

ISOTERMAS DE ADSORÇÃO E DESSORÇÃO DE MATERIAIS GRANULARES POROSOS

H. PERAZZINI, M. T. B. PERAZZINI, F. B. FREIRE e J. T. FREIRE

Universidade Federal de São Carlos, Departamento de Engenharia Química
E-mail para contato: freire@ufscar.br

RESUMO – No presente trabalho, foram obtidos dados de sorção para partículas porosas de óxido de alumínio de diferentes características físicas e estruturais. O estudo teve como base a obtenção de isotermas de equilíbrio a partir de dados experimentais de adsorção e dessorção determinados sob diferentes condições de temperatura e umidade relativa do ar. As isotermas foram obtidas automaticamente pelo método DDI (*Dynamic Dewpoint Isotherm*), o qual combina os métodos clássicos de geração de isotermas. Foi analisada a influência das condições operacionais do sistema e das características das partículas nos dados de sorção, bem como avaliada a adequação do método na obtenção das isotermas. Os dados experimentais foram confrontados com os dados preditos por modelos encontrados na literatura e por modelos neurais artificiais, sendo obtida uma boa concordância entre ambos. Verificou-se a presença do fenômeno de histerese e constatou-se pouca influência da temperatura na umidade de equilíbrio.

1. INTRODUÇÃO

A determinação das isotermas de equilíbrio sob diferentes condições do ar consiste de parte fundamental de estudos que envolvem a secagem. As isotermas indicam o ponto final do processo no qual o equilíbrio entre a fase sólida e gasosa é estabelecido e o conteúdo de umidade mínimo que um material irá atingir em determinadas condições de temperatura, pressão e umidade relativa, visando assim, condições ótimas de secagem. Com base na obtenção de dados de equilíbrio, é possível obter informações importantes a respeito da associação da umidade com o sólido e identificar o mecanismo de sorção de vapor predominante a partir de condições específicas do ar (umidade relativa, temperatura e pressão). Além disso, muitos modelos matemáticos utilizam a diferença entre o conteúdo de umidade atual do material e o conteúdo de equilíbrio como força motriz para a transferência de massa. Todas as informações necessárias a respeito da umidade de equilíbrio no âmbito da secagem podem ser conhecidas a partir das isotermas de dessorção e adsorção de umidade.

Para a determinação das isotermas de equilíbrio, existem duas técnicas clássicas: o método estático e o método dinâmico. A primeira técnica consiste em manter o sólido em um recipiente hermeticamente fechado sob condições constantes de umidade relativa e temperatura. Na segunda técnica, ar movimentado mecanicamente percola o sólido em condições específicas e controladas de temperatura e umidade. A principal vantagem do método dinâmico é a velocidade com que o equilíbrio termodinâmico é estabelecido entre as fases, sendo muito maior para esta técnica do que para o método estático. Por outro lado, a vantagem do método estático deve-se à

maior facilidade de se obter condições termodinâmicas constantes, segundo Barrozo (1995). Neste trabalho, as isotermas de equilíbrio de adsorção e dessorção foram obtidas a partir do método patenteado Isotermas de Ponto de Orvalho Dinâmico (*Dynamic Dewpoint Isotherm* – DDI). A técnica de DDI mede indiretamente a atividade de água, enquanto que, gravimetricamente, determina a massa do sólido. Como resultado, tem-se a massa de sólido em função da atividade de água, a uma determinada temperatura, mediante a perda (dessorção) ou o ganho (adsorção) de umidade. A adsorção ocorre quando ar saturado de água percola a amostra. Da mesma maneira, o fenômeno de dessorção se estabelece, entretanto, com ar seco isento de umidade. O método DDI, dessa maneira, consiste de uma combinação de ambos os métodos clássicos de determinação de isotermas, o método dinâmico e o estático. A principal vantagem do método DDI é a possibilidade de obtenção de uma ampla faixa de pontos experimentais em um intervalo de tempo relativamente curto. Além disso, apenas água e material dissecante, o qual pode ser regenerado, são necessários para a determinação das isotermas.

Neste trabalho, foram determinados dados de umidade de equilíbrio de adsorção e dessorção de partículas porosas de alumina e verificada a adequação do método DDI na obtenção das isotermas de secagem. O objetivo foi obter dados experimentais necessários para investigar os mecanismos de sorção de vapor presentes no equilíbrio e obter informações a respeito da associação da água com a estrutura do sólido.

2. MATERIAIS E MÉTODOS

Dados de equilíbrio de sorção foram obtidos para partículas porosas de alumina ativada, previamente umedificadas, de três diferentes diâmetros (d_p): 2,80, 3,35 e 4,00 mm. Os experimentos de isotermas de equilíbrio de adsorção e dessorção foram conduzidos em um gerador automático de isotermas (Aquasorp, Decagon Devices Inc.), cuja característica principal consiste na determinação rápida e automática das isotermas por meio do método DDI. Este equipamento contém uma microbalança de precisão localizada no interior de uma câmara hermeticamente fechada com temperatura e umidade relativa controladas. Uma monocamada de partículas de alumina úmidas, de massa inicial conhecida, foi constituída em um cadinho de inox, o qual foi posteriormente inserido na câmara. Uma vez lacrada a câmara e escolhida a temperatura de operação e a faixa de atividade de água desejada, o experimento foi iniciado a partir do acionamento da bomba que proporcionou o escoamento de ar através da amostra. No interior da câmara, onde foi estabelecido um ambiente com condições controladas de temperatura e umidade relativa, a mostra poderia adsorver ou dessorver umidade até o momento em que a pressão de vapor da água presente no sólido entrasse em equilíbrio com a pressão de vapor do ambiente. A partir do ganho ou da perda de umidade do sólido segundo as condições do sistema, a massa da amostra foi registrada para um determinado valor de atividade da água e temperatura. Para que vários dados de massa de equilíbrio em função da atividade de água fossem obtidos, o que posteriormente possibilitou a determinação das curvas de umidade de equilíbrio, o escoamento de ar na câmara foi interrompido após um curto intervalo de tempo. Paralelamente, o valor medido de massa de equilíbrio em função de um valor específico de atividade de água foi endereçado a um microcomputador onde um software específico processava e armazenava os dados de sorção. Um novo valor de massa em função da atividade de água foi obtido para um

valor diferente de atividade de água mediante o acionamento automático da bomba, fornecendo novamente o escoamento de ar na amostra. O gerador automático de isotermas foi conectado ao microcomputador por intermédio de uma interface RS-32. Além da microbalança utilizada na determinação da massa do sólido, um sensor via infravermelho localizado na câmara determinou a atividade de água do material. O processo de dessorção de umidade foi realizado fornecendo à amostra ar seco proveniente de uma tubulação de 15 cm e comprimento e 3 cm de diâmetro recheada com material dessecante (sílica gel, $d_p = 1,44$ mm). O processo de adsorção, por sua vez, foi estabelecido mediante a saturação do ar com água deionizada antes de entrar em contato com a amostra no interior da câmara. Um reservatório de água localizado no interior do equipamento promoveu a saturação do ar e também minimizou a flutuação de temperatura quando isto ocorreu. Não foi possível um controle específico no conteúdo de umidade ou na atividade de água, mas o equipamento secou e umidificou o sólido para que dados de umidade de equilíbrio de sorção fossem obtidos. Uma vez que o método DDI forneceu a massa do sólido em função da atividade de água para diferentes valores de temperatura, a monocamada de partículas de alumina foi levada à estufa a $105 \pm 3^\circ\text{C}$ para a determinação da massa seca para que, finalmente, a umidade de equilíbrio pudesse ser conhecida. Após este período, as amostras foram acondicionadas em um dessecador por um período de 30 minutos, para que as amostras resfriassem até o momento no qual a temperatura ambiente fosse atingida, e suas massas aferidas em uma balança de precisão 10^{-4} g (Gehaka). Três valores de temperatura (T) foram estudados: 20, 30 e 40°C .

3. ANÁLISE DOS RESULTADOS

3.1. Isotermas de equilíbrio

Com o intuito de identificar o efeito das condições operacionais do sistema no processo de adsorção e dessorção, na Figuras 1 e 2 são apresentados, como exemplo, dados de umidade de equilíbrio em função da umidade relativa para uma monocamada de partículas de alumina de 4,00 mm de diâmetro e para os limites máximos e mínimos de temperatura do sistema (40 e 20°C). Os resultados mostram, como esperado, a influência das condições operacionais do sistema na umidade de equilíbrio, sobretudo da umidade relativa. A relação da umidade de equilíbrio com a umidade relativa do ar, conforme mostram os resultados das Figuras 1 e 2, apresentam diferentes estágios. As isotermas de adsorção são côncavas para cima para $\phi > 60\%$, enquanto que para valores abaixo deste, a relação da umidade de equilíbrio com a umidade relativa é linear. As isotermas de dessorção, por sua vez, apresentaram comportamento linear apenas para atmosferas com umidade relativa mais baixa ($\phi < 30\%$). Após este estágio, existe uma característica côncava para baixo de dependência da umidade de equilíbrio com valores de umidade relativa entre aproximadamente 30 e 60%. Para atmosferas com umidade relativa superior a 60%, a relação é novamente linear.

De acordo com van der Wel e Adam (1999), a característica linear das isotermas, em algumas regiões, indica que o processo de sorção aproxima-se da idealidade e não reflete fortes interações entre as moléculas de água e a estrutura do material. O desvio da idealidade está relacionado com a Lei de Henry, que expressa a idealidade de uma dissolução (gás em um líquido). Segundo esta Lei, para baixas pressões de vapor, existe uma relação linear entre a

umidade de equilíbrio e a umidade relativa do ar (Suherman *et al.*, 2010). No presente caso, uma vez que esta relação foi identificada para os menores valores de umidade relativa, a Lei de Henry pode ser aplicada. Isso implica que não existem interações significativas entre o sólido e as moléculas de água, principalmente para a situação na qual a Lei de Henry se aplica. No entanto, analisando as isotermas por toda a faixa de umidade relativa estudada, observa-se que a característica global das isotermas é não-linear. Dessa forma, é possível constatar que as fortes interações entre as moléculas de água e as estruturas do sólido, quando ocorrem, prevalecem durante todo o processo de adsorção e dessorção. Segundo Suherman *et al.* (2010), uma isoterma típica pode apresentar três estágios. O primeiro, para baixos valores de pressão de vapor, há uma dependência linear da umidade de equilíbrio com a umidade relativa (Lei de Henry). Com o aumento da pressão de vapor, a umidade de equilíbrio parece aproximar-se de um valor limite, dando início à formação da monocamada de vapor na superfície interna do sólido (Lei de Langmuir). Normalmente, a assíntota não é alcançada devido à formação de multicamadas de moléculas de água na superfície (Lei de BET), aumentando a umidade de equilíbrio com a umidade relativa. A uma pressão de vapor elevada, uma película líquida contínua se estabelece nos poros, dando origem à condensação capilar (Lei de Kelvin): quanto maior for a pressão de vapor, maiores são os poros que permanecem preenchidos com líquido por este mecanismo. Os diferentes estágios que podem ser identificados também quando são comparadas as isotermas de adsorção e dessorção indicam a presença da histerese. Por exemplo, para uma temperatura de 40°C e uma mesma umidade relativa do ar ($\phi = 50\%$) a umidade de equilíbrio para a adsorção é igual a aproximadamente 0,095 kg H₂O por kg de sólido seco, enquanto que para a dessorção a umidade de equilíbrio é igual a 0,13 kg H₂O por kg de sólido seco.

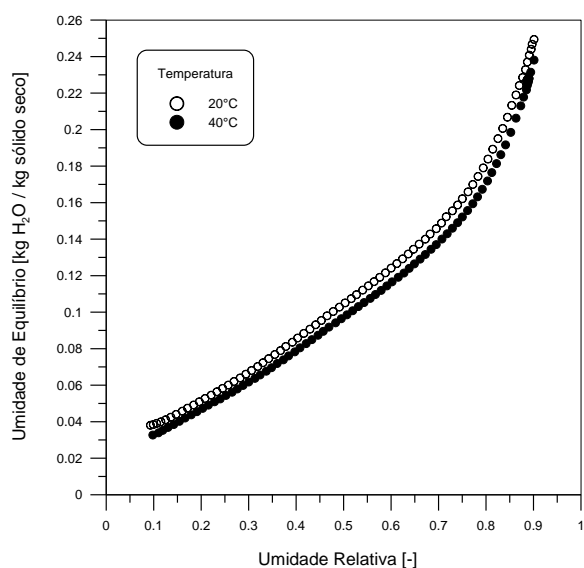


Figura 1 – Isotermas de adsorção para $d_p = 4,00$ mm.

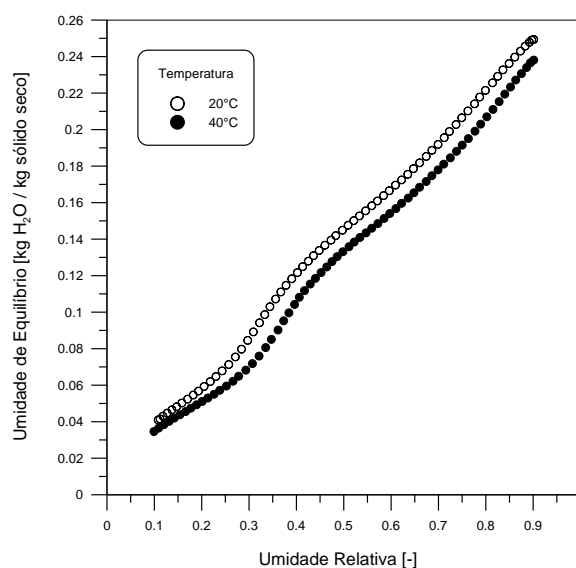


Figura 2 – Isotermas de dessorção para $d_p = 4,00$ mm.

Tomando como exemplo os dados de dessorção de umidade (Figura 1), é possível verificar que em uma atmosfera com 75% de umidade relativa, a umidade de equilíbrio para as partículas de alumina é 210 gramas de água por quilograma de sólido seco. Este fato indica uma forte afinidade da alumina com a água e, conseqüentemente, a característica higroscópica deste material, o que comprova que a água existente na alumina é principalmente umidade ligada. Isto foi comprovado obtendo-se uma relação linear entre a umidade relativa e a umidade de equilíbrio de dessorção da isoterma “inversa” (Strumillo e Kudra, 1986). Em contrário, materiais não-higroscópicos, como o PVC e outros polímeros (HDPE), apresentam uma umidade de equilíbrio igual a 2,4 (Aubin *et al.*, 2012) e $8,4 \times 10^{-4}$ (Suherman *et al.*, 2010) gramas de água por quilograma de sólido seco à uma mesma umidade relativa, respectivamente. Segundo os mesmos autores, a difusão de vapor foi o principal mecanismo na secagem dos polímeros.

3.2. Ajuste de modelos

Com o propósito de identificar um modelo que englobe os diferentes estágios identificados nas isotermas, foram ajustados modelos teóricos (Basu *et al.*, 2006) e modelos neurais (ANN). Os resultados dos ajustes são apresentados separadamente nas Figuras 3 e 4 para uma condição não utilizada no treinamento da rede neural para cada fenômeno de sorção.

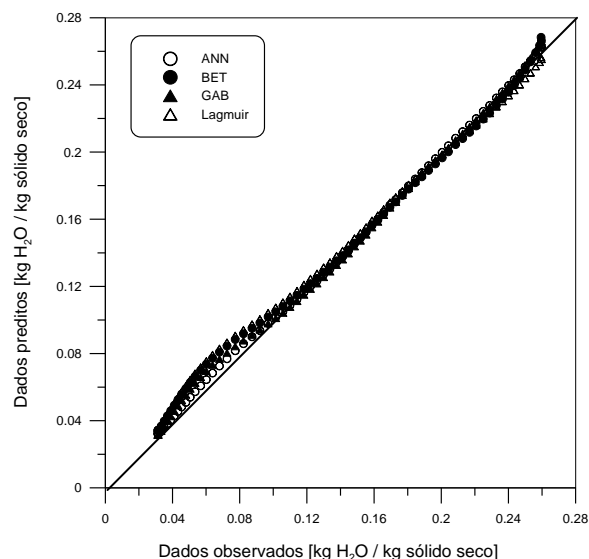


Figura 3 – Dados preditos e observados de umidade de equilíbrio para $d_p = 3,35$ mm e $T = 30^\circ\text{C}$ (dessorção).

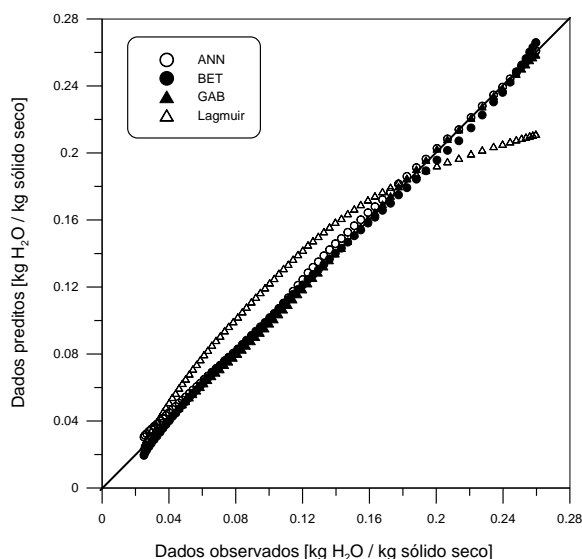


Figura 4 – Dados preditos e observados de umidade de equilíbrio para $d_p = 3,35$ mm e $T = 30^\circ\text{C}$ (adsorção).

Foi desenvolvida uma rede neural do tipo *feed-forward* para cada fenômeno de sorção (adsorção e dessorção) utilizando-se o toolbox do software Matlab® (R2007b, Mathworks). Ambas as redes neurais consistiram de uma camada de entrada com três neurônios (umidade relativa, temperatura e diâmetro de partícula) e uma camada de saída com apenas um neurônio (umidade de equilíbrio). A diferença entre as redes neurais desenvolvidas consiste no número de neurônios na

camada intermediária. A camada intermediária da rede desenvolvida para o fenômeno de adsorção foi constituída de seis neurônios, enquanto que para o fenômeno de adsorção, foram utilizados quatro neurônios na camada intermediária. Um total de oito experimentos foi utilizado no treinamento de cada rede neural.

Com base nos resultados apresentados nas Figuras 3 e 4, observa-se que o modelo de Langmuir forneceu o pior ajuste aos dados experimentais, sobretudo para o fenômeno de adsorção. Para materiais granulares porosos, como as partículas de alumina, o emprego deste modelo é limitado, possivelmente, por não ter como base a adsorção de vapor multicamada e não considerar possíveis interações entre as moléculas de água adsorvidas. Logo, o ajuste global predito pelo modelo de Langmuir fica comprometido. Já para as situações na qual a adsorção multicamada é considerada, como nos modelos de BET e GAB, o ajuste é mais satisfatório, mesmo quando as teorias por trás do desenvolvimento destes modelos têm sido bastante questionadas, como por exemplo, a taxa de condensação na primeira camada é igual à taxa de evaporação da segunda camada (Basu *et al.*, 2006). O ajuste proporcionado pelos modelos de BET e GAB para o fenômeno de dessorção não são satisfatórios para dados de umidade de equilíbrio entre 0,10 e 0,04 kg água por kg de sólido seco, isto é, para as condições de ambiente nas quais a umidade relativa está entre 10 e 40%, possivelmente devido às simplificações feitas no desenvolvimento dos modelos. Por outro lado, os modelos teóricos de BET e GAB conseguiram prever com precisão a umidade de equilíbrio para o fenômeno de adsorção em uma ampla faixa de umidade relativa do ar. Convém ressaltar que os modelos teóricos são baseados em teorias cinéticas de adsorção, que buscam prever dados de adsorção de umidade com base na condensação capilar na superfície interna dos poros. Comparando-se as isotermas de equilíbrio apresentadas nas Figuras 1 e 2, observa-se que a variação da umidade de equilíbrio com a umidade relativa assume comportamentos diferentes para os fenômenos estudados. Os dados de umidade de equilíbrio preditos pelo modelo neural se ajustam satisfatoriamente aos experimentais mesmo para as condições nas quais os modelos teóricos não foram capazes de fornecer resultados preditos coerentes com os observados ($10 < \phi (\%) < 40$), mesmo para os dados que não foram utilizados no treinamento da rede neural ($d_p = 3,35 \text{ mm}$ e $T = 30^\circ\text{C}$). É interessante notar que o modelo neural representou satisfatoriamente os dados experimentais de adsorção por toda a faixa de umidade relativa estudada, assim como os modelos teóricos. Deste modo, redes neurais artificiais podem ser utilizadas para prever com boa exatidão dados experimentais baseados na teoria cinética de adsorção. A principal vantagem dos modelos neurais (modelo matemático) sobre os modelos teóricos é que a utilização da ANN permite a inclusão de variáveis de processo (temperatura e pressão, por exemplo) e de variáveis que levam em consideração as características do sólido (diâmetro de partícula, por exemplo), o que não é possível nos modelos de Langmuir, BET e GAB. A possibilidade de consideração de diferentes variáveis do processo na predição dos dados de sorção é uma característica da rede neural importante, principalmente quando se deseja investigar a influência das características do ambiente na umidade de equilíbrio. Isso faz com que modelos empíricos e semi-empíricos que levam em consideração os efeitos das condições operacionais, principalmente, não precisam ser utilizados com o intuito de aumentar a precisão das variáveis preditas, uma vez que muitos destes modelos apresentam uma grande quantidade de parâmetros a serem estimados e muitos destes parâmetros apresentam característica não-linear (Barrozo *et al.*, 2008).

3.4. Variáveis termodinâmicas

Para a determinação de propriedades termodinâmicas de interesse, como o calor de vaporização e o calor isostérico de sorção, foram utilizados os cálculos descritos nos trabalhos de Prado e Sartori (2009) e Togrul e Arslan (2006), respectivamente. As Figuras 5 e 6 trazem, como exemplo, a relação dos parâmetros termodinâmicos com a umidade de equilíbrio para uma monocamada de partículas de alumina de 3,35 mm de diâmetro.

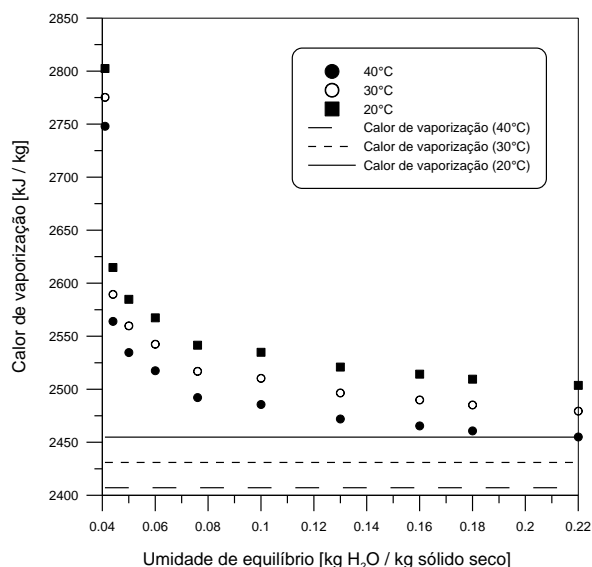


Figura 5 – Calor de vaporização para $dp = 3,35$ mm.

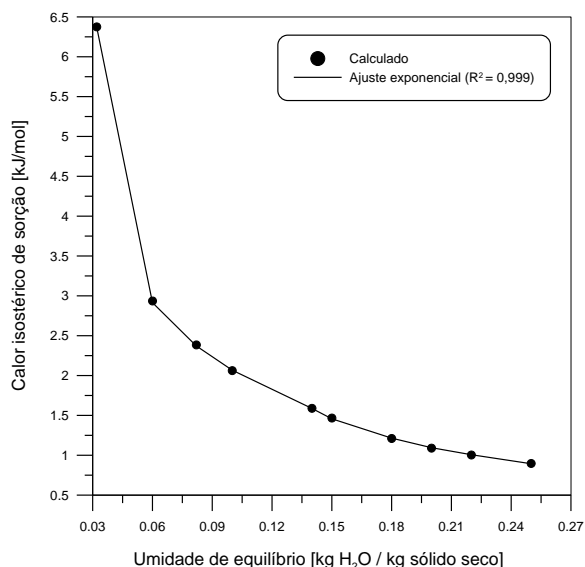


Figura 6 – Calor isostérico para $dp = 3,35$ mm.

É possível observar nos dados apresentados na Figura 6 que o calor de vaporização decresce exponencialmente com o aumento da umidade de equilíbrio e diminui com o aumento da temperatura. Este comportamento reflete a interação umidade-sólido no fenômeno de dessorção, conforme observado por outros autores (Prado e Sartori, 2009), indicando que para maiores valores da umidade de equilíbrio esta interação é menor. À medida que ocorre a diminuição da umidade, água contida no interior do material (líquido e vapor) é mais difícil de ser dessorvida, visto a resistência imposta ao movimento da umidade pela estrutura do material. Logo, a energia necessária para remover a água existente no material poroso será sempre maior para as situações nas quais o material apresenta baixo conteúdo de umidade. A umidade está fortemente ligada à estrutura do sólido devido interações físicas e químicas, aumentando a quantidade de energia requerida para menores conteúdos de umidade. Isso é justificado pelo fato de que, quando o conteúdo de umidade é maior, a tendência do calor de vaporização é de se aproximar ao valor do calor latente de vaporização da água pura (representado pelas linhas no gráfico da Figura 5), significando a remoção da água livre do sólido. Quanto aos resultados do calor isostérico de sorção (Figura 6) é possível constatar que, com a redução do conteúdo de umidade, ocorreu um aumento da energia necessária para remover a água existente no material

poroso. O suprimento de calor para o material durante os estágios finais da secagem deverá ser elevado o suficiente para elevar a difusão da umidade através dos interstícios das partículas. No âmbito da operação de secagem, no qual é necessário um produto seco com umidade final desejada e um processo com custos operacionais adequados, os resultados apresentados nas Figuras 5 e 6 são muito importantes, pois indicam as características higroscópicas do material e as possíveis dificuldades em remover a água nele existente.

4. CONCLUSÕES

No presente trabalho foram obtidas as isotermas de sorção para partículas de alumina ativada de diferentes diâmetros com base no método DDI. O método mostrou-se adequado na obtenção de dados de equilíbrio de sorção em uma ampla faixa de condições operacionais. As partículas de alumina são materiais higroscópicos e possuem as moléculas de água fortemente ligadas à sua estrutura. Modelos teóricos que consideram a adsorção de vapor multicamada e os modelos neurais representaram boa concordância com os dados experimentais de umidade de equilíbrio. Por outro lado, o modelo baseado na cinética de adsorção monocamada não forneceu ajuste satisfatório. Com base na obtenção de propriedades termodinâmicas de interesse, verificou-se que maior energia é necessária para evaporar a água a baixos conteúdos de umidade.

5. REFERÊNCIAS

AUBIN, A.; ANSART, R.; HEMATI, M.; LASUYE, T.; BRANLY, M. Modeling and simulation of drying operation in pvc powder production line: a pneumatic drying model. In Proceedings of the 18th International Drying Symposium (IDS 2012), Xiamen, China, 2012.

BARROZO, M.A.S.; SILVA, A.A.M.; OLIVEIRA, D.T. The use of curvature and bias measures to discriminate among equilibrium moisture equations for mustard seed. *J. Stored Prod. Res.*, v.44, p. 65–70, 2008.

BASU, S.; SHIVHARE, U. S.; MUJUMDAR, A. S. Models for sorption isotherms for foods: a review. *Drying Tech.*, v.24, p. 917-930, 2006.

SUHERMAN, PEGLOW, M.; TSOTSAS, E. Measurement and modelling of sorption equilibrium curve of water on pa6, pp, hdpe and pvc by using flory-huggins model. *Reaktor*, v.13, p. 89-94, 2010.

PRADO, M. M.; SARTORI, D. J. M. Moisture Desorption Isotherms of Seeds Having Mucilage Coating. *Biosyst. Eng.*, v.103, p. 187-197, 2009.

TROGUL, H.; ARSLAN, N. Moisture Sorption Behavior and Thermodynamic Characteristics of Rice Stored in a Chamber under Controlled Humidity. *Biosyst. Eng.*, v. 95, p. 181-195, 2006.

van der Wel, G.K.; Adan, O.C.G. Moisture in organic coatings – a review, *Prog. Org. Coat.*, v.37, p. 1-14, 1999.