

## 2 Fundamentos do processo de secagem

Durante a secagem de uma fase líquida constituída por  $n$  componentes, as moléculas voláteis localizadas na interface entre o líquido e a fase gasosa evaporam e passam para a corrente de ar aquecido que varre esta interface. As moléculas voláteis que estão imersas na fase líquida tendem a se difundir até atingirem a interface (superfície livre) e assim serem transferidas para a fase gasosa. Num processo de secagem industrial este fenômeno se estende até que o nível residual de componentes voláteis na fase líquida esteja abaixo de um valor especificado.

Há grande interesse na redução do tempo de secagem de qualquer processo de secagem industrial e grandes esforços são investidos neste sentido. De forma geral o tempo de secagem é afetado por duas famílias de fatores:

a) Fatores externos: Alteram a taxa de transferência de massa da fase líquida para o ambiente interno a estufa.

A velocidade, orientação e temperatura do ar insuflado em relação à interface líquido-vapor (intimamente ligado ao projeto da estufa) e o nível de saturação do ar no interior da estufa são alguns exemplos de fatores externos.

b) Fatores internos: Afetam a velocidade de difusão dos componentes voláteis dentro da fase líquida.

A concentração instantânea de cada componente, temperatura da fase líquida, forças de interação entre os componentes do líquido e forma das moléculas são alguns exemplos de fatores internos.

No caso de uma solução polimérica, a difusão dos solventes tem uma relação forte com a temperatura da solução. Um aumento da temperatura favorece a difusão dos solventes.

No início do processo de secagem (fig. 6), também conhecido por período com taxa de evaporação constante, há uma grande quantidade de moléculas voláteis na interface líquido-vapor e são os fatores externos que restringem a taxa de transferência de massa para a fase gasosa.

Após transcorrido certo tempo, a interface passa a ficar pobre em componentes voláteis e a restrição no transporte de massa para a fase gasosa passa a ser desempenhada pelos fatores internos, que determinam a velocidade com que as moléculas se difundem para a interface. A difusão de moléculas, seja ela em líquidos ou gases, é um processo lento por natureza. Daí vem o grande interesse no entendimento e otimização deste processo.

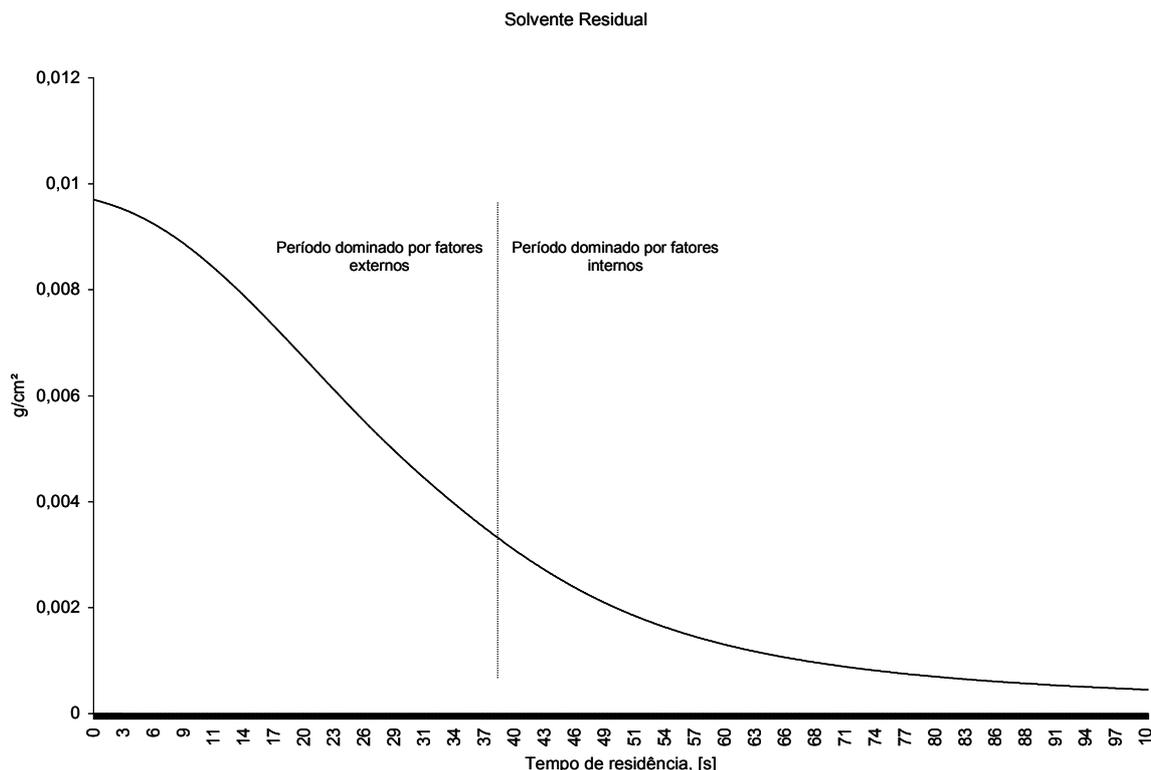


Figura 6 – Gráfico típico do processo de secagem

No caso específico de soluções poliméricas, dado que o aumento de temperatura facilita a difusão dos solventes para a interface, poderíamos pensar em aumentá-la indiscriminadamente até o tempo de secagem atingir um valor requerido. Porém o aumento da temperatura acima de um certo valor acarreta o aparecimento de uma grande quantidade de bolhas na camada revestida devido à ebulição da solução, o que é um defeito grave e inaceitável para o produto final.

A ebulição da solução ocorre quando sua pressão de vapor ultrapassa a pressão interna da estufa.

Portanto o conhecimento do limite de temperatura que a solução pode chegar antes do aparecimento de bolhas é de grande interesse prático para o engenheiro de processos.

Infelizmente a determinação da pressão de vapor da solução a partir da pressão parcial de cada componente é uma tarefa extremamente complexa e sujeita a um grande número de simplificações para se obter uma forma funcional para uso em simulação numérica. Este assunto será abordado com detalhes durante o desenvolvimento da teoria.

Em linhas gerais o processo de secagem pode ser modelado pelas equações de transferência de calor e massa, tendo como condições de contorno os parâmetros externos de convecção dados pelo escoamento de ar aquecido sobre a superfície da fase líquida e substrato.

Em se tratando de secagem de soluções poliméricas, o sistema de equações diferenciais apresenta caráter fortemente não linear, pois os coeficientes de difusão dos componentes na fase líquida dependem da suas concentrações instantâneas e da temperatura da solução. A presença da superfície livre também é um fator importante para o aumento da não linearidade do sistema.

## 2.1 Modelo

O principal objetivo da análise que será desenvolvida é prever o nível final de solvente residual após certo tempo de secagem, temperatura de ajuste da estufa e outros parâmetros de processo e propriedades da solução.

Partiremos do estabelecimento de um modelo matemático que represente a realidade física de forma satisfatória.

A Figura 7 mostra a geometria do problema, as setas verticais na fase líquida representam o fluxo de massa para a interface e na fase gasosa representam a transferência de massa do líquido para o ar.

As setas maiores em curva representam a convecção de ar aquecido sobre a superfície da fase líquida e no substrato.

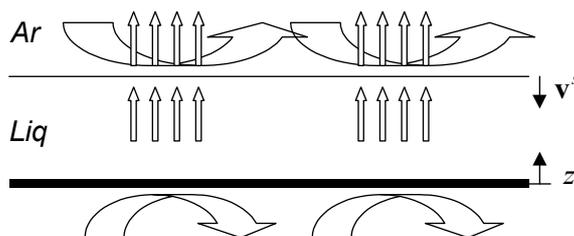


Figura 7 - Secagem da camada de líquido revestida sobre o substrato

Conforme a secagem se desenvolve os componentes voláteis da fase líquida migram para a fase gasosa e por consequência a espessura da camada de líquido sobre o substrato diminui na velocidade  $v^s = \frac{dl(t)}{dt}$ .

Duas fases estão presentes no problema em questão: a fase líquida (polímero e solventes) definida por sua temperatura, pressão e composição, e a fase gasosa (vapores de solvente e ar), também determinada pelas mesmas variáveis termodinâmicas.

Embora estas fases não estejam em equilíbrio— pois se estivessem não haveria transferência de massa para a fase gasosa— é comum o uso deste conceito para a simplificação do problema.

A teoria da difusão de massa deve estar presente na análise do processo de secagem assim como o fenômeno de transferência de calor por convecção, pois é a fonte de energia para o aumento da taxa de evaporação dos solventes e diminuição do tempo de secagem.

Nas seções que se seguem, os fenômenos de difusão de massa, transferência de calor e os conceitos de termodinâmica de soluções serão abordados com detalhes.

### 2.1.1

#### Transferência de massa da fase líquida para a fase gasosa

Consideremos a fase líquida da Figura 7, formada por  $n$  componentes misturados de forma homogênea. Esta mistura pode ser considerada um sistema contínuo do ponto de vista da mecânica dos fluidos, e assim regida pela lei da conservação da massa.

A conservação da massa para cada espécie química presente nesta mistura é descrita pela seguinte equação:

$$\frac{\partial \rho_i}{\partial t} + \nabla \cdot \mathbf{n}_i = R_i \quad \text{para } 0 < z < l(t)$$

onde:

$\rho_i$  = concentração da espécie  $i$ , [g/cm<sup>3</sup>]

$\mathbf{n}_i$  = fluxo da espécie  $i$ , [g/cm<sup>2</sup>.s]

$R_i$  = Taxa de formação da espécie  $i$  por reação química, [g/cm<sup>3</sup>.s]

Esta equação mostra que a taxa de aumento de massa da espécie  $i$  dentro de um volume de controle fixo (segundo um referencial inercial fora do líquido) é igual à taxa de entrada de massa menos a taxa de saída de massa pelos limites deste volume de controle, mais a taxa de formação da espécie  $i$  dentro do mesmo.

Esta equação é válida para quaisquer espécies químicas que possam estar presentes na mistura.

Vale lembrar que a equação da conservação das espécies químicas é aplicada para cada fase em separado. Sua aplicação num sistema multifásico poderia gerar descontinuidade na função concentração quando avaliada nas interfaces entre fases.

Como a mistura sofre encolhimento devido à evaporação dos solventes, é conveniente escolhermos um referencial que se movimenta de acordo com a superfície livre do líquido. Desta forma devemos considerar a derivada material:

$$\frac{d\rho_i}{dt} = \frac{\partial\rho_i}{\partial t} + \mathbf{v}^p \bullet \nabla\rho_i$$

Esta transformação acopla o referencial ao volume de controle e ambos se movimentam com velocidade  $\mathbf{v}^p$ . Esta velocidade não é fixa *a priori*, porém por conveniência a relacionaremos à velocidade da superfície livre,  $v^s = \frac{dl(t)}{dt}$ .

Assim a equação da conservação das espécies químicas, sob o novo referencial, adquire a seguinte forma:

$$\frac{d\rho_i}{dt} = -\nabla \bullet \mathbf{n}_i + \mathbf{v}^p \bullet \nabla\rho_i + R_i$$

O fluxo de massa da espécie  $i$  através do volume de controle,  $\mathbf{n}_i$ , é dado por:

$$\mathbf{n}_i = \rho_i \mathbf{v}_i$$

onde  $\mathbf{v}_i$  é a velocidade da espécie  $i$ .

O fluxo de massa pode ser dividido em um componente convectivo e outro difusivo:

$$\mathbf{n}_i = \rho_i \mathbf{v}_i = \rho_i \mathbf{v}_{ref} + \rho_i (\mathbf{v}_i - \mathbf{v}_{ref})$$

onde  $\mathbf{v}_{ref}$  é uma velocidade de referência escolhida convenientemente para representar a convecção de massa dentro da fase e  $\mathbf{v}_i - \mathbf{v}_{ref}$  é a velocidade de difusão da espécie  $i$ .

Esta separação entre fluxo convectivo e fluxo difusivo é útil pelo fato de existir um modelo que relaciona o fluxo difusivo de uma espécie  $i$ ,  $\mathbf{j}_i = \rho_i(\mathbf{v}_i - \mathbf{v}_{ref})$ , com o gradiente de concentração desta espécie dentro da fase considerada. Este modelo é a lei de Fick, que apresentaremos logo em seguida.

Neste momento podemos substituir o fluxo total de massa de cada espécie,  $\mathbf{n}_i$ , por suas parcelas e escrever a equação da conservação das espécies químicas da seguinte forma:

$$\frac{d\rho_i}{dt} = -\nabla \cdot \rho_i \mathbf{v}_{ref} - \nabla \cdot \mathbf{j}_i + \mathbf{v}^p \cdot \nabla \rho_i + R_i$$

Note que a equação acima ainda continua geral, pois não fizemos nenhuma simplificação que pudesse restringir seu escopo de aplicação. Assim precisamos escolher uma velocidade de referência para a convecção de massa e definirmos o modelo para a difusão.

A partir deste ponto teremos que assumir algumas condições que podem não ser rigorosamente verdadeiras na maioria das vezes (com certeza não são!), mas que nos ajudarão a simplificar a equação acima sem muito prejuízo no resultado final.

Assumiremos que não há reação química dentro da fase líquida, portanto  $R_i = 0$ . Esta simplificação é perfeitamente aceitável desde que conheçamos os componentes da mistura e saibamos que não irão reagir.

A próxima simplificação é assumirmos que a mistura é uma solução *ideal* (assumimos desde o início que a mistura era homogênea para podermos aceitar o conceito de contínuo e assim aplicarmos a equação da conservação das espécies químicas, porém iremos considerar que esta mistura homogênea é uma solução para facilitar a nomenclatura. A mesma análise poderia ser feita no caso de uma emulsão).

Em uma solução ideal o volume específico parcial de cada componente em solução é exatamente igual ao volume específico deste componente puro.

$$\widehat{V}_i = \widehat{V}_i(T, P) \quad [\text{cm}^3 / \text{g}]$$

Na prática, isto significa que se misturarmos 1 litro do componente A com 1 litro do componente B na mesma temperatura, conseguiremos exatamente 2 litros da mistura A+B, assim não há mudança de volume específico dos componentes devido à mistura.

Esta simplificação é bem mais séria que a anterior, pois poucas soluções apresentam este caráter ideal e na maioria das vezes o volume específico parcial de um componente em solução é função da temperatura, pressão e composição instantânea da solução. Apesar disto, vários artigos sobre secagem de filmes trazem esta simplificação com resultados aceitáveis [Yapel, 1998] [Cairncross, 1995] [Price, 1999] [Alsoy, 1999; 2001].

Uma das vantagens em considerarmos a solução ideal é que a velocidade média volumétrica da solução,  $\mathbf{v}^v = \sum_1^n \phi_i \mathbf{v}_i$  ( $\phi_i = \rho_i \hat{V}_i$  é a fração volumétrica do componente  $i$  na solução), se torna constante em toda a solução [Cairncross, 1995].

Como na interface com o substrato *impermeável* a velocidade de todos os componentes é zero, então  $\mathbf{v}^v = 0$  para todo o domínio!

Assim tomando a velocidade de referência como sendo a velocidade média volumétrica, simplifica-se a equação da conservação das espécies químicas.

O próximo passo é a determinação do modelo para quantificar o fluxo difusivo de cada componente dentro da fase líquida. Uma escolha lógica é a lei de Fick:

$$\mathbf{j}_i^v = - \sum_{k=1}^{n-1} D_{ik} \nabla \rho_k \quad [\text{g/cm}^2\text{s}]$$

$D_{ik}(T, P, \rho_1, \dots, \rho_{n-1})$  é o coeficiente de difusão mútua do componente  $i$  em decorrência de um gradiente de concentração do componente  $k$ .

O somatório acima é feito sobre cada concentração dos componentes da solução menos um, pois o fluxo deste último componente pode ser automaticamente definido pela relação  $\sum_1^n \mathbf{j}_i^v \hat{V}_i = 0$ .

O índice acima do fluxo difusivo,  $\mathbf{j}_i^v$ , significa que este é relativo a velocidade média volumétrica. Se tivéssemos escolhido outra velocidade de referência, como por exemplo a velocidade média de massa,  $\mathbf{v}^m = \sum_1^n x_i \mathbf{v}_i$  ( $x$  é a fração em massa), o fluxo difusivo teria o seguinte formato:

$$\mathbf{j}_i^m = - \sum_{k=1}^{n-1} D_{ik} \rho \nabla x_k$$

$\rho$  é a densidade total da solução.

A vantagem da escolha da lei de Fick é que ela é válida para um número relativamente grande de casos e tem uma forma simples de fácil aplicação desde que todos os dados estejam disponíveis.

Existem casos onde o uso da lei de Fick traz grandes desvios em relação ao observado na prática, este assunto será mais detalhado na seção sobre tipos de difusão.

Podemos então atualizar a equação da conservação das espécies químicas com as simplificações e hipóteses feitas.

$$\frac{d\rho_i}{dt} = \nabla \cdot \sum_{j=1}^{n-1} D_{ij} \nabla \rho_j + \mathbf{v}^p \cdot \nabla \rho_i$$

Faremos ainda mais uma simplificação: assumiremos que o líquido revestido é relativamente uniforme e que não há difusão de massa na direção horizontal (ao longo do substrato), assim o modelo passa a ser unidimensional.

$$\frac{d\rho_i}{dt} = \frac{\partial}{\partial z} \left( \sum_{j=1}^{n-1} D_{ij} \frac{\partial \rho_j}{\partial z} \right) + v^p \frac{\partial \rho_i}{\partial z} \quad 0 < z < l(t)$$

$D_{ij}(T, P, \rho_1, \dots, \rho_{n-1})$  deve ser conhecido *a priori* e  $v^p$  definido como for conveniente.

No nosso caso assumiremos  $v^p = v^s \frac{z(p)}{l(t)}$ , onde  $z(p)$  é a coordenada do ponto considerado.

A solução da equação acima para cada componente sujeita às condições de contorno pertinentes nos dará o campo de concentração de cada componente  $i$  dentro da fase líquida constituída por  $n$  componentes, onde foram feitas as seguintes simplificações e hipóteses:

- Não há reação química.
- O contínuo é uma solução ideal.
- O substrato é impermeável.
- A lei de Fick é aplicável.
- A espessura é uniforme e não há gradiente de concentração na direção horizontal.

A partir daqui também assumiremos que todas as variáveis termodinâmicas ( $\hat{V}_i, \rho_i, \hat{H}_i$ ) e coeficiente de transporte ( $D_{ij}, k_i$ ) são independentes da pressão e a fase gasosa é uma mistura de gases ideais.

Ainda é necessário estabelecermos as duas condições de contorno para a concentração de cada componente  $i$  e sua condição inicial,  $\rho_{0i}$ . Passaremos então a esta definição.

### 2.1.1.1 Condições de contorno para a equação da conservação das espécies químicas

Consideremos a Figura 8 representando a interface da fase líquida com a fase gasosa.

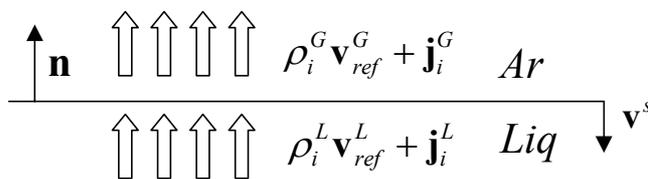


Figura 8 - Balanço de massa na interface líquido-vapor

Pela lei da conservação da massa, aplicada a um volume de controle que compreende esta interface, sabemos que o fluxo de massa que entra no volume de controle menos o fluxo de massa que sai é igual à taxa de aumento de massa no volume de controle. Se tomarmos este volume de controle compreendendo apenas a interface, este volume será desprezível e assim não haverá acúmulo de massa.

A equação da conservação de massa considerando um referencial sobre a interface, tem a seguinte forma:

$$\mathbf{n} \cdot (\rho_i^L \mathbf{v}_{ref}^L + \mathbf{j}_i^L) = \mathbf{n} \cdot (\rho_i^G \mathbf{v}_{ref}^G + \mathbf{j}_i^G)$$

$\mathbf{n}$  é o versor normal à interface e a quantidade entre parênteses é o fluxo total de massa devido à convecção e difusão.

Porém precisamos considerar o efeito da velocidade da interface no fluxo de massa líquido de cada componente. Assumindo que a interface se movimenta com velocidade  $\mathbf{v}^s$  no sentido indicado na figura, ela induz um fluxo de massa de  $i$  dado por  $\rho_i \mathbf{v}^s$  [g/cm<sup>2</sup>s] tendendo a aumentar o fluxo já existente. Para adicionarmos este fluxo de massa induzido e mantermos a igualdade, temos que somar  $-\rho_i \mathbf{v}^s$  em ambos os lados da equação acima, pois o sentido da velocidade da interface é contrário a orientação positiva da coordenada vertical.

$$\mathbf{n} \bullet (\rho_i^L \mathbf{v}_{ref}^L + \mathbf{j}_i^L - \rho_i \mathbf{v}^s) = \mathbf{n} \bullet (\rho_i^G \mathbf{v}_{ref}^G + \mathbf{j}_i^G - \rho_i \mathbf{v}^s)$$

Esta é a forma mais geral do balanço de massa em uma interface.[Scriven, 1989]

Para podermos utilizar este sistema de equações como condição de contorno para a equação da conservação das espécies químicas deduzida na seção anterior, precisaremos assumir mais algumas hipóteses.

O lado direito da equação acima representa o fluxo de massa do componente  $i$  na fase gasosa.

Assumindo que este fluxo de massa pode ser aproximado por um coeficiente de transferência de massa do componente  $i$  ( $k_i^G$  [s/cm]) vezes a diferença de pressão parcial ( $P_{i,int}^G - P_{i,\infty}^G$ ) [g/cm.s<sup>2</sup>] deste componente entre um ponto muito próximo a interface (porém do lado da fase gasosa) e outro ponto no interior desta fase, temos:

$$\mathbf{n} \bullet (\rho_i^L \mathbf{v}_{ref}^L + \mathbf{j}_i^L - \rho_i \mathbf{v}^s) = k_i^G (P_{i,int}^G - P_{i,\infty}^G)$$

Como já havíamos assumido nossa velocidade de referência,  $\mathbf{v}_{ref}$ , como sendo a velocidade média volumétrica (que segundo nossas simplificações se torna zero) e considerado o problema unidimensional, escrevemos a condição de contorno na interface líquido-vapor para o componente  $i$  da seguinte forma.

$$-\sum_{j=1}^{n-1} D_{ij} \frac{\partial \rho_j}{\partial z} = \rho_i v^s + k_i^G (P_{i,int}^G - P_{i,\infty}^G) \quad z = l(t) \quad i=1, \dots, n-1$$

Para determinação da velocidade da interface,  $v^s$ , precisamos multiplicar a equação de cada componente acima pelo volume específico destes componentes e somar todas as equações resultantes. Depois de utilizarmos o conceito de solução ideal, chegaremos a:

$$v^s = \frac{dl(t)}{dt} = -\sum_I^n \hat{V}_I k_I^G (P_{i,int}^G - P_{i,\infty}^G)$$

$D_{ij}(T, \rho_1, \dots, \rho_{n-1})$  e  $P_{i,\infty}^G$  são fornecidos previamente. O modelo utilizado para determinar  $k_i^G(T, \text{escoamento na interface})$  será apresentado na seção 2.1.6,  $P_{i,int}^G(T, \rho_i^G)$  é determinado através de considerações de equilíbrio de fases, o que será visto na próxima seção.

Por enquanto voltemos para a definição da condição de contorno na outra extremidade do domínio, na interface com o substrato,  $z = 0$ .

Na seção anterior assumimos que o substrato é impermeável, portanto não há fluxo de massa através do mesmo.

$$j_i = -\sum_{k=1}^{n-1} D_{ik} \frac{\partial \rho_k}{\partial z} = 0 \Rightarrow \frac{\partial \rho_k}{\partial z} = 0 \quad z = 0 \quad k=1, \dots, n$$

Como condições iniciais, assumiremos:

$$\rho_i(0) = \rho_{0,i} \quad ; \quad l(0) = e_0$$

### 2.1.2 Equilíbrio de fases

Vamos fazer uma pequena recapitulação do conceito de equilíbrio de fases e a partir daí definirmos uma expressão para  $P_{i,int}^G$ .

Consideremos a Figura 9 representando um sistema *isolado, não reativo*, constituído por uma fase líquida (n componentes) e uma fase gasosa formada pelos mesmos componentes.

Vapor	$y_i$	T, P
Líquido	$x_i$	

Figura 9 - Sistema constituído por duas fases em equilíbrio

A fração molar do componente i na fase gasosa é definida por  $y_i$ , enquanto a fração molar deste mesmo componente na fase líquida é definida por  $x_i$ .

$$\sum_1^n x_i = \sum_i^n y_i = 1$$

Assumamos que a temperatura e a pressão são uniformes dentro do sistema, portanto o mesmo está em equilíbrio térmico (não há fluxo de calor) e mecânico (não há fluxo convectivo causado por gradiente pressão).

Queremos saber qual é a relação entre a pressão parcial do componente i na interface do lado da fase gasosa,  $P_{i,int}^G$ , com as propriedades termodinâmicas da fase líquida *quando as fases estão em equilíbrio*.

Por equilíbrio entre fases entendemos uma situação onde não há fluxo *líquido* de massa de uma fase para outra. Logicamente algumas moléculas

possuem maior energia que outras e assim podem romper a barreira da interface e passarem para a outra fase, porém este movimento ocorre nos dois sentidos e assim o fluxo líquido de massa se torna zero.

Aqui vale uma crítica, pois estamos utilizando o conceito de equilíbrio para determinarmos uma relação necessária para modelarmos o processo de secagem que é nitidamente um processo onde não existe equilíbrio térmico, mecânico (vide o aparecimento de bolhas por diferença de pressão entre o líquido e o ambiente interno da estufa) e nem entre fases (pois do contrário não haveria secagem). Porém se tomarmos um volume de controle infinitesimal compreendendo a interface entre as fases, podemos considerar desprezíveis o gradiente de temperatura e pressão existentes nessa região. Em adição, podemos considerar que embora exista um fluxo líquido de massa através da interface, num instante infinitesimal este fluxo tende a zero e assim temos uma situação de *equilíbrio instantâneo entre as fases*.

Todas estas hipóteses não teriam valor se os resultados conseguidos até o momento se afastassem muito da realidade, não é o que vem sendo relatado pelas pesquisas sobre secagem que utilizaram o conceito de equilíbrio.

Então voltemos à análise do sistema da Figura 9.

A condição necessária e suficiente para haver o equilíbrio entre as fases em um sistema isolado é que a energia livre total de Gibbs,  $G^t$ , seja mínima com relação a todas as mudanças de composição possíveis em uma dada temperatura e pressão.

Enquanto o sistema não atinge o equilíbrio entre as fases para uma dada temperatura e pressão, os processos de transferência de massa ocorrem e diminuem a energia livre total até um ponto em que esta atinge um valor mínimo, esta é a situação de equilíbrio.

O uso da propriedade termodinâmica fugacidade,  $f$ , ao invés da energia livre é mais comum para quantificação das propriedades no equilíbrio.

Assim o equilíbrio entre fases é atingido quando a fugacidade de cada componente na fase líquida é igual à fugacidade do respectivo componente na fase gasosa.

$$\hat{f}_i^L = \hat{f}_i^G \quad i = 1, \dots, n$$

O chapéu sobre o símbolo de fugacidade do componente  $i$ ,  $f_i$ , significa a fugacidade do componente em solução (no caso da fase líquida) ou na mistura (no

caso da fase gasosa). Em geral a fugacidade do componente em mistura é diferente de sua fugacidade quando puro.

A fugacidade é uma propriedade termodinâmica e assim depende da temperatura, pressão e composição do sistema.

Para um caso geral de uma fase líquida e uma fase gasosa quaisquer, a equação acima assume a seguinte forma em termos de outras propriedades termodinâmicas.

$$\hat{f}_i^L = x_i \gamma_i f_i^0$$

$$\hat{f}_i^G = y_i \hat{\phi}_i P$$

$\gamma_i(T, P, x_1, \dots, x_{n-1})$  é o coeficiente de atividade de  $i$  e mede o quociente entre a fugacidade do componente  $i$  na solução,  $\hat{f}_i$ , e a fugacidade deste mesmo componente se estivesse em uma solução ideal,  $x_i f_i^0$ .

$f_i^0(T, P)$  é a fugacidade do componente  $i$  puro num estado padrão na mesma temperatura e pressão da solução.

$\hat{\phi}_i(T, P, y_1, \dots, y_{n-1})$  é o coeficiente de fugacidade do componente  $i$ .

Para podermos utilizar estas equações e determinarmos a relação entre as variáveis da fase líquida e da fase gasosa, teríamos que descobrir a equação de estado que relaciona as variáveis termodinâmicas ( $P, V, T$ ) para cada fase e para toda faixa de composições na região de interesse e então resolvermos o sistema de equações não lineares resultante.

Este procedimento requer uma quantidade enorme de dados experimentais. Em adição, os modelos existentes para equação de estado são poucos e de uso restrito a casos específicos.

Adotaremos algumas hipóteses para simplificação do nosso modelo, assumindo que a fase gasosa é uma mistura de gases ideais,  $\Rightarrow \hat{\phi}_i = 1$  para  $i=1, \dots, n$ , e as propriedades termodinâmicas acima são independentes da pressão,  $\Rightarrow f_i^0(T, P) = P_{v,i}(T)$  para  $i=1, \dots, n$ .

$P_{v,i}(T)$  é a pressão de vapor do componente  $i$ , e pode ser determinada pelo seguinte modelo.

$$\log P_{v,i} = A_i + \frac{B_i}{T} + C_i \log T + D_i T + E_i T^2 \quad i = 1, \dots, n$$

Os parâmetros A, B, C, D, E somente dependem da substância escolhida.

Adotando as hipóteses acima e lembrando que  $\gamma_i = \frac{a_i}{x_i}$  ( $a_i(T, x_1, \dots, x_{n-1})$  é a atividade do componente i na solução), a equação de equilíbrio de fases fica:

$$P_{i,\text{int}}^G = y_i P = x_i \gamma_i P_{v,i} = a_i P_{v,i} \quad i = 1, \dots, n$$

A equação acima relaciona a pressão parcial do componente i na interface do lado da fase gasosa com a pressão de vapor deste elemento puro. O fator de proporcionalidade é a atividade deste componente na solução.

Ainda precisamos de uma relação funcional para a atividade do componente i na solução,  $a_i$ .

Se houvésssemos adotado a hipótese de solução ideal no desenvolvimento da expressão acima, chegaríamos a conclusão que  $a_i = x_i$ .

$$P_{i,\text{int}}^G = x_i P_{v,i} \quad i = 1, \dots, n$$

A equação acima é a *lei de Raoult*, porém tem aplicação muito restrita a soluções com componentes de tamanho e natureza química semelhantes. Por isto não a adotaremos.

*P. Flory e M. Huggins* [Flory, 1953] propuseram uma expressão para o cálculo da atividade dos componentes em uma solução. Veremos isto na próxima seção.

### 2.1.3 Atividade dos componentes em uma solução

Até o momento não havíamos restringido o número de componentes da fase líquida, deixamos todo o desenvolvimento da forma mais geral possível utilizando somente as simplificações e hipóteses necessárias a cada momento.

A partir deste ponto teremos que definir o número de componentes da solução, que será constituída de no *máximo três componentes* (um polímero em um ou dois solventes).

Isto se deve ao fato de que entre os raros modelos existentes para determinação da atividade de componentes em uma solução, o mais usado— o modelo proposto por Paul Flory e Maurice Huggins— não foi explorado para estudo de casos onde o número de componentes é maior que três. Mesmo a

aplicação do modelo de Flory-Huggins em soluções ternárias é pouco divulgado, devido à complexidade do assunto.

O modelo de Flory-Huggins relaciona a atividade de cada solvente na solução,  $a_i$ , com a fração volumétrica de todos os componentes da solução,  $\phi_j$ , o volume molar de cada solvente,  $\tilde{V}_j$ , e com o fator de interação entre cada par de componentes da solução,  $\chi_{jk}(T, x_1, \dots, x_{n-1})$ .

$$a_1 = \phi_1 \exp \left[ (1 - \phi_1) - \left( \frac{\tilde{V}_1}{\tilde{V}_2} \right) \phi_2 + (\chi_{12} \phi_2 + \chi_{13} \phi_p) (\phi_2 + \phi_p) - \chi_{23} \left( \frac{\tilde{V}_1}{\tilde{V}_2} \right) \phi_2 \phi_p \right]$$

$$a_2 = \phi_2 \exp \left[ (1 - \phi_2) - \left( \frac{\tilde{V}_2}{\tilde{V}_1} \right) \phi_1 + \left( \chi_{12} \phi_1 \left( \frac{\tilde{V}_2}{\tilde{V}_1} \right) + \chi_{13} \phi_p \right) (\phi_1 + \phi_p) - \chi_{23} \left( \frac{\tilde{V}_2}{\tilde{V}_1} \right) \phi_1 \phi_p \right]$$

Se considerarmos que os componentes não sofrem mudança de volume específico durante a mistura,  $\bar{V}_i = V_i$ ,

$$\sum_1^3 \phi_i = \sum_1^3 \rho_i \bar{V}_i = \sum_1^3 \rho_i V_i = 1$$

o volume molar de cada componente da solução será o próprio volume molar do componente puro,  $\tilde{V}_i = V_i \times MM_i$  [cm<sup>3</sup>/mol].

$\chi_{jk}(T, x_1, \dots, x_{n-1})$  deve ser determinado através de experimentos e fornecido ao modelo, e esta é a grande dificuldade.

Os fatores de interação,  $\chi_{jk}$ , representam a maior ou menor afinidade entre os componentes da solução e seu valor é tanto maior quanto menor for a afinidade entre estes componentes.

Basicamente são feitos experimentos de diluição de uma pequena quantidade de polímero em cada solvente para determinação dos coeficientes  $\chi_{13}$  e  $\chi_{23}$  (os índices 1 e 2 representam os solventes e o índice 3 representa o polímero). Para determinação de  $\chi_{12}$  utilizam-se dados de equilíbrio de fase de uma solução formada somente com os 2 solventes.

Como geralmente os fatores de interação mostram uma dependência da temperatura e composição, o levantamento destes dados se torna muito trabalhoso e sujeito a grandes erros.

Em alguns estudos reportados foram utilizados  $\chi_{jk}$  constantes sem perda expressiva de acuracidade [Price, 1999] [Alsoy, 1999].

*E. Favre* reportou estudos feitos com soluções ternárias utilizando o modelo de Flory-Huggins (com fatores de interação constantes) para determinação da atividade dos solventes [Favre, 1996] e concluiu que os dados experimentais estavam de acordo com o modelo para solução de elastômero em solventes apolares. Quando o polímero escolhido apresentava certa cristalinidade ou os solventes eram polares, o modelo não apresentou bom desempenho.

*Bristow e Watson's [1958]* propuseram a seguinte fórmula semi-empírica para cálculo do fator de interação entre solvente e polímero em uma *solução binária*.

$$\chi_{12} = 0,35 + \frac{\tilde{V}_1}{RT} (\delta_1 - \delta_2)^2$$

$\delta_1, \delta_2$  são parâmetros de solubilidade do solvente e polímero,  $[(\text{cal} / \text{cm}^3)^{1/2}]$  e  $R$  é a constante dos gases ideais,  $[\text{cal}/\text{K}\cdot\text{mol}]$

Trabalharemos com o modelo de Flory-Huggins para a determinação da atividade de cada solvente na solução.

#### 2.1.4 Temperatura de formação de bolhas

Temos mencionado que a formação de bolhas na camada revestida é um dos principais problemas que podem ocorrer no processo de secagem. O mecanismo de formação e crescimento de bolhas é complexo e ainda não completamente entendido.

Alguns pesquisadores consideram que a temperatura de formação de bolhas é atingida quando a pressão de vapor da solução ultrapassa a pressão interna da estufa [Cairncross, 1995] [Price, 1999] [Alsoy, 2001]. Precisamos então determinar a pressão de vapor da solução,  $P_v(T, x_1, \dots, x_{n-1})$ .

Da seção 2.1.2 vimos que a pressão parcial do solvente na interface entre a fase gasosa e a fase líquida pode ser modelada pela expressão abaixo:

$$P_{i,\text{int}}^G = y_i P = x_i \gamma_i P_{v,i} = a_i P_{v,i} \quad i = 1, \dots, n$$

Ou seja, a pressão parcial de um componente na interface é igual à pressão de vapor do componente puro vezes a atividade deste componente na interface.

Podemos estender este raciocínio e supor que a pressão de vapor de uma solução é igual à soma do produto das pressões de vapor dos componentes com as respectivas atividades dos mesmos.

$$P_v = \sum_I^n a_i P_{v,i}$$

Considerando a pressão interna na estufa como sendo a pressão atmosférica,  $P_{atm}$ , e uma *solução ternária com dois solventes e um polímero*, resolvemos a equação não linear abaixo e determinamos a temperatura em que devem ocorrer as bolhas.

$$\sum_I^{n-1} a_i P_{v,i} - P_{atm} = 0$$

Com  $a_i$  definido na seção 2.1.3 e  $P_{v,i}$  definido na seção 2.1.2.

A presença de ar disperso na fase líquida pode causar grandes desvios entre a temperatura de formação de bolhas prevista pelo modelo e a temperatura real de aparecimento de bolhas. O ar disperso na solução forçaria a inclusão de uma parcela relativa a sua contribuição na pressão de vapor da solução, proporcional a fração molar presente. Esta contribuição sempre tende a diminuir a temperatura de formação de bolhas.

O grande problema é que nunca sabemos qual é a fração molar de ar disperso na fase líquida e assim não conseguimos explicitar no modelo para cálculo da pressão de vapor da solução a parcela relativa ao ar.

Por este motivo é sempre aconselhável melhorar os processos de mistura, revestimento, filtragem e transporte de líquido para evitar ao máximo o contato entre a fase líquida e o ar.

### 2.1.5 Transferência de calor

Geralmente a energia necessária para a secagem da fase líquida provém da convecção de ar aquecido sobre a interface do líquido com a fase gasosa e sobre o substrato. Outras fontes de energia, como a radiação infravermelha, também podem ser utilizadas para aumentar a transferência de calor em determinadas zonas da estufa, porém não consideraremos esta possibilidade em nossa análise.

Dependendo do tipo de estufa, pode haver a possibilidade de ajuste independente das temperaturas e vazões de ar em cada lado do substrato revestido.

Trabalhos anteriores já avaliaram a ordem de grandeza do gradiente de temperatura que é desenvolvido ao longo da espessura do conjunto substrato/revestimento e a conclusão foi que este gradiente é desprezível [Yapel, 1988] [Alsoy, 1999].

Assim na presente análise assumimos que a temperatura é uniforme ao longo da espessura do conjunto substrato/revestimento.

O fluxo de calor que entra por convecção do lado da interface com a fase gasosa é  $-h^G(T - T^G)$ , o fluxo que entra pelo lado do substrato é  $-h^s(T - T^s)$  e o fluxo de calor que sai pelo efeito do resfriamento evaporativo é:

$$-\sum_1^2 k_i^G \Delta \hat{H}_{v,i} (P_{i,int}^G - P_{i,\infty}^G).$$

A equação da conservação da energia considerando parâmetros concentrados fica:

$$\frac{dT}{dt} = - \left[ \frac{h^G(T - T^G) + k_1^G \Delta \hat{H}_{v,1} (P_{1,int}^G - P_{1,\infty}^G) + k_2^G \Delta \hat{H}_{v,2} (P_{2,int}^G - P_{2,\infty}^G) + h^s(T - T^s)}{\rho^L Cp^L l(t) + \rho^s Cp^s H} \right]$$

$$T(0) = T_0$$

$h$  é o coeficiente de transferência de calor, [W/cm<sup>2</sup>.K].

$\Delta \hat{H}_{v,j}$  é o calor de vaporização do solvente  $j$ , [J/g].

$\rho^L, \rho^s$  são densidades médias da solução polimérica e substrato, [g/cm<sup>3</sup>]

$Cp^L, Cp^s$  são calores específicos da solução polimérica e substrato, [J/g.K]

### 2.1.6

#### Analogia entre coeficientes de transferência de calor e massa

Em geral os coeficientes de transferência de calor ( $h$ ) e de massa ( $k$ ) variam conforme a posição dentro de uma estufa, sendo comum o uso de um valor médio para representar estas grandezas.

Em virtude da maior dificuldade de medição do coeficiente de transferência de massa, é muito freqüente o uso de uma relação entre  $h$  e  $k$  [Yapel, 1988].

*Chilton e Colburn* propuseram uma analogia entre os fenômenos de transporte de calor, transporte de massa e transporte de momento [Chilton, 1934].

Esta analogia possibilita a estimativa de um coeficiente de transporte dado outro já conhecido.

Aplicado ao estudo de secagem aqui discutido, esta analogia fornece o seguinte resultado:

$$\frac{h^G M_j}{k_j} = \rho_{ar} C p_{ar} R \bar{T} \left( \frac{\rho_{ar} C p_{ar} D_{j,ar}}{\kappa_{ar}} \right)^{-0,67}$$

$$\bar{T} = \frac{(T + T^G)}{2}$$

$M_j$  é a massa molar do solvente j, [g/mol]

$\rho_{ar}, C p_{ar}$  é densidade e calor específico do ar, [g/cm<sup>3</sup>] e [J/g.K]

$R$  é a constante universal dos gases [J/mol.K]

$T$  é a temperatura instantânea do conjunto substrato-revestimento, [K]

$T^G$  é a temperatura do ar do lado do filme polimérico, [K]

Assim, conhecido o coeficiente médio de transferência de calor, pode-se determinar o coeficiente médio de transferência de massa.

Esta relação vale quando o regime de escoamento é turbulento, o que é verdade na maioria dos casos de secagem por convecção forçada.

### 2.1.7 Coeficientes de difusão

Conforme exposto na seção 2.1.1 na derivação da equação da conservação para cada espécie na fase líquida, os coeficientes de difusão,  $D_{ij}(T, \rho_1, \dots, \rho_{n-1})$ , devem ser conhecidos *a priori* para podermos modelar o problema de secagem.

Estes coeficientes representam a velocidade com que gradientes de concentração são dissipados dentro da solução.

Soluções compostas por um solvente e um polímero (binárias) são representadas por um único coeficiente de difusão mútua,  $D$ .

Sistemas de três componentes (dois solventes e um polímero) necessitam de quatro coeficientes para descrever o processo de difusão de massa:  $D_{11}, D_{12}, D_{21}, D_{22}$ . Cada  $D_{ij}$  representa a difusão do componente i decorrente do gradiente de concentração no componente j.

Em soluções de componentes de baixo peso molecular, o coeficiente  $D_{ij}$  é uma função fraca da temperatura e da concentração dos componentes. Em soluções poliméricas,  $D_{ij}$  pode variar ordens de grandeza em decorrência de variações de temperatura e concentração dos componentes. O coeficiente  $D_{ij}$  também pode variar com a pressão, porém assumimos que esta variação é desprezível.

Não há uma teoria geral que forneça com exatidão os coeficientes de difusão mútua em toda a faixa de concentração da solução. Os modelos mais usados atualmente utilizam os coeficientes de difusão espontânea do(s) solvente(s) e do polímero— dados pela teoria do volume livre [Vrentas,1977]— e um fator termodinâmico como variáveis no cálculo do coeficiente de difusão mútua.

Para soluções binárias é comum o uso do seguinte modelo [Duda, 1982]:

$$D = D_1(1 - \phi_1)^2(1 - 2\chi\phi_1)$$

$D_1(T, \rho_1)$  é o coeficiente de difusão espontânea do solvente [ $\text{cm}^2/\text{s}$ ]

$\phi_1$  é a fração volumétrica do solvente

$\chi$  é o parâmetro de interação polímero/solvente

O modelo acima assume que o potencial químico de cada componente da solução,  $\frac{\ln a_i}{RT}$ , é descrito pelo teoria de Flory-Huggins [Flory, 1953] e o parâmetro  $\chi$  é uma variável termodinâmica dependente das forças intermoleculares entre solvente e polímero, conforme visto na seção anterior.

Existem alguns modelos para a determinação dos coeficientes de difusão mútua para o caso de uma *solução ternária*.

Alsoy propõe 4 modelos [Alsoy, 1999]

Modelo 1:

$$D_{11} = D_1 \frac{\partial \ln a_1}{\partial \ln \rho_1}$$

$$D_{12} = \frac{\rho_1}{\rho_2} D_1 \frac{\partial \ln a_1}{\partial \ln \rho_2}$$

$$D_{21} = \frac{\rho_2}{\rho_1} D_2 \frac{\partial \ln a_2}{\partial \ln \rho_1}$$

$$D_{22} = D_2 \frac{\partial \ln a_2}{\partial \ln \rho_2}$$

Modelo 2:

$$D_{11} = D_1 \frac{\partial \ln a_1}{\partial \ln \rho_1}$$

$$D_{12} = 0$$

$$D_{21} = 0$$

$$D_{22} = D_2 \frac{\partial \ln a_2}{\partial \ln \rho_2}$$

Modelo 3:

$$D_{11} = D_1$$

$$D_{12} = 0$$

$$D_{21} = 0$$

$$D_{22} = D_2$$

Modelo 4:

$$D_{11} = \rho_1 (1 - \rho_1 \hat{V}_1) D_1 \frac{\partial \ln a_1}{\partial \rho_1} - \rho_1 \rho_2 \hat{V}_2 D_2 \frac{\partial \ln a_2}{\partial \rho_1}$$

$$D_{12} = \rho_1 (1 - \rho_1 \hat{V}_1) D_1 \frac{\partial \ln a_1}{\partial \rho_2} - \rho_1 \rho_2 \hat{V}_2 D_2 \frac{\partial \ln a_2}{\partial \rho_2}$$

$$D_{21} = \rho_2 (1 - \rho_2 \hat{V}_2) D_2 \frac{\partial \ln a_2}{\partial \rho_1} - \rho_1 \rho_2 \hat{V}_1 D_1 \frac{\partial \ln a_1}{\partial \rho_1}$$

$$D_{22} = \rho_2 (1 - \rho_2 \hat{V}_2) D_2 \frac{\partial \ln a_2}{\partial \rho_2} - \rho_1 \rho_2 \hat{V}_1 D_1 \frac{\partial \ln a_1}{\partial \rho_2}$$

Zielinsky propõe outro modelo [Zielinsky, 1999]:

$$D_{11} = D_1 \rho_1 (1 - \rho_1 \hat{V}_1 + \rho_1 \hat{V}_3) \frac{\partial \ln a_1}{\partial \rho_1} + D_2 \rho_1 \rho_2 (\hat{V}_3 - \hat{V}_2) \frac{\partial \ln a_2}{\partial \rho_1}$$

$$D_{12} = D_1 \rho_1 (1 - \rho_1 \hat{V}_1 + \rho_1 \hat{V}_3) \frac{\partial \ln a_1}{\partial \rho_2} + D_2 \rho_1 \rho_2 (\hat{V}_3 - \hat{V}_2) \frac{\partial \ln a_2}{\partial \rho_2}$$

$$D_{21} = D_2 \rho_2 \left(1 - \rho_2 \hat{V}_2 + \rho_2 \hat{V}_3\right) \frac{\partial \ln a_2}{\partial \rho_1} + D_1 \rho_1 \rho_2 \left(\hat{V}_3 - \hat{V}_1\right) \frac{\partial \ln a_1}{\partial \rho_1}$$

$$D_{22} = D_2 \rho_2 \left(1 - \rho_2 \hat{V}_2 + \rho_2 \hat{V}_3\right) \frac{\partial \ln a_2}{\partial \rho_2} + D_1 \rho_1 \rho_2 \left(\hat{V}_3 - \hat{V}_1\right) \frac{\partial \ln a_1}{\partial \rho_2}$$

Price apresenta um modelo ainda mais geral [Price, 2003]:

$$D_{11} = \rho_1 \left[1 - \rho_1 \hat{V}_1 \left(1 - \frac{\alpha_1}{\alpha_3}\right)\right] D_1 \frac{\partial \ln a_1}{\partial \rho_1} - \left(1 - \frac{\alpha_2}{\alpha_3}\right) \rho_1 \rho_2 \hat{V}_2 D_2 \frac{\partial \ln a_2}{\partial \rho_1}$$

$$D_{12} = \rho_1 \left[1 - \rho_1 \hat{V}_1 \left(1 - \frac{\alpha_1}{\alpha_3}\right)\right] D_1 \frac{\partial \ln a_1}{\partial \rho_2} - \left(1 - \frac{\alpha_2}{\alpha_3}\right) \rho_1 \rho_2 \hat{V}_2 D_2 \frac{\partial \ln a_2}{\partial \rho_2}$$

$$D_{21} = \rho_2 \left[1 - \rho_2 \hat{V}_2 \left(1 - \frac{\alpha_2}{\alpha_3}\right)\right] D_2 \frac{\partial \ln a_2}{\partial \rho_1} - \left(1 - \frac{\alpha_1}{\alpha_3}\right) \rho_1 \rho_2 \hat{V}_1 D_1 \frac{\partial \ln a_1}{\partial \rho_1}$$

$$D_{22} = \rho_2 \left[1 - \rho_2 \hat{V}_2 \left(1 - \frac{\alpha_2}{\alpha_3}\right)\right] D_2 \frac{\partial \ln a_2}{\partial \rho_2} - \left(1 - \frac{\alpha_1}{\alpha_3}\right) \rho_1 \rho_2 \hat{V}_1 D_1 \frac{\partial \ln a_1}{\partial \rho_2}$$

O parâmetros  $\alpha_i$  são constantes ou funções definidas para ajustar o modelo aos dados experimentais.

Todos os modelos acima têm como origem a teoria proposta por *Bearman* [Bearman, 1961] que relaciona o coeficiente de difusão espontânea de cada componente da solução com fatores de atrito molecular entre os mesmos.

O coeficiente de difusão espontânea de um componente em solução mede a velocidade com que este componente se difunde na ausência de um gradiente de concentração e está intimamente ligada a sua natureza química.

A teoria do volume livre, proposta por *Vrentas*, permite o cálculo do coeficiente de difusão espontânea de cada componente dados alguns parâmetros característicos da solução.

$$D_1 = D_{01} \exp\left\{\frac{-\gamma(\omega_1 \hat{V}_1^* + \omega_2 \frac{\xi_{13}}{\xi_{23}} \hat{V}_2^* + \omega_3 \xi_{13} \hat{V}_3^*)}{\hat{V}_{FH}}\right\} \exp\left\{\frac{-E}{RT}\right\}$$

$$D_2 = D_{02} \exp\left\{\frac{-\gamma(\omega_1 \frac{\xi_{23}}{\xi_{13}} \hat{V}_1^* + \omega_2 \hat{V}_2^* + \omega_3 \xi_{23} \hat{V}_3^*)}{\hat{V}_{FH}}\right\} \exp\left\{\frac{-E}{RT}\right\}$$

$$\frac{\hat{V}_{FH}}{\gamma} = \omega_1(K_{21} + T - T_{g1}) \frac{K_{11}}{\gamma} + \omega_2(K_{22} + T - T_{g2}) \frac{K_{12}}{\gamma} + \omega_3(K_{23} + T - T_{g3}) \frac{K_{13}}{\gamma}$$

$D_{01}, D_{02}$  são constantes pré-exponenciais dos solventes 1 e 2 [ $\text{cm}^2/\text{s}$ ]

$E_1, E_2$  é a energia por mol que cada solvente necessita para vencer forças de atração com sua vizinhança [ $\text{cal/mol}$ ]

$R$  é a constante dos gases idéias [ $\text{cal/K.mol}$ ]

$T$  é temperatura absoluta [ $\text{K}$ ]

$\omega_1, \omega_2$  são frações em massa dos solventes 1 e 2

$\omega_3$  é a fração em massa do polímero

$\hat{V}_1^*, \hat{V}_2^*$  é o volume crítico requerido pelo solvente para um salto [ $\text{cm}^3/\text{g}$ ]

$\hat{V}_3^*$  é o volume crítico requerido pela unidade saltante do polímero [ $\text{cm}^3/\text{g}$ ]

$\xi_{13}, \xi_{23}$  são frações de volumes molares dos solventes 1 e 2 pela unidade saltante do polímero

$\gamma$  é o fator de sobreposição considerando que um volume livre pode ser ocupado por várias moléculas em sua vizinhança.

$T_{g1}, T_{g2}$  são as temperaturas de transição vítrea dos solventes 1 e 2 [ $\text{K}$ ]

$T_{g3}$  é a temperatura de transição vítrea do polímero [ $\text{K}$ ]

$K_{11}, K_{12}, K_{21}, K_{22}$  são parâmetros do modelo [ $\text{K}$ ]

Existem tabelas com os parâmetros do modelo acima para diversas soluções binárias polímero/solvente [Handbook of diffusion and thermal properties of polymers and polymer solutions].

Todos parâmetros do modelo acima podem ser determinados através de ensaios reológicos e propriedades termodinâmicas dos solventes e do polímero.

### 2.1.8 Difusão viscosa, elástica e viscoelástica

A análise do processo de difusão em soluções poliméricas é complexa, pois a difusão depende fortemente das propriedades termodinâmicas da solução, principalmente temperatura e composição instantânea, e pode ocorrer de diferentes modos conforme a natureza química dos componentes.

Ao deduzirmos a equação da conservação para cada componente na solução, utilizamos a premissa de que o processo de difusão pode ser modelado pela lei de Fick. Intrinsecamente todos os modelos para determinação dos coeficientes de difusão mútua utilizam esta mesma premissa no desenvolvimento da expressão final.

Porém a lei de Fick não é universal e falha quando aplicada em determinadas situações.

Dependendo do tempo característico do processo de difusão do solvente em comparação com o tempo característico de relaxamento do polímero, podemos classificar o processo de difusão em:

a) *Viscoso*: quando o tempo de relaxamento das moléculas é pequeno comparado com a velocidade de difusão do solvente.

Para este caso em particular, o processo de difusão segue a teoria clássica e é modelado com sucesso pela Lei de Fick, onde o fluxo de massa é proporcional ao gradiente da concentração. Considerando o fluxo de massa relativo a velocidade média volumétrica, teríamos:

$$\mathbf{j}_i^v = - \sum_{k=1}^{n-1} D_{ik} \nabla \rho_k \quad i=1, \dots, n$$

b) *Elástico*: quando o tempo de relaxamento das moléculas é grande comparado com o tempo de difusão do solvente. Neste caso, a lei de Fick também é aplicada com sucesso, apesar de não haver uma teoria geral para suportar os resultados experimentais.

c) *Viscoelástico*: quando os tempos de relaxamento e difusão têm a mesma ordem de grandeza. Neste caso devemos levar em consideração o efeito que o relaxamento das moléculas tem sobre a difusão dos solventes, por conseguinte a lei de Fick não é suficiente para explicar o fenômeno de difusão viscoelástica e outros modelos mais elaborados são necessários para este fim.

No processo de elaboração do modelo de difusão de massa é conveniente avaliar o modo de difusão em questão e assim ponderar o uso da lei de Fick. Embora esta ponderação faça sentido, durante o levantamento da literatura sobre o assunto não foi observado nenhum trabalho envolvendo simulação que fizesse menção a este procedimento.

O número de Débora difusivo é o adimensional utilizado para prever o modo de difusão de massa e é exatamente a comparação entre o tempo de relaxamento das moléculas,  $\lambda$ , e o tempo característico de difusão do solvente,  $\theta$ .

$$De_{dif} = \frac{\lambda}{\theta}$$

Uma das formas para o cálculo do tempo de relaxamento das moléculas é:

$$\lambda = \frac{\int_0^{\infty} tG(t)dt}{\int_0^{\infty} G(t)dt}$$

Onde  $G(t)$  é o módulo de relaxamento para uma dada temperatura e concentração da solução e pode ser determinado através de um teste transiente de relaxamento de estresse feito em reômetro de cisalhamento.

O tempo característico de difusão pode ser definido como:

$$\theta = \frac{L^2}{D^*}$$

Onde  $L$  é a espessura da solução por onde se dará o fluxo difusivo e  $D^*$  é uma medida apropriada da difusão de massa na solução. Para uma solução binária, são usados os coeficientes de difusão espontânea do solvente,  $D_1$ , e do polímero,  $D_2$ , para determinação de  $D^*$ .

$$D^* = x_2 D_1 + x_1 D_2$$

$x_1$  e  $x_2$  são as frações em massa do solvente e do polímero, respectivamente.

O número de Débora deveria ser calculado para cada ponto do domínio sob análise e durante todo o tempo do processo de difusão de massa para haver um mapeamento completo do modo de difusão. Este procedimento se torna impraticável, pois teríamos que resolver as equações de transferência de calor e massa para determinar  $D_1$ ,  $D_2$ ,  $x_1$  e  $x_2$  em cada instante e depois calcular o número de Débora, quando o objetivo é usar o número de Débora para escolhermos o modelo de difusão para a resolução do problema.

Um meio de amenizar esta divergência é definir uma temperatura média e um valor de concentração considerado crítico para o processo e calcular o número de Débora.

Após calculado o número de Débora, fazemos a seguinte análise:

$De < 0,1$ : Difusão viscosa

De  $> 10$ : Difusão elástica

De  $\sim 1$ : Difusão viscoelástica

Continuaremos assumindo a validade da lei de Fick para o nosso modelo, independentemente de uma verificação rigorosa desta premissa para cada sistema considerado.

### 2.1.9

#### Sistema completo de equações do modelo de secagem

Desenvolvida a teoria, podemos agrupar todas as equações necessárias para o modelo de secagem de uma *solução ternária formada por dois solventes e um polímero*.

a) Equação de conservação de cada espécie química

$$\frac{d\rho_i}{dt} = \frac{\partial}{\partial z} \left( \sum_{j=1}^{n-1} D_{ij} \frac{\partial \rho_j}{\partial z} \right) + v^p \frac{\partial \rho_i}{\partial z} \quad 0 < z < l(t) \quad i=1,2$$

$$-\sum_{j=1}^{n-1} D_{ij} \frac{\partial \rho_j}{\partial z} = \rho_i v^s + k_i^G (P_{i,int}^G - P_{i,\infty}^G) \quad z = l(t) \quad i=1,2$$

$$j_i = -\sum_{k=1}^{n-1} D_{ik} \frac{\partial \rho_k}{\partial z} = 0 \Rightarrow \frac{\partial \rho_k}{\partial z} = 0 \quad z = 0 \quad k=1,2,3$$

$$v^s = \frac{dl(t)}{dt} = -\sum_1^{n-1} \hat{V}_i k_i^G (P_{i,int}^G - P_{i,\infty}^G)$$

$$v^p = v^s \frac{z(p)}{l(t)}$$

$$\rho_i(0) = \rho_{0,i}$$

$$l(0) = e_0$$

b) Equação de transferência de calor

$$\frac{dT}{dt} = \left[ \frac{h^G (T - T^G) + k_1^G \Delta \hat{H}_{v,1} (P_{1,int}^G - P_{1,\infty}^G) + k_2^G \Delta \hat{H}_{v,2} (P_{2,int}^G - P_{2,\infty}^G) + h^s (T - T^s)}{\rho^L C p^L l(t) + \rho^s C p^s H} \right]$$

$$T(0) = T_0$$

c) Modelos necessários para determinação de parâmetros do problema

$$P_{i,\text{int}}^G = y_i P = x_i \gamma_i P_{v,i} = a_i P_{v,i} \quad i = 1, 2$$

$$\log P_{v,i} = A_i + \frac{B_i}{T} + C_i \log T + D_i T + E_i T^2 \quad i = 1, 2$$

$$a_1 = \phi_1 \exp \left[ (1 - \phi_1) - \left( \frac{\tilde{V}_1}{\tilde{V}_2} \right) \phi_2 + (\chi_{12} \phi_2 + \chi_{13} \phi_p) (\phi_2 + \phi_p) - \chi_{23} \left( \frac{\tilde{V}_1}{\tilde{V}_2} \right) \phi_2 \phi_p \right]$$

$$a_2 = \phi_2 \exp \left[ (1 - \phi_2) - \left( \frac{\tilde{V}_2}{\tilde{V}_1} \right) \phi_1 + \left( \chi_{12} \phi \left( \frac{\tilde{V}_2}{\tilde{V}_1} \right)_1 + \chi_{13} \phi_p \right) (\phi_2 + \phi_p) - \chi_{23} \left( \frac{\tilde{V}_1}{\tilde{V}_2} \right) \phi_2 \phi_p \right]$$

$$\sum_1^{n-1} a_i P_{v,i} - P_{\text{atm}} = 0$$

$$\sum_1^3 \phi_i = \sum_1^3 \rho_i \bar{V}_i = \sum_1^3 \rho_i V_i = 1$$

$$\frac{h^G M_j}{k_j} = \rho_{ar} C_{p,ar} R \bar{T} \left( \frac{\rho_{ar} C_{p,ar} D_{j,ar}}{\kappa_{ar}} \right)^{-0,67} \quad j = 1, 2$$

$$\bar{T} = \frac{(T + T^G)}{2}$$

Ainda devemos incluir um modelo para os coeficientes de difusão mútua,  $D_{ij}$  (seção 2.1.7). O restante dos parâmetros são dados de entrada para a solução do problema.

## 2.2 Método de solução

O primeiro passo na resolução numérica de um problema físico é discretizar as equações diferenciais e obter um sistema de equações algébricas que será resolvido por um método apropriado. O processo de subdivisão do domínio em regiões é chamado de geração da malha.

No caso do problema de secagem (unidimensional), a malha é formada por pontos ou nós ao longo da espessura do filme revestido. As variáveis de interesse são avaliadas nestes pontos.

As variáveis do problema são concentração de cada solvente em cada nó, temperatura do revestimento e posição da interface. Todas estas variáveis são funções do tempo.

Conforme visto no capítulo 2, a equação da conservação para cada componente e as condições de contorno pertinentes estão apresentadas abaixo:

$$\begin{aligned} \frac{d\rho_i}{dt} &= \frac{\partial}{\partial z} \left( \sum_{j=1}^{n-1} D_{ij} \frac{\partial \rho_j}{\partial z} \right) + v^p \frac{\partial \rho_i}{\partial z} & 0 < z < l(t) & \quad i=1,2 \\ - \sum_{j=1}^{n-1} D_{ij} \frac{\partial \rho_j}{\partial z} &= \rho_i v^s + k_i^G (P_{i,int}^G - P_{i,\infty}^G) & z = l(t) & \quad i=1,2 \\ j_i &= - \sum_{k=1}^{n-1} D_{ik} \frac{\partial \rho_k}{\partial z} = 0 \Rightarrow \frac{\partial \rho_k}{\partial z} = 0 & z = 0 & \quad k=1,2,3 \\ v^s &= \frac{dl(t)}{dt} = - \sum_I^n \hat{V}_I k_I^G (P_{i,int}^G - P_{i,\infty}^G) \\ v^p &= v^s \frac{z(p)}{l(t)} \end{aligned}$$

A equação da posição de cada nó é definida da forma conveniente para a resolução do problema. No caso considerado, assumiremos a relação entre a coordenada de cada nó,  $z_i$   $i=1, \dots, n$ , e a coordenada da interface com a fase gasosa,  $z_n$ , da seguinte forma:

$$z_i = z_n \left[ 1 - \left( \frac{n-i}{n-1} \right)^a \right]$$

A variável  $n$  representa o número de nós e o parâmetro  $a$  distribui os nós dentro do domínio. Variando o parâmetro  $a$  podemos aumentar a concentração de nós próximo a interface ou a base. O uso de valores para  $a$  maiores que 1 promove o acúmulo de nós próximo à interface, que é a região onde os gradientes de concentração são maiores.

O transporte de calor, considerando parâmetros concentrados, fornece a última equação do sistema.

$$\frac{dT}{dt} = - \left[ \frac{h^G (T - T^G) + k_1^G \Delta \hat{H}_{v,1} (P_{1,int}^G - P_{1,\infty}^G) + k_2^G \Delta \hat{H}_{v,2} (P_{2,int}^G - P_{2,\infty}^G) + h^s (T - T^s)}{\rho^L C p^L l(t) + \rho^s C p^s H} \right]$$

O método das diferenças finitas foi utilizado para transformar o sistema de equações diferenciais em um sistema de equações algébricas onde as variáveis resposta são avaliadas apenas nos nós.

A aplicação do método das diferenças finitas para o sistema de equações acima resulta em:

Nó 1:

$$\rho_{1,2} = \rho_{1,1}$$

$$\rho_{2,2} = \rho_{2,1}$$

$$z_1 = 0$$

Nó  $1 < i < n$ :

$$\frac{\rho_{1,i} - \rho_{1,i}^{(k)}}{\Delta t^{(k)}} = \frac{z_i}{z_n} \left( \frac{z_n - z_n^{(k)}}{\Delta t^{(k)}} \right) \left( \frac{\rho_{1,i+1} - \rho_{1,i-1}}{z_{i+1} - z_{i-1}} \right) + \frac{2}{z_{i+1} - z_{i-1}} \left[ \left[ \bar{D}_{11,i} \left( \frac{\rho_{1,i+1} - \rho_{1,i}}{z_{i+1} - z_i} \right) - \bar{D}_{11,i-1} \left( \frac{\rho_{1,i} - \rho_{1,i-1}}{z_i - z_{i-1}} \right) \right] + \left[ \bar{D}_{12,i} \left( \frac{\rho_{2,i+1} - \rho_{2,i}}{z_{i+1} - z_i} \right) - \bar{D}_{12,i-1} \left( \frac{\rho_{2,i} - \rho_{2,i-1}}{z_i - z_{i-1}} \right) \right] \right]$$

$$\frac{\rho_{2,i} - \rho_{2,i}^{(k)}}{\Delta t^{(k)}} = \frac{z_i}{z_n} \left( \frac{z_n - z_n^{(k)}}{\Delta t^{(k)}} \right) \left( \frac{\rho_{2,i+1} - \rho_{2,i-1}}{z_{i+1} - z_{i-1}} \right) + \frac{2}{z_{i+1} - z_{i-1}} \left[ \left[ \bar{D}_{21,i} \left( \frac{\rho_{1,i+1} - \rho_{1,i}}{z_{i+1} - z_i} \right) - \bar{D}_{21,i-1} \left( \frac{\rho_{1,i} - \rho_{1,i-1}}{z_i - z_{i-1}} \right) \right] + \left[ \bar{D}_{22,i} \left( \frac{\rho_{2,i+1} - \rho_{2,i}}{z_{i+1} - z_i} \right) - \bar{D}_{22,i-1} \left( \frac{\rho_{2,i} - \rho_{2,i-1}}{z_i - z_{i-1}} \right) \right] \right]$$

$$z_i = z_n \left[ 1 - \left( \frac{n-i}{n-1} \right)^a \right]$$

Nó  $n$ :

$$- \left[ \bar{D}_{11,n-1} \left( \frac{\rho_{1,n} - \rho_{1,n-1}}{z_n - z_{n-1}} \right) + \bar{D}_{12,n-1} \left( \frac{\rho_{2,n} - \rho_{2,n-1}}{z_n - z_{n-1}} \right) \right] - \rho_{1,n} \frac{z_n - z_n^{(k)}}{\Delta t^{(k)}} = k_1^G (P_{1,\text{int}}^G - P_{1,\infty}^G)$$

$$- \left[ \bar{D}_{21,n-1} \left( \frac{\rho_{1,n} - \rho_{1,n-1}}{z_n - z_{n-1}} \right) + \bar{D}_{22,n-1} \left( \frac{\rho_{2,n} - \rho_{2,n-1}}{z_n - z_{n-1}} \right) \right] - \rho_{2,n} \frac{z_n - z_n^{(k)}}{\Delta t^{(k)}} = k_2^G (P_{2,\text{int}}^G - P_{2,\infty}^G)$$

$$\frac{(z_n - z_n^{(k)})}{\Delta t^{(k)}} = - \left[ k_1^G \hat{V}_1 (P_{1,\text{int}}^G - P_{1,\infty}^G) + k_2^G \hat{V}_2 (P_{2,\text{int}}^G - P_{2,\infty}^G) \right]$$

Equação de transferência de calor:

$$\frac{(T - T^{(k)})}{\Delta t^{(k)}} = - \left[ \frac{h^G (T - T^G) + k_1^G \Delta \hat{H}_{v,1} (P_{1,int}^G - P_{1,\infty}^G) + k_2^G \Delta \hat{H}_{v,2} (P_{2,int}^G - P_{2,\infty}^G) + h^s (T - T^s)}{\rho^L C p^L l(t) + \rho^s C p^s H} \right]$$

$\rho_{j,i}$  é a concentração do solvente j, nó i, [g/cm<sup>3</sup>]

$\rho_{j,i}^{(k)}$  é a concentração do solvente j, nó i, passo de tempo anterior, [g/cm<sup>3</sup>]

Após a discretização das equações, o *método de Newton* foi utilizado para a resolução do sistema de equações algébricas não lineares.

O método de Newton consiste na melhoria iterativa de um chute inicial até ocorrer a convergência para a solução do sistema, que é verificada quando a norma do vetor resíduo fica menor que o erro admissível.

O algoritmo básico do método de Newton pode ser resumido da seguinte forma:

*Chute inicial do vetor solução ( $X^k$ )*

*Cálculo do vetor resíduo ( $R$ )*

*Enquanto  $\|R\| > \xi$*

*Calculo da matriz jacobiana ( $J$ )*

$$J \Delta X^k = -R$$

$$X^{k+1} = X^k + \Delta X^k$$

*Cálculo de  $\|R\|$*

*Fim do loop*

O vetor resíduo, conforme mencionado acima, é formado pelas seguintes equações:

$$R(1) = \rho_{1,2} - \rho_{1,1}$$

$$R(n+1) = \rho_{2,2} - \rho_{2,1}$$

$$R(2n+1) = z_1$$

*i=2 até n-1:*

$$R(i) = \frac{\rho_{1,i} - \rho_{1,i}^{(k)}}{\Delta t^{(k)}} - \frac{z_i}{z_n} \left( \frac{z_n - z_n^{(k)}}{\Delta t^{(k)}} \right) \left( \frac{\rho_{1,i+1} - \rho_{1,i-1}}{z_{i+1} - z_{i-1}} \right) -$$

$$\frac{2}{z_{i+1} - z_{i-1}} \left[ \left[ \bar{D}_{11,i} \left( \frac{\rho_{1,i+1} - \rho_{1,i}}{z_{i+1} - z_i} \right) - \bar{D}_{11,i-1} \left( \frac{\rho_{1,i} - \rho_{1,i-1}}{z_i - z_{i-1}} \right) \right] + \left[ \bar{D}_{12,i} \left( \frac{\rho_{2,i+1} - \rho_{2,i}}{z_{i+1} - z_i} \right) - \bar{D}_{12,i-1} \left( \frac{\rho_{2,i} - \rho_{2,i-1}}{z_i - z_{i-1}} \right) \right] \right]$$

$$R(n+i) = \frac{\rho_{2,i} - \rho_{2,i}^{(k)}}{\Delta t^{(k)}} - \frac{z_i}{z_n} \left( \frac{z_n - z_n^{(k)}}{\Delta t^{(k)}} \right) \left( \frac{\rho_{2,i+1} - \rho_{2,i-1}}{z_{i+1} - z_{i-1}} \right) -$$

$$\frac{2}{z_{i+1} - z_{i-1}} \left[ \left[ \bar{D}_{21,i} \left( \frac{\rho_{1,i+1} - \rho_{1,i}}{z_{i+1} - z_i} \right) - \bar{D}_{21,i-1} \left( \frac{\rho_{1,i} - \rho_{1,i-1}}{z_i - z_{i-1}} \right) \right] + \left[ \bar{D}_{22,i} \left( \frac{\rho_{2,i+1} - \rho_{2,i}}{z_{i+1} - z_i} \right) - \bar{D}_{22,i-1} \left( \frac{\rho_{2,i} - \rho_{2,i-1}}{z_i - z_{i-1}} \right) \right] \right]$$

$$R(2n+i) = z_i - z_n \left[ 1 - \left( \frac{n-i}{n-1} \right)^a \right]$$

$$R(n) = - \left[ \bar{D}_{11,n-1} \left( \frac{\rho_{1,n} - \rho_{1,n-1}}{z_n - z_{n-1}} \right) + \bar{D}_{12,n-1} \left( \frac{\rho_{2,n} - \rho_{2,n-1}}{z_n - z_{n-1}} \right) \right] - \rho_{1,n} \frac{z_n - z_n^{(k)}}{\Delta t^{(k)}} - k_1^G (P_{1,int}^G - P_{1,\infty}^G)$$

$$R(2n) = - \left[ \bar{D}_{21,n-1} \left( \frac{\rho_{1,n} - \rho_{1,n-1}}{z_n - z_{n-1}} \right) + \bar{D}_{22,n-1} \left( \frac{\rho_{2,n} - \rho_{2,n-1}}{z_n - z_{n-1}} \right) \right] - \rho_{2,n} \frac{z_n - z_n^{(k)}}{\Delta t^{(k)}} - k_2^G (P_{2,int}^G - P_{2,\infty}^G)$$

$$R(3n) = \frac{(z_n - z_n^{(k)})}{\Delta t^{(k)}} + \left[ k_1^G \hat{V}_1 (P_{1,int}^G - P_{1,\infty}^G) + k_2^G \hat{V}_2 (P_{2,int}^G - P_{2,\infty}^G) \right]$$

$$R(3n+1) = \frac{(T - T^{(k)})}{\Delta t^{(k)}} + \left[ \frac{h^G (T - T^G) + k_1^G \Delta \hat{H}_{v,1} (P_{1,int}^G - P_{1,\infty}^G) + k_2^G \Delta \hat{H}_{v,2} (P_{2,int}^G - P_{2,\infty}^G) + h^s (T - T^s)}{\rho^L C p^L l(t) + \rho^s C p^s H} \right]$$

A matriz Jacobiano representa a derivada de todas as equações em relação a todas as incógnitas do sistema  $(\rho_{j,i}, z_i, T)$

O elemento  $J_{11}$  representa a derivada do resíduo  $R(1)$  em relação a variável  $l$ :

$$J_{11} = \frac{\partial R(1)}{\partial \rho_{1,1}} = -l$$

Outros exemplos;

$$J_{1n} = \frac{\partial R(1)}{\partial \rho_{1,n}} \quad J_{1,n+1} = \frac{\partial R(1)}{\partial \rho_{2,1}} \quad J_{1,2n} = \frac{\partial R(1)}{\partial \rho_{2,n}}$$

$$J_{1,2n+1} = \frac{\partial R(1)}{\partial z_1} \quad J_{1,3n} = \frac{\partial R(1)}{\partial z_n} \quad J_{1,3n+1} = \frac{\partial R(1)}{\partial T}$$

Calculando-se todos os elementos  $J_{kp}$  obtém-se uma matriz quadrada com dimensão  $3n+1 \times 3n+1$ , que acumula a maioria dos elementos não nulos próximos a diagonal principal.

Se o jacobiano do sistema for não singular, o vetor solução desta iteração do método de Newton pode ser calculado e usado para melhoria do vetor solução da iteração anterior.