

Relatório Final

Título do projeto de pesquisa: Operacionalizar de sistema de secagem supercrítica de géis de carbono
Bolsista: Rick Tavares Barbosa
Orientador(a): Luiz Cláudio Pardini
Período a que se refere o relatório: Agosto de 2015 a Julho de 2016

Resumo

O presente relatório trata de um projeto embrionário na construção de um equipamento de secagem supercrítica de aerogéis de carbono, priorizando sua montagem com recursos disponibilizados no Brasil.

O Aerogel de carbono é considerado por muitos pesquisadores como um material do futuro e vem sendo progressivamente explorado, sobretudo a partir do final da década passada. O interesse nesse material vem crescendo devido as suas propriedades, como alta porosidade, baixa condutividade térmica, alta absorção, entre outras propriedades que permitem uma vasta aplicação na indústria como por exemplo, isolantes térmicos na indústria aeroespacial, suporte de catalisador na indústria química, e capacitores na área de energia. Para obter um aerogel é necessário a secagem de um gel preservando a sua estrutura, pois esta é em grande parte responsável pelas propriedades supracitadas.

O grande desafio da secagem de um gel é evitar as a ação das forças capilares, que tendem a encolher o mesmo em condições CNTP. Dessa forma, uma alternativa é o uso da secagem supercrítica com dióxido de carbono supercrítico, pois um fluído em condições supercríticas não há descontinuidades entre a fase líquida e gasosa, atenuando consideravelmente a pressão capilar, e assim evitando o encolhimento da estrutura polimérica do gel.

O protótipo foi devidamente montado, porém, encontrado problemas na fase de operacionalização do mesmo pela não disponibilidade de cilindro de dióxido de carbono com 100bar pelas empresas brasileiras. Outra alternativa foi proposta para contornar o problema e está sendo incrementada ao equipamento.

1. Introdução

1.1. Aerogel de Carbono

Desde a obtenção dos aerogéis orgânicos no final da década de 80 do século passado que os aerogéis e xerogéis de carbono representam um grupo de materiais com elevado potencial e interesse, principalmente em catálise e armazenamento eletroquímico de energia, propriedades que requerem, de uma forma geral, elevadas áreas superficiais. Como tal, numa perspectiva de obtenção de elevadas áreas foram produzidos aerogéis e xerogéis de carbono baseados em sistemas resorcinol-formaldeído (RF) e melamina-formaldeído (MF) variando as condições de secagem, síntese e ativação.

O aerogel de carbono é o principal material desse estudo devido as interessantes propriedades e aplicações que apresenta, como por exemplo: eficiente isolante térmico [1], possuindo condutividade térmica entre 0.03 e $0.05 \text{ W m}^{-1} \text{ K}^{-1}$ [2-3] podendo ser usado em situações extremas com grande diferença de temperatura; catalisador, visto que os aerogéis de carbono dopados com metais são emergentes materiais no domínio da catálise heterogênea e seu uso vai provavelmente aumentar no futuro próximo devido à versatilidade em seus poros textura e forma [4-5]; alta absorção, devido à grande área superficial [6] e propriedades elétricas que permitem grandes avanços em capacitores de dupla camada e baterias de íon-lítio.

1.2. Secagem Supercrítica

O maior gargalo na produção do aerogel é a existência das forças capilares na etapa da remoção do solvente interno do gel. Essas forças capilares surgem na interface líquido-gás dos poros da estrutura polimérica do material levando a “fraturas”.

O processo de secagem supercrítica é uma alternativa que evita que as forças capilares atuem, pois nas condições supercríticas não existe descontinuidade entre as fases líquida e gasosa, e dessa forma as forças intermoleculares não são suficientes para criar a tensão necessária para induzir a pressão capilar da superfície. Na figura 1 a seguir é mostrado a rota da secagem supercrítica em um diagrama de fases, dividida em três etapas: (1) troca de solvente, (2) secagem supercrítica e (3) extração do solvente.

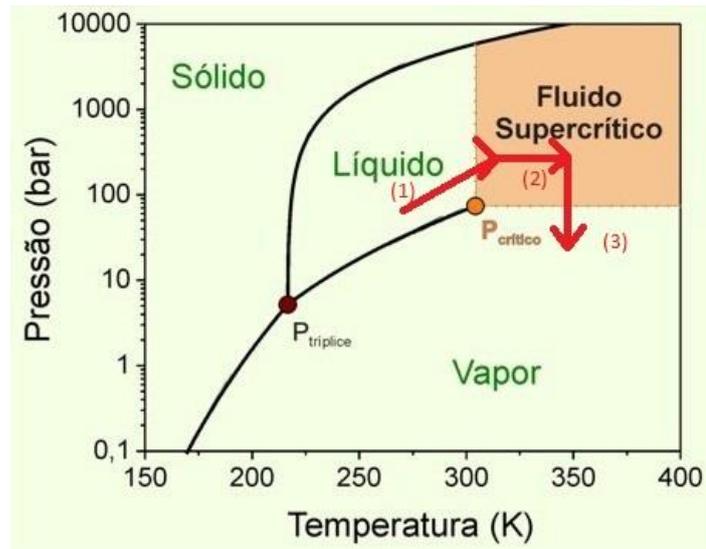


Figura 1 – Rota da secagem supercrítica[7]

O método utilizado na construção do protótipo é da secagem supercrítica em baixa temperatura. Esse método promove troca do líquido remanescente da hidrólise e/ou sonohidrólise por CO₂, seguido de extração supercrítica do CO₂. A troca deverá ser realizada dentro da autoclave em uma temperatura menor que a temperatura do cilindro de CO₂ líquido acoplado à autoclave. Depois de todo o solvente ter sido trocado por CO₂ líquido, a temperatura e a pressão da autoclave são levadas acima dos valores do ponto crítico do CO₂ (T= 310 K e P=76 kgf/cm²) para a extração supercrítica do CO₂.

Para construção do secador supercrítico foi necessário solicitar à empresa que comercializa cilindros de gás a fabricação de uma unidade especial com tubo pescador, não existente no mercado.

2. Materiais e métodos

O estudo, conforme mencionado no primeiro relatório, constitui-se de uma adequada revisão da literatura, realizada no período de agosto de 2015 até julho de 2016, por meio de trabalhos científicos disponibilizado no portal de periódicos da CAPES (coordenação de aperfeiçoamento de pessoal de ensino superior) bem como no SciELO (Scientific Electronic Library Online), e consulta a portais especializados em aerogéis, como por exemplo www.aerogel.org.

Por intermédio das referidas bases de dados, buscou-se informações sobre aerogéis e o processo de secagem supercrítica, bem como equipamentos de secagem supercrítica

laboratorial que pudessem dar suporte ao projeto desenvolvido. Os equipamentos/acessórios levantados foram listados e obtidos o custo do protótipo montado com peças nacionais, a partir de cotações realizadas em três empresas: Fluid Air INC, Juruna Oxigênio e Válvulas NAC Indústria e comercio LTDA.

A revisão da literatura foi realizada filtrando minuciosamente os resumos dos principais materiais localizados, pelas palavras-chave “aerogel de carbono”, “secagem supercrítica”, “equipamento de secagem supercrítica”, “operacionalização de equipamento de secagem” entre outros.

3. Resultados

3.1. Protótipo

Baseado em projetos disponíveis em sites especializados em secagem supercrítica, foi proposto um protótipo em escala laboratorial para efetuar a secagem do gel. O protótipo, relativamente simples, consiste em um vaso de pressão ligado a diversas conexões e à um cilindro de CO₂ de alta pressão. O protótipo está melhor detalhado na figura 2 a seguir.

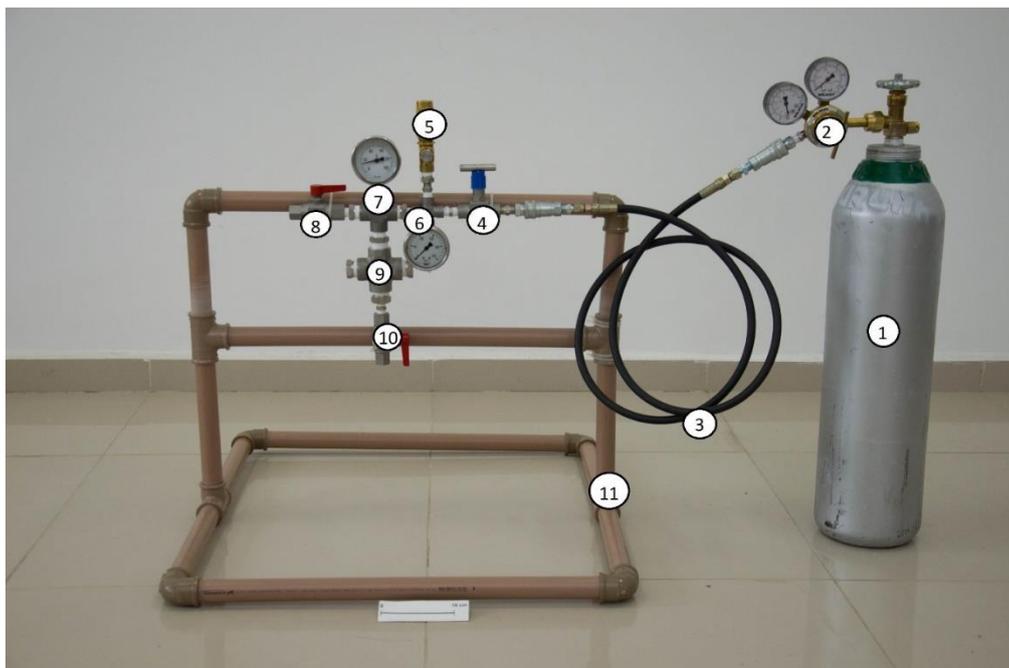


Figura 2 - Vista do primeiro protótipo de um sistema de secagem supercrítica laboratorial para aerogéis.

Os itens demarcados na figura 2 anterior:

1-Cilindro de CO₂, encaixe CGA320, equipado com pescador para fornecer gás carbônico líquido para o sistema

2-Medidor de temperatura e pressão interna do cilindro. Controlador de fluxo de saída de CO₂

3-Mangueira resistente a alta pressão equipado com engate rápido para facilitar movimentação e transporte do equipamento

4,8 e 10 - Válvulas de agulha para controlar o fluxo de gás carbônico

5-Válvula de segurança, essencial para evitar acidentes. Ela é acionada quando a pressão exceder 150bar, pressão estimada de segurança

6 e 7- Medidores de pressão e temperatura da autoclave

9- Autoclave em forma de cruzeta. O corpo possui 4 entradas e uma permanece fechada.

O gel é inserido em um lado do corpo por intermédio de uma tampa

11-Para sustentar todo o equipamento em uma bancada foi proposto um suporte de PVC.

Fixa-se o equipamento nos tubos de PVC por intermédio de braçadeiras comuns

O equipamento proposto exigiu diversos acessórios, os quais foram intensivamente procuradas no mercado nacional, bem como foi levantada a hipótese de usinagem de peças que porventura não fossem possíveis de aquisição imediata. A empresa Fluid Air INC forneceu os principais itens do projeto, os quais estão relacionados na tabela 1.

Item	Quant.	Produto	Un.	Descrição	Unitário	Total	Entrega
1	2,0	3/4 HHP-S	PC	TAMPAO MACHO AÇO INOX 3/4 NPT - SEXTAVADO INTERNO 3/4 HHP-SS - NCM 7307.92.00	120,87	241,74	30 dias
2	1,0	PRODUTO	PC	CRUZETA FEMEA 3/4 - 3000 PSI - AÇO INOX - NCM	1.736,72	1.736,72	07 dias
3	1,0	PRODUTO	PC	CRUZETA FEMEA 1/2 - 6500 LBS - AÇO INOX -	160,00	160,00	07 dias
4	1,0	PRODUTO	PC	CRUZETA FEMEA 1/4 - 6500 LBS - AÇO INOX -	66,00	66,00	07 dias
5	2,0	PRODUTO	PC	VALVULA DE ESFERA FEMEA 1/4 NPT AÇO INOX 316 5000 PSI - NCM	450,00	900,00	07 dias
6	1,0	PRODUTO	PC	VALVULA DE AGULHA FEMEA 1/4 NPT AÇO INOX 6500 PSI - NCM	390,00	390,00	07 dias
7	2,0	4 NI 316	PC	NIPLA DUPLO INOX 1/4NPT - 6500 PSI - NCM 7307.22.00	23,00	46,00	Imediato
8	3,0	PRODUTO	PC	NIPLA DE REDUCAO 1/2 X 1/4 NPT AÇO INOX 316 6500 PSI - NCM	37,00	111,00	07 dias
9	1,0	12 NR 8 316	PC	NIPLA REDUTOR 3/4 X 1/2 BSP INOX 316 - NCM 7307.22.00	59,00	59,00	07 dias
10	1,0	12 BR 4 316	PC	BUCHA DE REDUCAO INOX 3/4 X 1/4NPT - NCM 7307.22.00	36,00	36,00	07 dias
11	1,0	PRODUTO	PC	TERMOMETRO DIAM. 100MM ROSCA 1/2 NPT, ESCALA 0-250°C, INOX, VISOR SECO, HASTE 50MM - NCM	300,00	300,00	21 dias
12	1,0	233.50.063L0-300B1/4N	PC	Manômetro reto, diâmetro 63mm., escala dupla 0 -300KGF/PSI, conexão de 1/4 NPT, total inox com glicerina - NCM 9026.20.10	180,00	180,00	Imediato
13	2,0	540N-4	PC	MANG TERMOPIL 100R7 TEXT ALTA P - NCM 3917.39.00	41,24	82,48	Imediato
14	2,0	4-4 FTX-S	PC	CONECTOR 1/4 NPT X 1/4 JIC - AÇO CARBONO - NCM 7307.92.00	7,30	14,60	Imediato
15	2,0	10655-4-4	PC	TERMINAL PARA MANGUEIRA SERIE 55 1/4 JIC GIRATORIO - AÇO CARBONO - NCM 7307.92.00	39,01	78,02	Imediato
16	2,0	H2-62	PC	ACOPLADOR ROSCA FEMEA 1/4 NPT AÇO CARBONO 5000 PSI - NCM 7307.92.00	95,00	190,00	Imediato
17	2,0	H2-63	PC	PINO ENGATE RAPIDO ROSCA FEMEA 1/4 NPT AÇO CARBONO - NCM 7307.92.00	50,00	100,00	30 dias
Totais(R\$)						4.691,56	

Tabela 1- Principais itens do projeto de equipamento laboratorial de secagem supercrítica.

A primeira limitação do projeto, e quase inviabilizou a execução do mesmo, foi a inexistência de uma válvula de alívio de pressão adequada ao porte do equipamento disponível no Brasil. Embora o dispositivo seja simples, ele não é disponível no mercado brasileiro, encontrando apenas modelos não ergonômicos e usados em petroquímicas conforme consulta à empresa Válvulas NAC Ind e Com Ltda. O dispositivo é mostrado na figura 1, possuindo dois modelos: (a) Alívio manual e (b) Alívio automático. O princípio de funcionamento deste tipo de válvula de alívio pressão é baseado no equilíbrio de forças entre a pressão do processo que atua no sentido ascendente (na área efetiva da vedação entre disco e bocal) e a força descendente exercida pela mola.

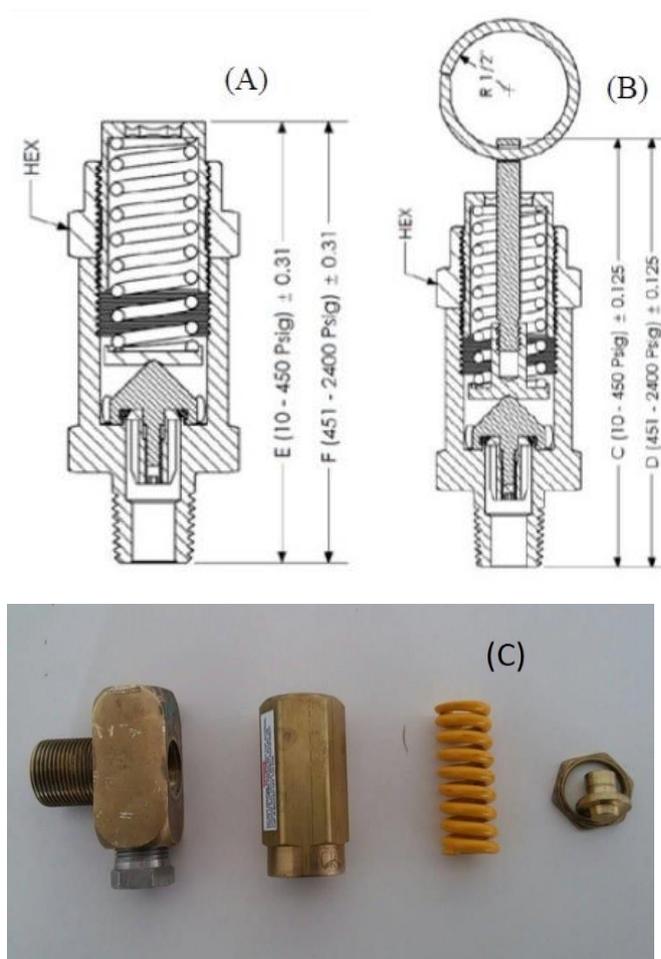


Figura 2 - Modelos de válvulas de segurança pop utilizadas no equipamento de secagem supercrítica. (A) alívio automático, (B) alívio manual, (C) peças da válvula desmontada.

A alternativa foi procurar o dispositivo no mercado internacional, realizando a consulta na empresa McMaster-CARR (<http://www.mcmaster.com/>) que se negou a vender o

produto ao Brasil, alegando produto controlado. Também foi consultada a empresa Generant que forneceu cotação mas que iria solicitar “*end use*”. Vale destacar esse fato e registrá-lo para constatar a dificuldade na condução dessa pesquisa especificamente, que inviabilizaria a pesquisa, na forma do esforço de desenvolvimento do equipamento.

Assim, após consultas a outras empresas, a válvula foi doada pela Quimlab Química Fina Ltda, no modelo (A) da Figura 1, muito embora o modelo (B) seja mais adequado porque permite alívio em qualquer nível de pressão.

Conforme abordado, o modelo da Figura 2(A) só atua quando o nível de pressão para a qual é fixado é atingido. Já o modelo 2(B) permite alívio em qualquer nível de pressão, sendo mais usual o uso desse modelo em sistemas de laboratório, por possibilitar maior segurança de operação. Já a Figura 2(C) mostra peças da válvula equivalente ao modelo 2(B) desmontada. Pode-se constatar a relativa simplicidade do sistema, que se constituem em peças de usinagem simples, uma esfera e uma mola. Tendo em vista a relativa simplicidade da válvula, bem como sua facilidade de construção (usinagem), foi resolvido que seria feito um desenho da mesma, replicando o conceito construtivo, e assim proceder-se-ia à usinagem das peças. A mola é a peça mais importante do sistema, pois possibilita ajuste do nível de pressão. Foi contactada uma empresa de Igaratá-SP para estudo de opções de mola para manufatura do componente. Assim, o produto poderia viabilizar outras pesquisas na área e replicar o sistema em outras escolas para, inclusive, multiplicar o conhecimento na área de aerogéis.

Outra limitação na condução e desenvolvimento do equipamento foi a falta da disponibilidade de um cilindro de CO₂ com pelo menos 100 bar sugeridos pelo projeto. Após consulta em diversas empresas especialistas em gases sob pressão, o cilindro de CO₂ é vendido com no máximo 50 bar, por motivos de segurança não devidamente esclarecidos.

É importante frisar que é comum a venda em outros países cilindros de CO₂ com mais de 100 bar e não foi reportado que seria um problema encontra-lo. Foi uma surpresa constatar nossas limitações tecnológicas, com sistemas relativamente simples, e que na literatura internacional não é quesito crítico. Vale ressaltar que para evitar a ação da pressão capilar dentro da matriz do gel é crucial alcançar as condições supercríticas do dióxido de carbono, necessitando de 80bar dentro da autoclave, o que seria impossível com o cilindro de apenas 50bar, a menos que seja investido em um sistema de arrefecimento pertinente, porém torna processo ainda mais custoso.

3.2. Operacionalização do equipamento de secagem supercrítica

Inicialmente, é necessário promover a troca do solvente dentro da estrutura do gel. Os géis obtidos têm dimensões de aproximadamente 10 mm x 20 mm. Para isto, o gel é inserido no equipamento, item 9 da figura 2, onde as válvulas necessárias são abertas para ocorrer a pressurização do sistema com dióxido de carbono líquido, promovendo a troca do solvente por difusão controlada. Depois de um período de tempo, que depende da geometria do gel, averigua-se o andamento da troca de solvente, e para isto, o sistema é despressurizado abrindo-se a válvula inferior e colhido um determinado volume de CO₂ saturado de solvente. Espera-se sublimar o dióxido de carbono para aferir volume de solvente colhido no primeiro ciclo e enquanto não for colhido um volume igual ou superior a 80% do solvente, inicia-se outro ciclo de difusão

Após colher um volume de solvente maior ou igual a 80% do utilizado na receita do gel, inicia-se a secagem supercrítica propriamente dita. Dessa forma, aquece-se o sistema e regula-se a pressão de tal forma que alcance as condições supercrítica do CO₂ (acima de 40°C e 85bar). Vale ressaltar que a temperatura e a pressão apenas devem permanecer acima das condições anteriormente mencionadas, pois esses parâmetros surtem pouco efeito na estrutura final do gel seco [8]. Após atingido essas condições, deve-se mantê-la por 30 minutos. Posteriormente, pode-se despressurizar lentamente o sistema e recolher o gel seco.

3.3. Alternativa viável para secagem

Constatado as limitações encontradas no processo construtivo inicial foi avaliado outras alternativas aproveitando as peças já obtidas. Como alternativa ao cilindro de CO₂ líquido foi estudado a possibilidade de utilizar gelo seco, isto é, CO₂ sólido. Por intermédio das equações dos gases reais, equação (I), e utilizando parâmetros (2) encontrados na literatura[9], foi calculado e concluído que é possível alcançar as pressões supercríticas do CO₂ com a sua sublimação confinada. A Tabela 2 mostra a pressão, em atm, que será alcançada sublimando diferentes massas de CO₂ sólido em três cilindros com diferentes volumes: 10dm³(1), 15dm³(2) e 25dm³(3).

$$P = \frac{nRT}{(V-nb)} - \frac{na^2}{V^2} \quad (I)$$

$$a: 3.61 \frac{\text{atmdm}^6}{\text{mol}^2} \quad b: 0.0429 \frac{\text{dm}^3}{\text{mol}} \quad R: 0.082 \frac{\text{atmdm}^3}{\text{mol.k}} \quad T=313\text{K} \quad (2)$$

massa (g)	Pressão Cilindro1(atm)	Pressão Cilindro2(atm)	Pressão Cilindro3(atm)
1000,0	61,6718	40,2749	23,8057
1300,0	82,9877	53,5091	31,3365
1600,0	105,8427	67,3364	39,0587
1900,0	130,4025	81,7966	46,9797
2200,0	156,8576	96,9328	55,1071
2500,0	185,4279	112,7923	63,4489
2800,0	216,3686	129,4267	72,0135
3100,0	249,9779	146,8928	80,8099
3400,0	286,6062	165,2532	89,8475
3700,0	326,6677	184,5766	99,1360

Tabela 2- Cálculo da pressão de CO₂ em três cilindros com volumes diferentes: 10dm³ (1), 15dm³ (2) e 25dm³ (3)

Nota-se da tabela 2 que é possível alcançar as condições supercríticas do dióxido de carbono, T=310k e P=76bar, nos dois primeiros cilindros com massas de gelo seco relativamente baixas. O cilindro de CO₂ de 50 bar inicialmente obtido também pode ser utilizado como opção para vaso de pressão, visto que seu volume é de aproximadamente 25dm³. No entanto, é preferível buscar opções com volumes menores, pois como já mostrado na tabela 2 anterior, volumes menores exigem uma quantidade bem menor de dióxido de carbono sólido para uma mesma pressão.

Alguns ajustes experimentais deverão ser feitos para adaptar o procedimento utilizando o gelo seco e para validá-los serão realizados ensaios em equipamentos de secagem supercrítica da Universidade de Campinas (UNICAMP), no departamento de Engenharia de Alimentos, para comparar e discutir resultados.

4. Conclusões

O projeto mostra o atraso tecnológico brasileiro em não disponibilizar os subsídios necessários para operação de um equipamento de secagem supercrítica em escala laboratorial. Além da válvula de alívio de pressão, o cilindro de CO₂ com 100bar não é vendido pelas empresas brasileiras, itens básicos e essenciais para operacionalizar o equipamento de secagem de forma segura e com a pressão necessária.

Outra alternativa viável foi proposta para alcançar as pressões críticas do dióxido de carbono e está atualmente sendo incrementado ao projeto

Referências

- 1- M. J. van BOMMEL, A. B. de HAAN Journal of Materials Science 29 (1994) 943-948
- 2 - BRINKER, C.J.; SCHERER, G.W. Sol Gel Science: The Physics and Chemistry of Sol-Gel Processing, Academic Press, San Diego, 1990.
- 3 - Kistler, S. S. 1931. Coherent expanded aerogels and jellies. *Nature* 127: 741–741.
- 4 - Kistler, S. S. 1922. *Two Component Systems Near the Critical Temperature of One Component*. Engineer thesis. Leland Stanford Junior University.
- 5 - Kistler, S. S. 1931. Coherent expanded aerogels and jellies. *Nature* 127: 741–741
- 6 - Caldwell, A. G. 1934. Thermal conductivity of silica aerogel. *Ind. Eng. Chem.* 26: 658–662.
- 7 – Atkins, Peter; Jones, Loretta – Chemical Principles the quest for insight. 5th edition W.H. Freeman
- 8 - Kistler, S. S. 1935. The relation between heat conductivity and structure in silica aerogel. *J. Phys. Chem.* 39: 79–86.
- 9 - Físico-química (6^a Edição) P.W. Atkins. LTC Editora