



PI04083440
PI04083440

REPÚBLICA FEDERATIVA DO BRASIL
MINISTÉRIO DO DESENVOLVIMENTO, INDÚSTRIA E COMÉRCIO EXTERIOR
INSTITUTO NACIONAL DA PROPRIEDADE INDUSTRIAL

CARTA PATENTE Nº PI 0408344-0

O INSTITUTO NACIONAL DA PROPRIEDADE INDUSTRIAL concede a presente PATENTE DE INVENÇÃO, que outorga ao seu titular a propriedade da invenção caracterizada neste título, em todo o território nacional, garantindo os direitos dela decorrentes, previstos na legislação em vigor.

(21) Número do Depósito: PI 0408344-0

(22) Data do Depósito: 21/01/2004

(43) Data da Publicação do Pedido: 30/09/2004

(51) Classificação Internacional: G01N 31/22

(30) Prioridade Unionista: 19/03/2003 GB 0306278.3

(54) Título: DESSECANTE INDICADOR E MÉTODO DE PREPARAÇÃO DO MESMO

(73) Titular: PQ SILICAS UK LIMITED. Endereço: Bank Quay, 4 Liverpool Road, Warrington, Cheshire, WA5 1AQ, Reino Unido (GB).

(72) Inventor: STEPHEN MORETON

Prazo de Validade: 10 (dez) anos contados a partir de 18/02/2015, observadas as condições legais.

Expedida em: 18 de Fevereiro de 2015.

Assinado digitalmente por:

Liane Elizabeth Caldeira Lage
Diretora de Patentes Substituta



“DESSECANTE INDICADOR E MÉTODO DE PREPARAÇÃO DO MESMO”

Esta invenção refere-se aos dessecantes indicadores baseados em sílica.

5 Géis de sílica indicadores coloridos de cobalto são usados em uma variedade de aplicações, por exemplo para indicar a captação de umidade em colunas secadoras de gás. Outras aplicações de secagem incluem seu uso em respiradouros de transformador, respiradouros de tanque, na proteção de eletrônicos e sistema de telecomunicação e em dessecadores de laboratório. É
10 estimado que aproximadamente 4.000 toneladas de gel indicador de cloreto de cobalto são usadas anualmente em uma base global.

 Géis contendo cobalto para uso como indicadores de umidade têm sido descritos na Patente US 2.460.071 (descrevendo cloreto de cobalto), Patente US 2.460.069 (descrevendo brometo de cobalto), Patente US
15 2.460.073 (descrevendo iodeto de cobalto), Patente US 2.460.074 (descrevendo tiocianato de cobalto), Patente US 2.460.065 (descrevendo sulfato de cobalto) e Patente US 2.460.070 (descrevendo fosfato de cobalto).

 Gel de sílica indicador é correntemente produzido pela impregnação de gel de sílica ou de um hidrogel de sílica com uma solução de
20 cloreto de cobalto para produzir um produto final granular, seco, que contém um mínimo de 0,5% de cloreto de cobalto e que é de cor azul, mudando para rosa quando água tem sido absorvida. Gel umidificado é gel de sílica que tem sido saturado com água da fase vapor com o objetivo de evitar a decrepitação ou desintegração sob impregnação. Se a solução de cloreto de cobalto for
25 adicionada diretamente no gel seco, o tamanho do grão será reduzido.

 A classificação de perigo do cloreto de cobalto na legislação européia foi recentemente emendada (notificação de EEC, 15/12/98) com a consequência de que o uso de gel indicador de cloreto de cobalto em aplicações industriais agora requer controle muito mais rigoroso para garantir

que os limites de exposição sejam estritamente controlados. Se alternativas aceitáveis ao gel indicador de cloreto de cobalto não estiverem disponíveis para indicar quando saturação tem ocorrido em aplicações de secagem de gás/ar, por exemplo, isto poderia ter sérias implicações sobre os processos
 5 posteriores dos usuários, por exemplo corrosão através de dano por umidade.

Tem sido demonstrado que o composto de vanádio VOCl_3 , quando impregnado em gel de sílica dá uma mudança de cor de incolor para amarela para laranja para vermelha para marrom à medida que a umidade aumenta de acordo com as seguintes referências:

- 10 Belotserkovskaya et al., "Indicator properties of vanadium-modified silicas and zeolites" *Zh. Prikl. Khim.* (Leningrad), 63(8), 1674-9;
 Malygin, A.A. "Synthesis and study of physicochemical properties of vanadium-containing silica - a humidity indicator", Sb: *Nauch. Tr. VNII Lyuminoforov / Osobo Chist. Veshchestv*, 23, 24-8; and
 15 Malygin, A.A. et al, "Study of properties of vanadium-containing silica gel", *Zh. Prikl. Khim.* (Leningrad), 52(9), 2094-6.

Contudo, VOCl_3 é corrosivo, tóxico e difícil de preparar e manusear.

- Patente US 2.460.072 e Patente US 2.460.067 descrevem o uso
 20 de cloreto de cobre (II) e de brometo de cobre (II), respectivamente, mas as quantidades destes usadas nestas patentes significam que os produtos baseados em sílica lá descritos não são consideradas candidatas adequadas para um indicador de umidade baseado em sílica comercial por causa da toxicidade potencial e de considerações ambientais.

- 25 Um sistema baseado em cloreto de cobre no qual é adicionado cloreto adicional na forma de um cloreto solúvel, tal como cloreto de magnésio, tem sido descrito no pedido de patente internacional WO 01/09601 A1. Outro sistema, no qual sais de brometo solúveis são adicionados em sais de cobre e impregnados em gel de sílica também tem sido descrito (pedido de

patente internacional WO 2002/57772 A). Este muda de cor na região de umidade relativa (R.H.) de 20%, que é semelhante à umidade na qual o sistema de cloreto de cobalto sofre sua mudança de cor.

Outro sistema que muda de cor em umidade semelhante ou ligeiramente maior (20-30%) é baseado em sais de ferro (III), em particular sulfato de amônio e ferro (III) (pedido de patente internacional WO 00/65339). Outros sistemas têm sido recentemente descritos empregando indicadores de pH incorporados no gel (pedido de patente coreana 2002015163 A e pedido de patente chinesa 1269507 A). Contudo estes sistemas orgânicos sofrem de várias desvantagens. Todos são termicamente instáveis, limitando assim o número de vezes que podem ser regenerados por aquecimento. Alguns contêm ácido sulfúrico para ajustar o pH. Isto tem implicações de corrosão de metais em contato com eles. Alguns são fotossensíveis e desbotam em luz brilhante.

Os sistemas correntes em geral mudam de cor em umidades relativas ao redor de, ou acima de umidade relativa de 20%. Para muitas aplicações isto é ideal. Contudo, não é apropriado para aplicações nas quais é requerida uma mudança de cor em uma umidade menor. Exemplos disto podem incluir respiradouros para unidades de transformador onde até mesmo níveis muito baixos de umidade não podem ser tolerados.

Há uma necessidade de um sistema que possua uma mudança de cor pronunciada em uma umidade relativa baixa (abaixo de R.H. de 20%, por exemplo R.H. de 15% ou menor). O sistema baseado em ferro acima não pode alcançar isto. Não está claro se os sistemas orgânicos podem mas possuem desvantagens como as descritas acima. Os sistemas de cobre podem ser feitos para mudarem de cor em umidade baixa requerida mas com o objetivo de assim o fazerem, e ainda terem uma mudança de cor distinta, têm que conter níveis de cobre relativamente altos (por exemplo de aproximadamente 0,1% ou maior). Em tais níveis a toxicidade do cobre se

torna um problema. Níveis baixos de cobre quer não resultam em uma mudança de cor na umidade desejada, quer suas cores não são distintas. Um problema adicional com tais sistemas é sua sensibilidade à temperatura. Tem sido verificado que aqueles sistemas baseados em cobre que mudam na
5 umidade requerida são muito sensíveis à temperatura na qual são secos. Temperaturas de secagem diferindo em apenas uma poucas dezenas de graus resultam em géis de cores muito diferentes variando de tonalidades esverdeada pálida a marrom/verde oliva escura. Tais variações gerariam dificuldades na manufatura e na regeneração. Tentativa de estabilizar a cor
10 pela adição de mais cloreto apenas desloca a R.H. % da mudança de cor para um valor muito alto.

Esta invenção almeja proporcionar um sistema de indicação de umidade que é capaz de produzir uma mudança de cor distinta em uma percentagem baixa de umidade relativa e pode estar substancialmente
15 inteiramente livre de cobre.

De acordo com a invenção, um dessecante indicador compreende um material baseado em sílica que está proporcionado com, por exemplo impregnado com, uma fonte de ferro e uma fonte de brometo.

Os constituintes ferro e brometo constituem o sistema
20 indicador ativo primário do dessecante.

A fonte de ferro está tipicamente presente em uma quantidade de 0,01 por cento a até 2,0 por cento em peso, calculada como Fe com respeito ao peso do material baseado em sílica anidra.

A fonte de brometo pode estar presente em uma quantidade tal
25 que a razão em peso de Br para Fe é pelo menos 0,1:1.

O dessecante da invenção normalmente estará essencialmente livre de cobre; contudo, a possível presença não está excluída de, por exemplo, níveis traço de impureza de cobre ou até mesmo de cobre introduzido deliberadamente no sistema em níveis menores do que 0,002 por

cento em peso com respeito ao peso do material baseado em sílica anidra.

O material baseado em sílica pode ser qualquer material capaz de atuar como um dessecante. Tipicamente, um gel de sílica é usado como o material, mas outras formas de sílica podem ser utilizadas. O material baseado em sílica pode possuir qualquer uma das formas físicas normalmente disponíveis. Em particular, a forma pode ser grânulos irregulares ou glóbulos aproximadamente esféricos (muitas vezes chamados de gel de sílica esférico ou globular).

Um gel de sílica particularmente útil possui um volume de poro para nitrogênio entre $0,2 \text{ cm}^3 \text{ g}^{-1}$ e $2,0 \text{ cm}^3 \text{ g}^{-1}$ e uma área superficial de BET dentro da faixa de $200 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ a $1.500 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$. Normalmente, o tamanho de partícula médio de um tal gel de sílica estará dentro da faixa de 0,1 mm a 8 mm.

A fonte de ferro é normalmente um sal de ferro (III). Sais típicos incluem sulfato de ferro (III), cloreto de ferro (III), e nitrato de ferro (III). Melhores resultados são obtidos usando os sulfatos duplos, ou alumes, sulfato de amônio e ferro (III) e sulfato de potássio e ferro (III). Alternativamente o ferro pode ser introduzido no estado de ferro (II), por exemplo, como sulfato de amônio e ferro (II), em cujo caso se oxidará ao estado de ferro (III) durante os estágios de impregnação e secagem. A quantidade de fonte de ferro, calculada como Fe, é de até 2,0 por cento em peso de material baseado em sílica anidra, mas dessecantes indicadores excelentes podem ser produzidos usando quantidades muito maiores de Fe. Preferivelmente, a quantidade de Fe está dentro da faixa de 0,02 a 1,0 por cento em peso, com maior preferência dentro da faixa de 0,05 a 0,3 por cento em peso com respeito ao material baseado em sílica anidra.

A fonte de brometo pode ser qualquer material que atua como uma fonte de íon brometo no material baseado em sílica. Qualquer brometo solúvel em água pode ser usado e fontes de brometo típicas incluem brometos

de metal alcalino, brometos de metal alcalino-terroso, brometos de metal de transição e brometo de amônio. Fontes de brometo preferidas são brometo de sódio, brometo de potássio, brometo de cálcio, brometo de magnésio, brometo de zinco e brometo de amônio.

- 5 A quantidade de fonte de brometo presente pode estar relacionada com a quantidade de fonte de ferro presente. A razão de Br para Fe pode ser de pelo menos 0,1:1 em peso e de até 100:1 em peso. Mais normalmente, a razão de Br para Fe está dentro da faixa de 0,5:1 a 50:1 em peso e comumente a razão está dentro da faixa de 1:1 a 20:1. Normalmente, 10 embora bem sempre, a quantidade de brometo é igual a, ou maior do que, a quantidade de ferro.

- Um dessecante de acordo com a invenção pode ser ajustado para produzir uma mudança de cor marcante quando a quantidade de água adsorvida for tal que a umidade relativa em equilíbrio esteja dentro da faixa 15 de 5 a 15 por cento, com o propósito de indicar a necessidade de o usuário repor ou reativar o gel de sílica. Para algumas aplicações de dessecante uma umidade relativa diferente em equilíbrio pode ser preferida, em cujo caso outras razões de Br para Fe podem ser mais apropriadas para produzir uma mudança de cor em uma umidade relativa diferente.

- 20 O dessecante indicador da invenção tipicamente demonstra uma mudança de cor de marrom/âmbar escuro na ausência de umidade para amarela pálida quando em equilíbrio com uma atmosfera com uma umidade relativa de cerca de 10% ou maior. A cor do dessecante anidro pode ser afetada pela quantidade de fonte de ferro presente e pela razão de Br para Fe. 25 A presença de brometo tem o efeito surpreendente de intensificar a cor seca, inicial, do dessecante indicador quando comparado com um dessecante contendo a mesma quantidade de ferro mas menos brometo. A presença de brometo também tem o efeito surpreendente de mover o ponto no qual a mudança de cor ocorre em uma umidade relativa percentual menor quando

comparado com um dessecante indicador contendo a mesma quantidade de ferro mas não brometo.

Um método de preparação de um dessecante indicador de acordo com a invenção compreende impregnar um material baseado em sílica com uma fonte de ferro e uma fonte de brometo, introduzindo deste modo no material baseado em sílica a fonte de ferro em uma quantidade de até 2,0 por cento em peso, calculada como Fe com respeito ao material baseado em sílica anidra, e a fonte de brometo em uma quantidade tal que a razão em peso de Br para Fe é de pelo menos 0,1:1.

Em um processo típico, o material baseado em sílica dessecante indicador, por exemplo gel de sílica, é preparado pelo contato de material baseado em sílica com uma solução de um sal de ferro (III) contendo de 0,05 por cento em peso de sal até a concentração de saturação de sal de ferro, por exemplo por embebedimento de gel de sílica branco na solução de sal de ferro. Gel umedecido (i.e. gel de sílica previamente seco que tem estado em contato com uma fonte de umidade, tal como vapor, até que o teor de água seja de aproximadamente 20 a 30 por cento em peso) é preferido, mas o uso de gel seco ou de um hidrogel é aceitável. Quando gel seco é usado, os grânulos decrepitam-se, de modo que o produto possui um tamanho de partícula menor do que o do produto original, mas, em geral, o tamanho de partícula ainda é satisfatório para uso como um agente dessecante.

Para um típico sal de ferro tal como sulfato de amônio e ferro (III), a solução usada pode variar de 0,1 por cento em peso a aproximadamente 40 por cento em peso (saturação a 25°C), ou maior se temperatura mais altas forem utilizadas. Preferivelmente, a solução contém 1 a 20 por cento em peso de sal de ferro, por exemplo sulfato de amônio e ferro (III), a 25°C. O uso de uma concentração maior de sal de ferro ajuda a reduzir o tempo de processamento para preparar o dessecante indicador baseado em sílica.

Normalmente, a solução contendo a fonte de ferro usada para impregnar o material baseado em sílica também contém a fonte de brometo. A solubilidade de fontes de brometo adequadas, tal como brometo de sódio, é normalmente tal que não há problema de obtenção de uma solução
5 suficientemente concentrada e a concentração da fonte de brometo na solução será determinada pela razão desejada de brometo para ferro a ser alcançada.

Em um processo típico, o material baseado em sílica é embebido na solução por um período de 10 minutos a 10 dias, por exemplo de 1 hora a 30 horas, e tipicamente de 2 horas a 12 horas. A solução em excesso
10 é drenada e o gel pode ser seco a de 80°C a 230°C depois do qual ele desenvolve uma cor marrom ou âmbar escura.

Um produto impregnado seco nesta maneira normalmente terá uma perda de peso após o aquecimento a 145°C por 16 horas menor do que 10 por cento em peso. Preferivelmente, a perda de peso a 145°C é menor do que
15 2 por cento em peso.

Alternativamente, o material baseado em sílica pode ser impregnado pela mistura com uma quantidade pequena de uma solução concentrada de impregnantes, como descrito em US 2.460.067. Tipicamente, um material baseado em sílica tal como gel de sílica é umidificado para cerca
20 de 15 a 30 por cento de umidade e então impregnado com uma solução relativamente concentrada de um sal de ferro (III) e uma fonte de brometo, a quantidade de solução usada sendo apenas suficiente para produzir a carga requerida sobre a sílica. Por exemplo, usando este método, uma carga de cerca de 0,27 por cento em peso de Fe e 1,8 por cento em peso de brometo
25 baseada em material baseado em sílica pode ser produzida pela adição de cerca de 14 g de uma solução contendo 2,0 g de sulfato de amônio e ferro (III) dodeca-hidratado e 2,0 gramas de brometo de sódio para 100 g de gel de sílica umidificado (contendo 17,2% de água). O gel de sílica produzido contém uma razão de Br para Fe de aproximadamente 7:1.

Algumas vezes é conveniente impregnar o gel de sílica com soluções separadas de impregnantes em seqüência. Após a mistura do gel de sílica com a solução ou as soluções ele é seco como previamente descrito, tipicamente na faixa de 80°C a 230°C.

5 A segunda técnica pode, comparada com o método no qual o gel de sílica é embebido em uma solução, ser vantajosa porque os níveis de aditivo são mais fáceis de controlar. A fonte de ferro e a fonte de brometo não são necessariamente absorvidas de uma solução comum na proporção na qual estão presentes na solução. Portanto, após uma batelada de gel de sílica ter
10 sido impregnada por embebimento, é normalmente necessário ajustar as concentrações da fonte de ferro e da fonte de brometo na solução de embebimento antes que ela possa ser novamente usada. Isto não é um problema com o método alternativo usando uma quantidade pequena de solução relativamente concentrada.

15 Tem sido verificado que os dessecantes indicadores baseados em sílica que têm sido preparados de acordo com a invenção mostram uma mudança de cor forte quando se aproximam do equilíbrio com umidades relativas de cerca de 10-20%, de âmbar ou marrom escura para amarela pálida. A mudança de cor é reversível quando o dessecante é seco e o
20 dessecante pode ser portanto regenerado pelo menos uma vez, e freqüentemente muitas vezes, para uso adicional.

Em contraste com os dessecantes de brometo de cobre descritos em US 2.460.067 e alguns daqueles em outros sistemas baseados em cobre descritos acima, tem sido verificado que a cor do material seco e a
25 umidade relativa na qual uma mudança de cor ocorre é quase não afetada pela temperatura na qual o material é seco. Onde uma cor alternativa é preferida, esta pode ser prontamente produzida pelo ajuste das quantidades de ferro e de brometo e da razão destes componentes. A umidade relativa na qual uma mudança de cor ocorre também pode ser variada pela variação da quantidade

e das razões destes componentes.

A invenção é ilustrada pelos seguintes exemplos não limitantes.

EXEMPLOS

- 5 Nos seguintes exemplos "gel de sílica umidificado" significa gel de sílica Sorbsil, de tamanho de partícula de 2,5 mm a 6,0 mm, disponível na INEOS Silica Limited (anteriormente Crosfield Limited), que tem sido exposto ao ar úmido, ou vapor, até que a estrutura porosa contenha água em uma extensão maior do que 70% de sua capacidade para reter água.
- 10 Tipicamente, tal gel contém 22% a 27% em peso de água.

- As mudanças de cor associadas com os géis indicadores foram determinadas pelo posicionamento de amostras (tipicamente cerca de 9 a 13 gramas) em uma série de tubos de vidro e passando ar em várias umidades relativas através das amostras por 7 horas em uma vazão de fluxo de 4 litros
- 15 por minuto. As cores dos produtos foram medidas utilizando uma Minolta CR200 Chromameter, calibrado para uma placa branca padrão empregando CIE Illuminant C e um ângulo de observador de 2°. Resultados foram expressados usando o sistema $L^*a^*b^*$ no qual L^* representa a luminosidade (quanto maior o valor de mais clara é a tonalidade), a^* o componente
- 20 vermelho/verde (valores positivos são vermelhos, valores negativos são verdes) e b^* o componente amarelo/azul (valores positivos são amarelos, valores negativos são azuis).

Exemplo 1

- Quantidades de 100 g de gel de sílica umidificado foram
- 25 embebidas em 200 ml de soluções contendo várias quantidades de sulfato de amônio e ferro (III) dodeca-hidratado (alume de ferro) e brometo de magnésio hexa-hidratado por quatro horas com agitação suave em intervalos horários. A solução foi então decantada e o gel drenado e então seco a 145°C por 16 horas. O gel seco foi analisado para seu teor de ferro e de brometo e suas

cores medidas após exposição a uma faixa de umidades relativas.

Composições são dadas na Tabela 1.

TABELA 1

Composição	Composição da solução		Composição de gel seco		Relação em peso Br:Fe
	% Alume de ferro	% $\text{MgBr}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	% Fe	% Br	
1a	1	0	0,06	0	0
1b	1	10	0,05	0,85	17
1c	1	20	0,07	1,70	24,3
1d	3	0	0,09	0	0
1e	3	3	0,10	0,32	3,2
1f	3	20	0,13	2,04	15,7
1g	5	0	0,16	0	0
1h	5	3	0,17	0,40	2,4
1i	5	20	0,14	2,05	14,6
1j	10	0	0,20	0	0
1k	10	10	0,18	1,42	7,9
1l	10	20	0,23	2,57	11,2

- Os géis indicadores mencionados na Tabela 1 foram expostos a correntes de ar em várias umidades relativas (R.H. %), como descrito acima, e as cores resultantes medidas e registradas abaixo na Tabela 2.

TABELA 2

Composição	% R.H.	L*	A*	B*	Cor
1a	0	47,94	+4,36	+27,98	Laranja
	10	48,34	+4,49	+26,71	Laranja
	20	53,10	+2,73	+24,52	Laranja claro
	40	52,41	+1,48	+18,82	Laranja pálido
	80	61,14	+0,07	+13,96	Amarelo pálido
1b	0	41,04	+19,58	+52,06	Laranja profundo
	10	55,41	-2,61	+15,32	Amarelo pálido
	20	57,41	-2,18	+13,59	Amarelo pálido
	40	62,84	-0,91	+3,97	Quase incolor
	80	65,76	-1,25	+6,88	Quase incolor
1c	0	37,07	+19,92	+42,39	Laranja profundo
	10	56,74	-3,73	+21,68	Amarelo pálido
	20	60,79	-1,50	+9,56	Amarelo muito pálido
	40	63,83	-0,52	+4,70	Quase incolor
	80	63,80	-0,71	+7,39	Quase incolor
1d	0	47,40	+5,44	+32,56	Laranja
	10	49,54	+5,17	+32,52	Laranja
	20	50,57	+3,85	+31,64	Laranja claro
	40	55,66	-0,52	+12,21	Amarelo pálido
	80	61,47	-0,66	+4,66	Quase incolor

1e	0	45,07	+13,26	+53,62	Laranja
	10	46,38	+4,43	+35,32	Laranja claro
	20	57,72	+1,54	+31,80	Laranja pálido
	40	62,48	-1,12	+12,27	Laranja muito pálido
	80	62,28	-1,12	+8,04	Quase incolor
1f	0	31,02	+21,53	+35,23	Marrom/laranja profundo
	10	44,91	+2,29	+41,48	Amarelo
	20	55,67	-1,79	+20,92	Amarelo
	40	58,10	-0,75	+10,71	Amarelo muito pálido
	80	62,26	-0,45	+7,65	Quase incolor
1g	0	51,47	+6,48	+35,34	Laranja
	10	48,26	+7,22	+35,46	Laranja
	20	47,43	+5,75	+31,28	Laranja claro
	40	56,88	-0,14	+16,74	Amarelo pálido
	80	63,02	-0,97	+40,90	Quase incolor
1h	0	39,02	+13,35	+37,28	Laranja
	10	43,74	+7,59	+33,03	Laranja claro
	20	55,31	+2,16	+13,76	Laranja claro
	40	64,22	-1,72	+10,36	Amarelo pálido
	80	70,03	-1,90	+27,64	Quase incolor
1i	0	28,02	+20,64	+39,30	Marrom
	10	42,17	+7,37	32,86	Amarelo/laranja
	20	49,36	+2,34	+20,23	Laranja pálido
	40	62,13	+0,30	+13,36	Amarelo pálido
	80	60,68	-0,29	+41,14	Amarelo pálido
1j	0	46,19	+9,20	+38,26	Laranja
	10	48,41	+9,25	+37,94	Laranja
	20	50,12	+5,96	+25,68	Laranja claro
	40	51,38	+1,57	+14,24	Laranja pálido
	80	61,10	-1,35	+21,98	Amarelo pálido
1k	0	26,91	+17,63	+31,36	Marrom/âmbar profundo
	10	32,78	+17,16	+36,98	Âmbar
	20	48,16	+6,50	+30,38	Laranja
	40	53,99	+1,37	+19,49	Laranja claro
	80	63,56	-2,83	+19,23	Amarelo pálido
1l	0	24,25	+17,70	+32,52	Marrom
	10	32,80	+16,06	+38,90	Âmbar
	20	43,25	+10,11	+21,96	Âmbar
	40	54,96	-0,97	+18,86	Amarelo
	80	60,91	-1,63	+18,86	Amarelo claro

Composições 1a, 1d, 1g e 1j acima não contêm ferro e deste modo servem como controles para as outras. Estes controles mostram um desbotamento gradual de cor na passagem de um estado seco para um úmido. Aquelas com brometo tiveram todas cores muito mais escuras quando secas

comparadas com aquelas sem brometo, mas todas as composições, com ou sem brometo, se tornaram amarelas pálidas ou quase incolores quando expostas à umidade. Visto que iniciam com uma tonalidade muito mais escura do que a dos sistemas sem brometo, mas acabam com uma cor umidificada
5 pálida semelhante, a mudança de cor total é muito mais dramática nos géis contendo brometo. O melhor parâmetro para seguir as mudanças de cor é o valor de a^* (componente vermelho/verde) visto que é este que é o contribuinte principal para a cor âmbar inicial. Plotagem deste contra umidade relativa % mostra uma queda súbita de a^* ao ir de R.H. de 0% para R.H. de 10% a 20%
10 para os sistemas contendo brometo, mas não para aqueles sem brometo. Este efeito é especialmente evidente nas composições 1e, 1f, 1h e 1i acima. Nestes casos a queda no valor de a^* é particularmente pronunciada entre R.H. de 0% e R.H. de 10%, muito menor entre 10% e 20%, depois é muito suave. Visualmente, isto resulta em uma mudança de cor dramática no momento no
15 qual a umidade relativa tem alcançado cerca de 10%. Isto contrasta com os valores de a^* para os controles que mostram apenas um declínio constante e modesto na passagem de R.H. de 0% para 20% para 40%.

Exemplo 2

Quantidades pesadas de sulfato de amônio e ferro (II) dodeca-
20 hidratado (alume de ferro) e de brometo de magnésio hexa-hidratado foram dissolvidas em 5 cm³ de água e misturados com 134 gramas de gel umidificado contendo 24,5% de água e então secos a 145°C por 16 horas. As quantidades foram calculadas para dar 100 gramas de gel indicador após a secagem contendo níveis semelhantes de ferro mas quantidades diferentes de
25 brometo. Composições (percentagens são em peso de produto seco) determinadas por análise são mostradas na Tabela 3 abaixo.

TABELA 3

Composição	% Fe	% Br	Razão em peso de Br: Fe
2a	0,15	0	0
2b	0,18	0,49	2,7
2c	0,16	0,96	6

Os géis indicadores na Tabela 3 foram expostos às correntes de ar em várias umidades relativas (R.H. %), como descrito acima, e as cores resultantes foram medidas e registradas abaixo na Tabela 4.

5

TABELA 4

Composição	R.H. %	L*	a*	b*	Cor
2a	0	63,08	+6,46	+49,76	Laranja claro
	10	67,56	+2,65	+50,06	Amarelo
	20	70,70	+2,14	+42,08	Amarelo
	40	75,15	-0,08	+22,30	Amarelo pálido
	80	80,10	-1,66	+9,35	Quase incolor
2b	0	34,74	+16,60	+31,93	Laranja escuro
	10	48,30	+0,90	+36,50	Amarelo
	20	53,77	+0,93	+33,18	Amarelo
	40	57,66	-1,64	+19,84	Amarelo
	80	66,23	-2,52	+12,62	Amarelo pálido
2c	0	30,60	+17,66	+23,78	Âmbar/marrom
	10	47,14	+4,69	+39,61	Laranja
	20	52,89	+3,18	+37,47	Laranja
	40	61,83	-2,52	+19,52	Amarelo
	80	65,95	-3,40	+14,43	Amarelo pálido

Como antes, as composições com brometo tiveram uma cor muito mais escura quando secas e mostraram uma descoloração muito súbita durante a passagem de R.H. de 0% para 10% comparadas com a composição sem brometo.

10 Exemplo 3

100 gramas de gel umidificado foram embebidos por quatro horas em 200 ml de soluções contendo 10% de brometo de sódio e quer 1% quer 10% em peso de sulfato de amônio e ferro (III) dodeca-hidratado. Os géis foram então secos e examinados como no exemplo 1. Composições 1a e

15 1j (descritas acima) serviram como controles sem brometo.

TABELA 5

Composição	Composição de solução		Composição de gel seco		Razão em peso de Br: Fe
	% alume de ferro	% $\text{MgBr}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	% Fe	% Br	
1a	1	0	0,06	0	0
3a	1	10	0,08	2,49	31,1
1j	10	0	0,20	0	0
3b	10	10	0,28	2,59	9,2

Os géis indicadores mencionados na Tabela 5 foram expostos às correntes de ar em várias umidades relativas (R.H. %), como descrito acima, e as cores resultantes foram medidas e registradas na Tabela 6 abaixo.

5

TABELA 6

Composição	R.H. %	L*	a*	b*	Cor
1a	0	47,94	+4,36	+27,98	Laranja
	10	48,34	+4,49	+26,71	Laranja
	20	53,10	+2,73	+24,52	Laranja claro
	40	52,41	+1,48	+18,82	Laranja pálido
	80	61,14	+0,07	+13,96	Amarelo claro
3a	0	42,92	+13,56	+46,89	Âmbar
	10	43,46	+9,05	+46,25	Laranja
	20	53,10	-0,18	+29,86	Amarelo
	40	60,74	-2,36	+16,82	Amarelo pálido
	80	65,21	-1,59	+7,78	Quase incolor
1j	0	46,19	+9,20	+41,14	Laranja
	10	48,41	+9,25	+38,26	Laranja
	20	50,12	+5,96	+37,94	Laranja claro
	40	51,38	+1,57	+25,68	Laranja pálido
	80	61,10	-1,35	+14,24	Amarelo pálido
3b	0	26,06	+18,12	+21,33	Marrom escuro
	10	32,27	+19,69	+27,48	Âmbar escuro
	20	47,10	+8,20	+42,58	Laranja
	40	54,27	+3,12	+35,43	Laranja claro
	80	64,81	-2,41	+26,90	Amarelo pálido

Mais uma vez, a cor do gel contendo brometo quando seco é muito mais escura do que a cor do gel correspondente sem brometo. No caso do gel contendo brometo com o teor de ferro menor a tendência para a cor desbotar rapidamente é particularmente evidente à medida que o valor de a^* cai rapidamente ao passar de R.H. de 0% para 20%. Como observado no exemplo 1, o gel contendo brometo com um teor de ferro maior do que cerca de 0,2% (exemplo 3b acima) começa a mudar de cor apenas em R.H. acima de 10% mas quando o faz tal mudança é rápida e dramática.

Exemplo 4

Exemplo 2 foi repetido mas usando brometo de sódio no lugar de brometo de magnésio, e cerca de 10 ml de água em vez de 5 ml considerando-se a solubilidade menor do sal de sódio. Tabela 7 abaixo dá as composições dos géis secos conforme determinadas por análise.

TABELA 7

Composição	% Fe	% Br	Razão em peso de Br: Fe
4 ^a	0,25	0	0
4b	0,22	0,44	2,0
4c	0,23	1,74	7,6
4b	0,21	2,69	12,8

Os géis indicadores na Tabela 7 foram expostos às correntes de ar em várias umidades relativas (R.H. %), como descrito acima, e as cores resultantes foram medidas e registradas na Tabela 8 abaixo.

TABELA 8

Composição	R.H. %	L*	a*	b*	Cor
4a	0	52,22	+4,55	+36,36	Laranja
	10	52,39	+2,85	+33,74	Laranja claro
	20	53,40	+1,64	+26,96	Amarelo
	40	59,20	-0,88	+14,73	Amarelo pálido
	80	61,70	-1,74	+11,06	Amarelo pálido
4b	0	44,72	+28,42	+43,38	Laranja escuro
	10	58,66	+2,41	+49,50	Laranja claro
	20	72,66	-0,04	+52,10	Amarelo
	40	77,14	-2,28	+28,63	Amarelo pálido
	80	82,26	-3,96	+23,68	Amarelo muito pálido
4c	0	33,34	+27,56	+29,60	Ambar avermelhado escuro
	10	48,68	+20,36	+48,09	Laranja escuro
	20	68,78	+4,07	+60,30	Laranja
	40	74,04	-2,45	+41,15	Amarelo
	80	78,30	-5,48	+39,34	Amarelo
4d	0	29,21	+25,60	+23,60	Marrom avermelhada
	10	41,77	+21,18	+40,54	Laranja escuro
	20	63,66	+9,10	+63,19	Laranja
	40	72,42	-0,57	+49,53	Amarelo
	80	76,64	-3,96	+49,86	Amarelo

Como observado antes para os géis com teores de ferro maiores do que aproximadamente 0,2%, os exemplos 4c e 4d acima não começaram a descolorir antes que fosse alcançada uma umidade relativa de 10%. Contudo, este efeito também é influenciado pela razão de Br: Fe.

Exemplo 4b com uma razão de Br: Fe baixa (2,0) descolora rapidamente, e na

maioria das vezes em R.H. abaixo de 10%. Exemplo 4c, com uma razão de Br: Fe maior (7,6), começa a descolorir em R.H. de 10% e muda quase completamente de cor em R.H. de 20%. Exemplo 4d, com a razão de Br: Fe mais elevada (12,8), também começa a descolorir em R.H. de 10% mas ainda
5 possui um componente a^* apreciável em R.H. de 20%. É totalmente descolorido em R.H. de 40%. Para um dado teor de ferro, a umidade relativa na qual a mudança de cor ocorre pode ser portanto influenciada em alguma extensão pela modificação da razão de Br: Fe.

REIVINDICAÇÕES

1. Dessecante indicador para indicar umidade a uma umidade relativa abaixo de 20% através de mudança de cor, caracterizado pelo fato de compreender um material baseado em sílica proporcionado com, como um sistema indicador ativo, uma fonte de ferro e uma fonte de brometo, em que o dessecante está essencialmente livre de cobre, ou quando cobre está presente, é em uma quantidade que é menor do que 0,002% em peso com respeito ao material baseado em sílica anidra.

2. Dessecante de acordo com a reivindicação 1, caracterizado pelo fato de que a fonte de ferro está presente em uma quantidade de até 2,0% em peso, calculada como Fe com respeito ao peso de material baseado em sílica anidra.

3. Dessecante de acordo com a reivindicação 1, caracterizado pelo fato de que a fonte de ferro está presente em uma quantidade de até 1,0% em peso, calculada como Fe com respeito ao peso de material baseado em sílica anidra.

4. Dessecante de acordo com qualquer uma das reivindicações 1 a 3, caracterizado pelo fato de que a fonte de ferro está presente em uma quantidade de até 0,6% em peso, calculada como Fe com respeito ao peso de material baseado em sílica anidra.

5. Dessecante de acordo com qualquer uma das reivindicações 1 a 4, caracterizado pelo fato de que a fonte de ferro está presente em uma quantidade de até 0,45% em peso, calculada como Fe com respeito ao peso de material baseado em sílica anidra.

6. Dessecante de acordo com qualquer uma das reivindicações 1 a 5, caracterizado pelo fato de que a fonte de ferro está presente em uma quantidade de até 0,01% em peso, calculada como Fe com respeito ao peso de material baseado em sílica anidra.

7. Dessecante de acordo com qualquer uma das reivindicações

1 a 6, caracterizado pelo fato de que a fonte de ferro está presente em uma quantidade de até 0,02% em peso, calculada como Fe com respeito ao peso de material baseado em sílica anidra.

5 8. Dessecante de acordo com a reivindicação 1, caracterizado pelo fato de que a fonte de ferro está presente em uma quantidade de até 0,02 a 1,0% em peso, calculada como Fe com respeito ao peso de material baseado em sílica anidra.

10 9. Dessecante de acordo com a reivindicação 1, caracterizado pelo fato de que a fonte de ferro está presente em uma quantidade de até 0,05 a 0,3% em peso, calculada como Fe com respeito ao peso de material baseado em sílica anidra.

10. Dessecante de acordo com qualquer uma das reivindicações 1 a 9, caracterizado pelo fato de que o teor de bromo é igual a, ou maior do que, a quantidade de ferro.

15 11. Dessecante de acordo com qualquer uma das reivindicações 1 a 10, caracterizado pelo fato de que a fonte de brometo está presente em uma quantidade tal que a razão em peso de Br para Fe é pelo menos 0,1:1.

20 12. Dessecante de acordo com qualquer uma das reivindicações 1 a 11, caracterizado pelo fato de que a fonte de brometo está presente em uma quantidade tal que a razão em peso de Br para Fe é pelo menos 0,5:1.

25 13. Dessecante de acordo com qualquer uma das reivindicações 1 a 12, caracterizado pelo fato de que a fonte de brometo está presente em uma quantidade tal que a razão em peso de Br para Fe é pelo menos 1:1.

14. Dessecante de acordo com qualquer uma das reivindicações 1 a 13, caracterizado pelo fato de que a fonte de brometo está presente em uma quantidade tal que a razão em peso de Br para Fe é pelo

menos 100:1.

15. Dessecante de acordo com qualquer uma das reivindicações 1 a 14, caracterizado pelo fato de que a fonte de brometo está presente em uma quantidade tal que a razão em peso de Br para Fe é pelo menos 50:1.

16. Dessecante de acordo com qualquer uma das reivindicações 1 a 15, caracterizado pelo fato de que a fonte de brometo está presente em uma quantidade tal que a razão em peso de Br para Fe é pelo menos 20:1.

17. Dessecante de acordo com qualquer uma das reivindicações 1 a 16, caracterizado pelo fato de que a fonte de brometo compreende um sal solúvel em água.

18. Dessecante de acordo com qualquer uma das reivindicações 1 a 17, caracterizado pelo fato de que a fonte de brometo é selecionada do grupo consistindo de brometos de metal alcalino, brometos de metal alcalino terroso, brometos de metal de transição e brometo de amônio.

19. Dessecante de acordo com qualquer uma das reivindicações 1 a 17, caracterizado pelo fato de que a fonte de brometo é selecionada de um ou mais do grupo consistindo de brometo de sódio, brometo de potássio, brometo de cálcio, brometo de magnésio, brometo de zinco e brometo de amônio.

20. Dessecante de acordo com qualquer uma das reivindicações 1 a 19, caracterizado pelo fato de que a fonte de ferro é um sal ou sais de ferro (II) e/ou de ferro (III).

21. Dessecante de acordo com qualquer uma das reivindicações 1 a 20, caracterizado pelo fato de que a fonte de ferro é proporcionada por um ou mais sais selecionados do grupo consistindo de sulfato de ferro (II), cloreto de ferro (III), nitrato de ferro (III), sulfato de ferro (III), sulfato de amônio e ferro (II), sulfato de amônio e ferro (III) e sulfato de

potássio e ferro (III).

22. Dessecante de acordo com qualquer uma das reivindicações 1 a 21, caracterizado pelo fato de que o material baseado em sílica é gel de sílica.

5 23. Dessecante de acordo com a reivindicação 22, caracterizado pelo fato de que o gel de sílica é gel de sílica globular.

24. Dessecante de acordo com a reivindicação 22, caracterizado pelo fato de que o gel de sílica é um gel de sílica granular.

10 25. Dessecante de acordo com a reivindicação 22, caracterizado pelo fato de que o gel de sílica é um gel umedecido ou seco.

26. Dessecante de acordo com qualquer uma das reivindicações 22 a 25, caracterizado pelo fato de que o gel de sílica possui um volume de poro para nitrogênio dentro da faixa de $0,2 \text{ cm}^3 \text{ g}^{-1}$ a $2,0 \text{ cm}^3 \text{ g}^{-1}$ e uma área superficial de BET dentro da faixa de $200 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ a $1.500 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$.

15 27. Método de preparação de um dessecante indicador como definido em qualquer uma das reivindicações de 1 a 26, caracterizado pelo fato de compreender impregnar um material baseado em sílica com uma fonte de ferro e uma fonte de brometo para produzir um produto essencialmente livre de cobre no qual o ferro e o brometo são os indicadores ativos.

20 28. Método de acordo com a reivindicação 27, caracterizado pelo fato de que a fonte de ferro está presente em uma quantidade de até 2,0 por cento em peso, calculada como Fe com respeito ao peso de material baseado em sílica anidra, e a fonte de brometo em uma quantidade tal que a razão em peso de Br para Fe é pelo menos 0,1:1.

25 29. Método de acordo com a reivindicação 27 ou 28, caracterizado pelo fato de que um gel de sílica umidificado contendo de 20% a 30% em peso de água é embebido em uma solução contendo de 0,1% até o ponto de saturação de um sal de ferro e uma fonte de brometo, a solução em excesso é drenada do gel de sílica tratado e o gel de sílica é seco em uma

temperatura dentro da faixa de 80°C a 230°C.

30. Método de acordo com a reivindicação 29, caracterizado pelo fato de que o gel é embebido na citada solução por um período dentro da faixa de 2 horas a 24 horas.

5 31. Método de acordo com a reivindicação 28, caracterizado pelo fato de que a impregnação é efetuada por misturação de um gel de sílica umidificado contendo de 15 por cento em peso a 30 por cento em peso de umidade com uma solução contendo uma fonte de ferro e uma fonte de brometo, a quantidade de solução usada sendo exatamente suficiente para
10 produzir o carregamento requerido de ferro e brometo sobre o gel de sílica, e subsequente por secagem do gel de sílica tratado em uma temperatura dentro da faixa de 80°C a 230°C.

RESUMO

“DESSECANTE INDICADOR E MÉTODO DE PREPARAÇÃO DO MESMO”

- Um dessecante indicador compreende um material baseado em
- 5 sílica possuindo impregnado sobre o mesmo uma fonte de ferro e uma fonte de brometo, a fonte de ferro estando presente em uma quantidade de até 2,0 por cento em peso, calculada como Fe com respeito ao peso do material baseado em sílica, e a fonte de brometo estando presente em uma quantidade tal que a razão em peso de Br para Fe é pelo menos 0,1:1.