

## CONSTRUÇÃO DE UMA CÂMARA PARA MONITORAMENTO *IN SITU* DO PROCESSO DE SECAGEM DE GEIS E SÓLIDOS POROSOS

Aline R. Passos, Leandro Martins, Sandra H. Pulcinelli e Celso V. Santilli\*

Instituto de Química, Universidade Estadual Paulista, R. Prof. Francisco Degni, s/n, 14800-900 Araraquara - SP, Brasil

Recebido em 14/10/10; aceito em 3/3/11; publicado na web em 5/5/11

CONSTRUCTION OF A CHAMBER FOR *IN SITU* MONITORING OF THE DRYING PROCESS OF GELS AND POROUS SOLIDS. The present work deals with the design and construction of an equipment for studying the drying process of gels and solids. The equipment was built using mainly a commercial oven and others peripherals for programmed control of temperature, humidity and data acquisition. The system allows the *in situ* monitoring of the gel drying, registering the weight loss, and the shrinkage of sample and the oven temperatures. This set of allowed parameters makes possible to establish the main steps involved in the drying of meso and nanostructured porous materials.

Keywords: gels drying; shrinkage; equipment design.

### INTRODUÇÃO

Os princípios do processo de secagem de materiais estão sendo estudados há muitos anos. Na literatura são encontrados trabalhos relevantes em diversos campos como ciência dos solos, dos alimentos, materiais poliméricos, cerâmicas, madeiras, argilas e concretos.<sup>1-3</sup> Na maioria dos casos o fluxo de líquido através dos poros do sólido é impulsionado por um gradiente de pressão capilar que causa a retração do material e pode originar tensões responsáveis pela fratura das peças cerâmicas.<sup>1</sup>

O mecanismo e a velocidade de deslocamento do líquido variam de acordo com a própria estrutura do material. Nos sólidos que apresentam espaços vazios, como poros, a intensidade do fluxo da fase líquida é determinada pela tensão superficial e pelas forças capilares. Nos sólidos com estrutura fibrosa o movimento do líquido geralmente ocorre por difusão através da superfície das fibras.<sup>4</sup>

Em materiais produzidos pelo processo sol-gel, como vidros, corpos cerâmicos, filmes finos e revestimentos, a secagem é uma etapa muito importante. A tendência que os geis apresentam em deformar e trincar durante a secagem resulta da elevada tensão capilar e da resistência do líquido a fluir no interior dos pequenos poros da rede do gel.<sup>1</sup> Devido a pequena proporção de sólido que constitui a rede contínua dos geis, a evaporação da fase líquida causa considerável retração do corpo, podendo originar a formação de trincas e rachaduras se as condições de secagem não forem cuidadosamente controladas.<sup>5,6</sup> A retração durante a secagem exerce um efeito decisivo sobre a estrutura final do material, pois a intensidade das tensões capilares nos sistemas nanoestruturados pode atingir valores suficientemente elevados causando o colapso do corpo.<sup>7</sup> Isto dificulta a utilização do processo sol-gel na produção de corpos cerâmicos de alta porosidade.<sup>8</sup>

O aparecimento de trincas é mais frequente em corpos grandes e, se a velocidade de secagem for muito alta as trincas geralmente aparecem no ponto crítico (quando a retração para e a interface líquido/vapor se move para o interior do corpo).<sup>9</sup> Depois do ponto crítico ocorre o esvaziamento dos poros maiores, enquanto os poros

pequenos são submetidos a tensões capilares crescentes devido à presença do menisco. Isto causa o aparecimento de tensões residuais, que também causam a formação de trincas.<sup>6</sup> Evitar fraturas muitas vezes requer velocidades de secagem inconvenientemente lentas.<sup>1</sup>

Este trabalho descreve a construção e operacionalização de uma câmara de secagem onde é possível estudar o comportamento de materiais durante a secagem. O equipamento foi produzido pela adaptação em uma estufa comercial de sensores, uma balança e um dispositivo para medição de tamanho. Na câmara de secagem é possível acompanhar *in situ* a perda de massa e a retração em condições de temperatura e umidade controladas, sem contato mecânico com a amostra.

### PARTE EXPERIMENTAL

Um gel de alumina foi preparado pelo processo sol-gel a partir da mistura, em 6,6 g de água deionizada, dos seguintes componentes: 2,33 g de isopropóxido de alumínio ( $\text{Al}(\text{OPr}^i)_3$ , Sigma-Aldrich), 1,08 g de ácido nítrico 65% ( $\text{HNO}_3$ , Vetec) e 0,90 g de hidróxido de amônio 29% (Mallinckrodt). O isopropóxido de alumínio foi dissolvido em água deionizada a 25 °C sob vigorosa agitação magnética. Logo após foi adicionado ácido nítrico para catalisar a hidrólise. A gelatinização foi induzida adicionando-se hidróxido de amônio. O gel foi moldado em forma de cilindro com 1 cm de diâmetro e 1 cm de altura. Os corpos gelatinosos foram submetidos a ensaios de secagem em condições de temperatura (50 °C) e umidade (40%) controlada, empregando uma câmara projetada e construída especialmente para esta finalidade.

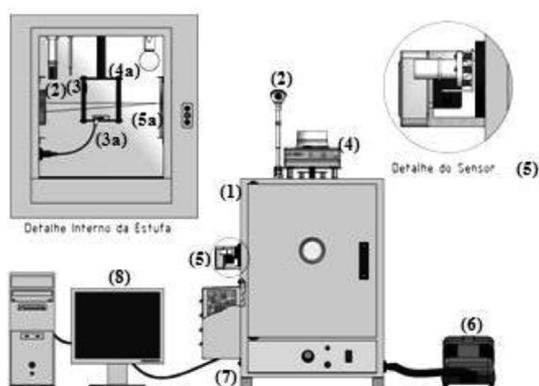
### Equipamento

Os principais componentes do equipamento projetado e construído para o monitoramento de corpos durante o processo de secagem em condições programadas estão representados com detalhes na Figura 1. A Tabela 1 agrupa as características técnicas dos principais componentes comerciais usados na montagem do equipamento. Em uma estufa comercial (1) foram instalados sensores de umidade (2) e de temperatura (3), uma balança (4), um dispositivo de medição de tamanho a laser (5) e um gerador de vapor (6). Os componentes

\*e-mail: santilli@iq.unesp.br

**Tabela 1.** Descrição dos principais componentes utilizados para a montagem do sistema

Componente	Descrição
Estufa	Temperatura mínima de 35 °C e máxima de 200 °C. Aquecimento por conjunto de resistências de 750 W.
Microcomputador	Sistema operacional Microsoft Windows 95; Processador Intel Pentium® 32 bits; Memória RAM de 16 MB.
Balança analítica eletrônica	Capacidade de 50 g e legibilidade de 0,001 g.
Gerador de vapor d'água	Vaporizador utilizado em limpeza doméstica. Capacidade 1,5 L; Potência 1500 W; Diferença de pressão de 4 bar.
Interface controladora de processo	Interface com oito entradas analógicas de alta impedância; Conversor A/D, D/A de 12 bits, com tempos de conversão de 15 µs e 3 µs; duas saídas analógicas, 3 x 8 entradas/saídas digitais e 3 temporizadores/contadores de 16 bits programáveis.
Programa de gerenciamento do sistema	Programa de controle, aquisição e tratamento de dados desenvolvido pela Microquímica Equipamentos Ltda ( <a href="http://www.microquimica.com.br/">http://www.microquimica.com.br/</a> )

**Figura 1.** Esquema dos principais componentes da câmara de secagem

do equipamento estão ligados a uma interface (7) instalada em uma das saídas do microcomputador (8), que recebe as instruções do programa de gerenciamento do sistema e comanda todas as funções da estufa e seus periféricos.

A medição da temperatura é feita por sensores do tipo Pt100, um deles mede a temperatura no interior da estufa (3 na Figura 1) e o outro monitora a temperatura na superfície da amostra (3a). Uma vez efetuada a medição da temperatura da estufa e conhecendo-se o valor previamente fixado, o programa executa um algoritmo PID (Proporcional, Integral e Derivativo) e determina a potência necessária para corrigir o desvio encontrado. Esta potência é aplicada à resistência elétrica de aquecimento da estufa.

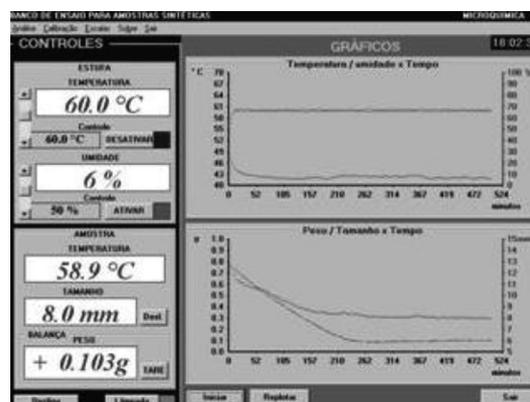
O controle da umidade relativa é feito com o auxílio de um sensor do tipo capacitivo (2), constituído de um circuito que transforma esta grandeza em umidade relativa proporcional ao sinal elétrico, que é transformado pela interface (7) em sinal digital e transmitido ao microcomputador (8). A umidade é regulada através de uma válvula que permite a entrada de vapor para a estufa. Uma vez efetuada a medição da umidade relativa e conhecendo-se o valor previamente fixado, o programa executa um algoritmo PID e determina o tempo de abertura da válvula necessário para corrigir o desvio encontrado.

A medição da massa da amostra é efetuada utilizando-se uma balança eletrônica analítica instalada na parte superior da estufa (4). Uma haste termicamente isolada conecta o porta-amostras ao prato suspenso da balança (4a). A interface serial da balança é utilizada para o comando de transferência de dados para o microcomputador.

A medida de tamanho da amostra é feita com o auxílio de um apontador laser (*laser point*) e uma célula fotossensível, montados sobre uma estrutura móvel que se desloca com o auxílio de um motor de passo (5), fazendo movimento de vai e vem horizontal com percurso superior ao tamanho da amostra. Um espelho normal ao feixe laser (5a) localizado atrás da amostra reflete a luz sobre a fotocélula. A amostra impede a reflexão de luz para o detector, permitindo de-

terminar o início e o fim da amostra em relação ao percurso do laser. Desta maneira é possível efetuar a medida da dimensão do corpo depositado no prato da balança sem outro tipo de contato mecânico. Um programa de computador monitora a posição do motor de passo através da interface, verificando o número de passos entre o início e o fim da amostra. O cálculo do tamanho é feito levando-se em conta que cada passo percorre 0,46 mm.

A janela principal do programa desenvolvido para gerenciar o equipamento é mostrada na Figura 2. Esta janela é constituída por dois quadros principais, Controles e Gráficos. O quadro Controles é constituído dos sub-quadros Estufa e Amostra, que mostram as informações das grandezas medidas e seus respectivos botões de ajuste. O quadro Gráficos mostra, em tempo real, os dados obtidos.

**Figura 2.** Janela principal do programa de aquisição de dados

No menu superior do programa há a opção Análise, que dá acesso a ferramentas de tratamento dos dados e permite calcular as variações relativas e as taxas de variação de massa, comprimento e volume da amostra. Todos os valores calculados podem ser normalizados pelos valores instantâneos da área de evaporação da amostra.

A opção Calibração possui um sub-menu chamado Laser e um CtesPID. O primeiro permite a colimação do feixe de Laser de forma que este incida exatamente sobre o fotossensor. O segundo permite alterar as constantes do algoritmo PID do controle da temperatura e da umidade relativa. A opção Escalas permite a seleção de escala das grandezas dos gráficos e o ajuste do tempo do ensaio.

## RESULTADOS E DISCUSSÃO

A evolução temporal da massa relativa medida durante a secagem do gel de alumina e as temperaturas da estufa e da amostra estão apresentadas na Figura 3A. Os fenômenos de transferência de calor, remoção de umidade e alterações de dimensões envolvidos em uma operação de secagem são geralmente complexos. No entanto,

as mudanças que ocorreram durante a secagem do gel de alumina puderam ser agrupadas em duas regiões distintas designadas como **a** e **b**, que representam a velocidade de secagem em regime transiente e em regime decrescente, respectivamente.<sup>10</sup> Estes dois períodos estão apresentados na Figura 3B, que representa a velocidade de secagem  $v_s$  (em  $\text{g}/\text{cm}^2 \text{ min}$ ) calculada de acordo com a Equação 1,

$$v_s = -\frac{1}{A} \cdot \frac{dm}{dt} \quad (1)$$

sendo  $A$  a área externa do corpo ( $\text{cm}^2$ ) e  $dm/dt$  a taxa de perda de massa ( $\text{g}/\text{min}$ ).

O transiente observado no início do monitoramento deve-se à diferença de temperatura entre a amostra de alumina, que estava armazenada em temperatura ambiente, e a estufa, mantida a  $50^\circ\text{C}$ . Nesse período a velocidade de secagem aumenta devido ao aumento da pressão do vapor do líquido contido no sólido, em decorrência do aumento da temperatura. A curva de velocidade de secagem  $v_s$  em função do tempo passa por um máximo em 60 min, indicando o fim do regime transiente. Aproximadamente 70 min após o início do processo de secagem a temperatura da amostra cai para  $48^\circ\text{C}$ , evidenciando a absorção do calor latente de evaporação do líquido. Este início da queda na temperatura da amostra coincide com a máxima velocidade de secagem  $v_s$ . A temperatura do líquido em evaporação é chamada de temperatura de bulbo úmido, que é função da velocidade de evaporação. Com o decréscimo de  $v_s$  a temperatura da amostra tende a se igualar à da estufa.

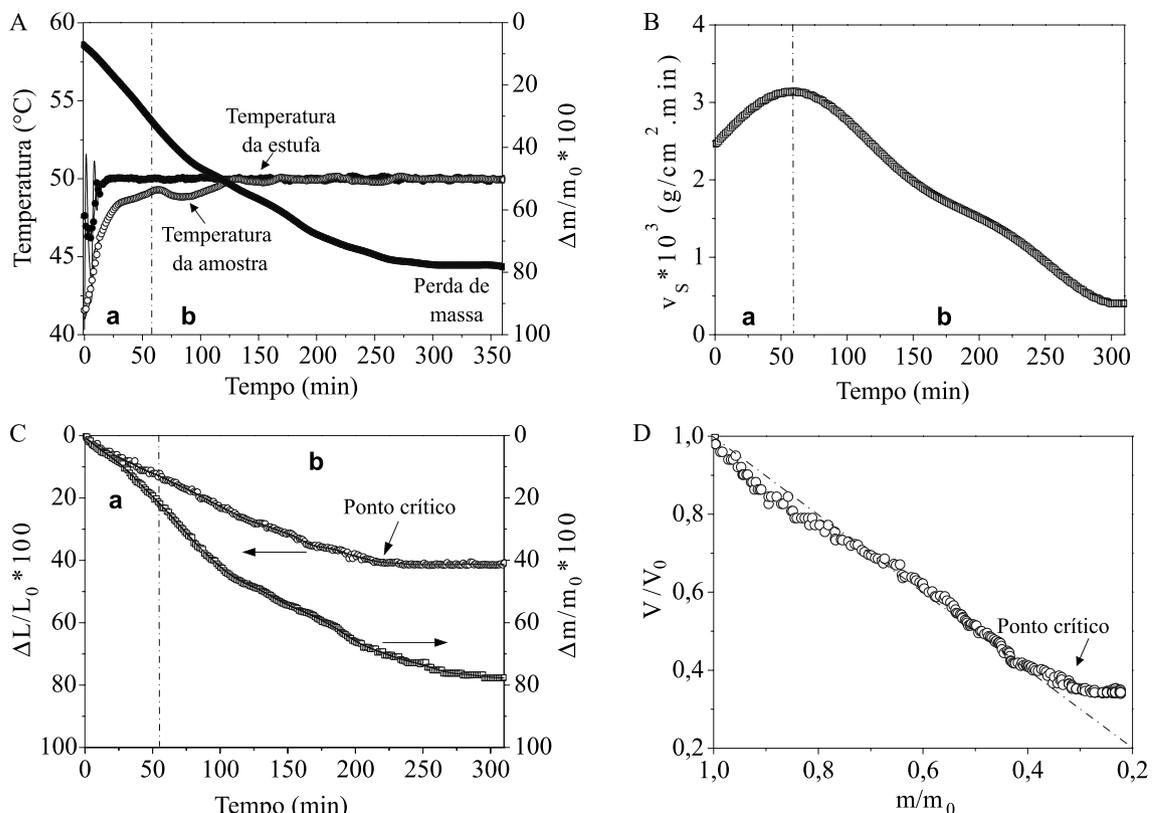
Como consequência dessas variações de temperatura não se observa um período de velocidade constante de perda de massa durante a secagem do gel. Por outro lado, mesmo após atingir o equilíbrio térmico ( $t > 125 \text{ min}$ ) a taxa de evaporação diminui continuamente. Este comportamento não é esperado para a evaporação a partir da

superfície contínua de uma camada líquida, onde a evaporação ocorre à taxa constante sempre que a diferença entre a pressão de vapor do líquido ( $P_v$ ) e a sua pressão parcial na atmosfera é mantida fixa. Como a umidade relativa no interior da câmara foi mantida constante durante o experimento, a diminuição de  $v_s$  observada no estágio avançado de secagem deve resultar da diminuição de  $P_v$ . No caso de materiais porosos nanoestruturados,  $P_v$  diminui com o aparecimento de meniscos na superfície de evaporação dos poros. Esta redução na pressão de vapor do líquido contido em sistemas capilares é prevista pela Equação de Kelvin:<sup>10</sup>

$$P_v = P_0 \cdot \exp\left(-\frac{2 \cdot \gamma \cdot V_m}{RT} \cdot \frac{1}{r}\right) \quad (2)$$

sendo  $P_v$  a pressão do líquido no interior de um poro de raio  $r$ ,  $P_0$  a pressão de vapor do líquido em uma superfície plana,  $\gamma$  a tensão da interface líquido vapor,  $V_m$  o volume molar do líquido,  $R$  a constante dos gases e  $T$  a temperatura.

Os geis, de forma geral, apresentam plasticidade, ou seja, têm baixa resistência mecânica à deformação irreversível e podem retrair sob efeito da pressão capilar ( $P = 2\gamma k$ ) associada à curvatura do menisco ( $k = -(1/r)\cos\theta$ , sendo  $\theta$  o ângulo de contato). Desta maneira a secagem deste tipo de material é acompanhada por uma grande diminuição no tamanho do corpo. A Figura 3C indica como varia o diâmetro ( $L$ ) do corpo de formato cilíndrico durante a secagem, evidenciando uma retração total de 40% ao final de 220 min. A partir deste momento a perda de massa ocorre sem causar retração macroscópica do corpo, indicando que a resistência à deformação plástica do material se tornou superior à tensão capilar. Nesta condição, chamada de ponto crítico, o raio do menisco se iguala ao raio dos poros e a tensão capilar atinge intensidade máxima. Desta maneira, no ponto crítico se encontra a maior probabilidade de formação e propagação de trincas



**Figura 3.** Resultados do monitoramento da secagem de um gel de alumina: (A) perda de massa e temperatura da amostra e da estufa; (B) velocidade de secagem  $v_s$ ; (C) retração linear do gel e perda de massa em função do tempo e (D) volume relativo em função da massa relativa durante a secagem

durante a secagem. Após o ponto crítico a frente de evaporação avança para o interior do corpo, resultando em poros parcialmente saturados pela umidade.

A Figura 3D mostra a variação do volume relativo  $V/V_0$  em função da variação de massa relativa  $m/m_0$  durante a secagem, evidenciando claramente o ponto crítico. No período inicial de secagem a dependência entre o volume e a massa é descrita por uma função linear com coeficiente angular unitário. Isto demonstra que a retração volumétrica do corpo é igual ao volume de líquido evaporado. Nesta condição, os poros do gel continuam totalmente saturados e o menisco permanece na superfície externa do corpo.

## CONCLUSÕES

A câmara de secagem construída a partir da adaptação de uma estufa comercial, possibilita monitorar *in situ* o processo de secagem de materiais moles (geis e pastas) sem contato mecânico com a amostra. A partir dos testes efetuados, pode-se concluir que o sistema construído é de fácil operação, pode substituir com vantagens os equipamentos tradicionais utilizados para estudos de secagem de sólidos em geral, que na maioria dos casos monitoram exclusivamente a variação de massa. Utilizando os dados de perda de massa, retração, temperatura da amostra e temperatura da estufa é possível avaliar de maneira aprofundada as principais etapas envolvidas no processo de secagem de materiais porosos.

## AGRADECIMENTOS

À FAPESP, CAPES e CNPq pelo suporte financeiro.

## REFERÊNCIAS

1. Scherer, G. W.; *J. Am. Ceram. Soc.* **1990**, *73*, 3.
2. Khalloufi, S.; Almeida-Rivera, C.; Bongers, P.; *Food Res. Int.* **2009**, *42*, 1122.
3. Benboudjema, F.; Meftah, F.; Torrenti, J. M.; *Eng. Structures* **2005**, *27*, 239.
4. Foust, A. S.; Wenzel, L. A.; Clump, C. W.; Maus, L.; Andersen, L. B.; *Princípios de operações unitárias*, 2ª ed., LTC: Rio de Janeiro, 2008.
5. Santos, E. P.; Santilli, C. V.; Pulcinelli, S. H.; *J. Non-Cryst. Solids* **2003**, *26*, 165.
6. Ismail, A. A.; Ibrahim, I. A.; *Appl. Catal., A* **2008**, *346*, 200.
7. Pradhan, M.; Bhargava, P.; *J. Eur. Ceram. Soc.* **2008**, *28*, 3049.
8. Tokudome, Y.; Nakanishi, K.; Kanamori, K.; Fujita, K.; Akamatsu, H.; Hanada, T.; *J. Colloid Interface Sci.* **2009**, *338*, 506.
9. Chaker, J. A.; Dahmouche, K.; Santilli, C. V.; Pulcinelli, S. H.; *J. Sol-Gel Sci. Technol.* **2000**, *19*, 137.
10. Brinker, C.; Scherer, G. W.; *Sol-Gel Science: the physics and chemistry of sol-gel processing*, Academic Press: San Diego, 1990.