

## Relatório Final

Título do projeto de pesquisa: Secagem supercrítica de aerogel de carbono  
Bolsista: Rick Tavares Barbosa  
Orientador (a): Luiz Cláudio Pardini  
Período a que se refere o relatório: Fevereiro de 2015 a julho de 2015

### Resumo

O aerogel de carbono exibe diversas propriedades interessantes, como por exemplo, a baixa condutividade térmica, alta porosidade, alta absorção e baixa massa específica. Dessa forma, possui uma vasta aplicação em diversos setores da indústria, como isolamento. O principal entrave na produção desse material é o processo de secagem supercrítica com CO<sub>2</sub>, que encarece a produção do material.

Os equipamentos laboratoriais de secagem supercrítica são importados. Sob essa perspectiva, o presente projeto tem como objetivo viabilizar a construção do equipamento de secagem supercrítica a partir de componentes nacionais, buscando sempre a otimização e redução de custos, em escala laboratorial. A secagem supercrítica com CO<sub>2</sub> é um processo utilizado para secagem de aerogéis, que permite extrair o solvente do gel polimérico, evitando o colapso da estrutura, por efeito de forças capilares.

Atualmente o protótipo está em fase de montagem, e será posteriormente operado e estudado possíveis modificações benéficas.

### 1. Introdução

No relatório preliminar apresentado no período de agosto de 2014 a janeiro de 2015, foi abordado os conceitos fundamentais de xerogel/aerogel. Para o entendimento dos conceitos relativos à secagem supercrítica de aerogéis, torna-se necessária uma abordagem sobre os fluidos supercríticos e sobre a pressão capilar.

Os fluidos supercríticos são produzidos pelo aquecimento de um gás, acima de sua temperatura crítica ou compressão de líquido acima de sua pressão crítica. A temperatura crítica de uma substância é a temperatura acima da qual a fase líquida não pode existir independentemente da pressão [1]. A pressão de vapor de uma substância em sua temperatura

crítica é sua pressão crítica. As pressões e temperaturas superiores, porém próximas de sua temperatura e pressão críticas (o ponto crítico), uma substância é conhecida como fluido supercrítico. [1]. A Figura 1 mostra o diagrama de fase de um fluido qualquer, onde é mostrado também o ponto crítico e região supercrítica (pressão/temperatura).

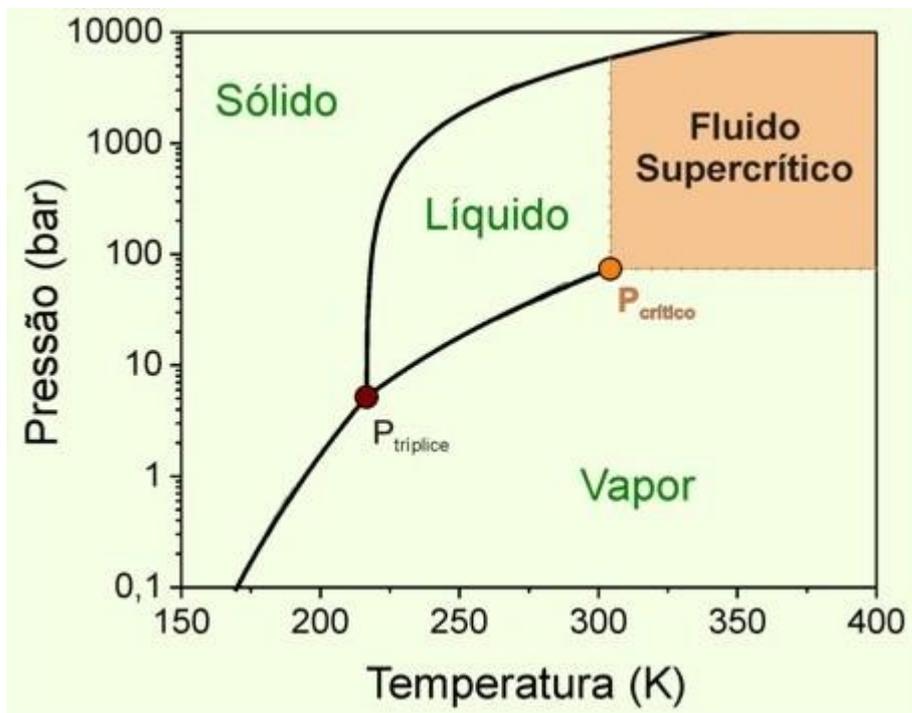


Figura 1 – Ponto supercrítico de uma substância qualquer no diagrama de fases [4]

Sob estas condições, o volume molar é o mesmo, quer a forma original tenha sido líquido ou gás. Os fluídos supercríticos têm densidades, viscosidades e outras propriedades que são intermediárias entre aquelas da substância em seu estado gasoso e em seu estado líquido.

O dióxido de carbono é o fluido supercrítico mais usado por suas temperaturas críticas baixas (31°C) e pressões supercrítica relativamente fáceis de trabalhar (73,8 bar), por ser inerte, por ser de baixa toxicidade e reatividade, alta pureza a baixos custos. Entretanto, existem outros gases que também possuem propriedades interessantes no seu estado supercrítico [2]. Mas, por razões de custo, perigo de explosão, toxicidade, inflamabilidade e propriedades físicas adversas, poucos são usados comercialmente [2]. A figura 2 apresenta esses outros fluídos supercríticos pouco usados. O dióxido de carbono não dissolve compostos polares, portanto, ao analisar estes compostos, pode-se agregar metanol, éteres cíclicos ou ácidos fórmicos ao dióxido de carbono [3].

Fluido	Temperatura crítica (°C)	Pressão crítica (bar)
Nitrogênio	-147,00	33,934
Metano	-82,49	46,407
Etileno	9,21	50,313
Bióxido de carbono	31,04	73,800
Etano	32,25	48,839
Óxido nitroso	36,45	72,549
Hexafluoreto de enxofre	45,56	37,602
Metanol	79,90	240,200
Propileno	91,60	46,103
Propano	96,85	42,557
Frigen 12	111,70	39,400
Amônia	132,40	112,998
Bióxido de enxofre	157,50	79,841
Pentano	196,60	33,300
Hexano	243,20	29,600
Água	374,40	226,800

Figura 2 – Relação de outros fluídos supercríticos ordenados em ordem crescente da temperatura crítica. [1]

Um fluido supercrítico é uma fase única de matéria que existe para além da temperatura crítica e pressão de uma substância. Nesta fase, partilha algumas propriedades de ambos os estados gasosos e líquidos, tais como a capacidade de efundir, para atuar como solvente, mas mais importante das forças intermoleculares baixas devido à elevada energia cinética. Esta última qualidade é mais importante para os nossos objetivos, devido ao que pode ser conseguido por uma manipulação inteligente do diagrama de fases. [1]

A Figura 2 mostra o caminho utilizado para o processo de secagem supercrítica. Basicamente, no primeiro momento (1), o gel úmido é colocado na autoclave com CO<sub>2</sub> líquido em alta pressão, para ser realizado a troca do solvente, isto é, substituir a fase líquida interna do gel úmido por CO<sub>2</sub>, uma difusão controlada. Posteriormente, é feita a secagem supercrítica propriamente dita (2) levando o sistema para região supercrítica do CO<sub>2</sub>, momento em que as fases líquidas e gasosas não possuem descontinuidades. [6]

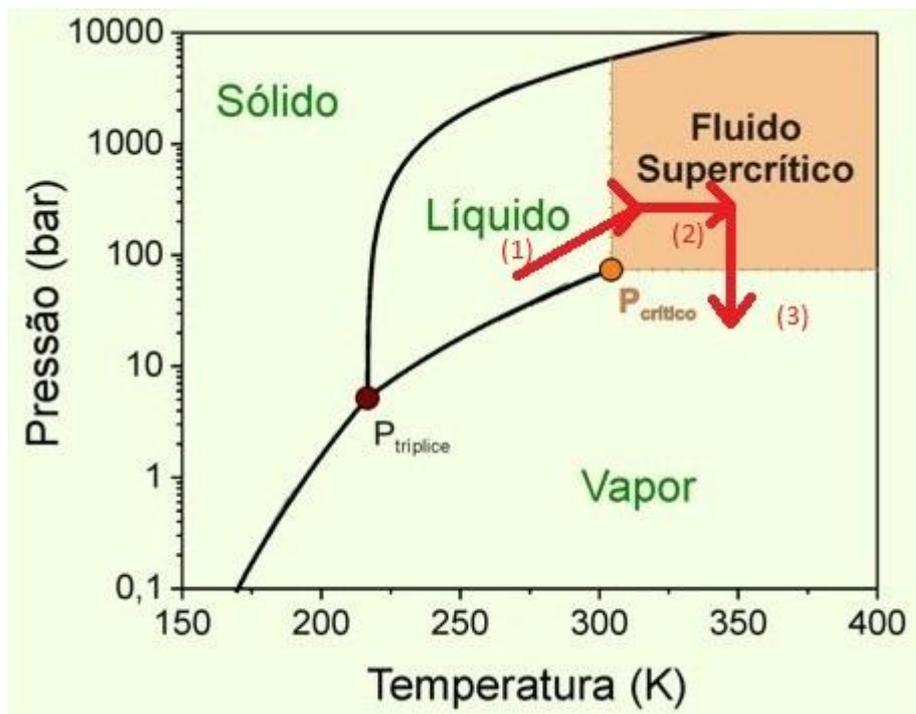


Figura 3 – Diagrama da secagem supercrítica a ser utilizado[1]

Ao trazer o líquido dos poros a uma fase supercrítica, podemos evitar a pressão capilar através da transição em linha reta da fase supercrítico para a fase gasosa. As moléculas de um fluido supercrítico não têm forças intermoleculares suficientes para criar a tensão necessária para induzir a pressão capilar da superfície, assim quando a pressão é libertada a partir da autoclave, as transições de fluido supercrítico para a fase gasosa sem forçar a rede de gel sólido [6]. Finalmente (3), a pressão é diminuída e o gás é retirado do sistema e obtido o gel seco.

O custo da operação com fluido supercrítico é sempre apontado como uma desvantagem do método. Bommel e Haan (1995) estudaram o custo do procedimento para produção em larga escala levando-se em conta a espessura e o diâmetro do gel posto na autoclave, com tempo total de 3 horas de extração, 10,5Mpa a 45°C[6]. Chegando-se a conclusão de que o preço aumenta exponencialmente com a espessura do gel, pois a difusão do álcool no alcogel solvatado pelas moléculas de CO<sub>2</sub> é a etapa determinante do processo de secagem. Uma avaliação econômica deste processo foi comparada com a economia dos processos de produção de sílica aerogel com espessuras de 1 e 2 cm. Foi verificado que é mais econômico produzir três placas com uma espessura de 1 cm ao invés de uma placa com uma espessura de

3 cm. Os custos para a secagem de uma placa de 1 cm de espessura de sílica aerogel, por exemplo, com CO<sub>2</sub> supercrítico foram estimados em cerca de 1,2 US\$/m<sup>2</sup>. [6]

Enquanto o método de alta pressão e alta temperatura é a forma mais comum de realizar a secagem supercrítica, o método em baixa temperatura é mais seguro, pois o primeiro pode ser explosivo, e algumas substâncias não suportam a alta pressão e calor. Em vez de um solvente orgânico, o dióxido de carbono é utilizado, porque é supercriticamente extraído a uma temperatura baixa. A secagem supercrítica com este método não é sempre bem sucedida, porque alguns fluidos irão reagir com o dióxido de carbono para criar carbonatos de metal [6].

A secagem do gel úmido envolve, de maneira geral, três estágios: contração e endurecimento progressivos, desenvolvimento de tensão e fragmentação do material.

Neste momento, a textura é profundamente modificada. Tanto as unidades poliméricas individuais, como a própria estrutura do gel pode contrair, permitindo que reações de condensação adicionais ocorram entre os polímeros. Esta contração irreversível da rede leva a um grande aumento das propriedades mecânicas do material. Entretanto, é durante essa operação que muitos dos géis se quebram em pedaços. O processo de contração induz tensões de fratura as quais superam a resistência da fase sólida. O estágio de secagem é crucial quando se deseja obter géis monolíticos secos. [7]

Cooper (1968), tentando explicar a quebra durante este estágio supôs que as tensões surgiam a partir das diferenças no coeficiente de expansão térmica causada pela variação do teor de água na estrutura. Entretanto, mais recentemente Zarzycki (1979) afirmou que as tensões têm origem mais primária na ação das forças capilares, que começam a operar quando os poros começam a esvaziar e a interface líquido-ar está presente. [5-7]. A Figura 4 mostra partículas de xerogel/aerogel em processo de secagem à pressão ambiente, onde as forças capilares tendem a colapsar a estrutura do gel polimérico.

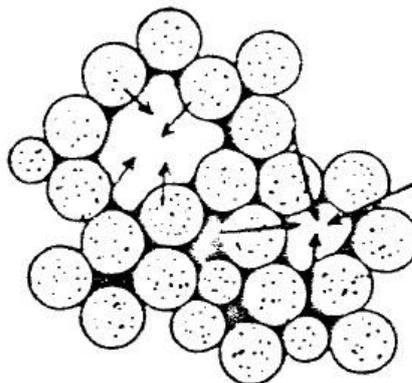


Figura 4 – Forças capilares agindo durante a secagem de partículas. [5]

## 2. Material e métodos

Como na primeira parte do estudo, a segunda constitui-se de uma revisão da literatura, realizada no período de agosto de 2014 até Dezembro de 2015, 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](http://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. 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”, entre outros.

## 3. Resultados

Na primeira parte do estudo, exposto no relatório preliminar, foi concretizado os conceitos referentes ao aerogel/xerogel, suas propriedades e métodos de obtenção. Na segunda parte do projeto, focou-se no estudo sobre os conceitos relativos à secagem e equipamentos de secagem supercrítica, a partir do qual foi proposto um protótipo preliminar para operacionalizar experimentalmente a secagem supercrítica do aerogel de carbono. O projeto gerou uma lista de peças necessárias, as quais foram averiguadas no mercado nacional, encontrando-se três empresas, já supracitadas, para realizar as cotações desses materiais. A cotação de cada material necessário está mostrada na figura 5(exceto cilindro de CO<sub>2</sub> e a válvula de segurança).

Item	Quant.	Produto	Un.	Descrição	Unitário	Total	Entrega
1	2,0	3/4 HHP-S	PC	TAMPÃO 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	NIPLE DUPLO INOX 1/4NPT - 6500 PSI - NCM 7307.22.00	23,00	46,00	Imediato
8	3,0	PRODUTO	PC	NIPLE 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	NIPLE 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	Manometro 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 TERMOPL 100R7 TEXT ALTA P - NCM 3917.39.00	41,24	82,48	Imediato
14	2,0	4-4 FTX-5	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	

Figura 5 – Lista de materiais e os respectivos preços

Vale ressaltar que foram feitas adaptações no projeto, visto que algumas peças não foram encontradas com as especificações exatas no mercado, necessitando a substituição por similares. Como alternativa ao vaso de pressão encontrado comercialmente, foi proposto também um vaso com dimensões maiores para ser usinado no próprio DCTA, mostrado na figura 6. As cotações dos materiais situaram por volta de R\$9000,00(incluindo a válvula de segurança e o cilindro de CO<sub>2</sub>), um valor substancialmente abaixo do preço do equipamento pronto importado, encontrado por mais de US\$60.000,00.

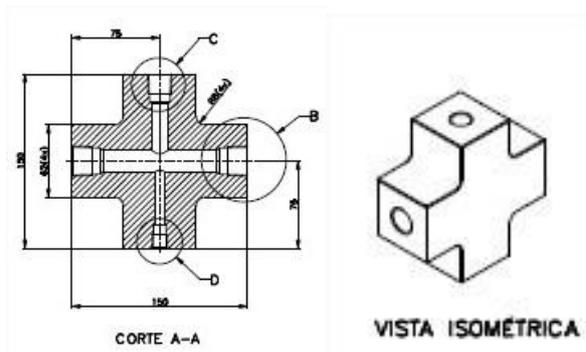


Figura 6 – Vista do corte do plano frontal e isométrica do vaso de pressão

Os equipamentos foram obtidos parcialmente, restando apenas a válvula de pressão e o cilindro de CO<sub>2</sub> que estão sendo providenciados. Algumas conexões também não foram montadas. Abaixo na figura 7 segue a prévia do protótipo já montado.



Figura 7 – Prévia do protótipo montado

#### 4. Conclusões

A secagem supercrítica de aerogel é um processo pouco utilizado no Brasil, visto que não foram encontrados equipamentos de secagem em território nacional para venda. Dessa forma, o projeto de elaboração de um protótipo de secagem supercrítica visa também ao desenvolvimento tecnológico do país, considerando-se a vasta aplicação do aerogel, sendo um produto importante para o uso aeroespacial, industrial, construção civil, entre outros. Portanto, pôde-se comprovar a importância e a viabilidade do processo supracitado.

O início da montagem do equipamento já foi iniciado, será operado e posteriormente elaborado o respectivo manual de operação para a obtenção do aerogel com segurança e eficiência.



## 5. Divulgação dos Resultados

O presente trabalho gerou um relatório de processo de montagem de um secador supercrítico, com base em projeto existente na literatura. A divulgação dos resultados do processo de secagem supercrítica será objeto de publicação após a operacionalização do equipamento, em andamento.

## Referências

- 1 – Atkins, Peter; Jones, Loretta – Chemical Principles the quest for insight. 5<sup>th</sup> edition W.H. Freeman
- 2 – MAUL, A. A., WASICHY, R., BACCHI, E. M. Extração por fluido supercrítico. Rev. Bras. Farmacog. São Paulo, v. 5, p. 185-200, 1996
- 3 – McNALLY, M. E. P. Method development in supercritical fluid extraction. J. AOAC Int., Washington, v. 79, p. 380-7, 1996.
- 4 – McCain, W.D.: The Properties of Petroleum Fluids, PennWell, Tulsa, 1990
- 5 – Zarzycki, R. K. - The chemistry of silica, Wiley(1979)
- 6 – Bommel, M.J van; Haan, A.B., 1995. Drying of silica aerogel with supercritical carbon dioxide
- 7 – Cooper, A.R. - Ceramics process before firing, wiley (1968).