



## X Congresso Brasileiro de Engenharia Química Iniciação Científica

*“Influência da pesquisa em Engenharia Química no desenvolvimento tecnológico e industrial brasileiro”*

Universidade Federal Rural do Rio de Janeiro  
Universidade Severino Sombra  
Vassouras – RJ – Brasil

### DETERMINAÇÃO DE ISOTERMAS DE DESSORÇÃO E ADSORÇÃO DA BARRILHA LEVE

**BORGES<sup>1</sup>, F. K.; PERAZZINI<sup>2</sup>, H.; FREIRE<sup>3</sup>, F. B. e FREIRE<sup>3</sup>, J. T.**

<sup>1</sup>Aluna do DEQ/UFSCar    <sup>2</sup>Doutorando do DEQ/ UFSCar    <sup>3</sup>Professor do DEQ/ UFSCar  
Departamento de Engenharia Química - Universidade Federal de São Carlos  
Endereço – UFSCar, Rod. Washington Luiz, km 235, São Carlos, CEP. 13565-905, SP,  
email: freire@ufscar.br

**RESUMO** – No presente trabalho, a determinação das isotermas de adsorção e dessorção da barrilha foi motivada pela necessidade de se obter informações a respeito da quantidade de umidade que este material pode tanto adsorver quanto dessorver em diferentes condições de temperatura e umidade relativa do ar. A barrilha foi caracterizada com base na higroscopicidade, obtenção de propriedades físicas e de microfotografias. Os dados de sorção foram obtidos em um gerador automático de isotermas (Aquasorp, Decagon Devices Inc.) e aquisitados em um computador por intermédio de um software específico. Foi verificado que dados de umidade de equilíbrio em função da atividade de água da barrilha diferem dos resultados obtidos para pós.

Palavras chave: higroscopicidade, pó, ajuste

### INTRODUÇÃO

O carbonato de sódio ( $\text{Na}_2\text{CO}_3$ ), industrialmente conhecido como barrilha, é um sal branco e translúcido, largamente utilizado em múltiplos campos, nos quais se destacam a indústria vidraceira, a indústria química e a indústria de sabões e detergentes. Existem ainda outros usos, como por exemplo, no tratamento de água e nas indústrias têxtil, de tintas e de cerâmicas.

Ao longo dos séculos, a barrilha aumentou a sua importância e produção no mundo, sendo seus principais produtores China e Estados Unidos, seguidos por Rússia, Índia e Alemanha, configurando-se como um dos produtos químicos produzidos anualmente em maior escala, pouco atrás da Amônia e do Ácido Sulfúrico.

A barrilha é um produto caracterizado como higroscópico que, dependendo das condições ambientes, pode adsorver umidade lentamente quando exposta à atmosfera, podendo ocasionar a aglomeração deste material, prejudicando seu armazenamento e sua aplicação direta em meio aquoso. Para controlar tais situações, a determinação do teor de umidade em determinadas condições de temperatura e umidade relativa do ar se faz necessária. Uma maneira de se obter estas informações é a partir das isotermas de equilíbrio de sorção.

Os métodos de determinação de isotermas de umidade de equilíbrio de diferentes sólidos são encontrados na literatura. A fim de determinar as isotermas, uma amostra do material deve atingir o equilíbrio termodinâmico com o ambiente

através de dois métodos: dinâmico ou estático. No método estático, a amostra permanece em um ambiente isolado no qual a temperatura e a umidade são mantidas constantes. Já no método dinâmico, a temperatura e a umidade do ar são precisamente controladas, porém uma corrente de ar úmido entra em contato com a amostra.

O objetivo desse estudo foi determinar experimentalmente as isotermas de equilíbrio da barrilha leve a 20 e a 40°C. Essas duas temperaturas definem os limites inferiores e superiores de temperaturas da maioria dos países de clima tropical. (FREIRE et al., 2007).

## MATERIAIS E MÉTODOS

### Material Estudado

O material estudado foi a barrilha leve da marca GENCO<sup>®</sup>, adquirida no comércio local. Esse material é encontrado na forma de pó e apresenta coloração branca, como mostra a Figura 1.



**Figura 1 – Barrilha leve (GENCO<sup>®</sup>)**

As principais propriedades físico-químicas desse material estão apresentadas na Tabela 1.

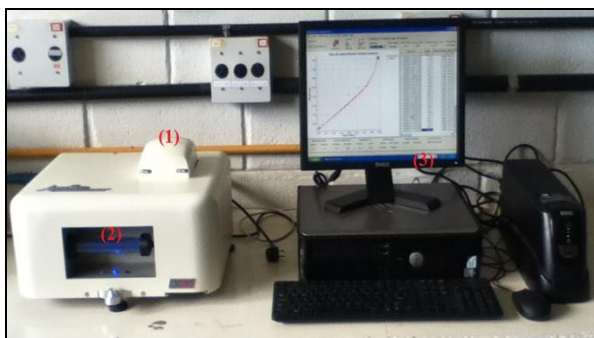
**Tabela 1 – Propriedades físico-químicas da barrilha leve.**

<b>Aparência</b>	Pó branco
<b>Odor</b>	Inodoro
<b>Massa molar (g/mol)</b>	105,99
<b>Densidade (g/cm<sup>3</sup>)</b>	2,53
<b>Umidade (%p)</b>	2
<b>Ponto de ebulição (°C)</b>	1600

### Determinação das isotermas

Os experimentos para a determinação das isotermas de equilíbrio foram conduzidos em um gerador automático de isotermas (Aquasorp, Decagon Devices Inc.). Dados de massa de equilíbrio em função da atividade de água gerados pelo equipamento foram endereçados a um micro-computador onde um *software* específico processava e armazenava os dados de sorção. Este equipamento tem como principal característica a determinação rápida e automática das isotermas por meio de um método conhecido como isoterma de ponto de orvalho dinâmico (*Dynamic Dewpoint Isotherm* - DDI). Não é possível o controle do equipamento sobre o conteúdo de umidade ou a atividade de água, mas ele seca e umidifica a amostra do material e determina a massa e a atividade de água do sólido durante o processo de dessorção e adsorção. A massa da amostra foi determinada mediante obtenção da massa do material por uma micro-balança de precisão localizada em uma câmara onde a amostra foi acomodada. A atividade de água foi determinada por intermédio de um sensor infravermelho localizado na câmara. O processo de dessorção foi realizado fornecendo-se ar seco, proveniente de um tubo dissecante, que entrou em contato com a amostra. O processo de adsorção, por sua vez, foi estabelecido mediante a saturação do ar com água antes de entrar em contato com a amostra no interior da câmara. Um reservatório de água localizado no interior do equipamento promoveu a saturação da corrente de ar e minimizou a flutuação de temperatura quando ocorreu. Uma vez que o equipamento forneceu a massa do sólido em determinadas condições de atividade de água e temperatura, a amostra foi levada à estufa a 105°C para a determinação da massa seca para que finalmente, a umidade de equilíbrio pudesse ser conhecida. (PERAZZINI et al., 2013).

A Figura 2 mostra o equipamento utilizado nos ensaios experimentais de sorção. A especificação completa do gerador de isoterma AquaSorp está apresentada na Tabela 2.



**Figura 2 – Diagrama esquemático do aparato experimental: (1) câmara; (2) tubo dissecante e (3) computador (sistema de aquisição de dados).**

**Tabela 2 – Especificações do AquaSorp.**

Especificação	Valor
Faixa de atividade de água	0,03 to 0,95 $a_w$
Precisão de medida ( $a_w$ )	$\pm 0,005a_w$
Faixa de operação (T)	15-40°C
Faixa de operação (UR)	10-90%
Precisão de medida (m)	$\pm 0,1\text{mg}$

### Caracterização do Material

Utilizou-se a técnica de picnometria a hélio para determinar a massa específica real (razão entre a massa de partículas e o volume ocupado pela estrutura do sólido, excluindo os poros) da barrilha. O equipamento utilizado foi um Ultrapicnômetro Quantachrome 1000. Na picnometria gasosa, o gás hélio possui moléculas de diâmetro muito pequeno, sendo capaz de penetrar nos poros disponíveis do material. Portanto, o aparelho pode calcular, a partir da massa da amostra informada, a massa específica real. O aparelho foi programado para fazer 10 corridas, fornecendo os valores de volume e massa específica real obtidos em cada uma.

Utilizou-se a técnica de picnometria líquida, utilizando o solvente tolueno como fluido percolante com o intuito de determinar a massa específica aparente, isto é, a razão entre a massa da partícula e o volume total da partícula, incluindo o volume que os poros ocupam.

O método de microscopia eletrônica de varredura (MEV) é comumente utilizado para realizar análises topográficas e morfológicas de superfícies sólidas, tais como polímeros, metais, cerâmicas, entre outros.

Foi utilizado um Microscópio Eletrônico de Varredura da marca Phillips, modelo TMP e série XL30, para obter as microfotografias das amostras de barrilha. Como o pó não é bom condutor de elétrons, cobriram-se as amostras com uma camada superficial de ouro de espessura menor que 10 nm.

O princípio do método consiste na incidência de um feixe de elétrons de alta energia em uma determinada região da amostra, provocando a emissão de elétrons com grande espalhamento de energia. Estes elétrons são coletados e amplificados para fornecer um sinal elétrico. Dois tipos de interação entre o feixe de elétrons e a superfície da amostra podem ocorrer.

- Interações elásticas: há mudança na trajetória dos elétrons incidentes, porém sua energia não é alterada significativamente.
- Interações inelásticas: resulta na transferência de parte da energia do feixe de elétrons incidentes para a amostra.

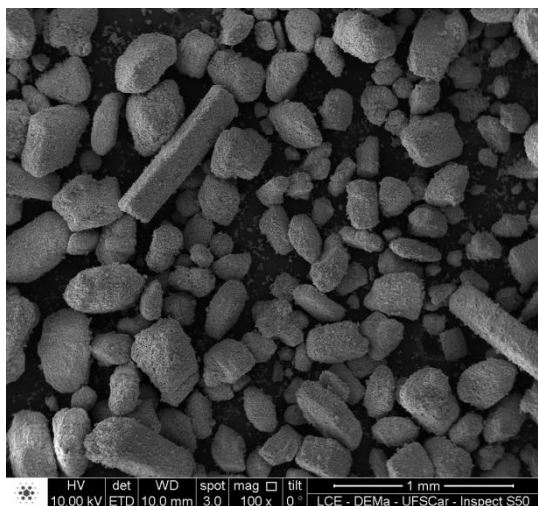
A maior parte dos elétrons emitidos interage de forma elástica, e são chamados de retroespalhados (*backscattered electrons*, BSE). Esses elétrons são considerados de alta energia, ou seja, maior que 50eV. Numa taxa menor, elétrons secundários (*secondary electrons*, SE) interagem de forma inelástica, e são gerados como resultado da interação entre os elétrons do feixe primário e os elétrons fracamente ligados ao sólido.

Na análise MEV, os elétrons retroespalhados e secundários são detectados e usados para construir a imagem. A resolução de imagens construídas com elétrons secundários é maior, uma vez que o diâmetro do feixe resultante é próximo ao diâmetro do feixe incidente.

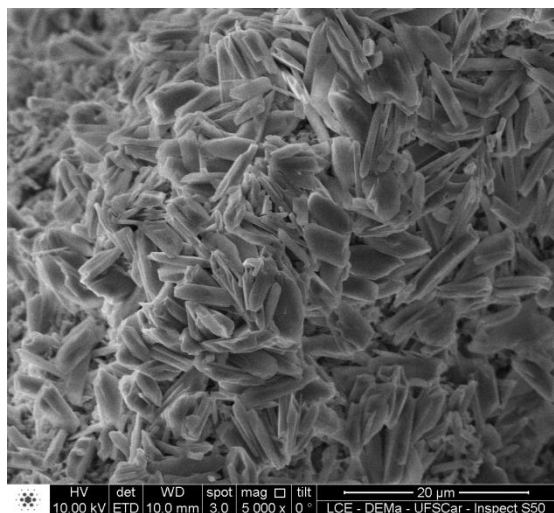
## ANÁLISE DOS RESULTADOS

### Estudo de caracterização

As imagens geradas pelo Microscópio Eletrônico de Varredura estão apresentadas nas Figuras 3 e 4. As Figuras mostram a ampliação de imagem das amostras de barrilha em 100 e 5000 vezes, respectivamente.



**Figura 3 – Imagem do MEV com ampliação de 100 vezes.**

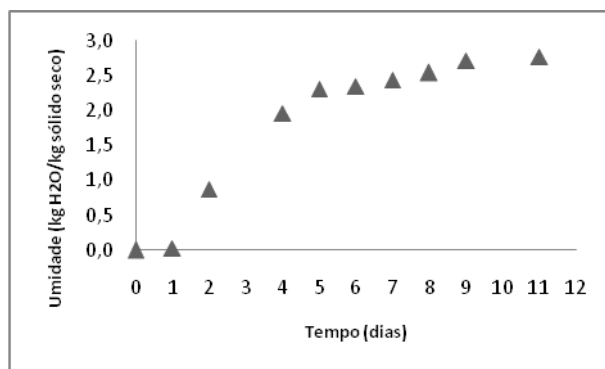


**Figura 4 – Imagem do MEV com ampliação de 5000 vezes.**

Pode-se observar nas imagens que o material não apresenta uniformidade, uma vez que seus grãos possuem formas e tamanhos distintos. Além disso, o material apresentou uma estrutura porosa, conforme é possível verificar na Figura 4.

O material passou por um teste de higroscopicidade, no qual foi exposto às condições de temperatura e umidade relativa do ambiente durante um período de doze dias. A Figura 5 apresenta dados de umidade da barrilha (em base seca) em função do tempo, calculada pela Equação 1.

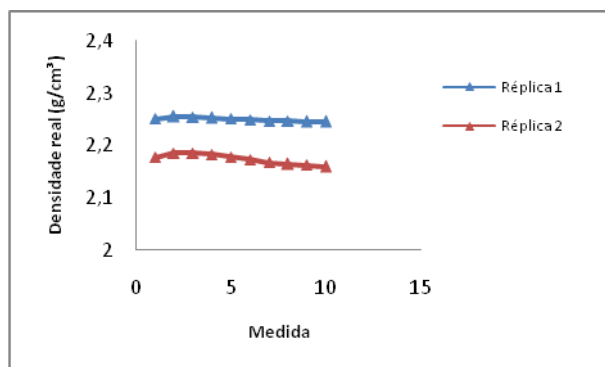
$$Y_s = \frac{m_s - m_u}{m_s} \quad (1)$$



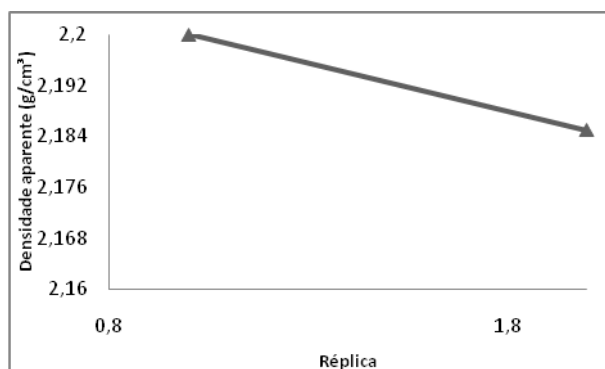
**Figura 5 – Higroscopicidade.**

A partir dos resultados apresentados, pode-se perceber que o material em estudo é muito higroscópico. Isso ressalta a importância de armazená-lo em condições isentas de umidade para que suas propriedades não sejam alteradas.

Foram feitas picnometrias com Hélio e Tolueno a fim de se determinar as densidades real e aparente da barrilha. Os resultados das duas réplicas estão apresentados nas Figuras 6 e 7.



**Figura 6 – Densidade real obtida pela Picnometria a Hélio.**



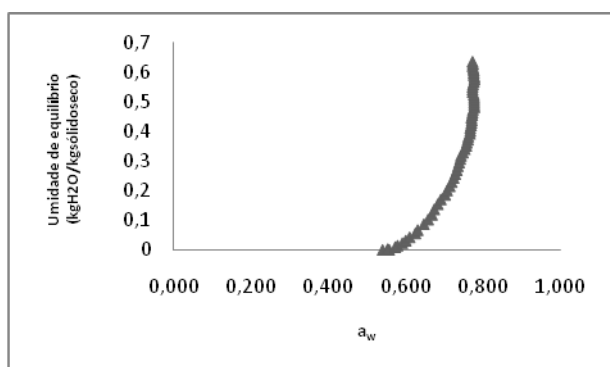
**Figura 7 – Densidade aparente obtida pela Picnometria com Tolueno.**



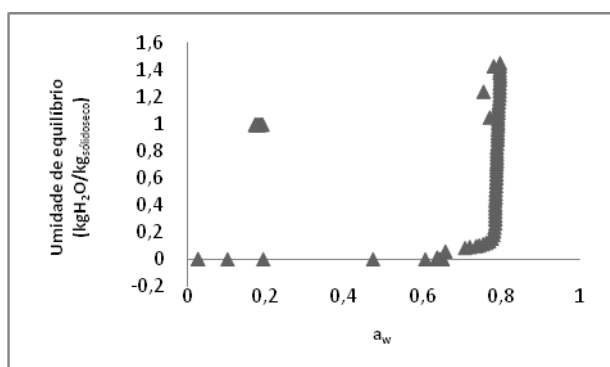
Calculando-se as médias das réplicas, obteve-se que a densidade real é de 2,21 g/cm<sup>3</sup> e a densidade aparente é 2,19 g/cm<sup>3</sup>. A determinação das densidades aparente e real, realizadas através dos métodos de picnometria, apresentaram resultados similares devido ao baixo conteúdo de umidade do pó estudado.

### Isotermas de adsorção

As isotermas de adsorção realizadas nas temperaturas de 20°C e 40°C estão apresentadas nas Figuras 8 e 9.



**Figura 8 – Isoterma de adsorção à 20°C.**

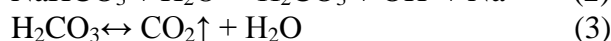
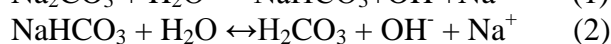


**Figura 9 – Isoterma de adsorção à 40°C.**

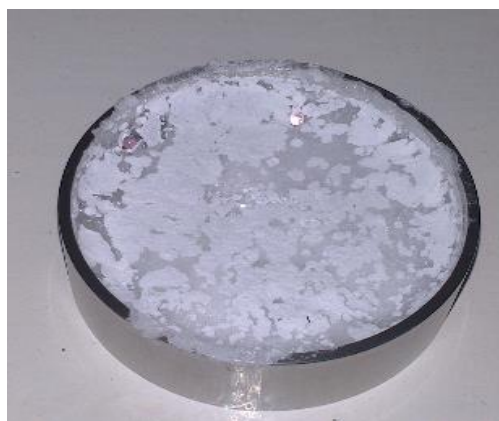
Os resultados mostram, como esperado, o efeito das condições operacionais, como a temperatura, na umidade de equilíbrio do sólido. Entretanto, é possível notar que os resultados obtidos diferem daqueles para pós na literatura. Nota-se que as umidades de equilíbrio mantiveram-se com valores constantes (zero) com o aumento de  $a_w$  até aproximadamente 0,7 para  $T = 40^\circ\text{C}$ , sendo que acima destes valores é observado um crescimento muito acentuado com o aumento da atividade de água, sobretudo para a temperatura de 40°C. Para  $T = 20^\circ\text{C}$ , não foram obtidos dados de umidade de equilíbrio

menores do que  $a_w = 0,55$ . Comparando dados de  $T = 20^\circ\text{C}$  com a temperatura de 40°C, acima de valores de atividade de água de 0,55, observa-se um aumento significativo da umidade de equilíbrio, mesmo para um baixo intervalo de atividade de água ( $0,55 < a_w < 0,8$ ). O aumento da temperatura, entretanto, proporcionou um aumento da umidade de equilíbrio, o que não ocorre para pós alimentícios (BITTI *et al.*, 2013).

Não foi possível realizar os ensaios de dessorção, uma vez que o material reagia com a água após a adsorção formando um novo sal, como mostram as reações abaixo.



Constatou-se que a barrilha, nestes ensaios, empedrava após a reação com a água, indicando, provavelmente, a formação do sal. A Figura 10 ilustra a barrilha empedrada. Nos dados de adsorção, conforme mostra a Figura 9, os pontos em  $a_w = 0,2$  encontram-se distantes dos demais, podendo indicar a ocorrência de reações químicas.

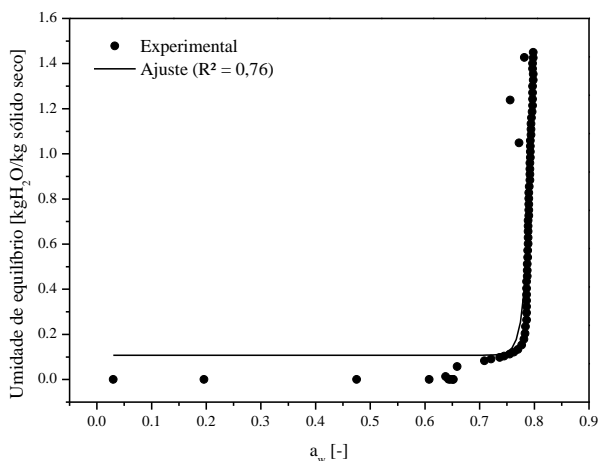


**Figura 10 – Barrilha leve após reagir com H<sub>2</sub>O.**

Também foram realizados estudos empregando o método dinâmico para a determinação da isoterma de dessorção. Entretanto, a dispersão dos dados de umidade de equilíbrio em função da atividade de água foi elevada, não sendo possível realizar uma discussão bem fundamentada com base nestes resultados.

## Ajuste de correlações

Como os dados de sorção da barrilha não seguem um comportamento típico para materiais na forma de pó alimentício, por exemplo, optou-se por obter uma correlação empírica que descrevesse dados de umidade de equilíbrio em função da atividade de água para a barrilha. A função que relaciona a umidade de equilíbrio em função da atividade de água é apresentada na Equação 2. Esta função foi escolhida dentre uma série de funções analisadas e foi a que melhor representou os dados experimentais. A partir dos dados apresentados na Figura 11, é possível verificar que mesmo utilizando uma função empírica, a equação 2 não ajusta satisfatoriamente os dados experimentais, sobretudo para os valores de umidade de equilíbrio próximos a zero.



**Figura 11 – Dados observados e ajustados de umidade de equilíbrio.**

$$Y_s = 0,1 + 2 \times 10^7 \cdot a_w^{74} \quad (2)$$

## CONCLUSÕES

Neste trabalho realizou-se a obtenção de isothermas de sorção de barrilha leve. A barrilha apresentou partículas não uniformes e estrutura porosa. O material mostrou-se altamente higroscópico quando exposto às condições ambiente, destacando a importância de armazenamento em condições isentas de umidade. A determinação das densidades aparente e real, realizadas através dos métodos de picnometria, apresentaram resultados similares devido ao baixo conteúdo de umidade do pó estudado. As curvas de

adsorção apresentaram comportamentos distintos quando comparados com os dados obtidos para pós, disponíveis na literatura. A umidade de equilíbrio aumentou significativamente para valores mais elevados de atividade de água. Não foi possível obter as curvas de dessorção através do método proposto, pois a barrilha reagia com a água após adsorvê-la. Serão realizados novos estudos referentes à dessorção de umidade da barrilha leve. Métodos de umidificação de pó serão utilizados de modo que o material adsorva umidade sem que haja alteração em sua composição, permitindo assim, a obtenção das isothermas de dessorção.

## NOMENCLATURA

$a_w$	Atividade de água	-
$m_s$	Massa do material seco	kg
$m_u$	Massa do material úmido	kg
$T$	Temperatura	°C
$UR$	Umidade relativa	-
$Y_s$	Umidade do sólido	kg/kg

## REFERÊNCIAS

- BITTI, M. T., PERAZZINI, H.; FREIRE, F. B.; FREIRE J. T. (2013) "Statistical model discrimination for adsorption and desorption isotherms of food powders" Nordic Drying Conference (NDC), Copenhagen-Dinamarca.
- FREIRE, F. B.; FREIRE, F. BENTES; PIRES, E. C.; FREIRE, J. T. Moisture Adsorption and Desorption Behavior of Sludge Powder. **Environmental Technology**. v. 28, p. 1195-1203, 2007.
- PERAZZINI, H., PERAZZINI, M. T. B., MAIA, G. D., FREIRE, F. B., FREIRE J. T. (2013) "Umidade de Equilíbrio de dessorção e adsorção de cevada" Congresso Brasileiro de Sistemas Particulados, Maceió-AL.
- SKOOG, D. A.; Holler, F. J.; Crouch, S. R. Principles of Instrumental Analysis, 2007, 6ª Edição.