

MINISTERUL EDUCATIEI SI INVATAMINTULUI
INSTITUTUL POLITEHNIC " TRAIAN VUIA "
- TIMISOARA -
FACULTATEA DE INGINERIE CHIMICA

V E L N I C E R I U A D R I A N

CONTRIBUTII LA FORMULAREA PESTICIDELOR
SUB FORMA DE PULBERI

(Teoria sorbtivității și aplicațiile
ei la formularea pesticidelor)

Teză pentru obținerea titlului de
doctor inginer

BIBLIOTECA CENTRALĂ
UNIVERSITATEA "POLITEHNICA"
TIMIȘOARA

INSTITUTUL POLITEHNIC TIMIȘOARA
VOLUME 117 A
333.226
Dulap 200 Lit. F

- 1 9 7 7 -

Pentru încurajarea continuă și sprijinul acordat ,
ce au stimulat finalizarea prezentei lucrări ,
autorul ține să mulțumească :

Ing. Dr. I. Moldovan

Prof. Dr. Doc.

Dr. Ing. St. Anastasiu

Ing. Margareta Avram

Prof. Dr. Doc.

N. Bîrbulescu

Dr. Lucreția Almași

Dr. Ing. I. Dinulescu

Cadrelor didactice de ieri și de azi , din
Facultatea de Inginerie Chimică a Institutului
Politehnic " Traian Vuia " - Timișoara - , al
cărora exemplu , aprecieri și îndemn , au sti-
mulat permanent activitatea autorului .

Datorez mulțumiri și recunoștință conducerii
Institutului Central de Chimie - ICECHIM -
și membrilor Consiliului Științific , pentru
sprijinul primit și îndemnul de a întocmi
această lucrare .

Mulțumiri tov. Conf. Dr. Ing. Radu Vlăceanu
pentru sprijinul și interesul manifestat
acestei lucrări .

MEMORIEI TATALUI MEU

C U P R I N S

	Introducere	...	pag. 3
Partea I.	Capacitatea de sorbție a ingredienților, pentru formularea uscată a pesticidelor - indice de sorbție	...	" 14
1.	Determinarea capacității de sorbție	...	" 14
2.	Date experimentale	...	" 17
3.	Indice de sorbție al amestecurilor de ingrediente	...	" 20
Partea II.	Aplicații ale indicelui de sorbție la amestecuri de ingrediente - Funcția de sorbție	...	" 24
1.	Funcția de sorbție	...	" 24
2.	Optimizarea formulărilor	...	" 33
Partea III.	Relații concentrații - indice de sorbție	...	" 37
1.	Deducerea relațiilor între concentrații și indicii de sorbție	...	" 37
2.	Valori optime de concentrație și indice de sorbție	...	" 42
Partea IV.	Criterii restrictive de sorbtivitate și volum - pulberi diluate și concentrate de pulberi	...	" 49
1.	Criterii restrictive de sorbtivitate și volum	...	" 49
2.	Criterii restrictive parțiale de sorbtivitate și volum	...	" 55
3.	Pulberi diluate și concentrate de pulberi	...	" 62

.. // ..

Partea V. Pulberi umectabile	... pag. 70
1. Pulberi umectabile - concentrație medie	... " 70
2. Pulberi umectabile concentrate	... " 82
Partea VI. Pulberi de pesticide formulate cu produse lichide	... " 113
Bibliografie	... " 122
Concluzii	... " 125

INTRODUCERE

=====

Prezenta dizertație are drept scop aducerea, unei modeste contribuții în domeniul formulării uscate a pesticidelor prin introducerea și definirea noțiunii cantitative de sorbtivitate, deducerea diferitelor relații matematice între sorbtivitate și concentrațiile componentelor și aplicarea acestora la elaborarea de principii a fluxurilor și schemelor tehnologice de pulberi pesticide.

Lucrarea reprezintă bazele teoretice și practice în acest domeniu, ce se aplică la cercetarea și elaborarea formulelor de pulberi diluate și umectabile în compartimentul Pesticide din cadrul Institutului Central de Cercetări Chimice - București.

Înainte de a expune obiectivele urmărite în dizertație, considerăm drept utilă, prezentarea și trecerea în revistă a principalelor aspecte ale formulării pesticidelor și a modului cum este tratată în literatură obținerea pulberilor de pesticide.

x x x

Substanțele chimice cu activitate biologică față de insecte, respectiv rozătoare dăunătoare, boli de plante și față de buruieni, pot deveni pesticide, dacă obțin atributul valorii de utilizare. Pentru aceasta este necesar ca substanțele respective să îndeplinească o serie de condiții cum ar fi lipsa de fitotoxicitate față de anumite plante de cultură, o anumită viteză de degradare a reziduurilor din obiectele tratate - plante și sol, toxicitate acceptată de organele sanitare și veterinare, precum și conferirea de anumite proprietăți fizico-chimice necesitate de condițiile de aplicare. Ultima dintre condițiile enumerate se realizează prin formulare, ce constă din diferite adosuri specifice la substanțele biologic active, astfel selectate încât pentru fiecare caz în parte să se obțină așa zisele produse formulate, tipizate din punct de vedere al proprietăților fizico-chimice, care să corespundă unor valori maxime cerute de utilizare.

.. // ..

In funcție de destinația pesticidelor , de proprietățile fizico - chimice ale substanțelor chimice biologic active in înțelesul redat mai sus , produsele formulate se prezintă sub diferite forme ce diferă ca stare și structură fizică . Cea mai generală caracterizare a formulării pesticidelor este aceea de amestecuri fizice constituite din una sau mai multe substanțe biologic active cu ingrediente inerti , astfel ca să se asigure eficiența combaterii dăunătorilor și buruienilor , in condiții economice avantajoase . Din acest punct de vedere , termenul și definiția de pesticide trebuie să se refere la produsele formulate , conținând una sau mai multe substanțe chimice biologic active și care au valoare de întrebuințare . In literatura curentă se întâlnește frecvent termenul de " formularea pesticidelor " / 1,2 / , subînțelegând prin aceasta , extinderea termenului de " pesticide " la substanțele ce posedă activitate biologică și ce se prezintă de fapt sub formă de produse tehnic active (P T A) . In general , între formularea pesticidelor , destinația formelor de aplicare și tehnica de întrebuințare există o interdependență reciprocă și condiționată ce trebuie să aibă ca scop final , eficacitate maximă in utilizare / 3 / .

Diferitele tipuri de produse formulate sau forme de aplicare se impart conform considerațiilor de mai sus in forme lichide și solide . Tabelul nr.1. ce redă principalele forme de aplicare , demonstrează varietatea mare a tipurilor de produse pesticide , citate in diferite lucrări / la , 2 , 4 , 5 , 6 , 7 , 8 , 9 / .

Tabel nr.1.-

FORME DE APLICARE - PESTICIDE FORMULATE .-

Nr.crt.	D E N U M I R E	Compoziție și utilizări
FORME SOLIDE *****		
1.	Concentrate de pulberi	PTA conc. ridicate 20 - 50 % + ingredienți anorganici frecvent de natură minerală .

2. Pulberi de prăfuit PTA conc. reduse 0,5 - 10 % +
ingredienți anorganici frecvent
de natură minerală .
Dimensiuni particulă \leq 74 microni .
3. Pulberi umectabile PTA conc. ridicate 50 - 80 % +
ingredienți anorganici frecvent de
natură minerală + agenți de disper-
sie și umectare .
4. Granule PTA conc. 0,5 - 10 % + ingredienți
anorganici frecvent de natură mine-
rală + adezivi .
Dimensiuni granule : 0,15 - 0,7 ;
0,2 - 0,5 ; 0,35 - 0,7 ; 0,5 - 1,2
și 0,7 - 2 mm .
5. Pelete Idem ca poziția 4.- cu PTA conc.
1 - 25 % . Dimensiuni pelete pînă
la 0,6 , respectiv 1,3 cm.
6. Microcapsule PTA conc. 1 - 100 % înconjurate de
filme protectoare . Dimensiuni de
ordinul cîțiva microni pînă la 0,3 μ m.
7. Pulberi de
împrăștiat PTA conc. 0,5 % + îngrășămintele .
8. Fumiganți PTA + materiale combustibile +
agenți de oxidare + materiale de
umplutură ce împiedică arderea ,
respectiv descompunerea .
9. Momeli otrăvite PTA + materiale umplutură comestibile.

FORME LICHIDE
=====

10. Concentrate
emulsionabile PTA conc. 25 - 50 % + solvenți organici
+ emulgator . Prin diluare cu apă for-
mează emulsii de tip U/A sau A/U .

.. // ..

- | | | |
|-----|------------------------------------------------------------------------|-------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|
| 11. | Concentrate uleioase sau produse de volum redus , respectiv ultraredus | PTA conc. 10 - 100 % și solvenți organici + uleiuri minerale . |
| 12. | Concentrate apoase și soluții apoase | PTA + apă . Se folosesc ca stare sau prin diluare cu apă . |
| 13. | Soluții în solvenți | PTA conc. 0,5 - 5 % + solvenți organici pentru uz casnic . |
| 14. | Aerosoli îmbuteliați | PTA conc. 0,5 - 5 % + solvenți ușor volatili + fluide de antrenare .
Se folosesc prin atomizare sub presiune . |
| 15. | Soluții aerosolizante | PTA conc. 5 - 20 % în solvenți greu volatili.
Se folosesc prin atomizare la cald sau la rece . |
| 16. | Suspensii de volum redus , respectiv ultraredus | PTA conc. 10 - 80 % fin dispersate în solvenți greu volatili . |
| 17. | Concentrate auto-suspensibile | PTA conc. până la 80 % + antigel + (solvent) + agenți de dispersie , umectare și stabilizare suspensii . |

=====

Dintre formulările enumerate , formele având starea de agregare solidă reprezintă ponderea cea mai mare în utilizare și fabricare , dintre care pulberile concentrate , pulberile umectabile și de prăfuit (diluate) sînt cele mai importante , menținîndu-și rolul tradițional al primelor forme solide apărute la scară mare

.. // ..

productivă . Acest rol și-l menține datorită calității superioare a acestora , concretizată prin proprietățile fizico - chimice ce asigură eficacitatea biologică maximă . Din cauza dozelor ridicate de aplicare , pulberile de prăfuit prezintă o stagnare și chiar scădere a importanței lor , mai ales în țările situate în zone climatice temperate , în favoarea pulberilor umectabile și a altor forme cum ar fi granulele ce se utilizează în doze mai mici . Asemănătoare pulberilor de prăfuit , se prezintă una din fazele obținerii produselor granulate prin aglomerare sau extrudere (lb , 7 , 8 / unde în prealabil trebuie să se dispună de o pulbere diluată , compusă din pesticidele tehnic active în amestec cu un ingredient mineral și adezivi , obținută cu ajutorul proceselor de omogenizare și mărunțire .

Din punct de vedere tehnologic , una din cele mai importante formulări este cea uscată , prin care se obțin pulberi de prăfuit și pulberi umectabile cu ajutorul proceselor fizice de omogenizare și mărunțire . Aceste procese au loc în instalații complexe fiind însoțite și de transportul pneumatic și curgere liberă a materialelor . Cea mai importantă etapă o constituie obținerea concentratelor de pulberi care constă în principiu din amestecarea produselor chimice biologic active sub formă tehnică (PTA) cu diferiți ingrediente . În cazul pulberilor de prăfuit cu un conținut de până la 10 % PTA , concentratele de pulberi reprezintă o fază intermediară , ce constă din combinarea proceselor fizice menționate . Aceste concentrate având concentrații de 20 - 50 % PTA , se omogenizează în continuare cu ingrediente minerali pentru a se obține fie pulberi de prăfuit , fie pulberi intermediare cu 2 - 10 % PTA , pentru granulele preparate prin aglomerare sau extrudere . În cazul pulberilor umectabile cu un conținut de 50 - 75 % PTA și chiar 80 % , concentratele de pulberi reprezintă etape intermediare sau finale . Prin combinarea proceselor fizice de omogenizare și mărunțire , se obțin astfel amestecuri de PTA , ingrediente minerali și agenți tensioactivi de dispersie și umectare .

Din punctul de vedere al funcționării corespunzătoare a instalațiilor de formulare , pe lângă obținerea unor caracteristici care determină calitatea produselor , este necesar a se asigura și circulația normală a materialelor în utilajele componente

de omogenizare și mărunțire , în utilajele de depozitare temporară și în traseele respective de legătură . Fluxul tehnologic de omogenizare și mărunțire este în funcție atât de starea de agregare a produselor tehnic active , de mărimea punctului de topire - solidificare a acestora , cât și de natura ingredientilor utilizați . Astfel , formularea produselor tehnic active lichide sau având puncte de topire - solidificare scăzute (sub 90°C) însoțite și de aspectul ceros al acestora , reclamă utilizarea unor ingrediente având o sorbtivitate ridicată , pentru a asigura obținerea unei mase pulverulente lipsite de aglomerări și aderențe / 1c , 2 , 4b , 10 / . Asemenea amestecuri trebuie să-și mențină caracterul de fluiditate și la tasare și temperaturi superioare valorii $20 - 25^{\circ} \text{C}$, ce se pot produce în instalațiile de formulare , respectiv la depozitare / 2 , 11 , 12a , 13a , 14 / . Desigur formularea pesticidelor implică și alte caracteristici fizico - chimice ale ingredientilor cum ar fi : compatibilitatea chimică cu produsele tehnic active , umiditate , aciditate superficială , capacitate de schimb ionic , conținut de metale grele extractibile , spectrul granulometric și altele / 2 , 15 / . Dintre aceste caracteristici enumerate , rolul sorbtivității în procesele de omogenizare și mărunțire este adeseori recunoscut și citat / 1c , 2 , 4b , 13a / fără a se reda modul cum poate influența funcționarea diferitelor elemente componente ale unei instalații de formulare .

Din punctul de vedere al ordonării elementelor ce alcătuiesc o instalație de formulare , constituind de fapt fluxul și schema tehnologică , ce este funcție de modul introducerii componentelor formulării , se ridică de asemenea o serie de probleme cauzate de proprietățile produsului tehnic activ . Dintre acestea se citează temperatura de topire , care la valori scăzute cum ar fi cazul insecticidului DDT tehnic (Punct solidificare 75°) , necesită în prima fază a prelucrării adaosuri sorbtive , în vederea prevenirii aderențelor și aglomerărilor în aparatele de premărunțire , a căror construcție influențează de asemenea aceste fenomene (frecvent în mori cu bile) ; în acest sens se citează / 1c , 14 / cazul pulberilor de prăfuit realizabile în două faze , cea de concentrat cu adaos ingredient corespunzător ca sorbtivitate și diluarea cu un ingredient practic inert ; în cazul când produsul tehnic activ este

obtenabil fin divizat pe filtru , pentru a obține o pulbere umectabilă , aceasta se amestecă cu restul de ingrediente , urmînd ca după uscare în pat fluidizat sau uscare pneumatică , produsul să fie supus unei mărunțiri fine (se citează exemplul ca oxiclorigura de cupru , ziram , oxid cupros , etc.) / 1d , 4b / . Pentru produsele tehnic activ lichide / 1c , 2 , 14 / se indică dispersarea prin pulverizare a ingredientilor în amestecătoare corespunzătoare , tehnică ce se poate aplica și pentru produsele sub formă topită avînd punct de topire - solidificare scăzut . Schemele ce se redau în literatură / 13b , 14 , 16 / pentru concentratele de pulberi și pulberi de prăfuit au în vedere fazele succesive de preomogenizare , mărunțire , omogenizare finală , iar pentru pulberile umectabile / 13c , 14 , 16 / succesiunea de preomogenizare , premărunțire , omogenizare , mărunțire fină , omogenizare finală , cu unele precizări ce se referă la completările de utilaje colectoare , filtre de aer , circuite pneumatice și dispozitive de siguranță .

Este necesar de precizat că literatura existentă în domeniul formulării uscate a pesticidelor este redusă cuprînzînd date , mai ales de ordin calitativ , rezumîndu-se la indicațiile citate și la brevete de compoziție , dintre care subliniem capitolul formularea pesticidelor din lucrarea lui N. N. Melnikov / 1 / , capitolul lui J. Flanagan din lucrarea editată de UNIDO / 2 / și lucrarea " Pesticide Formulation " - editată de W. van Valkenburg / 13 , 16 / .

Dintre formele de aplicare enumerate mai sus , prezenta dizertație tratează concentratele de pulberi , pulberi diluate și pulberile umectabile prin formularea total uscată , din punctele de vedere expuse mai sus .

În funcție de starea de agregare , solidă - lichidă , a produselor (pesticidelor) tehnic active (PTA) ce se formulează uscat , schema redată de fig. nr. 1 , expune în forma cea mai generală obținerea principalelor formulări uscate . Din punctele de vedere expuse în prezenta dizertație , teoria sorbtivității dezvoltată sub forma relațiilor cantitative între concentrații și sorbtivitate , este aplicată la obținerea formulărilor de bază : concentrate de pulberi , pulberi diluate , pulberi umectabile de concentrație medie și concentrate obținute

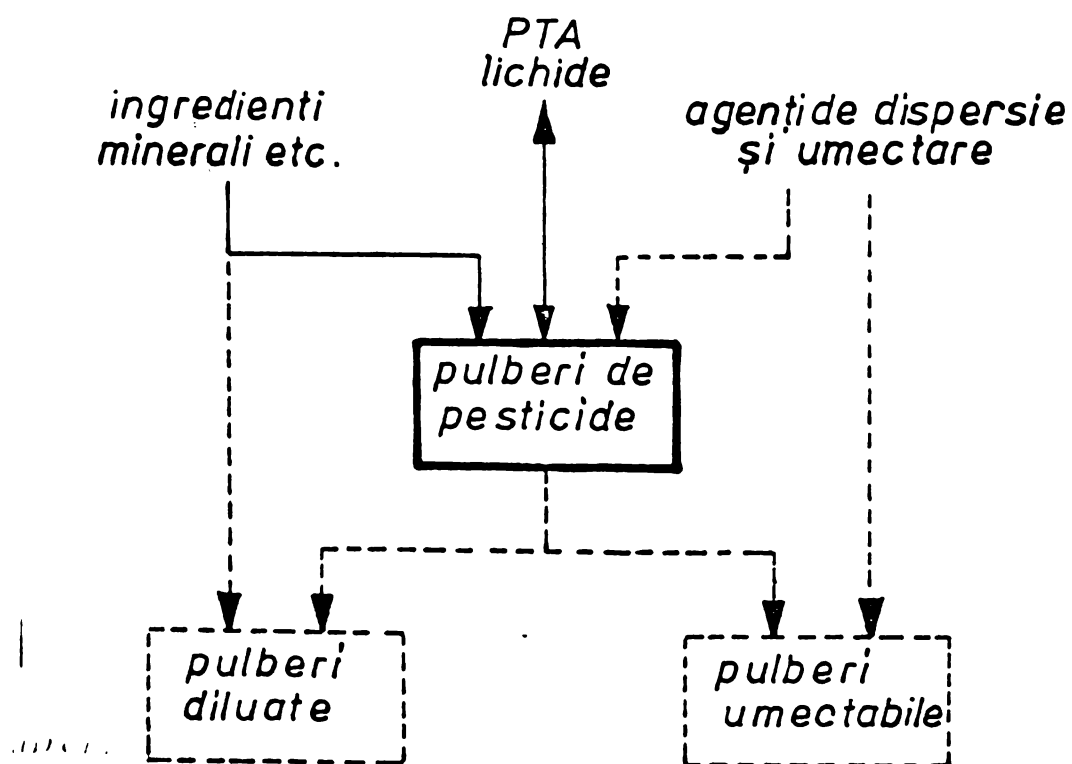
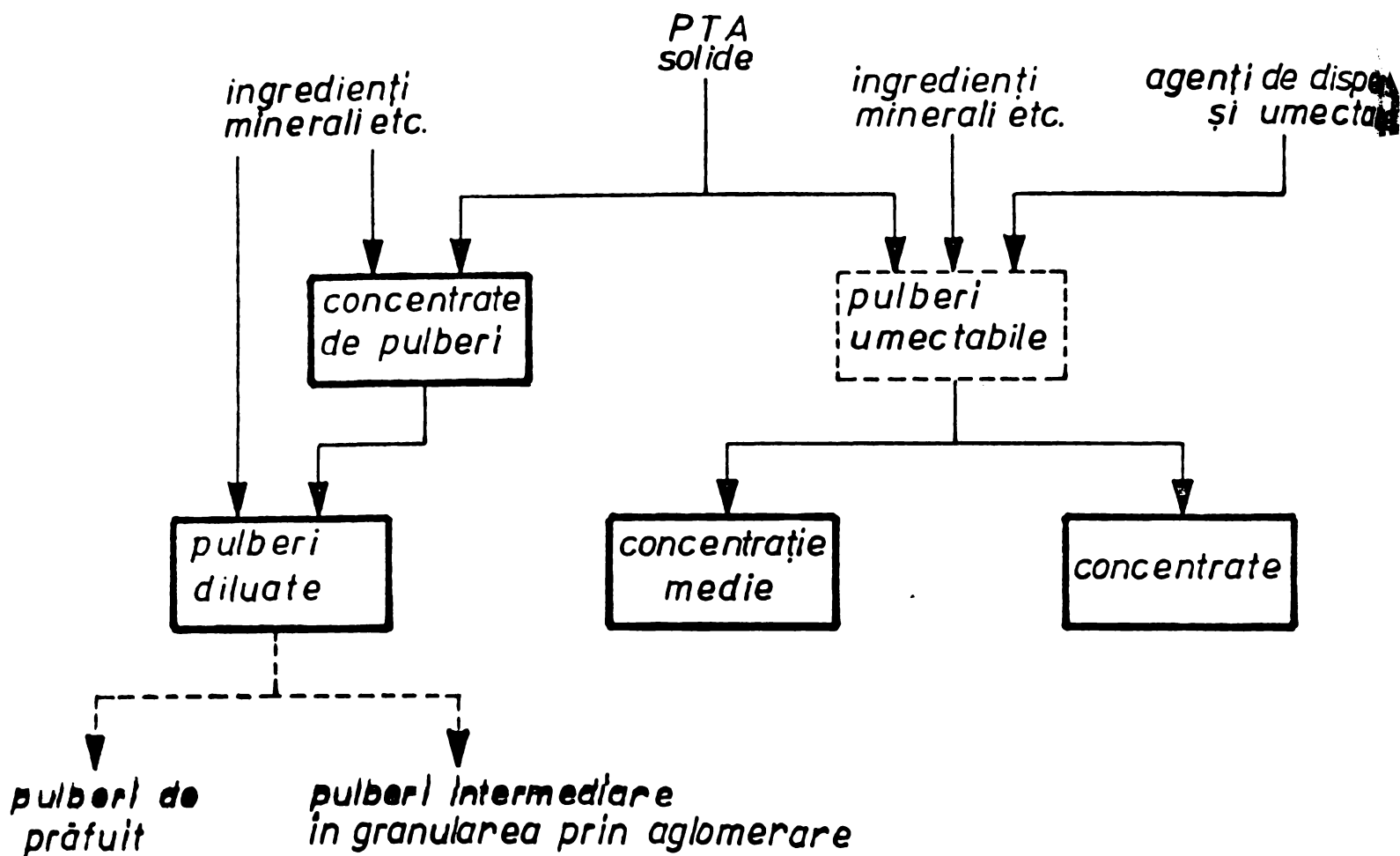


Fig. nr. 1

Schema generală de obținere a formulărilor uscate sub formă de pulberi

cu PTA avînd starea de agregare solidă . Pentru PTA avînd stare de agregare lichidă la formulare , problema de bază , din punctul de vedere al sorbtivității , o constituie obținerea pulberilor de pesticide, din care se obțin pulberi diluate și umectabile.

Fig.nr.1.

Lucrarea fundamentează rolul sorbtivității ingredientelor , exprimată cantitativ sub forma indicelui de sorbție , în formularea uscată a pesticidelor și deduce prin calcul indicele de sorbție global al amestecurilor ce concordă cu datele experimentale .

Indicele de sorbție , ca o caracteristică a ingredientelor , definit ca o variabilă dependentă , permite tratarea formulărilor de tip uscat , a pesticidelor în relațiile cu alte variabile independente , în special cele de concentrație . Pe baza prelucrării în continuare a indicelui de sorbție al amestecurilor , se definește prin generalizare funcția de sorbție , redîndu-se proprietățile ei și care oferă posibilitatea calculării unor formulări cu mai mulți componenți , pentru optimizarea compoziției aplicîndu-se programarea liniară . Se deduc relațiile dintre concentrații și indicii de sorbție globali , cu aplicații la unele date de literatură . În vederea optimizării de principiu a fluxurilor de formulare , se deduc criteriile restrictive de sorbtivitate și de volum , sub forma unor formule simple , ce permit , folosind exemple arbitrare , întocmirea bilanșurilor de materiale , a fluxului de operațiuni și tehnologic pentru concentrate de pulberi , pulberi diluate și pulberi umectabile . Nu a fost posibil de a cuprinde în lucrare exemple experimentale pentru formulările respective , deoarece datele respective constituie materiale brevetabile și licențe de receptură și proiectare . Pînă în prezent nu s-au efectuat studii sistematice unitare și comparative în domeniul formulării uscate a pesticidelor . Cercetările întreprinse reprezintă o încercare de a fundamenta o teorie unitară a sorbtivității aplicată la formularea pesticidelor cu posibilități de dezvoltare în continuare , atât în domeniul studiat cît și în alte domenii în care intervin fenomene de suprafață ce prelucreează materiale solide dispersate cum ar fi : dispersare prin mărunțire în cadrul formulă-

rii pesticidelor , tehnologia obținerii granulelor de pesticide prin aglomerarea , a condiționării medicamentelor , coloranților și detergenților în procesele catalitice , tehnologia pigmentilor și altele . Alegerea drept subiect de dizertație a unor astfel de cercetări , care să aducă modeste contribuții la dezvoltarea acestui domeniu , credem că este pe deplin justificată având în vedere permanenta lărgire a sortimentelor și schimbarea tot mai accentuată a formulărilor de pesticide ce se înregistrează pe plan mondial / 17 / cât și dezvoltarea fabricării acestora și în țara noastră în acest cincinal / 18 / .

x x x

Dizertația se compune , în afară de introducere din următoarele părți :

- I.- Capacitatea de sorbție a ingredientilor pentru formularea uscată a pesticidelor - indice de sorbție .
- II.- Aplicații ale indicelui de sorbție la amestecuri de ingrediente = funcția de sorbție .
- III.- Relații concentrații - indice de sorbție .
- IV.- Criterii restrictive de sorbtivitate și volum - pulberi diluate și concentrate de pulberi .
- V.- Pulberi umectabile .
- VI.- Pulberi de pesticide formulate cu produse lichide .

concretizate în următoarele lucrări publicate și în curs de publicare :

Velniceriu , A., Dinu , Gh., Rev. Chim. (Romania) , nr.1 , 1977 , 19.

" Capacitatea de sorbție a ingredientilor pentru formularea pesticidelor " .

Velniceriu , A., Belcea , I.M., " Contribuții la formularea pesticidelor sub formă de pulberi concentrate " , Nota I - (în curs de publicare) .

.. // ..

Ambele lucrări au fost prezentate în formă unitară la cea de a 5-a Conferință Republicană de Chimie Fizică Generală și Aplicată , București , 1 - 4 septembrie 1976 cu titlul : " Contribuții la formularea pesticidelor sub formă de pulberi concentrate " , A.Velniceriu , Gh. Dinu și I.M. Belcea .

Velniceriu , A., " Contribuții la formularea pesticidelor sub formă de pulberi concentrate " , Nota II.- (în curs de publicare) .

Velniceriu , A., " Optimizarea fluxurilor de formulare uscată a pesticidelor " - (în curs de publicare) .

In domeniul formulării pesticidelor , autorul dizertației a mai publicat anterior și alte lucrări :

Velniceriu , A., Simulescu , I., Rev.Chim.(Romania) 12,1961,p.161.

Velniceriu , A., Rev.Chim.(Romania) 14 , 1963 , p.664.-

Velniceriu , A., Simulescu , I., Ciocan , C., Rev.Chim.(Romania) 15 , 1964 , p.257.-

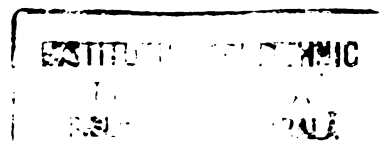
Velniceriu , A., Mihalcea , V., Rev.Chim.(Romania)16,1965,p.326.-

Velniceriu , A., Simulescu , I., Ciocan , C., Zenide , D.A., Al 39.-lea CONGRES INTERNATIONAL DE CHIMIE INDUSTRIALA - BUCURESTI - 7 - 11.09.1970 , vol.2.- p. 13/61.-

x x x

Inainte de a intra în subiectul propriu zis al tezei , autorul ține să aducă mulțumiri colaboratorilor și colegilor compartimentelor de pesticide din Institutul " ICECHIM " și " I.I.T.P.I.C. " , unor colegi și factori de răspundere din M.I.Ch. și " A. S. A. S. " precum și din alte unități de cercetare și producție , pentru ideile sugerate , ocazionate de o activitate zilnică și nenumărate discuții , respectiv întrevederi de lucru .

.. // ..



PARTEA I.-

CAPACITATEA DE SORBTIE A INGREDIENTILOR
PENTRU FORMULAREA USCATA A PESTICIDELOR .-
- INDICE DE SORBTIE .-1.- DETERMINAREA CAPACITATII DE SORBTIE .-
=====

Noțiunea de capacitate de sorbție în domeniul formulării pesticidelor provine de la constatarea că prin amestecarea unui ingredient mineral pulbere , cu cantități crescînde de produs tehnic activ (PTA) lichid sau în soluție , se obține o masă ce își pierde treptat caracterul de pulbere , devenind aglomerată și în final plastifiată . În cazul unui PTA solid , amestecul cu ingredientii formînd o masă pulverulentă , la stocare în timp se poate aglomera , fenomen ce se accentuează cu ridicarea temperaturii , fiind funcție de umiditate și de mărirea punctului de topire sau solidificare . Acest fenomen însoțit și de aderențe poate avea loc și în cursul proceselor de formulare , în urma ridicării temperaturii în diferite zone , datorită frecării între particule , a frecării acestora cu pereții aparatului de formulare și trasee și a funcționării elementelor de aparatură . Aceste fenomene sînt favorizate de umiditatea materialelor , de aportul de umiditate al aerului de alimentarea instalațiilor și de aspectul fizic al materialelor , în special al produsului tehnic activ .

Pentru a dispune de o caracterizare unitară a ingredientilor utilizați la formularea pesticidelor sub formă de pulberi , se fac referințe la capacitatea de sorbție exprimată prin cantitatea gravimetrică sau volumetrică a unui lichid de referință , ce poate fi preluat de 100 unități gravimetrice sau volumetrice de ingredient , pînă la atingerea stării de plasticitate / 2 , 15 / . Capacitatea de sorbție a pulberilor se utilizează și în industria vopselelor , la caracterizarea pigmentilor / 19 , 20 , 21 / fiind cunoscută sub denumirea de absorbție sau indice de absorbție ulei (STAS 7948/5 - 67) , în dome-

niul polimerilor sub denumirea de indice de absorbție plastifiant dioctilftalat sau P T U (plasticizer take up) al P V C - ului / 22 / , (STAS 6641 - 74) , în industria cauciucului la caracterizarea negralui de fum , material de umplură , ca indice de absorbție dibutilftalat (STAS 4652/2 - 1971) și în industria unor materiale adsorbante cum ar fi bentonita (STAS 9484/8 - 74) .

În domeniul pesticidelor s-a adoptat ca lichid de referință uleiul de in și termenul de indice Gardner adoptat din industria vopselelor sau indice Gardner - Coleman / 15 / .

Pentru un anumit material sub formă de pulbere , capacitatea de sorbție este funcție de structura fizică a particulelor , fiind proporțională cu suprafața specifică și porozitate , precum și cu spațiile libere dintre particule , respectiv invers proporțională cu netezirea suprafețelor acestora și densitatea pulberii netasate . Prin micșorarea dimensiunii particulelor , capacitatea de sorbție crește sau descrește în funcție de modul cum predomină elementele de structură de mai sus , în procesul de mărunțire adoptat / 20 / . De asemenea , capacitatea de sorbție este invers proporțională cu conținutul de umiditate / 2 , 20 / . Cu siguranță că și aspectele rezultând din interacțiunile particulă - particulă / 23 / trebuie să joace un rol important . La atingerea stării de plasticitate , spațiile libere dintre particulele componente sînt umplute cu lichidul de referință / 21 / . În funcție de structura fizică a particulelor și de mărimea spațiilor libere dintre acestea , la unele materiale avînd o granulație apreciabilă , nu este posibilă atingerea stării de plasticitate și deci determinarea capacității de sorbție pe această cale . În cazul produselor tehnice active lichide sau în soluție , referința va fi directă înlocuind uleiul de in / 2 / . Vom adopta termenul de indice de sorbție , deoarece așa cum rezultă din cele expuse mai sus , acesta reflectă de fapt ansamblul fenomenelor complexe de absorbție , adsorbție și peliculare ce au loc la amestecarea între faza lichidă și faza solidă pulbere .

Tehnica pentru determinarea capacității de sorbție s-a dezvoltat independent în diferite ramuri industriale și diferă prin detalii de execuție , aparatură , lichid de referință și mărimea probei luată în lucru , ce simulează parțial fenomenele

specifice și aparatura ce intervin în prelucrarea la scară mare a materialelor respective .

Pentru determinarea indicelui de sorbție al ingredientilor pulbere la formularea pesticidelor , se propune o tehnică detaliată de lucru ce constă din amestecarea unei probe de cca. 150 - 300 ml în vrac cu ulei de în sau produs tehnic activ lichid (sau în soluție) , până la atingerea stării de plasticitate reprezentând gradul respectiv de saturare .

Cantitatea de probă trebuie să consume cel puțin 50 ml lichid de referință . Față de alte tehnici citate , aceasta diferă prin execuție simplă , detalii și cantitate mai mare de probă , deoarece indicele de sorbție al ingredientilor de formulare variază în limite largi de la valori 20 până la valori ce depășesc 300 grame lichid de referință , la 100 grame pulbere .

O astfel de tehnică cu alte detalii de lucru , utilizată și în industria vopselelor este caracterizată ca fiind de tip " prin amestecare " (rub - out) / 15 / .

Tehnica detaliată de lucru , simplă în fond , nu se mai redă în prezenta lucrare , fiind descrisă de autor anterior / 10 / .

Notând g_l și g_p , respectiv d_l și d_p cantitățile gravimetrice , respectiv densitățile lichidului de referință și a pulberii în vrac (netasată) , obținem :

indicele de sorbție gravimetric :

$$C = \frac{g_l}{g_p} \cdot 100 \text{ g lichid} / 100 \text{ g pulbere} \quad (\text{I-1.1})$$

indicele de sorbție volumetric :

$$c = \frac{g_l}{g_p} \cdot \frac{d_p}{d_l} \cdot 100 = C \frac{d_p}{d_l} \text{ ml lichid} / 100 \text{ ml pulbere}$$

Determinarea se repetă astfel ca două valori consecutive să nu difere cu $\pm 5\%$ față de media lor aritmetică . Deoarece indicele de sorbție variază în funcție de repartiția granulometrică a particulelor și cu umiditatea probei , valorile respective vor fi asociate cu aceste mărimi .

2.- DATE EXPERIMENTALE .-
=====

Cu ajutorul tehnicii descrise în paragraful 1.- s-au determinat indicii de sorbție gravimetric C și volumetric c - pentru diferiți ingrediente minerali de origină naturală și sintetică , caracterizați prin $\% H_2O$, granulație și densitate în vrac d_p . Valorile obținute cu ulei de in $d_l 20^\circ = 0,927$) sînt redată în tabelul nr. 2.-

Tabel nr. 2.-

INDICI DE SORBȚIE PENTRU PULBERI
MINERALE SI SINTETICE .-

Nr. crt.	DENUMIREA	H_2O % x)	Reziduu % cernere umedă		d_p xx)	C	c
			mm diametru sită 0,063	0,071			
1.	Cretă măcinată Murfatlar sort A STAS 2706-71	0,7	0,3	0,12	0,682	23	16,9
2.	Idem - Sort B	0,69	0,04	0,03	0,657	24	17,5
3.	Carbonat de cal- ciu rezidual din industria sodei	0,05	3,06	1,85	0,765	58	44,6
4.	Caolin coloidal Harghita STAS 6820-73	0,4	0,18	0,007	0,467	65	33,0
5.	Bentonită de turnătorie STAS 3624-74	0,3	7,78	6,66	0,488	58	30,7

.. // ..

333.226

200

F

6.	Diatomită Adamclisi sort B (N.I.)	0,3	cuprins (0,16- 0,5 mm)	0,371	78	32,0
7.	I d e m	0,3	cuprins (0,071- 0,09 mm)	0,330	78	29,0
8.	T a l c STAS 1901 - 69	0,52	cuprins (0,16- 0,5 mm)	0,581	39	25,0
9.	I d e m	0,52	cuprins (0,071- 0,09 mm)	0,573	37	24,0
10.	Produs experimen- tal SiO ₂ amorf	9,32	o o	0,106	328	38,4

=====

x) % H₂O - prin aducere la greutate constantă la 105° C.-

xx)

d_p - prin determinare conform STAS 5875 - 58 .-
(Materiale plastice - determinarea densității în
grămadă a amestecurilor de formare ce pot curge
prin pîlnie) .

Din examinarea datelor din tabelul nr. 2.- se observă că indicele de sorbție gravimetric C variază pentru exemplele date în limite largi de la 23 la 328 în funcție de compoziția materialelor și proveniență . Unele date obținute după tehnica rub-out fără detalii de lucru sînt redată în literatură / 2 / . Diferențele de valori pentru diferite granulații este nesemnificativă pentru indicele gravimetric C , observîndu-se diferențe pentru indicele volumetric c , ce se corelează cu diferențele de densitate în vrac d_p .

Se menționează că pentru particulele de dimensiuni diferite , indicele de sorbție este aditiv sau neaditiv pe clase de dimensiuni ; neaditivitatea s-a observat la unii pigmenți / 6 / cu clase foarte diferite de dimensiuni , particulele mici intercalîndu-se între cele cu dimensiuni mari , reducînd spațiile libere dintre acestea .

Din punctul de vedere al alcătuirii recepturilor de formulare după criteriul gravimetric , ingredientii de formulare se clasifică după indicele C în ingredientii de diluare (C < 50) ,

de suport ($C > 100$) și cu proprietăți intermediare ($50 < C < 100$) .

Din punctul de vedere al funcționării instalațiilor de formulare și a dimensionării acestora , indicele de sorbție volumetric c , reflectă intuitiv mai bine parametrii proceselor ce au loc între volumele componente ale recepturilor de formulare .

In mod similar , în tabelul nr.3.- se redau valorile indicilor C și c , pentru o serie de agenți tensioactivi de dispersie și umectare .

Tabel nr. 3.-

INDICII DE SORBTIE PENTRU AGENTI TENSIOACTIVI.-

Nr. crt.	D E N U M I R E A	% $H_2O^{x)}$	$d_p^{xx)}$	C	c
1.	Tip lauril sulfat de sodiu	2,44	0,329	78	26,4
2.	Acvafil praf STAS 3476 - 62	2,84	0,464	86	44,3
3.	Idem uscat la $105^{\circ}C$	0,08	0,456	84	41,8
4.	Dispersil WS	7,85	0,514	41	21,7
5.	Idem uscat la $105^{\circ}C$	0,74	0,590	38	24,0
6.	Lignosulfonat de sodiu tip I.- STAS 7973-67	8,80	0,203	granulat - nu plastifiază	
7.	Idem uscat la $70^{\circ}C$	0,32	0,230	- " -	
8.	Idem - reatomizat	3,92	0,407	70	31,0
9.	Arkopon hochkonz. - Hoechst -	3,32	0,748	44	34,0
10.	Dispergiermittel S.I. - Hoechst -	8,78	0,532	63	36,5
11.	Borrespersse N - - Borregaard -	4,97	0,484	65	32,8

x) % H_2O - determinare Karl Fischer .

xx) - Idem ca pentru Tabelul nr. 2.-

Datele din tabelul nr. 3.- arată că agenții tensioactivi contribuie prin valorile indicilor de sorbție la capacitatea de sorbție a ingredientilor minerali cu care se amestecă .

Contribuția respectivă este funcție de mărimea indicilor de sorbție și de proporția cantitativă în amestec a acestora .

3.- INDICELE DE SORBTIE AL

=====

AMESTECURILOR DE INGREDIENTI .-

=====

Pentru obținerea de formulări optime este necesar de a deduce relații cantitative între indicii de sorbție a ingredientilor componenți C_i sau c_i , indicele de sorbție global al amestecului C_{su} sau c_{su} respectiv și compoziția x_i .

Pentru un număr oarecare de p ingrediente componenți din numărul total de u , avem evident :

$$\frac{\sum_{i=1}^u G_i}{\sum_{i=1}^p G_i} \sum_{i=1}^p x_i = 100 \quad \sum_{i=1}^u x_i = 100 \quad (I-3.1)$$

Considerînd că într-un amestec , fiecare component își păstrează la scară macroscopică proprietățile de sorbție , atunci raportînd valorile indicilor de sorbție ale componenților, la procentele respective gravimetrice , obținem :

$$\frac{1}{100} \sum_{i=1}^u C_i x_i = C_{su} \quad (I-3.2)$$

Pentru primii trei componenți din seria u , conform relației I.- 3.1. avem :

$$x_1 + x_2 + x_3 = 100 \frac{\sum_{i=1}^3 G_i}{\sum_{i=1}^u G_i} \dots // \dots$$

de unde deducem pentru amestecul ternar :

$$y_1 = x_1 \frac{\sum_{i=1}^u G_i}{\sum_{i=1}^3 G_i} \quad y_2 = x_2 \frac{\sum_{i=1}^u G_i}{\sum_{i=1}^3 G_i} \quad y_3 = x_3 \frac{\sum_{i=1}^u G_i}{\sum_{i=1}^3 G_i}$$

cu care relația I.- 3.2. devine :

$$C_1 y_1 + C_2 y_2 + C_3 y_3 = 100 C_{S3}$$

sau

$$C_1 x_1 + C_2 x_2 + C_3 x_3 = 100 C_{S3} \frac{\sum_{i=1}^3 G_i}{\sum_{i=1}^u G_i} \quad (\text{I-3.3})$$

Efectuând înlocuirea $100 \frac{\sum_{i=1}^3 G_i}{\sum_{i=1}^u G_i} = \sum_{i=1}^3 x_i$ conform

I - 3.1. în I - 3.3. obținem după rearanjarea termenilor :

$$C_{S3} = \frac{C_1 x_1 + C_2 x_2 + C_3 x_3}{x_1 + x_2 + x_3}$$

sau prin generalizare pentru un număr oarecare de p și u componenți :

$$C_{Sp} = \frac{\sum_{i=1}^p C_i x_i}{\sum_{i=1}^p x_i} \quad C_{Su} = \frac{1}{100} \sum_{i=1}^u C_i x_i \quad (\text{I-3.4})$$

Valoarea C_{Sp} , respectiv C_{Su} reprezintă media aritmetică ponderată a valorilor indicilor de sorbție C_i avînd ponderile x_i .

.. // ..

În mod similar se obține indicele de sorbție volumetric ținând cont și de definiția dată anterior /10 / .

$$C_{sp} = \sum_{i=1}^p C_i z_i \frac{1}{\sum_{i=1}^p z_i} \quad C_{su} = \frac{1}{100} \sum_{i=1}^u C_i z_i \quad (I-3.5)$$

$$C_{sp} = \frac{d_{sp}}{d_l} \cdot C_{sp} \quad C_{su} = \frac{d_{su}}{d_l} \cdot C_{su}$$

Dacă ne vom referi la o pulbere formulată conținând

$$\sum_{i=U+1}^v x_i \quad \text{sau} \quad \sum_{i=U+1}^v z_i \quad \text{produse tehnice active, atunci formulele}$$

I - 3.4. și I - 3.5. devin :

$$C_{su} = \frac{1}{100 - \sum_{i=U+1}^v x_i} \sum_{i=1}^u C_i x_i \quad ; \quad C_{su} = \frac{1}{100 - \sum_{i=U+1}^v z_i} \sum_{i=1}^u C_i z_i \quad (I-3.6)$$

Relațiile I - 3.4. , I - 3.5. și I - 3.6. ne dau posibilitatea de a deduce indicele de sorbție global al unui amestec de ingrediente sau de a selecționa anumiți ingrediente (ca valori C_i și x_i , respectiv c_i și z_i în vederea obținerii unei anumite valori C_{su} , respectiv c_{su} .

Pentru verificarea formulelor de mai sus , s-au preparat o serie de amestecuri cu componenți avînd indicii de sorbție C_i dați anterior și determinîndu-se indicii de sorbție globali C_{su} . Rezultatele sînt redată în tabelul nr.4.- din care rezultă o concordanță satisfăcătoare față de cei calculați cu formula I - 3.4.

.. // ..

Tabel nr. 4.-

INDICI DE SORBTIE ÎNTRU AMESTECURI .-

D E N U M I R E	% gravimetric	C _i g/100 g	Calculat	Determinat
=====				
Produs exp.				
SiO ₂ amorf	24	328		
Cretă măcinată				
sort A	56	23	99,98	97-101,5
Dispersil WS	14	41		
Arkopon hochkonz.	6	44		
=====				
Diatomită				
Adamclisi sort B	81	78		
Dispersil WS	9	41	74,67	72 - 76
Tip leuril				
sulfat de sodiu	10	78		
=====				
Produs exp.				
SiO ₂ amorf	20	328		
Diatomită				
Adamclisi sort B	50	78	125,20	125-129
Lignosulfonat de sodiu reatomizat	20	70		
Acvafil praf	10	86		
=====				

FARTEA II.-

APLICATII ALE INDICELUI DE SORBTIE
LA AMESTECURI DE INGREDIENTI .-
FUNCTIA DE SORBTIE .-

1.- FUNCTIA DE SORBTIE .-
=====

Formulele I - 3.4. , I - 3.5. și I - 3.6. reprezentând diferite forme ale indicelui global de sorbtie , ne dau posibilitatea de a deduce direct relații între indicele C_{su} sau c_{su} și indicii de sorbtie pentru diferite amestecuri parțiale de componente .

Astfel grupând primii $m - 1$ termeni , apoi termenii de rang m până la un rang $n - 1$ și în final termenii de la un rang oarecare p la rangul u , formulele I - 3.4. sau I - 3.6. exprimate în unități gravimetrice , devin :

$$C_{su} = \frac{\sum_{i=1}^{m-1} C_i x_i + \sum_{i=m}^{n-1} C_i x_i + \dots + \sum_{i=p}^u C_i x_i}{\sum_{i=1}^{m-1} x_i + \sum_{i=m}^{n-1} x_i + \dots + \sum_{i=p}^u x_i} \quad (\text{II-1.1})$$

în care numitorul poate fi înlocuit cu $100 - \sum_{i=u+1}^v x_i$ în cazul a

v componente .

Observăm că pentru amestecurile parțiale de componente , corespunzătoare grupării de mai sus , conform aceluiași formule I - 3.4. și I - 3.6. avem relațiile :

$$\sum_{i=1}^{m-1} C_i x_i = C_{sm-1} \sum_{i=1}^{m-1} x_i \quad ; \quad \sum_{i=m}^{n-1} C_i x_i = C_{sn-m-1} \sum_{i=m}^{n-1} x_i \quad ; \quad \dots$$

$$\dots ; \quad \sum_{i=p}^u C_i x_i = C_{su-p} \sum_{i=p}^u x_i \quad (\text{II-1.2})$$

.. // ..

care înlocuite în II - 2.1. furnizează relația :

$$C_{su} \left[\sum_{i=1}^{m-1} x_i + \sum_{i=m}^{n-1} x_i + \dots + \sum_{i=p}^u x_i \right] = C_{sm-1} \sum_{i=1}^{m-1} x_i + C_{sn-m-1} \sum_{i=m}^{n-1} x_i + \dots$$

$$\dots + C_{su-p} \sum_{i=p}^u x_i \quad (\text{II-1.3})$$

Această formulă constituie cea mai generală relație între indicele de sorbție global al unui amestec de ingrediente, , indicii de sorbție a oricăror amestecuri parțiale și compoziție , pe care o denumim funcția de sorbție . Toate celelalte formule menționate mai sus I - 3.4. , I - 3.5. și I - 3.6. constituie cazuri particulare ale funcției de sorbție II - 1.3.-

Funcția de sorbție prezintă o serie de proprietăți în funcție de natura sumei componentilor

$$\text{sau } 100 - \sum_{i=U+1}^v x_i = \sum_{i=1}^{m-1} x_i + \sum_{i=m}^{n-1} x_i + \dots + \sum_{i=p}^u x_i$$

, după cum aceasta este constantă sau varia-

bilă .

În primul caz , când această sumă este constantă

$$\sum_{i=1}^{m-1} x_i + \sum_{i=m}^{n-1} x_i + \dots + \sum_{i=p}^u x_i = 100 \quad \text{sau} \quad \sum_{i=U+1}^v x_i = \text{const.}$$

se observă că variația indicelui C_{su} în funcție de una din grupele de componente , de exemplu $\sum_{i=1}^{m-1} x_i$ este liniar crescătoare , conform fig.nr.2.- , nefiind posibilă scăderea indicelui global sub valoarea dată de lungimea segmentului \overline{CM} :

.. // ..

$$C_{su} > \frac{1}{100} \left[C_{sn-m-1} \sum_{i=m}^{n-1} x_i + \dots + C_{su-p} \sum_{i=p}^u x_i \right] \quad (\text{II-1.4})$$

Fig. nr.2.-

Se observă din figura nr.2.- că recombinarea în alte proporții a aceluiași componenți, nu poate duce la mărirea substanțială a indicelui C_{su} , în acest scop fiind necesar a alege cel puțin o parte din componenți cu indice C_i mai ridicat, astfel ca valoarea ordonatei \overline{OM} să devină mai mare.

In cazul când suma

$$\sum_{i=1}^v x_i + \sum_{i=m}^{m-1} x_i + \dots + \sum_{i=p}^u x_i$$

sau termenul $\sum_{i=u+1}^v x_i$ sînt variabile, rezultă o serie de alte

proprietăți, urmare a variației neliniare a indicelui C_{su} în funcție de compoziție.

Astfel, variația indicelui de sorbție C_{su} în funcție de unul sau mai mulți componenți $C_{su} = \varphi \left[\sum_{i=m}^{n-1} x_i \right]$ este neliniară,

dependența respectivă redată de fig.nr. 3.- fiind hiperbolică crescătoare sau descrescătoare, după cum indicele de sorbție al variabilei dependente este mai mare sau mai mic decît indicele de sorbție al restului de componenți.

Fig. nr. 3.-

Din fig.nr.3.- se observă că recombinarea, în alte proporții a aceluiași componenți u poate duce la mărirea sau scăderea indicelui de sorbție global. Valorile limită ale indicelui de sorbție sînt redată de lungimea segmentelor \overline{OP} și \overline{OQ} împreună cu condițiile respective:

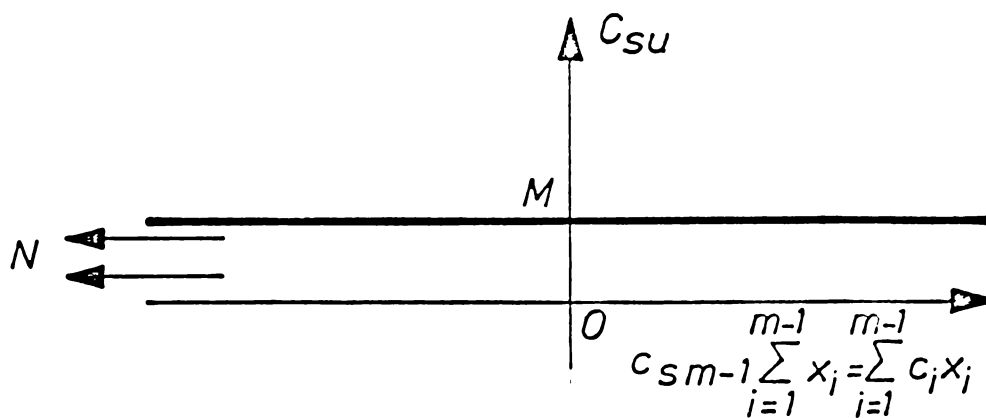


Fig.nr. 2

Variația funcției de sorbție cu compoziție globală constantă, în funcție de compoziția unor amestecuri parțiale

$$C_{su} = \varphi \left[C_{sm-1} \sum_{i=1}^{m-1} x_i \right], \quad \overline{OM} = \frac{1}{100} \left[C_{n-m-1} \sum_{i=m}^{n-1} x_i + \dots + C_{su-p} \sum_{i=p}^u x_i \right]$$

$$ON = - \left[C_{sn-m-1} \sum_{i=n}^{n-1} x_i + \dots + C_{su-p} \sum_{i=p}^u x_i \right]$$

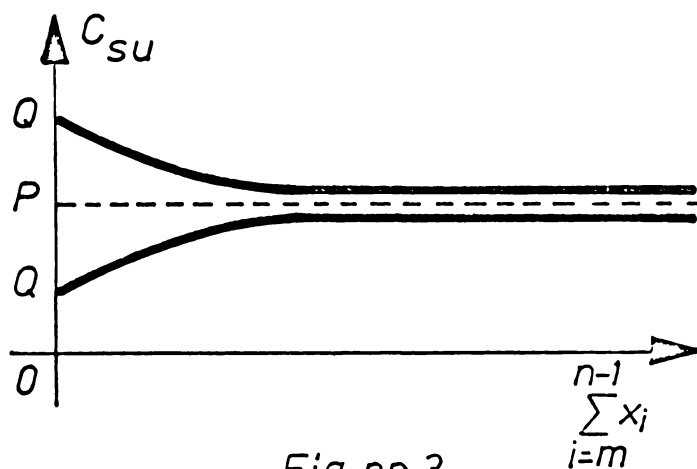


Fig.nr. 3

Variația funcției de sorbție cu compoziție globală variabilă, în funcție de compoziția unor amestecuri parțiale.

$$C_{su} = \varphi \left[\sum_{i=m}^{n-1} x_i \right]$$

$$\overline{OP} = C_{sn-m-1}, \quad \overline{OQ} = \frac{C_{sm-1} \sum_{i=1}^{m-1} x_i + C_{su-n} \sum_{i=n}^u x_i}{\sum_{i=1}^{m-1} x_i + \sum_{i=n}^u x_i}$$

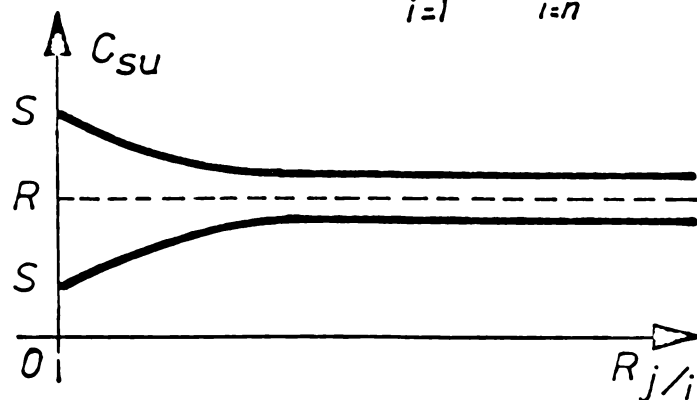


Fig.nr. 4

Variația funcției de sorbție cu compoziție globală variabilă în funcție de raportul a doi componente $C_{su} = f(R_{j/i})$

$$\overline{OR} = \frac{C_j + A}{1 + B}, \quad \overline{OS} = C_j$$

$$C_{sn-m-1} < C_{su} < \frac{C_{sm-1} \sum_{i=1}^{m-1} x_i + C_{su-n} \sum_{i=n}^u x_i}{\sum_{i=1}^{m-1} x_i + \sum_{i=n}^u x_i} \left(C_{su} \text{ descrește cu } \right. \\ \left. \text{creșterea } \sum_{i=m}^{n-1} x_i \right) \quad (\text{II-1.5})$$

$$\frac{C_{sm-1} \sum_{i=1}^{m-1} x_i + C_{su-n} \sum_{i=n}^u x_i}{\sum_{i=1}^{m-1} x_i + \sum_{i=n}^u x_i} < C_{su} < C_{sn-m-1} \left(C_{su} \text{ crește cu } \right. \\ \left. \text{creșterea } \sum_{i=m}^{n-1} x_i \right)$$

În mod asemănător se prezintă variația indicelui de sorbție C_{su} în funcție de raportul a doi componente oarecare. Considerăm astfel expresia II - 1.1., redată sub forma :

$$C_{su} = \sum_{i=1}^u C_i x_i \frac{1}{\sum_{i=1}^u x_i} \quad (\text{II-1.6})$$

În care urmează a se pune în evidență raportul x_2/x_1 . În acest scop vom adopta următoarele notații :

$$\frac{x_2}{x_1} = R_{2/1}, \quad \frac{x_3}{x_2} = R_{3/2}, \quad \dots, \quad \frac{x_u}{x_{u-1}} = R_{u/u-1} \quad \text{cu care obținem}$$

substituțiile:

$$\frac{x_3}{x_1} = R_{3/2} \cdot R_{2/1}, \quad \dots, \quad \frac{x_u}{x_{u-1}} = R_{u/u-1} \cdot R_{u-1/u-2} \cdot \dots \cdot R_{2/1}$$

care introduse în I - 1.6. furnizează :

.. // ..

$$C_{su} = \frac{C_1 + R_{2/1} \left[C_2 + \sum_{i=2}^{u-1} C_{i+1} \prod_{i=2}^{u-1} R_{i+1/i} \right]}{1 + R_{2/1} \left[1 + \sum_{i=2}^{u-1} \prod_{i=2}^{u-1} R_{i+1/i} \right]} \quad (\text{II-1.7})$$

În general este posibilă considerarea oricăror rapoarte între doi componenți $x_j/x_i = R_{j/i}$ rezultând substituții similare cu cele de mai sus, respectiv :

$$C_{su} = \frac{C_i + R_{j/i} (C_j + A)}{1 + R_{j/i} (1 + B)} \quad (\text{II-1.8})$$

unde A și B reprezintă suma unor produse similare cu cele din expresia II - 1.7.-

Variația indicelui de sorbție global C_{su} în funcție de raportul $R_{j/i}$ este de asemenea hiperbolică, redată de fig.nr.4.

Valorile limită C_{su} fiind date de lungimea segmentelor \overline{OR} și \overline{OS} , împreună cu condițiile respective:

$$\frac{C_j + A}{1 + B} < C_{su} < C_i \quad (C_{su} \text{ descrește cu creșterea } R_{j/i})$$

$$C_i < C_{su} < \frac{C_j + A}{1 + B} \quad (C_{su} \text{ crește cu creșterea } R_{j/i})$$

(II-1.9)

Fig. nr. 4.-

Proprietățile funcției de sorbție redată mai sus, își găsesc aplicabilitatea la alcătuirea fluxurilor de operațiuni și a celor tehnologice pentru formulările uscate de pesticide.

În cele ce urmează se redau două exemple arbitrare, ce apar frecvent în practica alcătuirii recepturilor de formulare, ce reflectă aplicabilitatea unor formule stabilite.

.. // ..

Exemplul 1.-

Se dau 4 ingrediente cu valorile $C_1 = 60$, $C_2 = 50$, $C_3 = 45$ și $C_4 = 320$; să se examineze posibilitatea realizării unor amestecuri cu indicii de sorbție globali $C_{su} = 30$, 150 , respectiv 300 în care valorile $x_1 = 10\%$ și $x_2 = 5\%$ sînt constante .

Rezolvare : Din formula I - 3.4. scrisă pentru 4 componenți deducem :

$$C_3x_3 + C_4x_4 = 100 C_{su} - C_1x_1 - C_2x_2$$

care împreună cu relația de bilanț $x_3 + x_4 = 100 - (x_1 + x_2)$ furnizează pentru $C_3 \neq C_4$:

$$x_3 = \frac{100 (C_4 - C_{s4}) - C_4(x_1 + x_2) + C_1x_1 + C_2x_2}{C_4 - C_3} \quad (\text{II-ex.1.1})$$

$$x_4 = \frac{100 (C_{s4} - C_3) + C_3(x_1 + x_2) - C_1x_1 - C_2x_2}{C_4 - C_3}$$

Punînd condițiile ca $x_3 > 0$ și $x_4 > 0$, deducem din I - ex.1.1. următoarele condiții :

$$(100 - x_1 - x_2)C_3 + C_1x_1 + C_2x_2 \lesseqgtr 100 C_{s4} \lesseqgtr (100 - x_1 - x_2)C_4 + C_1x_1 + C_2x_2 \quad (\text{II-ex.1.2})$$

corespunzătoare la $C_3 \lesseqgtr C_4$, pe care trebuie să le îndeplinească indicele C_{s4} al amestecului cuaternar . Cu datele numerice ale exemplului deducem din II - ex.1.2. condiția $46,75 < C_{s4} < 280,5$ a cărei veridicitate este verificată calculînd x_3 și x_4 , conform II - ex. 1.1.

C_{s4}	x_1	x_2	x_3	x_4
30	10	5	91,09	- 6,09
150	10	5	47,45	37,55
300	10	5	- 7,09	92,09

.. // ..

Se observă că teoretic toate valorile pentru x_i sînt teoretic posibile, compatibilă fiind numai valoarea $C_{s4} = 150$.

Condiția II - 1.4. ne furnizează $C_{s4} > 8,5$ condiție necesară, dar insuficientă.

Exemplul 2.-

Se dau 5 ingrediente cu valorile $C_1 = 60$, $C_2 = 50$, $C_3 = 45$, $C_4 = 320$ și $C_5 = 180$; să se examineze posibilitatea realizării unor amestecuri cu $C_{s5} = 150$ în care valorile $x_1 = 10$ și $x_2 = 5$ % sînt constante.

Rezolvare: Din relația II - 1.3. deducem C_{s5} , grupînd componenții 1 + 2 și 3 + 4 + 5:

$$C_{s5} = \frac{1}{100} \left[C_1 x_1 + C_2 x_2 + C_{s5-3} (x_3 + x_4 + x_5) \right]$$

din care deducem

$$C_{s5-3} = \frac{100 C_{s5} - C_1 x_1 - C_2 x_2}{100 - x_1 - x_2} \quad (\text{II-ex.2.1})$$

Pe de altă parte deducem pentru componenții 3, 4 și 5 conform formulei I - 3.4.:

$$C_{s5-3} = \frac{C_3 x_3 + C_4 x_4 + C_5 x_5}{100 - x_1 - x_2}$$

din care obținem

$$C_4 x_4 + C_5 x_5 = (100 - x_1 - x_2) C_{s5-3} - C_3 x_3$$

care împreună cu relația de bilanț

$$x_4 + x_5 = 100 - (x_1 + x_2 + x_3) \quad \text{furnizează pentru } C_4 \neq C_5 :$$

$$x_4 = \frac{(100 - x_1 - x_2)(C_{s5-3} - C_5) + x_3(C_5 - C_3)}{C_4 - C_5} \quad (\text{II-ex.2.2})$$

$$x_5 = \frac{(100 - x_1 - x_2)(C_4 - C_{s5-3}) - x_3(C_4 - C_3)}{C_4 - C_5}$$

.. // ..

Punând condițiile $x_4 > 0$ și $x_5 > 0$, deducem din II - ex.2.2. următoarele condiții :

$$(100 - x_1 - x_2) \frac{C_5 - C_{S5-3}}{C_5 - C_3} \leq x_3 \leq \frac{C_4 - C_{S5-3}}{C_4 - C_3} (100 - x_1 - x_2) \quad (\text{II-ex.2.3})$$

corespunzătoare la $C_4 \geq C_5$ pe care trebuie să le îndeplinească x_3 pentru a obține valori compatibile pentru x_4 și x_5 . Cu datele exemplului, deducem din II - ex.2.1. valoarea $C_{S5-3} = 166,47$ și având $C_4 > C_5$, deducem din II - ex.2.3. intervalul $8,51 < x_3 < 47,45$.

Spre confirmare, alegând 5 valori pentru x_3 , calculăm următoarele valori pentru x_4 și x_5 cu ajutorul formulelor II - ex. 2.2. :

x_3	x_4	x_5
6,00	- 2,43	81,43
8,51	0,00	76,49
30,00	20,78	34,22
47,45	37,55	0,00
50,00	40,13	- 5,13

observând că numai valoarea $x_3 = 30$, este compatibilă furnizând valorile respective pentru x_4 și x_5 .

In cazul unei pulberi formulate conținând

$$\sum_{i=U+1}^V x_i$$

produse tehnic active, în formulele II - 1.4., II-ex.1.1, II-ex.1.2, II-ex.2.1, II-ex.2.2 și II - ex. 2.3. se înlocuiește cifra 100 cu

$$100 - \sum_{i=U+1}^V x_i$$

.. // ..

2.- OPTIMIZAREA FORMULARILOR .-
 =====

Optimizarea unui amestec de ingrediente într-o etapă anumită se poate realiza în scopul de a obține un indice de sorbție global C_{su} cât mai mare , peste o anumită limită și la un preț de cost minim , cunoscând prețurile componentelor .

Tipul unei astfel de optimizări se reflectă pe datele exemplului anterior nr.2. , pentru care vom avea $C_{s5} \geq 150$, completate cu prețurile unitare alese arbitrar pentru cei 5 componente $p_1 = 1.500$, $p_2 = 2.000$, $p_3 = 300$, $p_4 = 6.000$ și $p_5 = 600$; pentru componentul x_4 vom alege o valoare minimă de 10 % din considerente impuse de alte condiții (participarea ca component cu indice de sorbție ridicat) .

Astfel problema de programare liniară a cărei soluție are o valoare C_{s5} , de cel puțin 150 și realizează cel mai mic preț de cost P are restricțiile :

$$x_1 + x_2 + x_3 + x_4 + x_5 = 100$$

$$0,6 x_1 + 0,5 x_2 + 0,45 x_3 + 3,2 x_4 + 1,8 x_5 \geq 150$$

(conform I - 3.4.)

$$x_1 = 10$$

$$x_2 = 5$$

$$\begin{cases} x_3 \geq 8,51 \\ x_3 \leq 47,45 \end{cases}$$

$$x_4 \geq 10$$

cu funcția scop

$$\text{minimum } (15x_1 + 20x_2 + 3x_3 + 60x_4 + 6x_5) = P$$

Intrucât în enunțul problemei de programare liniară nu pot fi exprimate și restricțiile corespunzătoare altor proprietăți fizico - chimice ale amestecului , pentru rezolvare s-a utilizat metoda SIMPLEX în scopul determinării compoziției amestecului cu cel mai mic preț de cost , iar apoi, utilizând algoritmul prezentat în fig.nr. 5.- , s-au determinat și alte soluții

negative ale sistemului de restricții . S-au obținut în acest scop următoarele valori S_i :

Fig. nr.5.-

	S_1	S_2	S_3	S_4
x_1	10	10	10	10
x_2	5	5	5	5
x_3	18,89	8,51	47,45	8,51
x_4	10	10	37,55	76,49
x_5	56,11	66,49	0,01	0
C_{s5}	150	164,01	150	257,10
P	1.243,33	1.274,47	2.644,87	4.864,93

Cu aceste soluții se pot obține , prin combinații liniare o gamă largă de formule de amestec , din care se pot selecta cele care corespund unor anumite caracteristici , determinate în prealabil .

Astfel , forma generală a unei formule de amestec , luând în considerație soluțiile care verifică sistemul de restricții , este dată de :

$$S = \sum_i \lambda_i S_i$$

unde $\sum \lambda_i = 1$

și $\lambda_i \geq 0$

În cazul de față , cu ajutorul celor patru soluții particulare , se deduce forma soluției generale :

$$x_1 = 10$$

$$x_2 = 5$$

$$x_3 = 18,89 \lambda_1 + 8,51 \lambda_2 + 47,45 \lambda_3 + 8,51 \lambda_4$$

$$x_4 = 10 \lambda_1 + 10 \lambda_2 + 37,55 \lambda_3 + 76,49 \lambda_4$$

.. // ..

$$x_5 = 56,11 \lambda_1 + 66,49 \lambda_2 + 0,01 \lambda_3$$

$$C_{su} = 150 \lambda_1 + 164,01 \lambda_2 + 150 \lambda_3 + 257,10 \lambda_4$$

$$P = 1.243,33 \lambda_1 + 1.274,47 \lambda_2 + 2.644,87 \lambda_3 + 4.864,93 \lambda_4$$

Din care rezultă , pentru diferite valori ale lui λ_i valorile x_i și C_{su} cu P corespunzător .

λ_1	0,2	0,25	0,25	0,7
λ_2	0,8	0,25	0,45	0
λ_3	0	0,25	0,1	0
λ_4	0	0,25	0,2	0,3
x_1	10	10	10	10
x_2	5	5	5	5
x_3	10,59	20,84	15	15,73
x_4	10	33,51	26,05	29,94
x_5	64,41	30,65	43,95	39,28
C_{su}	161,21	130,28	177,72	132,13
P	1.268,24	2.506,90	2.121,82	2.329,81

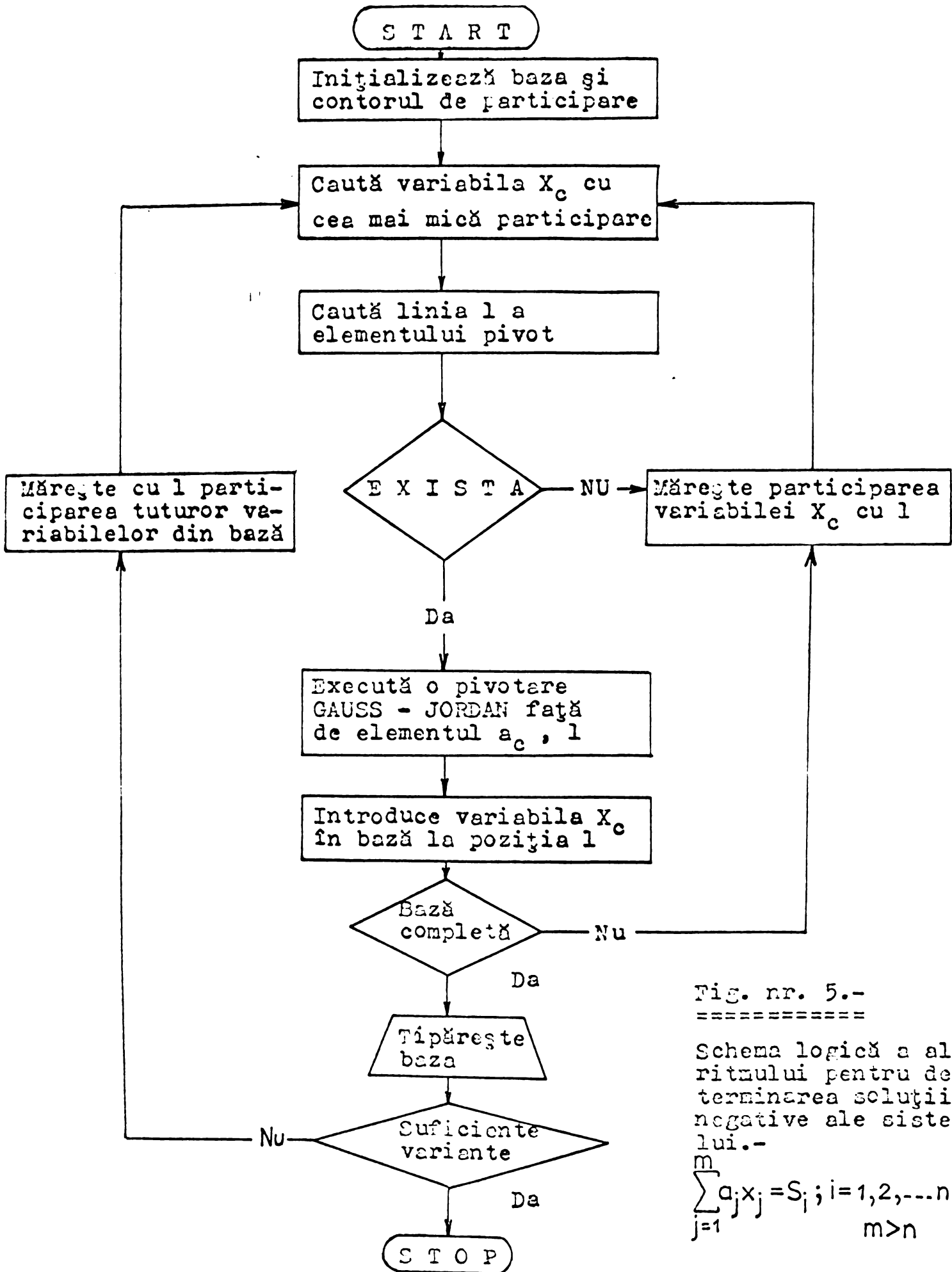


Fig. nr. 5.-

=====

Schema logică a algoritmului pentru determinarea soluțiilor negative ale sistemului.-

$$\sum_{j=1}^m a_{ij}x_j = S_i; i=1,2,\dots,n$$

$m > n$

IARTEA III.- a

RELATII CONCENTRATII - INDICE DE SORBTIE .-

1.- DEDUCEREA RELATIILOR INTRE CONCENTRATII
 =====
 SI INDICI DE SORBTIE .-
 =====

In tehnologia produselor peliculogene , indicele de sorbtie al pigmentilor reprezintă gradul de saturare al acestora cu uleiul de in și constituie cantitatea necesară de ulei ce intră în compozițiile respective , asigurând peliculei anumite proprietăți fizico - chimice și mecanice . Concentrația corespunzătoare de pigment , ce se deduce prin asimilarea integrală din indicele de sorbtie determinat , este denumită concentrația critică gravimetrică , respectiv volumetrică și reprezintă saltul calitativ al proprietăților peliculei . / 21 / .

In mod analog în formularea uscată a pesticidelor , este posibil ca substanțele tehnic active să se asimileze într-un grad mai mare sau mai mic cu indicele de sorbtie global C_{su} sau c_{su} al ingredientilor . Gradul de asimilare respectiv este funcție de mărimea unor caracteristici fizico - chimice ce se impun receptorilor de formulare și determină concentrațiile critice respective .

Inițial pentru asimilarea integrală a concentrațiilor de produse pesticide tehnic active cu indicele de sorbtie C_{su} sau c_{su} vom pleca de la relațiile evidente de definiție :

$$x_i = 100 \frac{G_i}{\sum_{i=1}^v G_i} \quad z_i = x_i \frac{d_{sv}}{d_i} \quad (III-1.1)$$

unde densitatea în vrac a amestecului de v componente este d_{sv} .

.. // ..

Extrapolând definiția indicelui de ulei dată anterior / 10/ și asimilându-o cu cantitatea de pesticid tehnic activ , obținem , ținând cont de relația III - 1.1.

$$C_{SU} = 100 \frac{\sum_{i=U+1}^V G_i}{\sum_{i=1}^U G_i} = 100 \frac{\sum_{i=1}^U x_i}{\sum_{i=U+1}^V x_i} \quad c_{SU} = 100 \frac{\sum_{i=U+1}^V \frac{G_i}{d_i}}{\sum_{i=1}^U \frac{G_i}{d_i}} = 100 \frac{\sum_{i=1}^U z_i}{\sum_{i=U+1}^V z_i}$$

$$C_{SU} = \frac{1}{F} C_{SU} \quad (III-1.2)$$

Concentrațiile gravimetrice respective de produse tehnic active și ale sumei ingredientilor sînt date prin definiție de expresiile :

$$\sum_{i=U+1}^V x_i = 100 \frac{\sum_{i=U+1}^V G_i}{\sum_{i=1}^U G_i + \sum_{i=U+1}^V G_i} \quad \sum_{i=1}^U x_i = 100 \frac{\sum_{i=1}^U G_i}{\sum_{i=1}^U G_i + \sum_{i=U+1}^V G_i}$$

care prin combinare cu III- 1.2. , furnizează :

$$\sum_{i=U+1}^V x_i = \frac{100 C_{SU}}{100 + C_{SU}} = \frac{100 F c_{SU}}{100 + F c_{SU}} \quad (III-1.3)$$

$$\sum_{i=1}^U x_i = \frac{10000}{100 + C_{SU}} = \frac{10000}{100 + F c_{SU}}$$

.. // ..

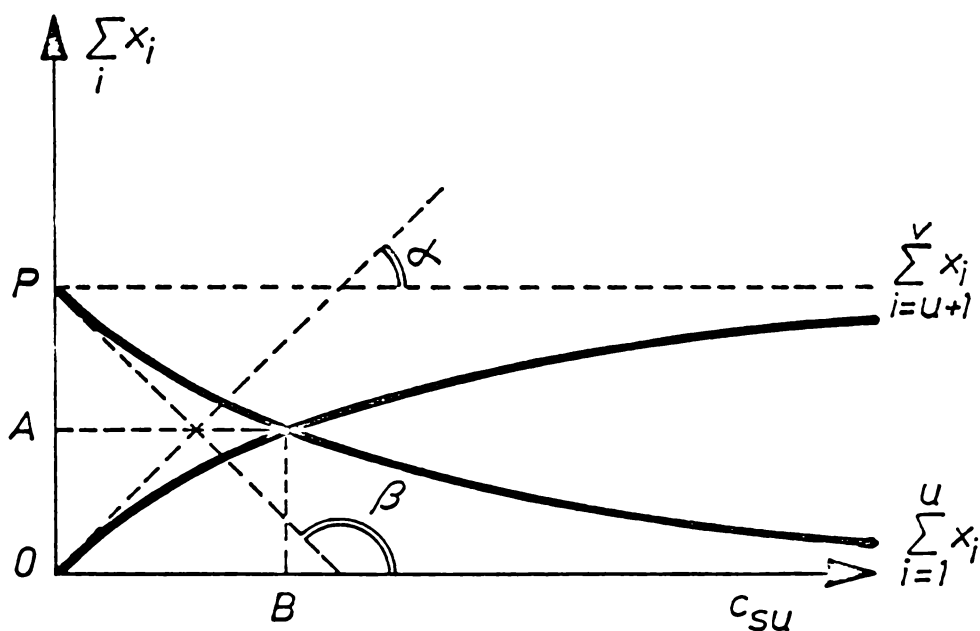


Fig. nr. 6
 Graficul variației funcțiilor $\sum_{i=u+1}^v x_i = \frac{100Fc_{su}}{100+Fc_{su}}$ și $\sum_{i=1}^u x_i = \frac{10000}{100+Fc_{su}}$
 $\overline{OP} = 100$, $\overline{OA} = 50$, $\overline{OB} = \frac{100}{F}$, $\text{tg}\alpha = F$, $\text{tg}\beta = -F$.

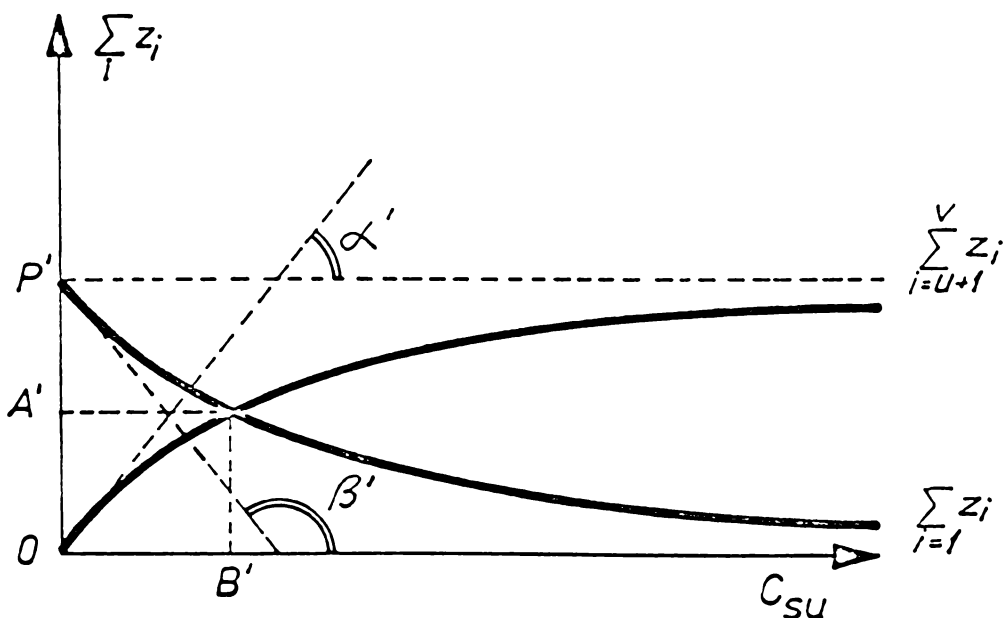


Fig. nr. 7
 Graficul variației funcțiilor $\sum_{i=u+1}^v z_i = \frac{100 C_{su}}{100F+C_{su}}$ și $\sum_{i=1}^u z_i = \frac{10000F}{100F+C_{su}}$
 $\overline{OP}' = 100$, $\overline{OA}' = 50$, $\overline{OB}' = 100F$, $\text{tg}\alpha' = \frac{1}{F}$, $\text{tg}\beta' = -\frac{1}{F}$

In mod similar se obțin concentrațiile volumetrice respective :

$$\sum_{i=U+1}^V z_i = \frac{100 c_{su}}{100 + c_{su}} = \frac{100 C_{su}}{100F + C_{su}} \quad (\text{III-1.4})$$

$$\sum_{i=1}^U z_i = \frac{10000}{100 + c_{su}} = \frac{10000F}{100F + C_{su}}$$

$F = \frac{d_{sv-u}}{d_{su}}$ unde d_{sv-u} reprezintă densitatea în vrac a amestecului de PTA.

Graficele de variația concentrațiilor gravimetrice

III - 1.3. în funcție de indicele volumetric c_{su} reprezintă arce de hiperbolă conform figurii nr. 6.- ce cuprinde și parametrii respectivi ai reprezentării .

Fig. nr. 6.-

Variația concentrațiilor volumetrice III - 1.4. în funcție de indicele gravimetric C_{su} , este similară conform figurii nr.7.- ce cuprinde și parametrii respectivi ai reprezentării .

Fig. nr. 7.-

Se observă din graficele de mai sus că atunci când $F < 1$ deci când $d_{sv-u} < d_{su}$, densitatea amestecului de produse tehnic active este mai mică decât cea a amestecului de ingrediente , atunci $OB > 100$ și $OB' < 100$, ca atare și $tg\alpha < tg\alpha'$ respectiv $|tg\beta| < |tg\beta'|$. In mod similar când $F > 1$, avem $d_{sv-u} > d_{su}$ și $OB < 100$, $OB' > 100$, $tg\alpha > tg\alpha'$ $|tg\beta| > |tg\beta'|$.

Pentru $F = 1$, deci $d_{sv-u} = d_{su}$, conform III- 1.2. avem $c_{su} = C_{su}$ și obținem $\overline{OB} = \overline{OB'} = 100$.

Ca atare , variațiile concentrațiilor gravimetrice în funcție de indicele de sorbție gravimetric C_{su} sînt cazuri particulare ale variațiilor în funcție de indicele volumetric .

.. // ..

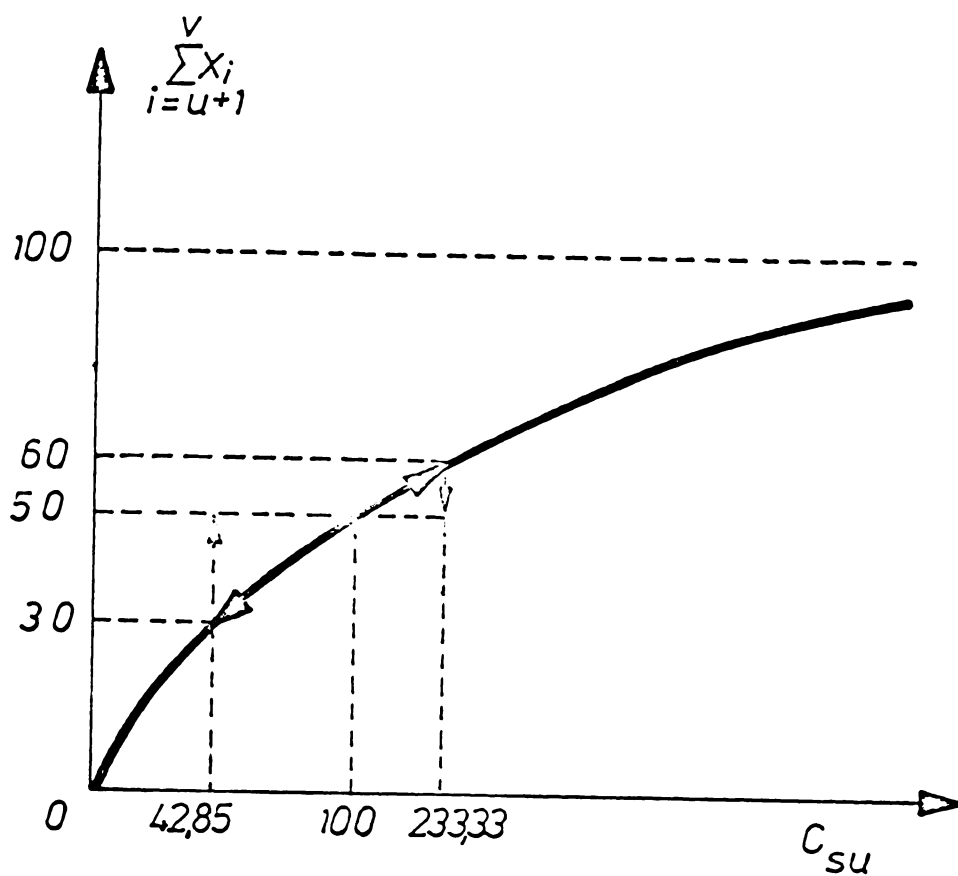


Fig. nr. 8
 Variația funcției $\sum_{i=U+1}^V x_i = \frac{100 C_{su}}{100 + C_{su}}$

INSTITUTUL POLITEHNIC
 TEHNIC
 BUCUREȘTI

In mod similar , variațiile concentrațiilor volumetrice în funcție de indicele volumetric sînt cazuri particulare ale variațiilor în funcție de indicele gravimetric . Aceste observații ne sugerează concluzia că în stabilirea și realizarea formulărilor uscate este necesar a ține cont de elementele volumetric (concentrație și indice de sorbție) ce pot deveni determinate la scară mare și asupra cărora vom reveni.

2.- VALORI OPTIME DE CONCENTRAȚIE

=====

SI INDICE DE SORBȚIE .-

=====

La stabilirea unor formulări optime în laborator , deci la scară mică , este mai comod de a lucra cu elemente gravimetrice de concentrație și indice de sorbție .

In acest scop se va utiliza graficul reprezentării

$$\sum_{i=U+1}^V x_i = \varphi(C_{SU}) \text{ redat în figura nr. 8.- , respectiv valorile din}$$

tabelul nr. 5.- ce cuprinde și valorile pantelor respective .

Fig. nr. 8.-

Din examinarea graficului nr.8.- și a valorilor din tabel , rezultă că la o variație liniară crescătoare a concentrației $\sum_{i=U+1}^V x_i$ rezultă o variație crescătoare neliniară a indicelui de sorbție C_{SU} ; pentru creșteri de concentrație peste 50 % , valoarea indicelui de sorbție global C_{SU} crește accentuat , atingînd valori ce devin inaccesibile practic ($C_{SU} = 400$

pentru $\sum_{i=U+1}^V x_i = 80$) după cum rezultă din exemplele de valori redate în partea I.- a / 10 / .-

.. // ..

Tabel nr. 5.-

VALORI CONCENTRAȚIE - INDICI SORBȚIE -
- PIANTE PENTRU FUNCȚIA

$$\sum_{i=U+1}^V x_i = \frac{100 C_{su}}{100 + C_{su}}$$

$\sum_{i=U+1}^V x_i$	C_{su}	$d\left(\frac{\sum_{i=U+1}^V x_i}{d(C_{su})}\right) = \frac{10000}{(100+C_{su})^2}$
1	1,00	0,930
2	2,04	0,953
5	5,26	0,902
10	11,11	0,810
15	17,64	0,722
20	25,00	0,640
25	33,33	0,562
30	42,85	0,490
40	66,66	0,360
50	100,00	0,250
55	122,22	0,202
60	150,00	0,160
65	185,00	0,123
70	233,33	0,090
75	300,00	0,062
80	400,00	0,040
90	900,00	0,010

Pentru a obține o anumită concentrație de pesticide într-o receptură de formulare , va fi necesar de a ne abate de la asimilarea integrală a valorilor indicilor de sorbție din tabelul nr.5.- , în funcție de anumite caracteristici fizice ce se urmăresc a fi realizate de recepturile respective . Aceste caracteristici trebuie să reflecte funcționarea corespunzătoare a instalațiilor de formulare , fiind determinate de mărimea punctului de topire - solidificare a produselor tehnice active și de indicele de sorbție al ingredientilor / 2 , 10 , / . Astfel , reducerea indicelui de sorbție C_{su} este impusă în primul rând de considerente

de ordin economic , deoarece ingredientii minerali de origine naturală , deci cu un grad redus de prelucrare au valori ale indicilor $C_i < 100 / 10 /$. Acest lucru este posibil pentru pesticidele avînd un punct de topire - solidificare ridicat , la care influența ansamblului de proprietăți sorbtive are un rol redus ; pentru pesticidele lichide sau cu punct de topire - solidificare scăzut ($< 90^\circ$) se impune utilizarea de ingrediente cu sorbtivitate ridicată , pentru a diminua influența temperaturii asupra stării fizice a pesticidului respectiv în amestec / 2 / . Reducerea , respectiv mărirea indicelui de sorbtie , reprezentînd deci abaterea de la asimilarea integrală menționată anterior , se realizează prin testarea de diferite probe avînd valori diferite C_{su} , prin combinarea metodelor de determinare fluidității pulberilor și a comportării la depozitare accelerată la diferite temperaturi / 24 , 25 / . Tehnicile acestor metode trebuie modificate și adaptate astfel , încît să reflecte circulația normală a materialelor în instalațiile de formulare cît și menținerea unor caracteristici fizice determinate pentru utilizarea produselor .

Pentru o concentrație de pesticide (sau amestec de pesticide) pe care dorim s-o optimizăm $\left(\sum_{i=U+1}^V x_i \right)$ în sensul nr.8) $\left(\sum_{i=U+1}^V x_i \right)_{opt.}$ celor arătate , extragem din graficul /sau tabelul nr. 5.- valoarea extremă a indicelui de sorbtie (C_{su})_{extr.} Reducerea , respectiv mărirea indicelui de sorbtie realizată pe baza determinărilor cu tehnicile de mai sus , duce la stabilirea unei valori optime (C_{su})_{opt.} . Concentrația corespunzătoare la (C_{su})_{opt.} dedusă din graficul /sau tabelul nr. 5.- reprezintă o valoare extremă

$$\left(\sum_{i=U+1}^V x_i \right)_{extr.}$$

Diferența dintre valorile optime și extreme obținute , constituie incrementul respectiv de concentrație sau sorbtivitate .

In exemplul redat în graficul nr. 8.- avem

$$\left(\sum_{i=U+1}^V x_i \right)_{opt.} = 50 , (C_{su})_{extr.} = 100 , (C_{su})_{opt.} = 42,8 \text{ și}$$

.. // ..

$\left(\sum_{i=U+1}^V x_i\right)_{\text{extr.}} = 30$, reprezentând reducerea sorbtivității .

Incrementele respective sînt date de :

$$\left(\sum_{i=U+1}^V x_i\right)_{\text{opt.}} - \left(\sum_{i=U+1}^V x_i\right)_{\text{extr.}} = 20 \quad (\text{III-2.1})$$

$$(C_{su})_{\text{opt.}} - (C_{su})_{\text{extr.}} = 57.2$$

Pentru mărirea sorbtivității , graficul citat furnizează

$\left(\sum_{i=U+1}^V x_i\right)_{\text{opt.}} = 50$, $(C_{su})_{\text{extr.}} = 100$, $(C_{su})_{\text{opt.}} = 150$ și

$\left(\sum_{i=U+1}^V x_i\right)_{\text{extr.}} = 60$, de unde rezultă incrementele :

$$\left(\sum_{i=U+1}^V x_i\right)_{\text{opt.}} - \left(\sum_{i=U+1}^V x_i\right)_{\text{extr.}} = -10 \quad (\text{III-2.2})$$

$$(C_{su})_{\text{opt.}} - (C_{su})_{\text{extr.}} = 50$$

Rapoartele dintre valorile optime și extreme , reprezintă factorii de multiplicare a valorilor extreme pentru a obține pe cele optime :

$$\frac{\left(\sum_{i=U+1}^V x_i\right)_{\text{opt.}}}{\left(\sum_{i=U+1}^V x_i\right)_{\text{extr.}}} = f_x \quad \frac{(C_{su})_{\text{opt.}}}{(C_{su})_{\text{extr.}}} = f_C \quad (\text{III-2.3})$$

.. // ..

Cu datele de mai sus obținem pentru reducerea sorbtivității $f_x = 1,66$ și $f_c = 0,428$, iar pentru mărirea ei $f_x = 0,83$ și $f_c = 1,5$.

Exprimarea în funcție de elementele volumetrice

$$\sum_{i=U+1}^V z_i$$

și c_{su} se face prin intermediul formulelor III - 1.2. și III - 1.4.

Aplicarea considerațiilor de mai sus asupra unor date numerice publicate permite a conchide asupra unor orientări de principiu în formularea pesticidelor.

Astfel, pentru o serie de amestecuri insecticide cu ingrediente minerali se redau după / 2 / în tabelul nr. 6.- valori medii de concentrație, ce mențin la limită proprietățile de fluiditate, autorii nementionînd tehnica de determinare.

Tabel nr. 6.-

CONCENTRATIILE PRODUSE TEHNIC ACTIVE SI
INDICI DE SCURTIE (exemplificari) .-

Denumire ingredient	Denumire insecticid și conc.gravimetrică					C ingredient
	Etil-para-tion	Metil-para-tion	Clor-dan	Hepta-clor	Endrin	
Carbonat de calciu	5 (5,26)	5 (5,26)	5 (5,26)	5 (5,25)	75 (300)	11,5 (10,3)
Ata-pulgit	25 (33,33)	25 (33,33)	45 (81,81)	25 (33,33)	75 (300)	100,0 (50)
Dia-tomită	60 (150)	50 (100)	70 (233,33)	50 (100)	75 (300)	160,0 (61,5)

Tabelul de mai sus cuprinde insecticidele în ordinea stării de agregare de la lichid la solid corespunzătoare punctelor de topire - solidificare pentru produsele tehnice, așa cum rezultă din date existente / 26 / :

.. // ..

- Etil - paration : lichid culoare brun , $D_4^{25} = 1,265$
- Metil - paration : lichid culoare închisă ;
punct cristalizare $\sim 29^{\circ} \text{ C}$;
 $d^{20} = 1,2 - 1,22$.
- Clordan : lichid colorat vâscos ;
 $d^{25} = 1,59 - 1,63$.
- Heptaclor : solid ceros cu P.T. = $46 - 74^{\circ} \text{ C}$.
- E n d r i n : solid cu P.T. $\approx 200^{\circ} \text{ C}$
(cu descompunere) .

Cifrele din paranteză , alături de concentrații reprezintă valorile extreme ale indicilor de sorbție corespunzătoare concentrațiilor respective , iar cele din paranteză în rubrica C - reprezintă valorile corespunzătoare extreme ale concentrațiilor

calculate cu ajutorul formulei $\sum_{i=U+1}^V x_i = f(C_{SU})$ redată de III - 1.3.

Cu ajutorul acestor date s-au calculat factorii f_c și f_x redați în tabelul nr. 7.- corespunzător cu pozițiile din tabelul nr. 6.-

Tabel nr. 7.-

FACTORI DE MULTIPLICARE .-

DENUMIRE INGREDIENT	Denumire insecticid și f_c/f_x				
	Etil- paration	Metil- paration	Clor- dan	Hepta- clor	Endrin
Carbonat de calciu	<u>2,13</u> 0,48	<u>2,13</u> 0,48	<u>2,13</u> 0,48	<u>2,13</u> 0,48	<u>0,033</u> 7,28
Atapulgit	<u>3</u> 0,5	<u>3</u> 0,5	<u>1,22</u> 0,9	<u>3</u> 0,5	<u>0,33</u> 1,5
Diatomită	<u>1,06</u> 0,97	<u>1,6</u> 0,81	<u>0,68</u> 1,14	<u>1,6</u> 0,81	<u>0,53</u> 1,22

.. // ..

Din examinarea datelor din tabelele nr.6.- și nr.7.- rezultă că pentru pesticidele tehnice lichide și cu punct de topire - solidificare scăzut ($< 90^{\circ} \text{C}$) se pot estima valorile limită redate în tabelul nr. 8.-

Tabel nr. 8.-

VALORILE EXTREME CONCENTRAȚII ,
INDICI SORBTIE , FACTORI DE MULTIPLICARE .-

Concentrații gravimetrice % maximum	Indice sorbtie ingredienti C minimum	f_c maximum	f_x maximum
5	12	2,2	0,5
25	100	3,0	0,5
70	160	1 - 1,6	1 - 1,2

și care ne dau posibilitatea de a ne orienta în stabilirea formulărilor după criteriile de concentrație , indice de sorbtie și caracteristicile substanțelor tehnice active

PARTEA IV.- a .-
 =====

CRITERII RESTRICTIVE DE SORBIVITATE
 SI VOLUM - PULBERI DILUATE SI
 CONCENTRATE DE PULBERI .-

1.- CRITERII RESTRICTIVE DE SORBIVITATE
 =====

SI VOLUM .-
 =====

Transpunerea unei recepturi de formulare uscată a pesticidelor la scară mare , ridică o serie de probleme legate de modul și ordinea de omogenizare și mărunțire astfel ca instalațiile respective să funcționeze corespunzător / lo / .

Condiția de bază o constituie existența unei recepturi optime de formulare , caracterizată și prin indicii de sorbție , atât a amestecului total de ingrediente cât și a unor amestecuri parțiale a acestora cu pesticidele tehnic active . Acești indici de sorbție optimi se determină pe baza simulării fenomenelor negative ce pot avea loc în instalațiile respective de formulare , cu ajutorul unor tehnici corespunzătoare , așa cum s-a menționat în partea a III - a .

Relațiile dintre concentrații și indicii de sorbție , conduc la definirea criteriilor restrictive de sorbtivitate CRS ce limitează posibilitățile de omogenizare și mărunțire .

O altă condiție , este reprezentată de mărimea volumelor a doi sau mai mulți componenți ce se omogenizează și care determină alegerea unei anumite aparaturi de omogenizare . Raportul maxim și minim a două volume ce pot fi omogenizate , constituie criteriul restrictiv de volum CRV .

Cele două criterii restrictive , aplicate la întocmirea fluxurilor de formulare , duc la necesitatea realizării unor amestecuri parțiale în diferite etape pentru a obține un flux tehnologic optim . În cazul când nu este posibilă respecta-

rea celor două criterii în toate fazele fluxului tehnologic , va fi necesar de a modifica în mod corespunzător , deci de a optima și din acest punct de vedere receptura de formulare inițial stabilită.

Pentru a deduce criteriile restrictive de sorbtivitate și relațiile acestora cu cele de volum , vom pleca de la formulele stabilite anterior în partea a III - a , prin care concentrațiile optime se asimilează integral cu indicele de sorbție global gravimetric sau volumetric al ingredientilor , valoarea acestora fiind extremă . În vederea simplificării notațiilor , pentru concentrații și indice de sorbție , vom păstra numai pe cele corespunzătoare valorilor extreme , restul celorlalte notații fiind considerate ca optime . Cu aceste precizări formulele citate devin :

$$\sum_{i=u+1}^v x_i = \frac{100(C_{su})_{extr.}}{100 + (C_{su})_{extr.}} = \frac{100F(c_{su})_{extr.}}{100 + F(c_{su})_{extr.}}$$

$$\sum_{i=1}^u x_i = \frac{10000}{100 + (C_{su})_{extr.}} = \frac{10000}{100 + F(c_{su})_{extr.}} \quad (IV-1.1)$$

$$\sum_{i=u+1}^v z_i = \frac{100(c_{su})_{extr.}}{100 + (c_{su})_{extr.}} = \frac{100(C_{su})_{extr.}}{100F + (C_{su})_{extr.}}$$

$$\sum_{i=1}^u z_i = \frac{10000}{100 + (c_{su})_{extr.}} = \frac{10000F}{100F + (C_{su})_{extr.}}$$

unde $F = \frac{\bar{d}_{sv-u}}{\bar{d}_{su}}$ reprezintă raportul dintre densitatea în vrac a suzei pesticidelor tehnic active și densitatea în vrac a suzei ingredientilor .

.. // ..

$$d_{sv-u} = \frac{\sum_{i=U+1}^v x_i}{\sum_{i=U+1}^v \frac{x_i}{d_i}} \quad d_{su} = \frac{\sum_{i=1}^u x_i}{\sum_{i=1}^u \frac{x_i}{d_i}} \quad (IV-1.2)$$

Valorile extreme ale indicilor de sorbție cât și relațiile între concentrațiile gravimetrice și volumetrice rezultă din expresiile IV - 1.1 :

$$100 \frac{\sum_{i=U+1}^v x_i}{\sum_{i=1}^v x_i} = (C_{su})_{extr.} = F (c_{su})_{extr.} \quad 100 \frac{\sum_{i=U+1}^v z_i}{\sum_{i=1}^v z_i} = \frac{1}{F} (C_{su})_{extr.} = (c_{su})_{extr.}$$

$$\frac{\sum_{i=U+1}^v x_i}{\sum_{i=U+1}^v z_i} = \frac{100F + (C_{su})_{extr.}}{100 + (C_{su})_{extr.}} = F \frac{100 + (c_{su})_{extr.}}{100 + F(c_{su})_{extr.}} \quad (IV-1.3)$$

$$\frac{\sum_{i=1}^u x_i}{\sum_{i=1}^u z_i} = \frac{1}{F} \frac{100F + (C_{su})_{extr.}}{100 + (C_{su})_{extr.}} = \frac{100 + (c_{su})_{extr.}}{100 + F(c_{su})_{extr.}}$$

Valorile optime ale indicilor de sorbție globali C_{su} și c_{su} pot fi diferite de valorile extreme încât relațiile între acestea se obțin prin extrapolarea definiției indicelui de ulei dată anterior / lo / după cum urmează :

$$(C_{su})_{extr.} = F (c_{su})_{extr.} \quad C_{su} = F_u c_{su} \quad (IV-1.4)$$

unde $F_u = \frac{d_l}{d_{su}}$, drept lichid de referință fiind considerat

uleiul de in cu densitatea $d_l = 0,927$.

În funcție de poziția valorii optime C_{su} față de cea extremă (C_{su})_{extr.} obținem următoarele inegalități simultane :

$$\frac{\sum_{i=U+1}^V x_i}{\sum_{i=1}^U x_i} < \frac{C_{su}}{100} = F_u \frac{C_{su}}{100} \quad \frac{\sum_{i=U+1}^V z_i}{\sum_{i=1}^U z_i} \leq \frac{1}{F_u} \frac{C_{su}}{100} = \frac{C_{su}}{100} \quad (IV-1.5)$$

pentru $C_{su} > (C_{su})_{extr.}$

$$\frac{\sum_{i=U+1}^V x_i}{\sum_{i=1}^U x_i} > \frac{C_{su}}{100} = F_u \frac{C_{su}}{100} \quad \frac{\sum_{i=U+1}^V z_i}{\sum_{i=1}^U z_i} \leq \frac{1}{F_u} \frac{C_{su}}{100} = \frac{C_{su}}{100}$$

pentru $C_{su} < (C_{su})_{extr.}$

Relațiile IV - 1.5. limitînd valorile concentrațiilor în funcție de indicii de sorbtie, constituie criteriile restrictive de sorbtivitate.

Criteriul restrictiv de volum este definit pentru volumele z_i de :

$$\frac{1}{CRV} < \frac{\sum_{i=U+1}^V z_i}{\sum_{i=1}^U z_i} < CRV \quad (IV-1.6)$$

Din examinarea expresiilor IV - 1.5. și IV - 1.6. rezultă că nu este posibilă deducerea de relații, între criteriile restrictive de sorbtivitate și volum, deoarece condițiile

pentru indicii de sorbție gravimetrice C_{su} (C_{su})_{extr.} sînt nedeterminate .

Pentru a obține relațiile între criteriile denționate este necesar de a apela la indicii volumetrici de sorbție c_{su} și (c_{su})_{extr.}. Intr-adevăr , din expresiile IV - 1.1 și IV - 1.6 deducem într-un caz expresiile :

$$\frac{\sum_{i=U+1}^V z_i}{\sum_{i=1}^U z_i} < \frac{1}{F_U} \frac{C_{su}}{100} = \frac{c_{su}}{100} \quad \frac{1}{CRV} < \frac{\sum_{i=U+1}^V z_i}{\sum_{i=1}^U z_i} < \frac{1}{F_U} \frac{C_{su}}{100} = \frac{c_{su}}{100} \quad (IV-1.7)$$

sau

$$CRV > \frac{100}{C_{su}} F_U = \frac{100}{c_{su}}$$

corespunzător la $c_{su} > (c_{su})_{extr.}$, respectiv ținînd cont de relațiile IV - 1.4. :

$$C_{su} > \frac{d_l}{d_{sv-u}} (C_{su})_{extr.}$$

De asemenea , în al doilea caz deducem :

$$\frac{\sum_{i=U+1}^V z_i}{\sum_{i=1}^U z_i} > \frac{1}{F_U} \frac{C_{su}}{100} = \frac{c_{su}}{100} \quad \frac{1}{F_U} \frac{C_{su}}{100} = \frac{c_{su}}{100} < \frac{\sum_{i=U+1}^V z_i}{\sum_{i=1}^U z_i} < CRV \quad (IV-1.8)$$

sau

$$CRV > \frac{1}{F_U} \frac{C_{su}}{100} = \frac{c_{su}}{100}$$

.. // ..

ce corespund la $c_{su} < (c_{su})_{extr.}$, respectiv $c_{su} < \frac{d_2}{d_{sv-u}} (c_{su})_{extr.}$

In general mărimea valorii a două volume V_m și V_n ce se pot omogeniza, se exprimă sub forma raportului lor, care trebuie să fie cuprins între valoarea extremă a criteriului restrictiv de volum și a valorii inverse a acestuia.

$$\frac{1}{(CRV)_{extr.}} < \frac{V_m}{V_n} < (CRV)_{extr.} \quad (IV-1.9)$$

$$(CRV)_{extr.} > \frac{V_n}{V_m} > \frac{1}{(CRV)_{extr.}}$$

Limitarea valorii CRV este dată de $(CRV)_{extr.}$

rezultînd :

$$CRV \leq (CRV)_{extr.} \quad (IV-1.10)$$

$$\frac{1}{CRV} \geq \frac{1}{(CRV)_{extr.}}$$

Pentru ca relațiile de condiție IV - 1.7, IV - 1.8 și IV - 1.10 să fie satisfăcute, mărimea valorii C_{su} sau c_{su} nu este posibilă decît prin înlocuirea unor ingrediente cu alții, avînd sorbtivitate mai ridicată, sau prin modificarea raportului de concentrații, așa cum rezultă din proprietățile funcției de sorbție redată în partea a II.- a. Introducerea unor ingrediente cu sorbtivitate mai mare este însă limitată de aspectele de ordin economic și mai ales de valorile mici ale densităților în vrac ale acestora / 10 /. Modificarea raportului de concentrații în sensul micșorării concentrației pesticidelor tehnic active, creează, de asemenea probleme de natură economică. Soluția în acest caz o reprezintă o limitare în funcție de aspectele amintite, ce sînt determinate de abundența datelor experimentale respective. Această limitare este posibilă și prin

.. // ..

realizarea prealabilă a unor amestecuri parțiale cu o parte din ingredientii selecționați după anumite valori ale indicilor individuali de sorbție C_i .

2.- CRITERII RESTRICTIVE PARTIALE
 =====
 DE SORBTIVITATE SI VOLUM .-
 =====

Amestecurile parțiale ^{între} diferenții componenți ai unei pulberi de pesticide ^{ce se} formulează uscat , pot interveni în fluxurile tehnologice de formulare , atunci când omogenizarea directă a tuturor componentelor ^{nu} este posibilă , fiind limitată de valoarea (CRV)_{extr.} . Într-adevăr , pentru pulberi diluate cu un conținut redus de pesticid tehnic activ 0,5 - 10 % și cu valori subunitare ale densității în vrac (specifice substanțelor organice) , în amestec cu ingrediente în special anorganici de natură minerală / 10 / , raportul volumelor respective se situează la valori mult diferite ^{de unitate} , ceea ce ridică probleme de ordin constructiv a aparaturii de omogenizare , sub aspectul eficacității ei . Considerații similare sînt valabile și pentru pulberile umectabile cu conținut de 50 % și peste această valoare , pesticid tehnic activ și care conțin frecvent cel puțin doi agenți tensioactivi de dispersie și umectare în proporții reduse .

Pentru pulberile diluate , problema se rezolvă prin realizarea de amestecuri parțiale sub forma unor concentrate de pulberi conținînd 25 - 55 % pesticid tehnic activ cu a parte de ingredient , la care ulterior se adaugă și restul .

În cazul pulberilor umectabile cu un număr de componenți superior unui amestec binar , pot apărea pe lângă astfel de amestecuri parțiale și amestecuri între agenții tensioactivi și o parte din ingredientii anorganici .

Toate aceste amestecuri parțiale , în mod similar ca pentru întreaga receptură de formulare , trebuie să corespundă testelor de simulare a fenomenelor negative /10/ , ce pot avea loc în instalațiile de formulare , menționate și în partea a III - a .

Pe baza datelor experimentale , se determină astfel indicii de sorbtie optimi respectivi , cu ajutorul cărora se deduc criteriile restrictive parțiale de sorbtivitate și volum .

Astfel vom considera la modul cel mai general , o receptură de formulare cu un număr de componenți superior unui amestec binar compusă din v componenți , în care termenii pînă la rangul u reprezintă ingredientii de adaos , iar cei de la rangul $u + 1$ la v , constituie pesticidele tehnic active . În continuare , considerăm că în seria primilor u componenți , cei de la rangul 1 pînă la q , constituie ingrediente comuni și prezenți în două amestecuri parțiale , în timp ce suma $\sum_i x_i + \sum_j x_j$

este contituită din alți ingrediente necomuni pentru aceste amestecuri . Un prim amestec parțial compus din suma pesticidelor tehnic active și o parte din ingrediente va fi reprezentat

$$\text{de } \sum_{i=U+1}^v x'_i + \sum_{i=1}^q x'_i + \sum_i x'_i = 100$$

Relațiile de bază ce definesc criteriile restrictive de sorbtivitate și volum cît și relațiile dintre acestea sînt similare cu cele stabilite în capitolul precedent , fiind date de :

$$100 \frac{\sum_{i=U+1}^v x'_i}{\sum_{i=1}^q x'_i + \sum_i x'_i} = (C_{si})'_{\text{extr.}} = F' (C_{si})'_{\text{extr.}} \quad (\text{IV-2.1})$$

$$\frac{\sum_{i=U+1}^v z'_i}{\sum_{i=1}^q z'_i + \sum_i z'_i} = \frac{1}{F'} (C_{si})'_{\text{extr.}} = (C_{si})'_{\text{extr.}}$$

unde $F' = \frac{d'_{sv-u}}{d'_{si}}$ reprezintă raportul dintre densitate în vrac a sumei pesticidelor tehnic active și densitatea în vrac a sumei componenților ce apar în formula IV - 2.1. :

.. // ..

$$d'_{sv-u} = \frac{\sum_{i=U+1}^v x'_i}{\sum_{i=U+1}^v \frac{x'_i}{d'_i}} \quad d'_{si} = \frac{\sum_{i=1}^q x'_i + \sum_i x'_i}{\sum_{i=1}^q \frac{x'_i}{d'_i} + \sum_i \frac{x'_i}{d'_i}} \quad (IV-2.2)$$

In mod similar cu formula IV - 1.4. avem următoarele relații între indicii de sorbtie gravimetrice și volumetrice .

$$(C_{si})' = F'(c_{si})' \text{ extr.}$$

$$C'_{si} = F'_{si} c'_{si} \quad (IV-2.3)$$

$$F'_{si} = \frac{d_1}{d'_{si}}$$

Pentru criteriile restrictive parțiale de sorbtivitate și volum deducem în mod similar ca pentru întreaga receptură de formulare :

$$\frac{\sum_{i=U+1}^v z'_i}{\sum_{i=1}^q z'_i + \sum_i z'_i} < \frac{1}{F_{si}} \frac{C'_{si}}{100} = \frac{c'_{si}}{100} \quad (IV-2.4)$$

$$(CRV)' > \frac{100}{C'_{si}} F'_{si} = \frac{100}{c'_{si}}$$

pentru $c'_{si} > (c_{si})' \text{ extr.}$ sau $C'_{si} > \frac{d_1}{d'_{si}} (C_{si})' \text{ extr. și}$

$$\frac{\sum_{i=U+1}^v z'_i}{\sum_{i=1}^q z'_i + \sum_i z'_i} > \frac{1}{F'_{si}} \frac{C'_{si}}{100} = \frac{c'_{si}}{100}$$

$$(CRV)' > \frac{100}{c'_{si}} F'_{si} = \frac{100}{c'_{si}} \quad (IV-2.5)$$

pentru $c'_{si} < (c_{si})'_{extr.}$ sau $c'_{si} < \frac{d_1}{d'_{si}} (c_{si})'_{extr.}$

Pentru limitarea valorii criteriului parțial de volum avem :

$$(CRV)' \leq (CRV)'_{extr.} \quad \frac{1}{(CRV)'} \geq \frac{1}{(CRV)'_{extr.}} \quad (IV-2.6)$$

Pentru un al doilea amestec parțial , considerăm că componenții de la rangul h la r , ce fac parte din seria primilor u componenți , necesită îmbunătățirea sorbtivității cu componenți de rang l la q. Acest amestec va fi reprezentat de

$$\sum_{i=h}^r x_i'' + \sum_{i=l}^q x_i'' + \sum_j x_j'' = 100$$

In acest caz rolul termenului $\sum_{i=U+1}^v x_i$ și $\sum_{i=U+1}^v x_i'$ din

din amestecurile reprezentând receptura de formulare și primul amestec parțial , este preluat de termenul

$$\sum_{i=h}^r x_i''$$

Relațiile de bază în acest caz sînt similare cu cele redăte pentru primul amestec parțial . Astfel , determinarea indicilor de sorbție extremi rezultă din :

$$100 \frac{\sum_{i=h}^r x_i''}{\sum_{i=l}^q x_i'' + \sum_j x_j''} = (C_{si})''_{extr.} = F''(c_{si})_{extr.}$$

$$100 \frac{\sum_{i=h}^r z_i''}{\sum_{i=1}^q z_i'' + \sum_j z_j''} = \frac{1}{F''} (C_{si})'' \text{extr.} = (c_{si})'' \text{extr.} \quad (\text{IV-2.7})$$

unde $F'' = \frac{d''_{sr-h}}{d''_{si}}$ reprezintă raportul densităților pe grupe de componente :

$$d_{sr-h} = \frac{\sum_{i=h}^r x_i''}{\sum_{i=h}^r \frac{x_i''}{d_i}} \quad d''_{si} = \frac{\sum_{i=1}^q x_i'' + \sum_j x_j''}{\sum_{i=1}^q \frac{x_i''}{d_i} + \sum_j \frac{x_j''}{d_j}} \quad (\text{IV-2.8})$$

Cu precizările :

$$(C_{si})'' \text{extr.} = F'' (c_{si})'' \text{extr.}$$

$$C''_{si} = F''_{si} c'' \quad (\text{IV-2.9})$$

$$F''_{si} = \frac{d_1}{d''_{si}}$$

rezultă din criteriile restrictive parțiale relațiile :

$$\frac{\sum_{i=h}^r z_i''}{\sum_{i=1}^q z_i'' + \sum_j z_j''} < \frac{1}{F''_{si}} \frac{C''_{si}}{100} = \frac{c''_{si}}{100} \quad (\text{IV-2.10})$$

$$(CRV)'' > \frac{100}{C''_{si}} F''_{si} = \frac{100}{c''_{si}}$$

.. // ..

corespunzătoare la $c''_{si} > (c_{si})''_{extr.}$ sau $C''_{si} > \frac{d_1}{d''_{si}} (C_{si})''_{extr.}$

și

$$\frac{\sum_{i=h}^r z_i''}{\sum_{i=1}^q z_i'' + \sum_j z_j''} > \frac{1}{F''_{si}} \frac{C''_{si}}{100} = \frac{c''_{si}}{100} \quad (IV-2.11)$$

$$(CRV)'' > \frac{1}{F''_{si}} \frac{C''_{si}}{100} = \frac{c''_{si}}{100}$$

pentru $c''_{si} < (c_{si})''_{extr.}$ sau $C''_{si} < \frac{d_1}{d''_{si}} (C_{si})''_{extr.}$

Limitarea criteriilor restrictive de volum este redată de :

$$(CRV)'' \leq (CRV)''_{extr.} \frac{1}{(CRV)''} \geq \frac{1}{(CRV)''_{extr.}} \quad (IV-2.12)$$

Concentrațiile volumetrice z_i se deduc din cele gravimetrice astfel :

$$z_i = 100 \frac{x_i}{d_i} \frac{1}{\sum_{i=1}^v \frac{x_i}{d_i}}$$

Încît raportul concentrațiilor volumetrice ce intervin în relațiile stabilite devin în cazul general ;

$$\frac{\sum_{i=U+1}^v z_i}{\sum_{i=1}^U z_i} = \frac{\sum_{i=U+1}^v \frac{x_i}{d_i}}{\sum_{i=1}^U \frac{x_i}{d_i}} \quad (IV-2.13)$$

.. // ..

Concentrațiile gravimetrice x'_i și x''_i din amestecurile parțiale, se exprimă în funcție de cele inițiale x_i astfel :

$$\sum_{i=U+1}^V x'_i = 100 \frac{1}{A} \sum_{i=U+1}^V x_i$$

$$\sum_{i=1}^q x'_i = 100 \frac{1}{A} \sum_{i=1}^q t_i x_i$$

$$\sum_i x_i = 100 \frac{1}{A} \sum_i x_i$$

$$\sum_{i=h}^r x''_i = 100 \frac{1}{B} \sum_{i=h}^r x_i$$

(IV-2.14)

$$\sum_{i=1}^q x''_i = 100 \frac{1}{B} \sum_{i=1}^q (1 - t_i) x_i$$

$$\sum_j x''_i = 100 \frac{1}{B} \sum_j x_j$$

unde

$$A = \sum_{i=U+1}^V x_i + \sum_{i=1}^q x_i + \sum_i x_i \quad \text{și}$$

$$B = \sum_{i=h}^r x_i + \sum_{i=1}^q (1 - t_i) x_i + \sum_j x_j$$

Valoarea $t_i < 1$ reprezintă factorii de distribuire ai componentelor de la rangul 1 la q , comuni și prezenți în ambele amestecuri parțiale considerate.

.. // ..

Relațiile stabilite stau la baza întocmirii bilanțurilor de materiale și a fluxurilor de operațiuni și tehnologice pentru formulările uscate de pesticide .

3.- PULBERI DILUATE SI CONCENTRATE DE PULBERI .-

=====

Formulara uscată a pesticidelor sub formă de pulberi diluate (ex. de prăfuit) , implică în general două grupuri de componente . Primul grup este constituit din unul sau două produse pesticide tehnic active , iar cel de al doilea constă dintr-un amestec de ingrediente , frecvent unul singur de proveniență minerală . La concentrațiile mici ale pesticidelor în aceste pulberi (sub 10 %) valorile $(C_{su})_{extr.} < 11,11$ sînt de asemenea mici și nu se ridică probleme în ceea ce privește alegerea ingredientilor , deoarece sorbtivitatea acestora este în general superioară valorii 11,11 / 10 / . Din cauza diferențelor mari de concentrații între cele două grupe de componente și volumele respective vor fi ca atare , rezultînd valori CRV mult diferite de unitate . Intr-un astfel de caz , ar fi necesar de a introduce utilaje de construcție specială caracterizate printr-o eficacitate mare de omogenizare , ceea ce vine în contradicție cu prețul scăzut al unor astfel de formulări, determinat de dozele de aplicare .

Deși pulberile diluate de prăfuit , își pierd din ce în ce mai mult importanța față de formulările concentrate , tratarea formulării acestora în spiritul relațiilor deduse anterior , poate explica funcționarea insuficient de corespunzătoare a unor instalații și de asemenea , ușurează abordarea și tratarea formulărilor concentrate cu mai mulți componente , ca de exemplu a pulberilor umectabile .

Revenind la pulberile de prăfuit caracterizate prin diferențe mari ale volumelor din receptura de formulare , apare ca necesar realizarea prealabilă de amestecuri parțiale cu concentrații ridicate de pesticide tehnic active , ceea ce înseamnă valori $(C_{su})'_{extr.}$, de asemenea mai ridicate . Acest lucru necesită tatonări experimentale pentru precizarea valorilor optime C'_{su} pentru astfel de amestecuri parțiale .

.. // ..

Pentru a ilustra aspectele de mai sus , vom considera o pulbere de prăfuit cu 5 % pesticid tehnic activ , caracterizată prin următoarele valori alese arbitrar :

$$\begin{array}{ll} x_1 = 95 & x_2 = 5 \\ d_1 = 0,467 & d_2 = 0,380 \\ V_1 = 203,426 & V_2 = 13,1578 \\ C_1 = 65 & \end{array}$$

și pentru care un amestec parțial , ce corespunde tehnicilor de simulare amintite , este dat de $x'_1 = 75$ și $x'_2 = 25$. Drept valoare extremă a criteriului restrictiv de volum pentru oricare din amestecurile ce vor interveni în fluxul operațiilor de omogenizare , vom considera $(CRV)_{extr.} = 3,5$, respectiv

$$\frac{1}{(CRV)_{extr.}} = 0,285$$

pentru întreaga receptură de formulare pe baza formulelor IV-1.3. și IV-1.7. obținem următoarele valori :

$$(c_{su})_{extr.} = (c_1)_{extr.} = 100 \frac{x_2 d_1}{x_1 d_2} = 5,26 \cdot 6,46$$

$$c_{su} = c_1 = C_1 \frac{d_1}{d_2} = 32,74 > (c_{su})_{extr.}$$

$$CRV > \frac{100}{c_{su}} = 3,05 < (CRV)_{extr.}$$

din care rezultă că receptura de formulare corespunde criteriilor restrictive de sorbtivitate și volum . Omogenizarea directă a celor doi componenți nu este posibilă , deoarece :

$$\frac{V_1}{V_2} = 15,46 > (CRV)_{extr.}$$

Pentru amestecul intermediar pe baza formulelor similare IV - 2.1. , IV - 2.5. și IV - 2.14. deducem :

.. // ..

$$(c_{si})'_{extr.} = (c_1)'_{extr.} = 100 \frac{x_2' d_1}{x_1' d_1} = 33.33 \quad 40.46$$

$$(c_{si})' = 32.74 < (c_{si})'_{extr.}$$

$$(CRV)' > \frac{c_{si}'}{100} = 0.327 > 0.285$$

$$\frac{1}{(CRV)'} < 3.05 < 3.5$$

$$x_1' = 100 \frac{t_1 x_1}{t_1 x_1 + x_2} \quad x_2' = 100 \frac{x_2}{t_1 x_1 + x_2}$$

$$t_1 = 0,15789$$

$$t_1 v_1 = 32,1236$$

$$\frac{t_1 v_1}{v_2} = 2,44$$

Valorile obținute permit a trage concluzia că la realizarea amestecului intermediar , ambele criterii restrictive parțiale sînt asigurate .

Amestecul parțial reprezintă , față de receptura de formulare , un concentrat de pulbere . Astfel de concentrate apar citate în practica formulării , cum ar fi cele pe bază de aldrin 25 și 40 % , dieldrin 25 și 50 % , respectiv endrin 25 % conținînd ingrediente cu sorbtivitate corespunzătoare și comercializabile ca atare , în vederea diluării lor cu alți ingrediente / 12 / .

Ținînd cont de cele expuse , constatăm că la realizarea unui concentrat condiționat de sorbtivitate , intervin proprietățile sorbtive respective ale ingredientului , ceea ce îi conferă rolul și denumirea de " purtător " sau " suport " - (carrier) , pentru pesticidul considerat . Adăugarea în continuare a aceluiași , sau a unui alt ingredient , duce la scăderea considerabilă a indicelui de sorbție extrem ; în aceste condiții adăocul nu mai este condiționat de sorbtivitate , ceea ce justifică termenul de " diluant " (diluent) . Așa cum s-a

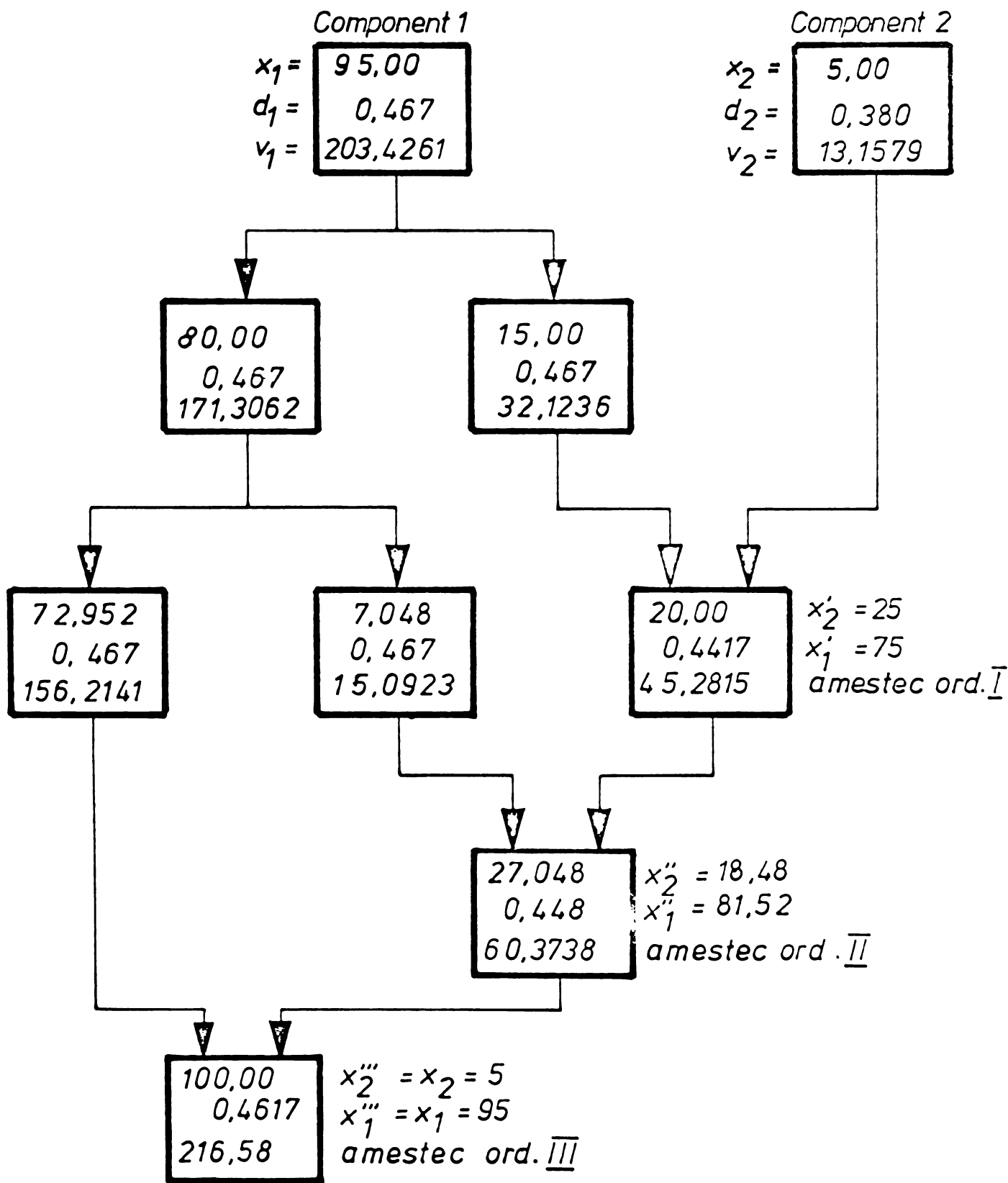


Fig. nr.9

Pulbere de prăfuit și concentrate de pulbere – flux de operațiuni și bilanț de materiale (exemplificare în text)

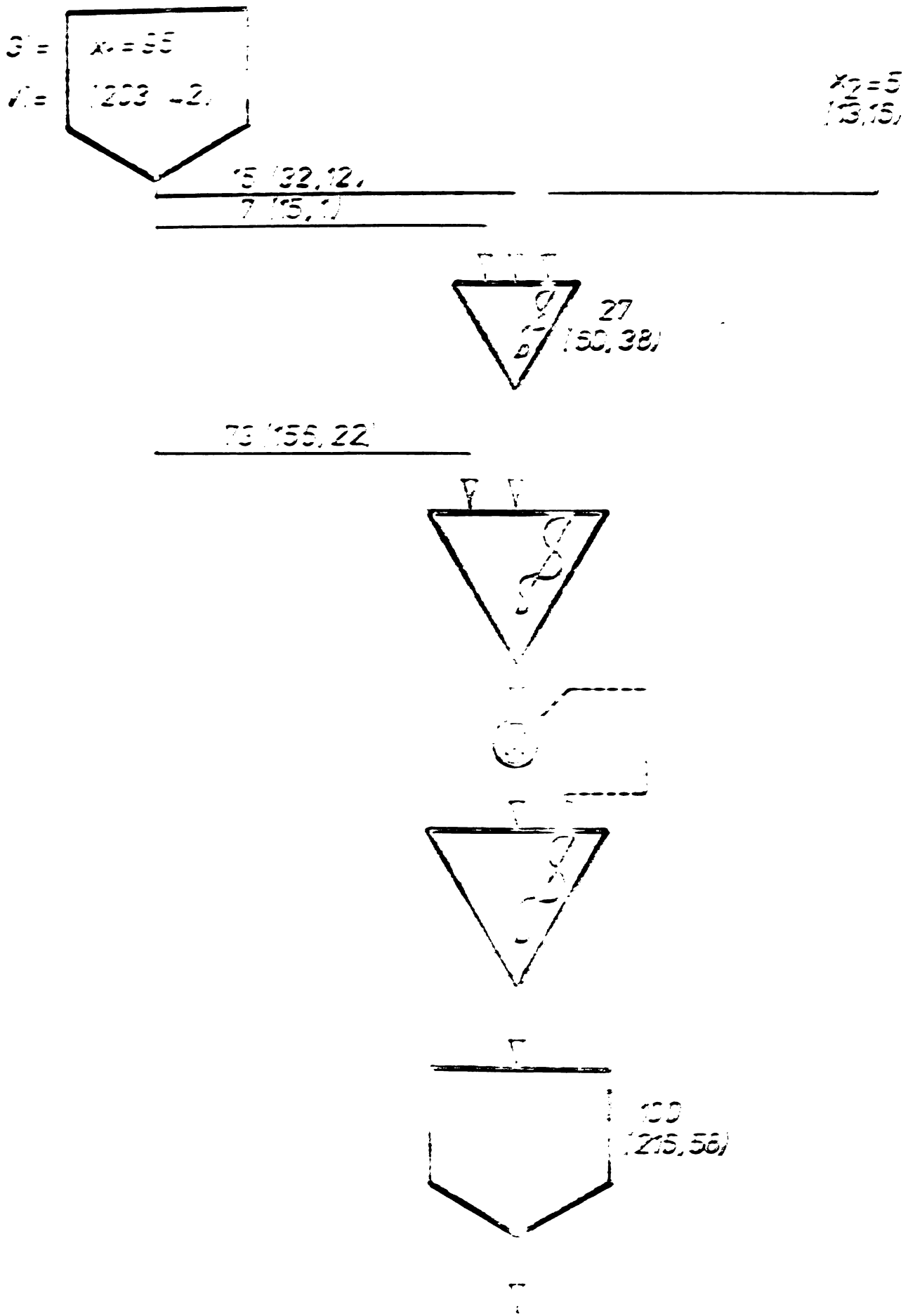





Fig. 110 a

2. Seria de profiluri concentrate de pulberi - fluxuri tehnologice

Legendă  Buncăr decozitare  Organizație  Corp

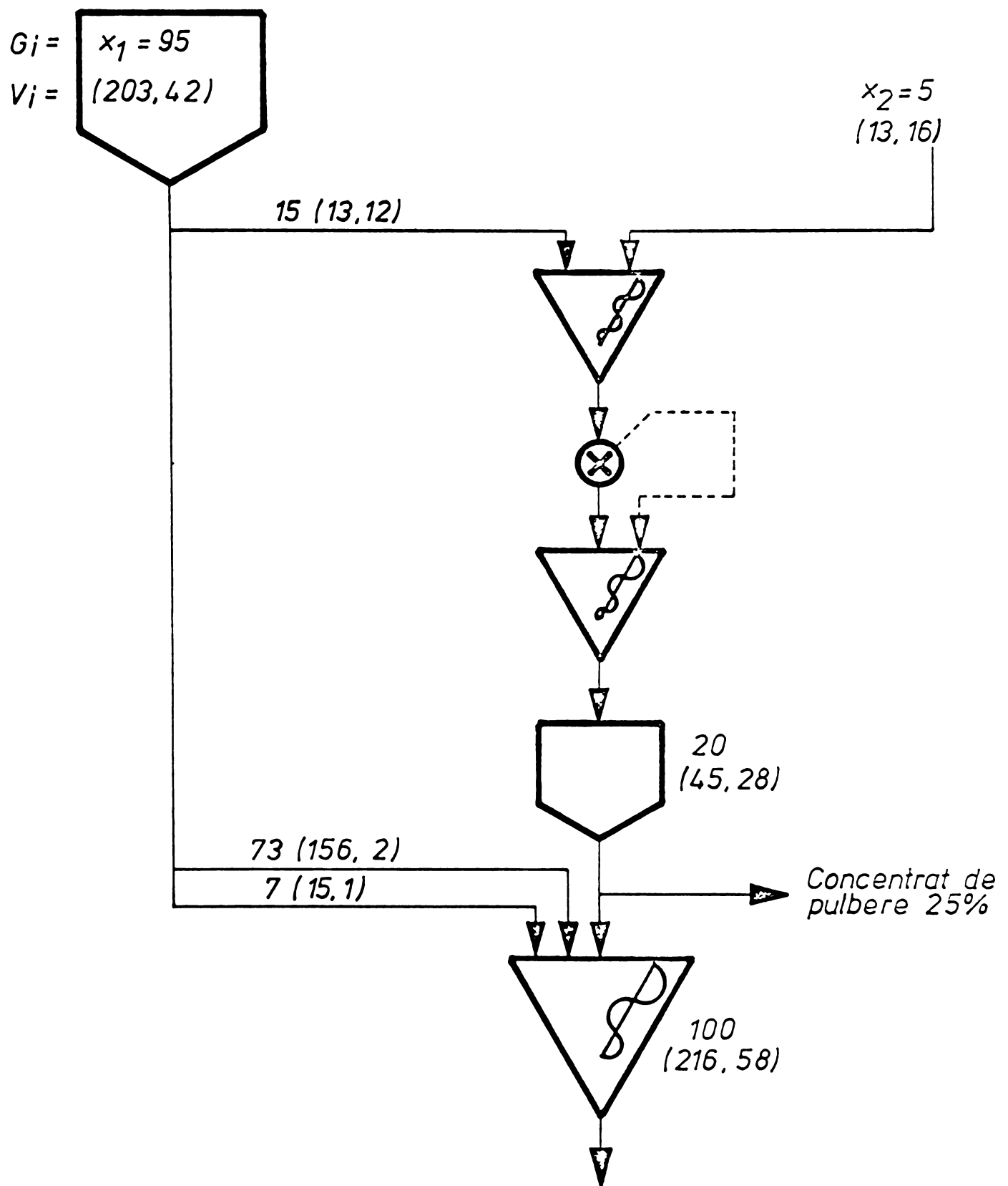


Fig.nr.10 b

arătat anterior , rolul funcțional de purtător sau diluant al unui ingredient este funcție de proprietățile pesticidului tehnic activ și de concentrația acestuia în formula respectivă . În asemenea condiții , clasificarea ingredientilor , în " purtător " și " diluant " după valorile indicilor de sorbtivitate , amintită de alte lucrări (2 , 10 , 13 / , după originea și natura acestora , apare ca insuficientă.

Fig. nr. 9.-

Cu datele exemplului , concentratul de pulbere ce reprezintă un amestec de ordinul I.- este redat de fig. nr. 9.- Urmărind în continuare datele din figură se constată că diluțiile succesive ale concentratului de pulbere se efectuează numai în baza valorii $(CRV)_{extr.}$, deoarece amestecurile respective de ordinul II.- și III.- nu mai sînt condiționate de sorbtivitate .

Fluxul de operațiuni stabilit , permite trecerea la elaborarea de principiu a fluxului tehnologic , ținînd cont de posibilitatea efectuării unor operațiuni succesive în același aparat . Sînt posibile două variante de flux tehnologic , prin concentrarea operațiilor de preomogenizare într-un singur aparat de omogenizare , conform figurei nr. 9.-b.- sau în două aparate , sau în două aparate , conform figurei nr. 9.-a.- , după cum dorim a izola sau nu , concentratul intermediar de pulbere 25 % .- Exemplele de flux tehnologic din figura nr. 9.-a.- și b.- presupun că componentii 1.- și 2.- sînt disponibili la valori comparabile ale densităților d_1 și d_2 , ceea ce se realizează prin mărunțire în aparate corespunzătoare ; existența unui aparat de mărunțire a amestecului de ordinul I.- este condiționată de posibilitatea formării particulelor de dimensiuni mai mari , compuse din pesticide tehnic active și ingredient .

Fig. nr. 10.-a.- și b.-

Din punct de vedere constructiv , schema fluxului tehnologic redată de figura nr. 9.-b.- apare mai economică sub aspect consum de energie , comparată cu varianta din figura nr. 9.-a.- Din punct de vedere al costurilor de materii prime necesare realizării recepturii de formulare , varianta din figura nr.9.-a.- este mai avantajoasă , deoarece permite utilizarea unui ingredient cu

sorbabilitate mică , deci mai ieftin . Decisiv pentru adaptarea uneia din variantele respective sînt deci factorii economici , proprietățile componentilor din receptura de formulare și scopul urmărit prin formulare . In funcție de acești factori , sînt posibile și alte variante de flux tehnologic , cum ar fi încorporarea pesticidului tehnic activ sub formă topită în masa de ingrediente minerali / 2 , 13b / urmată sau nu de mărunțirea amestecului obținut .

Este recunoscut rolul pe care îl poate avea ingredientul ales ca suport , în amestec cu pesticidul tehnic , în a face posibil operațiunea de măcinare / 1c-d , 2 , 4b , 13a , 14 / care în general nu este posibilă pentru produse moi , decît în condiții speciale de temperaturi joase , cu costuri ridicate / 27a / ; cu toate acestea , schemele rediate aparent simple / 13b , 14 , 16 / nu reflectă complexitatea acestora din punct de vedere al restricțiilor ce fac obiectul prezentei lucrări .

Exemplificările numerice , concretizate în fig. nr.9.- și nr.10.- a , b , sînt rediate numai pentru a ilustra principiul combinării celor două criterii restrictive , bilanțul de materiale respectiv fiind întocmit fără pierderi . De asemenea trebuie precizat că s-a avut în vedere aditivitatea volumelor , ceea ce presupune că particulele componentilor au dimensiuni egale și forme sferice . Această presupunere implică și condiția ca componentii ce intră în fluxul tehnologic respectiv să fie disponibili sub forma stării de agregare solidă dispersă , în vederea preamestecării .

In cazuri practice , fluxul de operațiuni și cel tehnologic trebuie să țină cont , de măsura în care abaterile semnificate influențează bilanțul respectiv de materiale . In funcție de abaterile respective și ținînd cont de performanțele fizice impuse produselor ce trebuie obținute , fluxurile tehnologice respective se completează cu aparate de colectare , mărunțire și sortare suplimentare , amplasate în pozițiile cheie , unde apare necesitatea schimbării unor caracteristici fizice (de exemplu spectrul granulometric) .

PARTEA V.- a .-
 =====

PULBERI UMECTABILE .-

1.- PULBERI UMECTABILE - CONCENTRATIE MEDIE .-
 =====

Pulberile umectabile de pesticide , în general conțin ca ingrediente doi agenți tensioactivi , de dispersie și umectare și cel puțin un component anorganic , pe lângă pesticidele tehnic active , frecvent unul singur/ 2 / . Majoritatea formulărilor de acest tip , conținând 4 - 5 componenți , se caracterizează prin concentrații reduse de agenți tensioactivi (10 %) și concentrații ridicate de pesticide tehnic active (\geq 50 %) . Numărul de ingrediente de adaos dintr-o pulbere umectabilă este funcție pe de o parte de performanțele ce se cer produsului final (mărimea particulelor , umectabilitate , suspensibilitate , etc.) și pe de altă parte , de proprietățile de sorbtivitate ale unor componenți față de alții . Deoarece interacțiunile fz.-chimice între componenții unei pulberi umectabile , se manifestă în mod complex prin relații de condiționare reciprocă , este dificil de a clasifica ingredientii de adaos în " purtător " sau " de suport " și de " diluant " . Această clasificare , așa cum s-a arătat la pulberile diluate este și mai dificilă în cazul pulberilor umectabile . În cazul unor astfel de sisteme conținând pesticide identice și în care intervin și componenți cu sorbtivitate foarte diferită , este de așteptat ca în limita erorilor de testare , să se obțină și eficacități biologice diferite . La preparatele cu caracteristici fz.- chimice similare , asemenea observații asupra eficacității biologice sînt cunoscute de specialiștii ce utilizează astfel de formulări , fiind atribuite modului de formulare , respectiv naturii ingredientilor ce fac parte din receptura de formulare respectivă .

Datorită aspectelor arătate , omogenizarea directă a tuturor componentelor dintr-o receptură de pulbere umectabilă și prelucrarea ei prin procesele de mărunțire este dificilă , datorită , pe de o parte volumelor mult diferite și pe de altă parte aspectelor de sorbtivitate ce intervin în mod hotărâtor , atât în ordinea omogenizării cât și în procesele respective de mărunțire . Din aceste motive este necesar a se lua în considerare o serie de amestecuri parțiale consecutive și simultane a căror realizare este condiționată de respectarea criteriilor restrictive parțiale de sorbtivitate și volum . Dacă criteriile restrictive de volum sînt determinate de eficacitatea de omogenizare , atunci criteriile restrictive de sorbtivitate determină valoarea minimă a acestora . De asemenea determină procesele de mărunțire , alegerea aparaturii de mărunțire și posibilitățile de depozitare intermediară a diferitelor amestecuri parțiale , inclusiv a produsului finit . Nerespectarea criteriilor restrictive mai sus amintite poate duce , nu numai la lipsa de omogenitate a amestecurilor , ci și la fenomenele de aglomerare și aderențe menționate anterior / 10 , 14 / . În ceea ce privește realizarea diferitelor amestecuri parțiale , intuitiv apare necesitatea ca ordinea de omogenizare să țină cont , pe cît posibil , de alegerea componentelor , avînd densități în vrac cît mai apropiate .

Pentru a ilustra cele de mai sus , cît și modul cum se utilizează criteriile restrictive parțiale , vom considera o pulbere umectabilă conținînd 50 % pesticid tehnic activ și în total 5 componente , caracterizată prin următoarele valori alese arbitrare

$x_1 = 3$	$x_2 = 7$	$x_3 = 30$
$d_1 = 0,750$	$d_2 = 0,532$	$d_3 = 0,350$
$V_1 = 4,00$	$V_2 = 13,1578$	$V_3 = 90,909$
$C_1 = 44$	$C_2 = 63$	$C_3 = 85$

.. // ..

$$\begin{array}{ll}
 x_4 = 10 & x_5 = 50 \\
 d_4 = 0,110 & d_5 = 0,380 \\
 V_4 = 90,91 & V_5 = 131,1578 \\
 C_4 = 320 & -
 \end{array}$$

Valoarea maximă a două volume oarecare ce se pot omogeniza se consideră $(CRV)_{extr.} = 4$, respectiv $\frac{1}{(CRV)_{extr.}} = 0,25$ care

duce la imposibilitatea omogenizării directe a volumelor redată mai sus .

Pentru a exemplifica posibilitățile de omogenizare și mărunțire ale recepturii date , presupunem că dispunem de următoarele date pentru două amestecuri parțiale .

$$\begin{array}{llll}
 x'_3 = 14.29 & x'_4 = 14.29 & x'_5 = 71.43 \\
 x''_1 = 10 & x''_2 = 23.33 & x''_3 = 66.66 & \left(\frac{x''_1}{x''_2} = \frac{x_1}{x_2} \right)
 \end{array}$$

Cu datele de mai sus , se pune problema întocmirii bilanțului de materiale , a fluxului de operațiuni și tehnologie , ținând cont că sînt necesare cel puțin două trepte de mărunțire .

În prealabil se vor calcula valorile indicilor de sorbție volumetrici / lo / , pentru care obținem următoarele valori :

$$\begin{array}{ll}
 c_1 = C_1 \frac{d_1}{d_\ell} = 35.59 & c_2 = C_2 \frac{d_2}{d_\ell} = 36.15 \\
 c_3 = C_3 \frac{d_3}{d_\ell} = 30.26 & c_4 = C_4 \frac{d_4}{d_\ell} = 37.97
 \end{array}$$

Pentru verificarea recepturii de formulare , vom utiliza formulele IV - 1.3. , IV - 1.8. și IV - 2.13 , împreună cu definiția indicelui de sorbție c_{3u} care ne furnizează valorile :

.. // ..

$$(c_{s4})_{\text{extr.}} = 100 \frac{x_5}{d_5} \frac{1}{\frac{x_1}{d_1} + \frac{x_2}{d_2} + \frac{x_3}{d_3} + \frac{x_4}{d_4}} = 65.91$$

$$c_{s4} = \frac{c_1 \frac{x_1}{d_1} + c_2 \frac{x_2}{d_2} + c_3 \frac{x_3}{d_3} + c_4 \frac{x_4}{d_4}}{\frac{x_1}{d_1} + \frac{x_2}{d_2} + \frac{x_3}{d_3} + \frac{x_4}{d_4}} = 34.28 < (c_{s4})_{\text{extr.}}$$

$$\text{CRV} > \frac{c_{s4}}{100} = 0.3428 > \frac{1}{(\text{CRV})_{\text{extr.}}} \quad \frac{1}{\text{CRV}} = 2.917 < (\text{CRV})_{\text{extr.}}$$

și din care rezultă că receptura corespunde criteriilor restrictive de sorbtivitate și volum.

Primul amestec parțial este caracterizat cu ajutorul relațiilor IV - 2.1. , IV - 2.5. și IV - 2.14. de următoarele valori :

$$(c_{si}')_{\text{extr.}} = 100 \frac{x_5'}{d_5} \frac{1}{\frac{x_3'}{d_3} - \frac{x_4'}{d_4}} = 108.52$$

$$c'_{si} = \frac{c_3 \frac{x_3'}{d_3} + c_4 \frac{x_4'}{d_4}}{\frac{x_3'}{d_3} + \frac{x_4'}{d_4}} = 36.04 < (c_{si}')_{\text{extr.}}$$

$$(\text{CRV})' > \frac{c'_{si}}{100} = 0.3604 > \frac{1}{(\text{CRV})_{\text{extr.}}}$$

$$\frac{1}{(\text{CRV})'} = 2.77 < (\text{CRV})_{\text{extr.}}$$

$$\frac{x_3'}{x_5'} = \frac{t_3 x_3}{x_5} \quad t_3 x_3 = \frac{x_3'}{x_5'} x_5 = 10$$

$$\frac{x_4'}{x_5'} = \frac{t_4 x_4}{x_5} \quad t_4 x_4 = \frac{x_4'}{x_5'} x_5 = 10$$

.. // ..

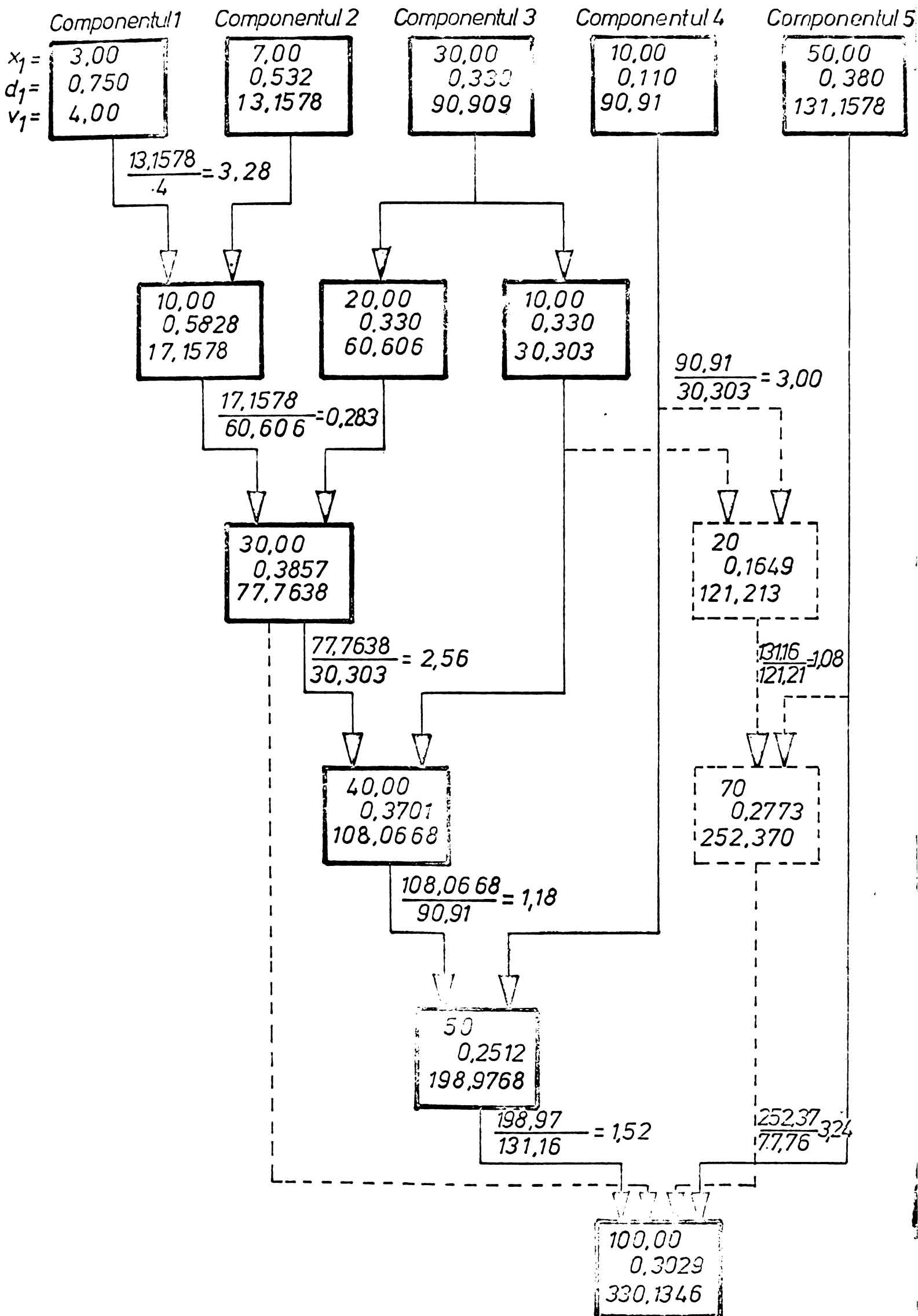


Fig. nr.11
 Pulberi umectabile—flux de operați și bilanț de materiale (exer. în text)

Al doilea amestec , este caracterizat similar de relațiile IV - 2.7. , IV - 2.10. și IV - 2.14. , pe baza cărora se obțin următoarele valori :

$$(c_{Si})''_{extr.} = 100 \left(\frac{x_1''}{d_1} + \frac{x_2''}{d_2} \right) \frac{d_3}{x_3''} = 28.33$$

$$c_{Si}'' = c_3 = 85 > (c_{Si})''_{extr.}$$

$$(CRV)'' > \frac{c_{Si}''}{100} = 0.85 > 0.25 \quad \frac{1}{(CRV)''} = 1.176 < (CRV)_{extr.}$$

$$\frac{x_3''}{x_1''} = \frac{t_3 x_3}{x_1} \quad t_3 x_3 = \frac{x_3''}{x_1''} x_1 = 20.00$$

Pe baza datelor obținute , fluxul operațiunilor de omogenizare și bilanțul de materiale poate fi întocmit în mai multe variante , redate parțial de figura nr. 11.- Examinând datele de bilanț se observă că atât receptura de formulare , cât și primul , respectiv al doilea amestec sînt compatibile , deoarece raportul volumelor se încadrează în limitele stabilite mai sus :

$$\frac{198,9768}{131,1578} = 1,52 \quad 0,3428 < 1,52 < 2,917$$

$$\frac{131,1578}{121,213} = 1,08 \quad 0,3604 < 1,08 < 2,77$$

$$\frac{17,1578}{60,606} = 0,283 \quad 0,85 < 0,283 < 1,176$$

Pentru toate celelalte omogenizări , s-a menținut numai $(CRV)_{extr.} = 4$, deoarece datele exemplului nu impun alte restricții .

Fig. nr. 11.-

.. // ..

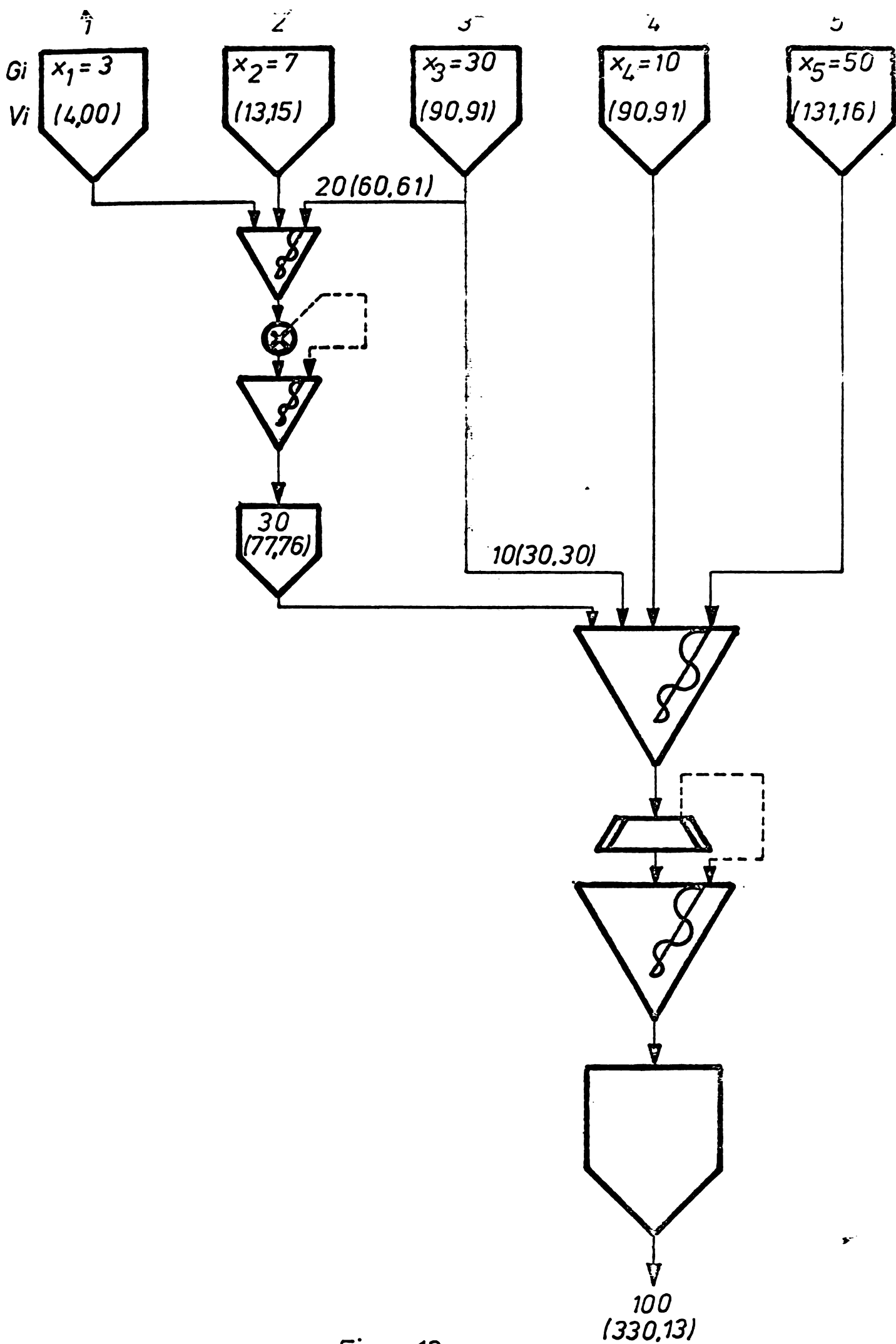


Fig.nr.12a

Pulbere umectabilă - fluxuri tehnologice

Legendă:


buncăr
de depozitare


omogenizator


aparat pentru
premarunțire


aparat de
marunțire

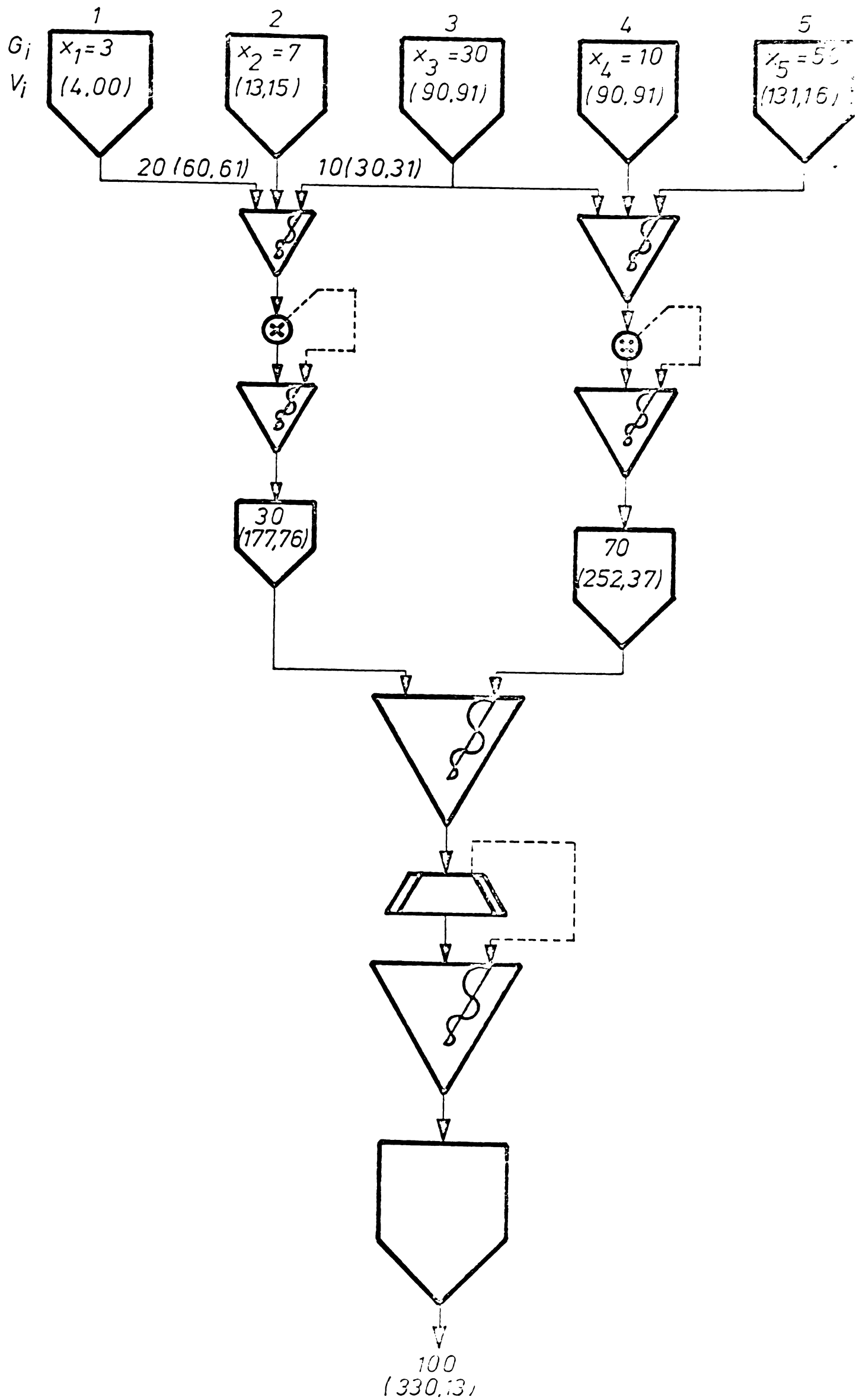


Fig. nr.12b

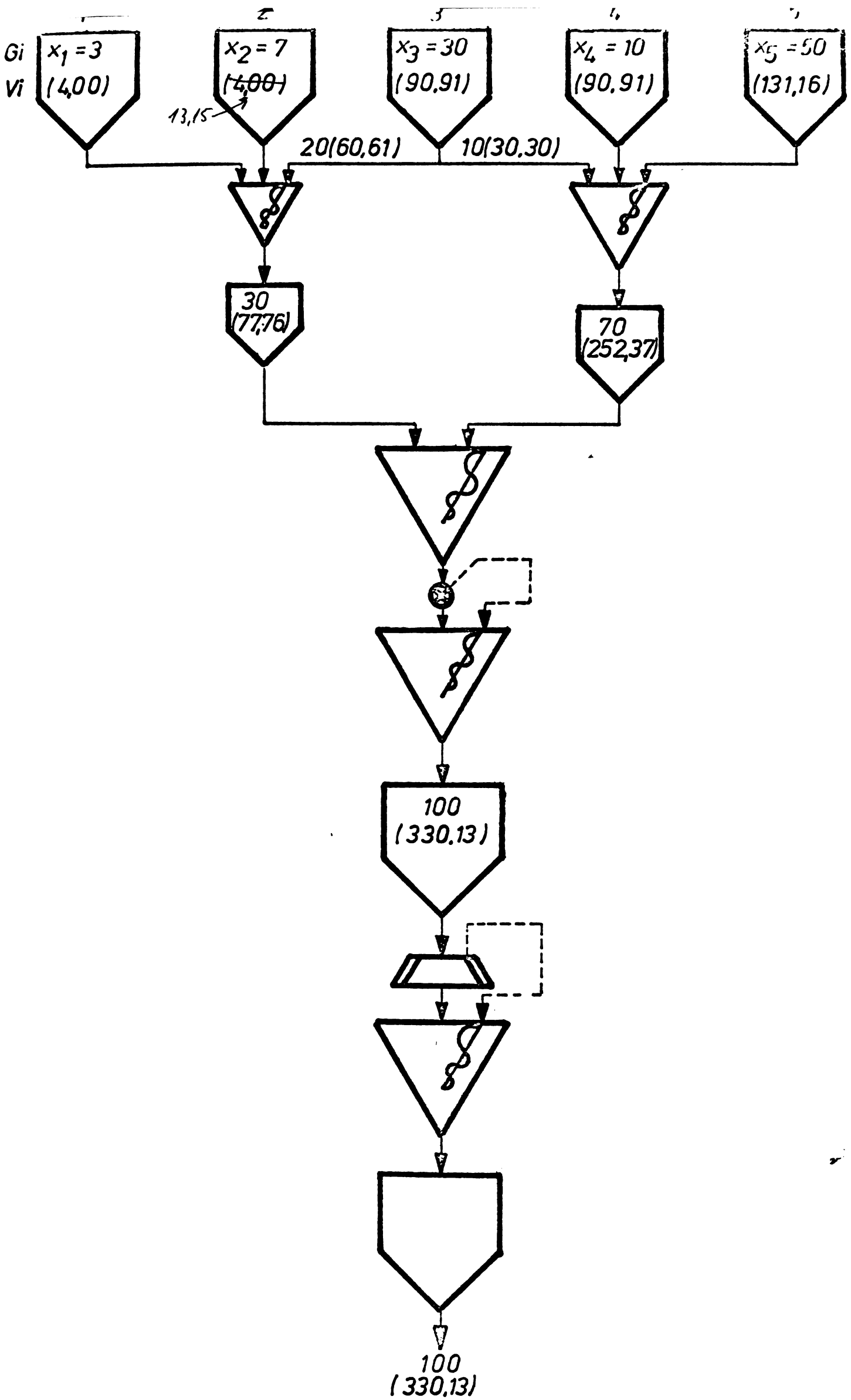


Fig. nr.12 c

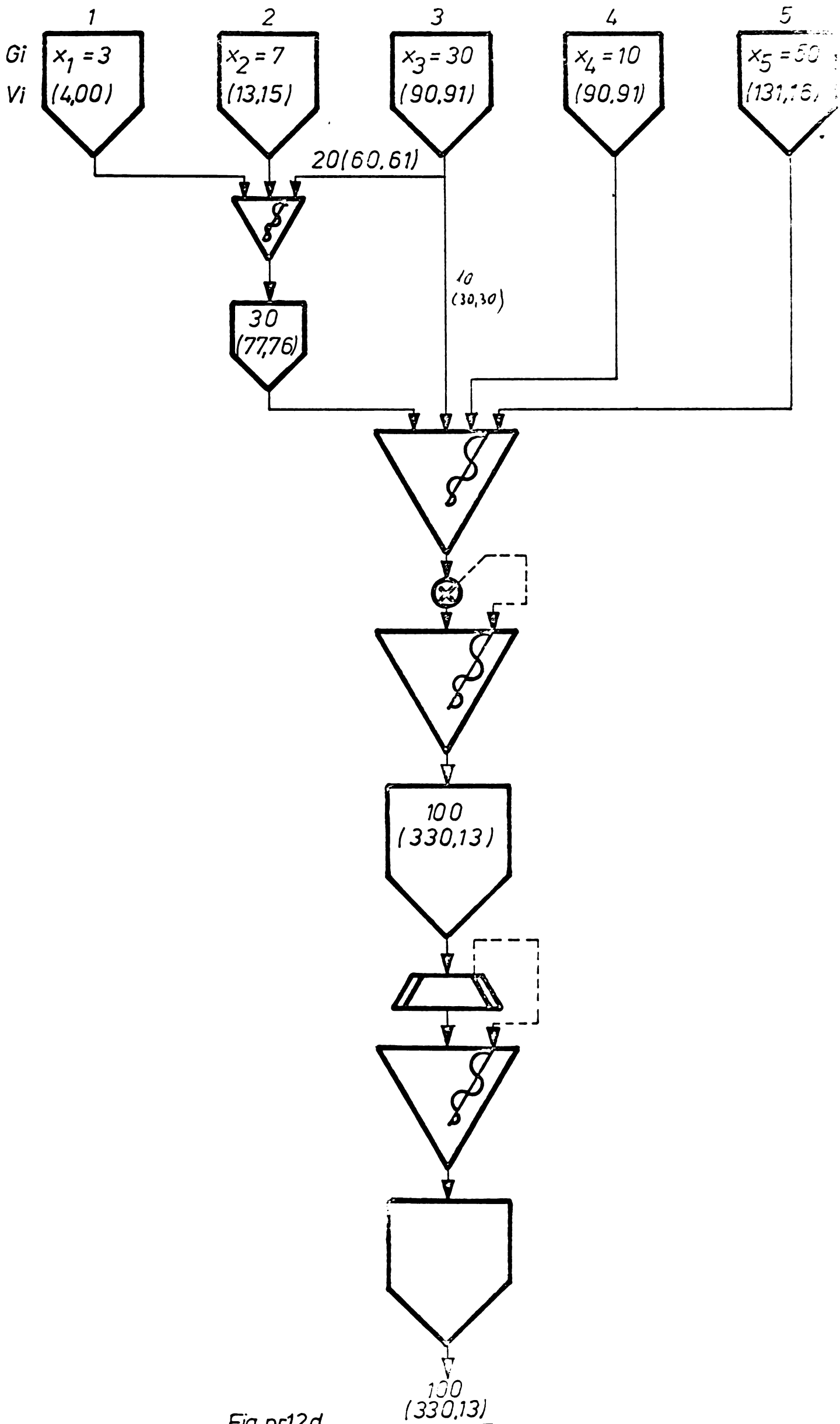


Fig nr12d

Pe baza variantelor de flux pe operațiuni redată de figura nr. 11.- se pot întocmi mai multe fluxuri tehnologice de principiu, redată de figura nr. 12.-, ce țin cont de posibilitatea efectuării mai multor operațiuni succesive în același aparat. Examinând cele 4 variante de flux tehnologic se constată că acestea diferă între ele atât prin numărul aparatelor, cât și prin mărimea, respectiv productivitatea lor, ceea ce permite a trage concluzii că varianta a este cea mai avantajoasă din punct de vedere constructiv și al consumului de energie. Această variantă presupune însă că componentii 3, 4, și 5 nu formează aglomerări cu amestecul parțial al componentilor 1, 2 și 3, sau să influențeze negativ funcționarea agregatului de mărunțire fină. Varianta b - prevede premărunțirea ambelor amestecuri parțiale pentru a preveni obținerea de rezultate necorespunzătoare la mărunțire fină, dar este mai costisitoare decât varianta precedentă. Varianta c urmărește același scop ca varianta b - opțiunea pentru una din acestea fiind funcție de aspectul economic, dacă performanțele produselor sînt egale. Varianta d - reprezintă o simplificare a variantei c - fiind totodată asemănătoare cu varianta a.-

Fig. nr. 12.- a, b, c și d.-

Adoptarea unei anumite variante de flux tehnologic este funcție de performanțele urmărite ale produselor finale și de proprietățile fizico - mecanice ale materiilor prime ce se prelucrează, ce determină în mare măsură și considerentele de ordin constructiv și energetic. Din punct de vedere economic, alegerea unei variante trebuie să reprezinte un compromis echilibrat între elementele menționate, un rol hotărîtor aparținînd proprietăților de sorbtivitate ale ingredientilor, așa cum rezultă din considerentele de mai sus. Cu toate că așa cum s-a citat și în capitolul precedent, se subliniază rolul pe care îl are alegerea ingredientilor cu anumite proprietăți sorbtive în obținerea de amestecuri cu caracteristici de măcinare tolerabile, schemele generale tehnologice redată de literatură / 13c, 14, 16 / nu reflectă complexitatea acestora din

.. // ..

punctul de vedere al restricțiilor tratate în prezenta lucrare .

Exemplificările numerice și variantele de flux tehnologic reprezintă cazuri ideale ce au în vedere o serie de criterii expuse în capitolul precedent cum ar fi aditivitatea volumelor , starea de agregare solidă a tuturor componentelor și altele . În cazuri concrete fluxul de operațiuni și cel tehnologic , cât și bilanțul de materiale trebuie să aibă în vedere abaterile de la cazurile ideale , astfel încât schemele respective devin mult mai complexe prin completarea cu aparate de colectare , mărunțire , sortare și altele , amplasate în anumite poziții unde apare necesitatea de a schimba unele caracteristici ale diferitelor amestecuri . Astfel , de aspecte aparțin însă licențelor de proiectare , încât este justificată penuria de date publicate în acest domeniu .

Pulberile umectabile conținând prin definiție 50 - 80 % substanță activă , reprezintă de fapt un concentrat de pulbere , care prin natura compoziției sale este deosebit de complex , comparat cu concentratele de pulberi de la care se obțin pulberi de prăfuit . Într-un astfel de concentrat complex , este dificil de a face distincție între rolul de " purtător " și de " diluant " al ingredientilor , deoarece interacțiunile lor reciproce cât și cele cu produsele tehnic active se manifestă global . De altfel , sorbtivitatea ingredientilor față de un alt component , cum ar fi pesticidul tehnic activ , constituie o noțiune relativă , fiindcă tot atât de bine , acolo unde este cazul , se poate considera că pesticidul tehnic activ existent în concentrație mare , poate îndeplini rol de purtător sau de diluant față de alți componente . Abordarea problemelor de sorbtivitate și din acest punct de vedere poate duce la elemente noi în domeniul formulării pesticidelor , așa cum va rezulta din tratarea pulberilor umectabile concentrate .

.. // ..

2.- PULBERI UMECTABILE CONCENTRATE .-

=====

Pulberile umectabile concentrate caracterizate prin concentrații ridicate de pesticid tehnic activ 70 - 85 % prezintă în primul rând avantaje de ordin economic atât în ceea ce privește fabricarea și depozitarea lor , cât și din punct de vedere al transportului și utilizării , comparate cu cele " clasice " avînd o concentrație în medie de 50 % . Pentru a cerceta în ce măsură este posibilă realizarea pulberilor umectabile concentrate vom examina mai în detaliu relațiile între concentrații și indicii de sorbție globali .

Astfel vom considera relațiile dintre concentrațiile optime , respectiv extreme ale sumei pesticidelor tehnic active și indicele de sorbție global extrem , respectiv ^{IV-1.4)} optim, redat ^{în partea III} și ținînd cont și de formulele IV - 1.1. și IV - 2.13.

$$\sum_{i=U+1}^V x_i = \frac{100(C_{su})_{extr.}}{100 + (C_{su})_{extr.}} = \frac{100F(c_{su})_{extr.}}{100 + F(c_{su})_{extr.}}$$

$$\sum_{i=U+1}^V z_i = \frac{100 \frac{(C_{su})_{extr.}}{F}}{100 + \frac{(C_{su})_{extr.}}{F}} = \frac{100(c_{su})_{extr.}}{100 + (c_{su})_{extr.}}$$

(V-2.1)

$$\left(\sum_{i=U+1}^V x_i \right)_{extr.} = \frac{100 C_{su}}{100 + C_{su}} = \frac{100 F_u c_{su}}{100 + F_u c_{su}}$$

$$\left(\sum_{i=U+1}^V z_i \right)_{extr.} = \frac{100 \frac{C_{su}}{F_u}}{100 + \frac{C_{su}}{F_u}} = \frac{100 c_{su}}{100 + c_{su}}$$

.. // ..

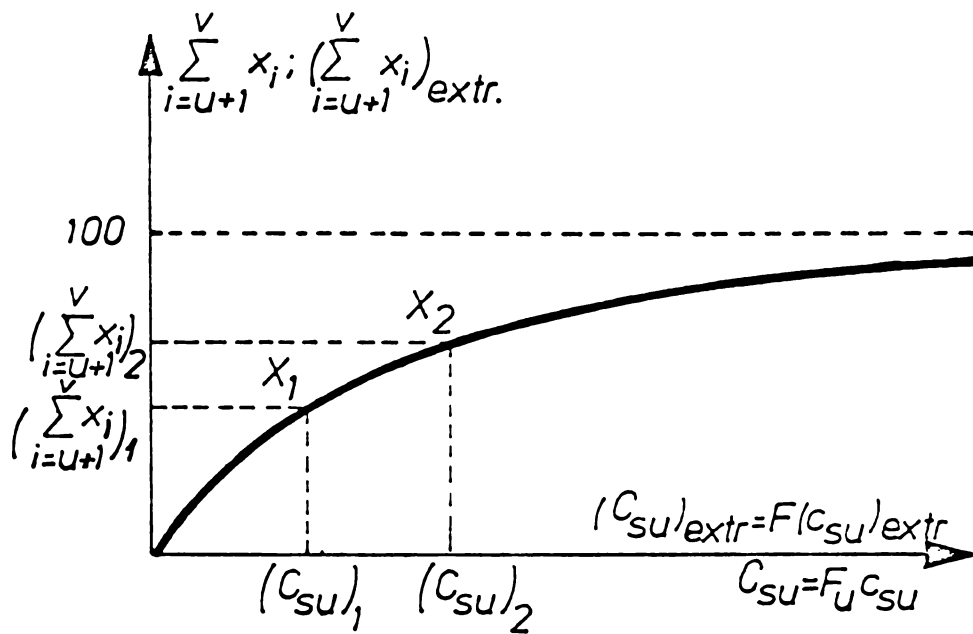


Fig. nr. 13
 Variația funcțiilor $\sum_{i=U+1}^V x_i = f[(C_{su})_{extr}]$ și $(\sum_{i=U+1}^V x_i)_{extr} = f(C_{su})$

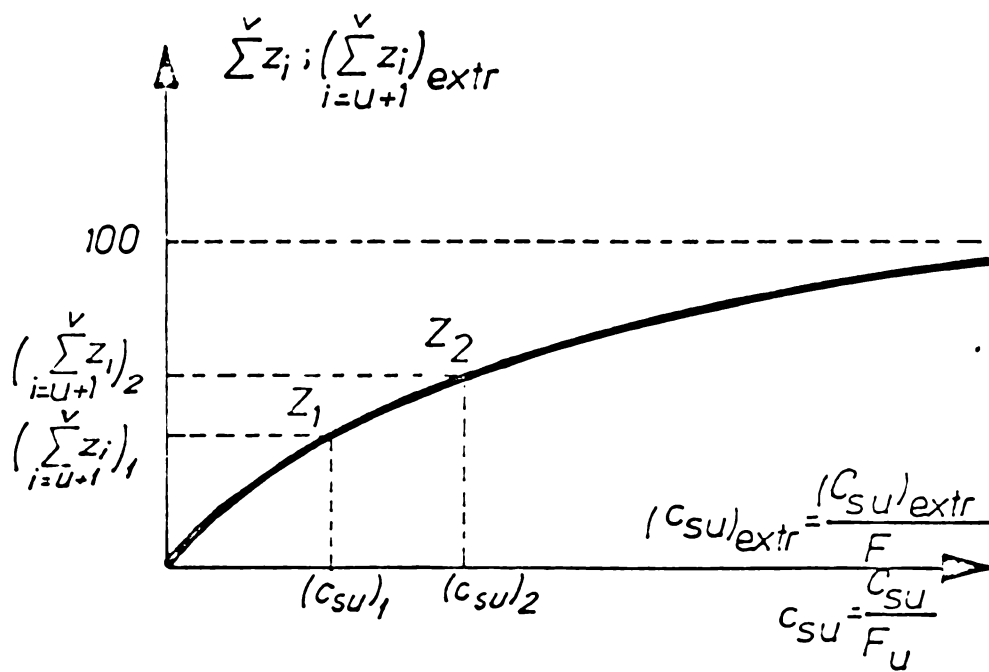
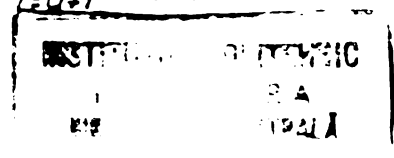


Fig. nr. 14
 Variația funcțiilor $\sum_{i=U+1}^V z_i = f[(C_{su})_{extr}]$ și $(\sum_{i=U+1}^V z_i)_{extr} = f(C_{su})$



Graficele funcțiilor de variația concentrațiilor în funcție de indicii de sorbție , sînt redată de figurile nr. 13.- și nr. 14.-

Fig. nr. 13.-

Fig. nr. 14.-

Se observă din figura nr.13.- că la o anumită concentrație gravimetrică $\sum_{i=U+1}^V x_i$ valoarea indicelui $(c_{su})_{extr.}$ este maximă atunci cînd $F \geq 1$ sau $d_{sv-u} \geq d_{su}$. Este cunoscut însă faptul că între factorii principali ce influențează transportul pneumatic și procesele de mărunțire ale pulberilor solide , figurează și densitatea în vrac a acestora / 27b , 28 , 29 / În cazul considerat densitatea amestecului de v componente este dată prin definiție de :

$$d_{sv} = \frac{\sum_{i=1}^U x_i + \sum_{i=U+1}^V x_i}{\frac{1}{d_{su}} \sum_{i=1}^U x_i + \frac{1}{d_{sv-u}} \sum_{i=U+1}^V x_i} = d_{sv-u} \frac{\sum_{i=1}^U x_i + \sum_{i=U+1}^V x_i}{F \sum_{i=1}^U x_i + \sum_{i=U+1}^V x_i} \quad (V-2.2)$$

Astfel , în cazul transportului pneumatic pe conducte , viteza aerului w este funcție de densitatea d_{sv} , lungimea de calcul a conductei transportoare L_c și de coeficienții α și β :

$$w = \alpha \sqrt{d_{sv}} + \beta L_c^2$$

de unde rezultă că la o anumită viteză , segregarea pesticidelor de pulbere este minimă atunci cînd în expresia V - 2.2. avem $F \simeq 1$ și deci $d_{sv} \simeq d_{sv-u}$, respectiv $d_{su} \simeq d_{sv-u}$. Aceste consi-

.. // ..

derații sînt valabile și pentru transportul pneumatic ce intervine în procesele moderne de mărunțire . Pentru procesele de mărunțire , dacă se consideră legea lui Rittinger , ce exprimă energia de mărunțire E în funcție de densitatea d_{sv} , diametrele pestidelor D și d înainte și după mărunțire și de lucrul mecanic specific C :

$$E = C \frac{6}{d_{sv}} \left(\frac{1}{d} - \frac{1}{D} \right)$$

se constată că micșorarea energiei E reclamă creșterea densității d_{sv} . Din expresia $V - 2.2.$ se observă că valoarea d_{sv} este maximă , atunci cînd avem $F \ll 1$, respectiv $d_{su} \gg d_{sv-u}$.

Din punct de vedere al omogenității suspensiei de produs formulat , la utilizare , este de dorit ca $d_{sv-u} \simeq d_{su}$ deci $F \simeq 1$. În aceste condiții indicele volumetric extrem $(C_{su})_{extr.}$ devine maxim și egal cu cel gravimetric $(C_{su})_{extr.}$.

Se mai observă din figura nr. 13 că la o anumită concentrație extremă $\left(\sum_{i=U+1}^V x_i \right)_{extr.}$, valoarea indicelui optim C_{su} este

maximă atunci cînd $F_u \gg 1$, deci $d_{su} \ll d_l$. Ținînd cont de faptul că $F \approx 1$, rezultă că este necesar un grad de mărunțire avansat și egal al grupelor de componente 1 la u și $u + 1$ la v . Aceleași considerații sînt valabile și pentru orice amestecuri parțiale .

Din examinarea figurei nr. 14.- se observă că creșterea indicelui volumetric $(C_{su})_{extr.}$ și C_{su} duce la creșterea concentrației volumetrice optime

$$\left(\sum_{i=U+1}^V z_i \right)_{extr.} \quad \text{și extreme} \quad \sum_{i=U+1}^V z_i$$

Cît de mult este posibilă creșterea concentrației volumetrice rezultă din relațiile $V - 2.1.$ de unde deducem :

.. // ..

$$\sum_{i=U+1}^V x_i = \frac{100F + (C_{su})_{extr.}}{100 + (C_{su})_{extr.}} \sum_{i=U+1}^V z_i = F \frac{100 + (c_{su})_{extr.}}{100 + F(c_{su})_{extr.}} \sum_{i=U+1}^V z_i \quad (V-2.3)$$

Se observă din expresia V - 2.3. că pentru $F \approx 1$, obținem

$\sum_{i=U+1}^V x_i \approx \sum_{i=U+1}^V z_i$, ceea ce în cazul pulberilor unectabile considerate drept "clasice" cu grad mare de omogenitate și pentru care avem:

$$\sum_{i=U+1}^V x_i \approx \sum_{i=1}^U x_i$$

înseamnă o repartiție uniformă

la aplicare, asigurând efect biologic maxim.

În cazuri concrete, condiția

$$\sum_{i=U+1}^V x_i = \sum_{i=U+1}^V z_i$$

și deci $d_{su} \approx d_{sv-u}$ este greu de realizat, încît pentru a asigura omogenitatea particolelor segregate, este necesar ca în fluxurile tehnologice să se prevadă omogenizatoare suplimentare, mai ales după fazele de transport pneumatic pe conducte și în aparatele de mărunțire. Necesitatea acestor omogenizatoare rezultă și din asigurarea criteriilor restrictive de sorbtivitate. Fluxurile tehnologice redată de fig. nr.10 și nr. 12.- au în componența lor astfel de omogenizatoare pentru a satisface dezideratele arătate.

Pentru a trece de la concentrații gravimetrice mici la concentrații mari, se determină incrementele de concentrație și sorbtivitate cît și factorii de multiplicare f_x și f_c definiți anterior (partea a III.- a). În acest scop vom considera în prealabil pe curbele redată de figurile nr. 13.- și nr. 14.- două puncte X_1 și X_2 , respectiv Z_1 și Z_2 la care corespund concentrațiile și indicii de sorbție respectivi. Lungimea arcului cuprins între cele două puncte considerate va fi dată de :

.. // ..

$$\overline{X_1 X_2} = \int_{(C_{SU})_1}^{(C_{SU})_2} \sqrt{1 + \left(\sum_{i=U+1}^V x_i \right)'^2} d(C_{SU})$$

(V-2.4)

$$\overline{Z_1 Z_2} = \int_{(C_{SU})_1}^{(C_{SU})_2} \sqrt{1 + \left(\sum_{i=U+1}^V z_i \right)'^2} d(c_{SU})$$

Din relația V - 2.1. deducem derivatele respective în raport cu C_{SU} sau c_{SU} :

$$\left(\sum_{i=U+1}^V x_i \right)' = \frac{10000}{(100 + C_{SU})^2} \quad \left(\sum_{i=U+1}^V z_i \right)' = \frac{10000}{(100 + c_{SU})^2}$$

cu care expresiile V - 2.4. devin :

$$\overline{X_1 X_2} = \int_{(C_{SU})_1}^{(C_{SU})_2} \sqrt{1 + \left[\frac{100}{100 + C_{SU}} \right]^4} d(C_{SU})$$

(V-2.5)

$$\overline{Z_1 Z_2} = \int_{(C_{SU})_1}^{(C_{SU})_2} \sqrt{1 + \left[\frac{100}{100 + c_{SU}} \right]^4} d(c_{SU})$$

Deoarece integrala $\overline{X_1 X_2}$ respectiv $\overline{Z_1 Z_2}$ nu este calculabilă prin căutarea funcției primitive, integrarea s-a realizat prin metoda Gauss / 30, 31 /, aplicată pentru 8 noduri utilizând un program realizat pe calculatorul H.P. 9120 B^x.

.. // ..

x) Programul și valorile numerice din tabelul nr. 9.- au fost realizate cu colaborarea tov. Jalobeanu M. cercetător la " I. I. S. - CIBJ - NAFCCA " .

T A B E L Nr.9.-

VALORILE INTEGRALEI $\overline{X_1 X_2}$ și $\overline{Z_1 Z_2}$.-

$\left(\sum_{i=U+1}^V x_i\right)_{1,2}$; $\left(\sum_{i=U+1}^V z_i\right)_{1,2}$	$(c_{su})_1 ; (e_{su})_1$	$(c_{su})_2 ; (e_{su})_2$	$\overline{X_1 X_2} ; \overline{Z_1 Z_2}$
1	2	3	4
0,000	0	5	6,90544
4,761	5	10	6,61425
9,090	10	15	6,37410
13,043	15	20	6,17517
16,666	20	25	6,00961
20,000	25	30	5,87120
23,076	30	35	5,75497
25,925	35	40	5,65695
28,571	40	45	5,57392
31,034	45	50	5,50331
33,333	50	55	5,44300
35,483	55	60	5,39128
37,500	60	65	5,34677
39,393	65	70	5,30832
41,176	70	75	5,27498
42,857	75	80	5,24596
44,444	80	85	5,22063
45,945	85	90	5,19845
47,368	90	95	5,17896
48,717	95	100	5,16178
50,000	100	105	5,14660
51,219	105	110	5,13315
52,381	110	115	5,12119
53,483	115	120	5,11054
54,545	120	125	5,10103
55,555	125	130	5,09251
56,521	130	135	5,08437

.. // ..

1	2	3	4
57,446	135	140	5,07800
58,333	140	145	5,07180
59,183	145	150	5,06621
60,000	150	155	5,06115
60,784	155	160	5,05656
61,538	160	165	5,05239
62,264	165	170	5,04860
62,962	170	175	5,04515
63,636	175	180	5,04199
64,285	180	185	5,03911
64,912	185	190	5,03647
65,517	190	195	5,03405
66,101	195	200	5,03182
66,666	200	205	5,02977
67,213	205	210	5,02789
67,742	210	215	5,02615
68,254	215	220	5,02455
68,750	220	225	5,02306
69,230	225	230	5,02169
69,697	230	235	5,02042
70,149	235	240	5,01923
70,583	240	245	5,01814
71,014	245	250	5,01712
71,428	250	255	5,01617
71,831	255	260	5,01528
72,222	260	265	5,01446
72,602	265	270	5,01369
72,973	270	275	5,01297
73,333	275	280	5,01230
73,684	280	285	5,01167
74,026	285	290	5,01108
74,359	290	295	5,01052
74,683	29	300	5,01000
75,000	300	305	5,00952
75,303	305	310	5,00906
75,609	310	315	5,00863
75,903	315	320	5,00822

1	2	3	4
76,190	320	325	5,00784
76,470	325	330	5,00748
76,744	330	335	5,00714
77,011	335	340	5,00682
77,272	340	345	5,00652
77,528	345	350	5,00623
77,777	350	355	5,00596
78,022	355	360	5,00570
78,260	360	365	5,00546
78,494	365	370	5,00523
78,723	370	375	5,00501
78,947	375	380	5,00481
79,166	380	385	5,00461
79,381	385	390	5,00442
79,591	390	395	5,00425
79,798	395	400	5,00408
80,000	400	566,66667	166,74373
85,000	566,66667	900	333,37291
90,000	900	1.900	1.000,01458
95,000	1.900	∞	∞

S-au obținut valorile integralei pentru intervalele $(C_{su})_2 - (C_{su})_1 = 5$, de la $C_{su} = 0$ la $C_{su} = 400$. Pentru această valoare ne-am limitat la valorile indicilor de sorbție corespunzătoare concentrațiilor de 80, 85, 90 și 95 % pentru a obține o imagine a evoluției integralei, deoarece valori ale indicelui $C_{su} > 400$ nu se întâlnesc frecvent / 10 /. Rezultatele obținute cuprinzând și valorile concentrațiilor, sînt redată în tabelul nr. 9.-

.. // ..

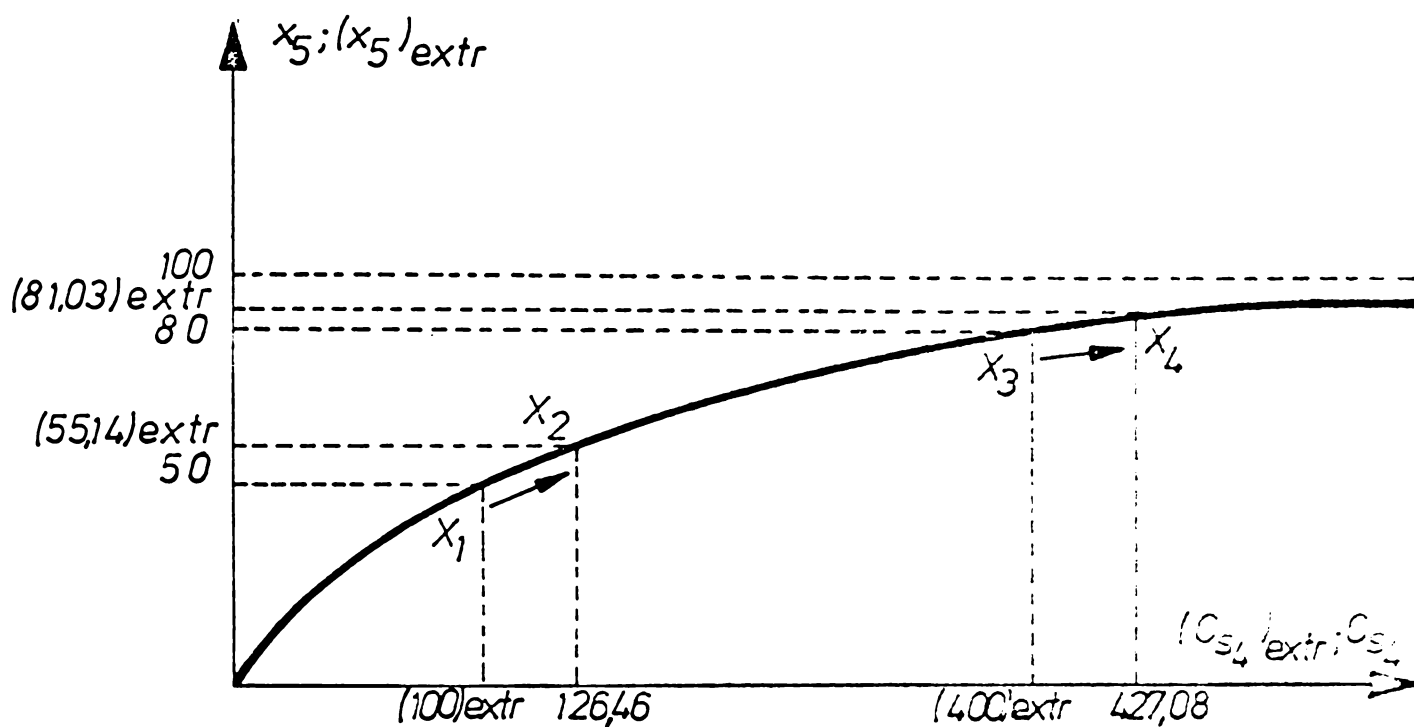


Fig. nr. 15

Variația concentrației x_5 și $(x_5)_{extr}$ în funcție de indicele de sorție gravimetric $(C_{S_4})_{extr}$ și C_{S_4} pentru exemplu de pulbere umectabilă $x_5 = 50\%$ și 80%

Cu ajutorul datelor din tabel se calculează valorile medii ale integralei $\overline{X_1 X_2}$, respectiv $\overline{Z_1 Z_2}$ pentru fiecare unitate de indice de sorbție .

$$\frac{\overline{X_1 X_2}}{(C_{SU})_2 - (C_{SU})_1} \text{ respectiv } \frac{\overline{Z_1 Z_2}}{(C_{SU})_2 - (C_{SU})_1}$$

cu care se apreciază posibilitățile de a obține pulberi umectabile concentrate .

Considerăm exemplul tratat în paragraful precedent , al unei pulberi umectabile cu concentrația gravimetrică de 50 % produs tehnic activ , caracterizat prin următoarele date de bază , deduse cu ajutorul relațiilor V-2.1 și a definiției indicelui de sorbție pentru un amestec de ingrediente :

$$\sum_{i=U+1}^V x_i = x_5 = 50 \quad C_{SU} = C_{S4} = \frac{C_1 x_1 + C_2 x_2 + C_3 x_3 + C_4 x_4}{x_1 + x_2 + x_3 + x_4} = 126.46$$

$$\left(\sum_{i=U+1}^V x_i \right)_{\text{extr.}} = (x_5)_{\text{extr.}} = 55.84 \quad (C_{SU})_{\text{extr.}} = (C_{S4})_{\text{extr.}} = 100$$

pe care le vom nota în graficul de variația concentrației în funcție de indicele de sorbție (figura nr.15.-)

Fig. nr. 15.-

Incrementele de concentrație și sorbtivitate , respectiv factorii de multiplicare , vor avea următoarele valori :

$$(x_5) - (x_5)_{\text{extr.}} = -5.84 \quad f_x = \frac{(x_5)}{(x_5)_{\text{extr.}}} = 0.89$$

$$C_{S4} - (C_{S4})_{\text{extr.}} = 26.46 \quad f_C = \frac{C_{S4}}{(C_{S4})_{\text{extr.}}} = 1.26$$

.. // ..

Comparând valorile obținute cu valorile generale reținute în partea a III.- a , deducem că receptura de 50 % din exemplul de mai sus este accentuat condiționată de sorbtivitate . Pentru a trece la concentrația de 80 % produs tehnic activ , vom calcula în prealabil lungimea arcului de curbă cuprins între punctele X_1 și X_2 . În acest scop vom folosi datele din tabelul nr. 9 pentru intervalele cuprinse între $C_{su} = 100$ și $C_{su} = 125$ și interpolarea în intervalul $C_{su} = 125 - 130$, cu ajutorul valorii medii $V = 2.6$, după cum urmează :

$$\begin{aligned} \overline{X_1 X_2} &= 5,146 + 5,133 + 5,121 + 5,110 + 5,101 + \\ &+ \frac{5,09251}{130-125} (126,46 - 125) = 27,098 \end{aligned}$$

Valoarea $I_{1,2} = 27,098$ se transpune în continuare pe curba din figura nr.15 de la punctul X_3 avînd coordonatele :

$$\sum_{i=U+1}^V x_i = 80 \quad (C_{su})_{extr.} = 400$$

spre valorile crescătoare ale abscisei în scopul localizării punctului X_4 , pentru care este necesar a cunoaște valoarea optimă a indicelui de sorbție $C_{su} > 400$. Pentru acestea , din același tabel deducem lungimea arcului pentru unitatea indicelui de sorbție în intervalul $C_{su} = 400 - 566,66667$ și apoi calculăm unitățile indicelui de sorbție corespunzătoare lunginii de arc $\overline{X_1 X_2} = 27,098$ pe care le adăugăm la $(C_{su})_{extr.} = 400$, după cum urmează :

$$\frac{166,74373}{566,66667 - 400} \approx 1,0004623$$

$$C_{s4} = 400 + \frac{27,098}{1,0004623} = 427,035$$

de unde rezultă și $\left(\sum_{i=U+1}^V x_i \right)_{extr.} = 81.03$, definindu-se astfel coordonatele punctului X_4 . Din valorile incrementelor și a factori-

.. // ..

lor de multiplicare :

$$\sum_{i=U+1}^V x_i - \left(\sum_{i=U+1}^V x_i \right)_{\text{extr.}} = -1.03 \quad f_x = 0.98$$

$$C_{\text{SU}} - (C_{\text{SU}})_{\text{extr.}} = 27.08 \quad f_C = 1.06$$

rezultă că eventuala receptură de 80 % este de asemenea condiționată de sorbtivitate . In acest caz însă , nu este posibilă realizarea unei pulberi umectabile concentrate , deoarece nu este posibil de a dispune de ingrediente cu valori atât de ridicate ale indicilor de sorbție .

Revenind la receptura inițială de formulare 50 % produs tehnic activ , deducem din formula V - 2.1. sau V - 2.3. compoziția volumetrică :

$$z_5 = 39,73$$

unde $F = 1,5127$ se calculează din datele de bilanț din figura nr. 11 ; de asemenea , din relația IV - 2.13 deducem :

$$\sum_{i=U+1}^4 z_i = z_5 \frac{d_5}{x_5} \sum_{i=1}^4 \frac{x_i}{d_i} = 100 - z_5 = 60.27$$

rezultând un raport al volumelor de :

$$\frac{1}{z_5} \sum_{i=1}^4 z_i \approx 1.52$$

Din datele obținute se justifică necesitatea introducerii omogenizatoarelor redade de figura nr. 10 și 12.

In continuare considerăm exemplul unei pulberi umectabile concentrate cu un conținut de 80 % pesticid tehnic activ , caracterizată prin următoarele valori alese arbitrar :

$x_1 = 10$	$x_2 = 5$	$x_3 = 5$	$x_4 = 80$
$d_1 = 0,682$	$d_2 = 0,514$	$d_3 = 0,743$	$d_4 = 0,300$
$V_1 = 14,6627$	$V_2 = 9,7276$	$V_3 = 6,6845$	$V_4 = 266,6666$
$C_1 = 23$	$C_2 = 41$	$C_3 = 44$	-
$c_1 = 16,9$	$c_2 = 22,7$	$c_3 = 35,5$	-

$$(\text{CRV})_{\text{extr.}} = 4, \text{ respectiv } \frac{1}{(\text{CRV})_{\text{extr.}}} = 0,25.$$

Pentru a exemplifica posibilitățile de omogenizare, presupunem că dispunem de un amestec parțial al celor 4 componente, având compoziția :

$$x'_1 = 25 \quad ; \quad x'_2 = 12,5 \quad ; \quad x'_3 = 12,5 \quad ; \quad x'_4 = 50$$

În prealabil se verifică receptura de formulare dată cu formulele IV - 1.1, IV - 1.8 și IV - 2.13 utilizând și definiția indicelui de sorbție,

$$(c_{S3})_{\text{extr.}} = 100 \frac{x_4}{d_4} \frac{1}{\frac{x_1}{d_1} + \frac{x_2}{d_2} + \frac{x_3}{d_3}} = 858.4$$

$$c_{S3} = \frac{c_1 \frac{x_1}{d_1} + c_2 \frac{x_2}{d_2} + c_3 \frac{x_3}{d_3}}{\frac{x_1}{d_1} + \frac{x_2}{d_2} + \frac{x_3}{d_3}} = 22.71 < (c_{S3})_{\text{extr.}}$$

$$\text{CRV} > \frac{c_{S3}}{100} = 0.23 < \frac{1}{(\text{CRV})_{\text{extr.}}}$$

$$\frac{1}{\text{CRV}} < 4.35 > (\text{CRV})_{\text{extr.}}$$

.. // ..

și de unde rezultă că criteriile restrictive de sorbtivitate și volum sînt neconcludente în acest caz . Acest lucru se datorește faptului că s-a avut în vedere corespondența directă dintre pesticidul tehnic activ și amestecul de ingrediente , dată prin raportul acestora , ce se regăsește în toate formulele anterior stabilite . Pentru a înlătura această nedeterminare , este necesar de a căuta alte relații , pe care le găsim inversînd corespondența amintită , exprimată prin raportul dintre amestecul de ingrediente și pesticidul tehnic activ . Obținem astfel o corespondență inversă , prin care componentului 4 îi revine rolul de suport față de cel puțin o parte din ceilalți componenți , eventual și de diluant . Deoarece componenții 2 și 3 reprezentînd agenții tensioactivi sînt în general produse organice , este de așteptat ca acestea să necesite îmbunătățirea sorbtivității . În acest caz , rolul de suport al componentului 4 , este caracterizat prin o valoare a indicelui de sorbție gravimetric $c_4 > 44$, superioară celui mai mare indice dat și la care corespunde indicele volumetric $c_4 > c_4 \frac{d_4}{d_2} = 14,24$ conform relației

IV - 1.4. Aceasta reprezintă o primă aproximare a caracterizării sorbtivității componentului 4. Pentru a obține o nouă aproximare , în mod similar ca mai sus , se deduc , aplicînd formulele IV - 1.1 și IV - 1,7 , în corespondență inversă , următoarele valori :

$$(c_4)_{\text{extr.}} = 100 \frac{d_4}{x_4} \left(\frac{x_1}{d_1} + \frac{x_2}{d_2} + \frac{x_3}{d_3} \right) = 11.65 < c_4 = 14.24$$

$$CRV > \frac{100}{c_4} < 4$$

din care obținem a doua aproximare a indicelui $c_4 > 25$, respectiv

$$c_4 > c_4 \frac{d_1}{d_4} = 77,25 \text{ .-}$$

Pentru amestecul parțial dat rezultă , conform formulelor IV - 2.1 și IV - 2.5 , aplicate în corespondență directă următoarele valori :

$$(c_{s3})'_{\text{extr.}} = 100 \frac{x'_4}{d_4} \frac{1}{\frac{x'_1}{d_1} + \frac{x'_2}{d_2} + \frac{x'_3}{d_3}} = 214.525$$

$$(c_{s3})' = \frac{c_1 \frac{x'_1}{d_1} + c_2 \frac{x'_2}{d_2} + c_3 \frac{x'_3}{d_3}}{\frac{x'_1}{d_1} + \frac{x'_2}{d_2} + \frac{x'_3}{d_3}} = 22.716 < (c_{s3})'_{\text{extr.}}$$

$$(CRV)' > \frac{c'_{s3}}{100} = 0.227 \qquad \frac{1}{(CRV)'} < 4.40$$

neconcludente . Pe baza acelorași formule , inclusiv IV - 2.4. obținem în corespondență inversă valorile :

$$(c_{s4})'_{\text{extr.}} = 100 \frac{d_4}{x'_4} \left(\frac{x'_1}{d_1} + \frac{x'_2}{d_2} + \frac{x'_3}{d_3} \right) = 46.61 \leq c_4 > 25$$

Pentru cele două cazuri $c_4 > (c_{s4})'_{\text{extr.}}$ și $c_4 < (c_{s4})'_{\text{extr.}}$, obținem , conform relațiilor IV - 2.4 și IV - 2.5 limitele :

$$(CRV)' > \frac{100}{c_4} < (CRV)_{\text{extr.}} \qquad \frac{1}{(CRV)'} < \frac{c_4}{100} > \frac{1}{(CRV)_{\text{extr.}}}$$

$$(CRV)' > \frac{c_4}{100} > \frac{1}{(CRV)_{\text{extr.}}} \qquad \frac{1}{(CRV)'} < \frac{100}{c_4} < (CRV)_{\text{extr.}}$$

din care rezultă că amestecul parțial corespunde criteriilor de sorbtivitate și volum , componentul 4 îndeplinind de asemenea rolul de suport .

Revenind la receptura inițială de formulare , observăm că , conform considerațiilor făcute , aceasta se prezintă sub următoarea formă :

$$x_1 = 10 \ ; \ x_2 = 5 \ ; \ x_3 = 5 \ ; \ (x_4)_1 = 20 \ ; \ (x_4)_2 = 60$$

.. // ..

și pentru care obținem în corespondență combinată directă :

$$(c_{s4})_1 \text{ extr.} = 100 \frac{(x_4)_2}{d_4} \frac{1}{\frac{x_1}{d_1} + \frac{x_2}{d_2} + \frac{x_3}{d_3} + \frac{(x_4)_1}{d_4}} = 204.62$$

$$(c_{s4})_1 > \frac{c_1 \frac{x_1}{d_1} + c_2 \frac{x_2}{d_2} + c_3 \frac{x_3}{d_3} + c_4 \frac{(x_4)_1}{d_4}}{\frac{x_1}{d_1} + \frac{x_2}{d_2} + \frac{x_3}{d_3} + \frac{(x_4)_1}{d_4}} = 24.27 \leq (c_{s4})_1 \text{ extr.}$$

Pentru cele două cazuri $(c_{s4})_1 > (c_{s4})_1 \text{ extr.}$ și $(c_{s4})_1 < (c_{s4})_1 \text{ extr.}$ obținem, conform relațiilor IV - 1.7 și IV - 1.8 limitele :

$$(CRV)_1 > \frac{100}{(c_{s4})_1} < (CRV)_{\text{extr.}} \quad \frac{1}{(CRV)_1} < \frac{(c_{s4})_1}{100} > \frac{1}{(CRV)_{\text{extr.}}}$$

respectiv :

$$(CRV)_1 > \frac{(c_{s4})_1}{100} > \frac{1}{(CRV)_{\text{extr.}}} \quad \frac{1}{(CRV)_1} < \frac{100}{(c_{s4})_1} < (CRV)_{\text{extr.}}$$

de unde deducem că pentru a respecta $(CRV)_1 \leq (CRV)_{\text{extr.}}$ sau

$$(CRV)_1 \geq \frac{1}{(CRV)_{\text{extr.}}}, \text{ este necesar ca indicele } (c_{s4})_1 \text{ să aibă}$$

valoarea minimă de 25. Exprimând această condiție, obținem :

$$\frac{c_1 \frac{x_1}{d_1} + c_2 \frac{x_2}{d_2} + c_3 \frac{x_3}{d_3} + c_4 \frac{(x_4)_1}{d_4}}{\frac{x_1}{d_1} + \frac{x_2}{d_2} + \frac{x_3}{d_3} + \frac{(x_4)_1}{d_4}} \geq 25$$

din care deducem a treia aproximare a indicelui de sorbție

$$c_4 \geq 26,06, \quad c_4 \geq c_4 \frac{d_2}{d_4} = 80,52.$$

Cu noile valori obținute deducem pentru receptura de formulare și amestecul parțial, criteriul restrictiv de volum :

.. // ..

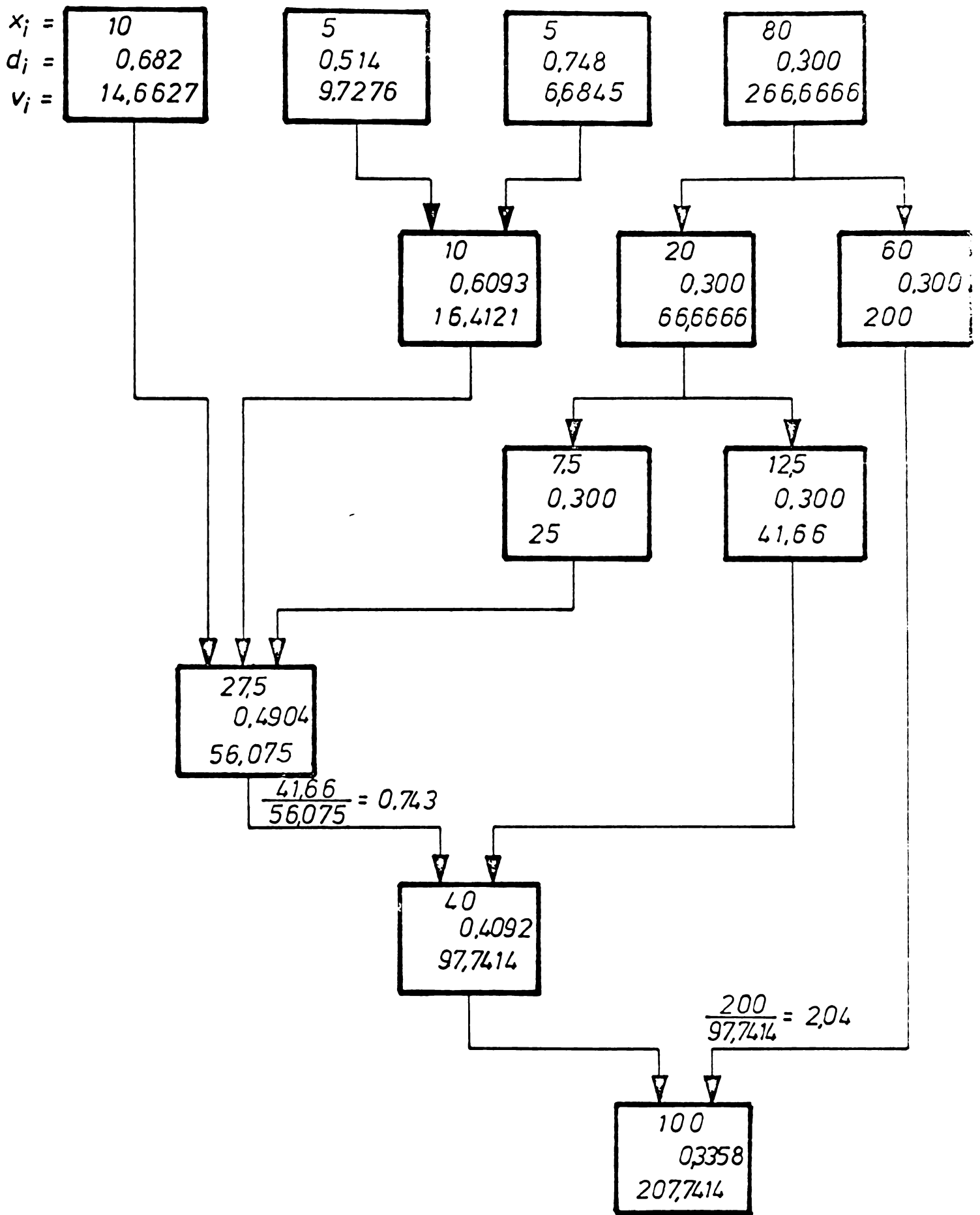


Fig. nr.15

Pulbere umectabilă concentrată – flux de operațiuni și bilanț de materiale (exemplificare în text)

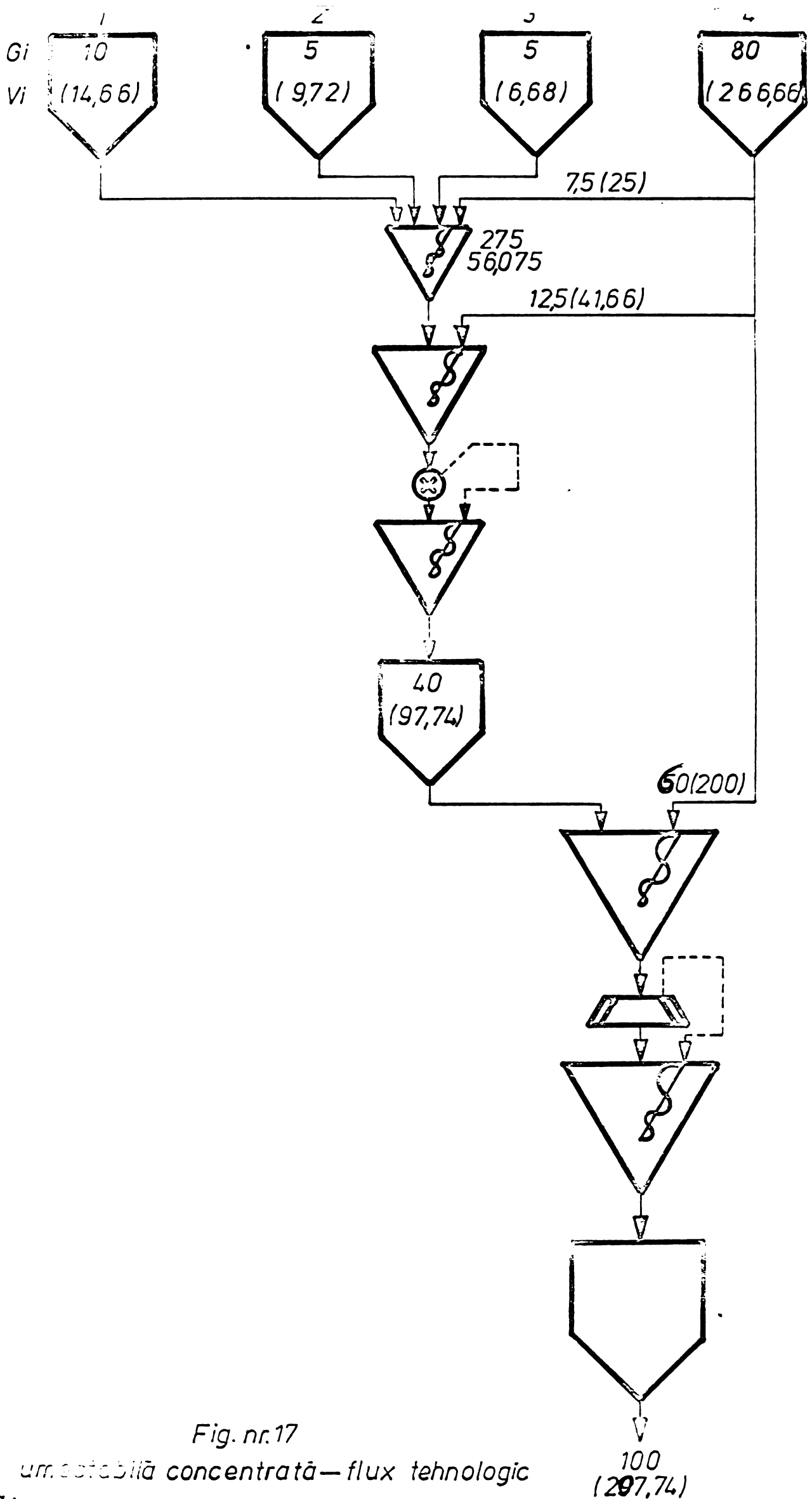


Fig. nr.17

Pulbere umectabilă concentrată—flux tehnologic

Legenda:


buncâr
depozitare


omogenizator


aparat pentru
marunțire


aparat
marunțire

$$(CRV)_1 \sim (CRV)' \geq 3.84 < (CRV)_{extr.}$$

$$\frac{1}{(CRV)_1} \sim \frac{1}{(CRV)'} \leq 0.26 > \frac{1}{(CRV)_{extr.}}$$

respectiv

$$(CRV)_1 \sim (CRV)' \geq 0.26 > \frac{1}{(CRV)_{extr.}}$$

$$\frac{1}{(CRV)_1} \sim \frac{1}{(CRV)'} \leq 3.84 < (CRV)_{extr.}$$

Tratînd receptura de formulare defalcată , în corespondență combinată inversă , obținem $(c_4)_2 \text{ extr.} = 48,87$, care împreună cu valoarea $c_4 \geq 26,06$, furnizează valori $(CRV)_2$ identice cu $(CRV)_1$.

Pe baza datelor obținute , se întocmește fluxul operațiunilor de omogenizare și bilanțul de materiale redat de figura nr.16 , cît și fluxul tehnologic de principiu din figura nr. 17. Se observă că atât amestecul parțial cît și receptura de formulare realizată prin diluarea acestuia sînt compatibile , deoarece se încadrează în limitele stabilite :

$$\frac{41,66}{56,075} = 0,743 \quad 0,26 < 0,743 < 3,84$$

$$\frac{200}{97,7414} = 2,04 \quad 0,26 < 2,04 < 3,84$$

Fig. nr. 16 .-

Fig. nr. 17 .-

Privită din acest punct de vedere , deducem pentru receptura de formulare cu ajutorul relațiilor V - 2.1 sau V - 2.3 , respectiv IV - 2.13 , următoarele compoziții volumetrice :

.. // ..

$$(z_4)_2 = \frac{100(c_{s4})_{\text{extr.}}}{100 + (c_{s4})_{\text{extr.}}} = (x_4)_2 \frac{100 + F(c_{s4})_{\text{extr.}}}{100 + (c_{s4})_{\text{extr.}}} \frac{1}{F} = 67.17$$

$$z_1 + z_2 + z_3 + (z_4)_1 = (z_4)_2 \frac{d_4}{(x_4)_2} \left[\frac{x_1}{d_1} + \frac{x_2}{d_2} + \frac{x_3}{d_3} + \frac{(x_4)_1}{d_4} \right] = 100 - (z_4)_2 = 32.83$$

unde $F = 0,7331$ se calculează din datele de bilanț redade de figura nr.16 . Raportul volumelor :

$$(z_4)_2 \frac{1}{z_1 + z_2 + z_3 + (z_4)_1} = 2,04$$

justifică necesitatea introducerii omogenizatoarelor în schema fluxului tehnologic din figura nr. 17.-

Pe baza datelor obținute și a cunoașterii rolului de suport și de diluant al componentului pesticid tehnic activ , în pulberea umectabilă 80 % exemplificată , este posibil de a aborda și cazul pulberii umectabile de 50 % , derivată din cea concentrată .

Menținând aceiași componenți , considerăm următoarea pulbere umectabilă cu 50 % pesticid tehnic activ , redată sub forma :

$x_1 = 40$	$x_2 = 5$	$x_3 = 5$	$x_4 = 50$
$d_1 = 0,682$	$d_2 = 0,516$	$d_3 = 0,748$	$d_4 = 0,300$
$V_1 = 58,6510$	$V_2 = 9,7276$	$V_3 = 6,6845$	$V_4 = 166,6666$
$c_1 = 16,9$	$c_2 = 22,7$	$c_3 = 35,5$	$c_4 \geq 26,06$

cu aceleași valori extreme pentru criteriul restrictiv de volum și același amestec parțial ca în exemplul precedent .

.. // ..

Verificarea recepturii de formulare , în corespondență directă , furnizează valorile :

$$(c_{s3})_{extr.} = 100 \frac{x_4}{d_4} \frac{1}{\frac{x_1}{d_1} + \frac{x_2}{d_2} + \frac{x_3}{d_3}} = 222.035$$

$$c_{s3} = \frac{c_1 \frac{x_1}{d_1} + c_2 \frac{x_2}{d_2} + c_3 \frac{x_3}{d_3}}{\frac{x_1}{d_1} + \frac{x_2}{d_2} + \frac{x_3}{d_3}} = 18.75 < (c_{s3})_{extr.}$$

$$CRV > \frac{c_{s3}}{100} = 0.187 \quad \frac{1}{CRV} < 5.33$$

neconcludente pentru criteriile restrictive . În corespondență inversă , obținem valoarea :

$$(c_4)_{extr.} = 100 \frac{d_4}{x_4} \left(\frac{x_1}{d_1} + \frac{x_2}{d_2} + \frac{x_3}{d_3} \right) = 45.04 \leq c_4$$

de unde pentru cele două cazuri $c_4 > (c_4)_{extr.}$ și $c_4 < (c_4)_{extr.}$ rezultă conform relațiilor IV - 2.4. și IV - 2.5. limitele :

$$CRV > \frac{100}{c_4} = 3.84 < (CRV)_{extr.}$$

$$\frac{1}{CRV} < \frac{c_4}{100} = 0.26 > \frac{1}{(CRV)_{extr.}}$$

$$CRV > \frac{c_4}{100} = 0.26 > \frac{1}{(CRV)_{extr.}}$$

$$\frac{1}{CRV} < \frac{100}{c_4} = 3.84 < (CRV)_{extr.}$$

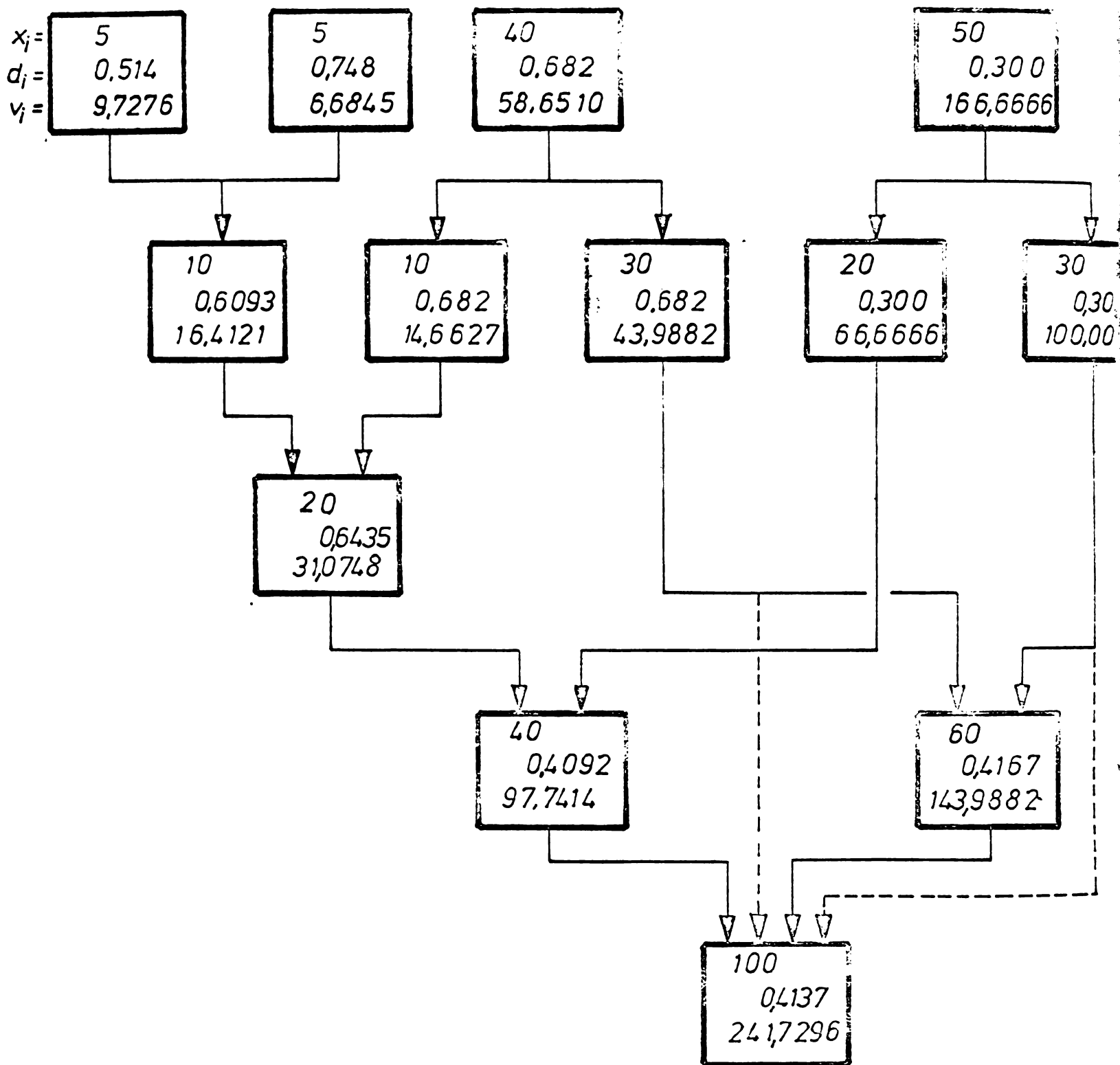


Fig. nr.18

Pulbere umectabilă derivată – flux de operațiuni și bilanț de materiale (exemplificare în text)

Valorile obținute permit a trage concluzia că receptura de formulare corespunde criteriilor restrictive de sorbtivitate și volum . Ținând cont că compoziția recepturii de formulare se prezintă sub forma :

$$(x_1)_1 = 10 \quad (x_1)_2 = 30 \quad x_2 = 5 \quad x_3 = 5 \quad (x_4)_1 = 20 \\ (x_4)_2 = 30$$

obținem în corespondență combinată directă :

$$(c_{s4})_1 \text{ extr.} = 100 \left[\frac{(x_1)_2}{d_1} + \frac{(x_4)_2}{d_4} \right] \frac{1}{\frac{(x_1)_1}{d_1} + \frac{x_2}{d_2} + \frac{x_3}{d_3} + \frac{(x_4)_1}{d_4}} = 147.31$$

$$(c_{s4})_1 \geq 25 < (c_{s4})_1 \text{ extr.}$$

$$(CRV)_1 > \frac{(c_{s4})_1}{100} = 0.25 \quad \frac{1}{(CRV)_1} < 4$$

Ținând receptura de formulare defalcată , în corespondență combinată inversă obținem în mod similar :

$$(c_{s1+4})_{\text{extr.}} = 67.88$$

$$c_{s1+4} = \frac{c_1 \frac{(x_1)_2}{d_1} + c_4 \frac{(x_4)_2}{d_4}}{\frac{(x_1)_2}{d_1} + \frac{(x_4)_2}{d_4}} \geq 23.26$$

$$0.23 < (CRV)_2 < 4.3$$

valori neconcludente pentru criteriile restrictive . Faptul că pentru pulberea umectabilă concentrată s-au obținut în ambele corespondențe , directă și inversă , aceleași valori , se datorește faptului că s-a dispus de un singur component ce se omogenizează cu amestecul parțial , conform ambelor recepturi .

Fluxul operațiunilor de omogenizare și bilanțul de materiale redat de figura nr.18.- se concretizează în variantele de flux tehnologic redată în figura 19.-

Fig. nr. 18.-

.. // ..

Fig. nr. 19.-

Compozițiile volumetric calculate cu ajutorul formulelor 5.1. sau 5.3. respectiv 2.13. au următoarele valori :

$$(z_1)_2 + (z_4)_2 = \frac{100(c_{s4})_1 \text{extr.}}{100 + (c_{s4})_1 \text{extr.}} \cdot \left[(x_1)_2 + (x_4)_2 \right] \frac{100 + F(c_{s4})_1 \text{extr.}}{100 + (c_{s4})_1 \text{extr.}} \cdot \frac{1}{F} = 59.56$$

$$(z_1)_1 + z_2 + z_3 + (z_4)_1 = \left[(z_1)_2 + (z_4)_2 \right] \left[\frac{(x_1)_1}{d_1} + \frac{x_2}{d_2} + \frac{x_3}{d_3} + \frac{(x_4)_1}{d_4} \right] \frac{1}{\frac{(x_1)_2}{d_1} + \frac{(x_4)_2}{d_4}} = 40.44$$

unde $F = 1,0183$ se calculează din datele de bilanț - figura nr.18

Se observă ră raportul volumelor :

$$\left[(z_1)_2 + (z_4)_2 \right] \frac{1}{(z_1)_1 + z_2 + z_3 + (z_4)_1} = 1,47$$

și raportul densităților este mai avantajos decât în cazul pulberii umectabile 80 % .

Din cele două exemple , rezultă că o parte din pesticidul tehnic activ , are rol de " purtător " sau de " suport " față de cel puțin o parte din ingredientii de formulare . Acest lucru rezultă din tratarea recepturilor de formulare exemplificate , în corespondență inversă , adică raportînd ingredientii respectivi la pesticidul tehnic activ . În felul acesta a fost posibilă estimarea prin aproximare succesivă a valorii indicelui de sorbție al pesticidului ^{avînd} rol de suport . În cazul pulberii umectabile concentrate , cantitatea de 20 % pesticid tehnic activ reprezintă purtătorul amestecului de ingrediente , în timp ce restul de 60 % reprezintă " diluantul " amestecului parțial condiționat de sorbtivitate . Menținînd aceiași componenți pentru pulberea umectabilă de 50 % , se constată faptul că 30 % pesticid tehnic activ în amestec cu 30 % de component 1 reprezintă diluantul aceluiași amestec parțial . Faptul că în exemplul tratat nu s-au impus alte restricții de sorbtivitate , înseamnă că amestecul de pesticid tehnic activ și component 1 este indiferent . În caz contrar ar fi fost necesar ca pe baza datelor de compoziție și

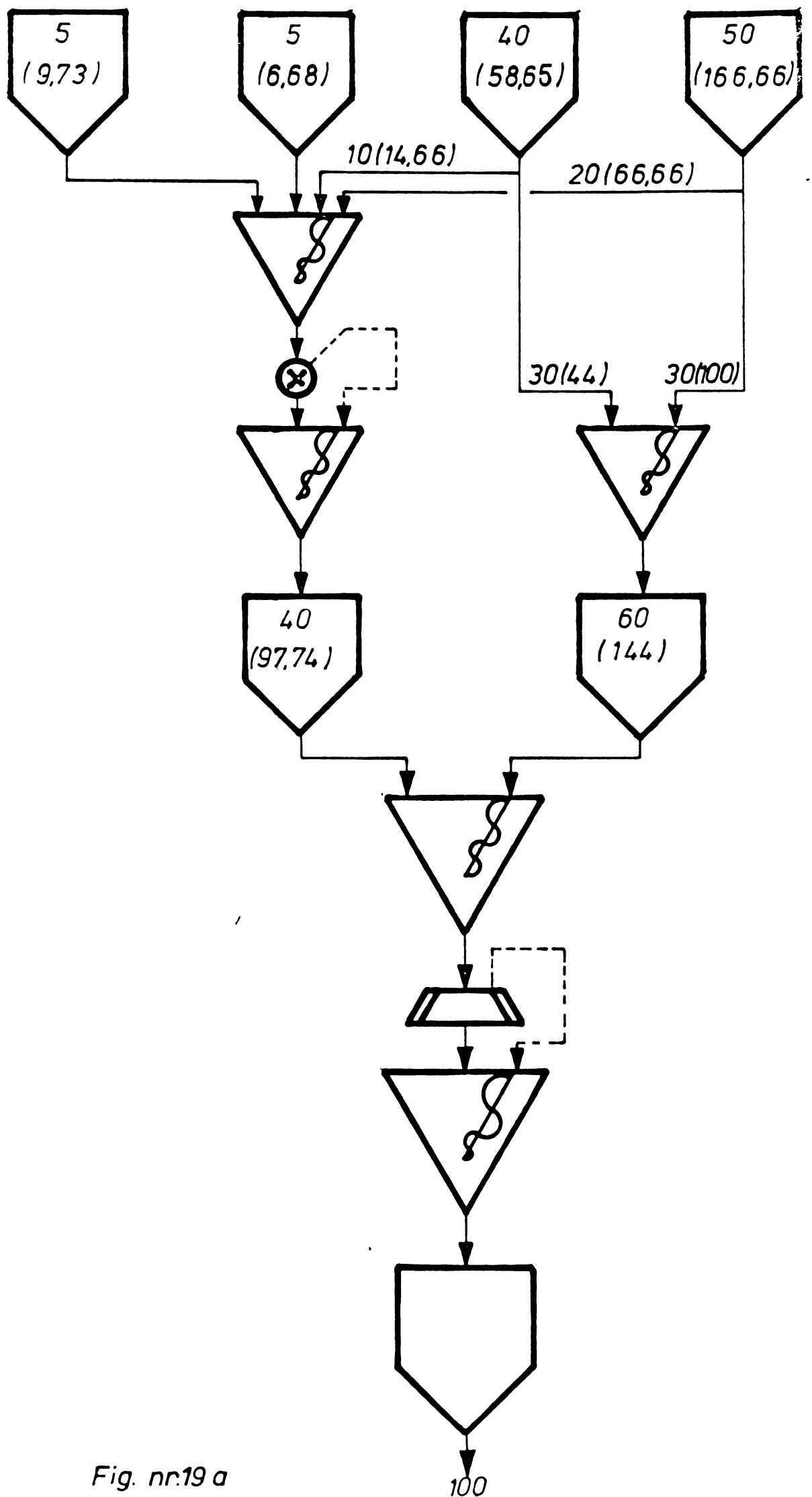


Fig. nr.19 a

Pulbere umectabilă derivată-flux tehnologic. (241,73)

Legendă:

 buncar
depozitare

 omogenizator

 aparat pentru
premarunțire

 aparat de
mărunțire fină

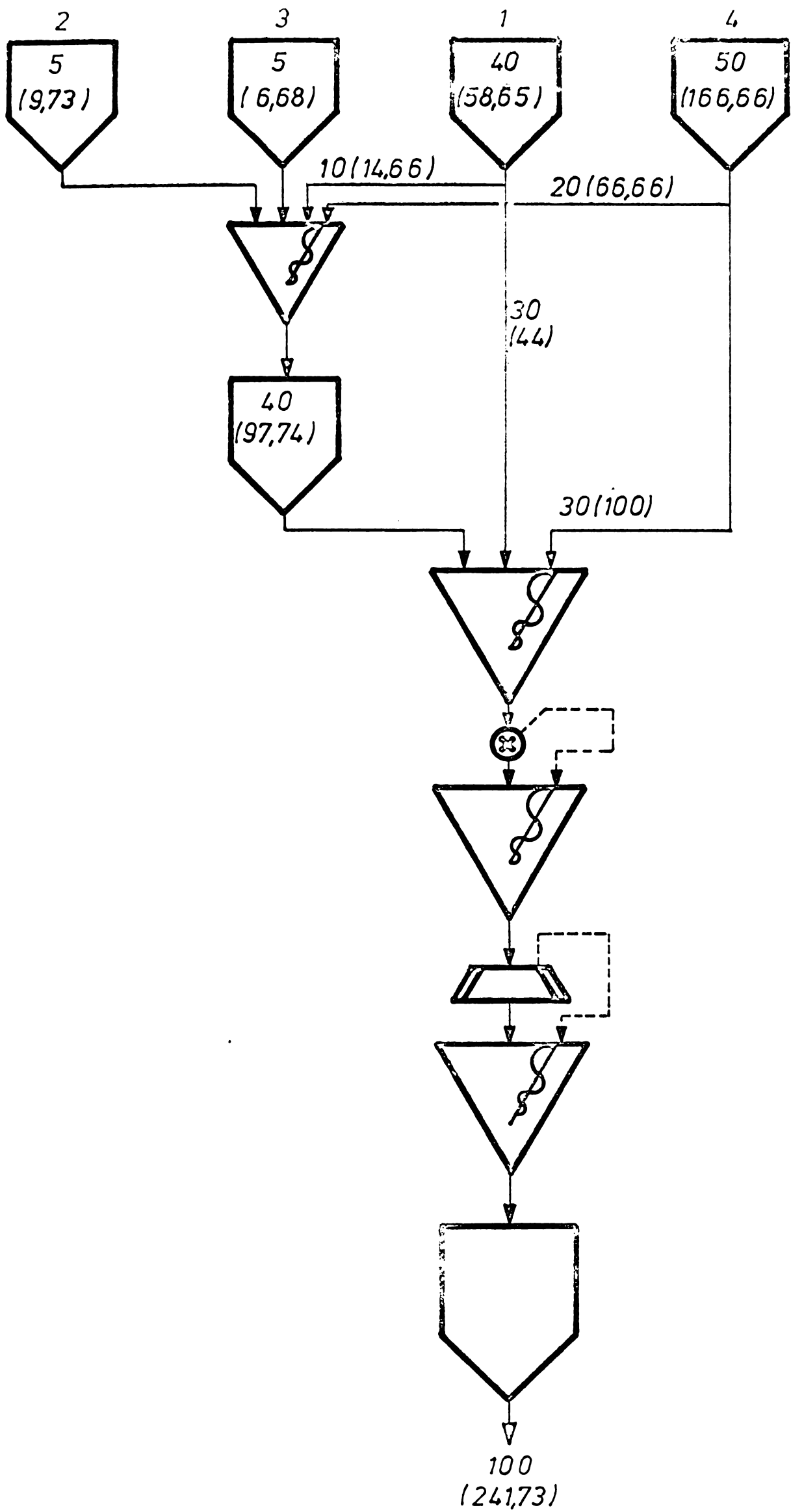


Fig. nr.19 b

sorbabilitate să se determine CRV , iar fluxul de operațiuni , respectiv bilanțul de materiale cît și variantele de flux tehnologic redade de figurile nr. 18 și nr. 19 să fie modificate corespunzător .

În cazuri concrete , este posibil ca în două pulberi umectabile cu concentrații diferite ale aceluiași pesticid tehnic activ , o parte sau toți ingredientii să fie diferiți ; în astfel de cazuri acest lucru se datorează necesității de a asigura anumite valori ale altor proprietăți fizice , cum ar fi umectabilitatea , suspensibilitatea și altele ce nu pot fi ușor corelate teoretic cu proprietățile de sorbabilitate . Dificultățile în corelarea respectivă provin din faptul că aceste proprietăți se manifestă la scară macroscopică ca o însumare a rezultatelor unor fenomene intime din care fac parte și cele de suprafață .

Pentru a obține o imagine asupra gradului în care cele două recepturi de formulare sînt condiționate de sorbabilitate, vom calcula incrementele de concentrație , respectiv de sorbabilitate și factorii de multiplicare ce se vor compara , cu valorile limită ale acestora redade anterior (partea a III.- a) , exprimate în unități gravimetrice . Obținem următoarele valori comune ambelor recepturi calculate în corespondență combinată directă .

$$(C_{S_4})_1 = \frac{C_1x_1 + C_2x_2 + C_3x_3 + C_4(x_4)_1}{x_1 + x_2 + x_3 + (x_4)_1} = \frac{C_1(x_1)_1 + C_2x_2 + C_3x_3 + C_4(x_4)_1}{(x_1)_1 + x_2 + x_3 + (x_4)_1} \geq 56.635$$

$$(C_{S_4})_1 \text{ extr.} = 100 \frac{(x_4)_2}{x_1 + x_2 + x_3 + (x_4)_1} = 100 \frac{(x_1)_2 + (x_4)_2}{(x_1)_1 + x_2 + x_3 + (x_4)_1} = 150$$

$$(x_4)_2 \text{ extr.} = [(x_1)_2 + (x_4)_2] \text{ extr.} \geq 36.157$$

$$(x_4)_2 - (x_4)_2 \text{ extr.} = (x_1)_2 + (x_4)_2 - [(x_1)_2 + (x_4)_2] \text{ extr.} \leq 23.843$$

$$(C_{S_4})_1 - (C_{S_4})_1 \text{ extr.} = -93.365$$

$$f_x = \frac{(x_4)_2}{(x_4)_2 \text{ extr.}} = \frac{(x_1)_2 + (x_4)_2}{[(x_1)_2 + (x_4)_2] \text{ extr.}} \leq 1.66$$

$$f_C = \frac{(C_{S_4})_1}{(C_{S_4})_1 \text{ extr.}} \leq 0.377$$

.. // ..

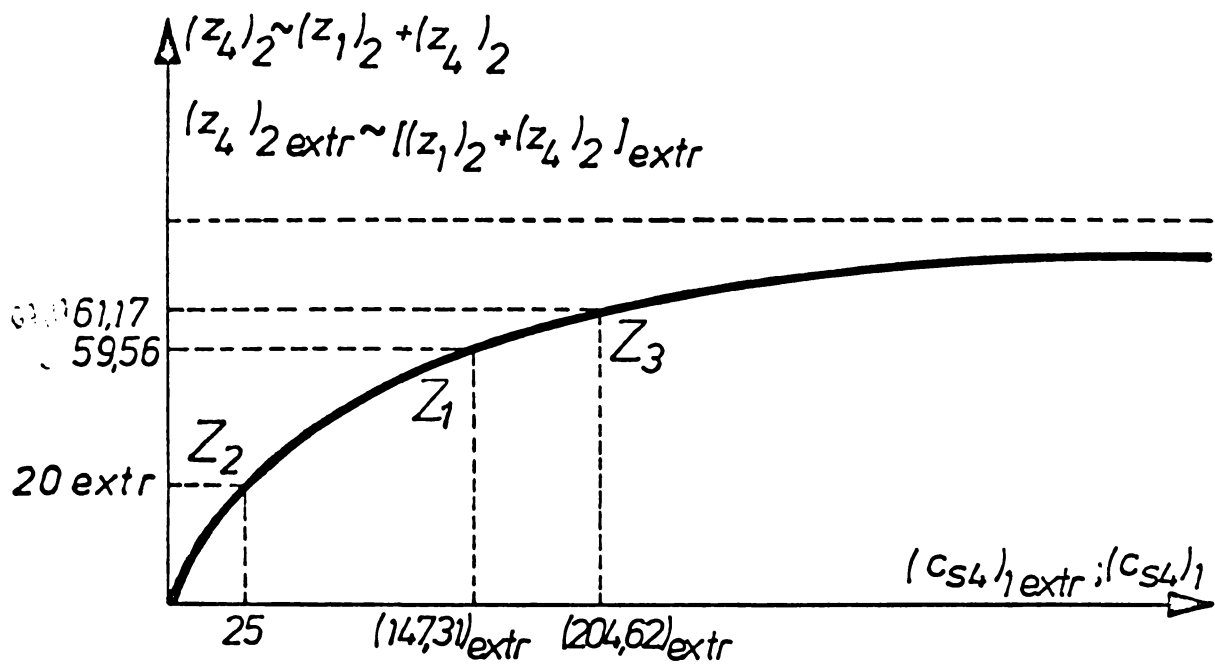


Fig. nr. 20

Variația concentrațiilor volumetrice în funcție de indicele de sorbție volumetric pentru exemplu de pulbere umectabilă 80% și derivată 50%

Mărimile $(C_{s4})_1$ extr. și $(x_4)_2$ extr. , respectiv $(x_1)_2 + (x_4)_2$ ei au fost obținute cu ajutorul formulelor IV- 1.1 și V - 5.1.

Din examinarea valorilor obținute , rezultă că ambele recepturi de formulare , considerate în totalitate , nu sînt condiționate de sorbtivitate . Existența amestecului parțial al celor patru componente , condiționat de sorbtivitate , constituie un aspect intim al recepturilor de formulare . Se constată că din punct de vedere al sorbtivității , cele două recepturi de formulare au aceeași " concentrație sorbtivă " - " gravimetrică de 60 % componente de " diluare " din care face parte și partea aferentă de pesticid tehnic activ .

Faptul că cele două recepturi nu sînt condiționate de sorbtivitate și că receptura^{de} pulbere umectabilă concentrată de 80 % , reprezintă " diluarea " celei de 50 % , rezultă din considerarea concentrațiilor volumetrice . Astfel , reluînd datele obținute în corespondență combinată directă și figurîndu-le în graficul de variație concentrații volumetrice - indice de sorbție volumetric din figura nr.20 - , observăm că la ambele recepturi corespund lungimile de arc $\overline{Z_1Z_2}$ și $\overline{Z_3Z_2}$ parțial suprapuse și cu același punct terminal Z_2 .

Fig. nr. 20.-

Valorile lungimilor de arc $\overline{Z_1Z_2}$ și $\overline{Z_3Z_2}$ se deduc din datele tabelului nr. 9 :

$$\overline{Z_1Z_2} = \left(\sum_{i=25}^{j=145} Z_i Z_j = 127.07017 \right) + \frac{5.06621}{150-145} (147.31 - 145) = 129.41075$$

$$\overline{Z_3Z_2} = \left(\sum_{i=25}^{j=200} Z_i Z_j = 182.58367 \right) + \frac{5.02977}{205-200} (204.62 - 200) = 187.23117$$

diferența de lungime $\overline{Z_3Z_2} - \overline{Z_1Z_2} = 57,82042$ constituind în unități volumetrice de sorbtivitate , diluarea recepturii de formulare 50 % .

.. // ..

Din considerentele făcute rezultă că obținerea de pulberi umectabile concentrate nu este posibilă decât pe baza înlocuirii unor ingrediente din compoziția pulberii umectabile de concentrație medie , cu pesticidul tehnic activ respectiv , în condițiile realizării unei diluări a unui amestec parțial de componente . În acest scop , dacă componentul pesticid face parte din amestecul parțial de bază , atunci acesta trebuie să fie caracterizat printr-o valoare a indicelui de sorbție superioară oricărei valori a celorlalți componente . În felul acesta se deschid căi noi în abordarea metodologiei de studiu pentru obținerea pulberilor umectabile în cazuri concrete . Prin aceasta se subliniază încă odată generalitatea proprietăților de sorbtivitate extinsă asupra tuturor componentelor , inclusiv și a pesticidelor tehnice active . Având în vedere importanța sorbtivității , caracterizată cantitativ , rezultă că pentru a obține rezultate reproductibile în fabricarea formulărilor uscate , este necesar ca toți componentii să fie disponibili la o calitate constantă atât din punct de vedere chimic cât și din punctul de vedere al structurii fizice . Crică modificare a proprietăților fizico-chimice a componentelor , în înțelesul redat mai sus , ce afectează sorbtivitatea , are ca urmare reconsiderarea recepturilor respective .

În mod similar , ca în exemplele tratate , este posibilă și abordarea formulărilor uscate conținând două sau mai multe pesticide tehnice active , în care cel puțin unul are rol și de diluant . În cazul când aditivitatea volumelor nu este respectată , se impune luarea în considerare și a densităților medii , așa cum este cazul la formularea uscată a pesticidelor având starea de agregare lichidă , sau a celor ce se formulează în stare topită . Abaterea de la aditivitatea volumelor , este o dovadă a creșterii rolului sorbtivității , astfel încât este necesar să se renunțe la determinarea indicelui de sorbție cu ajutorul unui lichid de referință . Determinarea în acest caz se face direct cu pesticidul tehnic activ / lo / .

.. // ..

PARTEA VI.- a .-

=====

PULBERI DE PESTICIDE FORMULATE
CU PRODUSE LICHIDE .-

In practica agricolă de protecție chimică a plantelor , se cunosc diferite formulări uscate cu produse tehnice active care la temperatura de 25 - 30° C au starea de agregare lichidă , de asemenea se cunosc formulări uscate cu produse tehnice active , ce au punct de topire scăzut în general , sub 90° C , a căror formulare nu este posibilă , numai prin operațiunile combinate de omogenizare și mărunțire . In ambele cazuri , ingredientii utilizați trebuie să posede calități sorbtive accentuate / 1e , 4 , 13d , 16 / caracterizate prin valori ridicate ale indicilor de sorbție . Exemple de astfel de produse tehnic active sînt metil - și etil - paration , clordan , heptaclor , DDT , dicofol , dinobuton și altele / 26 / .

Pentru astfel de formulări / 1e , 4 , 13b , 13c , 14 / se indică înglobarea produsului tehnic activ prin pulverizarea ca atare , sau în stare topită în masa de ingredientii sub amestecare . Detaliile tehnice asupra unor astfel de formulări nu sînt redată în literatură , deoarece constituie licențe atît din punct de vedere al elaborării formulelor respective , cît și din cel al construcției aparatului respective .

Pentru produsele tehnic active lichide , și cu vîscozitate relativ mică (apropiată de lichidul de referință - ulei de in) , indicele de sorbție extrem al ingredientilor urmează a fi determinat direct , nefiind necesară utilizarea lichidului de referință . Un același ingredient , față de două lichide , va avea capacități sorbtive gravimetrice invers proporționale cu densitățile lichidelor / 2 / , ceea ce în termeni de indici de sorbție , se exprimă prin :

$$\frac{C_i}{C_i + 1} = \frac{d_{li}}{d_{li} + 1} \quad (\text{VI-0.1})$$

.. // ..

Tinând cont că relațiile dintre indicii de sorbție gravimetrice și volumetrice sînt date / 10 / de :

$$C_i = c_i \frac{d_{\ell i}}{d_{su}}$$

$$C_{i+1} = c_{i+1} \frac{d_{\ell i+1}}{d_{su}}$$

(VI-0.2)

rezultînd din VI - 0.1 :

$$\frac{C_i \frac{d_{su}}{d_{\ell i}}}{C_{i+1} \frac{d_{su}}{d_{\ell i+1}}} = \frac{c_i}{c_{i+1}} = 1$$

sau $c_i = c_{i+1}$, ceea ce înseamnă că un același ingredient are același indice de sorbție volumetric față de două lichide , constatare redată și de literatură / 13d / pentru lichidele cu proprietăți de vîscozitate , mărime moleculară și caracteristici de udare apropiate .

Deoarece este dificil de a determina indicele de sorbție al unui ingredient cu un pesticid în stare topită formula VI - 0,2 ne dă posibilitatea determinării indirecte cu ajutorul unui lichid de referință (ulei de in $d_{\ell} = 0,927$) . Această determinare este însă orientativă , deoarece proprietățile sorbtive la temperaturi superioare celei de 25 - 30° C pot fi sensibil diferite .

Cu aceste precizări este posibilă abordarea problemei obținerii formulărilor uscate ca pulberi diluate , concentrate de pulberi și pulberi umectabile , cu produse tehnic active lichide , avînd punct de topire scăzut . Pentru tratarea acestei probleme se vor reda numai unele aspecte teoretice , exemplificate sumar prin date arbitrare . Datorită sorbtivității ridicate a ingredientilor necesari asigurării caracterului de pulbere , a

.. // ..

amestecurilor cu produsele tehnic active lichide ca atare sau topite, volumele respective nu vor mai fi aditive, încât operarea directă cu elementele volumetrice nu va fi posibilă.

Vom pleca de la relația IV - 1.1 ce exprimă concentrațiile gravimetrice în funcție de indicele de sorbție gravimetric sau volumetric, care în cazul produselor tehnic active lichide devin:

$$\sum_{i=U+1}^V x_i = \frac{100 F_l (c_{su})_{extr.}}{100 + F_l (c_{su})_{extr.}} = \frac{100 (C_{su})_{extr.}}{100 + (C_{su})_{extr.}} \quad (VI-0.3)$$

$$\sum_{i=1}^U x_i = \frac{10000}{100 + F_l (c_{su})_{extr.}} = \frac{10000}{100 + (C_{su})_{extr.}}$$

unde $F_l = \frac{d_{sl}}{d_{su}}$ reprezintă raportul dintre densitatea amestecului

de produse tehnic active lichide și densitatea în vrac a sumei ingredientilor.

Valoarea extremă a indicelui de sorbție volumetric pentru o anumită compoziție, rezultă din expresiile VI - 0.3:

$$100 \frac{\sum_{i=U+1}^V x_i}{\sum_{i=1}^U x_i} = F_l (c_{su})_{extr.} = (C_{su})_{extr.} \quad (VI-0.4)$$

Pentru a obține criteriul restrictiv de sorbtivitate, inegalitățile IV - 1.5 exprimate cu raportul concentrațiilor gravimetrice și ținând cont de VI - 0.4, vor fi înmulțite cu factorul $\frac{1}{F_l}$ rezultând expresiile:

$$\frac{1}{F_l} \frac{\sum_{i=U+1}^V x_i}{\sum_{i=1}^U x_i} < \frac{d_l}{d_{sl}} \frac{c_{su}}{100} = \frac{1}{F_l} \frac{C_{su}}{100} \quad (VI-0.5)$$

.. // ..

corespunzătoare la $\frac{d_l}{d_{sl}} c_{su} > (c_{su})_{extr.}$ sau $C_{su} > (C_{su})_{extr.}$ și

$$\frac{1}{F_l} \frac{\sum_{i=U+1}^V x_i}{\sum_{i=1}^U x_i} > \frac{d_l}{d_{sl}} \frac{c_{su}}{100} = \frac{1}{F_l} \frac{C_{su}}{100}$$

pentru $\frac{d_l}{d_{sl}} c_{su} < (c_{su})_{extr.}$ sau $C_{su} < (C_{su})_{extr.}$

Analog cu IV - 1.4 , între indicii extremi de sorbtie gravimetric și volumetric^{subzistă}, relația :

$$(C_{su})_{extr.} = F_l (c_{su})_{extr.} \quad (VI-0.6)$$

Relațiile VI - 0.5 reprezintă de fapt cea mai generală formă de exprimare a criteriului restrictiv de sorbtivitate , ce includ și pe cele date de IV - 1.5 , cu condiția de a înlocui densitatea d_{sl} cu d_{sv-u} .

Examinînd inegalitățile VI - 0.5 se observă că pentru produsele tehnic active lichide la temperatura 25 - 30° C și la care este valabilă cel puțin aproximativ , relația VI - 0.2 nu este posibilă decît condiția :

$$C_{su} > (C_{su})_{extr.}$$

ce asigură caracterul de produs formulat uscat . În cazul $C_{su} \leq (C_{su})_{extr.}$ formularea respectivă va reprezenta o formă plastifiată , de pastă , sau în extrem o suspensie lichidă

Revenind la graficul redat de figura nr. 13 , condiția $C_{su} > (C_{su})_{extr.}$, se concretizează prin valoarea crescătoare a lungimii de arc $\overline{X_1 X_2}$.

.. // ..

Criteriul restrictiv de volum , pentru cele două volume

$$\frac{1}{d_{sl}} \sum_{i=U+1}^V x_i \quad \text{și} \quad \frac{1}{d_{su}} \sum_{i=1}^U x_i \quad \text{ce se omogenizează , ținând cont că } F_l = \frac{c_{sl}}{d_{su}}$$

este definit de expresia :

$$\frac{1}{CRV} < \frac{1}{F_l} \frac{\sum_{i=U+1}^V x_i}{\sum_{i=1}^U x_i} < CRV \quad (VI-0.7)$$

Prin combinarea inegalităților VI - 0.5 și VI - 0.7 , rezultă relațiile între cele două criterii restrictive :

$$CRV > \frac{d_{sl}}{d_l} \frac{100}{c_{su}} \quad (\text{pentru } \frac{d_l}{d_{sl}} c_{su} > (c_{su})_{extr.} \text{ sau } C_{su} > (C_{su})_{extr.}) \quad (VI-0.8)$$

$$CRV > \frac{d_l}{d_s} \frac{c_{su}}{100} \quad (\text{pentru } \frac{d_l}{d_{sl}} c_{su} < (c_{su})_{extr.} \text{ sau } C_{su} < (C_{su})_{extr.})$$

Pentru ca relațiile VI - 0.8 să fie satisfăcute , mărirea valorii c_{su} sau C_{su} nu este posibilă decât prin înlocuirea unor ingrediente cu alții , avînd sorbtivitate volumetrică mai ridicată , sau prin modificarea raportului de concentrații , așa cum rezultă din proprietățile funcției de sorbție redată în partea a II.- a .

La întocmirea bilanțului gravimetric și volumetric cu date numerice , se va ține cont de variațiile de volum obținute prin omogenizarea amestecului de ingrediente cu amestecul de produse tehnic active , care nu respectă principiul aditivității volumelor , așa cum este redat de figura nr.21.-

Fig. nr. 21 .-

Variația de volum rezultată din omogenizarea amestecului de ingrediente cu cel de produse tehnic active , va fi dat de :

.. // ..

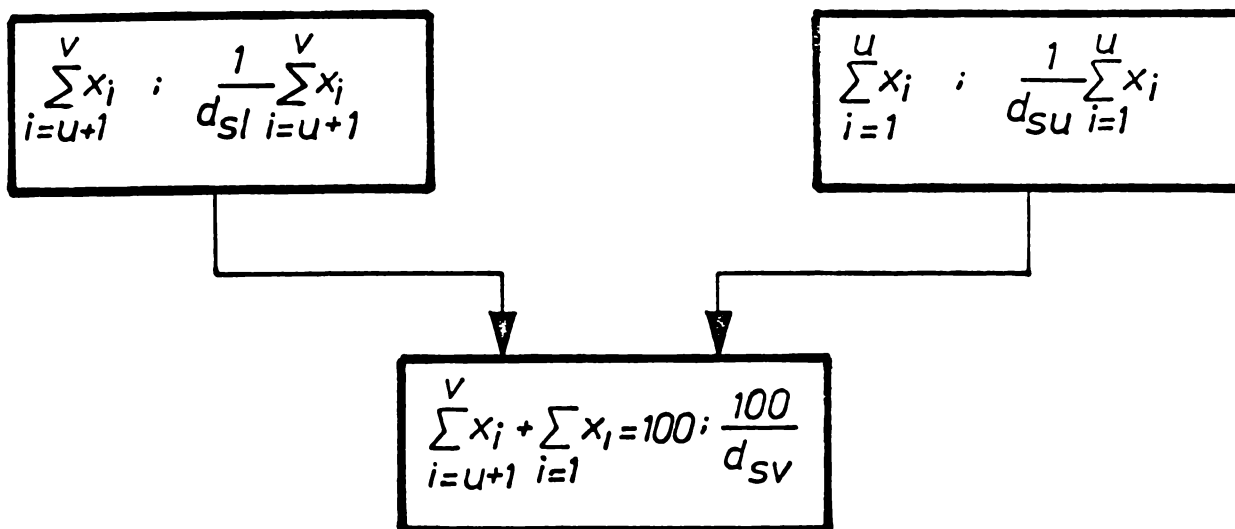


Fig. nr. 21

Bilanț gravimetric și volumetric la formularea de pulberi pesticide cu produse tehnic active lichide.

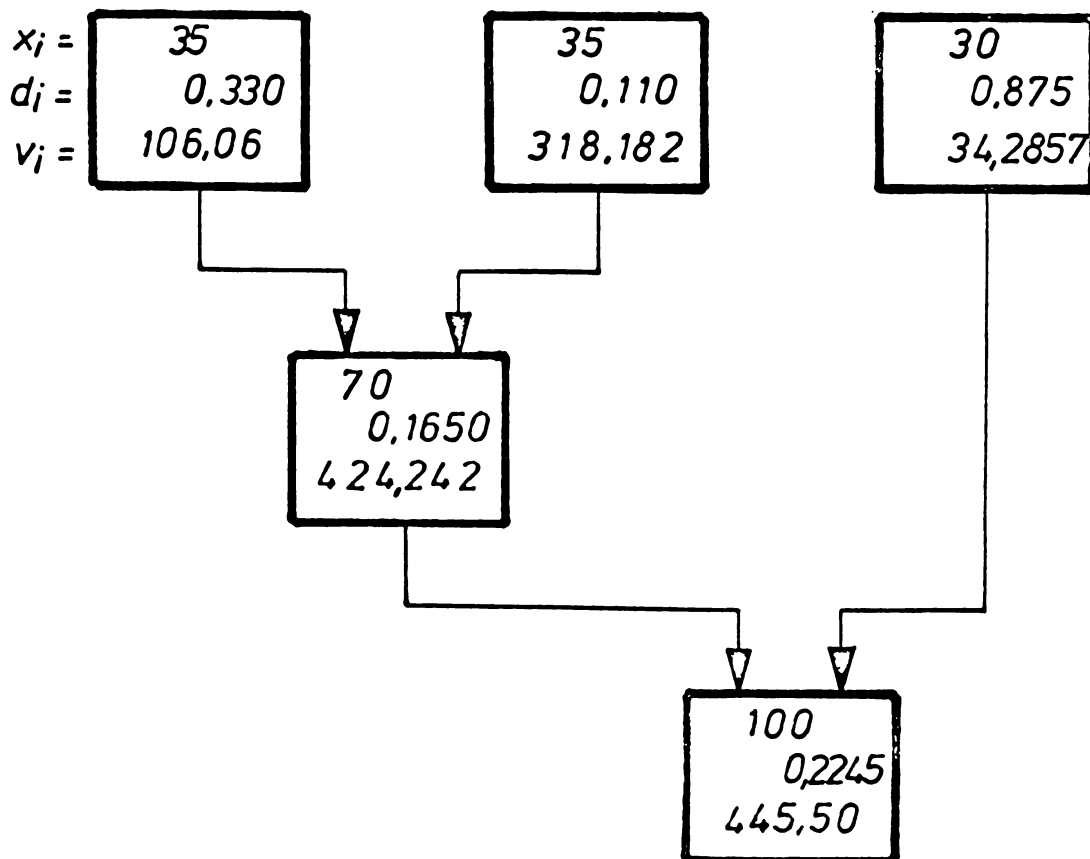


Fig. nr. 22

Concentrat de pulbere—flux de operațiuni și bilanț de materiale (exemplificare în text)

$$\frac{100}{d_{sv}} - \left[\frac{1}{d_{sl}} \sum_{i=U+1}^V x_i + \frac{1}{d_{su}} \sum_{i=1}^U x_i \right] \quad (\text{VI-0.9})$$

unde d_{sv} reprezintă densitatea în vrac a pulberii obținute .

În mod similar ca mai sus , se tratează și problema criteriilor restrictive parțiale pentru amestecuri ce cuprind o parte din componenții recepturii de formulare .

Pentru a ilustra aplicabilitatea formulelor stabilite , vom considera un concentrat de pulbere , cu un conținut de 30 % produs tehnic activ și exemplificat prin următoarele date arbitrare :

$x_1 = 35$ (pulbere)	$x_2 = 35$ (pulbere)	$x_3 = 30$ (lichid)
$d_1 = 0,330$	$d_2 = 0,110$	$d_3 = 0,875$
$V_1 = 106,06$	$V_2 = 318,182$	$V_3 = 34,2857$
$C_1 = 85$	$C_2 = 320$	-
$c_1 = 30,26$	$c_2 = 37,9$	-

volumul total al concentratului obținut fiind 445,50 unități de volum .

În prealabil se calculează factorul $F_L = \frac{d_3}{x_1 + x_2} \left(\frac{x_1}{d_1} + \frac{x_2}{d_2} \right) = 5.3030$

care împreună cu formula VI - 0.4 furnizează :

$$(C_{S2})_{\text{extr.}} = 100 \frac{x_3}{x_1 + x_2} \frac{1}{F_L} = 8.081$$

$$(C_{S2})_{\text{extr.}} = 100 \frac{x_3}{x_1 + x_2} = 42.86$$

Din definiția dată indicelui de sorbție global , obținem :

$$C_{S2} = \frac{C_1 \frac{x_1}{d_1} + C_2 \frac{x_2}{d_2}}{\frac{x_1}{d_1} + \frac{x_2}{d_2}} = 36.86$$

$$C_{S2} = \frac{C_1 x_1 + C_2 x_2}{x_1 + x_2} = 202.5$$

și observând că $\frac{d_L = 0,927}{d_3} c_{S2} = 39,05 > (c_{S2})_{\text{extr.}}$ sau

.. // ..

$C_{s2} > (C_{s2})_{extr.}$, deducem din VI - 0.8 valoarea minimă a criteriului restrictiv de volum .

$$CRV > \frac{d_3}{d_l} \frac{100}{c_{s2}} = 2,56 \approx 3$$

Intr-adevăr , din fluxul^{de} operațiuni și bilanțul de materiale redat de figura nr.22 , deducem că receptura de formulare se încadrează în limita stabilită , deoarece avem :

$$\frac{424,242}{34,2857} = 12,37 > 3$$

Fig. nr. 22.-

Contractia de volum a produsului final , conform formulei VI-0.9 , rezultând și din figura nr. 22 , este de :

$$\frac{100}{0.2245} \left[\frac{x_3}{d_3} + \frac{x_1 + x_2}{d_{s2}} \right] \approx -13.03 \quad \text{unități de volum}$$

unde densitate $d_{s2} = \frac{x_1 + x_2}{\frac{x_1}{d_1} + \frac{x_2}{d_2}} = 0,1650$, a fost calculată cu

ajutorul definiției date de IV - 1.2.-

Se observă , examinând datele de mai sus , că raportul volumelor solid - lichid , are valori mari comparate cu raportul a două volume de pulberi , ce se omogenizează . Acest lucru este posibil , datorită faptului că dispersia prin pulverizare a unui lichid (în masa ingredientilor) este posibilă la debite și particule mult mai mici , comparată cu dispersia unei cantități mici de pulbere .

Desigur că în cazuri practice , fluxul de operațiuni și bilanțul de materiale pot fi mult mai complexe , în funcție de proprietățile fizico - chimice ale pesticidelor tehnic active

.. // ..

și mai ales de interacțiunile sorbtive ale acestora cu ingredientii respectivi . În măsura în care este posibil , se ține cont de obținerea unor amestecuri parțial preliminare compuse din pesticidele tehnic active și ingredientii cu sorbtivitate ridicată , din care urmează ca prin " diluare " succesivă , să se obțină produsul finit .

Din cauza interacțiunilor sorbtive puternice ce au loc , în comparație cu amestecurile de pulberi și aspectele de stabilitate , mai ales chimică , ale produselor tehnic active , devin mult mai importante .

Aceste aspecte, chiar dacă se manifestă într-o măsură redusă , pot avea ca urmare modificări intime în relațiile structurale dintre diferiții componenți ai recepturii de formulare . Asemenea modificări se pot manifesta la scară macroscopică , prin variația unor proprietăți fizice și abaterea de la anumite valori standard ,convenționale ale produselor finite respective . Datorită acestor cauze , la care se adaugă și cele specifice de aparatură , realizarea unor astfel de formulări este dificilă .

.. // ..

B I B L I O G R A F I E

- /1/.- Melnikov , N.N., Chemistry of pesticides , Springer Verlag New York - Heidelberg - Berlin , 1971 , (editat in limba rusă 1968) ;
a./p.12-25 ; b./p.15 ; c./p.13-14 ;
d./p.18 ; e./p.13-18.
- /2/.- Flanagan , J., Industrial production and formulation of pesticides in developing countries , Vol.I United Nations , New - York , 1972 , p.75 (Principles of pesticide formulation) .
- /3/.- Niessen , H., Pflanzenschutz Nachrichten Bayer , 1 , 1974, p.76.-
- /4/.- Telle , O., Chemie der Pflanzenschutz - und Schädlinge - bekämpfungsmittel , Band 1 , editat R. Wegler , Springer Verlag Berlin - Heidelberg - New York , 1970 , (Handelsformen von Pflanzenschutz - und Schädlingbekämpfungsmitteln) , a./ p. 42 ; b./p.51-52.-
- /5/.- Popa , C., Drimuș , R., Pesticide , vol.I., Centrul de Documentare al Industriei Chimice și Petroliere , 1973 , p.11.-
- /6/.- - Formulations autosuspensibles CIBA-GEIGY leurs possibilités pour traiter avec 3 fois moins d'eau .
- /7/.- Whitehead , D., Granular Pesticides , Proceedings of a Symposium held on 14 th - 15 th July , 1976 , University of Nottingham , British Crop Protection Council , p.81 (The Formulation and Manufacture of Granular Pesticides) .
- /8/.- Parzery , H., ibidem , p. 93 (Granules and their Application) .-

.. // ..

- /9/.- Radu , M., Rev. Chim. (Romania) , vol.12 , 1976 , p.1038.-
- /10/.- Velniceriu , A., Dinu , Gh., Rev.Chim. (ROMANIA) , 28 ,
1977 , p.19.-
- /11/.- - Pesticide Dictionary , section D , Farm.
Chemicals Handbook , 1976 , p.D 184.-
- /12/.- - Handbook of Aldrin , Dieldrin and Endrin
formulation - Shell Chem.Corp.Agr.Chems.
Division , ed.2 , iun., New York p.37.-
- /13/.- Polon , J.A., Pesticide Formulations , editat W.van
Walkenburg , edit.M.Dekker , inc. New
York , 1973 (Formulation of pesticidal
dusts , wetttable powders and granules)
a./p.145 ; b./ p.166-173 ; c./p.174 ;
d./p. 141 - 146 .-
- /14/.- Marshall Sittig , Agricultural Chemicals Manufacture 1971 ,
Noyes Data Corporation , Noyes Building ,
Park Ridge , New Jersey 07654 U.S.A. p.1-3.-
- /15/.- Watkins , T.C., Norton , L.B., Handbook of Insecticides ,
Dust Diluents and Carrier , edit.
Dorland Books , Caldwell , New Jersey ,
1955 , p.31 - 34 .-
- /16/.- Vine , J., Pesticide Formulations , editat W.van Valkenburg,
editat M. Dekker , Inc. New York , 1973
(Plant for the formulations of pesticides)
p: 236 - 249 .-
- /17/.- Florescu , M. , Industria Chimică și Petrochimică din
România - studii și articole , edit.
tehnică , București , 1971 , p.556 .-
- /18/.- Florescu , M., Rev.Chim. (ROMANIA) , 28 , 1977 , p. 7.-
- /19/.- Gardner , H.A., Physical and Chemical Examination of
Paints , Varnishes , Lacquers and
Colors , ed.5 , Institute of Paint and
Varnish Research , 2201 , New York Av.
N.W.Washington D.C., 1930 (loc.citat
15, p.31).-
- /20/.- Klang , M., Rev.Chim. (Romania) , 2 , 1954 , p.45.-

.. // ..

- /21/.- Orban , N., Pigmenți Anorganici pentru Lacuri ,Vopsele și Cerneluri , ed.tehnică , București , 1974, p. 22 - 25 .-
- /22/.- Carleton , L.T., Mishuck , E., J.of applied polymer science . vol.8 , 1964 , p.1221 .-
- /23/.- Everett Hiestand , H., J.of pharmaceutic sciences , vol. 55 , 12 , p.1325 .-
- /24/.- - Specifications for Pesticides used in Public Health , ed.4 , World Health Organisation , Geneva , 1973 , p. 281.-
- /25/.- - C.I.P.A.C. - Handbook , vol.1 , Analysis of Technical and Formulated Pesticides , editat G.R. Raw , 1970 , p.948 ; 951 .-
- /26/.- - Pesticide Manual , ed.4 , editat Hubert Martin și Charles R.Worthing , British Crop Protection Council , 1974 , p.95 , 152 , 189, 207 , 291 , 391 - 392 , etc.-
- /27/.- Snow , R.H., Size Reduction and Size Enlargement , a./p. 8 - 54 ; b./ p. 8 - 10 , 11 ; (Perry , R.H., Chilton , C.N., Chemical Engineers Handbook , ed.5, McGraw - Hill Book Company , 1973) .-
- /28/.- Raymus , G.J., Handling of Bulk and Packaged Solids , p.7 , 18 , 19. (ibidem , nr.27.-)
- /29/.- Bratu , Em. A., Operații și Utilaje în Industria Chimică, edit. Tehnică , București , 1969 .- p.208 și 222 .-
- /30/.- Kriflov , A.N., Lecții de Calcule prin Aproximații , trad. din l.rusă , edit.tehnică , București , 1957, p. 83.-
- /31/.- Kopehenova , N.V., Maron , I.A., Computational Mathematics , Mir Publishers Moscow , 1975 , p. 164 .-

C O N C L U Z I I .-

In lucrarea prezentată se fundamentează dependența cantitativă între sorbtivitate, exprimată prin indice de sorbție și concentrațiile componentelor din formulările de pesticide sub formă de pulberi. Cercetările efectuate, au avut drept scop optimizarea de principiu a fluxurilor tehnologice de formulare, pentru pulberi diluate, concentrate de pulberi și pulberi umectabile, pe baza criteriilor restrictive de sorbtivitate și de volum, ce au fost stabilite în lucrare. Studiul întocmit reprezintă crearea unei teorii unitare a sorbtivității aplicată la formularea pesticidelor, ce creează posibilitatea elaborării de recepturi brevetabile și licențe de proiectare, proprii. Prin studiul și cercetările efectuate, s-au obținut următoarele rezultate noi:

I.-

1.- Fundamentând rolul și importanța capacității de sorbție a ingredientelor în formularea pesticidelor sub formă de pulberi se redau date experimentale privind determinarea capacității de sorbție sub forma indicelui de sorbție gravimetric C_i și volumetric c_i pentru ^{unii} ingredientii minerali și sintetici disponibili în țară, caracterizați prin umiditate, granulometrie și densitate în vrac.

Valorile determinate ale indicilor de sorbție gravimetrice fiind situate în intervalul 23 - 328 grame lichid de referință/100 grame pulbere, duc la concluzia că ingredientii minerali și sintetici disponibili în țară pot fi utilizați ca materii prime în formularea pesticidelor.

2.- Se redau date ale indicilor de sorbție gravimetrice C_i și volumetrici c_i determinați experimental, pentru diferiți ingredientii - agenți tensioactivi de dispersie și umectare, disponibili în țară și din import, caracterizați prin umiditate și densitate în vrac. Din datele obținute rezultă că și agenții tensioactivi contribuie prin valorile indicilor de sorbție la capacitatea de sorbție a ingredientelor minerali și sintetici cu care se omogenizează.

.. // ..

3.- Prin compararea valorilor obținute pentru indicii de sorbție ale agenților tensioactivi , rezultă că din punctul de vedere al sorbtivității , produsele disponibile în țară sînt comparabile cu cele provenite din import .

4.- S-a dedus indicele de sorbție global al unui amestec oarecare , compus din p componente sub forma mediei aritmetice ponderate C_{sp} , respectiv c_{sp} , a valorilor indicilor de sorbție individuali C_i , respectiv c_i avînd ponderile compoziția gravimetrică x_i respectiv volumetric z_i :

$$C_{sp} = \frac{\sum_{i=1}^p C_i x_i}{\sum_{i=1}^p x_i} \quad C_{sp} = \frac{\sum_{i=1}^p C_i z_i}{\sum_{i=1}^p z_i}$$

Valorile calculate pentru cîteva amestecuri de 3 și 4 componente , concordă satisfăcător cu datele experimentale .

II.-

5.- S-a dedus funcția de sorbție, ce constituie cea mai generală relație între indicele de sorbție global C_{su} al unui amestec de u ingrediente exprimat funcție de indicii de sorbție a oricăror amestecuri parțiale și compoziție . Astfel , dacă amestecurile parțiale de u componente sînt reprezentate prin :

$$\sum_{i=1}^{m-1} x_i + \sum_{i=m}^{n-1} x_i + \dots + \sum_{i=p}^u x_i$$

atunci funcția de sorbție este dată de :

$$C_{su} \left[\sum_{i=1}^{m-1} x_i + \sum_{i=m}^{n-1} x_i + \dots + \sum_{i=p}^u x_i \right] = C_{sm-1} \sum_{i=1}^{m-1} x_i + C_{sn-m-1} \sum_{i=m}^{n-1} x_i + \dots + C_{su-p} \sum_{i=p}^u x_i$$

Indicele de sorbție global C_{su} sub forma mediei aritmetice ponderate a indicilor de sorbție , a componentelor individuali este un caz particular al funcției de sorbție .

6.- Pentru funcția de sorbție se demonstrează o serie de proprietăți după cum urmează :

- dacă compoziția totală a amestecului este constantă , variația indicelui de sorbție global C_{su} în funcție de una din grupele de componente de exemplu :

$$\sum_{i=1}^{m-1} x_i$$

este liniară , ușor crescătoare . Din examinarea graficului de variație , rezultă că mărirea sau micșorarea indicelui de

- sorbție global C_{su} prin recombinarea în alte proporții x_i a aceluiași componenți, deși este posibilă, nu este practic substanțială, fiind necesară înlocuirea unor componenți cu alții, având valori mai mari sau mai mici ale indicilor de sorbție C_i .
- dacă compoziția totală a amestecului este variabilă, variația indicelui global C_{su} în funcție de una din grupele de componenți, este neliniară, fiind hiperbolică. Din examinarea graficului de variație, rezultă că mărirea sau micșorarea indicelui C_{su} este posibilă, prin recombinarea în alte proporții a aceluiași componenți.
- în mod similar se prezintă variația indicelui global C_{su} în funcție de raportul concentrațiilor a doi componenți ingredienți.

- 7.- Utilizând funcția de sorbție, s-a dedus compoziția unor amestecuri exemplificate de ingredienți cu 4 și 5 componenți, caracterizate prin valori " a priori " definite pentru indicele de sorbție global C_{su} (C_{s4} și C_{s5}); s-au dedus noi relații particulare între indicii de sorbție globali C_{su} , individuali C_i și compoziția x_i .
- 8.- S-a elaborat prin programare liniară, optimizarea compoziției unui amestec de ingredienți cu indice de sorbție global maxim și preț de cost minim, exemplificată pentru 5 componenți cu valori particulare.

III.-

- 9.- S-au dedus relații cantitative, ce exprimă suma concentrațiilor gravimetrice sau volumetrice

$$\sum_{i=U+1}^V x_i \quad \text{sau} \quad \sum_{i=U+1}^V z_i$$

a produselor tehnic active, respectiv a ingredienților

$$\sum_{i=1}^U x_i \quad \text{sau} \quad \sum_{i=1}^U z_i$$

în funcție de indicele de sorbție global gravimetric C_{su} sau c_{su} volumetric.

$$\sum_{i=U+1}^V x_i = \frac{100 C_{su}}{100 + C_{su}} = \frac{100 F C_{su}}{100 + F C_{su}} \quad \sum_{i=1}^U x_i = \frac{10000}{100 + C_{su}} = \frac{10000}{100 + F C_{su}}$$

$$\sum_{i=U+1}^V z_i = \frac{100 c_{su}}{100 + c_{su}} = \frac{100 C_{su}}{100 F + C_{su}} \quad \sum_{i=1}^U z_i = \frac{10000}{100 + c_{su}} = \frac{10000 F}{100 F + C_{su}}$$

.. // ..

F fiind raportul între densitatea în vrac a sumei produselor tehnic active d_{sv-u} și cea a sumei ingredientilor d_{su} .

Relațiile stabilite au rezultat din asimilarea integrală a concentrațiilor cu definiția indicilor de sorbție respectivi.

- 10.- S-au construit graficele de variația concentrațiilor în funcție de indicele de sorbție global extrem al ingredientilor, determinându-se parametrii reprezentărilor respective. Din studiul reprezentărilor respective rezultă că variațiile concentrațiilor gravimetrice în funcție de indicele de sorbție gravimetric, constituie cazuri particulare ale variațiilor în funcție de indicele de sorbție volumetric, în timp ce variațiile concentrațiilor volumetrice, în funcție de indicele volumetric, constituie cazuri particulare ale variațiilor respective, în funcție de indicele gravimetric. Aceste constatări duc la concluzii că la stabilirea și realizarea formulărilor la scară mare, trebuie să se țină cont de elementele volumetrice de concentrație și indice de sorbție.
- 11.- Pentru stabilirea de formulări optime la scară de laborator, se arată că se preferă a se lua în considerare, exprimarea concentrațiilor și a indicilor de sorbție sub formă gravimetrică. Din calcularea valorilor numerice a indicilor de sorbție gravimetrice corespunzători diferitelor concentrații gravimetrice de produse tehnic active, conform funcțiilor redactate la punctul 9, rezultă că pentru concentrații mai mari de 50 %, valoarea indicelui de sorbție global crește accentuat, atingând valori inaccesibile practic, (de exemplu pentru concentrația 80 % corespunde $C_{su} = 400$). Din acest motiv, pentru produsele tehnic active cu punct de topire - solidificare ridicat, este posibil ca indicele de sorbție C_{su} extrem, corespunzător unei anumite concentrații, să fie redus pînă la o limită care să reflecte funcționarea corespunzătoare a instalațiilor de formulare; reducerea indicilor de sorbție în acest caz este posibilă, deoarece influența ansamblului de proprietăți sorbtive între ingredientii și produsele tehnic active, este redusă. Indirect reducerea indicelui C_{su} are și influențe economice favorabile, deoarece creează

.. // ..

posibilitatea utilizării de ingrediente cu grad mai redus de prelucrare .

In cazul produselor tehnic activ lichide sau cu punct de topire - solidificare scăzut , influența proprietăților sorbtive devine mai accentuată , necesitând mărirea indicelui de sorbție C_{su} peste valoarea extremă , ceea ce limitează posibilitatea de obținere a unor concentrații ridicate de produse tehnic active în formulările respective.

Valorile reduse sau mărite ale indicilor de sorbție sînt definite ca optime $(C_{su})_{opt.}$ și corespund în reprezentarea concentrației - indice de sorbție la valori mai mici , respectiv mai mari de concentrații definite ca extreme

$$\left(\sum_{i=U+1}^V x_i \right)_{extr.}$$

Valorile concentrațiilor corespunzătoare indicilor de sorbție extremi , sînt definite ca fiind optime

$$\left(\sum_{i=U+1}^V x_i \right)_{opt.}$$

12.- S-au definit incrementele de concentrație și sorbtivitate redacte de :

$$\left(\sum_{i=U+1}^V x_i \right)_{opt.} - \left(\sum_{i=U+1}^V x_i \right)_{extr.} \quad (C_{su})_{opt.} - (C_{su})_{extr.}$$

In conformitate cu pctul 11 , la un increment de sorbtivitate pozitiv , corespunde un increment de concentrație negativ și invers .

S-au definit factorii de multiplicare a concentrațiilor și indicilor extremi astfel :

$$\left(\sum_{i=U+1}^V x_i \right)_{opt.} / \left(\sum_{i=U+1}^V x_i \right)_{extr.} = f_x \quad (C_{su})_{opt.} / (C_{su})_{extr.} = f_C$$

Cu mărimile astfel definite se examinează o serie de date din literatură relativ la diferite formulări uscate cu produse tehnic active lichide și cu punct de topire-solidificare mici și mari . Din studierea acestor date se deduc valorile maxime f_x și f_C pentru diferite concentrații de produse tehnic active lichide și cu punct de topire-solidifi-

.. // ..

care scăzut , ceea ce permite o mai bună orientare în stabilirea receptorilor de formulare după criteriile de concentrație și sorbtivitate .

IV.-

13.- În vederea transpunerii unei recepturi de formulare uscată la scară mare , se deduc și se definesc criteriile restrictive de sorbtivitate gravimetric și volumetric , ultimul fiind redat prin concentrațiile volumetrice z_i , de inegalitățile (pentru simplificarea notațiilor , s-au notat numai mărimile extreme :

$$\frac{\sum_{i=U+1}^V z_i}{\sum_{i=1}^U z_i} \leq \frac{C_{su}}{100}$$

ce corespund la indicii globali volumetrici $c_{su} \geq (c_{su})_{extr.}$ respectiv gravimetrici $C_{su} \geq \frac{d_l}{d_{sv-u}} (C_{su})_{extr.}$

(d_l = densitate lichid de referință pentru determinarea indicilor de sorbtivitate , d_{sv-u} = densitatea în vrac a amestecului de produse tehnice active) .

De asemenea se definește criteriul restrictiv de volum CRV reprezentat de raportul maxim sau minim a două volume ce se pot omogeniza .

$$\frac{1}{CRV} < \frac{\sum_{i=U+1}^V z_i}{\sum_{i=1}^U z_i} < CRV$$

exprimat în forma generală prin $\frac{1}{(CRV)_{extr.}} < \frac{V_m}{V_n} \left(\frac{V_n}{V_m} \right) <$

$$< (CRV)_{extr.} \cdot CRV \leq (CRV)_{extr.}$$

14.- S-au dedus relațiile dintre criteriile restrictive de sorbtivitate și de volum , ce au valori determinate numai în cazul utilizării criteriului restrictiv de sorbtivitate volumetric . Relațiile astfel stabilite sînt redată de :

$$\frac{1}{CRV} < \frac{\sum_{i=U+1}^V z_i}{\sum_{i=1}^U z_i} < \frac{C_{su}}{100} \text{ pentru } c_{su} > (c_{su})_{extr.} \text{ sau } C_{su} > \frac{d_l}{d_{sv-u}} (C_{su})_{extr.}$$

$$\frac{C_{su}}{100} < \frac{\sum_{i=U+1}^V z_i}{\sum_{i=1}^U z_i} < CRV \text{ pentru } c_{su} < (c_{su})_{extr.} \text{ sau } C_{su} < \frac{d}{d_{sv-u}} (C_{su})_{extr.}$$

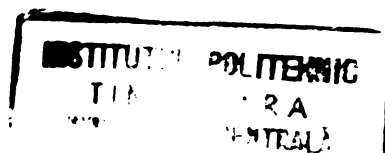
.. // ..

- 15.- S-au dedus criteriile restrictive parțiale de sorbtivitate și volum pentru amestecurile parțiale de produse tehnic active cu o parte din ingredientii disponibili , cît și criteriile respective pentru amestecurile parțiale de agenți tensioactivi cu o parte sau restul de ingredientii disponibili . Stabilirea acestora a rezultat din necesitatea de a rezolva problema omogenizării de volume mari cu mici , urmarea faptului că unii componenți sînt prezenți în rețeturile de formulare în proporții reduse . Exprimarea criteriilor restrictive parțiale și relațiilor dintre acestea este similară cu pctele 13 și 14.-
- 16.- S-a studiat prin exemplificare cu date arbitrare , o formulare de pulbere diluată cu doi componenți și concentratul de pulbere ce apare ca intermediar , cu ajutorul criteriilor restrictive de la pctele 13 - 15.- Pe baza cercetărilor efectuate s-a întocmit , exemplificat fluxul de operațiuni și bilanțul de materiale cît și fluxul tehnologic de principiu în două variante . Din studiul efectuat rezultă între altele că , clasificarea ingredientilor în " purtător " și " diluant " după mărimea valorii indicelui de sorbție , este insuficientă ; rolul de purtător și diluant al ingredientilor , fiind funcțional , depinzînd de proprietățile produsului tehnic activ și de concentrația acestuia în fiecare rețetură de formulare .

V.-

- 17.- S-a studiat prin exemplificare cu date arbitrare , o pulbere umectabilă - de concentrație medie (50 %) cu 5 componenți cu ajutorul criteriilor restrictive de la pctele 13 - 15.- Pe baza datelor obținute s-au întocmit în principiu fluxul de operațiuni și bilanțul de materiale , cît și fluxul tehnologic în 4 variante . Complexitatea schemelor de flux tehnologic reflectă rolul și condiționarea lor de către criteriile restrictive stabilite . Avînd în vedere interacțiunile complexe între numărul mare de componenți ce se manifestă între produsele tehnic active , unii componenți , cum ar fi agenții tensioactivi și ceilalți ingredientii , rolul de

.. // ..



" purtător " și " diluant " al ingredientilor este de asemenea complex , fiind întru totul particular fiecărei recepturi de pulbere umectabilă .

- 18.- În vederea trecerii de la o anumită valoare a concentrației la altă valoare , s-a dedus lungimea de arc respectivă , corespunzătoare și variației de indice de sorbție , din graficul de variație al concentrației produselor tehnice active , în funcție de indicele de sorbție . Pentru variația concentrațiilor s-a stabilit lungimea :

$$\overline{X_1 X_2} = \int_{(C_{su})_1}^{(C_{su})_2} \sqrt{1 + \left[\frac{100}{100 + C_{su}} \right]^4} dC_{su}$$

valoarea integralei fiind tabelată numeric , cu metoda Gauss , utilizând un program realizat pe calculator .

- 19.- S-a studiat prin exemplificare , cu date arbitrare , realizarea unei pulberi umectabile concentrate (80 %) , plecând de la concentrația medie de 50 % și $C_{su} > (C_{su})_{extr.}$ utilizând datele lungimilor de arc pct.18 și calculând incrementele de concentrație , respectiv de sorbtivitate conform pct.12.- Rezultatele obținute au dus la concluzia că din pulberile umectabile de concentrație medie condiționate cel puțin parțial de sorbtivitatea ingredientilor , nu este posibil a se obține pulberi concentrate .

- 20.- S-a studiat prin exemplificare cu date arbitrare , realizarea unei pulberi umectabile concentrate (30 %) cu 4 componente pentru care $C_{su} < (C_{su})_{extr.}$, utilizând criteriile restrictive conform pct.13 - 15 , ce au dus la nedeterminarea caracterizării recepturii studiate și deci la imposibilitatea întocmirii fluxului de operațiuni , bilanțului de materiale și fluxului tehnologic . Inversând termenii de concentrație din criteriile conform pct.13 - 15 , s-a obținut așa zisa " corespondență inversă " , spre deosebire de cea precedentă definită ca " directă " . Cercetînd receptura cu criteriile restrictive în corespondență inversă , s-a demonstrat că de fapt produsul tehnic activ îndeplinește rolul de suport și diluant față de ceilalți ingrediente , pentru exemplul tratat, aproximîndu-se valoarea indicelui de sorbție . În felul acesta a fost posibilă întocmirea de principiu a fluxului de operațiuni , bilanțului de materiale și a fluxului tehnologic .

- 21.- S-a studiat , pe baza rezultatelor obținute (pct.20) , obținerea pulberii umectabile de concentrație medie 50 % , din cea concentrată 80 % și privită sub aspectul măririi concentrației ingredientilor . Cercetînd exemplul redat , cu ajutorul criteriilor restrictive în corespondență indirectă , a fost posibilă întocmirea de principiu a fluxului de operațiuni și bilanțul de materiale , cît și a fluxului tehnologic în două variante .
- 22.- S-a calculat incrementele și factorii de multiplicare pentru concentrații și sorbtivitate , pentru ambele recepturi exemplificate conform pct.20 și 21 , ajungîndu-se la concluzia că în totalitate acestea nu sînt condiționate de sorbtivitate . Cercetînd exemplele citate la pctele 20 și 21 , în graficul de variația concentrațiilor în funcție de sorbtivități conform pct.18 , s-a ajuns la concluzia că pulberea umectabilă de 80 % reprezintă diluarea celei de 50 % cu produs tehnic activ . De asemenea s-a demonstrat că din p.d.v. al sorbtivității , ambele recepturi au aceeași " concentrație sorbtivă " gravimetrică de componenți de diluare din care face parte și partea aferentă de produs tehnic activ .

VI.-

- 23.- S-au studiat pulberile de pesticide formulate cu produse lichide , pentru care s-au dedus criteriile restrictive de sorbtivitate prin :

$$\frac{1}{F_l} \sum_{i=U+1}^V x_i / \sum_{i=1}^U x_i \leq \frac{d_l}{d_{sl}} \frac{c_{su}}{100}$$

ce corespund la $\frac{d_l}{d_{sl}} c_{su} \geq (c_{su})_{extr.}$ sau $c_{su} \geq (c_{su})_{extr.}$,

unde F_l este raportul dintre densitatea d_{sl} a amestecului de produse tehnic active și densitatea în vrac d_{su} a ingredientilor în amestec și d_l reprezintă densitatea lichidului de referință pentru determinarea indicilor de sorbție .

.. // ..

24.- S-au dedus relațiile dintre criteriile restrictive de sorbtivitate și volum , redate de :

$$CRV > \frac{d_{sl}}{d_l} \frac{100}{c_{su}} \text{ pentru } \frac{d_l}{d_{sl}} c_{su} > (c_{su})_{extr.} \text{ sau } c_{su} > (c_{su})_{extr.}$$

$$CRV > \frac{d_l}{d_{sl}} \frac{c_{su}}{100} \text{ pentru } \frac{d_l}{d_{sl}} c_{su} < (c_{su})_{extr.} \text{ sau } c_{su} < (c_{su})_{extr.}$$

De asemenea , s-a dedus variația de volum ce intervine în cazul formulării pulberilor de pesticide cu produse lichide .

25.- S-a studiat prin exemplificare cu date arbitrare , o formulare de pulbere cu produse lichide conform pct. 23 - 24.

Din cercetarea efectuată rezultă generalitatea formuleț lor stabilite , ce cuprind drept cazuri particulare criteriile restrictive conform pctele 13 - 15.-

.. // ..