

TRABAJO FIN DE GRADO

PUESTA A PUNTO DE UN
SISTEMA DE SECADO
SUPERCRÍTICO PARA LA
OBTENCIÓN DE AEROGEELES



Adrián Pavón Duarte

Grado en Física, Universidad de Sevilla

Curso 2016/2017

Trabajo Fin de Grado

Grado en Física

Puesta a punto de un sistema de secado supercrítico para
la obtención de aerogeles

Autor:

Adrián Pavón Duarte

Tutores:

Luis María Esquivias Fedriani

Víctor Morales Flórez

Departamento Física de la Materia Condensada

Facultad de Física, Universidad de Sevilla

27 de junio de 2017

Sevilla

RESUMEN

En la actualidad, hay un permanente desafío tecnológico por conseguir materiales cada vez más sofisticados y especializados, enfocados a cumplir determinados requisitos que satisfagan distintos aspectos de la vida.

En este trabajo de fin de grado hablaremos sobre una parte ínfima de todo ese avance, apoyándonos en diversos temas englobados dentro de la Física del estado sólido. Concretamente, hablaremos sobre un tipo de material, el denominado “*aerogel*”, que intentaremos obtener por el método del secado supercrítico, una vez que hayamos conseguido poner a punto la distinta instrumentación necesaria para dicho método.

Para ello, empezaremos con un estudio teórico sobre el método sol-gel y de los distintos tipos de geles además de las distintas formas de obtención de los mismos, con especial atención a los aerogeles y al secado supercrítico. A continuación, haremos un estudio práctico del instrumental a usar para hacer dicho método, a través de la obtención de distintas curvas de calibración del dispositivo.

Por último, realizaremos el método del secado supercrítico a distintas series de muestras y sobre las mismas realizaremos diversos estudios de propiedades físicas básicas, como pueden ser la densidad, el cambio del volumen y su masa.

ÍNDICE

Resumen	iii
1. Introducción	1
1.1 Breve introducción histórica	1
1.2 Método Sol-Gel.....	1
1.2.1 Geles. Tipos y definiciones	3
1.2.2 Reacciones químicas implicadas	4
1.2.3 Secado.....	7
1.3 Secado supercrítico	10
1.3.1 Propiedades de los fluidos supercríticos.....	10
1.3.2 Métodos para el secado supercrítico.....	11
2. Método experimental	14
2.1 Instrumentación	14
2.1.1 Mini reactor PARR 5500	15
2.1.2 Regulador PARR serie 4836 y Cal 9500P	17
2.2 Desarrollo experimental	17
2.2.1 Manejo del controlador Cal9500P	18
2.2.2 Pruebas con etanol	19
2.2.3 Incorporación del serpentín	22
3. Resultados	23
3.1 Pruebas control de la temperatura	23
3.2 Pruebas utilizando etanol	24
3.3 Pruebas incluyendo el sistema de evacuación	27
3.4 Secado de distintas muestras	28
4. Sugerencias para mejorar el sistema	31
5. Conclusiones	33
6. Agradecimientos	34
7. Bibliografía	34

1. INTRODUCCIÓN

1.1 Breve introducción histórica de los aerogeles

El término “aerogel” fue introducido por el ingeniero químico Steven. S. Kistler del College of the Pacific de Stockton (California), en 1932, para designar un tipo de gel en el que el líquido se había retirado y reemplazado por gas [1]. Para ello, Kistler supuso que el componente sólido del gel era microporoso y que en la zona de contacto entre el líquido y el vapor del mismo había fuerzas de tensión superficial que colapsaban la estructura del poro. Con ello, Kistler descubrió el aspecto fundamental de la producción del aerogel (acuñando también la propia designación para este tipo de geles), planteando la siguiente idea:

“Obviamente, para producir un aerogel hay que reemplazar de algún modo el líquido por aire sin permitir que la superficie del líquido se pierda por el interior del gel. Si mantenemos el líquido bajo una presión siempre superior a la presión del vapor y aumentamos la temperatura, dicho líquido se convertirá, al alcanzar la temperatura crítica, en un gas sin que se den dos fases de manera simultánea.”

Esta sustitución del líquido por aire otorgaba al aerogel la propiedad de ser uno de los materiales sólidos más ligeros y con una gran capacidad de aislamiento térmico, llegando a usarse con este fin en distintos dispositivos espaciales a lo largo de distintas décadas [2], así como su uso en otras aplicaciones.

Según Kistler, la extracción del líquido del gel húmedo en condiciones supercríticas conseguiría la eliminación del sistema bifásico líquido-gas, lo que hace que no aparezcan gradientes de presión entre los poros. La puesta a punto de un sistema para realizar este tipo de secado, denominado “*secado supercrítico*”, será el objetivo principal de nuestro trabajo, que se realizará como último paso dentro de una técnica de obtención de geles, llamada “*Método sol-gel*”. Pero antes, deberemos definir los conceptos que entran en juego en dicho proceso, materiales englobados dentro de los denominados “*sistemas coloidales*”.

1.2 Método Sol-gel

Un coloide es una dispersión de partículas (fase dispersa) en un medio homogéneo (fase dispersante o medio dispersor) [3]. Estas partículas suelen tener un diámetro comprendido entre 1 nm y 1000 nm [4]. Dentro de los distintos sistemas coloidales, nos centraremos en los dos tipos que utilizaremos en nuestro estudio [5]:

-*Sol*: Es una suspensión coloidal estable de partículas (del tamaño nanométrico) en un líquido, pudiendo considerar que la fase dispersa es un sólido y el medio dispersor un líquido (Fig.1).

-*Gel*: Consiste en una red tridimensional sólida, porosa y continua sumergida en un líquido que abarca todo el volumen disponible del mismo. Dicha red, se formará una vez que las partículas del sol hayan formado una red entrelazada (una masa semirrígida), quedando el líquido entre la red y alrededor de la misma (Fig.1).

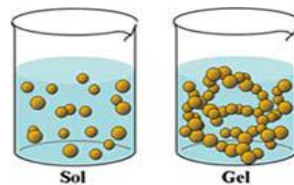


Fig.1. Representación gráfica de la disposición de las partículas en un sol y un gel. Tomado de [5].

El proceso sol-gel es una ruta química que permite obtener materiales sólidos (amorfos y policristalinos) a partir de una solución coloidal (sol), de forma aparentemente sencilla. Generalmente, el proceso se realiza en tres pasos [5] (Fig.2):

- 1.) Mezcla de precursores: con dicha mezcla, obtendremos nuestro sol a través de reacciones de hidrólisis y policondensación, que se irán produciendo hasta la formación de un coloide estable.
- 2.) Gelificación: a medida que las partículas coloidales se vayan enlazando unas con otras, conforme pasa el tiempo, la red sólida se irá formando y evolucionando hasta abarcar todo el volumen disponible obteniendo nuestro gel húmedo, para dar paso al proceso de “envejecimiento” del gel húmedo. Este proceso de envejecimiento consta de tres pasos:
 - a. Continuación de la policondensación: las reacciones químicas que conducen a la formación de la red estructural no se terminan con la gelificación, lo que aumenta la conectividad de la red y a la vez ocurre un pequeño encogimiento.
 - b. Sinéresis: es el “encogimiento” espontáneo e irreversible de la red gelificada, es el resultado de la expulsión del líquido de los poros.

- c. Maduración: debido a las diferencias de solubilidad que hay entre superficies con distintas curvaturas, dado que son regiones termodinámicamente desfavorables para la formación de masa, provocando que las partículas se condensen en zonas más favorables, como grietas y poros. Este proceso no produce encogimiento alguno de la red, pero influye en el fortalecimiento del gel, y depende de factores que afectan a la solubilidad, como la temperatura, el pH...

3.) Secado: es la eliminación de la fase líquida del gel húmedo, pudiendo realizarse por varios métodos.

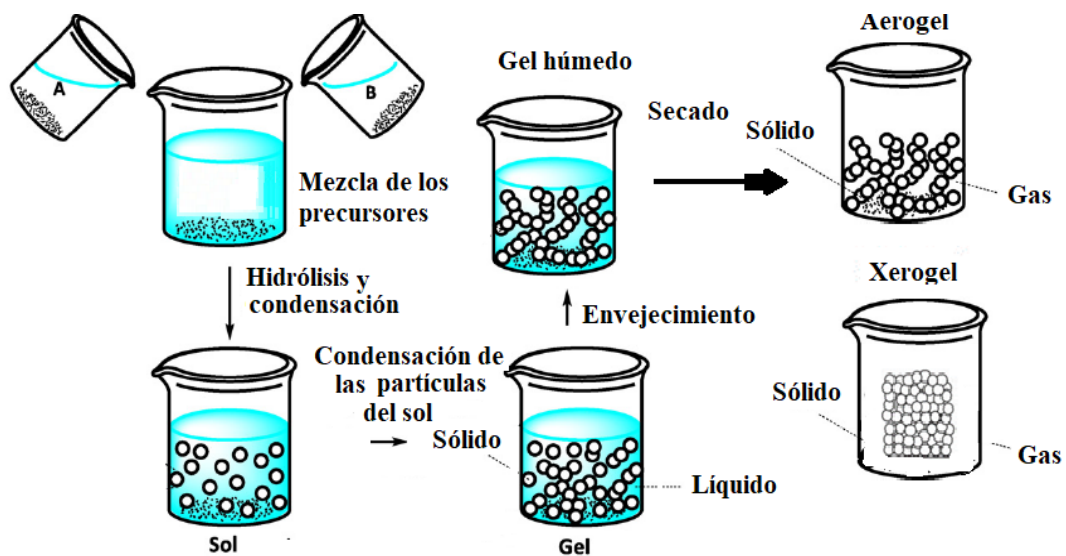


Fig.2.Etapas del proceso Sol-Gel y algunos de los distintos tipos de geles que se pueden obtener según el tratamiento final que le demos. Tomado de [5].

1.2.1 Geles. Tipos y definiciones

Los geles pueden ser de diversos tipos en función de la naturaleza del compuesto que lo forma, por ejemplo, según la fase fluida podemos encontrar:

- Hidrogeles: la fase fluida es agua.
- Alcogeles: la fase fluida es alcohol.
- Aerogeles y Xerogeles: la fase fluida es gas (normalmente aire), de ahí que también se les llamen “geles secos”.

También pueden ser clasificados según el tratamiento que se les dé en el paso de secado:

- Xerogel: el gel húmedo se ha secado en condiciones ambientales.

En este tipo de secado, al evaporarse el líquido intersticial aparecerá una interfase líquido-vapor en el interior de los poros. Esto provocará que podamos observar distintos sucesos, como una contracción progresiva y endurecimiento de nuestra red estructural sólida debido al desarrollo de las tensiones superficiales, provocando una disminución progresiva del volumen.

b.) Aerogel: el secado del gel húmedo se ha realizado en condiciones supercríticas.

En este tipo de secado, no se genera el sistema bifásico líquido-vapor, provocando que no haya contracción de la red estructural, obteniendo un material con mayor volumen y porosidad que el conseguido con el secado en condiciones ambientales.

c.) Ambigel: se reemplaza el fluido del poro por un líquido de baja tensión superficial, por ejemplo, un alqueno, seguido de evaporación a presión ambiente o reducida.

d.) Criogel: se obtiene por liofilización, es decir, sublimamos el líquido congelado mediante reducción de la presión.

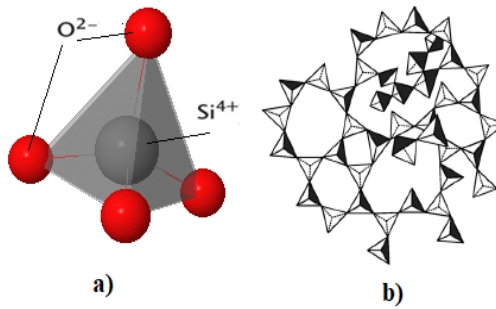
1.2.2 Reacciones químicas implicadas

Para los dos primeros pasos del método sol-gel, partimos de precursores moleculares como alcóxidos metálicos ($M(OR)_n$) o sales inorgánicas (M_mX_n)* y llegaremos a obtener un “esqueleto” del óxido del metal correspondiente, mediante reacciones de hidrólisis y policondensación. Las reacciones que se dan para ambos precursores a lo largo de los pasos de mezclado, gelificación y envejecimiento son [6,7]:

a.) Hidroxilación del precursor: conlleva a la formación de enlaces M-OH.

b.) Policondensación: conduce a la eliminación de moléculas de agua o de alcohol, mediante procesos de olación (formación de puentes OH) u oxilación [5] (formación de puentes de oxígeno). En nuestro caso, usaremos de precursor el ortosilicato de tetraetilo (TEOS, tetraetoxisilano) $Si(OC_2H_5)_4$, dado que lo que buscamos es la formación de una red amorfa tridimensional sólida, es decir, redes sin un orden tridimensional. Dicha red amorfa es favorecida si hay muchos grados de libertad para la disposición de los bloques de SiO_4 [8,9]. Por esta razón, los materiales a base de sílice forman geles más fácilmente que otros óxidos, y en consecuencia la química de los geles de sílice es más estudiada para la formación de geles (Fig.3).

* M=metal; R= grupo alquilo (hidrocarburos que han perdido un átomo de hidrogeno); X=anión.



Los geles de sílice son normalmente sintetizados por hidroxilación de monómeros, con precursores alcóxidos tetrafuncionales y empleando un ácido (por ejemplo, HCl) o una base (por ejemplo, NH₄OH) como catalizador. Según el tipo de catalizador, el desarrollo estructural de los geles de sílice (la policondensación) puede producir varias estructuras tridimensionales [10]. En la Fig.4, observamos cómo en soluciones básicas (B) las partículas crecen en tamaño, pero decrecen en cantidad, mientras que en una solución ácida (A) las partículas se agregan en redes tridimensionales de menor tamaño. En ambos casos podrán acabar formando geles, es decir, que según sea el pH las partículas del sol podrán ser de un tamaño u otro, para a continuación formar una red estructural de tamaño correspondiente [5,10].

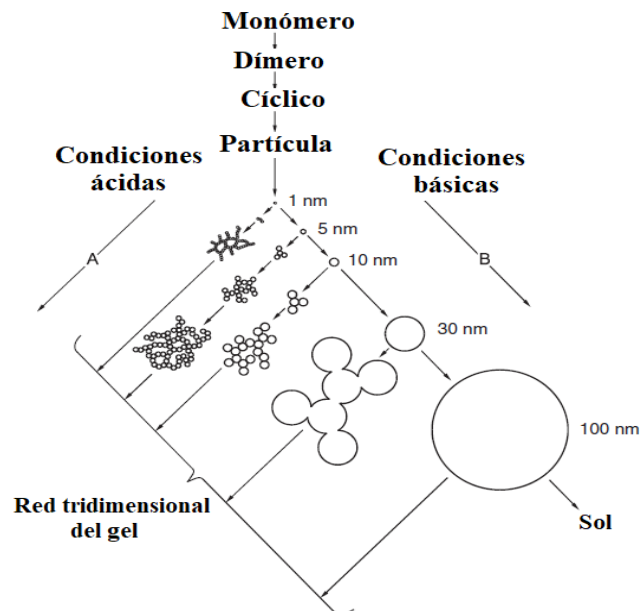


Fig.4. Policondensación de sílice acuosa en distintos medios, según su acidez. Tomado de [10].

Observamos la dependencia con el pH del medio en la Fig.5, donde comprobamos cómo la velocidad relativa (v_{rel}) de la hidrólisis y la policondensación van cambiando según vamos aumentando el pH del medio.

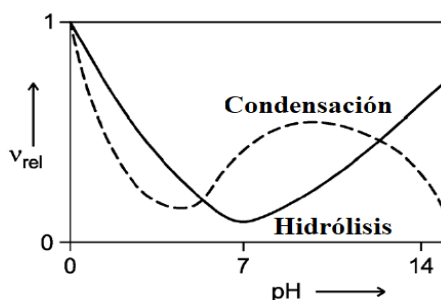
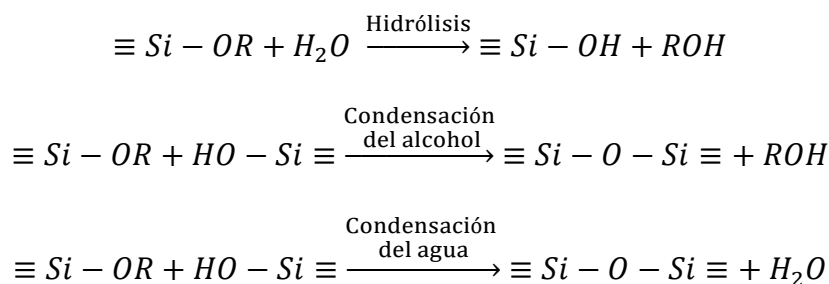


Fig.5. Velocidad de reacción en función del pH del medio. Tomado de [4]

Dado que en nuestro estudio queremos llegar a obtener aerogeles de sílice, las reacciones que tienen lugar cuando el precursor es un alcoxisilano son las siguientes:



En la reacción de hidrólisis se reemplaza el grupo alcóxido (OR) por un grupo hidroxilo (OH). A continuación, la reacción de condensación que involucra al grupo silanol, produce uniones silicio-oxígeno (O-Si-O) y aparte grupos alcohólicos (ROH) o agua, es decir, a través de esta reacción se producirán las partículas coloidales que luego irán enlazándose unas con otras formando la red estructural tridimensional. Esto se produce a través de la compartición de oxígenos entre distintas pirámides trigonales del $(SiO_4)^{4-}$. Las reacciones de condensación comienzan conforme la hidrólisis va terminando dada la inmiscibilidad entre el agua y los alcoxisilanos, como podemos apreciar en el diagrama de fases de la Fig.6.

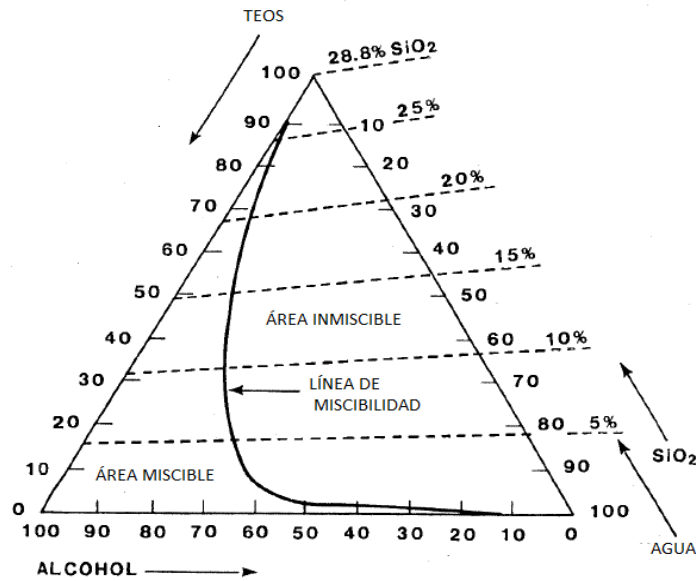


Fig.6. Diagrama de fase ternario a 25°C para el TEOS, H₂O y Silanol (95% EtOH, 5% agua). Tomado de [4].

1.2.3 Secado

En esta etapa del proceso sol-gel se elimina la fase líquida del gel húmedo, existiendo varios procedimientos para dicha extracción: en condiciones ambientales (por ejemplo, dejando que se seque en una estufa a una determinada temperatura), en condiciones supercríticas, o bien, mediante congelación y posterior sublimación.

El método más usual suele ser introducir el gel húmedo en una estufa de secado, en donde la evaporación de la fase líquida puede realizarse rápidamente, lo que conlleva a un aumento de la presión en el interior de los poros, provocando que la estructura colapse. Podemos observar una serie de sucesos, conforme el gel húmedo se va secando en condiciones ambientales [8,11]:

- a.) *Contracción progresiva y endurecimiento.*
- b.) *Desarrollo de las tensiones.*
- c.) *Fragmentación como consecuencia de las tensiones.*

La contracción del cuerpo del gel será debida a fenómenos asociados a capilaridad y tensiones superficiales entre la interfase líquido-vapor-sólido, debido a que el líquido fluye al exterior de la superficie del cuerpo del gel.

Generalmente, el balance de fuerzas en un punto de intersección (Fig.7) de interfase sólido-vapor y líquido-vapor, se relaciona con las tensiones superficiales de las distintas fases según la ecuación de Young [4]:

$$\gamma_{SG} = \gamma_{SL} + \gamma_{LV} \cos(\theta) \quad (1)$$

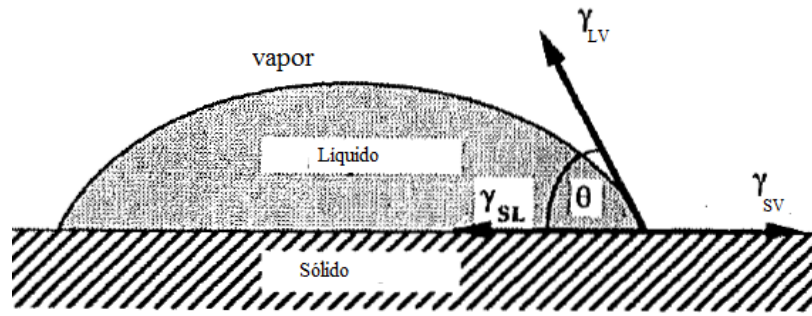


Fig.7. Ángulo de contacto determinado según el balance de fuerzas en un punto de intersección entre fases sólido-vapor, líquido-vapor. Tomado de [4].

Siendo γ la tensión superficial y θ el ángulo de contacto. La ecuación de Laplace-Young es la que nos relaciona la diferencia de presión entre las dos fases y la curvatura de la superficie [12]:

$$\Delta P = \gamma_{LG} \left(\frac{1}{R_1} + \frac{1}{R_2} \right) \quad (2)$$

Donde R_1, R_2 son los principales radios de curvatura. Dado un capilar cualquiera con un radio “ r ”, la presión capilar (P_c) que se da en los poros viene dada por:

$$P_c = \frac{2(\gamma_{SV} - \gamma_{SL})}{r} = \frac{2\gamma_{LV} \cos(\theta)}{r} \quad (3)$$

En capilares con forma cilíndrica, los dos radios de la ecuación (2) coinciden, si comparamos la ecuación (2) con la ecuación (3), vemos que el menisco formado por la superficie de contacto líquido-vapor es hemisférico, con un radio de curvatura $R = -r / \cos(\theta)$ [†]. Así que, la presión de capilaridad desarrollada a través de la superficie de contacto curva será proporcional a la tensión superficial en la interfase vapor-líquido e inversamente proporcional al radio del poro. Aplicando esto a nuestro gel húmedo en su proceso de secado, nos encontramos con que conforme la fase líquida se va evaporando, la estructura sólida que forma el gel se irá contrayendo ocupando el volumen que ocupaba anteriormente el líquido (Fig.8). El líquido fluye desde el interior de la red estructural hasta su superficie. Con esta contracción, los grupos OH de la superficie interior se acercan y empiezan a reaccionar, formando nuevos puentes M-O-M.

[†] El signo negativo es debido a que el centro de la curvatura está fuera de la fase condensada.

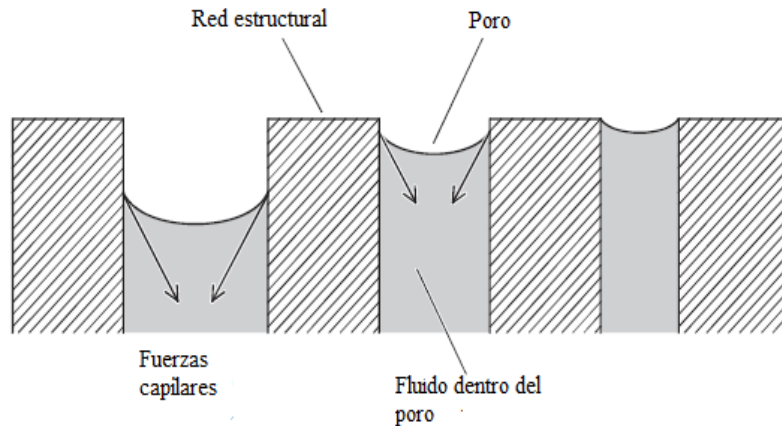


Fig.8. Contracción debida a las fuerzas superficiales en poros de diferentes tamaños durante el secado. Tomado de [8]

A medida que transcurre el secado, la red estructural se vuelve más rígida y la tensión superficial en el líquido aumenta debido a su dependencia con los radios de los poros (ec.2), ya que estos irán disminuyendo. Por lo tanto, al disminuir el radio del poro la presión capilar aumentará, provocando que, si tenemos poros vecinos de distintos tamaños, se genere una diferencia de presión (Fig.9). Corremos el riesgo de que el gel se agriete si el secado se hace demasiado rápido. De esta forma, si la resistencia del gel es menor que la diferencia de presión, comenzarán a generarse fracturas [13]. Se puede llegar al punto en el que la tensión superficial no es capaz de deformar la red, debido a que el cuerpo se ha vuelto demasiado rígido (Fig.9). En este punto, la interfase líquido-vapor se va retirando del gel.

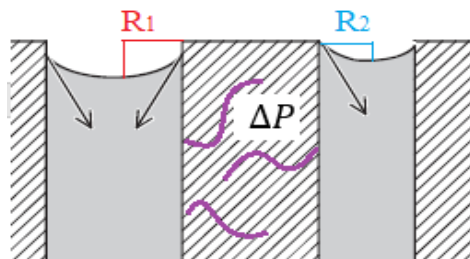


Fig.9. Poros de distintos radios pueden provocar una diferencia de presión, tal que conllevaría a una posible fractura de la red estructural. Tomado de [8].

La forma más eficiente de eliminar el líquido sin que exista la tensión superficial será la eliminación de la interfase líquido-vapor, lo que se consigue trabajando en condiciones supercríticas.

En la tabla.1 observamos distintas tensiones superficiales de las diversas sustancias que usaremos en nuestro estudio.

<i>Sustancia</i>	<i>T (°C)</i>	<i>γ (mN/ m)</i>
Agua	10	74,23
	25	71,99
	50	67,94
	75	63,57
	100	58,91
Etanol	10	23,22
	25	21,97
	50	19,89

Tabla.1. Tensión superficial γ a distintas temperaturas, para el agua y el etanol. Datos obtenidos de [14].

1.3 Secado supercrítico

Este proceso consiste en llevar al líquido que forma parte del gel húmedo por encima de su punto crítico. Con esto, conseguimos no generar el sistema bifásico líquido-vapor (como ocurre en el secado a condiciones ambientales) y con ello, hacer desaparecer las tensiones capilares entre poros. Al no existir en ningún momento estas tensiones no habrá la misma contracción del gel húmedo que en el secado a condiciones ambientales, lo que provocará que el aerogel tenga más porosidad que el xerogel.

1.3.1 Propiedades de los fluidos supercríticos

El punto crítico de una sustancia se encuentra en el límite superior de la línea de coexistencia entre las fases líquido y vapor (Fig.10), es decir, el máximo de temperatura y presión en el cual pueden coexistir las fases líquido y vapor en equilibrio. En la Fig.10 observamos un diagrama de fases de una sustancia pura[‡], donde a partir del punto crítico, si se aumenta la presión no se da la licuefacción y tampoco al aumentar la temperatura conseguimos gas. Esto provoca que en las proximidades del punto crítico las propiedades físicas de las sustancias, como la densidad, viscosidad, difusividad varíen en un amplio rango, siendo variaciones bruscas cerca del punto crítico y más suaves en la región supercrítica [15]. A partir del punto crítico, las fases de líquido y vapor de una sustancia se fusionan en una sola fase que posee propiedades intermedias entre un gas y un líquido, es decir, una densidad cercana a la de un líquido, una baja viscosidad y un coeficiente de difusión superiores a las propias de un líquido, favoreciendo su salida de los poros de nuestro gel húmedo [16]. Este estado de agregación de la materia se llama “fluido supercrítico”.

[‡] Las sustancias puras son sustancias que están en una fase determinada, formadas por un solo tipo de molécula.

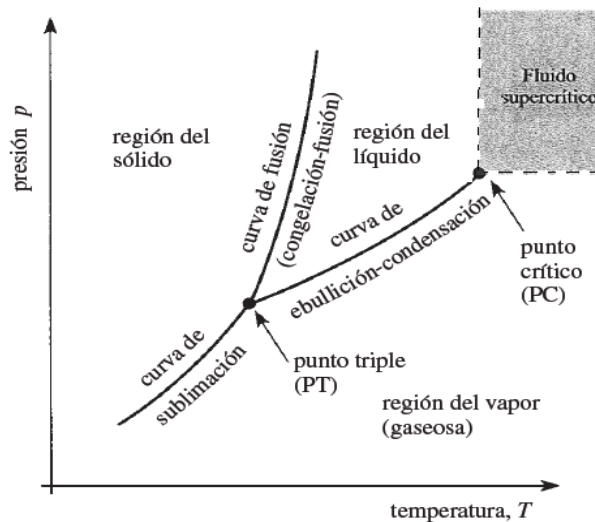


Fig.10. Diagrama de fases de una sustancia pura. Tomado de [15].

Al estar las propiedades físicas de los fluidos supercríticos entre valores de la fase líquida y valores de la fase gaseosa (Tabla.2), podremos aprovechar diversos aspectos físicos de los fluidos supercríticos, por ejemplo, una mayor difusividad y menor viscosidad respecto a los líquidos.

<i>Propiedad</i>	<i>Líquido</i>	<i>Fluido supercrítico</i>	<i>Gas (P y T ambiente)</i>
<i>Densidad (Kg·m⁻³)</i>	500-1500	200-500	0,5-2
<i>Viscosidad (mPa·s)</i>	0,2-3	0,001-0,03	0,01-0,3
<i>Difusividad (m²·s⁻¹)</i>	10 ⁻⁹	10 ⁻⁷	10 ⁻⁵

Tabla.2. Valores típicos de distintas propiedades físicas para los estados líquidos, gaseoso y fluido supercrítico en la zona cercana de su punto crítico correspondiente. Datos tomados de [17].

Y dada la importancia del punto crítico en nuestro estudio, en la Tabla.3 hemos recogido los valores de los puntos críticos de distintas sustancias.

<i>Sustancia</i>	<i>T_c (°C)</i>	<i>P_c (atm)</i>
<i>Agua</i>	374	218
<i>Etanol</i>	243	62
<i>Dióxido de carbono</i>	31	72,8
<i>Metanol</i>	240	78,5

Tabla.3. Temperatura crítica T_c y presión crítica P_c para distintas sustancias. Valores tomados de [14,18].

1.3.2 Métodos para el secado supercrítico

De forma general, para llevar a cabo el secado en condiciones supercríticas deberemos introducir el gel húmedo en un autoclave, para a continuación ir elevando la temperatura y con ello la presión, hasta superar el punto crítico. Para evitar estar cerca de la curva de coexistencia entre líquido-vapor, el sistema puede presurizarse previamente con un gas inerte (pasos A-A',

de la Fig.11). Una vez alcanzado el estado supercrítico (punto B de la Fig.11), hacemos una descompresión de manera isoterma evacuando el fluido y obteniendo así el aerogel. Y según sea la temperatura crítica del líquido, podemos hablar de dos submétodos de realización del secado supercrítico [19]:

a.) Secado supercrítico a altas temperaturas: Este método fue el originariamente usado por Kistler en 1931 para el secado de aerogeles de sílice. El proceso ocurre en tres pasos (Fig.11):

1º) Introducimos el gel húmedo en un autoclave e iremos aumentando lentamente la temperatura. Esto, provocara un aumento de la presión interna del autoclave. Y llevaremos la temperatura (y la presión) por encima del punto crítico del líquido usado (en nuestro caso, etanol), permaneciendo un cierto tiempo en dichas condiciones (proceso A-B de la Fig.11).

2º) Disminuimos paulatinamente la presión del autoclave isotérmicamente (pasos B-C de la Fig.11).

3º) Llegados a la presión ambiente en el autoclave, se deja el recipiente enfriar a temperatura ambiente (pasos Ca, de la Fig.11, en este paso ya no tenemos etanol en el autoclave). Por lo que, con este proceso nunca llegamos a atravesar la curva de coexistencia entre líquido y gas.

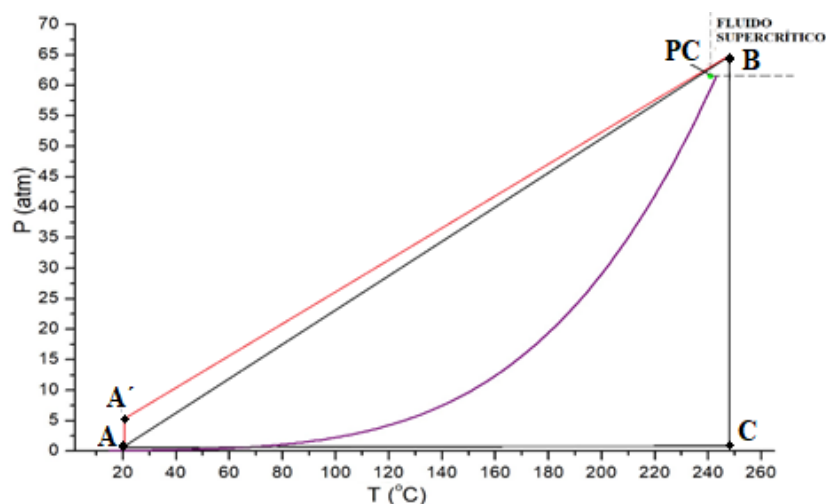


Fig.11. Diagrama de fases del etanol. Presión (P) en función de la temperatura (T), curva morada, línea de coexistencia de las fases líquido y vapor, hallada a través de la ecuación (6). Líneas negras, recorrido para realizar el método supercrítico a altas temperaturas. PC= punto crítico del etanol. La línea roja sería la correspondiente a presurizar el autoclave con nitrógeno.

b.) Secado supercrítico a bajas temperaturas:

Este método alternativo de secado de aerogel fue propuesto en 1985 por Tewari [20]. En él, el líquido presente en el gel antes del secado (normalmente etanol) es reemplazado por un líquido que tenga una temperatura crítica cercano a la temperatura ambiente. Este proceso se realiza en los siguientes pasos:

1º) Se introduce el gel húmedo en el autoclave. Una vez cerrado herméticamente, iremos introduciendo CO_2 en el autoclave, lo cual nos aumentara la presión interna del mismo, y mantendremos la temperatura constante en todo este paso. Una vez sobrepasemos la presión crítica del CO_2 , abriremos una de las llaves del autoclave, para poder extraer el líquido original (paso 1 de la Fig.12).

2º) Una vez que todo el líquido ha sido reemplazado por CO_2 , iremos aumentando la temperatura manteniendo constante la presión, hasta sobrepasar la temperatura crítica del CO_2 . Así nos aseguramos de que tenemos el CO_2 en estado supercrítico (paso 2 de la Fig.12).

3º) Pasado un determinado tiempo, despresurizamos lentamente el autoclave, a temperatura constante, hasta alcanzar la presión ambiente (paso 3 de la Fig.12).

4º) Dejamos enfriar el autoclave hasta temperatura ambiente (Paso 4 de la Fig.12).

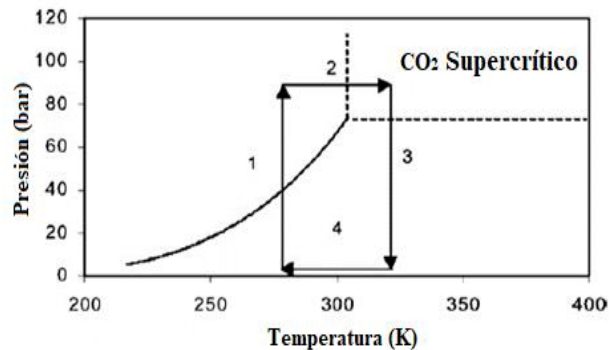


Fig.12. Proceso esquemático del secado supercrítico a bajas temperaturas. Particularizado para el CO_2 . Tomado de [15].

En nuestro caso, usaremos el submétodo de secado supercrítico a altas temperaturas con etanol.

2. METODOLOGÍA EXPERIEMNTAL

2.1. INSTRUMENTACIÓN

Para llegar a conseguir nuestros objetivos, hemos usado la siguiente instrumentación de laboratorio [21]:

-Mini reactor[§] compacto PARR 5500, de capacidad de 0.6 L.

-Regulador PARR serie 4836.

-Regulador de procesos programable Cal 9500P.

-Serpentín metálico.

-Llave milimétrica.

-Gomas.

-Cronómetro digital.

-Matraz kitasato.

-Diversas muestras de geles de sílice aportadas por el grupo TEP 115 de la Universidad de Cádiz y también muestras aportada por la compañera de la facultad de Física de Sevilla, Lucía Martín Villanueva. Cada muestra está etiquetada según los códigos correspondientes a cada investigador.



Fig.13. De izquierda a derecha: Recipiente del cabezal del mini reactor compacto; cabezal mini reactor compacto; Regulador Par serie 4836 con el regulador programable Cal 9500P. Tomado de [21].

[§] Usaremos tanto la palabra mini reactor o autoclave para referirnos al recipiente en el cual se producirá el secado supercrítico.

Explicaremos ahora con más detalle las distintas partes de cada instrumento y su funcionalidad de cara a nuestra realización del trabajo.

2.1.1. Mini reactor PARR 5500

El cabezal de nuestro mini reactor (Fig.14) posee distintas válvulas con las que podremos controlar el flujo de líquido (o gas) que entra o sale dentro del recipiente del mini reactor, así como un circuito de refrigeración para poder controlar la temperatura en el mini reactor. En el cabezal también se encuentra un manómetro que nos da la presión en bares y psi, un termopar tipo J (con el que mediremos la temperatura interna del mini reactor) y el accionamiento magnético de un pequeño motor que moverá una pequeña hélice dentro del mini reactor.

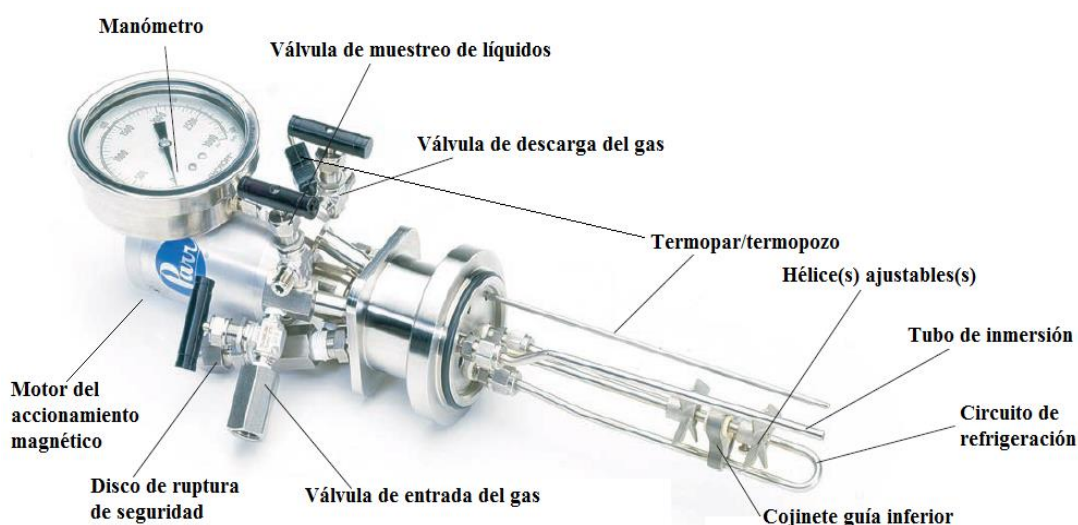


Fig.14. Cabezal desmontable de nuestro mini reactor PARR 5500- Se han indicado los distintos elementos que podemos encontrar en dicho cabezal. Tomado de [21].

-*Válvula de entrada del gas*: conectada a un tubo de inmersión que se prolonga hasta un punto cerca de la base del cuerpo cilíndrico del mini reactor. Con esta disposición, el gas entrante se introduce siempre por debajo de la superficie del posible líquido que haya en el interior.

-*Válvula de descarga del gas*: conectada a una abertura lateral en la pieza de conexión del manómetro. El gas liberado a través de esta válvula es extraído por la parte superior del reactor.

-*Válvula de muestreo de líquidos*: está unida al mismo tubo de inmersión que la entrada del gas, son el fin de poder limpiar dicho tubo o para tomar una muestra del líquido interno. En nuestro caso no haremos uso de dicha válvula.

-*Disco de seguridad*: está previsto que se rompa y libere presión antes de que se alcance un nivel peligroso. En nuestro caso es cerca de los 300 bares.

-*Termopar tipo J*: este tipo de termopar implica que está formado de hierro y una mezcla de cobre y níquel llamada constantán ($\text{Cu}_{55}\text{Ni}_{45}$). Siendo la temperatura máxima de utilización 550 °C. Este termopar va incorporado en una vaina de acero inoxidable de 0.32 cm de diámetro. El cabezal del termopar debe ser conectado con el regulador PARR serie 4836 a través de un cable A470E2.

-*Manómetro*: tiene un tubo Bourdon de acero inoxidable T316 (Fig.17).

-*Motor de accionamiento magnético*: es el motor con el cual movemos las hélices ajustables. Tiene un sistema de refrigeración propio, sin ninguna conexión con el circuito de refrigeración interno del autoclave. Hay que tenerlo siempre con un flujo constante de agua si se trabaja por encima de 80° C (Fig.15). En nuestro desarrollo experimental, no haremos uso de este motor, pero sería interesante su posible uso en el método de secado supercrítico a bajas temperaturas usando CO_2 , para un correcto intercambio de fluidos etanol (formando parte del gel húmedo)→ CO_2 .



Fig.15.Refrigeración externa para el circuito que refrigera el motor rotatorio del mini reactor.

Las distintas juntas de estanquidad y las distintas válvulas están recubiertas de PTFE (resina de teflón) por lo que la máxima temperatura aconsejable de trabajo es 300 °C y una presión máxima de 207 bar. El circuito de refrigeración interno está incorporado para poder tener un mayor control en la temperatura interna del mini reactor cuando estemos trabajando a temperaturas inferiores a 150 °C, en nuestro caso, no haremos uso de dicho circuito interno.

Observamos en la Fig.16 el indicador de presión analógico usado. Las rayas divisoras aparecen cada 5 bar, por lo tanto, solo podríamos asegurar la presión interna con un error de $\pm 2,5$ bar (Fig.28), según el criterio de tomar la mitad de la precisión del dispositivo analógico como incertidumbre de la medida. Este tratamiento de los datos sería el estrictamente correcto, pero esto no nos serviría de mucha utilidad a la hora de poder poner a punto nuestro sistema. Así que decidimos ir estimando la presión cada bar, con un error de ± 1 bar, debido a que la aguja se

movía despacio y nos era posible tomar de referencia su parte izquierda siempre que queríamos tomar el valor de la presión interna del autoclave.



Fig.16. Indicador de presión utilizado en el laboratorio.

2.1.2. Regulador PARR serie 4836 y Cal 9500P

El regulador PARR serie 4836 sirve como unión entre el controlador del motor de rotación y del sistema de calentamiento del mini reactor y los distintos cables. A través del Cal 9500P (Fig.17) iremos introduciendo los distintos programas para poder controlar la temperatura del mini reactor.



Fig.17. Imagen de un controlador de temperatura programable Cal 9500. Tomada de [21].

2.2. Calibraciones del sistema

Antes de empezar a secar las muestras de gel húmedo por el método del secado supercrítico deberemos controlar el funcionamiento de los distintos dispositivos anteriormente enunciados. Dado que se trata de un sistema de secado supercrítico no utilizado anteriormente en ningún momento, todo el trabajo de puesta a punto ha sido desarrollado en el ámbito de este trabajo fin de grado.

Para ello, empezamos por estudiar el control de la temperatura a través del Cal 9500P, tanto con líquido como sin líquido en el interior del autoclave. A continuación, observaremos cómo evoluciona la presión en el mini reactor, debiendo cerrar todas las válvulas del mini reactor, para luego aumentar la temperatura. De este modo comprobaremos también la estanquidad del sistema.

El último paso será conectar un sistema de evacuación al autoclave a través de una llave de precisión, para realizar la extracción del etanol en fase gaseosa y así poder bajar la presión interna del mini reactor isotérmicamente. Conforme el etanol en estado gaseoso vaya llenando el tubo del sistema de evacuación, irá bajando su temperatura hasta estar en estado líquido a temperatura ambiente. Para ello, haremos la extracción con un goteo lento y constante, para que así le dé tiempo al controlador a mantener constante la temperatura del autoclave. Si la extracción se produce a un ritmo de goteo muy rápido corremos el riesgo de que la temperatura disminuya hasta tal punto que el controlador no pueda responder correctamente para estabilizar la temperatura.

2.2.1 Manejo del controlador Cal9500P

Mediante distintas pruebas del control térmico, utilizando el controlador Cal9500P, realizaremos las rampas de temperatura. Con dichas rampas obtendremos una subida de la temperatura hasta alcanzar la temperatura deseada (rampa de subida), para luego mantenernos un determinado tiempo (zona de plateau) en esa temperatura. Es decir, queremos obtener una gráfica donde tengamos la temperatura frente al tiempo tal y como podemos ver en la Fig.18 y verificar que el sistema responde a los distintos programas que vayamos usando en el Cal9500P.

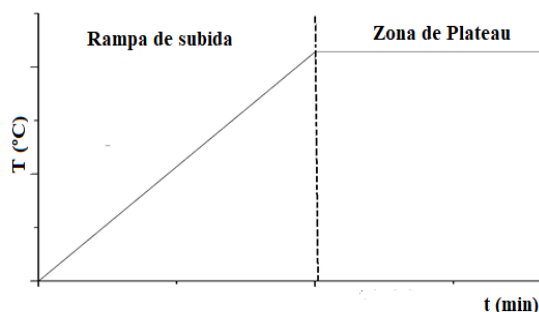


Fig.18. Curva teórica de la evolución de la temperatura (t) en función del tiempo(t).

El Cal9500P unido al regulador PARR serie 4836 posee tres salidas (llamadas consignas) con los cuales obtener distintas informaciones. Posee tres botones con los que poder realizar distintas acciones (Fig.19). En nuestro caso, la consigna 1 corresponderá con el calentador, la consigna 2 será anulada (dado que está pensado para la incorporación de una refrigeración externa y en nuestro trabajo no disponemos de dicho sistema) y la consigna 3 será usada como alarma de seguridad para no sobrepasar la temperatura máxima de uso del mini reactor.



AJUSTES

Para entrar o salir del modo de programa:	Apretar ▲ ▼ juntos durante 3 segundos
Para circular a través de las funciones:	Apretar ▲ ó ▼
Para cambiar los niveles o las opciones:	Apretar * ▲ juntos o * ▼ juntos
Para ver las unidades de consigna:	Apretar *
Para incrementar la consigna:	Apretar * ▲ juntos
Para reducir la consigna:	Apretar * ▼ juntos
Para reponer una alarma retenida o fallo de sincronización:	Apretar brevemente ▲ ▼ juntos
Para ejecutar o Retener un programa:	Apretar * ▼ juntos durante 3 segundos

Fig.19.Frontal del Cal9500P. Tomado de [21].

En la pantalla del Cal9500P podrá visualizarse distintas palabras con los que entender el uso del mismo:

- Spr: Rampa de subida.
- Sprr: Velocidad de la rampa de subida (°C/hora).
- t.sp: Punto final de la rampa de subida.
- Soak: Zona de plateau.
- Sint: tiempo de mantenimiento en el plateau.

2.2.2 Pruebas con etanol

Una vez comprendido el funcionamiento del Cal9500P procederemos a la puesta a punto de nuestro instrumental de laboratorio, simulando un secado supercrítico real, pero sin ninguna muestra en el interior del autoclave. Para dicha puesta a punto, introduciremos un determinado volumen de etanol en el mini reactor y lo llevaremos por encima de su punto crítico ($P_c=62$ atm, $T_c=243^\circ\text{C}$).

Primero, debemos calcular el volumen de etanol que debemos verter para que, una vez llegada a la temperatura de 243°C , la presión dentro del mini reactor sea de 62 atm. Por lo que, en una primera aproximación de dicho cálculo utilizaremos la ecuación de los gases ideales:

$$PV = nRT \quad (4)$$

Donde P es la presión (en atmósferas), V es el volumen del mini reactor (0.6 L), n es el número de moles de etanol, $R = 0.082 \left(\frac{\text{atm}\cdot\text{L}}{\text{mol}\cdot\text{K}} \right)$ es la constante de los gases ideales y T es la temperatura (en kelvin).

También realizaremos una estimación de la línea de coexistencia de fases líquido-vapor del etanol. Suponiendo un sistema monocomponente, etanol en nuestro caso, la única ecuación requerida para calcular la línea de coexistencia sería la ecuación de Clausius-Clapeyron [16,22]:

$$\ln\left(\frac{P}{P_e}\right) = -\frac{\Delta H_e}{R}\left(\frac{1}{T} - \frac{1}{T_e}\right) \quad (5)$$

Donde P_e y T_e es el punto de ebullición del etanol a condiciones normales ($P_e=1$ atm, $T_e=78^\circ\text{C}$), $\Delta H_e = 38.56 \frac{\text{KJ}}{\text{mol}}$ es la entalpía de evaporación del etanol y $R = 8.314 \frac{\text{J}}{\text{molK}}$, [14,17]). Para utilizar la ec.5 debemos tener en cuenta las distintas hipótesis llevadas a cabo para su deducción [16,22]:

- a.) La fase vapor se comporta como un gas ideal. Por tanto, su volumen molar será mucho mayor que el volumen molar de la fase líquida, ya que el volumen molar de un gas ideal es de 22,4 l/mol.
- b.) El calor latente de vaporización es constante en un rango moderado de presión y temperatura. Esto es cierto para sustancias puras, ya que las mezclas no tienen un punto de ebullición definido sino un rango de temperaturas de equilibrio de fases.

Estas hipótesis hacen que la ec.5 sea bastante exacta a presiones bajas, aumentando el error a medida que crece la presión. Por lo que podremos llegar a tener problemas para hallar nuestra curva teórica, dada la presión final que queremos alcanzar ($P_c=62$ atm) y por la dependencia de la entalpía de evaporación con la temperatura, que en la ec.5 se ha supuesto que la entalpía de vaporización es constante en el intervalo de temperaturas estudiado. Según esto, vemos en la Fig.20, que usar la ec.5 implicaría que al subir a una $T=T_c$ se llegaría a una presión crítica bastante por encima de lo esperado. Dadas las distintas referencias [14,18] sabemos que dicho punto crítico del etanol debe ser a $P_c=62$ atm, $T_c=243^\circ\text{C}$, por lo que este ligero cambio nos afectaría a la hora saber si las distintas curvas experimentales cruzan o no en algún momento la línea de coexistencia vapor-líquido. Así que otra posible forma de calcular la curva teoría de coexistencia, sería a través de la ecuación de Antoine [16,22,23]:

$$\text{Log}(P) = a - \frac{b}{T + c} \quad (6)$$

Donde a, b y c son constantes calculadas empíricamente para distintos rangos de temperaturas, y donde la temperatura debe expresarse en grados Celsius. El logaritmo de la presión puede ser logaritmo natural (base 10) o logaritmo neperiano, según los valores de las constantes, ya que, al ser una ecuación empírica, se pueden dar valores distintos de las constantes según queramos calcular la presión en atm, pascales... Comparando la ec.5 con la ec.6, observamos cómo la dependencia de la presión con la temperatura sigue siendo exponencial.

Dado el valor experimental de estas constantes, hemos tomado distintas referencias [24, 25] para ver cuál se asemejaría mejor a la zona cercana del punto crítico (Fig.20).

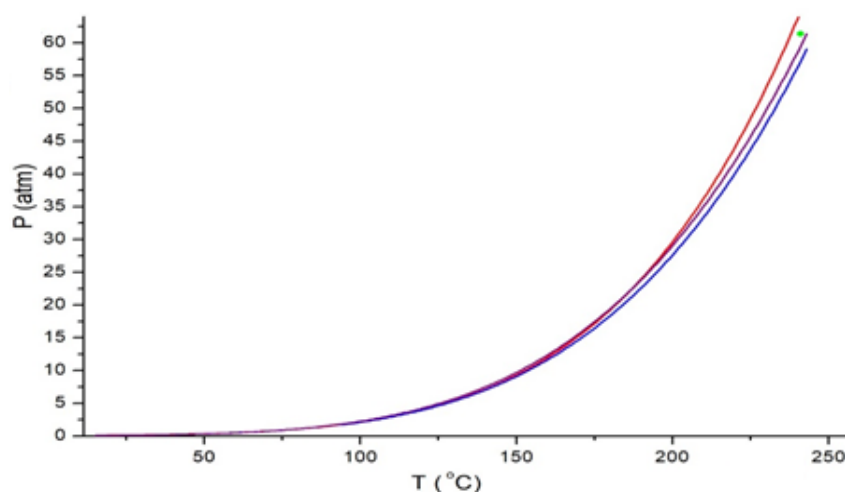


Fig.20. Presión en función de la temperatura, para diversas líneas de coexistencias entre las fases vapor-líquido del etanol. Curva roja, calculada a través de la ecuación 5, curvas morada y azul, calculada con la ecuación 6, a través de los datos de [18] y [23] respectivamente. Punto verde, punto crítico del etanol según [18].

Observamos en la Fig.20 cómo la curva morada es la que más se acerca, sin pasarse, al punto crítico del etanol, por lo que usaremos dicha curva teórica para nuestros diferentes estudios (Tabla.4). Aunque nuestro sistema líquido sea una mezcla de varias sustancias puras, como pueda ser el etanol con restos de agua, TEOS sobrante que no haya reaccionado... Usaremos los datos del etanol puro como referencia para el cálculo de la curva teórica.

a	b	c	Rango de temperatura (°C)
8,20417	1642,89	230,3	T < 80
7,68117	1332,04	199,2	80 < T < 243

Tabla.4. Valores de las constantes de la ec.5. Tomado de [24].

2.2.3 Incorporación del sistema de evacuación

La última parte para terminar la puesta a punto será la incorporación de una forma de extraer el etanol sobrante de dentro del mini reactor. Para ello conectaremos un sistema de evacuación (Fig.21) a nuestro autoclave, que consta de un serpentín y de una válvula de paso de precisión (Fig.21) con la que controlaremos la salida de etanol (Fig.22) para que sea una extracción a un ritmo suficientemente lento para que la temperatura se mantenga constante conforme la presión vaya disminuyendo en el interior del mini reactor. Las conexiones tanto de la válvula como del serpentín al autoclave se hacen a través de tuercas NTP 1/8". Una vez incluidas estas nuevas piezas al autoclave (Fig.23), empezamos con el estudio de la estanquidad de las juntas del sistema de evacuación, es decir, comprobar que no haya ninguna fuga por las distintas juntas de unión entre las piezas (las tuercas deben apretarse todo lo posible con la mano y luego dar $\frac{3}{4}$ de vuelta).



Fig.21. Serpentín metálico (izquierda) de 16 vueltas, creado específicamente para este experimento y válvula de precisión (derecha).



Fig.22. Válvula de precisión, observación de su sensibilidad con respecto



Fig.23. Montaje final de nuestro experimento.

3.RESULTADOS

Según lo indicado en el apartado anterior, debemos dividir nuestro trabajo de puesta a punto del sistema en tres etapas: control de la temperatura a través del controlador, observación de la evolución del sistema añadiendo etanol y observación de posibles fugas al incluir el sistema de evacuación. Haremos distintas pruebas hasta obtener el control que necesitamos sobre la temperatura para poder realizar un secado supercrítico usando etanol.

3.1. Pruebas control de la temperatura

Representamos gráficamente los datos de la temperatura en función del tiempo para el manejo del controlador Cal9500P en la Fig.24, según las pruebas realizadas recogidas en la Tabla.4. Todas las pruebas han sido realizadas sin etanol.

<i>Control de la temperatura</i>			
<i>Fecha de la prueba</i>	<i>t.sp (°C)</i>	<i>Spr (°C/hora)</i>	<i>Soak (min)</i>
25/01/2017	50	60	20
8/02/2017	50	40	10
15/02/2017	150	100	45
21/02/2017	150	100	45
22/02/2017	260	100	300

Tabla.5. Pruebas realizadas para la puesta a punto de nuestro sistema para la realización del secado supercrítico.

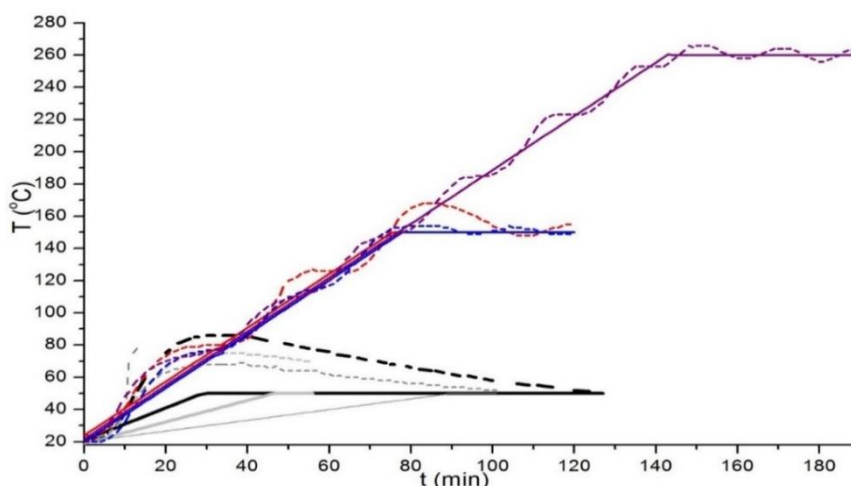


Fig.24. Representación gráfica de la temperatura (T) frente al tiempo (t). Las curvas discontinuas representan los datos experimentales y las continuas los datos teóricos de la rampa de subida de la temperatura programada en el controlador.

En la Fig.24 observamos en escala de grises y negros las primeras pruebas realizadas por debajo de 150 °C. En ellas comprobamos cómo los datos experimentales se distancian cerca de 30 °C de los teóricos. Debido a que al controlador le costaba mucho controlar la temperatura hasta el

punto de no poder tener un buen manejo del control de la temperatura en el mini reactor, es decir, hay una gran inercia térmica en el autoclave. Esta diferencia de temperatura constata que el aparato está diseñado para que en caso de trabajar por debajo de 100 °C, se necesite de un sistema de refrigeración aparte, para poder controlar mejor la inercia térmica del material del mini reactor. El controlador estaba programado de fábrica con el valor de consigna 2 puesto en funcionamiento (COOL), es decir, que el controlador pretendía regular la temperatura con ayuda de un sistema secundario de enfriamiento, del cual no disponíamos. Para las siguientes pruebas esta consigna 2 se desactivó y trabajamos siempre por encima de esa temperatura. Comprobamos la influencia de este parámetro con los resultados obtenidos en rojo de la Fig.24 (consigna 2=COOL) y con los datos azules (experimentales) de la Fig.24 (consigna 2=OFF), observando cómo los datos experimentales se asemejan a los teóricos. Por último, realizamos una última prueba (curva morada de la Fig.24), donde la temperatura alcanzada es la que vamos a utilizar en las siguientes pruebas de nuestro sistema.

3.2 Pruebas utilizando etanol

Tras un simple cálculo a través de la ec.4 concluimos que debíamos verter 56 ml de etanol en el mini reactor para poder alcanzar el punto crítico dentro del autoclave. Pero con dicho volumen no conseguíamos llegar al punto crítico, así que realizamos otras pruebas vertiendo 90 ml y 110 ml de etanol (Tabla.6), en las que nos acercábamos al punto supercrítico, pero cruzábamos la línea de coexistencia de fases antes de llegar al mismo (Fig.27). En la última prueba vertimos 200 ml de etanol, comprobando cómo el sistema llegaba y sobrepasaba el punto crítico del etanol (Fig.27).

Evolución del sistema añadiendo etanol (t.sp=260°C; Sprr=100°C/h)			
Fecha de la prueba	$(V_{iEt} \pm \Delta V_{iEt}) \text{ ml}$	$(V_{fEt} \pm \Delta V_{fEt}) \text{ ml}$	(Soak) min
23/02/2017	56 ± 1	56 ± 1	300
1/03/2017	90 ± 1	86 ± 1	300
2/03/2017	110 ± 2	106 ± 2	300
8/03/2017	200 ± 2	-----	300

Tabla.6. Pruebas realizadas añadiendo etanol al autoclave. En todas las pruebas Soak=500 min y T.sp= 260 °C y Sprr= 100 °C/hora.

A continuación, representamos las gráficas de las distintas pruebas utilizando etanol, es decir, temperatura frente a tiempo (Fig.25), presión frente a tiempo (Fig.26) y presión frente a temperatura (Fig.27).

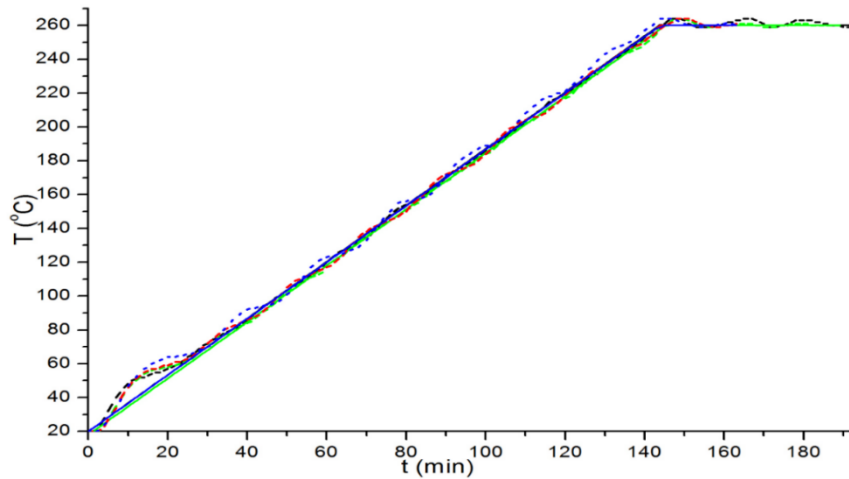


Fig.25. Representación de la temperatura (T) frente al tiempo (t). Las líneas discontinuas son los datos experimentales y las líneas continuas los datos teóricos. En negro, la prueba realizada con 56 ml de etanol; en verde con 90 ml, en rojo con 110 ml y en azul con 200ml.

Observamos en la Fig.25 de qué manera el controlador de la temperatura suministra la energía adecuada al mini reactor para que la temperatura que este tenga a lo largo del tiempo se asemeje a la curva teórica de la temperatura para las tres pruebas distintas.

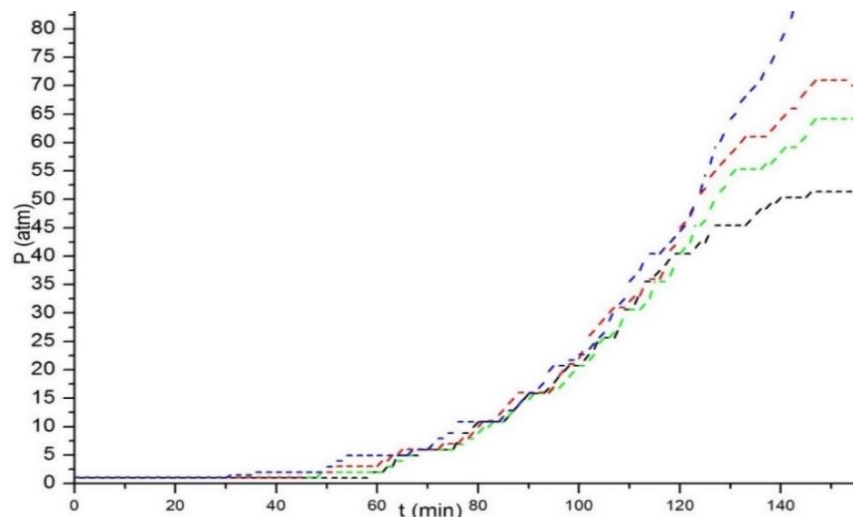


Fig.26. Representación de la presión (P) frente al tiempo (t). En negro, la prueba realizada con 56 ml de etanol; en verde con 90 ml, en rojo con 110 ml y en azul con 200ml.

En la Fig.26 observamos cómo en cada una de las cuatro pruebas realizadas, hemos aumentado el volumen de etanol vertido en el mini reactor, consiguiendo que la presión interna máxima alcanzada en cada prueba, haya ido en aumento. En la prueba con un volumen de 110 ml de etanol (curva roja en la Fig.26), conseguimos llegar al punto crítico y sobrepasarlo en 9 atm, pero corríamos el riesgo de posibles fracturas de las muestras al permanecer durante aproximadamente 5 minutos cerca de la presión crítica, tras este tiempo la presión aumentó hasta 71 atm. En la última prueba, con un volumen de 200 ml de etanol (curva azul en la Fig.26), conseguimos alcanzar y sobrepasar la presión crítica hasta alcanzar las 85 atm y así aseguramos de no correr riesgos de fracturar las muestras.

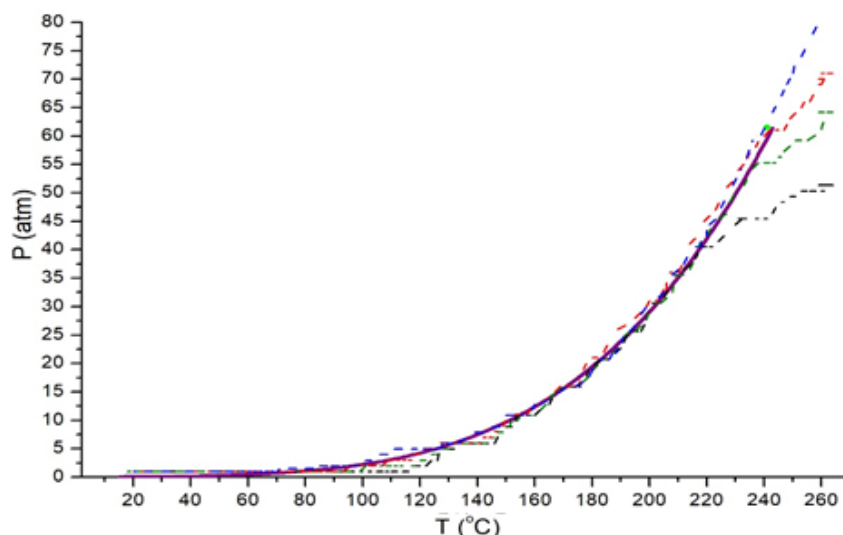


Fig.27. Representación de la presión (P) frente a la temperatura (T). En negro, la prueba realizada con 56 ml de etanol; en verde con 90 ml, en rojo con 110 ml y en azul con 200ml. En morado, la curva teórica de coexistencia de las fases líquida y vapor del etanol, sacada con la ec. (6). El punto verde identifica el punto crítico del etanol.

En la Fig.27 comprobamos que la prueba con 110 ml de etanol (curva roja en la Fig.27) alcanzamos el punto crítico, pero cruzando la línea de coexistencia, por lo que no nos serviría para la realización del secado supercrítico, dado que, correríamos el riesgo de que existiera el sistema bifásico líquido-vapor mencionado en apartados anteriores y con ello, la posibilidad de que las muestras se fracturen. En la prueba con 200 ml de etanol (curva azul en la Fig.27) sobrepasamos el punto crítico del etanol sin cruzar la curva de coexistencia de fases líquido-vapor y observamos que la evolución del sistema transcurre paralelo a la curva de coexistencia.

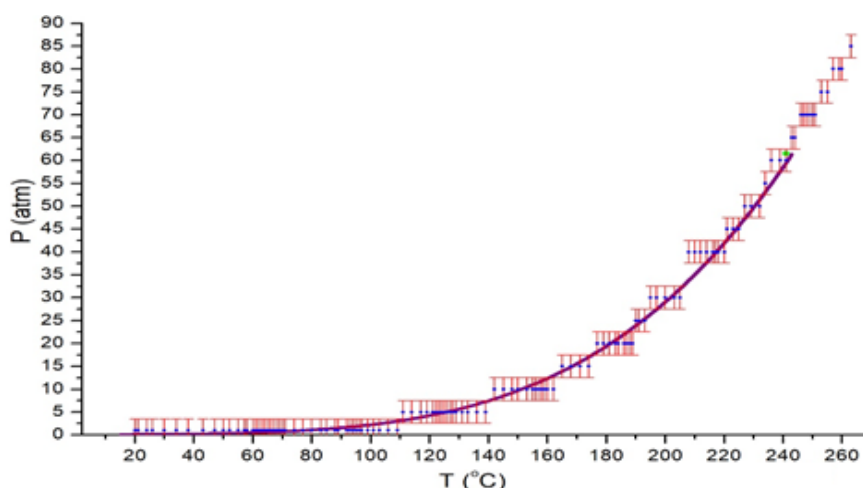


Fig.28. Representación de la presión (P) frente a la temperatura (T). Puntos azules, prueba con 200 ml de etanol y en rojo sus correspondientes errores, según la propia sensibilidad del aparato. En morado, la curva teórica de coexistencia de las fases líquida y vapor del etanol. El punto verde identifica el punto crítico del etanol.

Si representamos los puntos experimentales del sistema con 200 ml de etanol incluyendo el intervalo de incertidumbre (Fig.28), comprobamos cómo el intervalo abarca ambos lados de la línea de coexistencia, lo que podría conllevar la rotura de la muestra, en un hipotético secado

supercrítico. Por ello, lo de tomar con una cota inferior de los datos experimentales de la presión a través del indicador del mismo.

3.3 Pruebas incluyendo el sistema de evacuación

En cuanto a los resultados obtenidos al incluir el serpentín y con la correspondiente extracción del etanol en un matraz kitasato, podemos observarlos en la Fig.29 y tabla.7.

Evolución del sistema añadiendo etanol+evacuación (t.sp=260°C; Sprr=100°C/h)			
Fecha de la prueba	$(V_{iEt} \pm \Delta V_{iEt}) \text{ ml}$	$V_{fEt} \pm \Delta V_{fEt}) \text{ ml}$	$t_{extracción} \text{ (min)}$
26/04/2017	200 ± 2	183 ± 2	56
27/04/2017	230 ± 5	210 ± 2	71

Tabla.7. Pruebas realizadas con el montaje final ya preparado. En la primera prueba no se introdujeron muestras, mientras que en la segunda pruebas introducimos dos muestras.

En la primera prueba, observamos que había una pequeña fuga entre la unión del serpentín y el autoclave, por lo que procedimos a cubrir dicha junta con teflón. También vimos como en el etanol extraído a través del serpentín había partículas en suspensión, debidas al propio sistema de evacuación, probablemente pertenecientes a restos del corte y acabado del tubo para el serpentín. Para la segunda prueba, incorporamos un volumen extra de etanol debido a que introducimos dos muestras de gel de sílice dentro de un tubo de ensayo en los que añadimos unos 7 ml de etanol dentro de los mismos, para cubrirlas completamente y que en ningún caso se pudieran secar, ni siquiera en parte durante la preparación del sistema. Tuvimos que descartar una de las muestras debido a múltiples fracturas sufridas durante el paso de secado, provocado seguramente por una mala gelificación de la muestra. La otra muestra obtenida la podemos ver en la Fig.30.

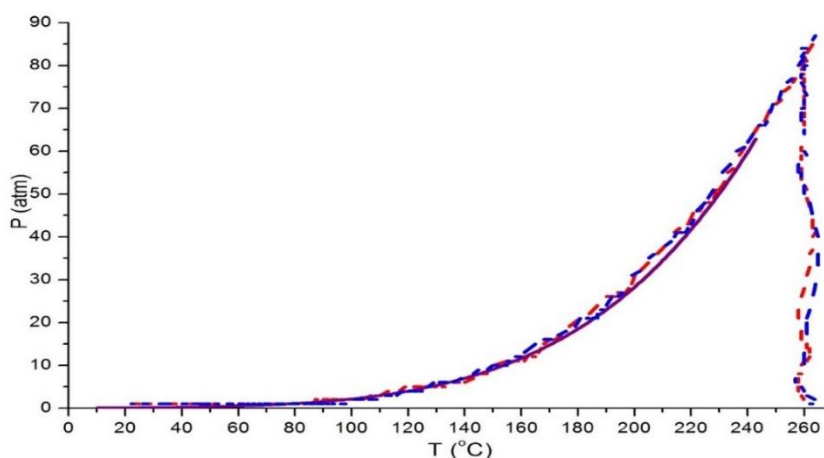


Fig.29. Representación de la presión (P) frente a la temperatura (T). En rojo la primera prueba con serpentín, y en azul la segunda prueba en la que se han incluido dos muestras de gel de sílice.



Fig.30. Primer aerogel obtenido a través del secado supercrítico en el depto. de Física de la Materia Condensada de la Universidad de Sevilla

3.4 Secado de distintas muestras

Llegados a este punto, pudimos concluir que la puesta a punto había terminado satisfactoriamente, por lo que procedimos a realizar pruebas reales de secado de varias muestras cilíndricas y algunas con forma de disco para comprobar distintos aspectos en nuestra instrumentación del laboratorio, por ejemplo: comprobar la evolución de muestras con forma geométrica de disco; observar el posible aumento del volumen de etanol extraído en comparación con el volumen agregado inicialmente (200 ml), debido al propio etanol que contienen los geles de sílice en sus poros antes del secado; así como la alteración de distintos pasos en el desarrollo del secado supercrítico para comprobar cómo influye el estar más tiempo en el estado supercrítico o estar más tiempo extrayendo el etanol en estado supercrítico (distintas velocidades de extracción). Estos parámetros pueden afectar al éxito del paso de secado, es decir, a secar todas las muestras monolíticas sin que se rompan, que es nuestro objetivo final. Para dichos estudios (Tabla.8) utilizamos muestras cedidas por el grupo de investigación TEP 115 de la UCA y de la compañera Dña. Lucía Martín Villanueva.

Muestras	($t_{\text{zonasupercrítica}}$) min	($t_{\text{evacuación}}$) min	($V_i \pm 3$) ml	($V_f \pm 3$) ml
4 → 186 1 → Al-04(20/11)	30	135	220	231
3 → β 1 → 30	30	115	215	226
1 → II 3 → β 1 → γ	87	65	220	230
2 → 68 2 → 67 1 → 36	30	135	230	235
3 → 4.M 2 → 5.M 3 → 8.Grande 2 → 9 1 → 10. a 1 → 10.c	90	135	225	241

Tabla.8. Muestras secadas usando nuestro sistema de secado supercrítico. Los códigos correspondientes a cada muestra corresponden a la designación hecha por cada investigador, nosotros solo usaremos dicho código para poder identificarlas. Cada número (4,1...) es la cantidad de muestras de cada tipo (186,68, β ...) introducidas. En todas las pruebas Soak=500 min y T.sp= 260 °C y Sprr= 100 °C/hora.

En la tabla.8 las muestras 30 y 36, corresponden a muestras con forma geométrica de disco. El tiempo de evacuación no se impone, es el tiempo que tardamos en evacuar todo el etanol que hay dentro del autoclave. Que haya veces que se tarde más y otra menos es por la velocidad de extracción, aunque se intentó que fuera gota a gota siempre a una misma velocidad, no siempre podemos controlar con precisión este goteo. Los volúmenes iniciales cambian, debido a que cambiaba ligeramente el volumen extra de etanol necesario vertido, para que las muestras estén cubiertas dentro de los tubos de ensayo, por lo que, dependiendo del número de muestras y números de tubos de ensayos, verteremos una cantidad determinada extra. Lo mismo ocurre con el volumen final extraído, dependiendo del volumen de etanol que contengan las muestras inicialmente en sus poros, obtendremos más o menos cantidad de etanol extraído. Las muestras realizadas en la primera prueba las observamos en la Fig.31.

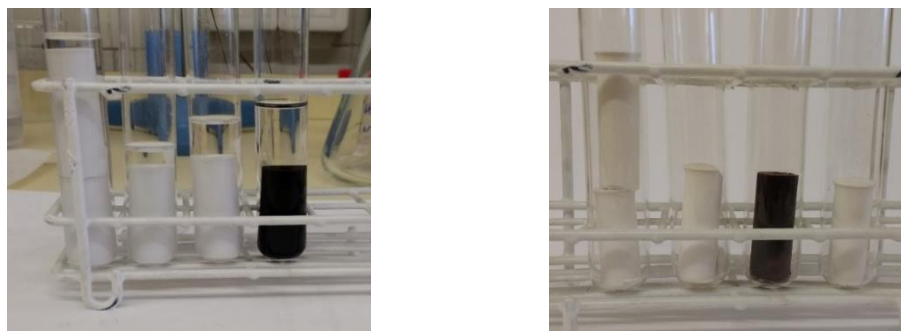


Fig.31. A la izquierda, los geles húmedos en un baño de etanol en un tubo de ensayo, antes de introducirlos en el autoclave. A la derecha, las muestras después de proceder con el secado supercrítico, es decir, son ya aerogeles.

En la segunda prueba, nuestro principal objetivo fue la comprobación de que el volumen de las muestras permanecía constante. Para ello medimos la altura y el diámetro de las muestras antes y después del secado supercrítico (Tabla.9). La muestra en forma de disco salió fracturada (Fig.32), por lo que no le pudimos hacer ningún tipo de estudio.



Fig.32. A la izquierda gel húmedo en forma de disco ($\phi \approx 30 \text{ mm}$ y $h \approx 3 \text{ mm}$). A la derecha, muestra después del secado supercrítico

En la tercera prueba, a parte de la medición del volumen, procedimos a calcular las densidades de los aerogels obtenidos (Tabla.9). Para ello, pesamos las muestras en cuanto se sacaron del autoclave, observando cómo esa masa iba disminuyendo lentamente, debido a que el aerogel posee aun una película de etanol en cuanto se ha sacado del autoclave, que se va evaporando lentamente.

Muestra	($h \pm 0,05$) cm	($\phi \pm 0,05$) cm	($m \pm 1$) $\cdot 10^{-4}$ g	($V \pm 0,8$) cm^3	($\rho \pm \Delta\rho$) g/cm^3
β_1	2,27	1,00	-----	1,8	----
β_2	3,96	1,00	-----	3,1	----
β_3	3,02	1,00	-----	2,4	----
γ	1,46	1,00	3112	1,1	$0,28 \pm 0,21$
II	3,96	1,00	2501	3,1	$0,081 \pm 0,021$
β_4	2,00	1,00	1555	1,6	$0,010 \pm 0,05$
β_5	1,98	1,00	1554	1,6	$0,010 \pm 0,05$
β_6	1,51	1,00	931	1,2	$0,08 \pm 0,05$
68_1	2,75	1,00	1748	2,2	$0,08 \pm 0,03$
67_1	2,99	1,00	1716	2,3	$0,07 \pm 0,03$
67_2	2,57	1,00	1823	2,0	$0,09 \pm 0,04$
$68_{1\text{estufa}}$	2,75	1,00	1540	2,2	$0,07 \pm 0,03$
$67_{1\text{estufa}}$	2,99	1,00	1531	2,3	$0,067 \pm 0,023$
$67_{2\text{estufa}}$	2,57	1,00	1517	2,0	$0,08 \pm 0,03$

Tabla 9. h =longitud del aerogel; ϕ = diámetro del aerogel; m =masa; V =volumen; ρ =densidad. Los errores de la densidad se han obtenido a través de la propagación de errores por el método de las derivadas parciales.

Para la cuarta prueba, volvimos a hacer el mismo estudio en cuanto a volumen, masa y densidad. También medimos las masas de las muestras después de haberlas dejado secando en una estufa de secado a 80°C durante 4 días (tabla.9). La muestra 68 que estaba suelta en el autoclave salió totalmente destrozada, y el disco (muestra 36) se volvió a fracturar.

Los volúmenes que aparecen en la Tabla.9 se han calculado teniendo en cuenta la forma geométrica de las muestras, es decir, cilíndricas, por lo tanto:

$$V = \pi\left(\frac{\phi}{2}\right)^2 h \quad (7)$$

Respecto al volumen extra de etanol que se ve reflejado en la tabla.8 al final del proceso de extracción, podemos explicarlo del siguiente modo, si por ejemplo tomamos la prueba 3 donde teníamos 5 muestras (tabla.9) el sumatorio del volumen total de las muestras

$$V = (9 \pm 4) \text{ ml}$$

Y dado que el volumen de las muestras permanece constante y que la densidad del esqueleto sólido del aerogel es muy pequeña comparada con la densidad del etanol (0.789 g/cm^3 [14]), podríamos suponer que este volumen estaría ocupado en el gel húmedo casi completamente por etanol. Si lo sumamos al volumen inicial de dicha prueba (Prueba 3 de la tabla.8) nos daría:

$$V = ((220 \pm 3) + (9 \pm 4)) \text{ ml} = (229 \pm 7) \text{ ml}$$

Dato que se encuentra dentro de los márgenes de error del volumen final extraído en dicha prueba. Es decir, podemos asegurar que efectivamente, el volumen extra de etanol que encontramos al finalizar la evacuación correspondería con el volumen de etanol que había en las muestras antes de su correspondiente secado.

4. Sugerencias para mejorar el sistema

A lo largo de este trabajo hemos podido ir comprobando la puesta a punto nuestro sistema para la correcta realización de un secado supercrítico de muestras de geles húmedos para la obtención de muestras de aerogeles monolíticas. Aunque hemos llegado satisfactoriamente a dicha realización para las muestras cilíndricas, también se pueden hacer ciertas mejoras en distintos elementos y/o fases del método, como pueden ser:

a.) Cambiar el indicador de presión por otro con mayor sensibilidad:

La sensibilidad del indicador de presión provoca que los datos por debajo de 10 bar hacen que la curva de los datos experimentales incluyendo el intervalo de incertidumbre, cruce la línea de coexistencia entre el líquido y el vapor. Pero hemos comprobado que, en las muestras cilíndricas secadas, no se han resquebrajado, es decir, no hemos cruzado la línea de coexistencia de fases. Para un futuro, sería recomendable un indicador de presión con una mayor sensibilidad para

estudiar mejor dicha zona de trabajo y poder afirmar rotundamente que nunca se sobrepasa la línea de coexistencia.

b.) Presurizar con nitrógeno (u otro gas inerte):

Antes de empezar a calentar el autoclave, podríamos presurizar no un gas inerte el mismo, para así comenzar por encima de 1 atm y asegurarnos de que nunca se cruzaría la línea de coexistencia.

c.) Incorporar un sistema para una correcta colocación de muestras:

En la mayoría de pruebas que hemos ido realizando, las muestras cilíndricas iban introducidas en tubos de ensayos (Fig.31) para luego introducir estos en el mini reactor, es decir, que se “soltaban” dentro, mientras que las muestras en forma de disco simplemente se depositaban en un vaso de precipitado o sobre un vidrio dentro del autoclave. Esta forma de introducir las muestras, tanto las de forma cilíndrica como las de forma de disco, puede perjudicarnos a la hora del secado, ya sea porque la muestra sea más sensible a cualquier golpe que podamos darle al introducirlas en el mini reactor, o por el simplemente hecho de que es bastante incómodo de proceder a la introducción de muestras. Por ello recomendamos la creación de un sistema que nos facilite la introducción y extracción de las muestras. Para ello, hemos diseñado un dispositivo con el que poder colocar las muestras dentro del autoclave de una forma más segura (Fig.32). Para crear este dispositivo, necesitaríamos láminas de acero (círculos verdes en la Fig.34) y barras de acero (cilindros azules en la Fig.34). Presentamos aquí una estimación de los materiales necesarios y costes según el catálogo de la empresa Electrocomponents a través de la web “<http://es.rs-online.com/web/>”:

- Lámina de acero perforada, orificio 1.2mm, 500mm x 500mm x 0.7mm (2 unidades, 65,62 €).

- Varilla de Acero Dulce, 1000mm x 3mm OD (1 unidad, 35.67 €).

Una vez tengamos el dispositivo creado, deberemos de quitar el tubo de inmersión y el circuito de refrigeración del cabezal del mini reactor (Fig.14), debiendo tapar las salidas por las que estaban conectadas con tapones NTP 1/8”, para dejar el máximo sitio disponible para el nuevo dispositivo de colocación de muestras. En el diseño se ha tenido en cuenta que el termopar deberá de ir pasando a través de los distintos agujeros de las láminas.

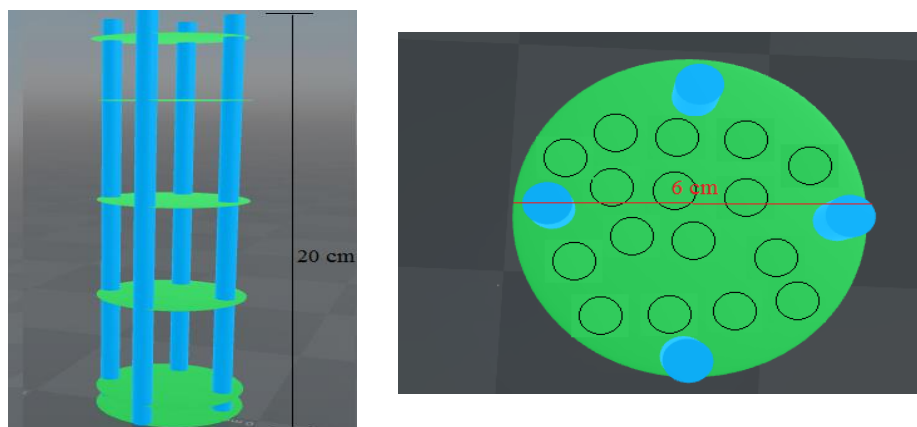


Fig.34. Dispositivo para dejar las muestras de una forma más segura, dentro del autoclave. A la izquierda, podemos observar cómo las muestras en forma de disco se podrían depositar en los distintos niveles, a su vez, que estos niveles irían agujereados, para una sujeción de los tubos de ensayo. En la parte más baja, hemos puesto dos laminas más cerca, dado que la última lamina estaría pegada al autoclave, lo que podría provocar un sobrecalentamiento de las muestras depositadas ahí, por lo que esa lamina solo sirve como apoyo a la hora de tener el dispositivo fuera del autoclave.

5. CONCLUSIONES

Tras la realización de las distintas pruebas realizadas en este trabajo, llegamos a obtener la primera muestra secada supercríticamente con el sistema preparado a lo largo de nuestra puesta a punto, donde hemos comprobado el resultado de un proceso de secado supercrítico como el que esperábamos teóricamente. Por lo tanto, podemos concluir que hemos llegado a la obtención de la puesta a punto del sistema de secado supercrítico satisfactoriamente. A partir de ahí hemos comprobado también la puesta a punto a través del secado de distintas muestras con forma cilíndrica. Nos ha quedado por obtener satisfactoriamente (monolítico y sin roturas), un aerogel de una muestra en forma de disco. Concluimos pues, que unas condiciones de realización del secado supercrítico exitosas para muestras cilíndricas de aproximadamente 8 mm de diámetro y 16 mm de alto son las siguientes:

- Volumen de etanol a verter en el autoclave = 200 ml.
- Rampa de T (Sprr)=100 °C/hora
- T_{\max} (t.sp)= 260° C
- Plateau (Soak) = 500 min
- Tiempo de evacuación: entre 100 min y 165 min.

Cabe destacar que el hecho de que no lleguemos a encontrar desde un primer momento el volumen exacto a verter de etanol en el mini reactor puede deberse a varios motivos, como son:

-El etanol no es un gas ideal, por lo que la ecuación de estado de los gases ideales no nos da una predicción realista del comportamiento del etanol. Por lo que deberíamos usar otra

ecuación de estado, por ejemplo, la ecuación de estado de Van der Waals o la ecuación de Redlich-Kwong [26].

-La densidad del etanol cambia bastante conforme aumentamos la temperatura, desde la temperatura ambiente (800 g/m^3) hasta la temperatura del punto crítico (415 g/m^3) [27]. Suponiendo que la ecuación de los gases ideales u otra ecuación de estado nos prediga un buen comportamiento, esta disminución considerable de la densidad del etanol deberíamos tenerla en cuenta.

Por último, hemos comprobado cómo según los datos experimentales de la Fig.27, la curva teórica calculada a partir de la ec.6 se asemeja a más la realidad, que la curva teórica calculada utilizando la ecuación de Clausius-Clapeyron (ec.5).

6. AGRADECMIENTOS

Finalmente, con este apartado quiero agradecer a las distintas personas que han hecho posible la realización de este trabajo fin de grado:

Primero agradecer a los profesores D. Luis María Esquivias Fedriani y D. Víctor Morales Flórez por la oportunidad de hacer este TFG, así como por su valiosa ayuda y consejos a lo largo de estos meses.

Agradecer también a D. José Francisco Hidalgo Ramírez, del departamento de Física de la Materia Condensada por su ayuda en la fabricación del serpentín para el sistema de evacuación, así como a los profesores Alberto Santos Sánchez, Nicolás de la Rosa y Manolo Piñero de la Universidad de Cádiz, por facilitarnos los materiales necesarios para el montaje del sistema.

Y por último agradecer al grupo de investigación TEP 115 de la Universidad de Cádiz, así como a Dña. Lucía Martín Villanueva compañera de la Universidad de Sevilla, por las diversas muestras que hemos utilizado para este trabajo.

7. BIBLIOGRAFÍA

[1] Kistler S. Coherent Expanded Aerogels; Rubber Chemistry and Technology. 1932; 5(4):600-603.

[2] NASA/JPL. Aerogel Fact Sheet. JPL 400-1119 9/03.

[3] Chang R, Goldsby K. General chemistry. 1st ed. McGraw Hill. New York, 2014.

- [4] Brinker CJ, Scherer GW. Sol-Gel Science. The Physics and Chemistry of Sol-Gel Processing. Academic Press. New-York, 1990.
- [5] Aegerter M, Leventis N, Koebel M. Aerogels handbook. 1st ed. Springer. New York, 2011.
- [6] Rojas Cervantes, María Luisa. Diseño y síntesis de materiales “a medida” mediante el método SOL-GEL. Madrid, ES: UNED - Universidad Nacional de Educación a Distancia, ProQuest ebrary. 2012.
- [7] Zarzycki J. Processing of gel glasses. Glass: Science and technology. Wiley.. Edit. Academic Press. Vol.2. New York-London, 1984.
- [8] Levy D, Zayat M. The Sol-Gel Handbook: Synthesis, Characterization and Applications, 1st ed. 3-Volume Set,.Wiley-VCH. 2015.
- [9] [SiO₄]⁴⁻ [Internet]. Chemtube3d.com. [acceso 13/06/2017]:
<http://www.chemtube3d.com/gallery/structurepages/SiO44-.html>
- [10] R. K. Iler. The Chemistry of Silica. Wiley. 1st ed. New York. 1979.
- [11] Rubio Alonso, Fausto Estudio químico-físico de la preparación por el método Sol-Gel de materiales del Sistema SiO₂-ZrO₂. Tesis para obtener el doctorado en ciencias químicas. Instituto de cerámica y vidrio. Madrid, mayo 1994.
- [12] Butt H, Graf K, Kappl M. Physics and Chemistry of Interfaces. Weinheim: .2st ed. Wiley-VCH; 2006.
- [13] J.Zarzycki, Advances in Ceramics.Vol 4.Am. Ceram. Soc, Colombus, Ohio,1982, pp. 2014-216.
- [14] Haynes W, Bruno T, Lide D. CRC handbook of chemistry and physics. CRC Press; 84th Edition, 2003-2004.
- [15] Kurt C. Rolle. Termodinámica, sexta edición. University of Wisconsin. Pearson Educación. México, 2006.
- [16] Manuel Zamora Carranza. Termo I: un estudio de los sistemas termodinámicos. Universidad de Sevilla. Sevilla, 1998.
- [17] José L. Sotelo Sancho y Gabriel Ovejero Escudero. Procesos con fluidos supercríticos. Anales de la real Sociedad Española de Química. 2^a Época Octubre- diciembre, 2003
- [18] Poling B, Prausnitz J, O'Connell J. The properties of gases and liquids. Boston: McGraw-Hill; 2007.
- [19] A. Soleimani Dorcheh, M.H. Abbasi, Silica aerogel; synthesis, properties and characterization, journal of materials processing technology, 2008; I99; I0-26.

- [20] Tewari, P.H., Hunt, A.J., Lofftus, K.D., 1985. Mater. Lett. 3, 363.
- [21] Manual Series 5500 High Pressure Compact Lab Reactors, Parr Instrument Company.
- [22] Fernández Pineda C, Velasco Maíllo S. Termodinámica. Editorial Universitaria Ramón Areces. Madrid, 2010.
- [23] Smith J, Van Ness H, Abbott M. Introduction to chemical engineering thermodynamics. Boston: McGraw-Hill; 2005.
- [24] Ethanol. Webbook.nist.gov. 2017 [acceso 3/04/2017].
<http://webbook.nist.gov/cgi/cbook.cgi?Name=ethanol&Units=SI&cTG=on&cIR=on&cTC=on&cTZ=on&cTP=on&cMS=on&cTR=on&cUV=on&cIE=on&cGC=on&cIC=on&cES=on&cDI=on&cSO=on>
- [25] Vapor Pressure Calculation by Antoine Equation. Ddbonline.ddbst.com.
<http://ddbonline.ddbst.com/AntoineCalculation/AntoineCalculationCGI.exe>
- [26] Moran M, Shapiro H. Fundamentos de termodinámica técnica. Barcelona: Reverté; 1998.
- [27] www.thermalfluidscentral.org/encyclopedia/index.php/Thermophysical_Properties:_Ethanol.