de solventes. A partir de la ecuación (III.1.2.1.10.) puede deducirse que el flujo másico, G, viene dado por:

$$G = M_A \cdot N_{Az} = \frac{p \cdot D_{AB}}{RT(z_2 - z_1)} M_A \cdot \ln \left(\frac{p_{B2}}{p_{B1}} \right) \quad (\text{III.1.2.1.11.})$$

La media logarítmica de las presiones, p_{BM} , viene definida por:

$$p_{BM} = \frac{p_{B2} - p_{B1}}{\ln \left(\frac{p_{B2}}{p_{B1}} \right)} \cdot \ln \left(\frac{p_{B2}}{p_{B1}} \right) = \frac{p_{B2} - p_{B1}}{\ln \left(\frac{p_{B2}}{p_{B1}} \right)} = \frac{p_{A1} - p_{A2}}{\ln \left(\frac{p_{A1}}{p_{A2}} \right)} = \frac{p_{A1} - p_{A2}}{p_{BM}} \quad (\text{III.1.2.1.12.})$$

En la suposición de Gardner $p_{B2} \ll p_{B1}$ y $p_{B1} \approx p$; por lo tanto, $(p_{B1} - p_{B2})/p_{BM}$ puede sustituirse por p_{B1}/p . En todo caso, si

esta igualdad no fuera exacta, de todos modos debería cumplirse que $(p_{a1} - p_{a2})/p = \alpha p_{a1}/p$, siendo α una constante de proporcionalidad. Con estas aproximaciones se tiene para el flujo másico una ecuación que se conoce como ecuación de Gardner:

$$G = \frac{\alpha \cdot D_{AB}}{RT(z_2 - z_1)} M_A \cdot p_{A1} = K(D_{AB} \cdot M_A \cdot p_{A1}) \quad (\text{III.1.2.1.13.})$$

El producto $(D_{AB} \cdot M_A \cdot p_{A1})$ se designa índice evaporativo. Al graficar las velocidades experimentales de evaporación, obtenidas en condiciones idénticas para un elevado número de solventes industriales, en función de sus respectivos índices evaporativos, Gardner encontró que los puntos caían sobre una misma recta. Si bien su ecuación resultó ser muy útil para comparar el comportamiento de solventes, la constante de proporcionalidad K en la ecuación (III.1.2.1.13.) es muy sensible a ligeros cambios en las condiciones experimentales.

III.1.2.2. EVAPORACION CON ENFRIAMIENTO A TRAVES DE UNA CAPA ESTATICA DE AIRE.

La ecuación de Stefan-Maxwell cubre el caso isotérmico, pero si el líquido está contenido en un recipiente aislante, de modo que sólo puede recibir calor desde arriba, su temperatura puede llegar a hacerse menor que la del gas como consecuencia de la energía consumida como calor latente de

evaporación. Así, si el gas está a temperatura T_2 y el líquido a T_1 , x_{A1} será la fracción molar de saturación a la temperatura T_1 del líquido, menor que el valor correspondiente a T_2 . Se puede representar esquemáticamente la situación, tal como se hizo para el caso isotérmico :

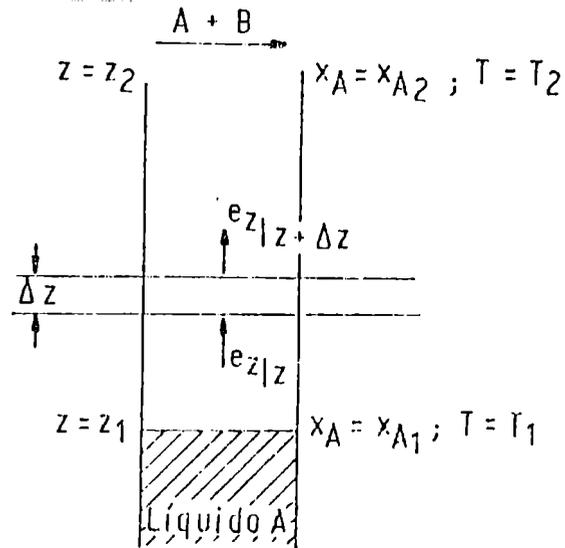


FIGURA III.1.2.2.1.

El flujo energético en la fase gas según la dirección z , e_z , expresado en cal/cm².seg, será:

$$e_z = -k \cdot \frac{dT}{dz} + (N_{Az} \cdot \bar{H}_A + N_{Bz} \cdot \bar{H}_B) \quad (\text{III.1.2.2.1.})$$

El primer término de la ecuación (III.1.2.2.1.) representa la contribución al transporte de energía por conducción y el segundo la contribución por difusión. k representa la conductividad térmica del vapor; \bar{H}_i la entalpía molar parcial de i .

Por definición, al alcanzar el estado

estacionario N_{Az} se hace independiente de z y $N_{Az} = 0$; por lo tanto, la ecuación (III.1.2.2.1.) se reduce a:

$$e_z = -k \cdot \frac{dT}{dz} + N_{Az} \cdot \bar{H}_A \quad (\text{III.1.2.2.2.})$$

Para un gas ideal la capacidad calorífica molar parcial, \bar{C}_{pA} , es independiente de T , y (III.1.2.2.2.) puede escribirse:

$$e_z = -k \cdot \frac{dT}{dz} + N_{Az} \cdot \bar{C}_{pA} (T - T_1) \quad (\text{III.1.2.2.3.})$$

donde se ha tomado a T_1 como temperatura de referencia para \bar{H}_A .

Haciendo un balance energético para la capa comprendida entre z y $z + \Delta z$, al alcanzarse el estado estacionario será:

$$S \cdot e_z \Big|_z - S \cdot e_z \Big|_{z+\Delta z} = 0; \quad (\text{III.1.2.2.4.})$$

dividiendo por $S\Delta z$ y tomando el límite para $\Delta z \rightarrow 0$, se obtiene:

$$\frac{de_z}{dz} = 0 \quad (\text{III.1.2.2.5.})$$

ecuación análoga a la (III.1.2.1.4.) para flujo de materia, que indica que el flujo energético es independiente de la altura.

Derivando la ecuación (III.1.2.2.3.) con respecto a z ,

$$\frac{de_z}{dz} = 0 = -k \cdot \frac{d^2T}{dz^2} + N_{Az} \cdot \bar{C}_{pA} \frac{dT}{dz} \quad (\text{III.1.2.2.6.})$$

agrupando constantes, y llamando

$$a = \frac{N_{Az} \cdot \bar{C}_{pA}}{k}$$

queda una ecuación de la forma $(d^2T/dz^2) - a(dT/dz) = 0$, que se integra para dar:

$$T = \frac{\bar{C}_1}{a} e^{az} + c_2 \quad (\text{III.1.2.2.7.})$$

Las condiciones de contorno para calcular c_1 y c_2 son:

$$T = T_1 \quad , \quad z = z_1$$

$$T = T_2 \quad , \quad z = z_2$$

reemplazando estas condiciones en (III.1.2.2.7.) se obtiene para c_1 y c_2 :

$$c_1 = \frac{a(T_2 - T_1)}{e^{az_2} - e^{az_1}} \quad (\text{III.1.2.2.8.})$$

$$c_2 = T_1 - \frac{(T_2 - T_1)}{e^{az_2} - e^{az_1}} e^{az_1} \quad (\text{III.1.2.2.9.})$$

que si se introducen en la ecuación (III.1.2.2.7.) nos permiten obtener una expresión para T:

$$T = T_1 + (T_2 - T_1) \frac{e^{az} - e^{az_1}}{e^{az_2} - e^{az_1}} \quad (\text{III.1.2.2.10.})$$

o sea, el perfil de temperatura no es lineal en z (como tampoco lo era el perfil de x_A , véase ecuación (III.1.2.1.8.)).

Para obtener una expresión para el flujo

energético e_z , se deriva la ecuación (III.1.2.2.10.), y se introduce en la ecuación (III.1.2.2.3.), teniendo en cuenta que e_z es independiente de z . Así se llega a:

$$e_z = -N_{Az} \cdot \bar{c}_{pA} \frac{(T_2 - T_1)}{e^{a(z_2 - z_1)} - 1} \quad (\text{III.1.2.2.11.})$$

Al alcanzar el estado estacionario, con el líquido enfriado a la temperatura constante T_1 y el gas a la temperatura T_2 , todo el calor que llega al líquido es consumido como calor latente de evaporación, ΔH_A^V . Por lo tanto,

$$N_{Az} \cdot \Delta H_A^V + e_z = 0 \quad (\text{III.1.2.2.12.})$$

Combinando (III.1.2.2.11.) y (III.1.2.2.12.) es posible obtener una expresión para el flujo molar N_{Az} :

$$N_{Az} = \frac{k}{\bar{c}_{pA} (z_2 - z_1)} \ln \left[\frac{\bar{c}_{pA} (T_2 - T_1)}{\Delta H_A^V} + 1 \right] \quad (\text{III.1.2.2.13.})$$

Esta ecuación permite calcular el enfriamiento superficial resultante de la evaporación. Como el sistema se supone en estado estacionario, la ecuación (III.1.2.1.9.), obtenida para un sistema a temperatura uniforme, mantiene su vigencia; combinando las ecuaciones (III.1.2.1.9.) y (III.1.2.2.13.) es posible obtener la relación entre las fracciones molares del componente volátil en la superficie y en

el tope del tubo:

$$x_{A1} = 1 - (1 - x_{A2}) \left[\frac{\bar{C}_{pA} (T_2 - T_1)}{\Delta H_A^V} + 1 \right]^{\frac{-k}{c \cdot D_{AB} \cdot \bar{C}_{pA}}} \quad (\text{III.1.2.2.14.})$$

III.1.2.3. EVAPORACION CONVECTIVA ISOTERMICA.

Cuando el gas por encima del líquido está en movimiento, los procesos de transferencia de masa y energía se verán afectados por el perfil de velocidades del gas. Es así que la velocidad de evaporación cuando el gas incide verticalmente sobre la superficie del líquido será distinta a la velocidad de evaporación en un sistema en que el gas se desplaza paralelamente a la superficie; en ambos casos la velocidad de evaporación variará al modificarse la velocidad del gas.

El perfil de flujo del gas no es afectado cuando la evaporación es lenta. El análisis del problema se limita al estudio de transferencia de materia y energía a través de un perfil de flujo gaseoso que es idéntico al que existiría en ausencia de evaporación. Si el proceso de evaporación es lo suficientemente lento, y si se han tomado recaudos experimentales que aseguren un flujo energético suficiente como para evitar el enfriamiento del líquido (mantenido a igual temperatura que el gas, por ejemplo, depositándolo sobre un buen

conductor del calor), se está ante el caso más simple: sistema a temperatura uniforme y constante, con transferencia de masa a través de un perfil de velocidad gaseosa constante.

Se introducirá una simplificación adicional al sistema: se supondrá que la superficie de evaporación es lo suficientemente grande como para despreciar efectos terminales sobre el flujo y suponer que todos los puntos de la superficie líquida "ven" el mismo perfil de velocidades. Además se supondrá que el gas es insoluble en el líquido.

Esquemáticamente, la situación puede representarse como sigue:

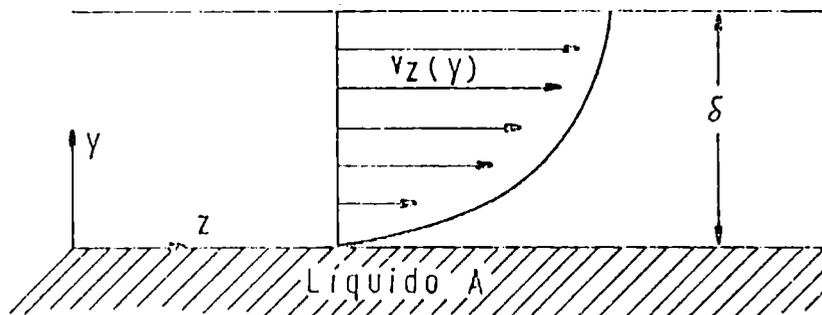


FIGURA III.1.2.3.1.

El gas B se desplaza paralelo a la superficie del líquido A; la velocidad es máxima a una distancia característica δ de la superficie, y cero sobre ella. El perfil es idéntico al existente en ausencia de transferencia de masa, y

viene dado por:

$$v_z(y) = v_{\text{máx}} \left[1 - \left(\frac{\delta - y}{\delta} \right)^2 \right] = v_{\text{máx}} \left[\frac{2y}{\delta} - \left(\frac{y}{\delta} \right)^2 \right] \quad (\text{III.1.2.3.1.})$$

Si el "tiempo de contacto" del gas con la superficie, $L/v_{\text{máx}}$ (donde L es la longitud de la superficie líquida medida en la dirección del flujo) es pequeño, las moléculas de A no penetrarán muy lejos en el gas B. En otras palabras, los valores de y alcanzados serán pequeños en relación a δ , y la ecuación (III.1.2.3.1.) puede simplificarse a:

$$v_z(y) = 2 \cdot v_{\text{máx}} \cdot \frac{y}{\delta} = a \cdot y \quad (\text{III.1.2.3.2.})$$

con poco error. Por otro lado,

$$v_{\text{máx}} = b \cdot \langle v \rangle = b \cdot \frac{F}{A} \quad (\text{III.1.2.3.3.})$$

donde: $\langle v \rangle$ = velocidad media del gas (cm/seg)

F = caudal del gas (cm³/seg)

A = sección transversal para el flujo

b = constante que depende de la geometría del conducto superior al líquido por el que fluye el gas ($b = 2$ para conductos cilíndricos)

Combinando (III.1.2.3.2.) y (III.1.2.3.3.) es posible encontrar una expresión para a :

$$a = \frac{2 \cdot b}{\delta} \cdot \frac{F}{A} = \alpha \cdot F \quad (\text{III.1.2.3.4.})$$

donde α depende sólo de la geometría del sistema, siendo independiente de la velocidad del gas, de las características del líquido y de su velocidad de evaporación.

Para poder calcular el flujo molar de A en un sistema de estas características, es necesario realizar un balance de material sobre un elemento gaseoso de ancho R (igual al ancho R de la superficie de evaporación, es decir, su dimensión según el eje x), ubicado entre z y $z + \Delta z$ e y e $y + \Delta y$:

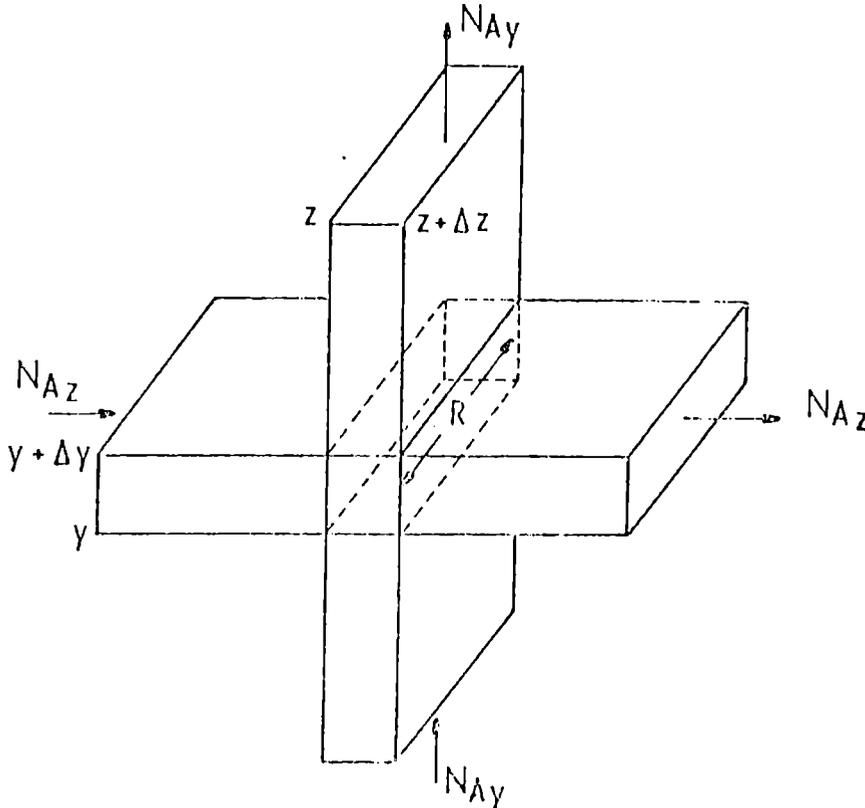


FIGURA III.1.2.3.2.

Una vez que se alcanza el estado estacionario no puede ocurrir acumulación de material en ningún punto, y por

lo tanto debe cumplirse:

$$N_{Az} \Big|_z^{\Delta y R} - N_{Az} \Big|_{z+\Delta z}^{\Delta y R} + N_{Ay} \Big|_y^{\Delta z R} - N_{Ay} \Big|_{y+\Delta y}^{\Delta z R} = 0 \quad (\text{III.1.2.3.5.})$$

Si se divide por $R \cdot \Delta y \cdot \Delta z$, y se calcula el límite para $\Delta y, \Delta z$ tendiendo a cero:

$$\frac{dN_{Az}}{dz} + \frac{dN_{Ay}}{dy} = 0 \quad (\text{III.1.2.3.6.})$$

Para escribir ambos flujos molares se utiliza la versión monodimensional de la ecuación (III.1.2.7.):

$$N_{Az} = -c \cdot D_{AB} \cdot \frac{\partial x_A}{\partial z} + x_A (N_{Az} + N_{Bz}) \quad (\text{III.1.2.3.7.})$$

$$N_{Ay} = -c \cdot D_{AB} \cdot \frac{\partial x_A}{\partial y} + x_A (N_{Ay} + N_{By}) \quad (\text{III.1.2.3.8.})$$

El movimiento de las moléculas de A en fase vapor en la dirección z se realiza fundamentalmente por convección a causa del movimiento del gas, y su movimiento en la dirección y es fundamentalmente por difusión, pues el flujo gaseoso no tiene componente y; por lo tanto:

$$N_{Az} = x_A (N_{Az} + N_{Bz}) = x_A \cdot c \cdot v_z(y) = c_A \cdot v_z(y) \quad (\text{III.1.2.3.9.})$$

$$N_{Ay} = -c \cdot D_{AB} \cdot \frac{\partial x_A}{\partial y} = -D_{AB} \cdot \frac{\partial c_A}{\partial y} \quad (\text{III.1.2.3.10.})$$

Derivando la ecuación (III.1.2.3.9.) con respecto a z (teniendo

en cuenta que para un y dado $v_z(y)$ es una constante en la dirección z) y la ecuación (III.1.2.3.10.) con respecto a y :

$$\frac{\partial N_{Az}}{\partial z} = v_z(y) \cdot \frac{\partial c_A}{\partial z} \quad (\text{III.1.2.3.11.})$$

$$\frac{\partial N_{Ay}}{\partial y} = -D_{AB} \cdot \frac{\partial^2 c_A}{\partial y^2} \quad (\text{III.1.2.3.12.})$$

Si ahora se introducen las ecuaciones (III.1.2.3.11.) y (III.1.2.3.12.) en la ecuación (III.1.2.3.6.), reemplazando $v_z(y)$ por la expresión dada por (III.1.2.3.2.), se obtiene:

$$a \cdot y \cdot \frac{\partial c_A}{\partial z} = D_{AB} \cdot \frac{\partial^2 c_A}{\partial y^2} \quad (\text{III.1.2.3.13.})$$

que deberá ser resuelta para las siguientes condiciones de contorno:

- 1) $c_A = 0$ para $z = 0$ (entra gas B puro)
- 2) $c_A = 0$ para $y = \infty$ (a tiempos de contacto breves, hay baja penetración de A en el gas)
- 3) $c_A = c_A^0$ para $y = 0$ (concentración en la superficie = concentración de saturación)

La ecuación (III.1.2.3.13.) tendrá una solución del tipo:

$$\frac{c_A}{c_A^0} = f(\eta) \quad \text{con} \quad \eta = y \left(\frac{a}{9D_{AB} \cdot z} \right)^{1/3} \quad (\text{III.1.2.3.14.})$$

donde η es una variable adimensional. Derivando la ecuación (III.1.2.3.14.) se obtiene:

$$\frac{\partial c_A}{\partial z} = \frac{-c_A^0 \cdot \eta}{3z} \cdot \frac{df}{d\eta} \quad (\text{III.1.2.3.15.})$$

$$\frac{\partial^2 c_A}{\partial y^2} = c_A^0 \left(\frac{\eta}{y} \right)^2 \frac{d^2 f}{d\eta^2} \quad (\text{III.1.2.3.16.})$$

con lo cual la ecuación (III.1.2.3.13.) se transforma en:

$$\frac{d^2 f}{d\eta^2} + 3\eta^2 \frac{df}{d\eta} = 0 \quad (\text{III.1.2.3.17.})$$

que deberá ser resuelta de acuerdo con las siguientes condiciones de contorno:

- 1) $f = 0$ para $\eta = \infty$ ($y = \infty$ o $z = 0$: combinación de las condiciones 1 y 2 que hacían a la variable original $c_A = 0$)
- 2) $f = 1$ para $\eta = 0$ (η es cero para $y = 0$, condición que antes correspondía a $c_A = c_A^0$, es decir $f = 1$)

La solución de la ecuación (III.1.2.3.17.) será

de la forma:

$$f = c_1 \int_0^\eta e^{-\eta^3} d\eta + c_2 \quad (\text{III.1.2.3.18.})$$

De acuerdo con las condiciones 1 y 2, los valores de las constantes de integración c_1 y c_2 serán:

$$c_1 = \frac{-i}{\int_0^{\infty} e^{-\eta^3} d\eta}, \quad c_2 = 1 \quad (\text{III.1.2.3.19.})$$

que si se introducen en (III.1.2.3.18.) dan para f :

$$f = \frac{\int_0^{\infty} e^{-\eta^3} d\eta}{\int_0^{\infty} e^{-\eta^3} d\eta} \quad (\text{III.1.2.3.20.})$$

Puede demostrarse que $\int_0^{\infty} e^{-\eta^3} d\eta = \Gamma(\frac{4}{3})$; por lo tanto, teniendo

en cuenta que $f = c_A/c_A^0$, se tiene:

$$c_A = \frac{c_A^0}{\Gamma(\frac{4}{3})} \int_0^{\infty} e^{-\eta^3} d\eta \quad (\text{III.1.2.3.21.})$$

Derivando esta ecuación con respecto a y en $y = 0$, y reemplazando en (III.1.2.3.10.), se puede obtener una expresión para N_{Ay} :

$$N_{Ay} \Big|_{y=0} = -D_{AB} \cdot \frac{\partial c_A}{\partial y} \Big|_{y=0} = \frac{c_A^0 \cdot D_{AB}}{\Gamma(\frac{4}{3})} \left(\frac{a}{9D_{AB} \cdot z} \right)^{1/3} \quad (\text{III.1.2.3.22.})$$

Se observa en esta expresión que el flujo molar de A perpendicular a la superficie, medido en la superficie misma ($y = 0$) es inversamente proporcional a $z^{1/3}$; o sea que la velocidad de evaporación disminuye a lo largo del recorrido

sobre la superficie.

También se puede calcular la masa evaporada desde la superficie completa en la unidad de tiempo (G):

$$G = M_A \int_0^R \int_0^L N_{AY} \Big|_{y=0} dz dx \quad (\text{III.1.2.3.23.})$$

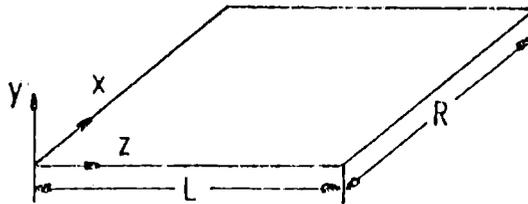


FIGURA III.1.2.3.3.

En este modelo no se considera la variación en la velocidad de evaporación según el eje x, por lo tanto,

$$G = M_A \cdot R \int_0^L N_{AY} \Big|_{y=0} dz = \frac{M_A \cdot R \cdot c_A^o \cdot D_{AB}}{\Gamma(\frac{4}{3})} \left(\frac{a}{9D_{AB}} \right)^{1/3} \int_0^L z^{-1/3} dz \quad (\text{III.1.2.3.24.})$$

o sea,

$$G = \frac{M_A \cdot S \cdot c_A^o}{2\Gamma(\frac{4}{3})} \left(\frac{3 \cdot a \cdot D_{AB}^2 \cdot F}{L} \right)^{1/3} \quad (\text{III.1.2.3.25.})$$

donde S = R.L, superficie evaporativa.

Así, se ve en la ecuación (III.1.2.3.25.) que de acuerdo con este modelo, la velocidad de evaporación debería variar con $F^{1/3}$; en la práctica y según otras teorías se encuentra que G varía con F^k , con $0,6 < k < 0,8$ (ver Cap. III, sección 4.2.3.).

También se puede encontrar una expresión para la evaporación relativa de un par de solutos, A y C, en condiciones idénticas:

$$G_{rel.} = \frac{G_A}{G_C} = \frac{M_A \cdot c_A^\circ}{M_C \cdot c_C^\circ} \left(\frac{D_{AB}}{D_{CB}} \right)^{2/3} = \frac{M_A \cdot p_A^\circ}{M_C \cdot p_C^\circ} \left(\frac{D_{AB}}{D_{CB}} \right)^{2/3}$$

(III.1.2.3.26.)

donde p_A° y p_C° representan las presiones de vapor de A y C en condiciones de saturación. Cuando se calcula esta misma relación con la ecuación de Gardner (ec. III.1.2.1.13.), se obtiene una ecuación diferente:

$$G_{rel.} = \frac{M_A}{M_C} \frac{p_A^\circ}{p_C^\circ} \frac{D_{AB}}{D_{CB}}$$

(III.1.2.3.27.)

III.2. ANTECEDENTES

Los métodos empleados en las primeras determinaciones de velocidades de evaporación eran muy simples,

casi rudimentarios. Una cantidad conocida de solvente se colocaba en una cápsula o se extendía sobre un trozo de papel de filtro, determinándose la pérdida de peso a intervalos de tiempo regulares. Las pesadas se hacían en balanzas analíticas ordinarias, y los recipientes para contener la muestra variaban desde simples tapas de latas hasta cápsulas de Petri. No se realizaba un control demasiado estricto de las condiciones [5,6,7].

Uno de los primeros intentos que se realizaron para alcanzar condiciones uniformes en pruebas de evaporación, fue el túnel de evaporación desarrollado por Wilson y Worster [8]. El equipo consistía en un túnel de madera rectangular, acampanado en un extremo y con un pequeño ventilador en el otro. Las muestras se colocaban en platillos de vidrio y su peso era determinado periódicamente, comparándolo con el de uno que contenía acetato de n-butilo.

El método de Follwell [9] empleaba una cámara de evaporación diseñada de modo de poder establecer condiciones uniformes para un gran número de muestras. En la parte superior de la cámara había un ventilador que servía para acelerar la evaporación del solvente y proveer un caudal de aire uniforme sobre las muestras, que se colocaban en cápsulas de aluminio y cuyo tamaño era de entre 20 y 25 mL.

Para evitar que los vapores de los solventes quedaran estancados sobre las muestras, se diseñó el Evap-O-Rotor [10]; consistía en una base rotatoria circular sobre la cual se colocaban diez cápsulas de aluminio en las que

se depositaba la muestra. La base rotaba a 1 rpm y las muestras se pesaban periódicamente.

En 1971, T.E.Gilbert [11] presentó otro equipo para determinación de velocidades de evaporación de solventes. El equipo, consistente en una balanza Mettler rodeada de un tejido metálico de 50 cm de altura y una caja metálica para almacenar los frascos de prueba hasta el momento de ser usados, se armaba en una campana a través de la cual circulaba aire a caudal constante, que se ajustaba a través de una válvula en la salida de la campana a un valor tal que produjera una pérdida por evaporación de 0,1000 g de tolueno en $63,0 \pm 0,6$ seg, a $24,9 \pm 0,2$ °C y 24% de humedad. Los frascos de prueba eran metálicos, de 7,5 cm de diámetro y tapa deslizable; dentro de ellos se colocaba 50 cm³ del solvente en estudio, cuyo nivel quedaba 1 cm por debajo del borde. Luego de permanecer media hora tapado en la caja metálica, el frasco se colocaba en el platillo de la balanza y se dejaba equilibrar. La escala se corría hasta marcar 20 mg, se quitaba la tapa al frasco y se la colocaba debajo de él. Cuando la marca en la escala llegaba a cero como consecuencia de la evaporación, se largaba el primer cronómetro. Cuando se completaba la evaporación de 0,1000 g de solvente, se detenía ese cronómetro al mismo tiempo que se disparaba el segundo. Se continuaba este procedimiento de pesar y medir el tiempo hasta completar la evaporación de la máxima cantidad determinable.

En la actualidad, la gran mayoría de las determinaciones de velocidades de evaporación hacen uso de un

instrumento desarrollado por la Shell Development Co., el Shell Thin Film Evaporometer [12]. Este instrumento está constituido por un gabinete de 8"x8"x30", con una puerta de vidrio en el frente. Desde el techo del gabinete se suspende un espiral de acero, sensible y calibrado, que termina en un soporte sobre el cual se coloca un disco de papel de filtro. Detrás del espiral hay una escala milimetrada y un espejo, que permiten leer la posición relativa del disco de papel de filtro durante el curso de la evaporación de la muestra de solvente. A través del gabinete, desde arriba hacia abajo, se hace circular aire acondicionado a 0-5% de humedad y $25 \pm 0,5^{\circ}\text{C}$ a un caudal de 21 L/min. El caudal de aire se controla con un rotámetro colocado en la entrada de la cámara. La muestra, de $0,7 \text{ cm}^3$, se deposita por medio de una jeringa cuya aguja perfora un septum de goma ubicado en la pared lateral de la cámara, sobre un disco de papel de filtro Whatman N° 4 de 9 cm de diámetro. Este instrumento puede ser modificado de modo que pueda utilizarse para determinar velocidades de evaporación desde películas [13], reemplazando el papel de filtro por una placa de aluminio sobre la que se coloca la muestra.

También existe actualmente la versión automática de este aparato, el Shell Automatic Thin Film Evaporometer, que es utilizado en la norma ANSI/ASTM Standard Test Method D3539-76 [14]; en este instrumento la curva de evaporación completa se grafica automáticamente en un registrador que es alimentado con la señal generada por la electrobalanza, a medida que el solvente se evapora.

Utilizando este mismo instrumento, Rocklin [15] introduce una modificación para medir velocidades de evaporación de solventes desde películas delgadas de líquido depositadas sobre una placa de aluminio, en lugar de hacerlo sobre papel de filtro.

G.M. Sletmoe [16] realizó un uso interesante del Shell Thin Film Evaporometer, acoplado la balanza del instrumento a un túnel de viento de 4 pulgadas de diámetro, por el cual circulaba aire a 4,3 L/min. Periódicamente se tomaban muestras de vapor por medio de una jeringa, y se inyectaban en un cromatógrafo. Las velocidades de evaporación se obtenían a partir de curvas de peso en función de tiempo; sólo consideraba la evaporación del primer 5% de la muestra sembrada. El dispositivo reunía todas las condiciones para realizar un estudio completo, pero fueron utilizadas sólo una parte de sus potencialidades; probablemente, a los elevados caudales aplicados, graves problemas en el muestreo de los vapores impidieron al autor realizar un estudio más detallado.

Otro instrumento que también es esencialmente una electrobalanza con registrador es el Evapograph de la Chevron Research Company [17], que luego evolucionó hacia el Evapocorder desarrollado por Saary y Goff [18]. En él, el solvente se evapora desde un papel secante bajo condiciones controladas de caudal de aire, temperatura y humedad relativa, registrándose la pérdida de peso en forma continua. Las partes esenciales son una electrobalanza Cahn con registrador y una cámara de evaporación con un distribuidor de aire. Las

condiciones operacionales pueden variarse, consistiendo el ensayo usual en la evaporación de 1 gramo de solvente a 26,7 °C con un caudal de aire de 15 L/min. Este instrumento también permite estudiar la evaporación de soluciones que contienen resinas, siempre que no sean demasiado viscosas.

También se han desarrollado otros métodos no gravimétricos, si bien son menos frecuentes. Entre ellos se encuentra el de Wetlaufer y Gregor [19] que utiliza una técnica volumétrica muy rudimentaria. Se depositan 2 mL de la muestra en un tubo de centrifuga graduado al cual se le coloca un tapón con dos orificios. Se introduce aire a una sobrepresión de 200 mmHg en el tubo ubicado en posición casi horizontal; a intervalos adecuados, que dependen del solvente, se coloca el tubo en posición vertical, se permite que el líquido decante, y se mide el volumen en el tubo.

T.Yoshida [20] desarrolló un método para estudiar el proceso evaporativo en el cual la muestra era colocada en una pequeña celda cerrada mantenida a temperatura constante. Los vapores emergentes eran conducidos a un detector de conductividad térmica, registrándose la diferencia de conductividad entre el gas portador puro, y el portador conteniendo los vapores de la muestra. El dispositivo de Yoshida permite realizar un registro diferencial del proceso de evaporación, dado que la señal emitida por el detector es proporcional a la velocidad de evaporación en ese instante. Los métodos gravimétricos descritos anteriormente, en cambio, suministraban un registro integral del proceso. En este sentido,

el aparato de Yoshida es un antecesor del dispositivo desarrollado en este trabajo; sin embargo, como la totalidad de los vapores son enviados en forma continua al detector, no es posible intercalar una columna separadora, y en consecuencia, no se puede medir velocidades individuales de evaporación desde mezclas de solventes.

III.3. PARTE EXPERIMENTAL

III.3.1. MATERIALES EMPLEADOS

Los solventes empleados fueron en todos los casos de alta pureza; a continuación se presenta la lista de los mismos, consignando su origen:

n-hexano, Mallinckrodt, A.R.
ciclohexano, Carlo Erba, p.a.
metiletilcetona, Aldrich, cromatográfico
n-heptano, Mallinckrodt, A.R.
tolueno, Baker Analyzed, Reagent
metilisobutilcetona, Aldrich, espectrofotométrico
n-octano, Carlo Erba, R.P.
acetato de n-butilo, Merck, p.a.
n-butanol, Merck, cromatográfico
n-nonano, Kodak, cromatográfico
ciclohexanona, Carlo Erba, p.a.

Los solventes no fueron sometidos a ningún proceso de purificación adicional.

Tal como se dijo en el Capítulo II, la única finalidad de la columna cromatográfica en el estudio de la velocidad de evaporación de solventes puros, es ensanchar los picos de modo de evitar posibles errores en la integración de pulsos extremadamente finos. Se utilizó una columna de acero inoxidable de 1/8" de diámetro externo y 50 cm de longitud, rellena con OV-101 al 2% sobre Chromosorb W HP 100/120 mesh. La columna fue operada a 60°C, con un caudal de nitrógeno (gas portador) de 20 mL/min.

III.3.2. ENSAYOS PRELIMINARES

En primera instancia se intentó reproducir las condiciones operacionales recomendadas para el Shell Thin Film Evaporometer; las dimensiones de la cámara de ese instrumento y el caudal a que se le opera equivalen a una velocidad lineal del gas de secado de 51 cm/min que, llevados a la celda utilizada en este trabajo, representan un caudal de 360 mL/min de nitrógeno.

Cuando se intentó estudiar la evaporación de n-nonano a este caudal, se encontró que el secado era excesivamente rápido, y no podía ser seguido con el instrumento empleado. A iguales resultados se llegó cuando el caudal de nitrógeno empleado fue de 150 mL/min. Finalmente, usando caudales de 20 mL/min se encontró que los pulsos de vapor

inyectados cada 5 minutos daban origen a picos de área constante durante períodos de hasta 70 min, comportamiento que indica que durante ese lapso la velocidad de evaporación se mantenía constante y era medible.

En una segunda serie de experiencias realizadas con n-hexano se encontró que las áreas de los picos producidos a caudales tan bajos como 2 y 5 mL/min, experimentaban un rápido crecimiento inicial y luego caían en forma prácticamente exponencial, indicando que en ningún momento se alcanzaba un régimen de velocidad de evaporación constante. Este comportamiento puede observarse en la Figura III.3.2.1., que es un gráfico de la cantidad $a_1 \cdot F_0$ en función del tiempo de secado, para varios valores de F_0 , y es indicativo de que la velocidad de evaporación del n-hexano es demasiado alta para ser medida por este método.

Con el objeto de precisar los límites de aplicabilidad del presente método, se realizaron ensayos con solventes de volatilidades intermedias entre las del n-hexano y n-nonano, encontrándose que el límite superior de velocidad de evaporación estaba dado por el ciclohexano. Las experiencias realizadas con este solvente mostraron zonas de velocidad constante de 20 y 10 minutos de duración a caudales de 5 y 10 mL/min, respectivamente.

La celda empleada en estos ensayos no incluía la placa de vidrio sinterizado que se muestra en la Figura II.1., y que fue agregada con el objeto de mejorar la reproducibilidad a caudales elevados.

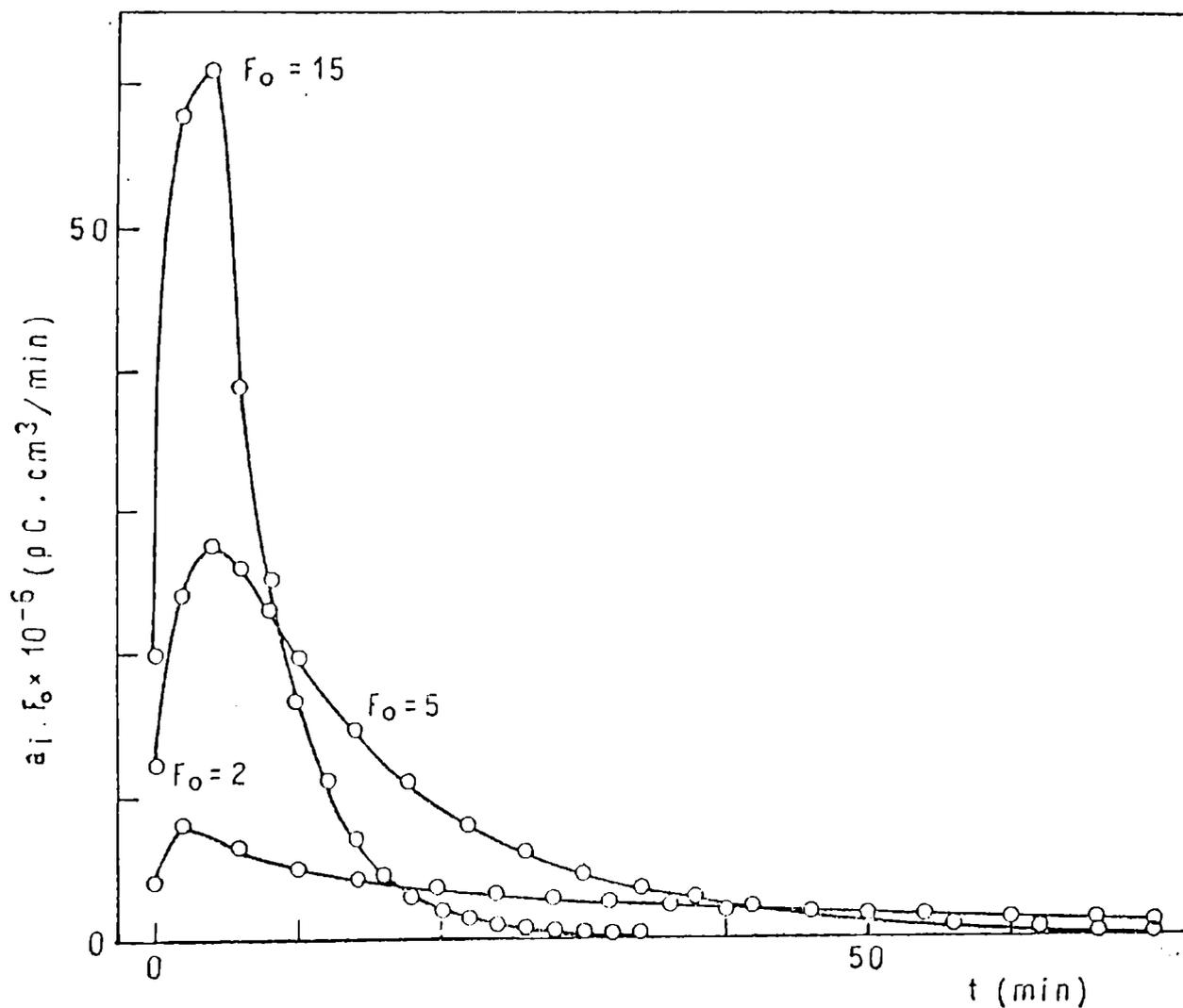


FIGURA II.3.2.1. Gráfico de la cantidad $a_i \cdot F_0$ (pCoulombios.cm³/min), proporcional a la velocidad de evaporación, en función del tiempo de corrida t (min) a 25°C y a varios caudales F_0 (mL/min) para n-hexano.

III.4. PRESENTACION DE RESULTADOS Y DISCUSION

III.4.1. CURVAS DE VELOCIDAD DE EVAPORACION EN FUNCION DE TIEMPO. VELOCIDAD RELATIVA DE EVAPORACION.

Como puede verse en las Figuras III.4.1.1.-10., para cada uno de los solventes estudiados se construyeron las curvas de velocidad de evaporación en función del tiempo de corrida, calculando las velocidades por medio de la ecuación (II.3.).

En todos los casos puede observarse que hay una primera porción ascendente que corresponde al tiempo de estabilización del sistema, alcanzándose rápidamente un estado estacionario en el cual la señal permanece constante. Hacia el final del proceso la velocidad de evaporación cae a cero en unos pocos minutos, probablemente como consecuencia de la retención de las últimas porciones del solvente en la estructura porosa del papel. En el presente trabajo se definirá la velocidad de evaporación absoluta del solvente en estudio en las condiciones experimentales especificadas, como el valor de la velocidad en el "plateau".

En la Tabla I se han reunido las velocidades de evaporación absolutas (en mg/min) a 25 °C para los solventes estudiados; en la última columna se indican las presiones de vapor a la misma temperatura de los solventes puros [21].

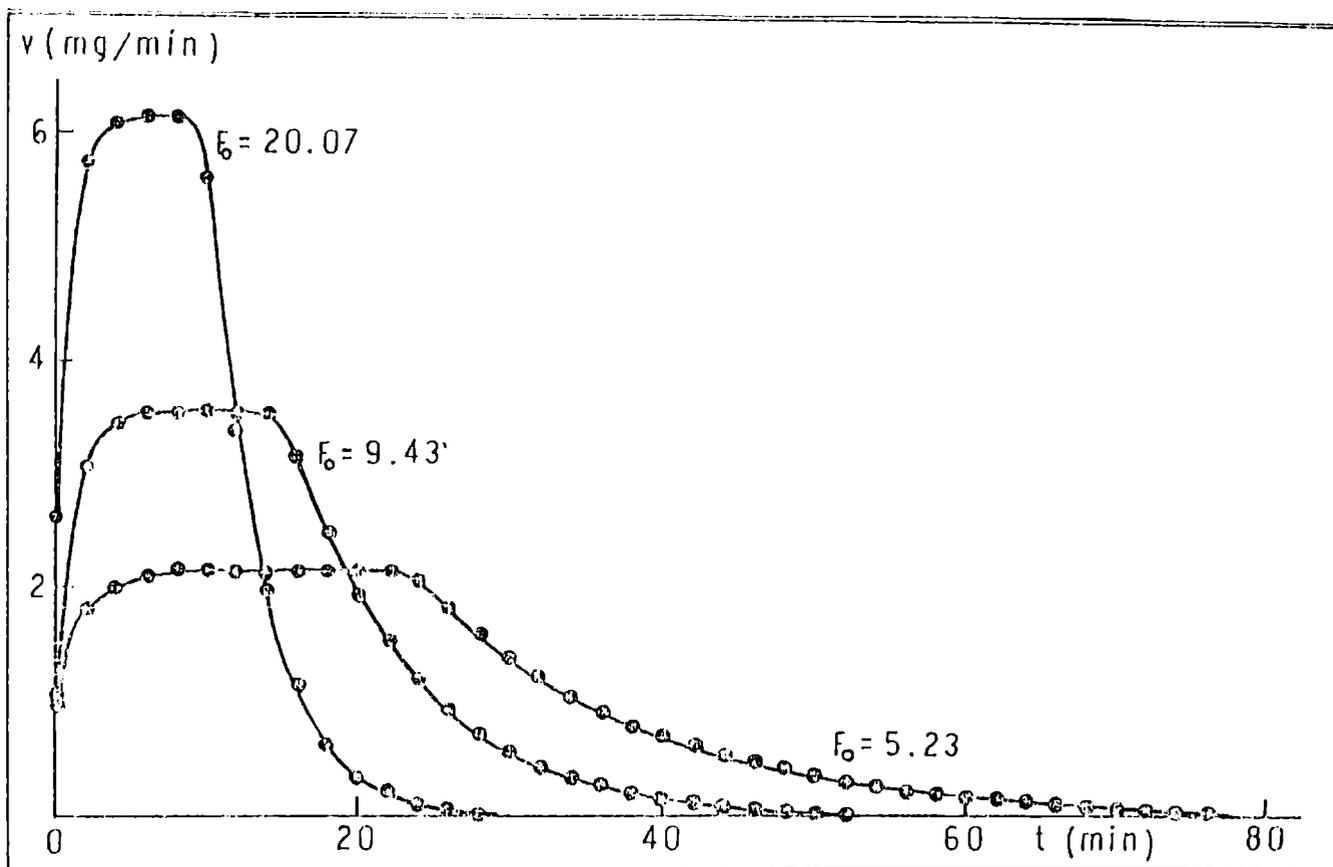


FIGURA III.4.1.1. Gráfico de velocidad de evaporación v (mg/min) en función del tiempo t (min) a 25 °C y a varios caudales F_0 (mL/min) para ciclohexano.

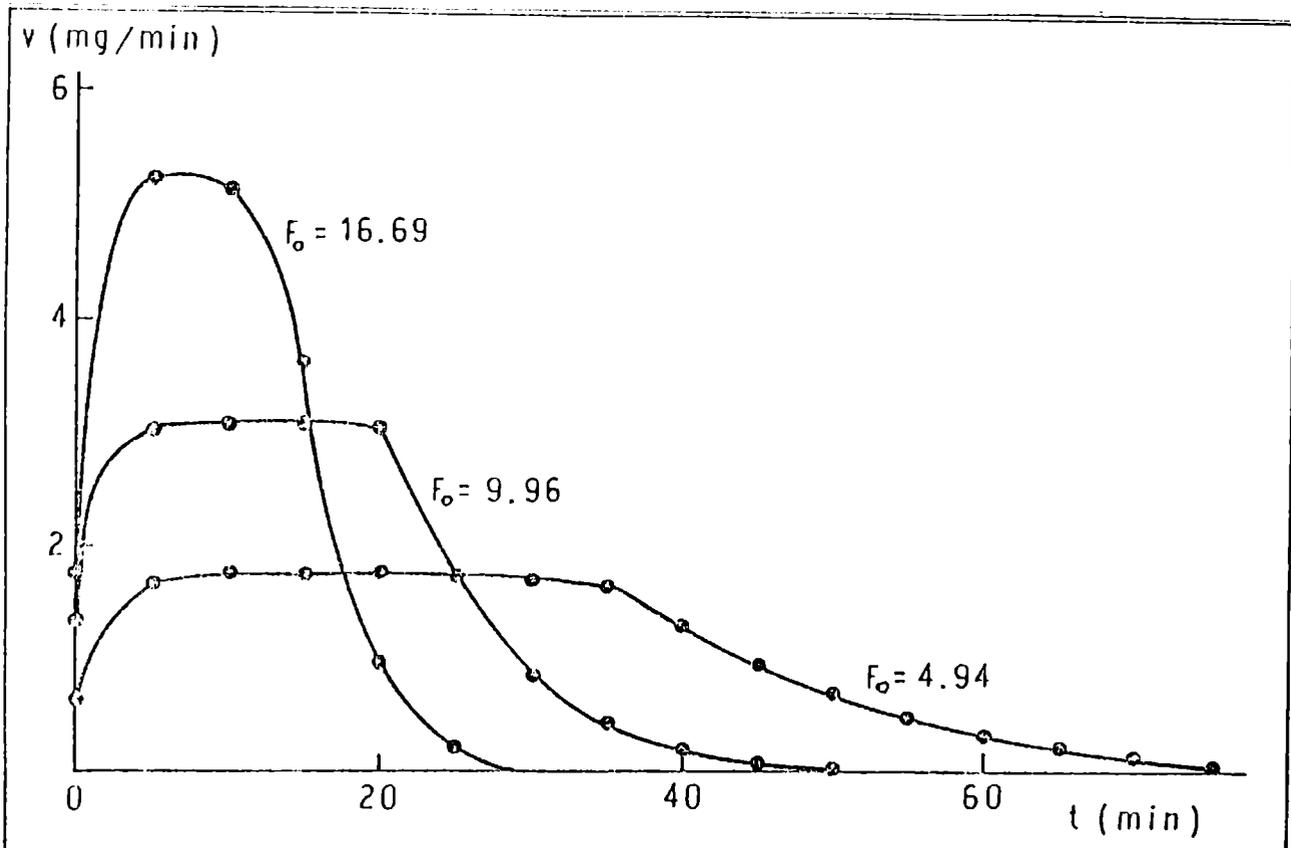


FIGURA III.4.1.2. Gráfico de velocidad de evaporación v (mg/min) en función del tiempo t (min) a 25°C y a varios caudales F_o (mL/min) para metiletilcetona.

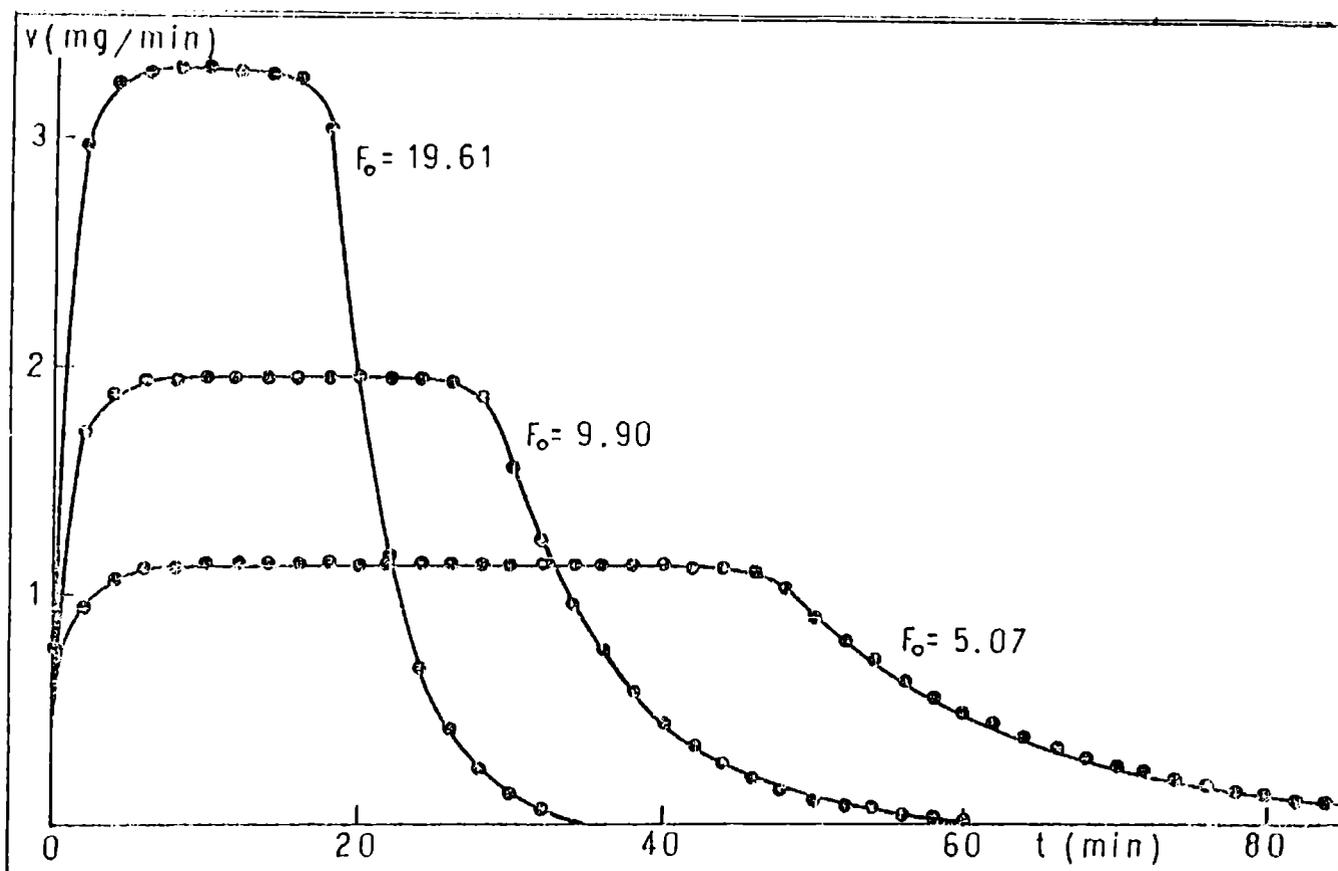


FIGURA III.4.1.3. Gráfico de velocidad de evaporación v (mg/min) en función del tiempo t (min) a 25 °C y a varios caudales F_0 (mL/min) para n-heptano.

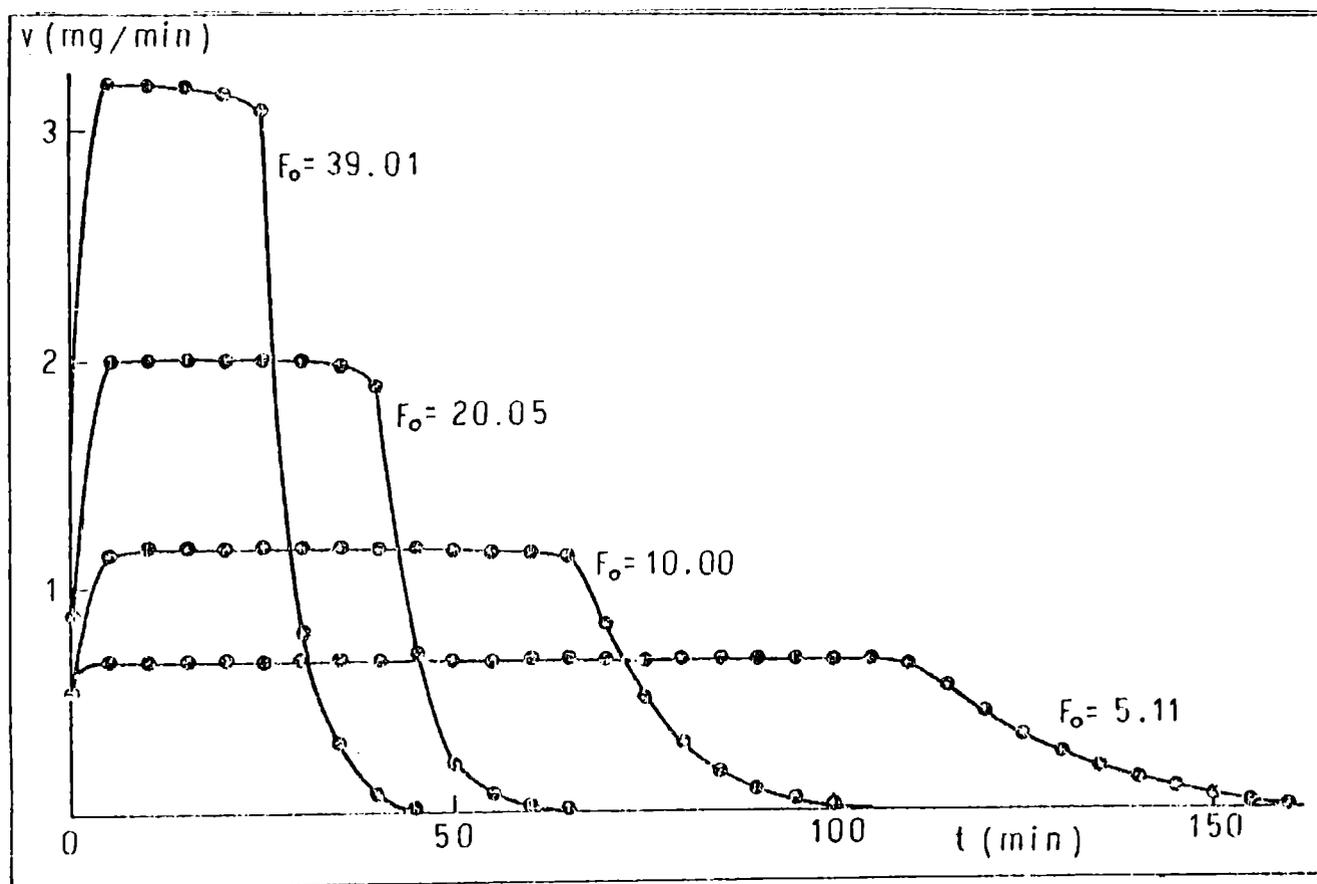


FIGURA III.4.1.4. Gráfico de velocidad de evaporación v (mg/min) en función del tiempo t (min) a 25 °C y a varios caudales F_o (mL/min) para tolueno.

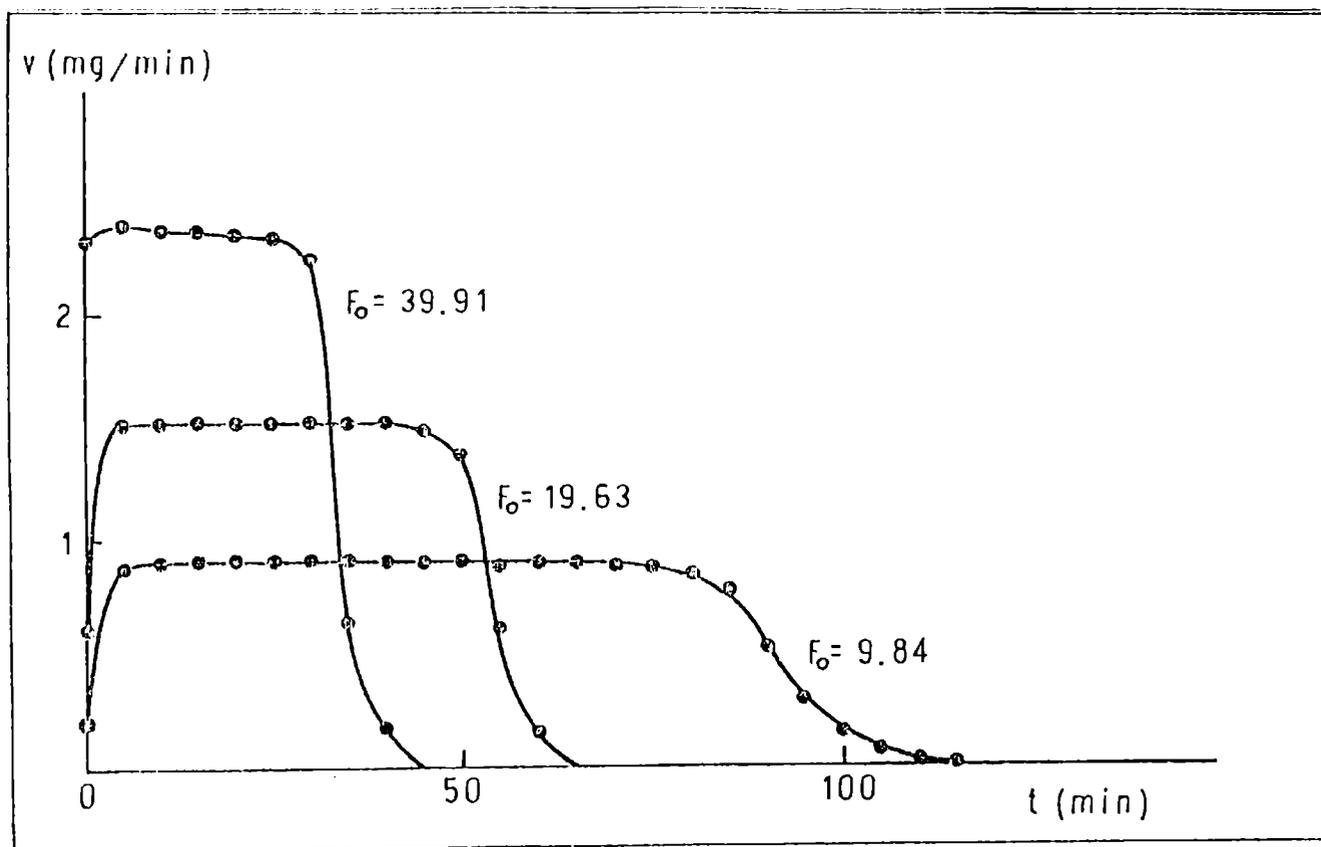


FIGURA III.4.1.5. Gráfico de velocidad de evaporación v (mg/min) en función del tiempo t (min) a 25°C y a varios caudales F_o (mL/min) para metilisobutilcetona.

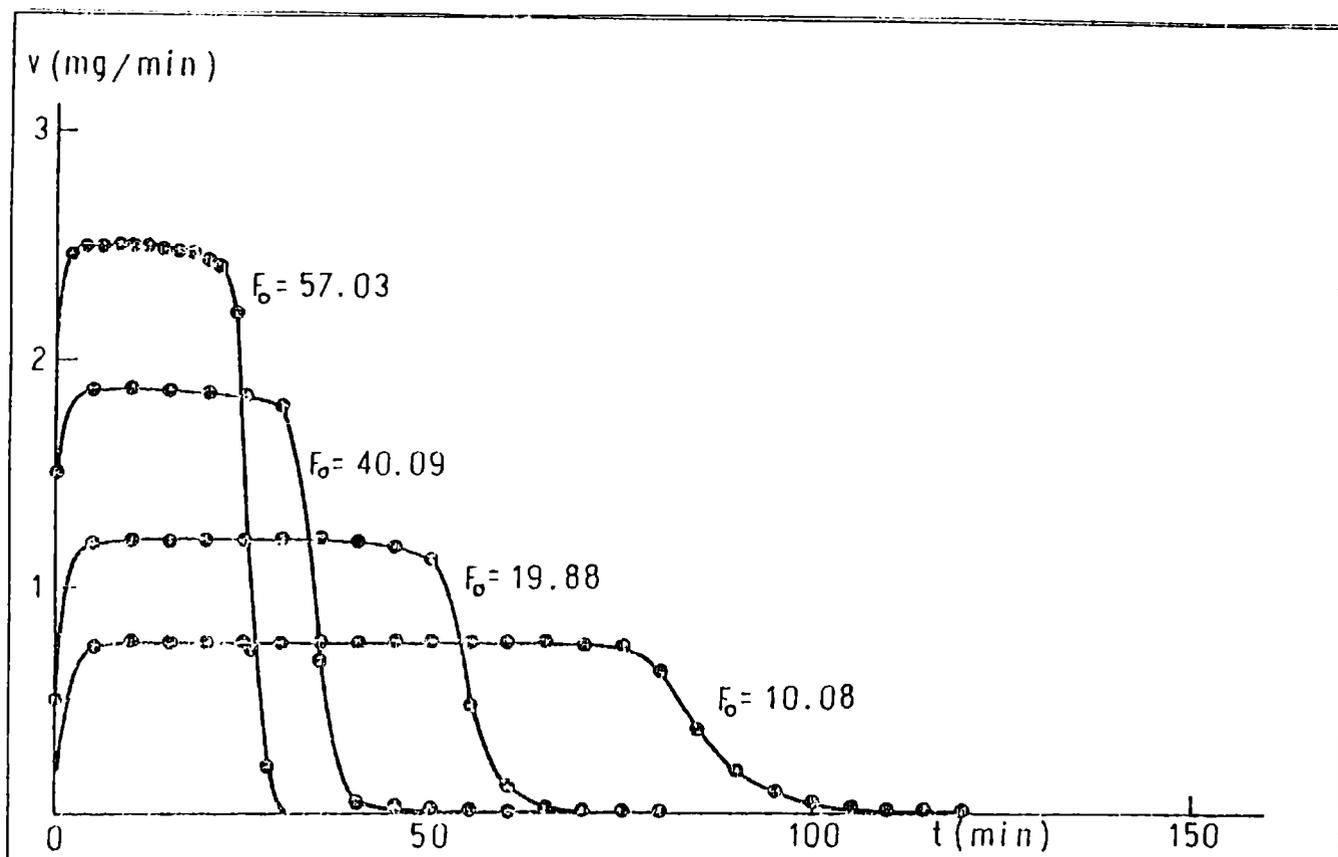


FIGURA III.4.1.8. Gráfico de velocidad de evaporación v (mg/min) en función del tiempo t (min) a 25 °C y a varios caudales F_0 (mL/min) para n-octano.

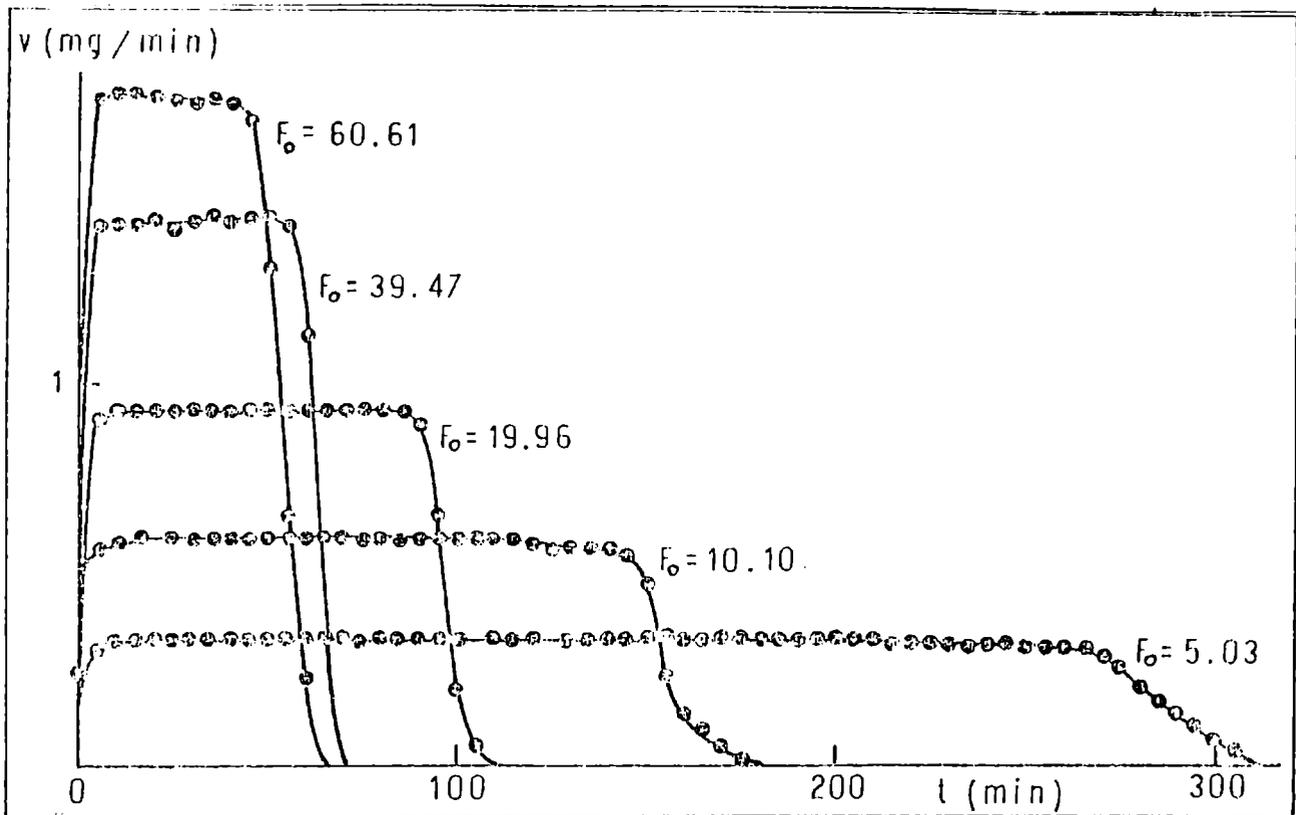


FIGURA III.4.1.7. Gráfico de velocidad de evaporación v (mg/min) en función del tiempo t (min) a 25°C y a varios caudales F_o (mL/min) para acetato de n-butilo.

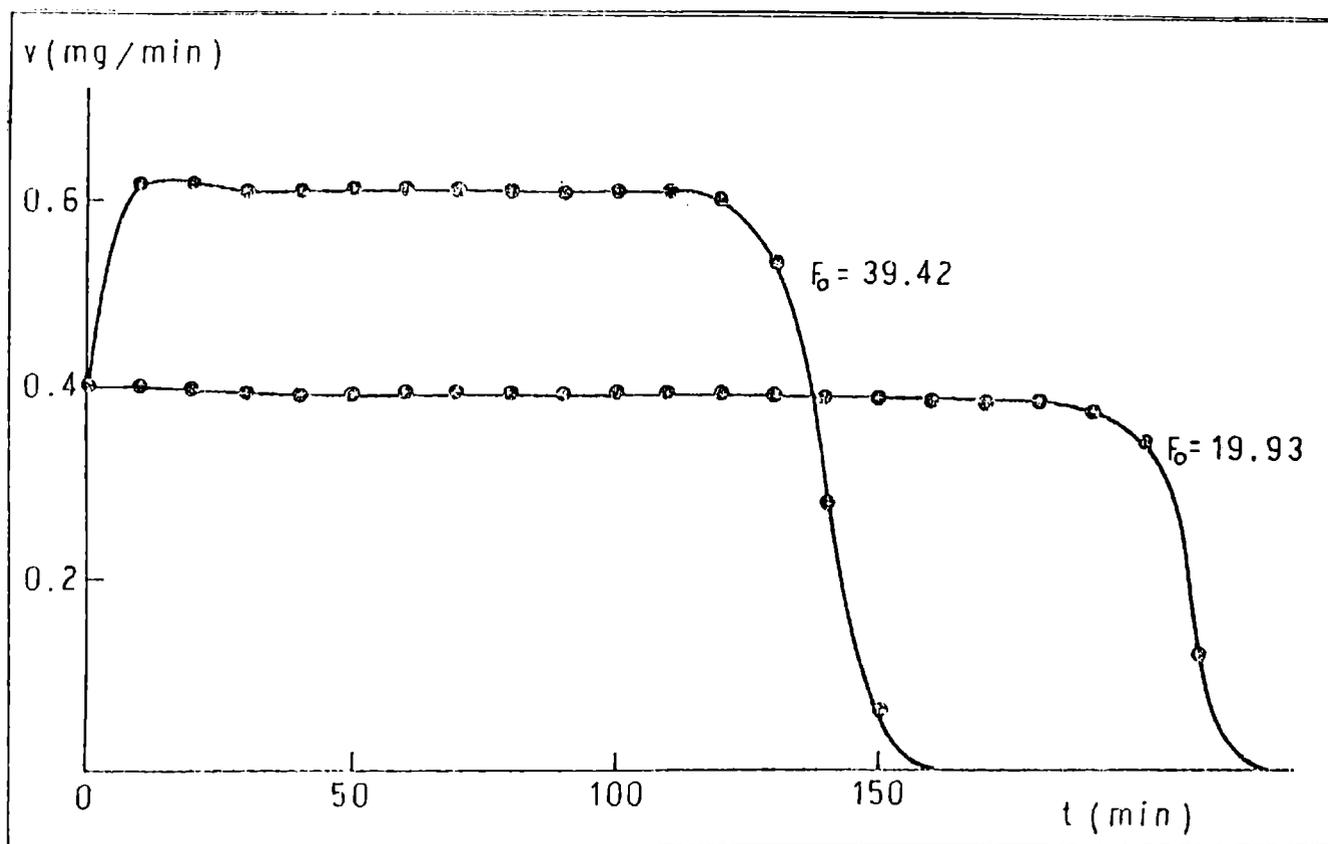


FIGURA III.4.1.8. Gráfico de velocidad de evaporación v (mg/min) en función del tiempo t (min) a $25\text{ }^\circ\text{C}$ y a varios caudales F_0 (mL/min) para n-butanol.

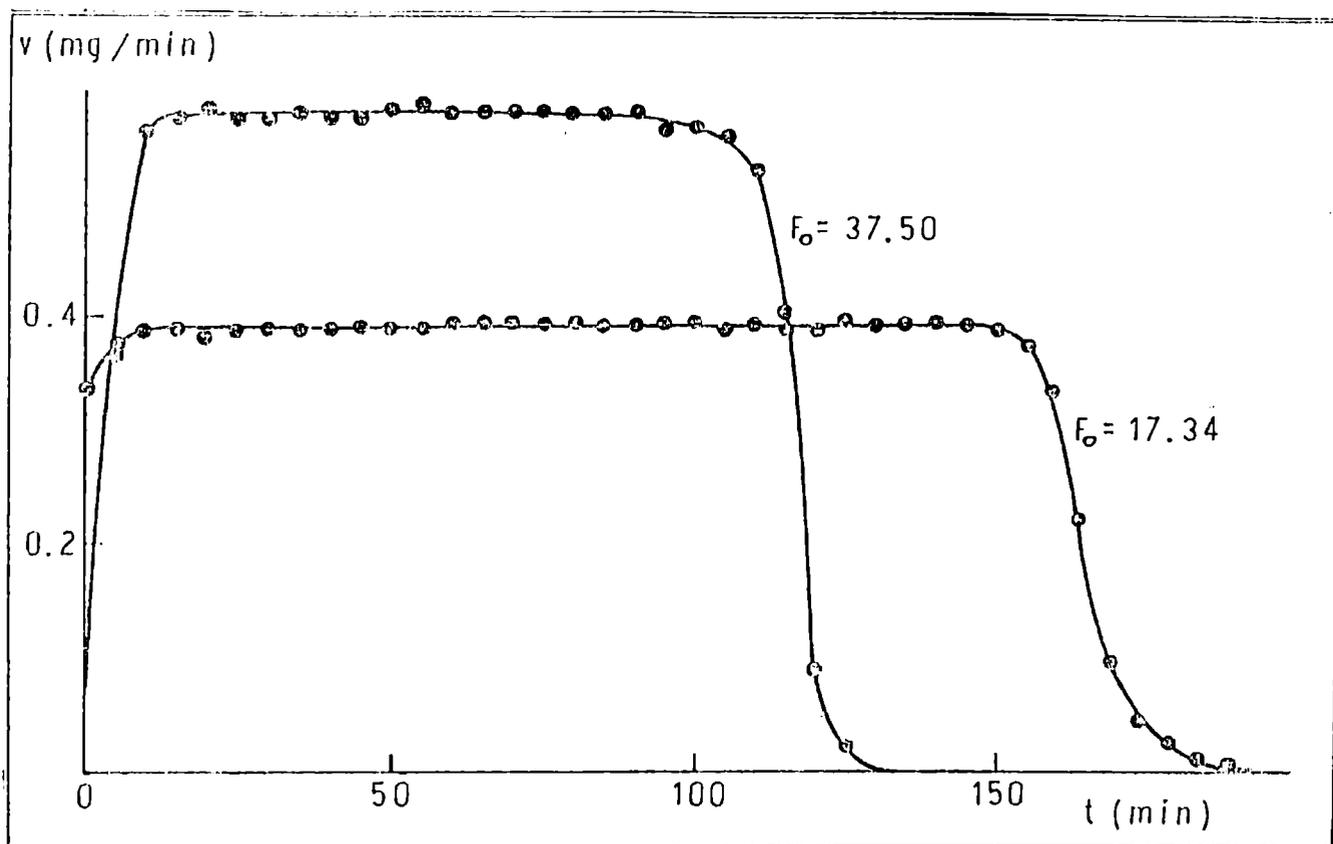


FIGURA III.4.1.9. Gráfico de velocidad de evaporación v (mg/min) en función del tiempo t (min) a $25\text{ }^{\circ}\text{C}$ y a varios caudales F_o (mL/min) para n-nonano.

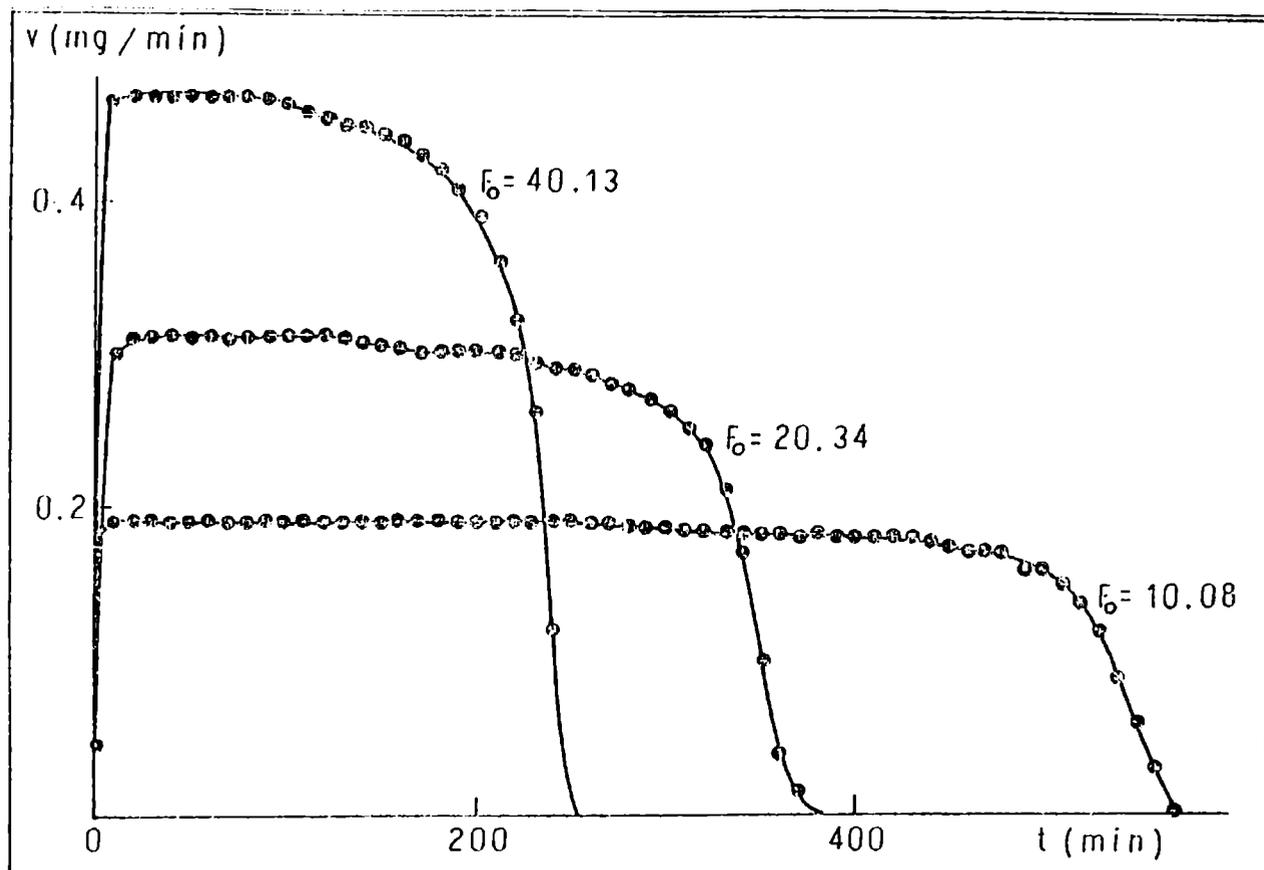


FIGURA III.4.1.10. Gráfico de velocidad de evaporación v (mg/min) en función del tiempo t (min) a 25°C y a varios caudales F_0 (mL/min) para ciclohexanona.

TABLA I
 Velocidades de evaporación absolutas (mg/min)
 a 25°C para los solventes estudiados

	Caudal de N ₂ (mL/min)				p _v ⁽²⁷⁾ (25°C) (torr)
	5	10	20	40	
ciclohexano	2,0871	3,7059	6,2908	--	98,0
metiltilcetona	1,6991	3,0746	--	--	90,6
n-heptano	1,1259	1,9787	3,2286	--	45,7
tolueno	0,6809	1,2239	2,0195	3,1994	28,5
metilisobutilcetona	--	0,9436	1,6054	2,4885	20,0
n-octano	0,3811	0,7458	1,1819	1,8278	14,0
acetato de n-butilo	0,3129	0,5719	0,9252	1,4322	13,0
n-butanol	--	--	0,3890	0,6144	6,2
n-nonano	--	--	0,3903	0,5841	4,3
ciclohexanona	--	0,1876	0,2949	0,4398	4,8

Tal como era de esperar, las Figuras III.4.1.1.-10. indican que la porción horizontal es más corta para los solventes de mayor presión de vapor y, para un mismo solvente, se acorta a medida que aumenta el caudal de gas de secado.

Para minimizar los efectos de las particularidades del instrumental empleado y de variaciones en las condiciones operacionales, de modo de poder utilizar los resultados obtenidos con fines comparativos, es usual expresar la velocidad de evaporación de un solvente en relación con la de otro adoptado como patrón de comparación (usualmente acetato de n-butilo) que es evaporado en el mismo instrumento bajo iguales condiciones. Se supone así que el solvente y el patrón son igualmente afectados por cualquier cambio en las condiciones de evaporación.

Esta relación de velocidades de evaporación se denomina velocidad de evaporación relativa (RER en la bibliografía sajona), y su uso está muy difundido ya que provee una escala de volatilidades de solventes independiente del instrumental usado, sumamente útil en la formulación de recubrimientos.

En la Tabla II se han agrupado los valores de velocidad de evaporación relativa obtenidos a varios caudales de gas de barrido; los resultados para un solvente dado difieren en menos del 5% y no siguen ninguna tendencia definida. En esta misma tabla se incluyen los valores de RER en base a masas para los mismos solventes calculados por A.L. Rocklin [15], a partir

TABLA II
 Velocidades de evaporación relativas en base a masas,
 a varios caudales de gas

	Caudal (cm ³ /min)					Referencia ⁽¹⁵⁾
	5	10	20	40	60	
ciclohexano	6,67	6,48	6,80			3,65
metiletilcetona	5,43	5,38				3,53
n-heptano	3,59	3,46	3,49			2,75
tolueno	2,18	2,14	2,18	2,23		1,93
metilisobutilcetona		1,65	1,74	1,74		1,51
n-octano	1,22	1,30	1,28	1,28	1,28	1,15
acetato de n-butilo	1,00	1,00	1,00	1,00	1,00	1,00
n-butanol			0,42	0,43		0,41
n-nonano			0,42	0,41		--
ciclohexanona		0,33	0,32	0,31	0,29	0,32

de los valores en base a volumen publicados por la Shell Chemical Co. [22] .

III.4.2. INFLUENCIA DE DISTINTOS FACTORES SOBRE LA VELOCIDAD DE EVAPORACION DE UN SOLVENTE.

Tomando como solvente de prueba al n-octano, se realizaron una serie de ensayos para estudiar la influencia que sobre la velocidad de evaporación tenían ciertos factores experimentales, a saber, sustrato sobre el que se deposita la muestra, temperatura a la que se realiza la evaporación, enfriamiento evaporativo, influencia del caudal de gas de secado.

III.4.2.1. INFLUENCIA DEL SUSTRATO

En primer lugar se estudió la velocidad de evaporación de n-octano desde un depósito torneado en una lámina de aluminio a diferentes caudales. Se observó que, a bajos caudales (hasta 10 mL/min) la evaporación acontecía en la forma descrita en el punto anterior hasta el secado total; al trabajar a caudales de gas de secado más altos, se comenzaban a observar variaciones erráticas en las áreas de los picos, que hacían sospechar la formación de remolinos o algún otro tipo de alteración en la superficie del solvente, provocada por el flujo

de gas.

Se cambió entonces la manera de realizar la evaporación, comenzando a usar discos de papel de filtro soportados sobre una placa de aluminio. Con este nuevo dispositivo se suprimieron las variaciones erráticas, aún a caudales tan altos como 60 mL/min.

A los fines de caracterizar mejor el dispositivo experimental empleado y acotar el número de variables del proceso, interesaba determinar el mecanismo a través del cual el líquido recibía el calor necesario para su evaporación, y en este sentido definir si el soporte tenía alguna influencia. En la Figura III.4.2.1.1. se presenta un esquema simplificado del sistema.

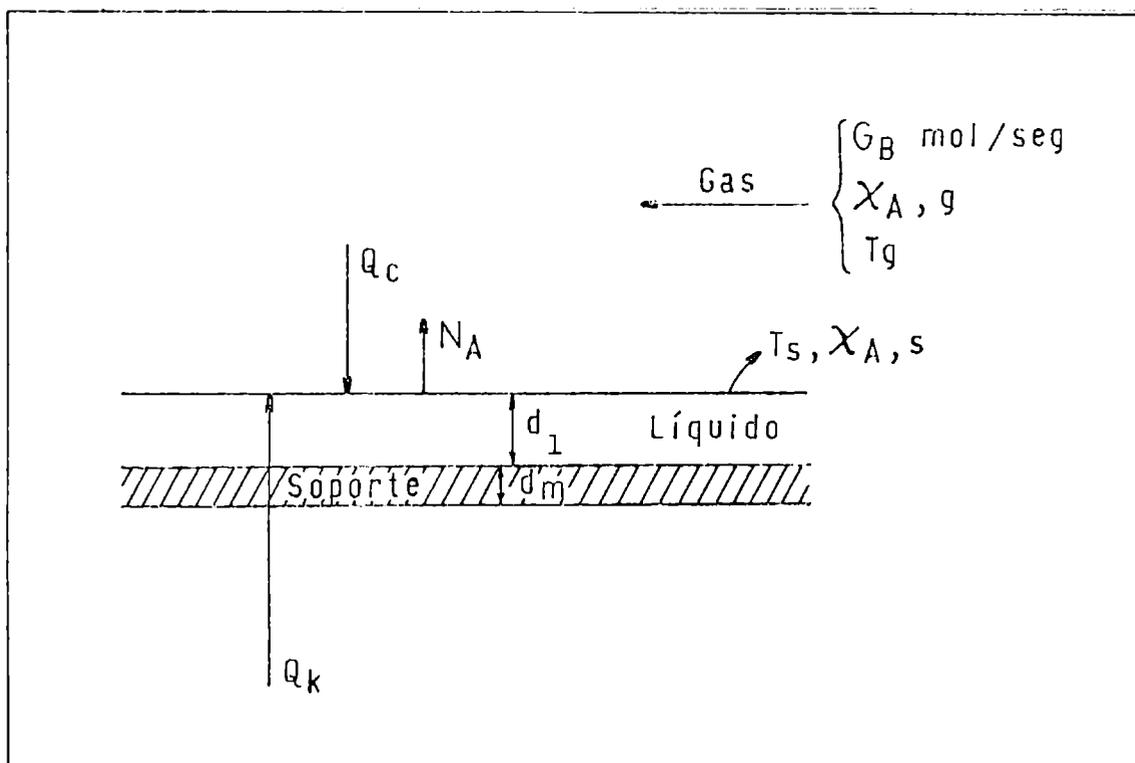


FIGURA III.4.2.1.1.

Un espesor d_1 (cm) de líquido volátil A está colocado sobre un soporte de espesor d_m (cm). En forma paralela a la superficie del líquido fluye un gas B, insoluble en A, a un flujo másico de G_m (moles/seg); la temperatura del gas es T_g , y la fracción molar de A en el gas es $x_{A,g} = 1 - x_{B,g}$. La temperatura en la interfase líquido/gas es T_m , y la fracción molar de A en la capa inmediatamente por encima de la interfase es $x_{A,m}$.

El líquido recibe calor por convección, desde el gas, a un flujo Q_c (cal/seg), y por conducción, desde el soporte, a Q_k (cal/seg). Se desprecia el aporte de calor por radiación.

Partiendo desde la suposición simplificatoria de que en todos los puntos de la interfase líquido/gas existen iguales condiciones, el aporte por convección puede expresarse:

$$Q_c = h_c \cdot S (T_g - T_S) \quad (\text{III.4.2.1.1.})$$

donde S (cm^2) es el área de la superficie interfasial y h_c ($\text{cal}/\text{cm}^2 \cdot \text{seg} \cdot ^\circ\text{C}$) es un coeficiente de transferencia de calor promediado para toda la superficie. A su vez, y bajo iguales suposiciones, el aporte por conducción será:

$$Q_k = U_k \cdot S (T_g - T_S) \quad (\text{III.4.2.1.2.})$$

donde U_k es el coeficiente total de transferencia de calor promediado para toda la superficie, que obedece a la siguiente

forma:

$$U_K = \left[\frac{1}{h_k} + \frac{d_m}{k_m} + \frac{d_l}{k_l} \right]^{-1} \quad (\text{III.4.2.1.3.})$$

donde h_k es el coeficiente de transferencia de calor promedio para la interfase gas/soporte, y k_m y k_l (cal/cm.seg.°C) son las conductividades térmicas del soporte y del líquido, respectivamente. Tanto h_{c1} como h_{c2} dependen de las propiedades del gas (como conductividad térmica, capacidad calorífica y densidad) como así también de la geometría de la interfase y del perfil de flujo. Siendo que el mismo gas baña ambas caras, con perfiles de flujo que no diferirán sensiblemente, y despreciando los efectos de la presencia del vapor del solvente en la interfase gas/líquido, puede suponerse en primera aproximación que $h_{c1} \approx h_{c2} \equiv h$. Bajo estos supuestos, el flujo total de calor al líquido puede expresarse:

$$Q = Q_c + Q_k = h \left[1 + \frac{1}{1 + h \left(\frac{d_m}{k_m} + \frac{d_l}{k_l} \right)} \right] S (T_g - T_s)$$

(III.4.2.1.4.)

Si con v_A (mg/seg) se representa la velocidad de evaporación del líquido A, y ΔH_A^V (cal/mg) es su calor latente de evaporación a la temperatura T_g , Q podrá expresarse por la

ecuación:

$$Q = v_{\Lambda} \cdot \Delta H_{\Lambda}^V \quad (\text{III.4.2.1.5.})$$

en la que se ha despreciado el efecto térmico asociado al transporte de vapor desde una temperatura T_m hasta otra T_g frente al calor latente de evaporación.

Combinando las ecuaciones (III.4.2.1.4.) y (III.4.2.1.5.) se puede encontrar una expresión para v_{Λ} :

$$v_{\Lambda} = \frac{S}{\Delta H_{\Lambda}^V} h \left[1 + \frac{1}{1 + h \left(\frac{d_m}{k_m} + \frac{d_1}{k_1} \right)} \right] (T_g - T_S) \quad (\text{III.4.2.1.6.})$$

El único parámetro que se modifica al cambiar el material del soporte es el coeficiente k_m . Según Bird et al. [23] los valores del coeficiente de transferencia de calor por convección forzada en gases oscilan entre 3×10^{-4} y 3×10^{-3} cal/cm².seg. °C. En la Tabla III se han reunido los valores calculados para U_c para el caso de la evaporación de n-octano ($k_1 = 3,47 \times 10^{-4}$ cal/seg.cm. °C) desde una película con $d_1 = 0,1$ cm, soportada en una lámina de espesor $d_m = 0,1$ cm, construída en aluminio, vidrio o Teflon, para los valores extremos de h .

TABLA III

VALORES DE U_w CALCULADOS PARA DISTINTOS MATERIALES SOPORTE

	aluminio	vidrio	Teflon
k_m (cal/seg.cm.°C)	0,57	$2,0 \times 10^{-3}$	$5,8 \times 10^{-4}$
$h=3 \times 10^{-4}$ cal/cm ² .seg.°C	$2,8 \times 10^{-4}$	$2,7 \times 10^{-4}$	$2,6 \times 10^{-4}$
$h=3 \times 10^{-3}$ cal/cm ² .seg.°C	$1,6 \times 10^{-3}$	$1,5 \times 10^{-3}$	$1,3 \times 10^{-3}$

De este cálculo aproximado se desprende que el material con que está construido el soporte debería tener una influencia mínima sobre la velocidad de evaporación. Estas predicciones fueron confirmadas experimentalmente: la Figura III.4.2.1.2. es una representación de la velocidad de evaporación del n-octano en función del caudal de nitrógeno en experiencias en las que el disco de papel fue soportado sobre placas de aluminio, vidrio y Teflon; también se incluyen valores obtenidos utilizando un dispositivo torneado en una lámina de aluminio y sin disco de papel.

III.4.2.2. INFLUENCIA DEL ENFRIAMIENTO EVAPORATIVO

Con la finalidad de determinar la magnitud del enfriamiento por evaporación, se introdujeron en la celda de evaporación dos termocuplas de cobre/constantan; una se insertó

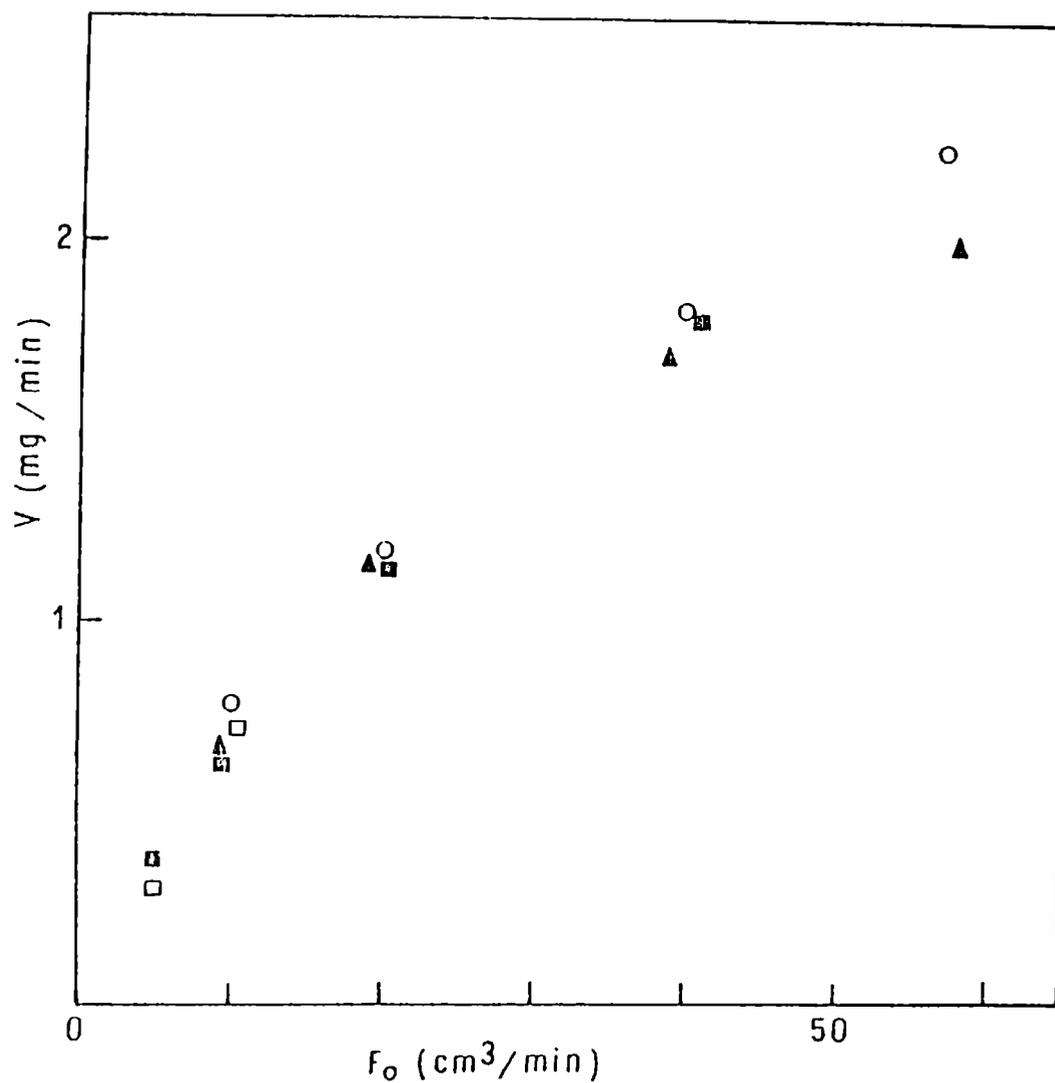


FIGURA III.4.2.1.2. Velocidad de evaporación de n-octano (v , mg/min) a 25°C en función del caudal de gas de secado (F_o , cm³/min). Los discos de papel se asentaron sobre placas de aluminio (O), Teflon (■) o vidrio (▲) o el solvente se colocó en un depósito torneado en una placa de aluminio, sin papel (□).

en el papel de filtro y la otra se colocó 1,5 cm por encima, en la corriente del gas. Ambas termocuplas tenían un alambre común y la fem generada por la diferencia de temperatura se medía con un voltímetro digital Hewlett-Packard 3456 A.

Se efectuaron experiencias utilizando tres solventes, con la celda termostatzada a 25 °C:

- n-octano: la señal generada no superaba al ruido del instrumento, incluso con caudales tan elevados como 60 mL/min.
- n-heptano: a 40 mL/min la diferencia de temperatura era del orden de 1 °C.
- n-hexano: la diferencia de temperatura llegaba a 5 °C a 40 mL/min, y caía rápidamente como consecuencia del agotamiento del líquido.

En resumen, para los solventes para los cuales este método es aplicable (es decir, aquellos que dan un "plateau" en sus curvas de velocidad de evaporación vs tiempo), el enfriamiento evaporativo es despreciable, y las velocidades de evaporación medidas pueden ser referidas, con error despreciable, a la temperatura de la celda.

III.4.2.3. INFLUENCIA DEL CAUDAL DE GAS DE SECADO

Al intentar predecir la relación entre la velocidad de evaporación y el caudal de gas de secado en el

dispositivo experimental utilizado en este trabajo, se encuentra una seria limitación en las dimensiones de la superficie de evaporación: sería irreal suponer que se puede llegar a desarrollar un flujo perfectamente laminar a lo largo de un disco de sólo 2 cm de diámetro. Un primer intento en este sentido se explicó en el punto III.1.2.3., llegándose a la ecuación (III.1.2.3.25.), que predice que la velocidad de evaporación debería ser proporcional a la raíz cúbica del caudal; lamentablemente, ese modelo implica una serie de simplificaciones que lo apartan de la situación real.

Otra forma de enfocar el problema es apelar al conjunto de relaciones y números adimensionales en que se basan las analogías de Chilton-Colburn [23]. Para fijar ideas, imaginemos un gas B, de viscosidad μ y densidad ρ , fluyendo paralelo a la superficie de un líquido A con velocidad lineal v . El grupo adimensional J_D se define (con independencia de la geometría del sistema) por la relación:

$$J_D = \frac{k'_c}{v} \left(\frac{\mu}{\rho \cdot D_{AB}} \right)^{2/3} \quad (\text{III.4.2.3.1.})$$

donde D_{AB} es la difusividad de A en B, y k'_c es un coeficiente de transferencia de masa definido en la relación:

$$v_A = k'_c \cdot S (c_A - c'_A) \quad (\text{III.4.2.3.2.})$$

donde v_A es la velocidad de evaporación de A, S es el área de la interfase líquido/gas, c_A es la concentración de A inmediatamente por encima de la interfase, y c'_A su

concentración en un punto remoto. Para flujo laminar, paralelo a una superficie plana, J_D puede calcularse con la expresión de Blasius [23]

$$J_D = 0,664 \left(\frac{v \cdot \rho \cdot L}{\mu} \right)^{-1/2} \quad (\text{III.4.2.3.3.})$$

donde L es la longitud de la interfase medida en la dirección en que se desplaza el gas. De (III.4.2.3.1.) y (III.4.2.3.3.),

$$k'_C = 0,664 \left(\frac{\rho}{\mu} \right)^{1/6} \frac{D_{AB}^{2/3}}{L^{1/2}} v^{1/2} \quad (\text{III.4.2.3.4.})$$

que predice que la velocidad de evaporación ha de ser proporcional a la raíz cuadrada del caudal.

Yoshida [20] , trabajando con velocidades lineales de gas tres órdenes de magnitud superiores a las aquí empleadas, encontró que la velocidad de evaporación era proporcional al caudal en lugar de serlo a su raíz cuadrada. Los datos experimentales para cuatro de los solventes utilizados en el presente trabajo fueron ajustados a la ecuación $v_A = k_1 \cdot F^{k_2}$, y los resultados se ha reunido en la Tabla IV.

TABLA IV

VALORES DE LAS CONSTANTES k_1 Y k_2 EN LA ECUACION $v_e = k_1 \cdot F^{k_2}$

<u>Solvente</u>	k_1	k_2
tolueno	0,20	0,76
n-octano	0,11	0,77
acetato de n-butilo	0,12	0,66
ciclohexanona	0,05	0,60

Si bien el ajuste fue realizado a partir de sólo cinco o seis datos, es evidente que la relación no es la predicha por la ecuación (III.4.2.3.4.); la causa más probable para este comportamiento es la turbulencia sobre la superficie del disco.

III.4.2.4. INFLUENCIA DE LA TEMPERATURA

Se midieron las velocidades de evaporación de n-octano, para un caudal de nitrógeno de 10 mL/min, a seis temperaturas entre 25 y 50°C. Los resultados han sido graficados en la Figura III.4.2.4.1., usando como abscisa la presión de vapor del solvente a la temperatura de trabajo.

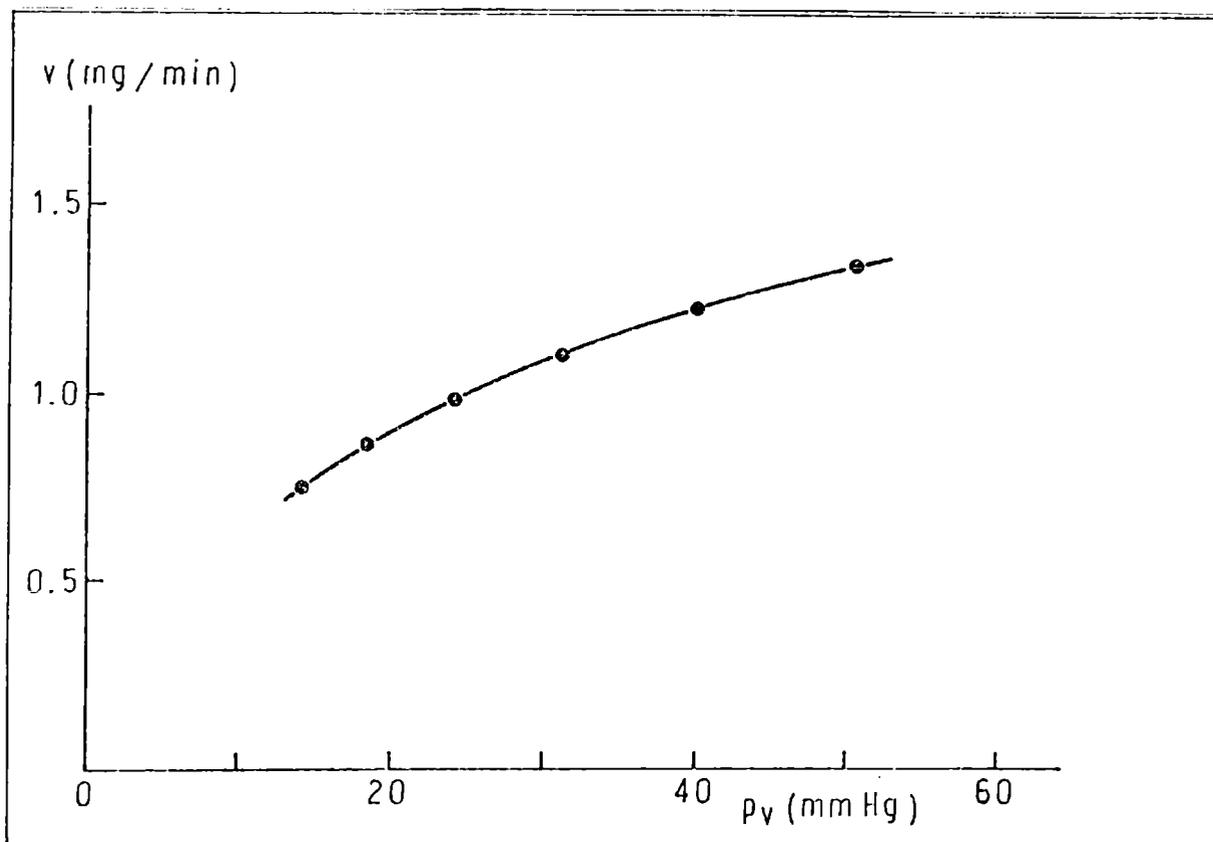


FIGURA III.4.2.4.1.

El comportamiento, marcadamente no lineal, indica claramente que la velocidad de evaporación no depende exclusivamente de la volatilidad del solvente. Lamentablemente, los resultados de la sección anterior indican que no se dispone de una ecuación confiable que tome en consideración a la difusividad.

III.4.3. COMPARACION CON LOS RESULTADOS OBTENIDOS POR OTROS METODOS

Como ya se ha mencionado al presentar el desarrollo cronológico del tema, la mayor parte de las determinaciones de velocidades de evaporación de solventes emplean grandes caudales de gas de secado. En esas condiciones es dable esperar un enfriamiento por evaporación bastante importante, que puede llegar a ser de varios grados [18]. En el método que aquí se presenta, la temperatura de evaporación puede referirse con certeza a la temperatura de la celda.

La Figura III.4.3.1. es un gráfico del valor medio de las RER obtenidas en el presente trabajo, en función de los correspondientes valores medidos con el Shell Thin Film Evaporometer.

Ambos juegos de datos coinciden para bajos valores de RER, pero se van haciendo cada vez más divergentes a medida que la volatilidad del solvente aumenta. El origen de este comportamiento puede atribuirse, con escaso margen de error, al enfriamiento que experimentan los solventes en la cámara del instrumento utilizado por la Shell, que hace que sus datos correspondan a temperaturas sensiblemente inferiores a 25 °C. Este comportamiento significa una indudable ventaja del método cromatográfico.

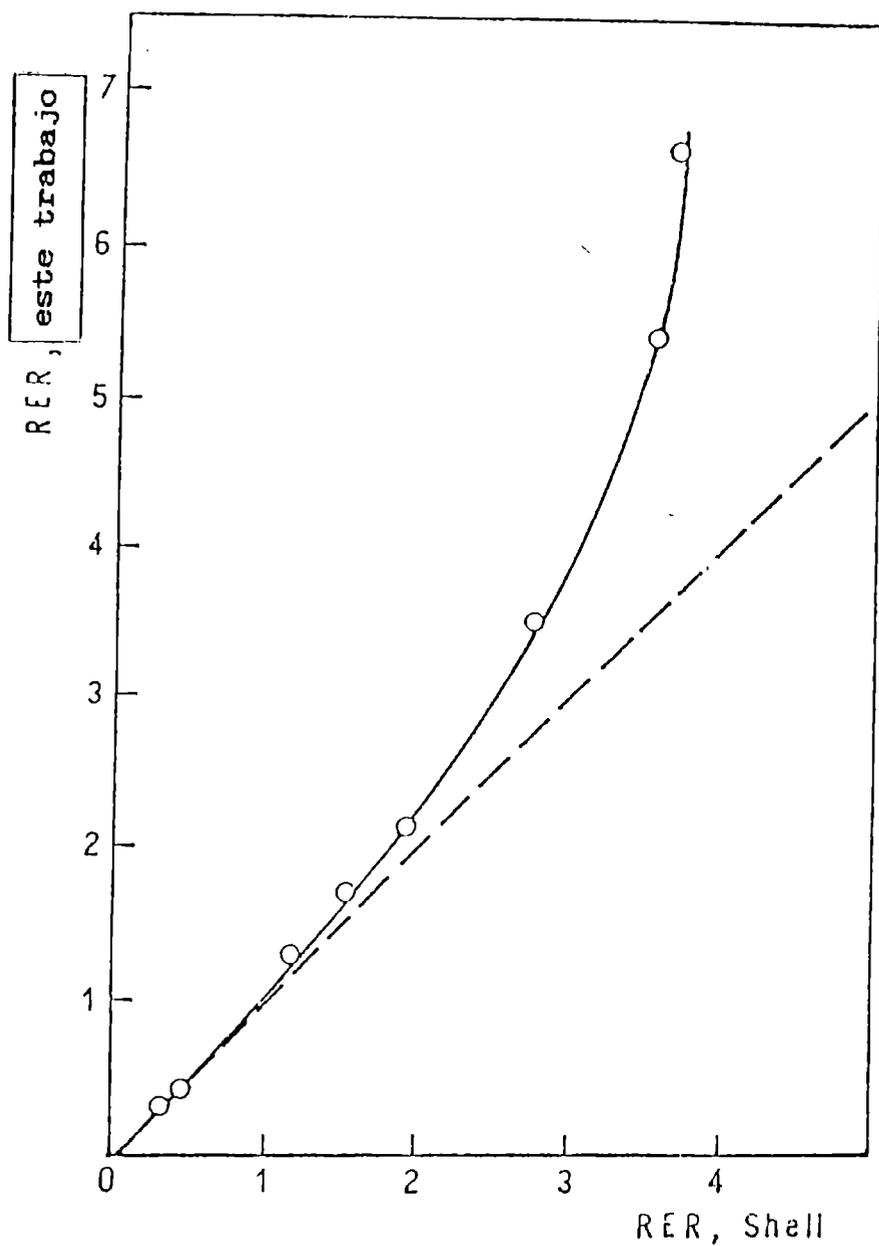


FIGURA III.4.3.1. Gráfico del valor medio de las RER obtenidas en el presente trabajo, en función de los correspondientes valores medidos con el Shell Thin Film Evaporometer.

REFERENCIAS

1. J.H.de Boer, "The Dynamical Character of Adsorption"; Oxford University Press, London (1953), Cap. II.
2. S.S.Penner, J.Phys.Chem.1952, 56, 475-479.
3. R.C.Reid, T.K.Sherwood, "The Properties of Gases and Liquids"; McGraw-Hill, New York (1958).
4. G.S.Gardner, Ind.Eng.Chem.1940, 32(2), 226-231.
5. J.A.Bridgeman, Ind.Eng.Chem.1928, 20, 184-187.
6. D.D.Rubek, G.D.Dahl, Ind.Eng.Chem., Anal.Ed. 1934, 6, 421.
7. G.Rieger, C.S.Grove, Ind.Eng.Chem., Anal.Ed.1942, 14, 326.
8. M.M.Wilson, F.J.Worster, Ind.Eng.Chem., Anal.Ed.1929, 21, 592.
9. H.A.Gardner, G.G.Sward, "Physical and Chemical Examination for Paint, Varnishes, Lacquers and Colors"; Henry A.Gardner Laboratory, Bethesda, Md., 10th.Ed., 1946, p.460.
10. J.H.Lowell, Ind.Eng.Chem., Anal.Ed.1935, 7, 278.
11. T.E.Gilbert, J.Paint Technol.1971, 43(562), 93-97.
12. New York Club Technical Subcommittee #66, Official Digest, 1956, 28(382), 1060.
13. Shell Chemical Co. Technical Bulletin 69-39, 1969.
14. ANSI/ASTM Standard Test Method D3539-76, "Evaporation Rates of Volatile Liquids" Annual Book of ASTM Standards, American Society for Testing and Materials, Philadelphia, PA, Part 27, 1982, 761-771.
15. A.L.Rocklin, J.Coat.Technol.1976, 48(622), 45-57.
16. G.M.Sletmoe, J.Paint Technol.1970, 42(543), 247-259.

17. D.J.Rasmussen, Official Digest 1955, 27, 529.
18. Z.Saary, P.L.Goff, J.Paint Technol.1973, 45(583), 45-55.
19. L.A.Wetlaufer, J.B.Gregor, Ind.Eng.Chem., Anal.Ed.
1935, 7, 290-293.
20. T.Yoshida, Progr.Org.Coatings 1972, 1, 73-89.
21. J.A.Riddick, W.B.Bunger, "Organic Solvents. Physical
Properties and Methods of Purification.";
Wiley-Interscience, 3rd.Ed., 1970.
22. Shell Chemical Co., "Solvent Properties Chart",
SC:48-75, 1975.
23. R.B.Bird, W.E.Stewart, E.N.Lightfoot, "Transport Phenomena",
New York, John Wiley and Sons, 1960, Caps. 13 y 21.

CAPITULO IV
ESTUDIO DE LA EVAPORACION DE MEZCLAS DE
SOLVENTES VOLATILES

IV.1. INTRODUCCION

La meta en el estudio de la evaporación de mezclas de solventes es determinar en qué forma va variando la composición del líquido residual en función del tiempo como consecuencia de diferencias entre las velocidades de evaporación de los distintos componentes. De esto resulta que no sólo interesa conocer la velocidad total de evaporación de la mezcla, sino también las velocidades a que se evaporan cada uno de los componentes.

Sobre la base de que la velocidad con que cada sustancia se evapora está determinada fundamentalmente por su actividad en solución, Sletmoe [1] propuso la siguiente

expresión para la velocidad de evaporación total, v_T , de una mezcla de n componentes:

$$v_T = \sum_{i=1}^n v_i = \sum_{i=1}^n a_i \cdot v_i^\circ = \sum_{i=1}^n \gamma_i \cdot x_i \cdot v_i^\circ \quad (\text{IV.1.1.})$$

donde con v_i se designa la velocidad de evaporación del componente i desde una solución en la que su actividad es a_i y v_i° su velocidad de evaporación cuando se encuentra puro y en condiciones idénticas a las de la mezcla; x_i es su fracción molar en solución, y γ_i el coeficiente racional de actividad basado en el sistema de referencia simétrico.

La ecuación (IV.1.1.) ha sido utilizada por Walsham y Edwards [2] y por Rocklin y Bonner [3] para el cálculo de curvas teóricas de evaporación. En realidad, esa ecuación se basa en el supuesto de que la velocidad de evaporación depende exclusivamente de propiedades de equilibrio del sistema, y desecha todo tipo de influencia proveniente de procesos difusivos. De hecho, hasta el momento nunca ha sido verificada experimentalmente, por la sencilla razón de que los métodos clásicos utilizados para estudiar procesos de evaporación sólo miden velocidad total. El método desarrollado en el presente trabajo ofrece la posibilidad de medir velocidades individuales de evaporación, y por tanto de contrastar los resultados experimentales obtenidos con las curvas de evaporación teóricas calculadas por medio de la ecuación (IV.1.1.).

Para construir las curvas teóricas se sigue un procedimiento repetitivo desarrollado por Walsham y Edwards [2].

En la primera etapa se calcula el tiempo necesario para producir la evaporación de una pequeña porción de la muestra (del orden de 1/100 de la cantidad sembrada) a la velocidad determinada por la composición inicial, y que se supone constante durante ese período. Al final de esta etapa se calcula la nueva composición, que se utiliza para calcular una nueva velocidad. El proceso se repite hasta que se agotan los solventes. Las actividades en cada etapa del proceso se calculan utilizando la correlación UNIFAC [4]. El Apéndice I es un listado del programa desarrollado para realizar estos cálculos.

IV.2. PARTE EXPERIMENTAL

Los aspectos experimentales básicos y las técnicas de cálculo aplicadas fueron detalladas en el Capítulo II (Parte Experimental). La Tabla I es un listado de los sistemas estudiados, con indicación de la composición inicial en cada caso.

TABLA I
COMPOSICIONES INICIALES DE LAS MEZCLAS DE SOLVENTES
ESTUDIADAS

* Sistema n-octano(1) + tolueno(2)

sol. n	%p/p n-octano	%p/p tolueno
1	90,06	9,94
2	68,73	31,27
3	49,33	50,67
4	29,44	70,56
5	10,47	89,53

* Sistema n-octano(1) + acetato de n-butilo(2)

sol. n	%p/p n-octano	%p/p ac. de n-butilo
1	90,04	9,96
2	70,03	29,97
3	56,89	43,11
4	50,35	49,65
5	30,87	69,13
6	10,83	89,17

* Sistema n-octano(1) + n-butanol(2)

sol. n	%p/p n-octano	%p/p n-butanol
1	90,29	9,71
2	80,42	19,58
3	69,93	30,07
4	49,01	50,99
5	29,72	70,28
6	10,24	89,76

* Sistema acetato de n-butilo(1) + n-butanol(2)

sol. n	%p/p ac. de n-butilo	%p/p n-butanol
1	89,86	10,14
2	70,67	29,33
3	48,35	51,65
4	29,25	70,75
5	10,56	89,44

* Sistema n-octano(1) + n-butanol(2) + acetato de n-butilo(3)

sol. n	%p/p n-octano	%p/p n-butanol	%p/p ac. de n-butilo
1	19,22	30,15	50,64
2	29,60	49,82	20,58
3	49,87	20,26	29,87
4	70,26	20,26	9,48
5	79,46	10,09	10,45
6	19,93	59,81	20,26
7	10,78	21,64	67,59

Todas las experiencias fueron realizadas a $25 \pm 0,05^\circ\text{C}$. El caudal de nitrógeno con el cual se barría la celda fue elegido de modo tal que el tiempo total de la corrida no fuera excesivamente largo, pero tampoco tan corto que dificultara el seguimiento del proceso. La frecuencia de muestreo se determinó en función del tiempo de retención de los componentes de la mezcla en la columna cromatográfica utilizada, teniendo en cuenta, además, la volatilidad de los mismos. La elección de la columna cromatográfica usada para analizar los vapores de cada mezcla se realizó sobre la base de un tiempo mínimo de análisis. En la Tabla II se resumen las condiciones experimentales aplicadas en la evaporación, lo mismo que las condiciones en que se realizó el análisis.

IV.3. RESULTADOS Y DISCUSION

IV.3.1. CURVAS DE VELOCIDAD DE EVAPORACION EN FUNCION DE ACTIVIDAD. EQUILIBRIO LIQUIDO/VAPOR

A partir de los registros cromatográficos obtenidos durante la evaporación de cada una de las mezclas, y aplicando las rutinas de cálculo detalladas en el Capítulo II, se obtuvieron la velocidad de evaporación de cada componente en

TABLA II
 Condiciones experimentales para las mezclas estudiadas

caudal gas de secado (mL/min)	Δt (min)*	columna cromatográfica	caudal gas portador (mL/min)	Tcol. (°C)
n-octano(1) + tolueno (2)	3	2 & OV-101 Chromosorb W HP 100/120 mesh. Acero inoxidable 1/8"d.e. x 50 cm	20	50
n-octano(1) + acetato de n-butilo (2)	5	3 & OV-17 Chromosorb W DMCS 80/100 mesh. Acero inoxidable 1/8"d.e. x 1,80 m	45	80
n-octano(1) + n-butanol (2)	5	3 & OV-17 Chromosorb W DMCS 80/100 mesh. Acero inoxidable 1/8"d.e. x 1,80 m	20	60
acetato de n-butilo(1) + n-butanol (2)	5	3 & OV-17 Chromosorb W DMCS 80/100 mesh. Acero inoxidable 1/8"d.e. x 1,80 m	60	80
n-octano(1) + n-butanol (2) + acetato de n-butilo (3)	5	8 & SE-30 + 2 & Carbowax 20 M Chromosorb W NAW 80/100 mesh. Acero inoxidable 1/8"d.e. x 1,20 m	30	90

* tiempo entre inyecciones

función del tiempo de corrida, así como también la composición del líquido remanente y la velocidad total. Para cada composición de la fase condensada se calculó la actividad de cada componente utilizando la correlación UNIFAC. Para poder volcar estos datos en un gráfico, dado que se barrían varios órdenes de magnitud tanto en velocidades como en actividades, se debió representar $\ln v_i$ vs $\ln a_i$. Si los sistemas obedecieran la ecuación propuesta por Sletmoe (ecuación (IV.1.1.)), dichos gráficos deberían ser rectas con pendiente unitaria y ordenada en el origen igual al logaritmo de la velocidad de evaporación de cada solvente puro y en iguales condiciones que las aplicadas en el estudio de la mezcla. Además, corridas realizadas en iguales condiciones, pero partiendo de distinta composición inicial deberían originar una única recta.

Las Figuras IV.3.1.1.-5. son gráficos contruidos del modo descrito, y en la Tabla III se han reunido los valores de las pendientes, de las velocidades de evaporación del solvente puro experimental y calculada a partir de la ordenada en el origen y el coeficiente de correlación respectivo.

Las figuras y los datos de la tabla indican claramente que existe una muy buena coincidencia con las predicciones de la ecuación (IV.1.1.). A partir de estas evidencias podría afirmarse que el proceso evaporativo no es controlado por procesos de difusión en la fase condensada, y que los cálculos pueden conducirse tomando en cuenta exclusivamente propiedades de equilibrio. La difusión en el seno de la solución

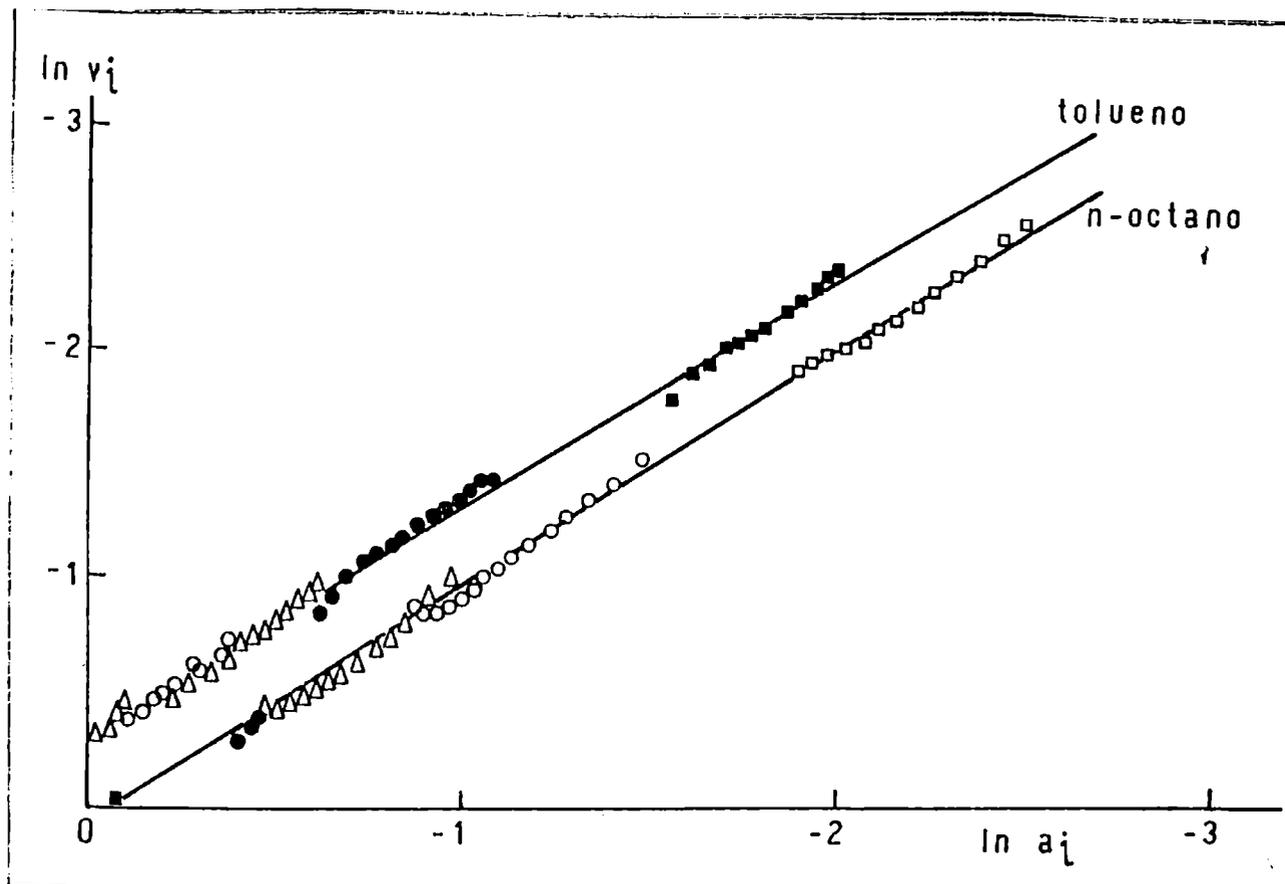


FIGURA IV.3.1.1. Representación gráfica del logaritmo de la velocidad de evaporación de cada componente ($\ln v_i$) en función del logaritmo de su actividad ($\ln a_i$) para mezclas de n-octano(1) + tolueno(2). Puntos experimentales (\square) sol.n° 1; (\circ) sol.n° 2; (\triangle) sol.n° 3; (\bullet) sol.n° 4; (\blacksquare) sol.n° 5. (la denominación de las soluciones corresponde a la dada en la Tabla I).

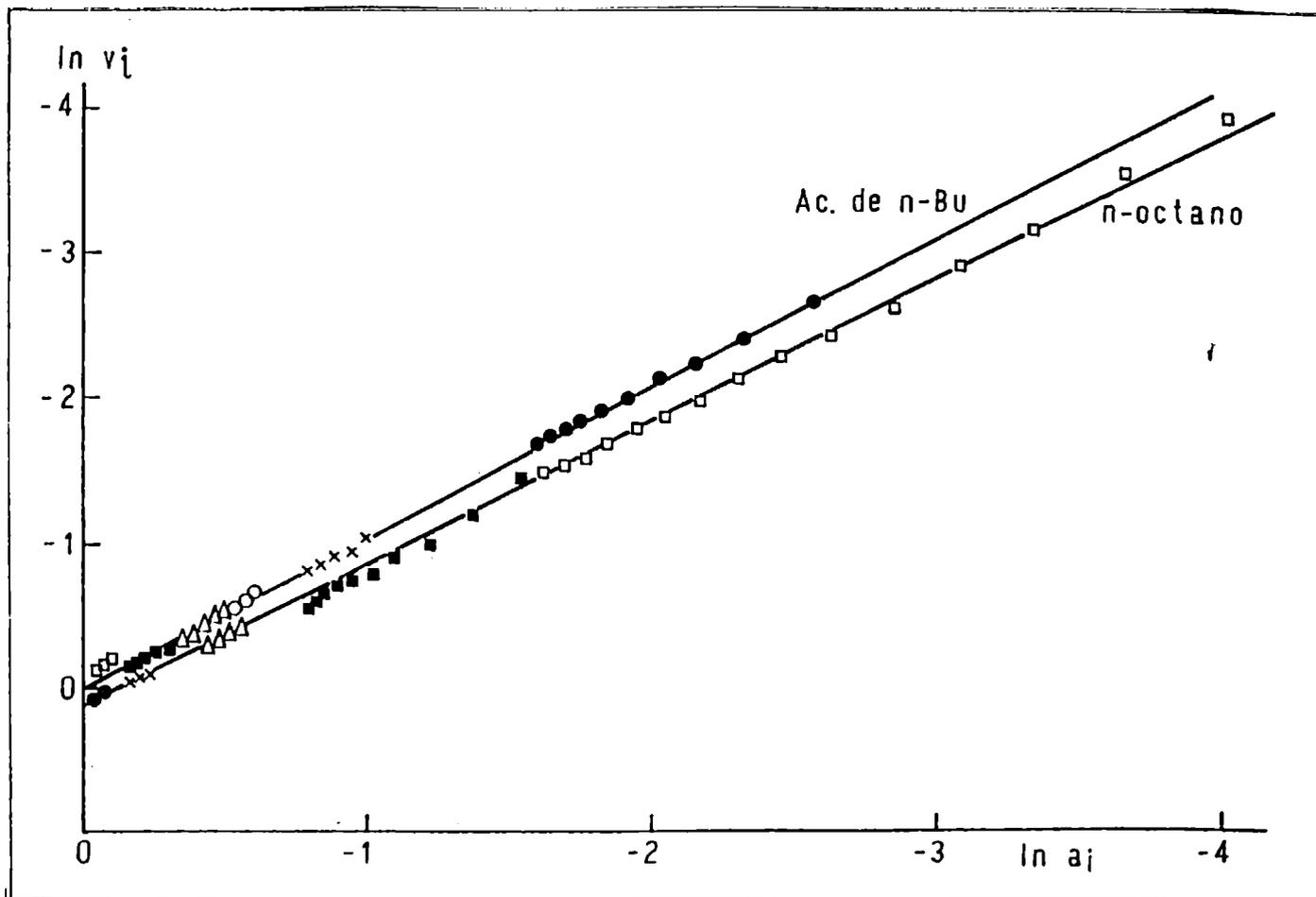


FIGURA IV.3.1.2. Representación gráfica del logaritmo de la velocidad de evaporación de cada componente ($\ln v_i$) en función del logaritmo de su actividad ($\ln a_i$) para mezclas de n-octano(1) + acetato de n-butilo(2). Puntos experimentales (●) sol.nº 1; (×) sol.nº 2; (○) sol.nº 3; (△) sol.nº 4; (■) sol.nº 5; (□) sol.nº 6. (la denominación de las soluciones corresponde a la dada en la Tabla I).

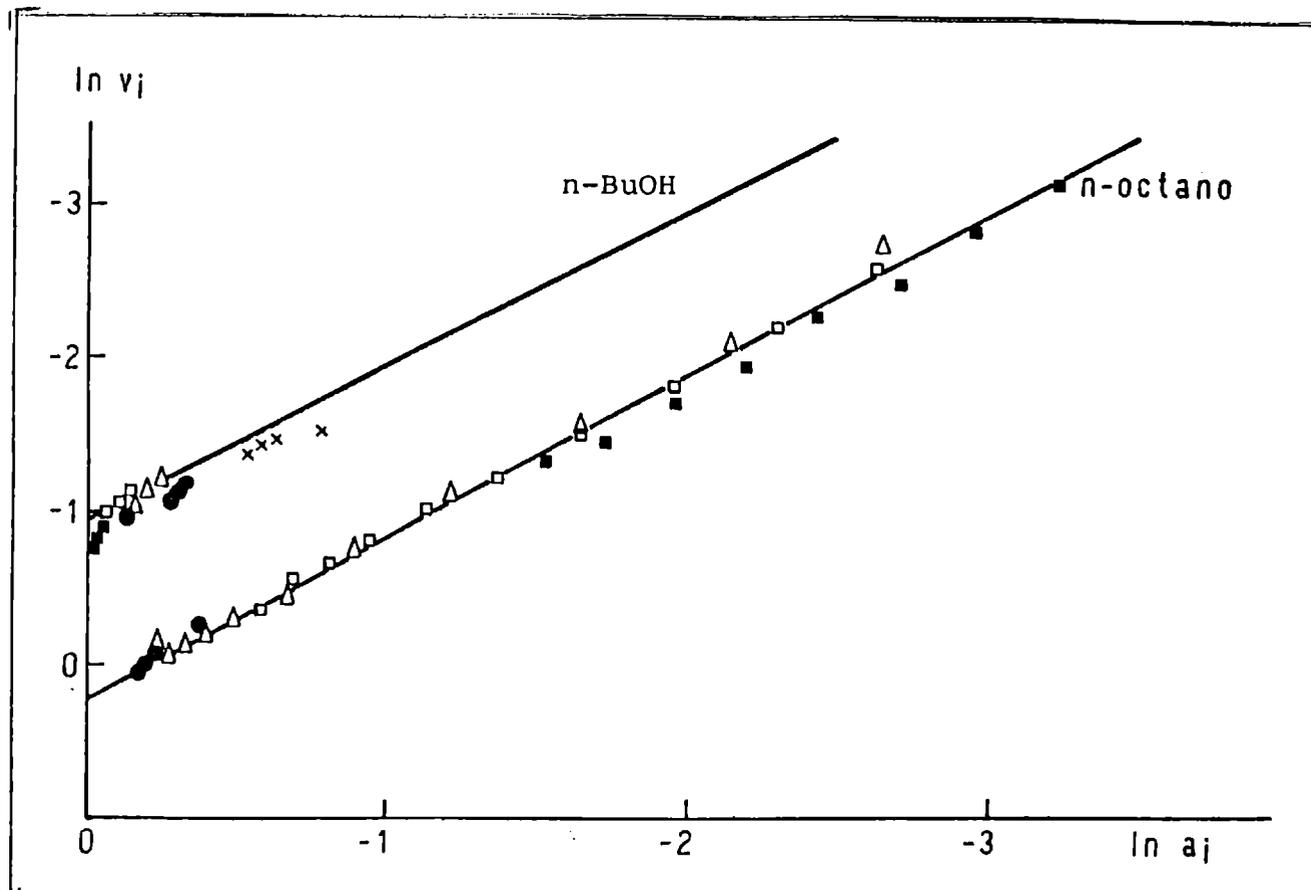


FIGURA IV.3.1.3. Representación gráfica del logaritmo de la velocidad de evaporación de cada componente ($\ln v_i$) en función del logaritmo de su actividad ($\ln a_i$) para mezclas de n-octano(1) + n-butanol(2). Puntos experimentales (x) sol.nº 1; (●) sol.nº 3; (Δ) sol.nº 4; (\square) sol.nº 5; (\blacksquare) sol.nº 6. (la denominación de las soluciones corresponde a la dada en la Tabla I).

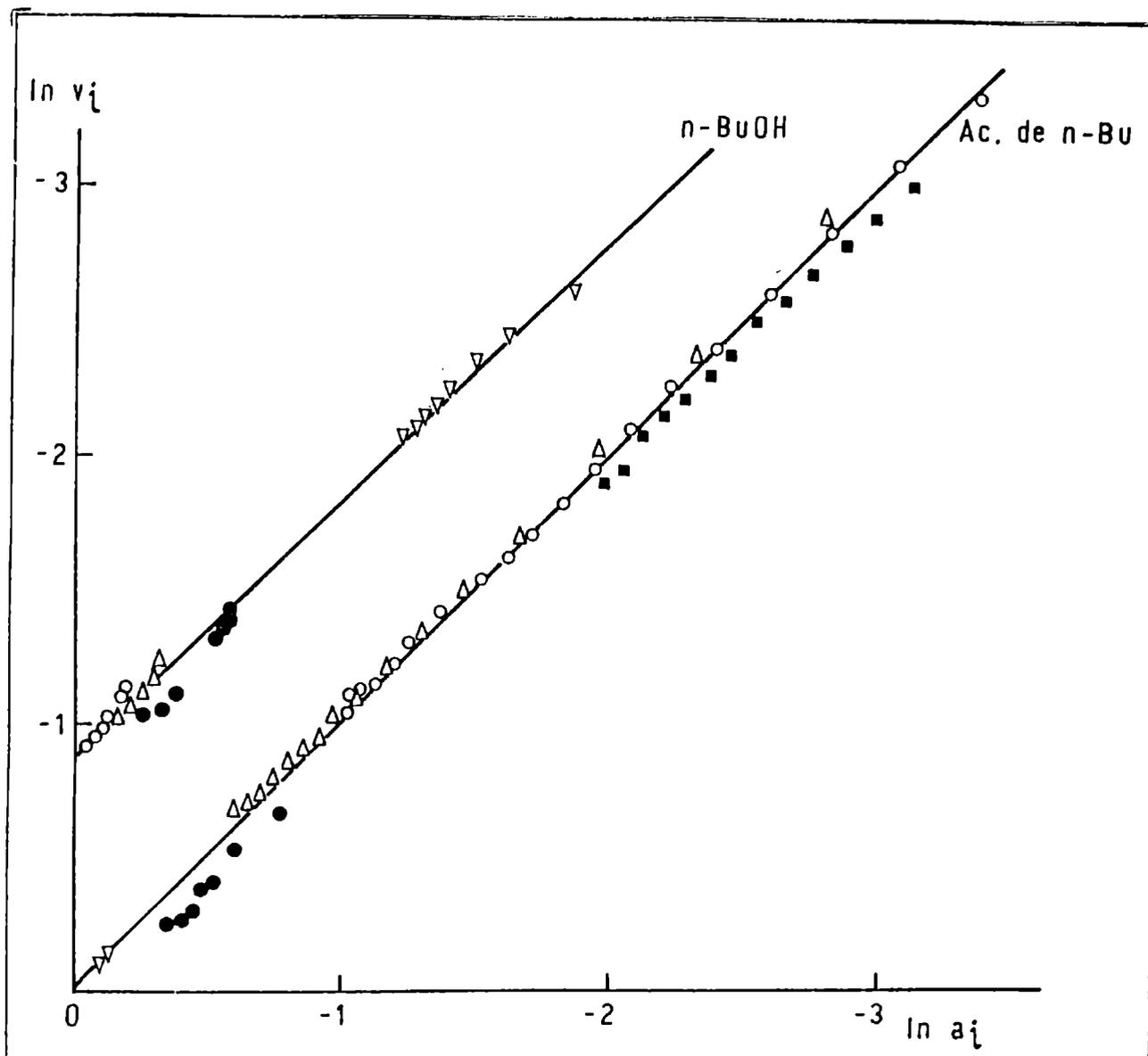


FIGURA IV.3.1.4. Representación gráfica del logaritmo de la velocidad de evaporación de cada componente ($\ln v_i$) en función del logaritmo de su actividad ($\ln a_i$) para mezclas de acetato de *n*-butilo(1) + *n*-butanol(2). Puntos experimentales (∇) sol. n° 1 ; (\bullet) sol. n° 2 ; (Δ) sol. n° 3 ; (\circ) sol. n° 4 ; (\blacksquare) sol. n° 5. (la denominación de las soluciones corresponde a la dada en la Tabla I).

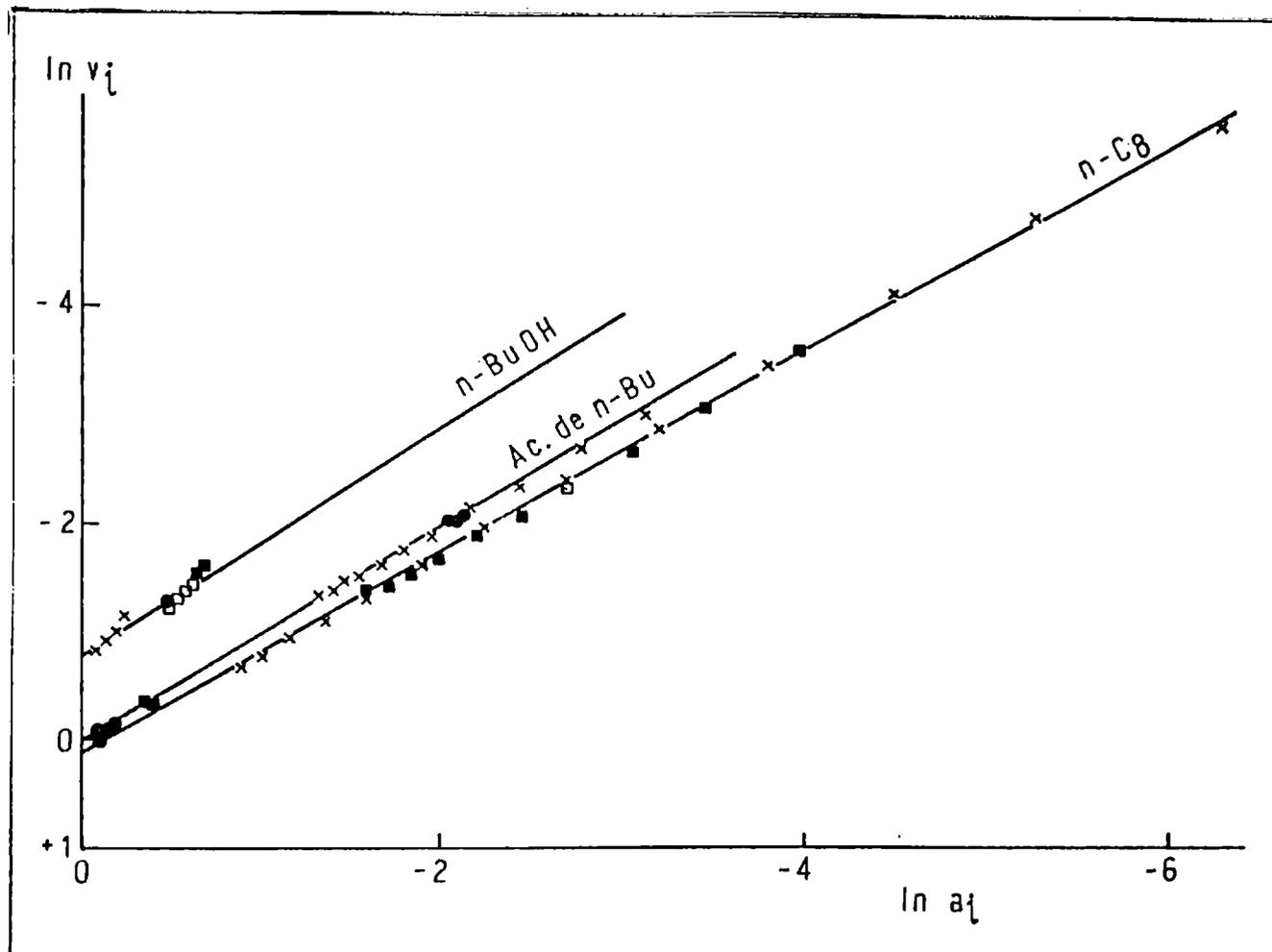


FIGURA IV.3.1.5. Representación gráfica del logaritmo de la velocidad de evaporación de cada componente ($\ln v_i$) en función del logaritmo de su actividad ($\ln a_i$) para mezclas de n-octano(1) + n-butanol(2) + acetato de n-butilo(3). Puntos experimentales (\square) sol.nº 3 ; (\bullet) sol.nº 4 ; (\times) sol.nº 6 ; (\blacksquare) sol.nº 7 (la denominación de las soluciones corresponde a la dada en la Tabla I).

TABLA III

Valores de las pendientes, velocidades de evaporación y coeficientes de correlación para los sistemas estudiados

Componente	$V^{\circ}_i(a)$	$V^{\circ}_i(b)$	pendiente	coef. corr.
n-octano(1) + tolueno(2)	0,7458	0,7424	1,00361	0,9957
	1,2239	1,1844	1,08993	0,9988
n-octano(1) + acetato de n-butilo(2)	1,1819	1,1741	1,00684	0,9992
	0,9252	1,0061	1,04443	0,9986
n-octano(1) + n-butanol(2)	1,1819	1,2368	1,04771	0,9973
	0,3890	0,4258	0,96064	0,9458
acetato de n-butilo(1) + n-butanol(2)	0,9252	0,9837	0,98485	0,9979
	0,3890	0,4208	0,95242	0,9907
n-octano(1) + n-butanol(2) + acetato de n-butilo(3)	1,1819	1,1315	0,92862	0,9994
	0,3890	0,4616	1,06156	0,9826
	0,9252	1,0152	0,97277	0,9993

(a) medida en experiencias realizadas con solvente puro

(b) calculada a partir de la ordenada en el origen en los gráficos $\ln v_i$ vs $\ln a_i$

es lo suficientemente rápida como para relajar cualquier perfil de concentración resultante de la evaporación.

Como prueba adicional de que la evaporación acontece en condiciones sumamente próximas a las de equilibrio, para los sistemas binarios estudiados se encontró que los gráficos de fracción molar de uno de los componentes en fase vapor (calculada como el cociente entre su velocidad individual de evaporación y la velocidad de evaporación total de la mezcla en el mismo instante) en función de la fracción molar del mismo componente en la fase líquida remanente (calculada con la ecuación (II.5.)) tenían una buena coincidencia con los gráficos y vs x de la bibliografía o los calculados por la correlación UNIFAC. Tal como puede verse en la Figuras IV.3.1.6.-7., puntos obtenidos con experiencias realizadas a varias concentraciones iniciales diferentes se agrupan sobre una misma curva de y vs x . Un subproducto del método desarrollado en este trabajo, es la obtención de curvas de equilibrio líquido/vapor en condiciones isotérmicas.

IV.3.2. CURVAS DE VELOCIDAD DE EVAPORACION EN FUNCION DE TIEMPO. COMPARACION CON LAS CURVAS TEORICAS.

Al igual que en el estudio de la evaporación de solventes puros, también se construyeron las curvas de variación de la velocidad de evaporación con el tiempo de corrida cada para componente individual y para la velocidad total de evapora-

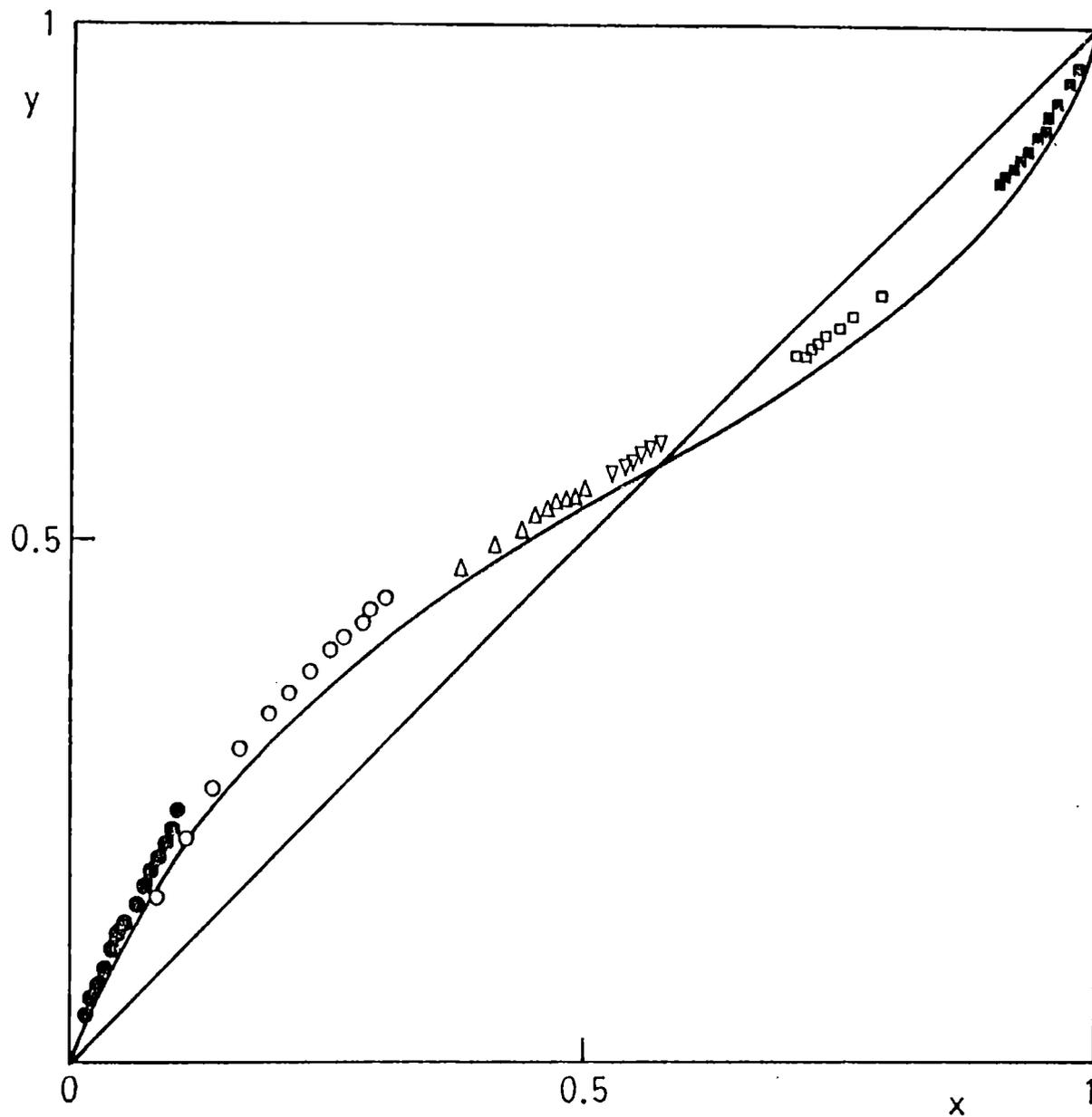


FIGURA IV.3.1.6. Fracción molar en la fase vapor, y , versus fracción molar en la fase líquida, x , para mezclas de *n*-octano + acetato de *n*-butilo. Curva llena: valores calculados (véase el texto). Los puntos experimentales para una experiencia dada se indican con el mismo símbolo.

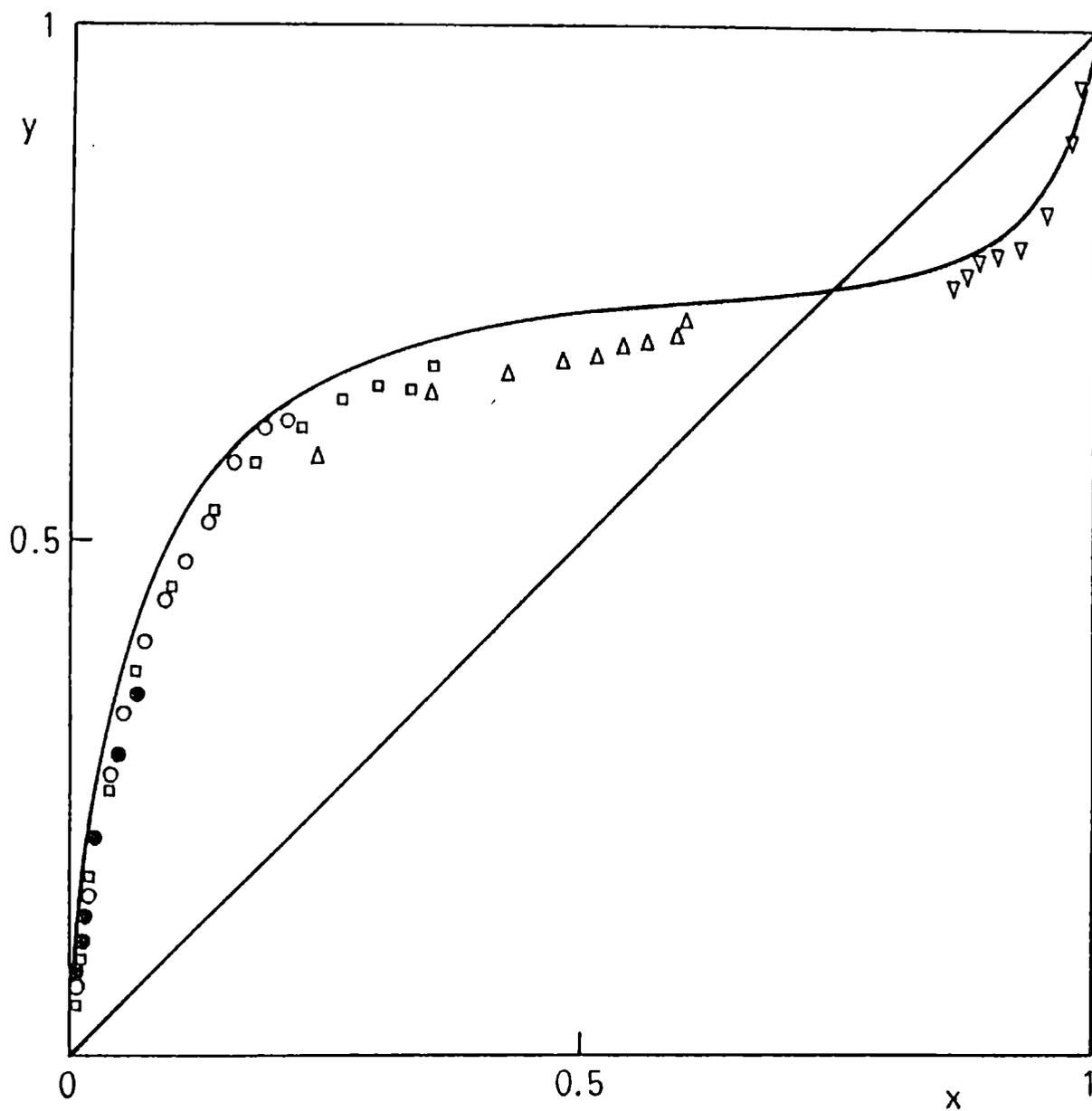


FIGURA IV.3.1.7. Fracción molar en la fase vapor, y , versus fracción molar en la fase líquida, x , para mezclas de n -octano + n -butanol. Curva llena: valores calculados (véase el texto). Los puntos experimentales para una experiencia dada se indican con el mismo símbolo.

ción. La forma de estas curvas depende de la composición inicial de la mezcla, de la velocidad de evaporación de los componentes puros (y, por lo tanto, de sus presiones de vapor), y de los coeficientes de actividad de los componentes y composiciones de las mezclas en cada instante.

En todos los casos se observó el siguiente comportamiento: la velocidad de evaporación del componente mayoritario aumenta con el tiempo a medida que la mezcla líquida remanente se va enriqueciendo en él, la del componente que se encuentra en menor proporción disminuye a medida que el tiempo transcurre y, finalmente, la velocidad de evaporación total de la mezcla disminuye siempre desde el principio, dependiendo de la composición inicial de la misma el que lo haga con mayor o menor rapidez.

Las Figuras IV.3.2.1.-10. son algunos de los gráficos de $v(\text{mg}/\text{min})$ vs $t(\text{min})$ que se construyeron. Las curvas de evaporación teóricas se calcularon aplicando el procedimiento ya descrito en la introducción de este capítulo. La coincidencia entre curvas teóricas y experimentales viene a reafirmar la validez de la ecuación (IV.1.1.) para interpretar la evaporación en este tipo de sistemas constituidos exclusivamente por sustancias volátiles.

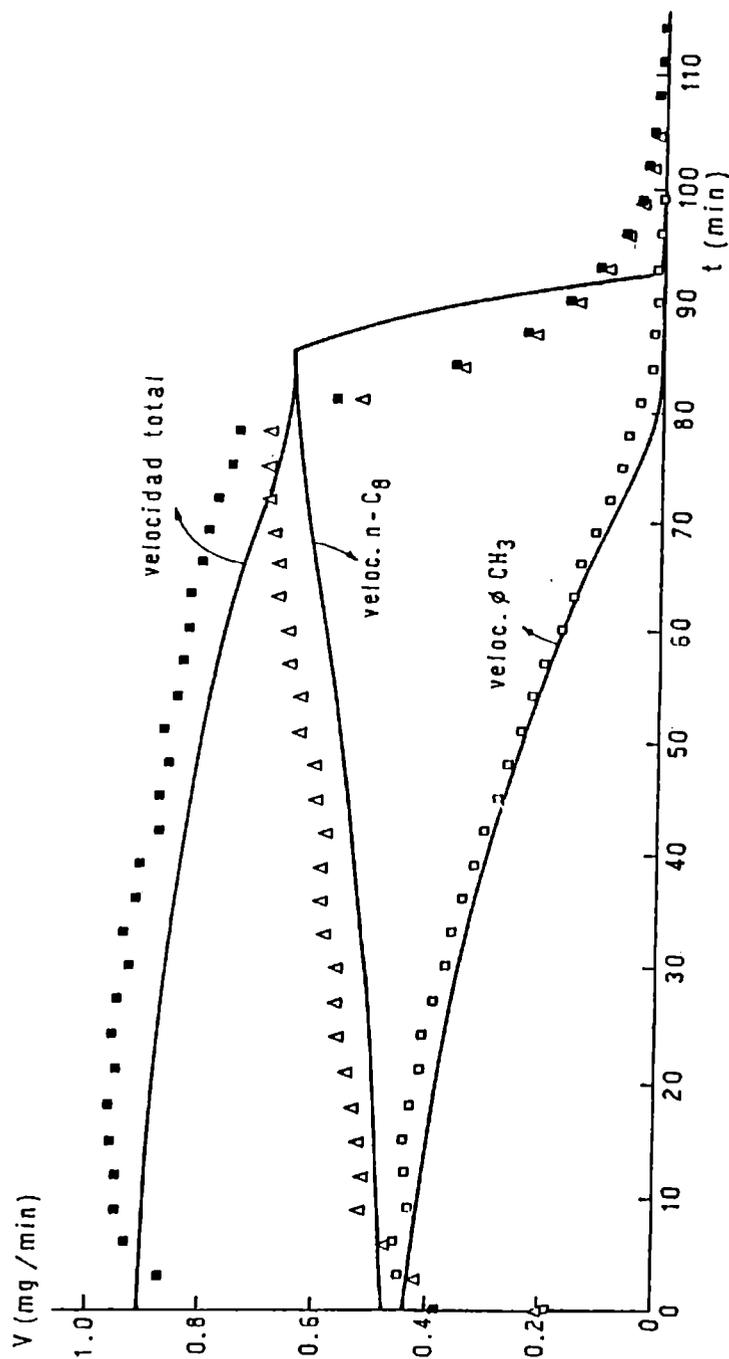


FIGURA IV.3.2.1. Velocidad de evaporación v (mg/min) en función del tiempo t (min) para la sol. nº 2, mezcla de n-octano + tolueno. Puntos experimentales: (Δ) n-octano ; (\square) tolueno ; (\blacksquare) velocidad de evaporación total. Curvas llenas: valores calculados (véase el texto).

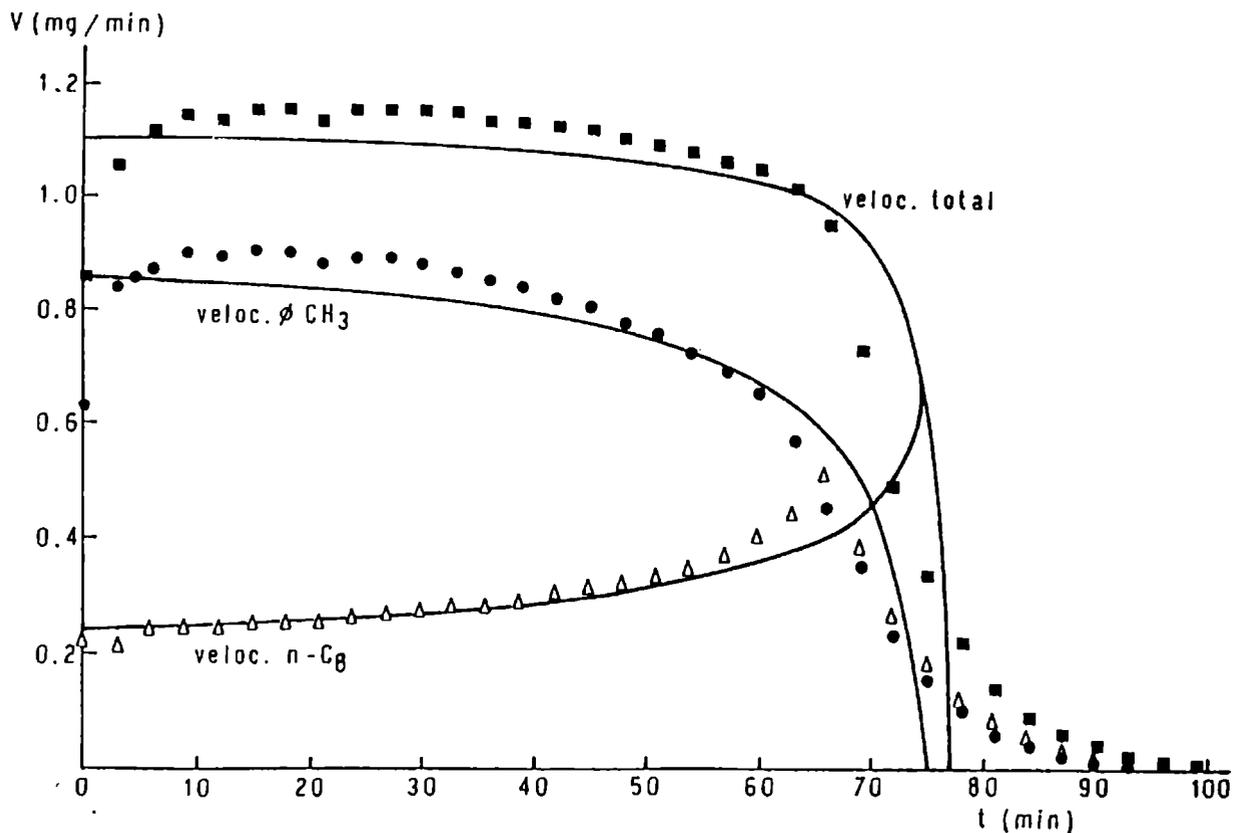


FIGURA IV.3.2.2. Velocidad de evaporación v (mg/min) en función del tiempo t (min) para la sol. nº 4, mezcla de n-octano + tolueno. Puntos experimentales: (Δ) n-octano ; (\bullet) tolueno ; (\blacksquare) velocidad de evaporación total. Curvas llenas: valores calculados (véase el texto).

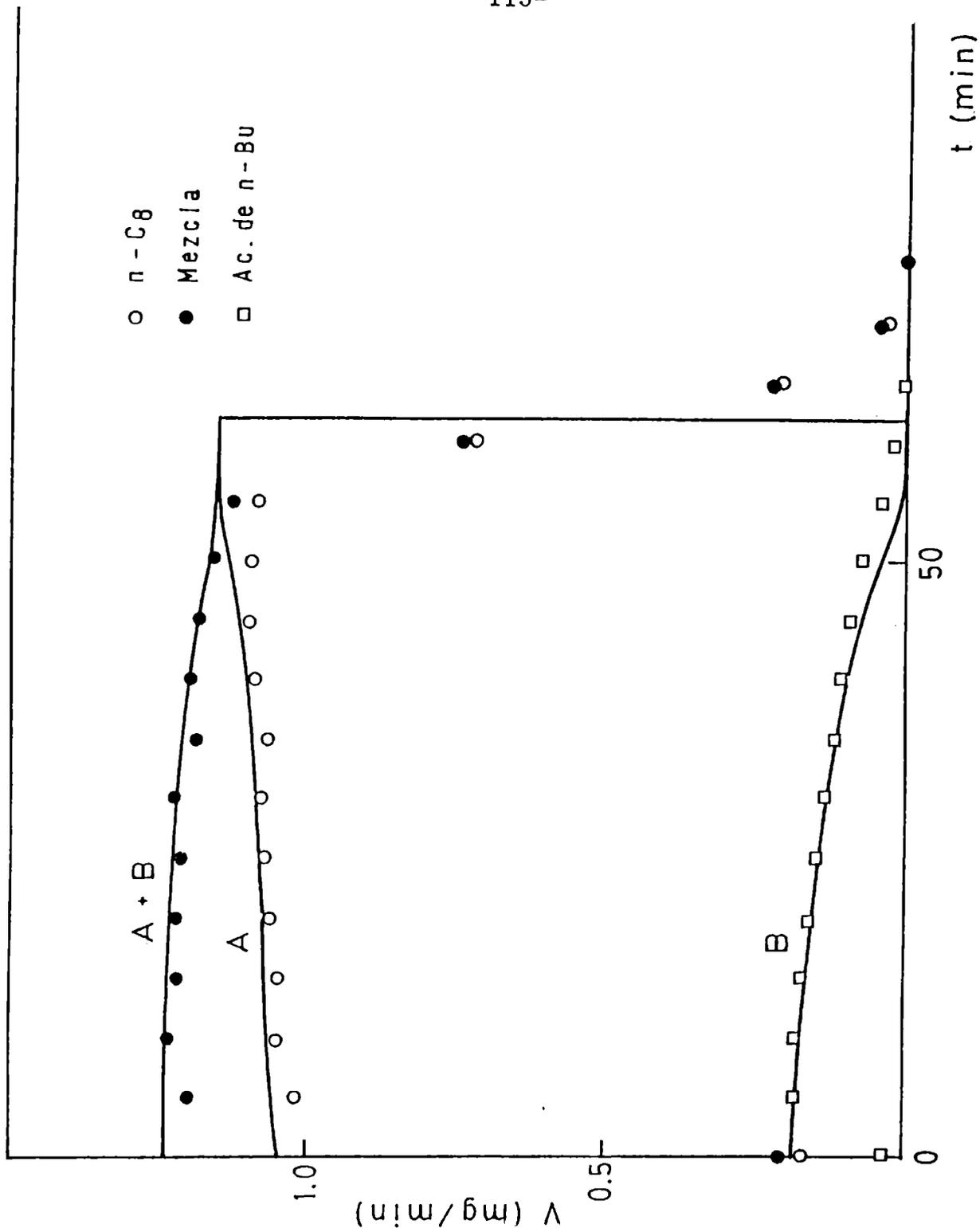


FIGURA IV.3.2.3. Velocidad de evaporación v (mg/min) en función del tiempo t (min) para la sol. nº 1, mezcla de n-octano + acetato de n-butilo. Puntos experimentales: (○) n-octano ; (□) acetato de n-butilo; (●) velocidad de evaporación total. Curvas llenas: valores calculados (véase el texto).

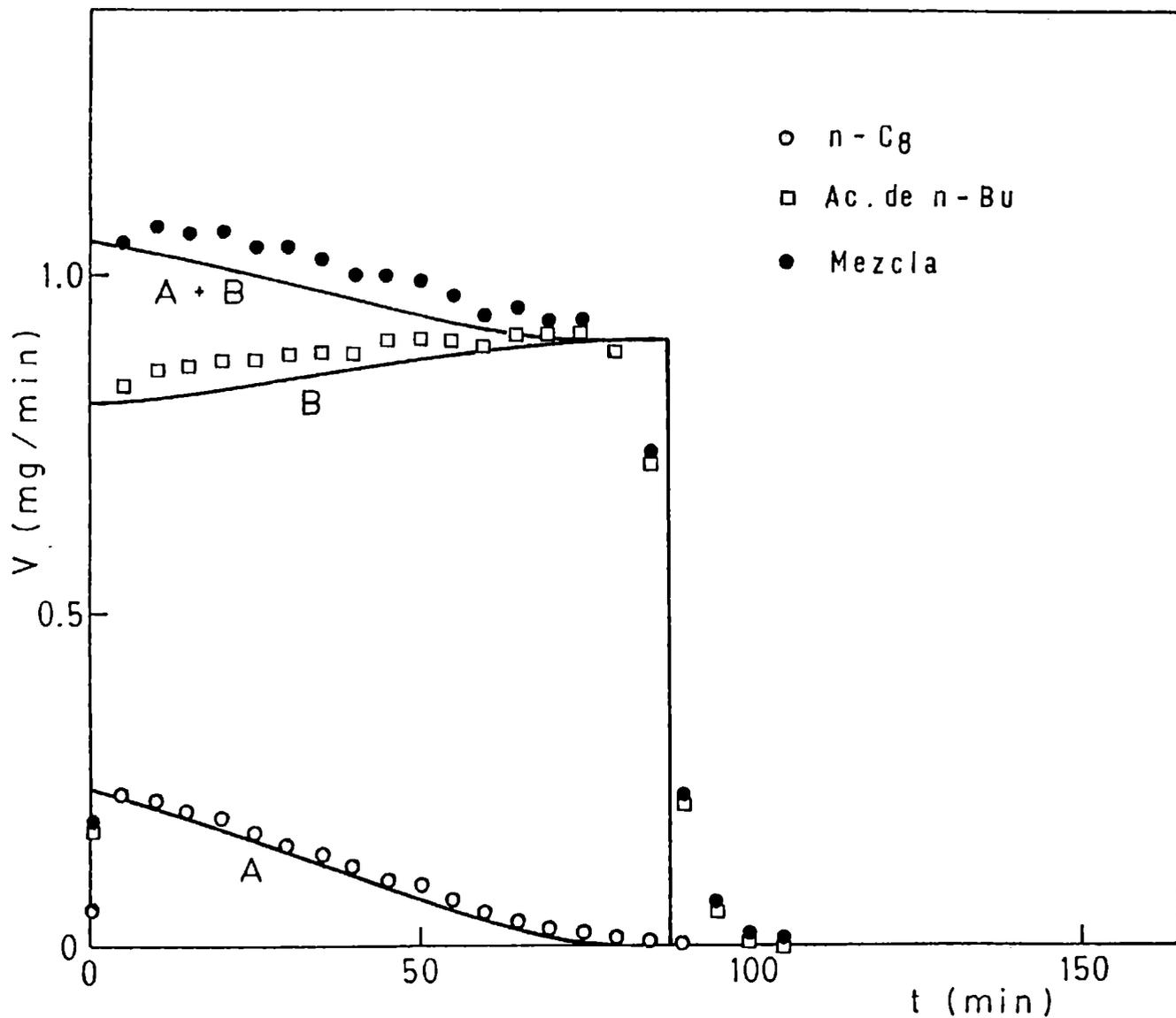


FIGURA IV.3.2.4. Velocidad de evaporación v (mg/min) en función del tiempo t (min) para la sol. nº 6, mezcla de n-octano + acetato de n-butilo. Puntos experimentales: (○) n-octano ; (□) acetato de n-butilo; (●) velocidad de evaporación total. Curvas llenas: valores calculados (véase el texto).

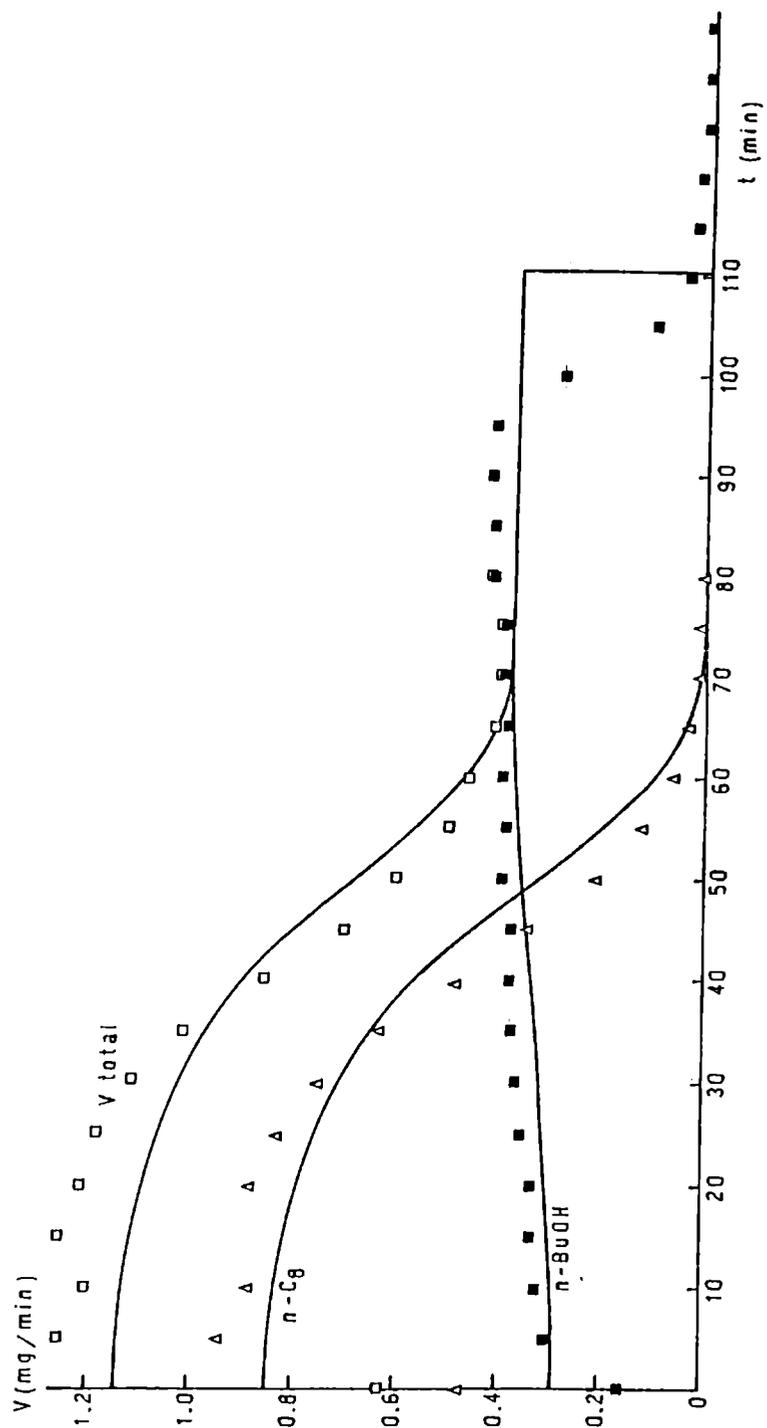


FIGURA IV.3.2.5. Velocidad de evaporación v (mg/min) en función del tiempo t (min) para la sol. nº 4, mezcla de n-octano + n-butanol. Puntos experimentales: (Δ) n-octano ; (\blacksquare) n-butanol; (\square) velocidad de evaporación total. Curvas llenas: valores calculados (véase el texto).

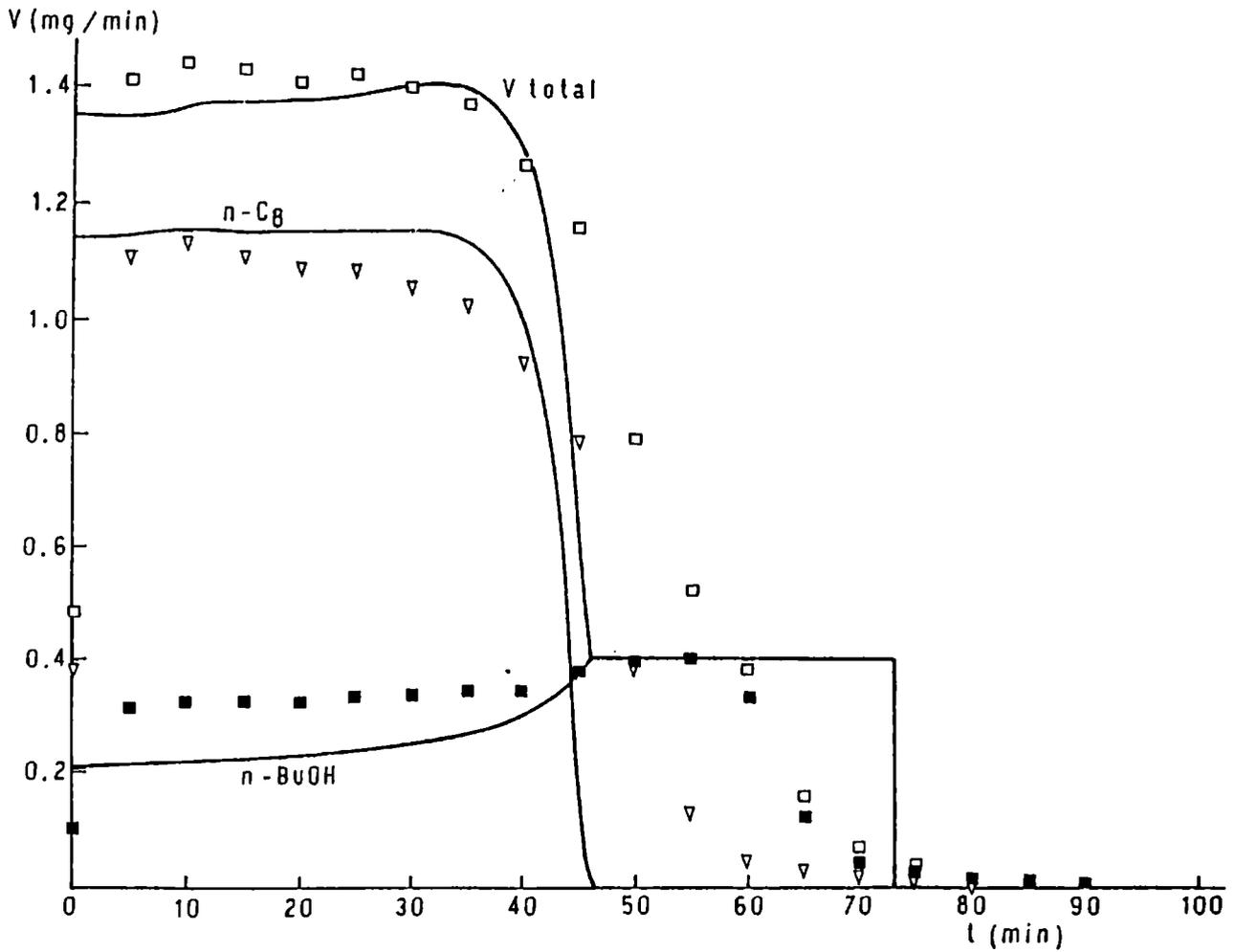


FIGURA IV.3.2.6. Velocidad de evaporación v (mg/min) en función del tiempo t (min) para la sol. nº 3, mezcla de n -octano + n -butanol. Puntos experimentales: (∇) n -octano ; (\blacksquare) n -butanol; (\square) velocidad de evaporación total. Curvas llenas: valores calculados (véase el texto).

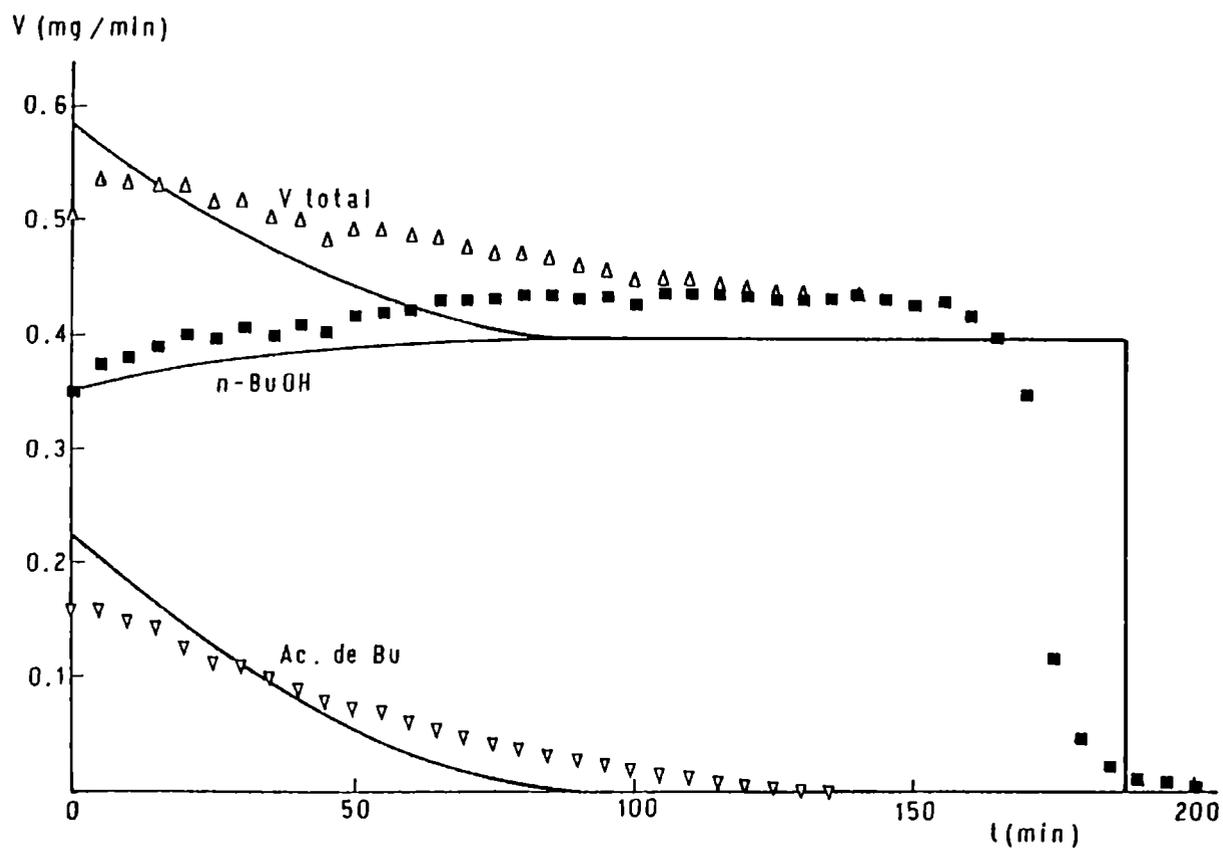


FIGURA IV.3.2.7. Velocidad de evaporación v (mg/min) en función del tiempo t (min) para la sol. n° 5, mezcla de acetato de n-butilo + n-butanol. Puntos experimentales: (∇) acetato de n-butilo; (\blacksquare) n-butanol; (Δ) velocidad de evaporación total. Curvas llenas: valores calculados (véase el texto).

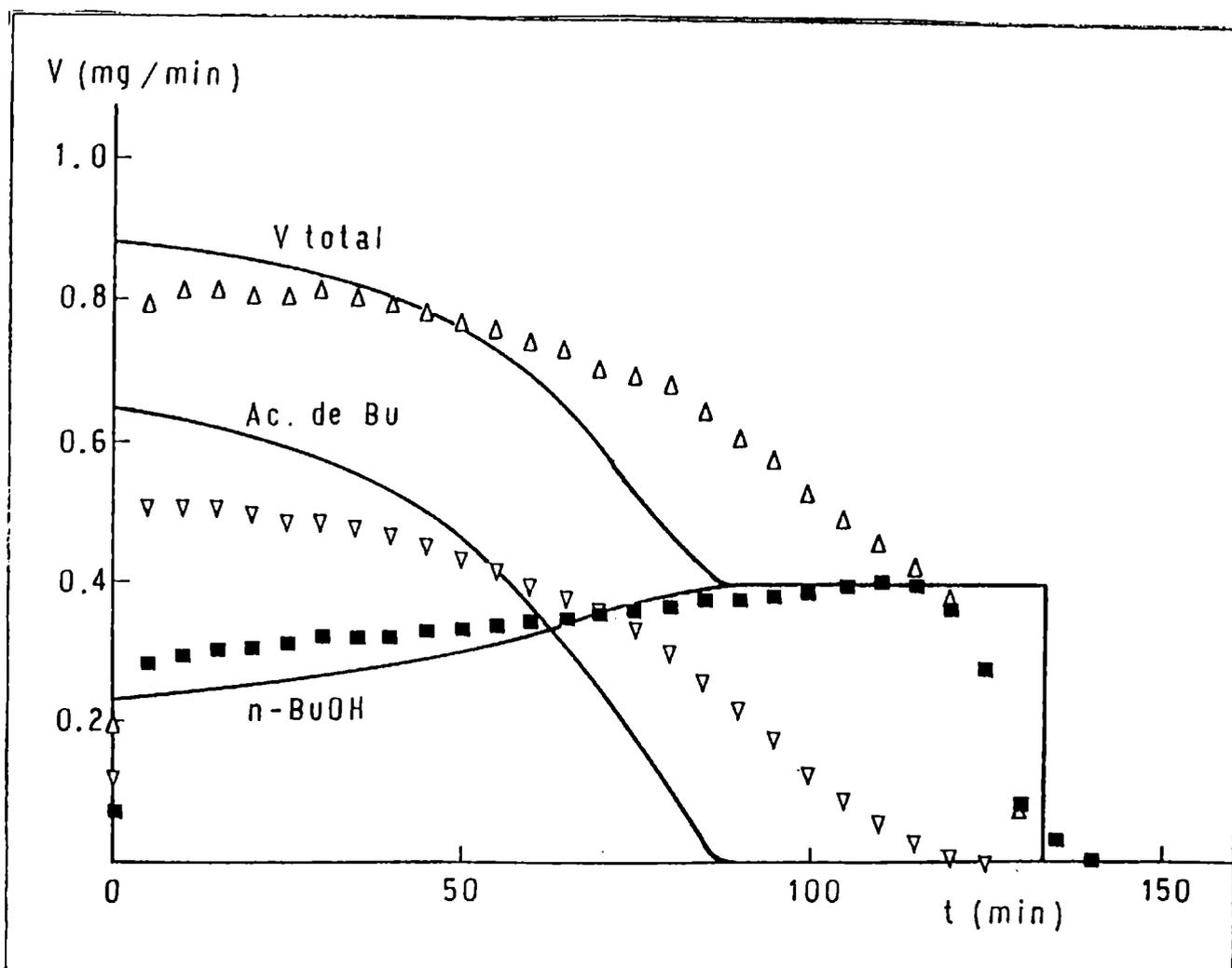


FIGURA IV.3.2.8. Velocidad de evaporación v (mg/min) en función del tiempo t (min) para la sol. n° 3, mezcla de acetato de n-butilo + n-butanol. Puntos experimentales: (∇) acetato de n-butilo; (\blacksquare) n-butanol; (Δ) velocidad de evaporación total. Curvas llenas: valores calculados (véase el texto).

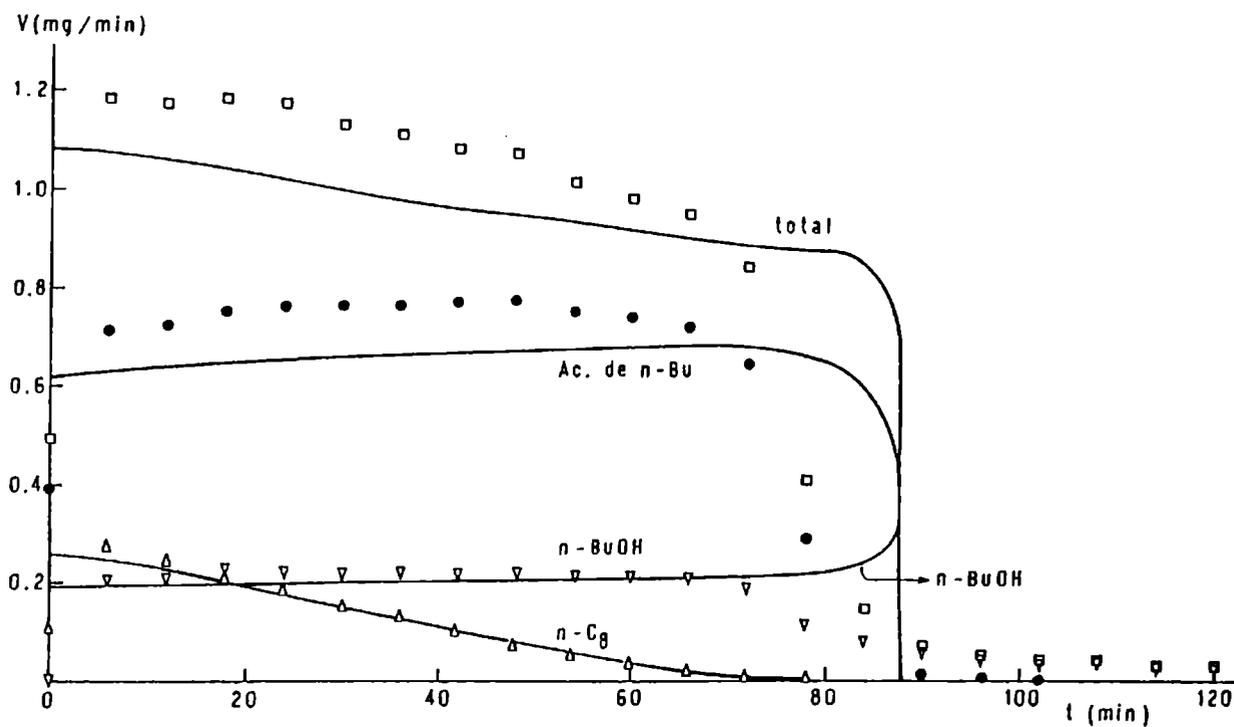


FIGURA IV.3.2.9. Velocidad de evaporación v (mg/min) en función del tiempo t (min) para la sol. n° 7, mezcla de n-octano + n-butanol + acetato de n-butilo. Puntos experimentales: (Δ) n-octano; (∇) n-butanol; (\bullet) acetato de n-butilo; (\square) velocidad de evaporación total. Curvas llenas: valores calculados (véase el texto).

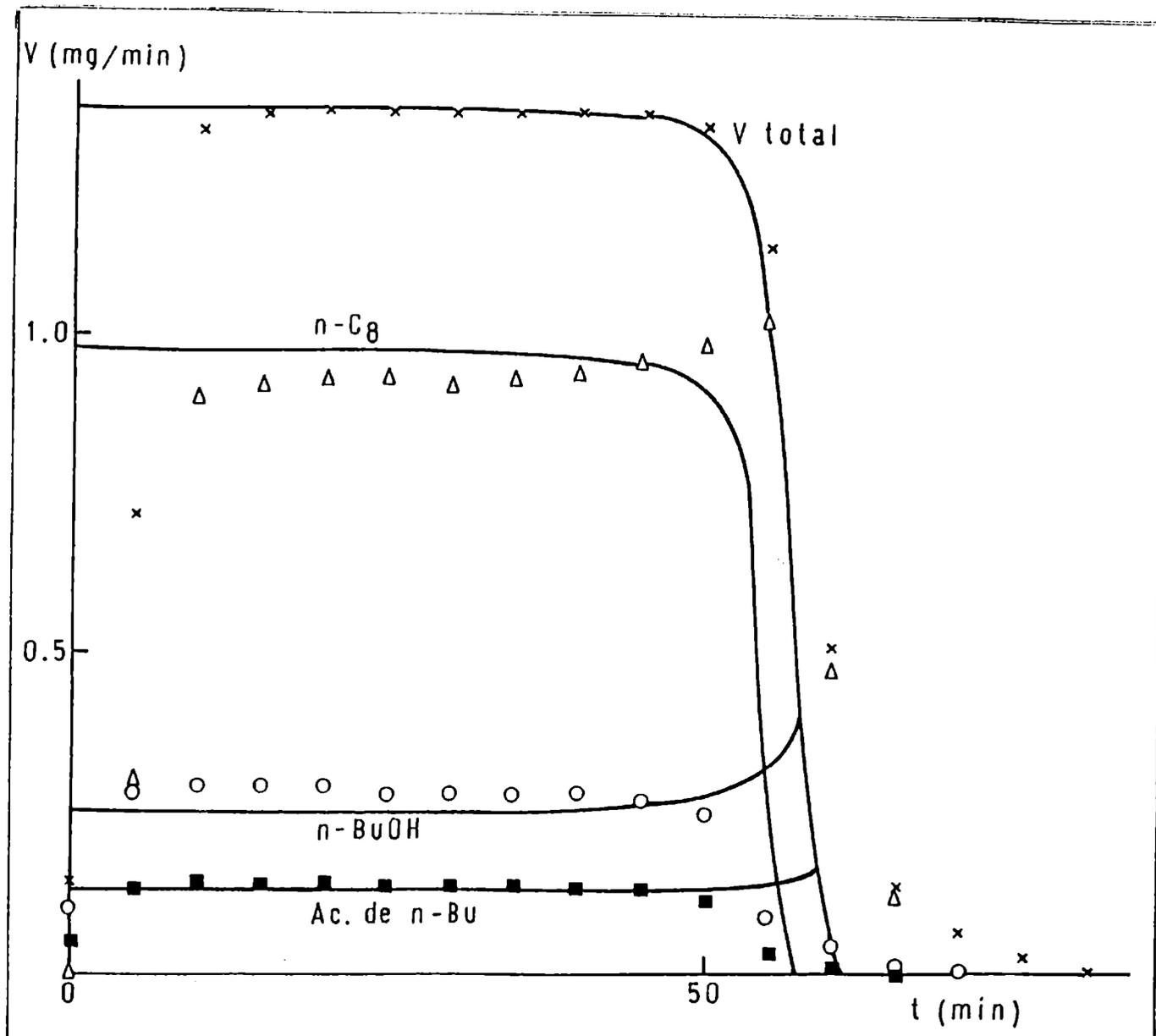


FIGURA IV.3.2.10. Velocidad de evaporación v (mg/min) en función del tiempo t (min) para la sol. n° 4, mezcla de n-octano + n-butanol + acetato de n-butilo. Puntos experimentales: (Δ) n-octano; (\circ) n-butanol; (\blacksquare) acetato de n-butilo; (\times) velocidad de evaporación total. Curvas llenas: valores calculados (véase el texto).

REFERENCIAS

1. G.M.Sletmoe, J.Paint Technol. 1970,42(543),246-259.
2. J.G.Walsham, G.D.Edwards, J.Paint Technol.
1971,43(554),64-70.
3. A.L.Rocklin, D.C.Bonner, J.Coat.Technol. 1980,52(670),27-36.
4. A.Fredenslund, J.Gmehling, P.Rasmussen, "Vapor-Liquid
Equilibria Using UNIFAC", Elsevier, Amsterdam, 1977.

CAPITULO V

ESTUDIO DE LA EVAPORACION DE MEZCLAS COMPUESTAS POR UN SOLVENTE VOLATIL MAS UNA SUSTANCIA NO VOLATIL, NO POLIMERICA.

V.1. INTRODUCCION.

En el presente capítulo se utilizará el método experimental ya descrito para estudiar la evaporación de un solvente desde sus mezclas con una sustancia no volátil, no polimérica. Las condiciones son similares a las que existirían durante el secado de una película muy rica en plastificante.

Estos sistemas representan una simplificación respecto de las películas reales de pinturas, en las que una alta proporción de polímero o mezcla de polímeros determina una elevada dependencia de la difusividad de los componentes volátiles respecto de su concentración; esa variación de la difusividad torna imposible la obtención de soluciones

analíticas para las ecuaciones de difusión.

El objetivo principal de este capítulo es demostrar que la evolución del proceso de secado de películas conteniendo componentes fijos (a diferencia de los sistemas constituidos exclusivamente por componentes volátiles) no puede predecirse sobre la base exclusiva de datos de equilibrio líquido/vapor, y que los fenómenos de difusión tienen un papel de importancia [1,2,3].

Los sistemas estudiados, n-octano + escualano y tolueno + sulfolano, fueron tomados como modelo por dos razones: a) se disponía de muy buenos datos de equilibrio líquido/vapor para un extenso rango de composiciones; b) porque el primer sistema es representativo de desviaciones negativas y el segundo de desviaciones positivas con respecto al comportamiento ideal.

V.2. PARTE EXPERIMENTAL.

Para obtener una descripción detallada de los aspectos experimentales y los métodos de cálculo empleados se debe recurrir al Capítulo II.

Los materiales utilizados, sulfolano (Merck para espectroscopía) y escualano (Kodak), no fueron sometidos a ningún proceso de purificación adicional. El origen de las sustancias volátiles ha sido dado en capítulos anteriores.

Todos los estudios realizados con la mezcla tolueno + sulfolano y seis de los realizados con n-octano +

escualano, se llevaron a cabo sembrando las muestras sobre un disco de papel de filtro; en el resto de las corridas con mezcla n-octano + escualano las muestras se depositaron en una cavidad de 1,5 cm de diámetro y 0,1 cm de profundidad torneada en una placa de aluminio.

La velocidad de evaporación de los solventes puros se midió inmediatamente antes de cada corrida con la mezcla, de modo que los valores usados en los cálculos pueden ser referidos a las mismas condiciones en que se realizó el estudio de la mezcla. Todas las experiencias fueron realizadas a 30°C. Al igual que en el caso de solventes puros, aquí también la única función de la columna cromatográfica (2% OV-101 sobre Chromosorb W HP 100/120 mesh. Acero inoxidable 1/8" d.e. x 50 cm) era la de ensanchar los pulsos extremadamente finos del solvente.

Los coeficientes de actividad de n-octano en escualano fueron calculados combinando una contribución configuracional (calculada por medio de la expresión de Flory-Huggins [4]) y una contribución térmica obtenida a partir de los valores experimentales de Ashworth [5] para el parámetro de interacción y su dependencia de la concentración. Para calcular los coeficientes de actividad de tolueno en sus mezclas con sulfolano se empleó la ecuación NRTL [6], con los valores de los parámetros obtenidos por Ashcroft et al. [7].

En la Tabla I se resumen las experiencias llevadas a cabo. En todos los casos el intervalo de tiempo entre pulsos fue de 5 minutos, siendo necesarios entre 35 y 60 pulsos

para evaporar todo el solvente volátil, dependiendo de la composición inicial de las mezclas y del caudal de nitrógeno (gas de secado).

TABLA I
RESUMEN DE LAS EXPERIENCIAS REALIZADAS

SISTEMA: n-octano + escualano; evaporación desde papel de filtro

x_i^o	F	v_i^o
0,2923	20,6	1,600
0,3601	19,9	1,608
0,5371	20,9	1,635
0,7729	20,6	1,610
0,9132	19,9	1,595
0,3601	10,1	0,865

SISTEMA: n-octano + escualano; evaporación desde superficie metálica

x_i^o	F	v_i^o
0,2664	10,0	0,790
0,2664	19,9	1,220
0,2664	29,7	1,520
0,2664	40,1	1,732
0,3601	20,0	1,218
0,3685	10,4	0,796
0,3685	19,8	1,220
0,3685	30,1	1,522
0,9086	20,1	1,220

SISTEMA: tolueno + sulfolano; evaporación desde papel de filtro

x_i^o	F	v_i^o
0,3759	9,92	1,505
0,2963	10,00	1,520
0,1904	10,00	1,510

x_i^o : fracción molar inicial del componente volátil

F : caudal de nitrógeno (cm³/min)

v_i^o : velocidad de evaporación del componente volátil puro bajo idénticas condiciones a las utilizadas en la corrida con la mezcla (mg/min)

V.3. PRESENTACION DE RESULTADOS Y DISCUSION.

En el estudio de la evaporación de un componente volátil desde una película con estas características pueden considerarse dos regímenes extremos:

- I. El proceso es controlado exclusivamente por el mecanismo de transferencia de masa en la fase vapor; en otras palabras, la difusión en el seno del líquido es lo suficientemente rápida como para relajar cualquier perfil de concentración que pudiera surgir como consecuencia de la evaporación. Se acepta generalmente que el secado de películas de polímeros durante la etapa inicial o "húmeda" ocurre bajo estas condiciones [1,2,3]. La suposición más simple que puede hacerse en este caso es considerar que el flujo J_z ($\text{mg}/\text{cm}^2 \cdot \text{seg}$) es directamente proporcional a la diferencia entre la actividad real a_s del soluto volátil en la interfase y la actividad a_e que debería existir en el caso de que la interfase estuviera en equilibrio con el gas en un punto alejado de la superficie [8],

$$J_z = \frac{v_1}{S} = \alpha' (a_s - a_e) \quad (\text{V.3.1.})$$

donde v_1 es la velocidad de evaporación, S es el área de la interfase líquido/gas, y α' es una constante de proporcionalidad. Como la superficie es barrida por nitrógeno puro, $a_e = 0$. Por otra parte, como se considera

que no existen gradientes de concentración, la actividad será la misma en todos los puntos de la fase condensada ($a_m = a_1$). Finalmente, si se adopta el sistema simétrico de referencia para los coeficientes de actividad en solución y se acepta que la ecuación (V.3.1.) es obedecida en todo el rango de composiciones, podrá escribirse:

$$v_1 = J_z \cdot S = v_1^0 \cdot a_1 \quad (\text{V.3.2.})$$

donde $v_1^0 = \alpha' \cdot S$ es la velocidad de evaporación del componente volátil en condiciones idénticas a las prevalecientes durante el estudio de la evaporación de la mezcla.

- II. El proceso es controlado exclusivamente por la difusión en fase condensada; la actividad del solvente volátil en la superficie alcanza instantáneamente su valor de equilibrio con el gas, y como el gas es nitrógeno puro, será $a_m = 0$. La velocidad de evaporación en este caso depende exclusivamente de la capacidad de los procesos de difusión en fase condensada para aportar soluto volátil a la interfase, desde donde éste se evapora instantáneamente. La actividad superficial será cero para cualquier valor de velocidad de gas de barrido a la cual prevalezca este régimen; por lo tanto, la velocidad de evaporación será independiente del caudal de gas. Se acepta que este es el régimen bajo el cual sucede la segunda etapa o etapa "seca" del secado de una película de polímero.

Cuando estas dos posibilidades extremas son contrastadas con evidencia experimental, se encuentra que:

- a. Para todos los sistemas estudiados hay una fuerte dependencia de la velocidad de evaporación respecto del caudal de gas de secado; por lo tanto, puede descartarse un control exclusivamente difusivo.
- b. Tal como se describió en el capítulo anterior, para los sistemas constituídos por dos o tres componentes volátiles, se encontró que las curvas experimentales de velocidad de evaporación para cada uno de los componentes de la mezcla en función de su actividad en ese instante, eran coincidentes con las calculadas con la ecuación (V.3.2.) (ver figuras IV.3.1.1.-5.). Además los gráficos de fracción molar en fase vapor en función de fracción molar en fase condensada también presentaban una muy buena coincidencia con los obtenidos aplicando la correlación UNIFAC (ver figuras IV.3.1.6.-7.). Estas evidencias parecen señalar que la evaporación de estos sistemas acontece en condiciones muy cercanas a las de equilibrio, y que la ecuación (V.3.2.) interpreta correctamente el proceso.
- c. Para los sistemas estudiados en el presente capítulo la velocidad de evaporación aumenta, aunque no linealmente, con la actividad del solvente volátil en la fase condensada; con la excepción de los primeros dos o tres puntos obtenidos con mezclas inicialmente muy ricas en solvente volátil, la velocidad de evaporación experimental para una dada actividad

es notoriamente inferior a la calculada con la ecuación (V.3.2.). Los puntos correspondientes a corridas realizadas con igual caudal de gas de barrido para mezclas de diferente composición inicial, caen sobre una misma curva en los gráficos de velocidad de evaporación en función de actividad que se muestran en las Figuras V.3.1.-3.. Los valores de actividad usados en la construcción de esos gráficos son los correspondientes a las fracciones molares calculadas por aplicación de un balance de material (ecuación (II.7)). En el caso de que la difusión en la fase condensada constituya una limitación al proceso de evaporación se produciría un gradiente de concentración a través del espesor de la película, y las composiciones calculadas por balance de material representarían un valor promedio. En ese caso las actividades superficiales serán inferiores a los valores promedio, y eso explicaría las diferencias entre las velocidades de evaporación experimentales y las calculadas por la ecuación (V.3.2.). Por otro lado, para una actividad promedio dada, la velocidad de evaporación crece al aumentar el caudal de gas de barrido, como puede verse en la Figura V.3.4., indicando que la difusión en fase líquida no es la única barrera al proceso de evaporación. El comportamiento de este tipo de mezclas no se ajusta a ninguno de los dos regímenes extremos, I y II.

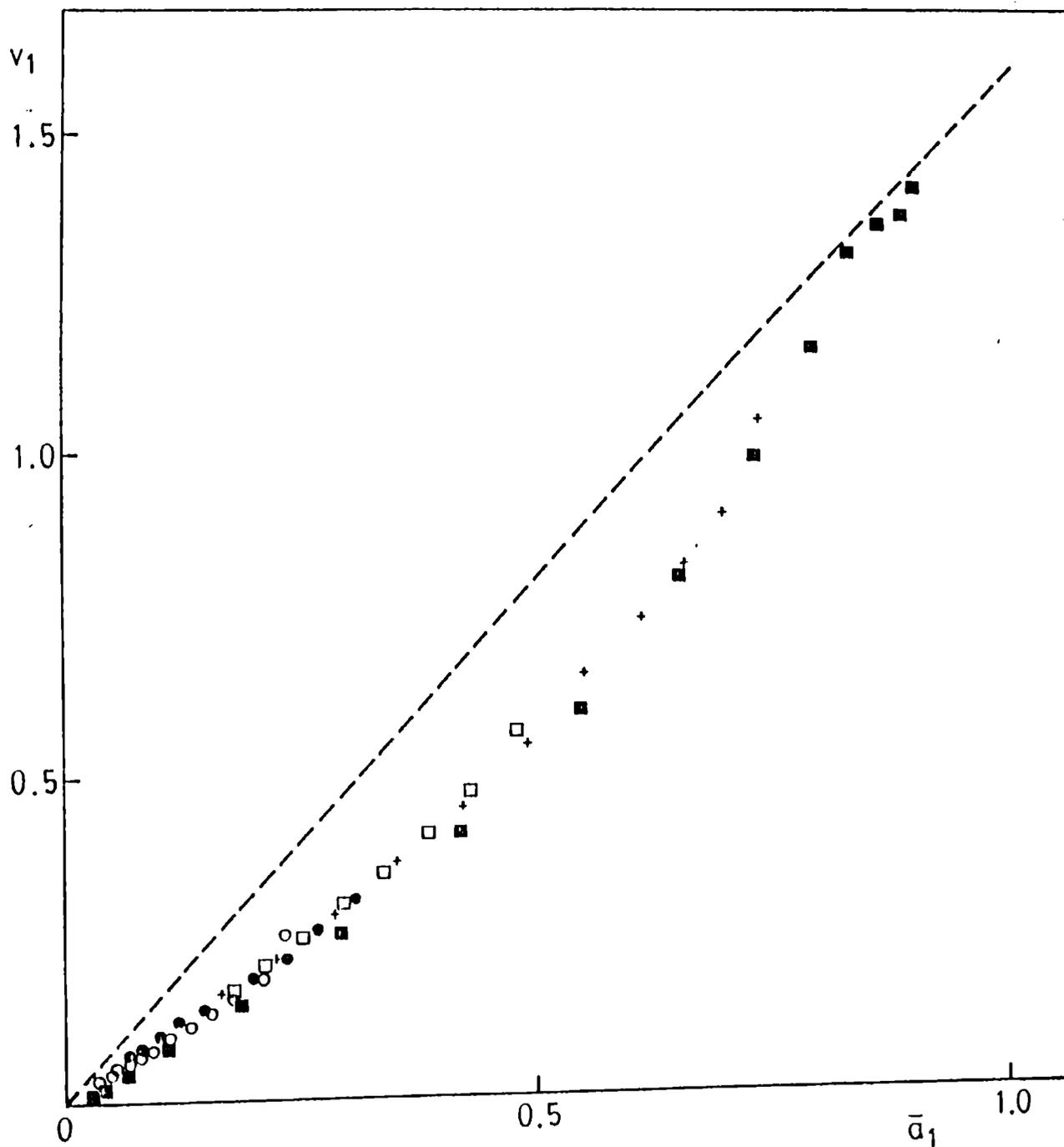


FIGURA V.3.1. Velocidad de evaporación v (mg/min) en función de la actividad promedio \bar{a}_1 para cinco mezclas de n-octano + escualano de diferente composición inicial. Caudal de nitrógeno: 20 mL/min. Evaporación desde papel de filtro. Fracciones molares iniciales de n-octano: (■) 0,9132; (+) 0,7729; (□) 0,5371; (⊙) 0,3601; (○) 0,2927. Línea punteada: $v_1 \cdot \bar{a}_1 = 1,600 \cdot \bar{a}_1$

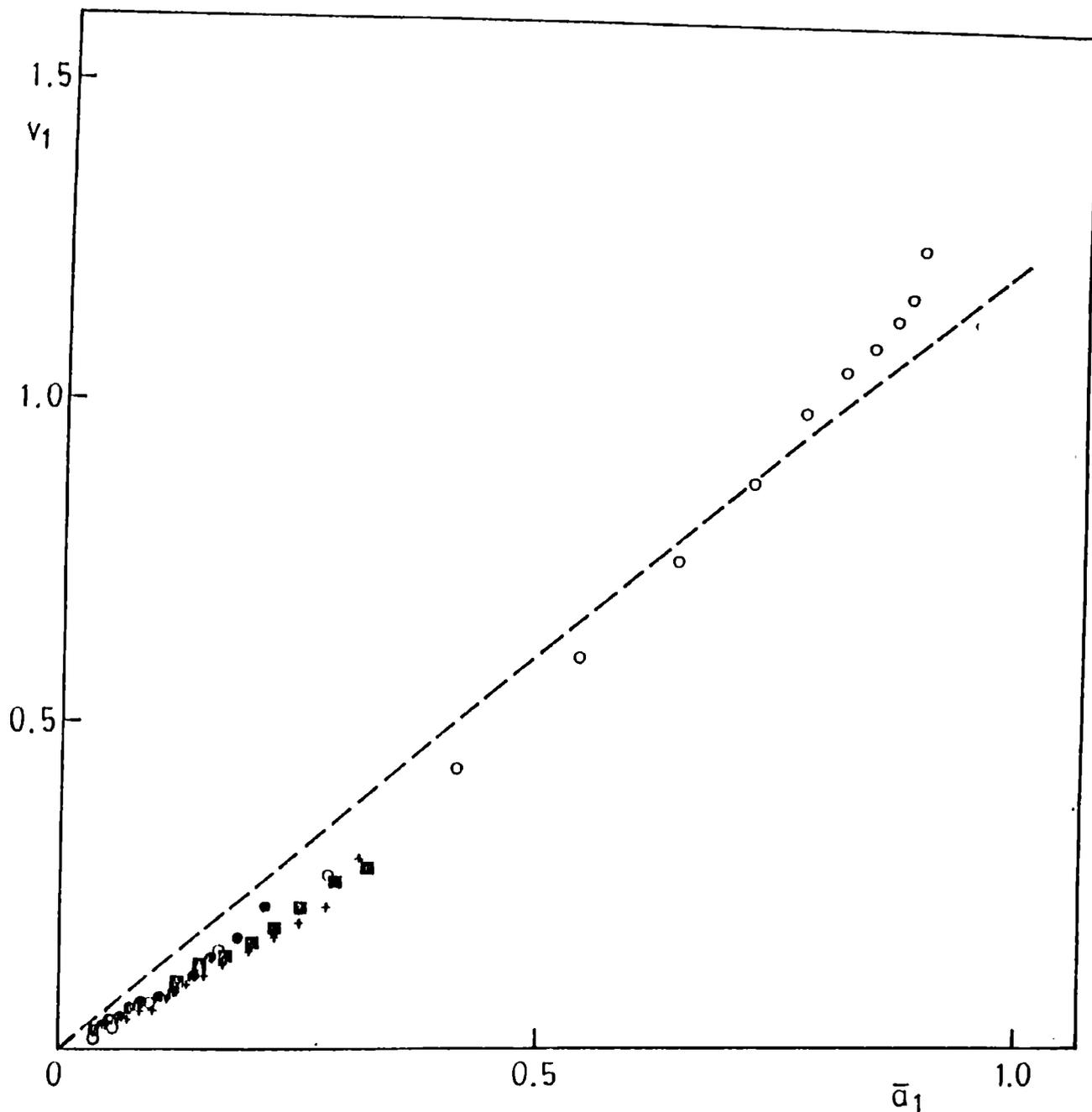


FIGURA V.3.2. Velocidad de evaporación v (mg/min) en función de la actividad promedio \bar{a}_1 para cuatro mezclas de n-octano + escualano de diferente composición inicial. Caudal de nitrógeno: 20 mL/min. Evaporación desde superficie metálica. Fracciones molares iniciales de n-octano: (○) 0,9086 ; (■) 0,3685; (-+) 0,3605; (⊕) 0,2664. Línea punteada: $v_1 \cdot \bar{a}_1 = 1,220 \cdot \bar{a}_1$

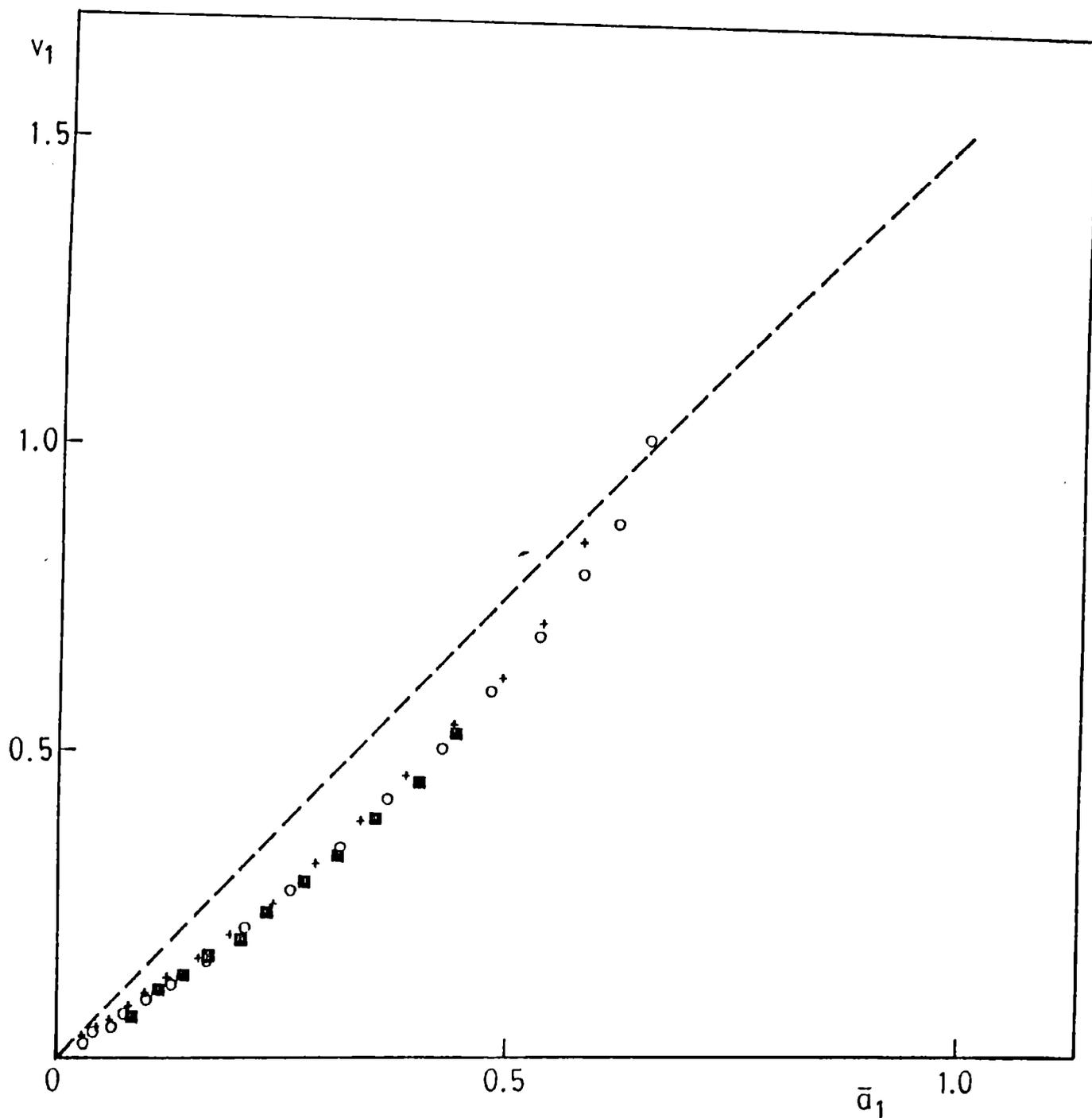


FIGURA V.3.3. Velocidad de evaporación v (mg/min) en función de la actividad promedio \bar{a}_1 para tres mezclas de tolueno + sulfolano de diferente composición inicial. Caudal de nitrógeno: 10 ml/min. Evaporación desde papel de filtro. Fracciones molares iniciales de tolueno: (O) 0,3759 ; (+) 0,2963; (■) 0,1904. Línea punteada: $v_1 \cdot \bar{a}_1 = 1,520 \cdot \bar{a}_1$

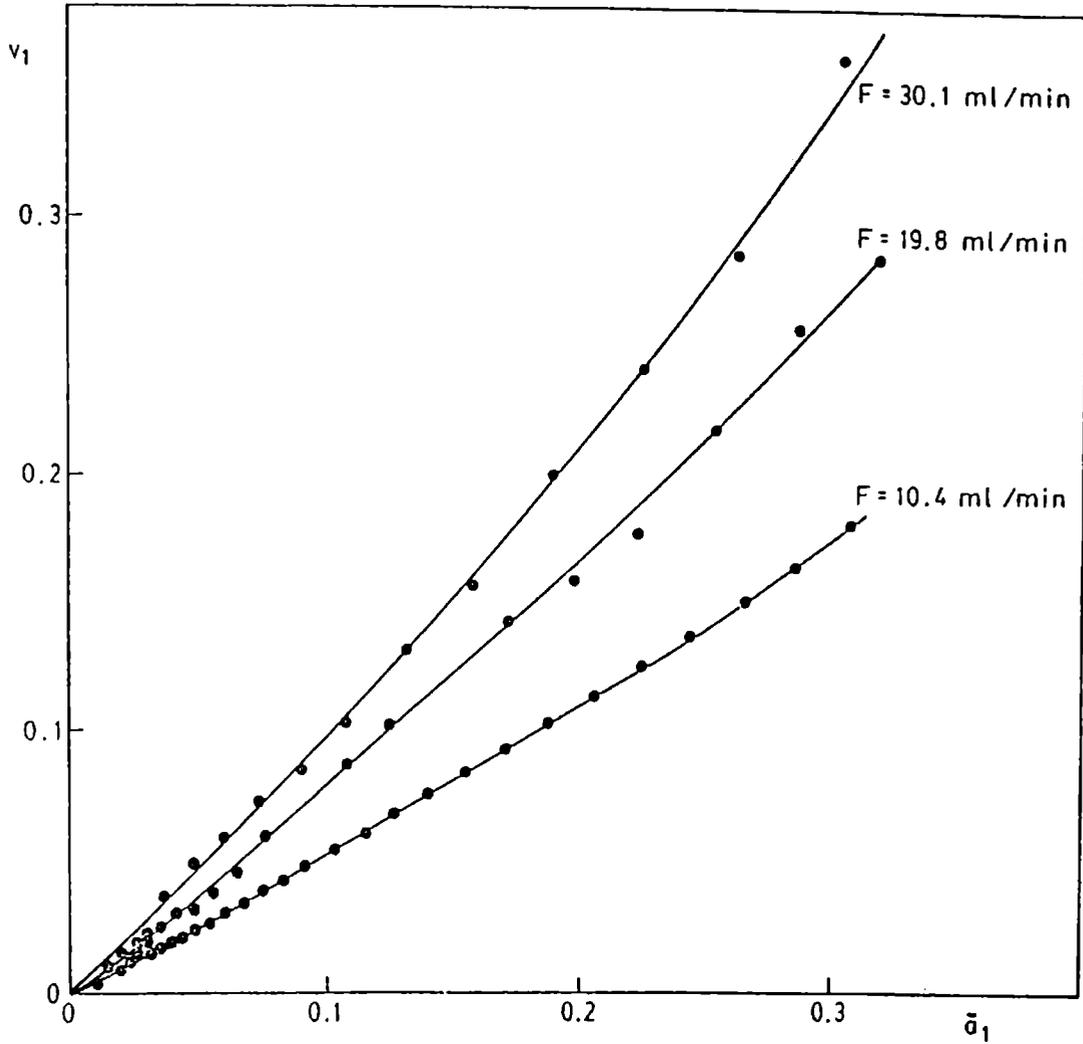


FIGURA V.3.4. Velocidad de evaporación v (mg/min) en función de la actividad promedio \bar{a}_1 a diferentes valores del caudal de gas de secado para una mezcla de n-octano + escualano. Fracción molar inicial de n-octano: 0,3685. Evaporación desde superficie metálica.

La diferencia de comportamiento entre los sistemas descritos en b. y c. puede ser el resultado de la combinación de dos factores. En primer lugar, mientras que en los sistemas del tipo c. sólo se evapora uno de los componentes, dejando una solución enriquecida en el solvente fijo, en los sistemas de tipo b. todos los componentes se retiran simultáneamente (si bien a velocidades diferentes) y los cambios de concentración en el líquido ocurren a menor velocidad. En segundo lugar, los solventes fijos involucrados en sistemas del tipo c. estarán constituidos por moléculas de tamaño relativamente grande, o por líquidos altamente asociados; los coeficientes de difusión de solventes volátiles en estos medios pueden llegar a ser dos o tres órdenes de magnitud inferiores a los del mismo solvente en sus mezclas con otro solvente volátil.

V.4. MODELO DIFUSIONAL

En mezclas del tipo c. la difusión no es lo suficientemente rápida como para relajar el perfil de concentraciones en el líquido, pero tampoco tan lenta como para permitir que la superficie del mismo alcance la composición de equilibrio con el gas.

El dispositivo experimental utilizado puede ser idealizado como una película de líquido que en una de sus caras ($z = 0$) está en contacto con una superficie de aluminio, y en su otra cara ($z = \mathcal{L}$) es barrida por un gas inerte que fluye

paralelo a la superficie. La composición inicial es la misma en todo su espesor; el líquido recibe calor por ambas caras y, como la evaporación acontece a velocidades relativamente bajas, el proceso puede ser considerado isotérmico. Se considera que la difusión es monodimensional, y se integra la expresión correspondiente de la segunda ley de Fick,

$$\frac{\partial c}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial z} \left(D \frac{\partial c}{\partial z} \right) \quad (\text{V.4.1.})$$

bajo la suposición de que tanto el coeficiente de difusión del componente volátil, D , como el espesor de la película, l , son constantes. Las condiciones de contorno son:

C.C.1: No hay transferencia de masa a través de la interfase metal/líquido, por lo tanto

$$\frac{\partial c}{\partial z} = 0 \quad \text{para } z = 0 \quad (\text{V.4.2.})$$

C.C.2: El flujo normal a la interfase líquido/gas puede expresarse por la primera ley de Fick o por una expresión similar a la ecuación (V.3.1.):

$$J_z = -D \left(\frac{\partial c}{\partial z} \right) = \alpha (c - c_e) \quad ; \quad z = l \quad (\text{V.4.3.})$$

Como $c_e = 0$, esta condición puede escribirse:

$$\frac{\partial c}{\partial z} + hc = 0 \quad ; \quad z = \ell \quad (\text{V.4.4.})$$

donde $h = \alpha/D$.

La condición inicial es:

$$\text{C.I.: } c = c_0 \quad \text{para } t = 0 \quad (\text{V.4.5.})$$

La suposición de D y ℓ constantes, indispensable para obtener una solución analítica para el sistema de ecuaciones (V.4.1.), (V.4.2.), (V.4.4.) y (V.4.5.), está sujeta a severas críticas. Sin embargo, en algunos casos se ha encontrado que los procesos de sorción y evaporación desde películas pueden ser correctamente interpretados sobre la base de un coeficiente de difusión constante; tal el caso de las películas de caucho conteniendo tolueno [9].

El método de separación de variables permite obtener la solución general de la ecuación (V.4.1.); haciendo:

$$c(z, t) = Z(z) \cdot T(t) \quad (\text{V.4.6.})$$

y al sustituir en la ecuación (V.4.1.) se obtiene:

$$c(z, t) = \sum_{n=1}^{\infty} (A_n \cos(\lambda_n \cdot z) + B_n \text{sen}(\lambda_n \cdot z)) e^{-\lambda_n^2 D t} \quad (\text{V.4.7.})$$

donde A_n , B_n y λ_n deben determinarse aplicando las condiciones

C.C.1, C.C.2 y C.I.. A partir de la ecuación (V.4.7.) y C.C.1:

$$\left(\frac{\partial c}{\partial z} \right)_{z=0} = 0 = \sum_{n=1}^{\infty} B_n e^{-\lambda_n^2 Dt} \quad (\text{V.4.8.})$$

condición que sólo se cumplirá si $B_n = 0$. Por lo tanto, la ecuación (V.4.7.) queda reducida a

$$c(z, t) = \sum_{n=1}^{\infty} A_n \cos(\lambda_n \cdot z) e^{-\lambda_n^2 Dt} \quad (\text{V.4.9.})$$

Aplicando a esta ecuación la C.C.2 es posible obtener:

$$\lambda_n \cdot \text{sen}(\lambda_n \cdot \ell) = h \cdot \text{cos}(\lambda_n \cdot \ell) \quad (\text{V.4.10.})$$

o su equivalente:

$$\beta_n \cdot \text{tg} \beta_n = L \quad (\text{V.4.11.})$$

con $\beta_n = \lambda_n \cdot \ell$ y $L = h \cdot \ell = \alpha \cdot \ell / D$. Las raíces positivas de la ecuación (V.4.11.) son reales y caen dentro del intervalo $[(n-1)\pi, (n-1/2)\pi]$; sus valores para n entre 1 y 6 han sido tabulados por Carslaw y Jaeger [10]. Los coeficientes A_n pueden ser determinados por un método similar al que se aplica para obtener los coeficientes en una serie de Fourier, es decir se multiplican ambos miembros de la ecuación (V.4.9.) por $\text{cos}(\lambda_m \cdot z)$

y se integra entre 0 y ℓ , para la condición inicial:

$$c_0 \int_0^{\ell} \cos(\lambda_m \cdot z) dz = \sum_{n=1}^{\infty} A_n \int_0^{\ell} \cos(\lambda_n \cdot z) \cos(\lambda_m \cdot z) dz \quad (\text{V.4.12.})$$

La obtención de expresiones para los coeficientes A_n demanda como paso previo demostrar la ortogonalidad de las funciones, o sea probar que:

$$\int_0^{\ell} \cos(\lambda_n \cdot z) \cos(\lambda_m \cdot z) dz = 0 \quad \text{para } m \neq n \quad (\text{V.4.13.})$$

Llamando $X_n = \cos(\lambda_n \cdot z)$ y $X_m = \cos(\lambda_m \cdot z)$,

$$\frac{d^2 X_n}{dz^2} = -\lambda_n^2 \cdot \cos(\lambda_n \cdot z) \quad \text{y} \quad \frac{d^2 X_m}{dz^2} = -\lambda_m^2 \cdot \cos(\lambda_m \cdot z) \quad (\text{V.4.14.})$$

de donde:

$$(\lambda_m^2 - \lambda_n^2) = - \frac{1}{X_m} \frac{d^2 X_m}{dz^2} + \frac{1}{X_n} \frac{d^2 X_n}{dz^2} \quad (\text{V.4.15})$$

multiplicando ambos miembros por $X_n \cdot X_m$ e integrando entre 0 y ℓ :

$$\begin{aligned} (\lambda_m^2 - \lambda_n^2) \int_0^{\ell} X_n \cdot X_m dz &= \int_0^{\ell} \left(X_m \frac{d^2 X_n}{dz^2} - X_n \frac{d^2 X_m}{dz^2} \right) dz = \\ &= \left[X_m \frac{dX_n}{dz} - X_n \frac{dX_m}{dz} \right]_0^{\ell} \end{aligned} \quad (\text{V.4.16.})$$

Aplicando las condiciones de contorno,

$$\text{para } z = 0, \quad \frac{\partial c}{\partial z} = 0 \quad \therefore \quad \frac{\partial X_r}{\partial z} = 0 \quad \text{para todo } r$$

$$\text{para } z = \ell, \quad \frac{\partial c}{\partial z} + hc = 0 \quad \therefore \quad \frac{\partial X_r}{\partial z} + hX_r = 0 \quad \text{para todo } r$$

Por lo tanto,

$$(\lambda_m^2 - \lambda_n^2) \int_0^\ell X_n \cdot X_m \, dz = -h \cdot X_n \cdot X_m + h \cdot X_m \cdot X_n = 0 \quad (\text{V.4.17.})$$

Cuando $m = n$ la igualdad a cero es obvia como consecuencia del paréntesis que precede a la integral; cuando $m \neq n$, como las raíces son todas distintas entre sí, la única condición en que se cumple la igualdad a cero es cuando:

$$\int_0^\ell X_n \cdot X_m \, dz = \int_0^\ell \cos(\lambda_n \cdot z) \cos(\lambda_m \cdot z) \, dz = 0 \quad (\text{V.4.18.})$$

que es la condición que se pretendía verificar.

En consecuencia, la ecuación (V.4.12.) queda reducida a:

$$c_0 \int_0^\ell \cos(\lambda_n \cdot z) \, dz = A_n \int_0^\ell \cos^2(\lambda_n \cdot z) \, dz \quad (\text{V.4.19.})$$

que al ser integrada da para A_n la siguiente expresión:

$$A_n = \frac{2c_0(\lambda_n^2 + h^2)}{\left[\ell(\lambda_n^2 + h^2) + h \right] \lambda_n} \text{sen}(\lambda_n \cdot \ell) \quad (\text{V.4.20.})$$

Si se introduce la ecuación (V.4.20.) en la ecuación (V.4.9.) se puede obtener una expresión para $c(z,t)$:

$$c(z,t) = 2c_0 \sum_{n=1}^{\infty} \frac{L \cdot \cos(\beta_n \cdot z/\ell)}{\left[\beta_n^2 + L^2 + L \right] \cos \beta_n} e^{-\lambda_n^2 D t / \ell^2} \quad (\text{V.4.21.})$$

A partir de esta ecuación es posible obtener expresiones para la velocidad de evaporación, v , y para la concentración promedio en el instante t , $\bar{c}(t)$:

$$v = J_z \cdot S = -D \cdot S \left(\frac{\partial c}{\partial z} \right)_{z=\ell} = \frac{2c_0 \cdot D \cdot S \cdot L^2}{\ell} \sum_{n=1}^{\infty} \frac{e^{-\beta_n^2 D t / \ell^2}}{\left[\beta_n^2 + L^2 + L \right]} \quad (\text{V.4.22.})$$

$$\bar{c}(t) = \frac{1}{\ell} \int_0^{\ell} c(z,t) dz = 2c_0 \cdot L^2 \sum_{n=1}^{\infty} \frac{e^{-\beta_n^2 D t / \ell^2}}{\left[\beta_n^2 + L^2 + L \right] \beta_n^2} \quad (\text{V.4.23.})$$

Las series que aparecen en las ecuaciones (V.4.22.) y (V.4.23.) son fuertemente convergentes para tiempos moderadamente largos; con muy buena aproximación es posible retener solamente el primer término en cada caso. Las expresiones resultantes pueden combinarse para dar:

$$v = \alpha \cdot S \cdot \frac{\beta_1^2}{L} \cdot \bar{c}(t) \quad (\text{V.4.24.})$$

Esta ecuación muestra una relación aparentemente lineal entre

velocidad y concentración. Realmente, para una masa dada de solvente fijo, la película tendrá mayor espesor (y, en consecuencia, L será mayor) cuando la concentración de solvente volátil sea más alta, vale decir al comienzo del proceso. Como puede verse en la Figura V.4.1., β_1^2/L es una función rápidamente

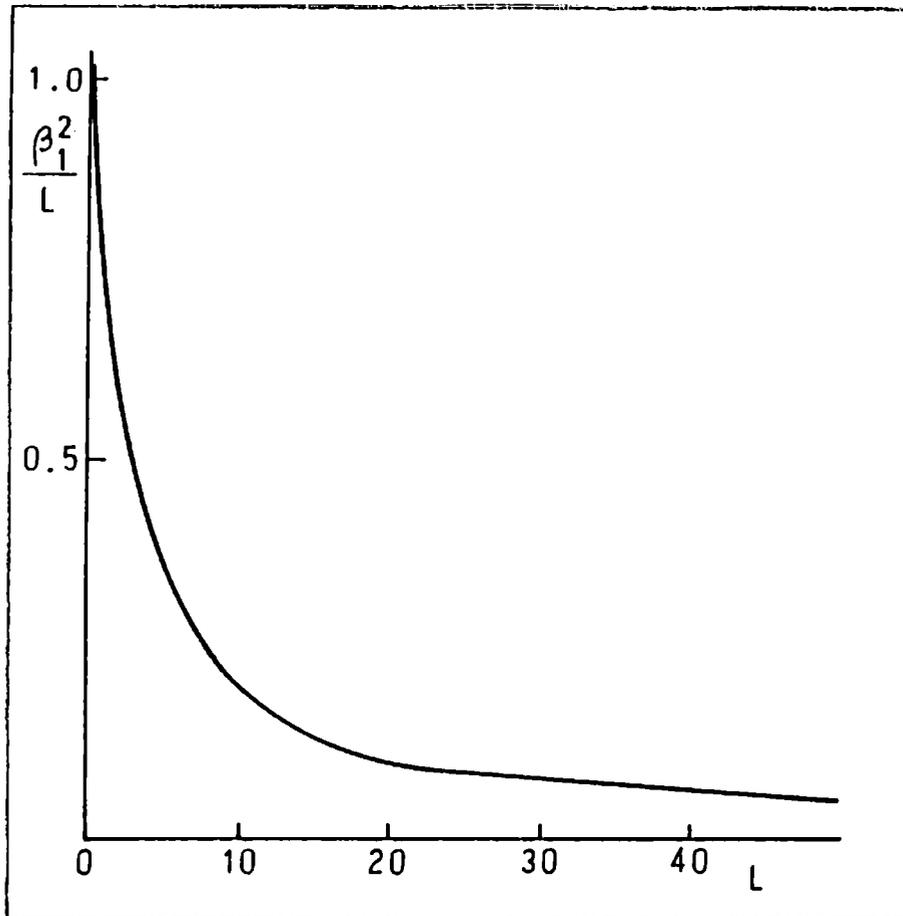


FIGURA V.4.1.

decreciente de L ; en consecuencia los gráficos de v vs $\bar{c}(t)$ deberían ser cóncavos hacia el eje de concentración. Este hecho se verifica experimentalmente para todas las corridas realizadas, siendo más notorio en el caso de mezclas inicialmente ricas en

solvente volátil, pues en estos casos la variación del espesor durante el experimento es más pronunciada. Las Figuras V.4.2.-4. son una muestra de este comportamiento.

V.5. DEFICIENCIAS DEL MODELO DIFUSIVO.

El modelo analizado en el punto anterior no es capaz de explicar cómo, en corridas realizadas utilizando el mismo caudal de gas de secado, pero distinta composición inicial, se alcanza el mismo valor de velocidad de evaporación para el mismo valor de concentración promedio (ver figuras V.3.1.-3.). Siendo α y S iguales para dos corridas realizadas al mismo caudal, la ecuación (V.4.24.) exige que cuando las velocidades de evaporación y las concentraciones son iguales se cumpla la relación

$$\frac{\beta_1^2}{L} = \frac{\beta_1'^2}{L'} \quad (\text{V.5.1.})$$

con independencia de las composiciones iniciales respectivas. Como β_1 es una función unívoca de L , esta igualdad sólo se satisface para $L = L'$, o sea:

$$\frac{e}{D} = \frac{e'}{D'} \quad (\text{V.5.2.})$$

Siendo $\bar{c} = \bar{c}'$ no es de esperar que D y D' sean muy diferentes,

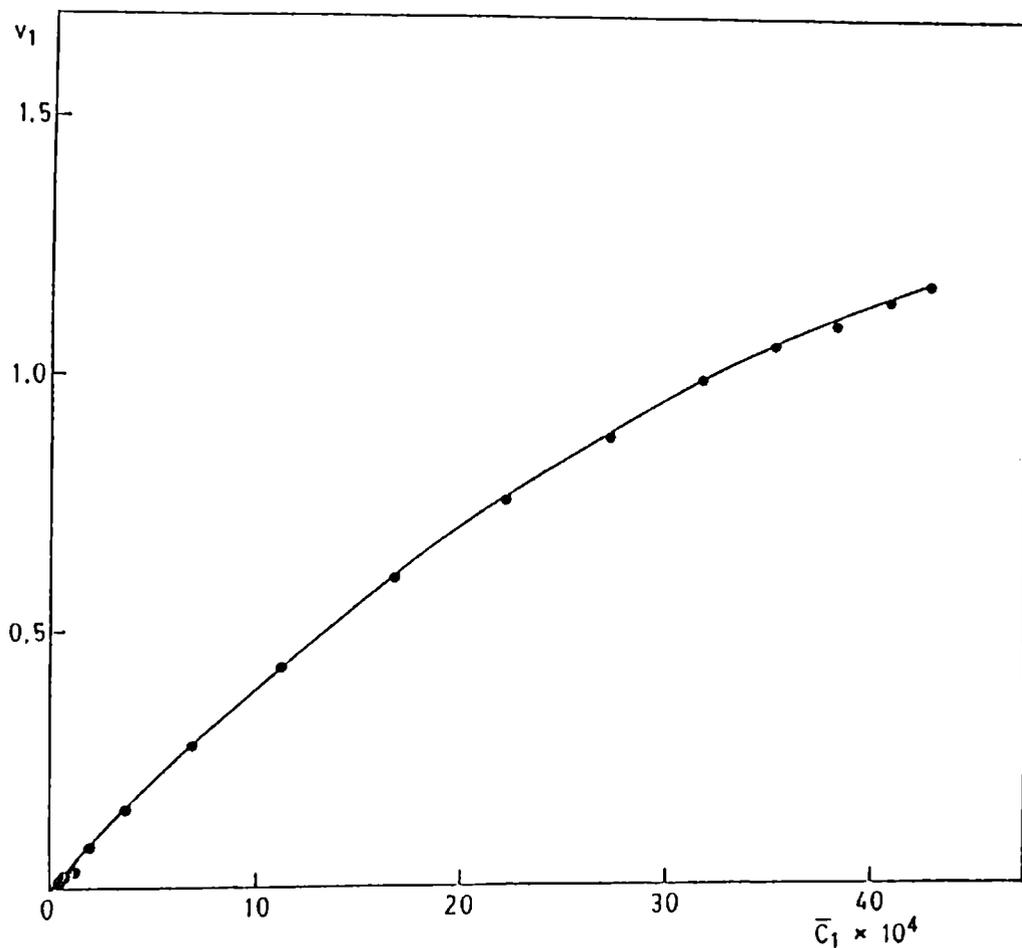


FIGURA V.4.2. Velocidad de evaporación v (mg/min) en función de la concentración promedio \bar{C}_1 (mol/mL) para una mezcla de n-octano + escualano. Fracción molar inicial de n-octano: 0,9086. Caudal de nitrógeno: 20,1 mL/min. Evaporación desde superficie metálica.

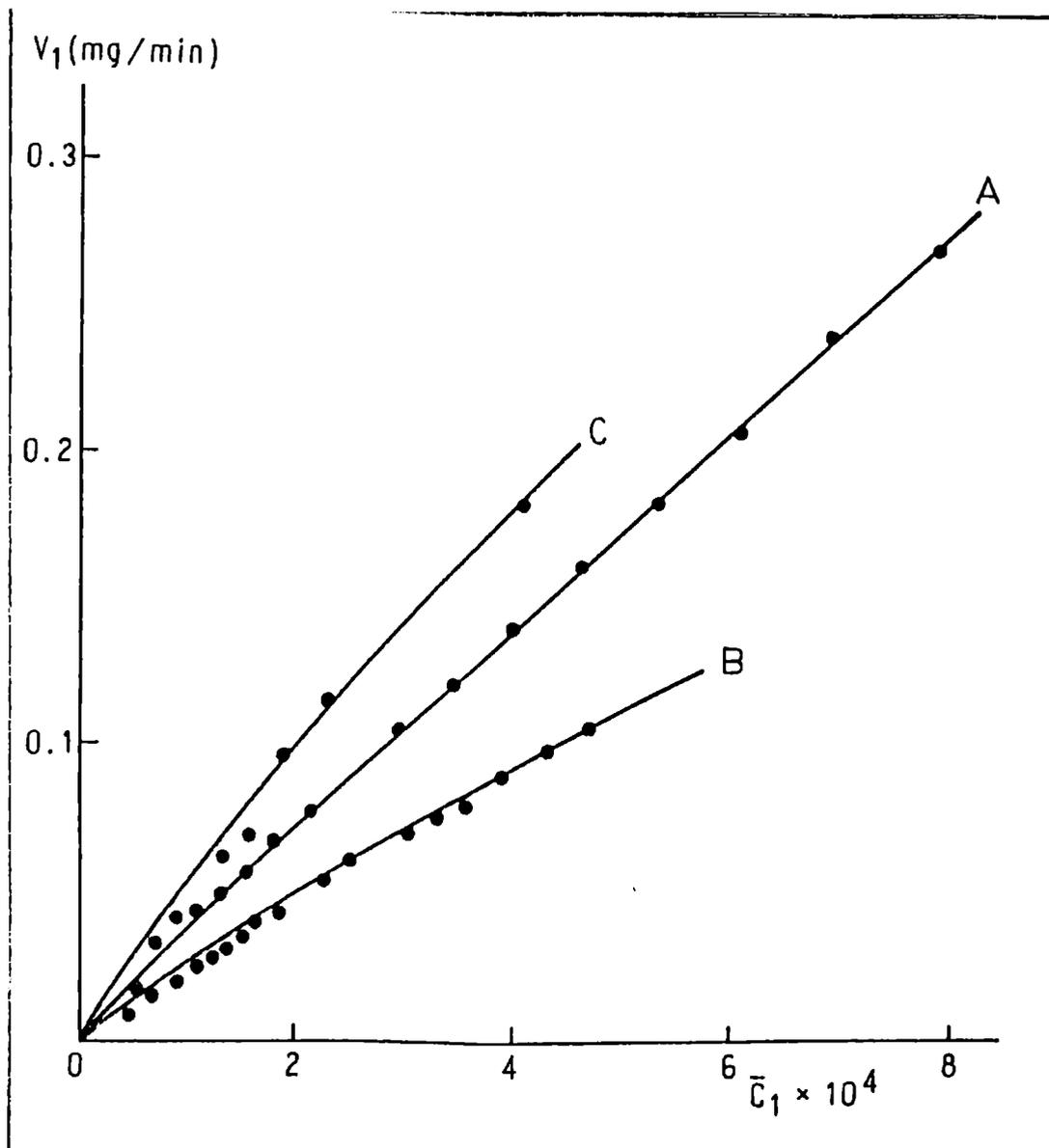


FIGURA V.4.3. Velocidad de evaporación v (mg/min) en función de la concentración promedio \bar{C}_1 (mol/mL) para tres mezclas de n-octano + escualano.
Curva A: fracción molar inicial de n-octano: 0,3601, caudal de N₂: 20,0 mL/min.
Curva B: fracción molar inicial de n-octano: 0,2664, caudal de N₂: 10,0 mL/min.
Curva C: fracción molar inicial de n-octano: 0,2664, caudal de N₂: 29,7 mL/min.
Evaporación desde superficie metálica.

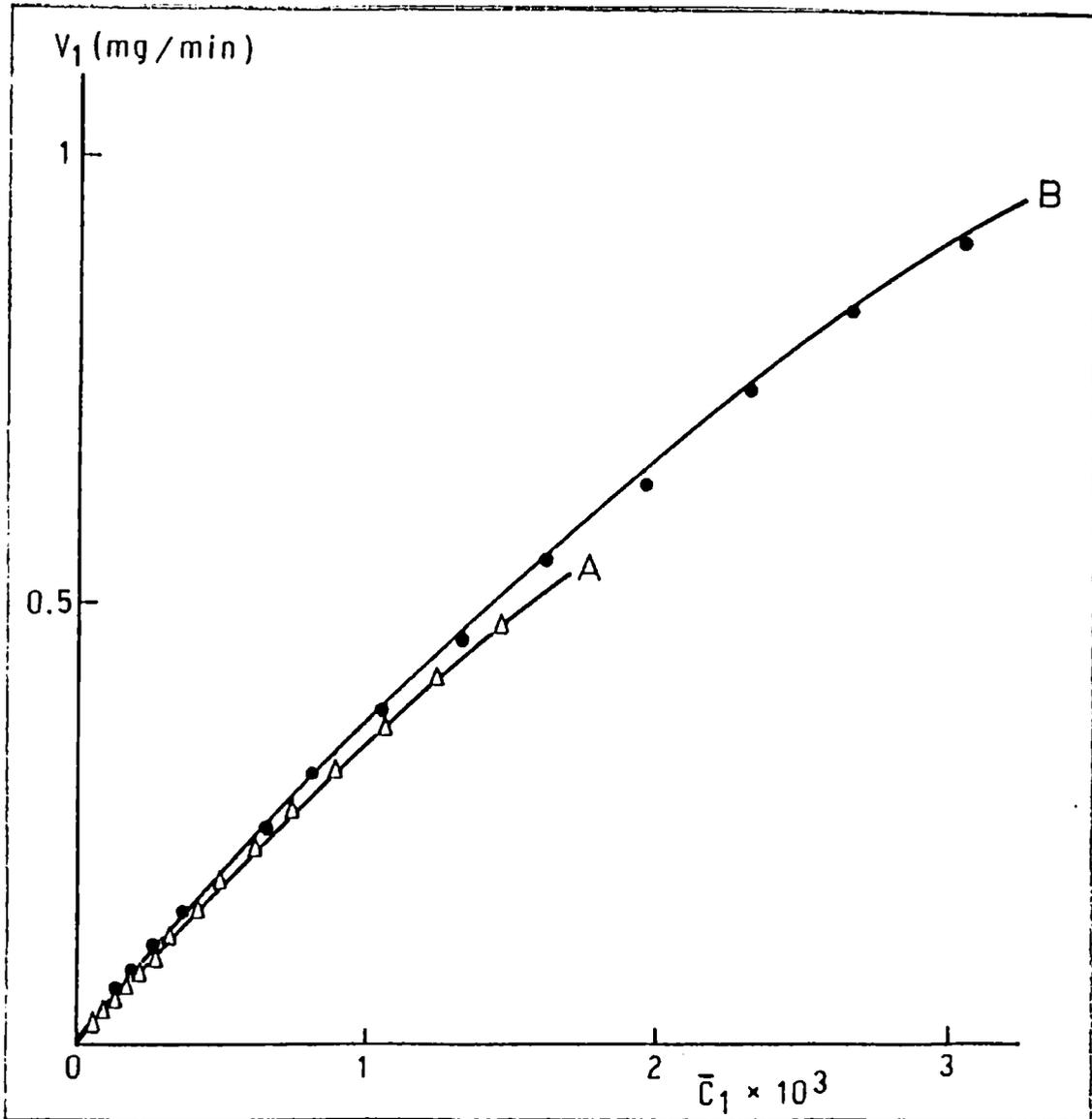


FIGURA V. 4. 4. Velocidad de evaporación v (mg/min) en función de la concentración promedio \bar{c}_1 (mol/mL) para dos mezclas de tolueno + sulfolano.
Curva A: fracción molar inicial de tolueno: 0,1904, caudal de N₂: 10,0 mL/min.
Curva B: fracción molar inicial de tolueno: 0,3759, caudal de N₂: 9,92 mL/min.
Evaporación desde papel de filtro.

pero si lo serán ℓ y ℓ' que están relacionados por:

$$\frac{\ell}{\ell'} = \frac{(1 - x_1^o)}{(1 - x_1^{o'})} \quad (\text{V.5.3.})$$

donde x_1^o y $x_1^{o'}$ representan las fracciones molares iniciales de solvente volátil para cada una de las dos corridas.

En realidad, ningún modelo de película homogénea es capaz de explicar la concavidad de los gráficos v vs \bar{c} y la coincidencia que dichos gráficos presentan para corridas realizadas con mezclas de diferente composición inicial utilizando el mismo caudal de gas de secado. Para tratar de explicar estos hechos experimentales se puede suponer la formación en la interfase gas/líquido de una capa superficial de espesor $\delta \ll \ell$ o "piel", en la cual el solvente volátil presenta una difusividad muy baja. El líquido que se encuentra por debajo de esa piel tiene una composición uniforme $c = \bar{c} \neq f(z)$, y la concentración cae desde \bar{c} hasta c_δ a través del espesor δ . Para simplificar las cosas puede suponerse que esa caída de concentración es lineal, con lo cual el gradiente será de la forma:

$$\left(\frac{\partial c}{\partial z} \right) = \frac{(c_\delta - \bar{c})}{\delta} \quad (\text{V.5.4.})$$

y la velocidad de evaporación será entonces:

$$v = -D.S \left(\frac{\partial c}{\partial z} \right) = \frac{D.S}{\delta} (\bar{c} - c_\delta) \quad (\text{V.5.5.})$$

donde D es el coeficiente de difusión en la piel. En tanto D , λ y $(\bar{c} - c_A)$ no dependan de ℓ , la velocidad de evaporación para una dada concentración promedio será independiente de la composición inicial de la mezcla. La concavidad de los gráficos de v vs \bar{c} puede ser justificada a través de una adecuada relación entre c_A y \bar{c} , por ejemplo, $c_A = a \cdot \bar{c}^b$, con $b > 1$.

La existencia de esta capa superficial con propiedades diferentes a las del resto del fluido subyacente fue propuesta por Crank y Park [11] para el secado de películas de polímeros, y ha sido adoptada por varios autores, tales como Sletmoe [12] y Kornum [13] entre otros. Los resultados experimentales aquí obtenidos indican que este comportamiento no está limitado al caso de polímeros, sino que el proceso de secado de películas en cuya constitución intervienen sustancias de peso molecular relativamente bajo, como escualano o sulfolano, también requieren de un modelo de este tipo para su mejor comprensión.

REFERENCIAS

1. C.M.Hansen, Off.Digest Fed.Soc.Paint Technol. 1965, 37(480), 57-77.
2. C.M.Hansen, J.Oil Colour Chem.Assoc. 1968, 51, 27-43.
3. C.M.Hansen, Ind.Eng.Chem.Prod.Res.Develop. 1970, 9, 282-286.
4. P.J.Flory, "Principles of Polymer Chemistry"; Cornell University Press, Ithaca, NY, 1953, Cap. XII.

5. A.J.Ashworth, J.Chem.Soc.Faraday Trans. I 1973,69,459-466.
6. H.Renon, J.M.Prausnitz, A.I.Ch.E. Journal 1968,14,135-144.
7. S.J.Ashcroft, A.D.Clayton, R.B.Shearn, J.Chem.Eng.Data 1979,24,195-199.
8. J.Crank, "The Mathematics of Diffusion"; Oxford University Press, London, 1956.
9. Y.Khatir, J.Bouzon, J.M.Vergnaud, Polymer Testing 1986,6,253-265.
10. H.S.Carslaw, J.C.Jaeger, "Conduction of Heat in Solids"; Oxford University Press, London, 2nd.Ed.,1959.
11. J.Crank, G.S.Park, Trans.Faraday Soc. 1951,47,1072-1084.
12. G.M.Sletmoe, J.Paint Technol. 1970,42(543),246-259.
13. L.O.Kornum, J.Oil Colour Chem.Assoc. 1980,63,103-122.

CONCLUSIONES

Del análisis de los estudios realizados pueden extraerse una serie de conclusiones:

1. El método experimental desarrollado permite medir velocidades de evaporación de solventes desde matrices de diferente naturaleza, con un estricto control de las condiciones operacionales. Tanto la termostatación de los gases de barrido y de la celda de evaporación como el caudal pueden ser muy bien controlados, obteniéndose un perfil de flujo reproducible.

Se puede trabajar a muy bajos caudales, acercándose así a las condiciones en que tiene lugar el secado espontáneo de películas. Las velocidades de evaporación pueden en estas condiciones referirse a la temperatura de la celda, en contraposición a lo que ocurre en los métodos gravimétricos tradicionales en los cuales el enfriamiento evaporativo es

importante.

Por otra parte, al tratarse de un método diferencial discontinuo, se puede analizar la composición de los pulsos de vapor emergentes enviándolos a un detector previo pasaje por una columna cromatográfica separadora. Esto permite medir velocidades de evaporación individuales desde mezclas de solventes.

2. Cuando se estudia la velocidad de evaporación de solventes puros se encuentra que ésta permanece constante hasta prácticamente el secado total y que cuando hay más de un componente la velocidad total de evaporación puede expresarse como la suma de sus velocidades individuales. Si bien existe un procedimiento para calcular las curvas teóricas de evaporación de mezclas de solventes volátiles, hasta el momento nunca había sido contrastado con evidencia experimental. Se ha comprobado esa metodología y se puede concluir que la evaporación en estos sistemas acontece en condiciones muy cercanas a las de equilibrio, y que por lo tanto la velocidad de evaporación puede describirse en función de propiedades de equilibrio en solución.

3. La presencia de una sustancia no volátil en la mezcla produce un cambio en el régimen de secado; su evolución no puede predecirse exclusivamente en base a datos de equilibrio líquido/vapor y deben tenerse en cuenta los fenómenos de difusión. Este comportamiento justifica la necesidad de

contar con un método experimental que permita medir la velocidad de evaporación de los solventes presentes en formulaciones reales.

Se ha planteado un modelo que considera que la difusión no es lo suficientemente rápida como para relajar el perfil de concentraciones en el líquido, pero tampoco tan lenta como para permitir que la superficie del mismo alcance la composición de equilibrio con el gas. Si bien este modelo explica el hecho de que los gráficos de velocidad en función de concentración sean cóncavos hacia el eje de abscisas, no es capaz de explicar cómo, en corridas realizadas utilizando el mismo caudal de gas de secado, pero distinta composición inicial, se alcanza el mismo valor de velocidad de evaporación para el mismo valor de concentración promedio.

Para poder explicar este hecho experimental se propone un modelo que supone la existencia de una capa superficial extremadamente fina o "piel", en la cual el solvente presenta una difusividad muy baja. Por debajo de esa piel la concentración del líquido se supone uniforme y la caída de concentración sólo se produce en el espesor de la piel. En tanto las propiedades de la piel no dependan del espesor total de la película, la velocidad de evaporación para una dada concentración promedio deberá ser independiente de la composición inicial de la mezcla, tal como indica la evidencia experimental.

Zustaville.

APENDICE I

```
10 REM CURVAS TEORICAS
20 INPUT "INGRESE CANTIDAD DE COMPONENTES,K=";K
25 INPUT "INGRESE NUMERO DE GRUPOS,F=";F
30 INPUT "VALOR DE B?";B:REM B ES EL NUMERO DE GRUPOS PARA
    CALCULAR GC
40 DIM VO(K),YO(K),Y(K),MO(K),M(K),VE(K),Q(F),V(F,K),G(F,K),
    A(F,F),F(F,F),S(F),X(F),H(F)
50 DIM GR(K),D(K),NU(B,K),RA(B,K),Z(B,K),P(K),L(K),T(K),FI(K),
    GC(K),GT(K),PM(K)
70 FOR J=1 TO K
80 PRINT "VO(";J;")="; :REM VO(J)=VELOCIDAD DEL COMPONENTE J
    PURO
90 INPUT VO(J)
100 PRINT "YO(";J;")="; :REM YO(J)=COMPOSICION INICIAL DEL
    COMPONENTE J
110 INPUT YO(J)
120 Y(J)=YO(J)
130 PRINT "MO(";J;")="; :REM MO(J)=MASA INICIAL DEL COMPONENTE J
140 INPUT MO(J)
150 PRINT "PM(";J;")=";
160 INPUT PM(J) :REM PM(J)=PESO MOLECULAR DEL COMPONENTE J
170 NEXT J
180 INPUT "INGRESE TEMPERATURA,T=";T
210 FOR I=1 TO F
220 PRINT "Q(";I;")=";
230 INPUT Q(I)
240 NEXT I
250 FOR J=1 TO K
260 FOR I= 1 TO F
270 PRINT "V(";I;",";J;")=";
```

```
280 INPUT V(I,J)
290 PRINT "G(";I;",";J;")=";
300 INPUT G(I,J)
310 NEXT I
320 NEXT J
330 FOR M=1 TO F
340 FOR I=1 TO F
350 PRINT "A(";M;",";I;")=";
360 INPUT A(M,I)
370 F(M,I)=EXP(-A(M,I)/T)
380 NEXT I
390 NEXT M
400 FOR J=1 TO K
410 FOR C=1 TO B
420 PRINT "NU(";C;",";J;")=";
430 INPUT NU(C,J) :REM NU(C,J)=CANTIDAD DE GRUPOS PARA
    CALCULAR GC
440 PRINT"Z(";C;",";J;")=";
450 INPUT Z(C,J) :REM Z ES Q
460 PRINT"RA(";C;",";J;")=";
470 INPUT RA(C,J) :REM RA ES R
480 NEXT C
490 NEXT J
500 GOSUB 710
510 FOR J=1 TO K
520 VE(J)=VD(J)*Y(J)*EXP(GT(J))
530 PRINT"VE(";J;")=";VE(J)
540 NEXT J
550 VET=0
560 FOR J=1 TO K
570 VET=VET+VE(J) :REM VET=VELOCIDAD DE EVAPORACION TOTAL
571 IF VET<0.000001 THEN1380
580 NEXT J
590 PRINT"VET=";VET
600 DT=1/VET :REM DT=DELTA T
601 OPEN1,4
602 PRINT#1,"          J          VE(J)          VET
    DT"
603 CLOSE1
604 OPEN1,4,1
605 OPEN2,4,2
606 PRINT#2,"          999          999.999999          999.999999
    999.9999"
607 FOR J = 1 TO K
608 PRINT#1,J;VE(J);VET;DT
609 NEXT J
610 CLOSE1:CLOSE2
620 FOR J=1 TO K
630 M(J)=MO(J)-(DT*VE(J))
640 S=S+(M(J)/PM(J))
650 NEXT J
```

```
660 FOR J=1 TO K
670 Y(J)=(M(J)/FM(J))/S
680 MO(J)=M(J)
690 NEXT J
691 M = 0
692 FOR J = 1 TO K
693 M = M+M(J)
694 NEXT J
695 IF M<0.001 THEN1380
700 GOTO 500
710 S1=0
720 FOR I=1 TO F
730 S=0
740 FOR J=1 TO K
750 S=S+(V(I,J)*Y(J))
760 NEXT J
770 S(I)=S
780 S1=S1+S
790 NEXT I
800 S2=0
810 FOR I=1 TO F
820 X(I)=S(I)/S1
830 S2=S2+Q(I)*X(I)
840 NEXT I
850 FOR I=1 TO F
860 H(I)=Q(I)*X(I)/S2
870 NEXT I
880 FOR I=1 TO F
890 S1=0
900 S3=0
910 FOR M=1 TO F
920 S2=0
930 FOR N=1 TO F
940 S2=S2+H(N)*F(N,M)
950 NEXT N
960 S1=S1+H(M)*F(1,M)/S2
970 S3=S3+H(M)*F(M,1)
980 NEXT M
990 R(I)=Q(I)*(1-LOG(S3)-S1)
1000 NEXT I
1010 FOR J=1 TO K
1020 GR=0
1030 FOR I=1 TO F
1040 GR=GR+V(I,J)*(R(I)-G(I,J))
1050 NEXT I
1060 GR(J)=GR
1070 PRINT"GR(";J;")=";GR(J)
1080 NEXT J
1090 FOR J=1 TO K
```

```
1100 S1=0
1110 S2=0
1120 FOR C=1 TO B
1130 S1=S1+NU(C,J)*RA(C,J)
1140 S2=S2+NU(C,J)*Z(C,J)
1150 NEXT C
1160 D(J)=S1
1170 P(J)=S2
1180 L(J)=5*(D(J)-P(J))-(D(J)-1)
1190 NEXT J
1200 S3=0
1210 S4=0
1220 S5=0
1230 FOR J=1 TO K
1240 S3=S3+P(J)*Y(J)
1250 S4=S4+D(J)*Y(J)
1260 S5=S5+L(J)*Y(J)
1270 NEXT J
1280 FOR J=1 TO K
1290 T(J)=P(J)*Y(J)/S3
1300 FI(J)=D(J)*Y(J)/S4
1310 GC(J)=LOG(FI(J)/Y(J))+5*P(J)*LOG(T(J)/FI(J))+L(J)-
      -FI(J)*S5/Y(J)
1320 NEXT J
1330 FOR J=1 TO K
1340 GT(J)=GC(J)+GR(J)
1350 PRINT"GT(";J;")=";GT(J)

1360 NEXT J
1370 RETURN
1380 END
```