

Sugestões para a Correlação Entre Simulação e Experimentação no Ensino em Área Tecnológica

Walter Pichi jr.

Programa de Mestrado em Tecnologia, Centro Paula Souza, SP – Brasil
Jrww01@gmail.com

Leonardo Frois Hernandez
Universidade de São Paulo, SP – Brasil
lfh@lsi.usp.br

Roberto da Rocha Lima
Universidade de São Paulo, SP – Brasil
rrlima@if.usp.br

Maria Lúcia Pereira da Silva
Faculdade de Tecnologia de São Paulo e Universidade de São Paulo, SP – Brasil
malu@lsi.usp.br

Resumo – O ensino tecnológico demanda, muitas vezes, equipamentos de alto custo e que, na maioria das vezes, não facilitam a compreensão dos fenômenos ocorrendo durante o seu uso. Uma solução possível é a simulação, mas esta, se desprovida de experimentação, não contribui para elucidar os problemas reais da utilização destes equipamentos. O cromatógrafo a gás é um dos casos, onde a correta manipulação de fluidos aquecidos em microcanais é essencial para a performance do instrumento. Portanto, o objetivo deste trabalho é criar protótipo, e correspondente simulação, para ensino do transporte de fluidos aquecidos. O protótipo foi produzido com materiais de baixo custo e equipamento convencional de usinagem; a simulação utilizou o programa FEMLAB® e foi feita em 1D. O conjunto, pequeno o suficiente para o uso em demonstrações em sala de aula, permitiu compreender a relação entre a programação de temperatura e o perfil do pico cromatográfico e também indicou meios simples de construção de equipamentos baratos, mas com boa precisão.

Abstract – Many times, technological teaching requires high cost equipment; however, such equipment usually does not facilitate the knowledge the phenomena that rules its performance. A possible solution is the use of simulation; nonetheless, without experimentation it is impossible to sort out the actual problems involved on using complex equipment. Gas chromatograph is a useful example, in which the proper manipulation of heated fluids in microchannels is essential for a good performance. Thus, the aim of this work was to produce a prototype, and respective simulation to explain fluid mechanisms, for teaching transport of heated fluids. The prototype was produced with low cost material and conventional tools whereas the 1D simulation was performed using FEMLAB® program. The whole system, portable enough to allow manipulation during class, allows understanding correlation between temperature profile and chromatogram shape and pointed out simple ways for production of low cost equipment with reasonable performance.

Palavras-chave: Ensino em engenharias, Interação de fluidos, Miniaturização, Cromatografia.

Introdução

O ensino tecnológico nem sempre pode prescindir do uso de equipamentos sofisticados. Esse uso, contudo, pode apresentar duas dificuldades: tais equipamentos em geral são altamente integrados - o que não permite acesso aos módulos que o compõem - e, também, de alto custo. Assim, neste contexto além das dificuldades de aprender os conceitos fundamentais agrega-se a dificuldade de se observar, mesmo que em aula demonstrativa, o funcionamento dos instrumentos. Um caso especialmente importante é a área de análises químicas. Em recente revisão sobre o ensino de Química Analítica na Polônia [1], foi avaliado que, devido à grande necessidade de controles, tanto de poluição como de novas tecnologias, ocorreu aumento da demanda desse ensino pelos alunos. A sugestão do autor, então, é uma estratificação do ensino e do conhecimento, desde a graduação até o doutorado, devido, entre outras coisas, ao alto custo dos equipamentos e à infra-estrutura necessária. Nesta proposta, aos graduandos oferecem-se conceitos e, muitas vezes apenas aos doutorandos, acesso a equipamento sofisticado. A área de análises químicas utiliza conceitos comuns à área de Engenharia Química e, também nesta, questões similares aparecem [2,3].

Nickerson [4] resume as propostas para fazer frente ao problema em três grandes correntes: laboratórios reais, simulações de laboratórios e uma situação intermediária, com laboratórios acessados remotamente. No primeiro caso, embora o custo seja alto, há a vantagem do contato direto com o objeto de estudo além de todas as variáveis e possibilidades de um problema real. No segundo caso o custo e a infra-estrutura necessária são bem menores, principalmente porque, muitas vezes, em condições reais (no laboratório ou no campo) o tempo gasto para otimizar o experimento é bem maior que o utilizado na experimentação propriamente dita. O acesso remoto a laboratórios, por sua vez, permite que a infra-estrutura seja rateada entre vários usuários, o que diminui o custo e viabiliza o conhecimento de situações reais [5,6].

É notável em todas essas propostas que não se cogita outra situação intermediária, em que o ensino seja feito em equipamentos miniaturizados, aproveitando-se adequadamente da diminuição de custo, para compra e manutenção, que decorre dessa escolha, além da menor infra-estrutura necessária. Um caso emblemático é o ensino de cromatografia; processo de separação de misturas igualmente importante tanto para a análise química como para a extração de compostos de misturas complexas. Apesar das controvérsias sobre o início da técnica [7-9], Grob ressalta que registros de extração de pigmentos de extrato de plantas pelo uso de tecido como suporte datam de 1834, (por F. F. Runge) [10]. A extração de pigmentos, até hoje, é bastante dependente da técnica de cromatografia.

Atualmente, a técnica de cromatografia está amplamente disseminada e apresenta uma grande gama de variações; porém, de modo geral os principais conceitos podem ser ensinados através da cromatografia gasosa [10] e líquida [11], muito embora von Mühlen e Lanças [12] considerem que nos dois casos os princípios de funcionamento são os mesmos, e que, portanto, ocorrerá a unificação. Os equipamentos utilizados para tais análises são extremamente precisos e também bastante complexos [10,11], mas, por outro lado, o ensino de cromatografia ainda se baseia no uso de materiais simples, como giz [13], e vidraria comum em laboratórios de química [14]. Estes experimentos, apesar

de bastante úteis já que demonstram o conceito de separação de compostos, não delimitam questões relevantes que necessariamente estarão presentes nos equipamentos, como é o caso de aquecimento e transporte de fluido em um microcanal, o que certamente ocorre com a técnica de cromatografia, principalmente devido às dimensões reduzidas onde ocorre a separação.

Assim, foi objetivo deste trabalho desenvolver protótipo, e respectiva simulação para explicar os resultados obtidos, para o ensino de manipulação de fluidos aquecidos em microcanais. Devido à complexidade dos cromatógrafos, apenas cromatografia gasosa e em coluna capilar foi abordada.

Metodologia

Para a construção do protótipo foi considerado que um cromatógrafo a gás é constituído de alguns blocos, como descrito na Figura 1. Assim, em um sistema comercial, um cilindro de gás provê um fluxo, que é mantido constante através de medidor de fluxo. Esse gás é admitido em um capilar cuja superfície é modificada para ocorrer adsorção seletiva de uma classe de compostos. Esse capilar é denominado de coluna cromatográfica e, em geral apresenta diâmetro inferior a 100 μm e comprimento superior a 10 m. A amostra para análise é inserida imediatamente antes da coluna por um septo de látex e utilizando seringa de microlitro. A temperatura da coluna pode ser variada através do controle de temperatura do forno onde a coluna se encontra. Um detetor, imediatamente após a coluna registra o cromatograma, ou seja, a intensidade do sinal em função do tempo. Portanto, o sensor deve ser de algum modo sensível à presença da amostra. No presente caso o bloco desenvolvido corresponde à coluna cromatográfica e forno de controle de temperatura, com seu respectivo perfil. Os outros componentes do sistema foram utilizados de equipamento desenvolvido anteriormente [15]. O esquema desse instrumento é apresentado na Figura 2, onde se pode notar que ar pode ser impulsionado até um medidor de fluxo. Neste trabalho, o gás de arraste utilizado foi ar atmosférico sem qualquer tratamento prévio. Além disso, o detetor corresponde a um sensor a base de óxido de estanho, que, embora seja de baixo custo, permite a detecção de compostos orgânicos voláteis (VOCs) na ordem de ppm.

O microcanal esquematizado na Figura 3A, tem 100 μm de largura, 40 μm de profundidade e 3,5 m de comprimento e foi produzido em aço inoxidável 316L por usinagem. O volume total do canal é 10,5 μL e a relação área (1145 mm^2)/volume (10,5 mm^3) é de 110. Nenhum filme foi depositado sobre a superfície e o controle de temperatura nesse canal é feito em três pontos distintos - início, meio e fim – por meio de termopares. Para inserção/remoção de amostra da coluna, capilares foram posicionados no início e fim da estrutura e soldados com resina para alto vácuo (TorrSeal – *Varian Vacuum Technologies*). Uma resistência, posicionada no centro do bloco usinado, favorece um aquecimento homogêneo do canal [15]. A coluna é mantida isolada do ambiente por uma encapsulamento em celerol[®], que também provê a sustentação mecânica. As Figuras 3B e 3C apresentam fotos da coluna e do arranjo experimental, respectivamente.

Esse trabalho utilizou como condição de contorno os 12 princípios de Engenharia Verde, assim, os reagentes são ambientalmente corretos e

utilizados em pequenas quantidades, podendo ser descartados sem qualquer tratamento. A injeção da amostra foi efetuada com seringa descartável de 0,5 mL de volume total. A simulação utilizou o programa FEMLAB® e computador Pentium IV, plataforma, 2.4 GHz, 2 GB de RAM.

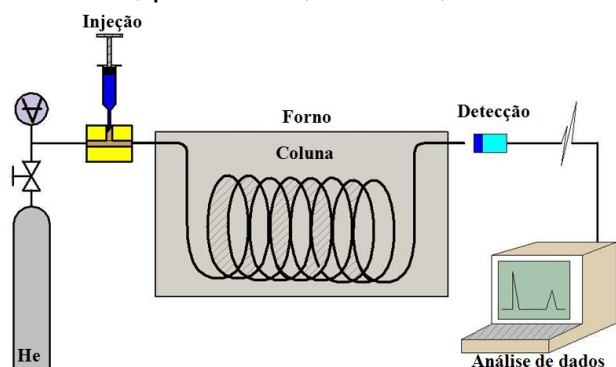


Figura 1 – Esquema dos blocos que forma um cromatógrafo ao gás.

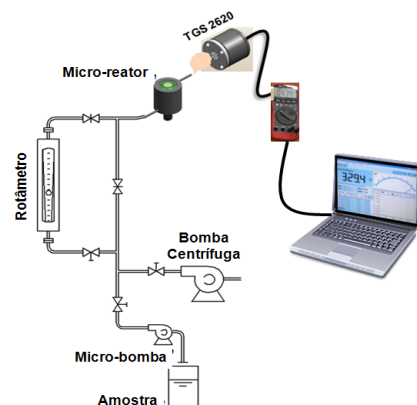


Figura 2 – Esquema do equipamento utilizado para testar os módulos com microcanal sob aquecimento [15].

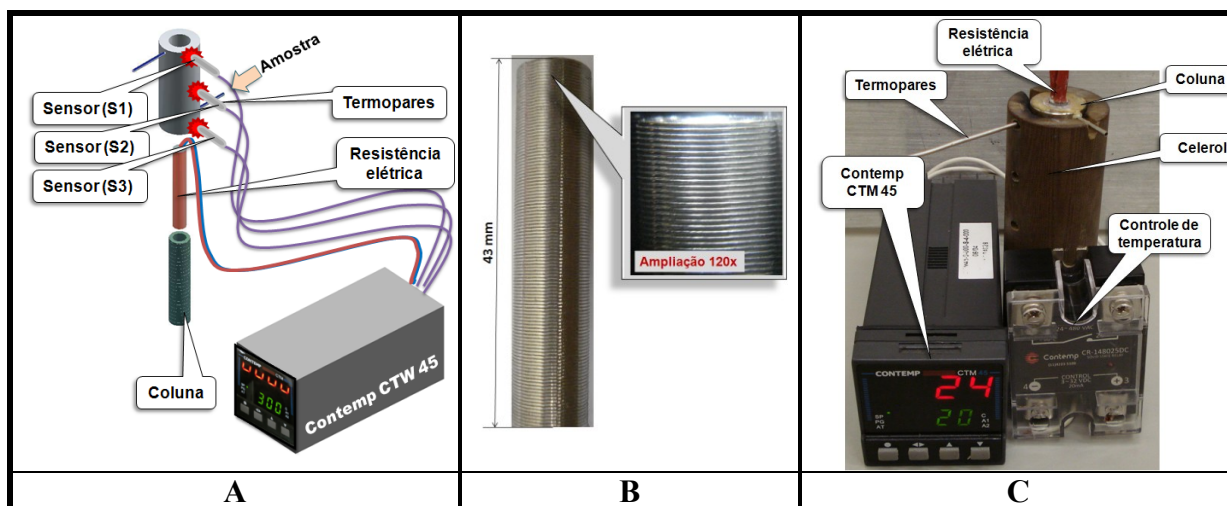


Figura 3 – (A) Esquema do microcanal; (B) foto da coluna; (C) foto do arranjo experimental.

Resultados e Discussão

Em um cromatógrafo a gás, o filme depositado sobre o capilar, para favorecer a adsorção, é denominado fase estacionária enquanto o gás de arraste é chamado de fase móvel. A separação da amostra depende da interação que ocorrer entre os componentes da mistura e a fase estacionária, ou seja, principalmente de dois parâmetros: solubilidade e volatilidade. Assim, quanto maior a solubilidade do componente na fase estacionária mais lentamente este percorre a coluna; por outro lado, quanto mais volátil, mais rápido sua saída. Outro parâmetro importante é o movimento aleatório da amostra no canal (*eddy diffusion*), portanto, quanto maior o tempo que a amostra permanece na coluna maior a região que ela ocupa. Os processos que ocorrem na coluna geram, na saída, um perfil aproximadamente gaussiano, e, quanto maior o tempo que amostra permanece na coluna, mais “larga”, e portanto “menos intensa”, será a

gaussiana obtida. Nessa condição o limite de detecção piora; portanto, para diminuir tal interferência, é comum mesmo para análises complexas, como as análises de frações de petróleo raramente ultrapassam meia hora [16,17]. Para tanto, um modo de favorecer a saída de um componente que tem alta afinidade pela fase móvel e/ou baixa volatilidade é com aquecimento controlado da coluna, o que torna o perfil de aquecimento crítico para definir a performance do instrumento. Por fim, a grande quantidade de amostra na coluna também favorece a dispersão. Em trabalhos anteriores, a questão de saturação do canal já foi abordado [18] e neste trabalho, a superfície não é aderente; portanto, serão avaliados apenas os comportamentos devido à volatilidade dos componentes e sua difusão aleatória.

Simulação do comportamento na coluna

O programa FEMLAB® permite a simulação do perfil de concentração de um componente na coluna desde que os parâmetros constantes da Tabela 1 sejam fornecidos e, para permitir a compreensão dos valores utilizados, também apresentam-se as justificativas para a escolha. Dois parâmetros foram variados para simular, volatilidade e *eddy diffusion*, respectivamente, difusão efetiva e coeficiente de difusão. A difusão do componente é tanto maior quanto maior sua volatilidade; por outro lado, na fase vapor, a maioria dos compostos orgânicos voláteis tem coeficiente de difusão de 10^{-8} m²/s [19], mas pode atingir valores de até 10^{-4} m²/s se alguma condição externa favorecer a dispersão (rápido aquecimento, etc.) [20]. No programa, a difusão efetiva tem valores normalizados; onde o valor 1 corresponde à condição mais comum em cromatografia. O tempo de permanência na coluna foi fixo, e inferior a 180 s, compatível com valores experimentais. A Figura 4 apresenta o perfil do componente (denominado analito) dentro da coluna quando o escoamento atinge a metade do comprimento do canal. Muito embora a volatilidade favoreça o alargamento da gaussiana, o que diminui o valor máximo do pico, ou seja, aumenta o limite de detecção (Figuras 4A e 4B), o aquecimento é mais significativo no espalhamento do fluido (Figuras 4C e 4D), ou seja, o aquecimento só se justifica se a amostra puder sair muito mais rapidamente da coluna.

Tabela 1 – Parâmetros do programa FEMLAB®, valores utilizados e as justificativas para a escolha.

Parâmetro	Valor assumido neste trabalho/justificativa
Comprimento da coluna	3500 mm, como o canal produzido
Área superficial da coluna	1145 mm ² , como o canal produzido
Porosidade da coluna	1 (sem porosidade), porque não há material para adsorção dentro do canal
Velocidade da fase móvel	~3m/s (velocidade linear), definida pela vazão no medidor de fluxo
Difusão efetiva	Variável, nesse caso (0,5; 1; 2)
Constante de adsorção	<< 0,01, porque não há adsorção na coluna ($1 \cdot 10^{-4}$)
Concentração na fase estacionária	<< 10^{-6} mol/m ² porque não há adsorção, portanto, o valor que se encontra na superfície é menor que o obtido em uma superfície medianamente adsorvente (10^{-8} mol/m ²)
Concentração do analito (componente d mistura)	1 mol/m ³ , definido pela massa admitida de amostra dividida pelo volume do canal
Coeficiente de difusão	Variável, nesse caso (10^{-8} m ² /s ou 10^{-4} m ² /s)

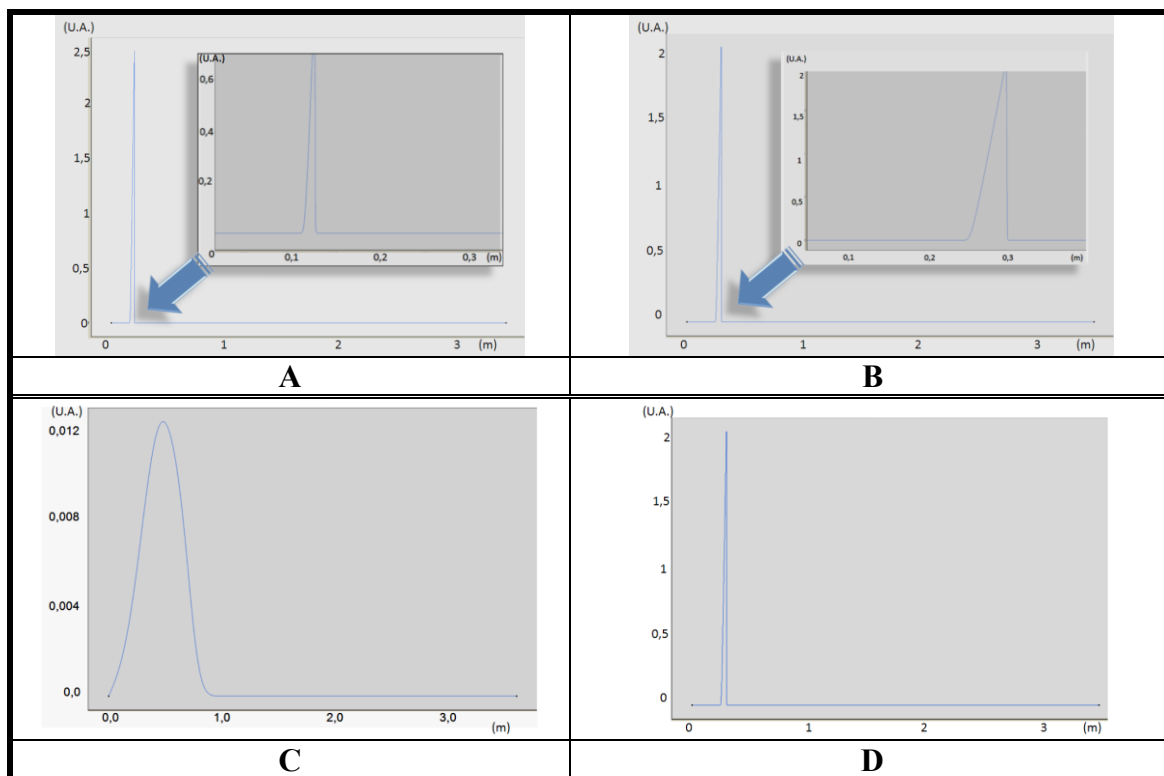


Figura 4 – Perfil do componente (analito) dentro da coluna quando o escoamento atinge a metade do comprimento do canal. Difusão efetiva de 0,5 (A) ou 2,0 (B). Coeficiente de difusão de 10^{-8} (C) ou 10^{-4} (D)

Arranjo experimental e operação do conjunto

O conjunto utilizado para prover o aquecimento do canal é formado por uma resistência de alumina (Resiluz S.A., modelo 08 08 14356, 150W e 110V) e controlador de temperatura (Contemp S.A., CTM 45). Os dois elementos, mais as conexões elétricas necessárias, têm um custo total de R\$ 280,00. O uso de um controlador de temperatura e celerol[®] como isolante elétrico, contudo, apresenta limitações, pois não se trata de um forno e a temperatura pode elevar-se sensivelmente acima do pretendido antes do controlador desligar o aquecimento. Desligar o aquecimento, por sua vez, não é garantia de atingir a temperatura desejada, devido à massa térmica do conjunto resistência/canal. Contudo, em um cromatógrafo a gás, a rampa de temperatura costuma ser ampla, na faixa de ambiente a 200°C, e ser rápida, não sendo incomum o aumento a 10°C/min [10]. Além disso, não podem ocorrer picos, ou seja, a transição entre aumento de temperatura e patamar em temperatura fixa deve ser suave. Para tanto, os equipamentos utilizam fornos controlados eletronicamente (com controles microprocessados e fornos selados e com resfriamento, o que é inviável, devido ao alto custo, para a finalidade do trabalho – dispositivos educacionais) e obtêm perfis semelhantes ao indicado na Figura 5. A imagem é meramente ilustrativa, mas perfis reais são facilmente encontrados na literatura [por exemplo, 21]. Portanto, um estudo do melhor modo de obter um perfil de temperatura no sistema em desenvolvimento foi efetuado. A solução encontrada foi, na programação do controlador de

temperatura, a criação de pequenos degraus, ou seja, pequenos intervalos de tempo em temperatura fixa intercalado com igual região de rampa de aquecimento.

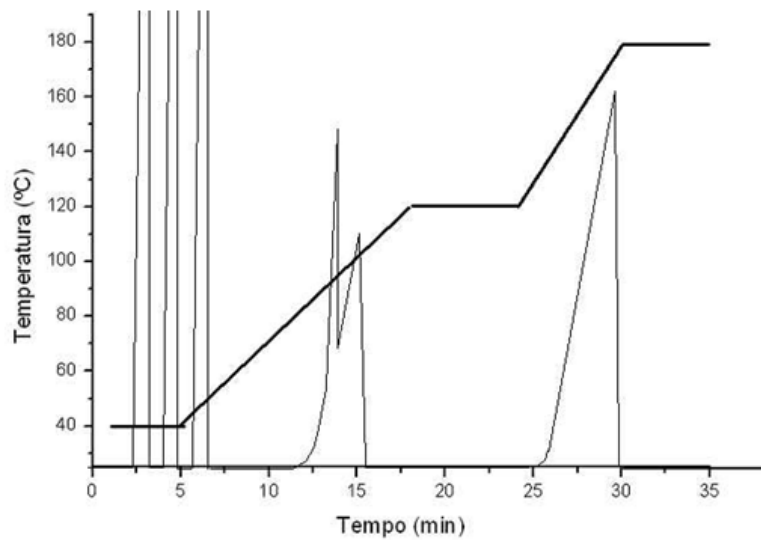


Figura 5 – Perfil genérico de uma rampa de temperatura e respectivo cromatograma.

As melhores rampas obtidas são apresentadas na Figura 6, para estas o número de intervalos implementados são de 6, 18 e 34 para as taxas de 8°C/min, 6°/min e 3°/min, respectivamente. Observe-se que o limite está no atuador, ou seja controlador de temperatura, que apresenta uma retificação da temperatura a cada minuto.

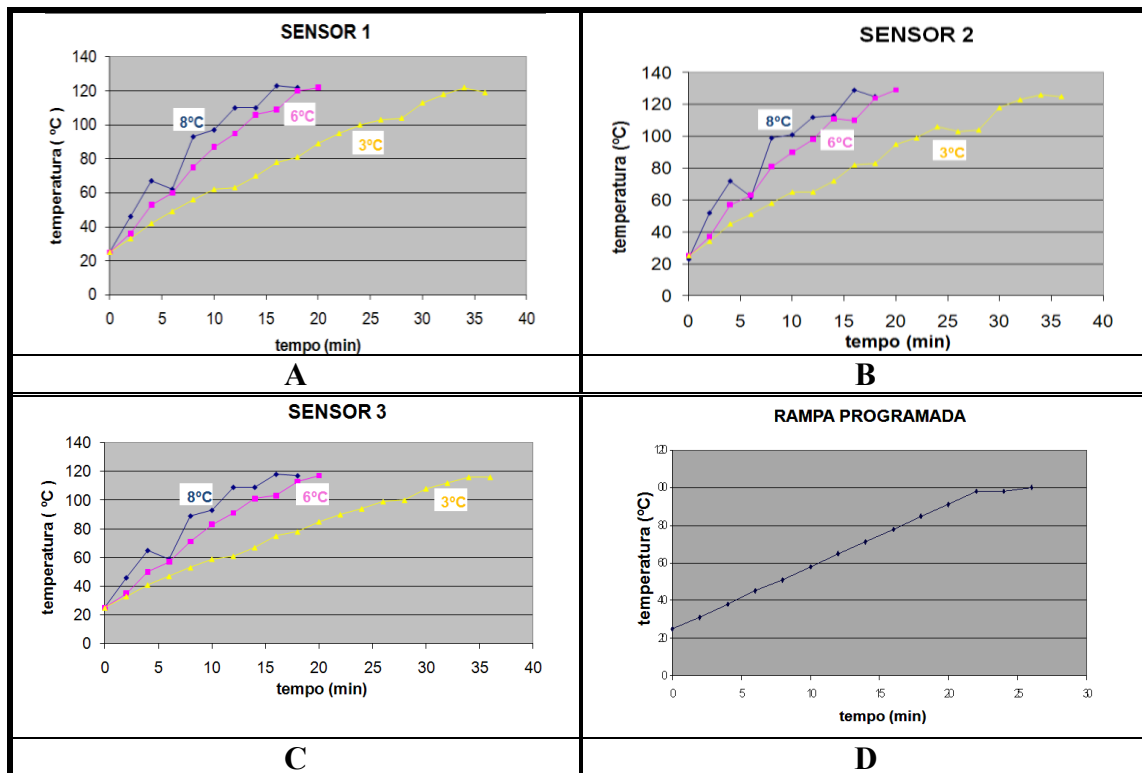


Figura 6 – Rampas de aquecimento obtidas com número de intervalos implementados de (A) 6 [8°C/min], (B) 18 [6°/min] e (C) 34 [3°/min], além de (D) rampa de aquecimento programada.

Essa taxa pequena também explica as maiores variações na linearidade (picos) das curvas com rampa de $8^{\circ}\text{C}/\text{min}$, que não podem ser minimizadas pelo aumento do número de intervalos. Apenas para comparação a Figura 6D apresenta a rampa de aquecimento programada, ou seja, a ser obtida apenas em um sistema ideal. É possível também observar que a dispersão nos valores de temperatura entre os três sensores é tanto menor quanto menor for a rampa de aquecimento. Considerando-se, assim, as duas variáveis mais importantes, formação de picos e dispersão entre os três sensores da temperatura ao longo da coluna, a melhor rampa de aquecimento é a de $3^{\circ}\text{C}/\text{min}$ taxas, contudo, está é muito distante dos valores comuns em cromatografia, portanto a rampa de $6^{\circ}\text{C}/\text{min}$ corresponde a uma condição de desempenho.

Por fim, uma correlação entre simulação e medidas no arranjo experimental pode ser obtida pela injeção de 0,02ml de 2-propanol a 1ml padrão/min ou a 10mlpadrão/min na temperatura ambiente comparadas à injeção a 10mlpadrão/min e 28°C ou 48°C (Figura 7). Como pode ser observado na figura, há uma maior dispersão na gaussiana, devido à maior temperatura, o que é coerente com os resultados de simulação. O maior fluxo, por sua vez, diminui o tempo de residência do fluido e a gaussiana é mais aguda.

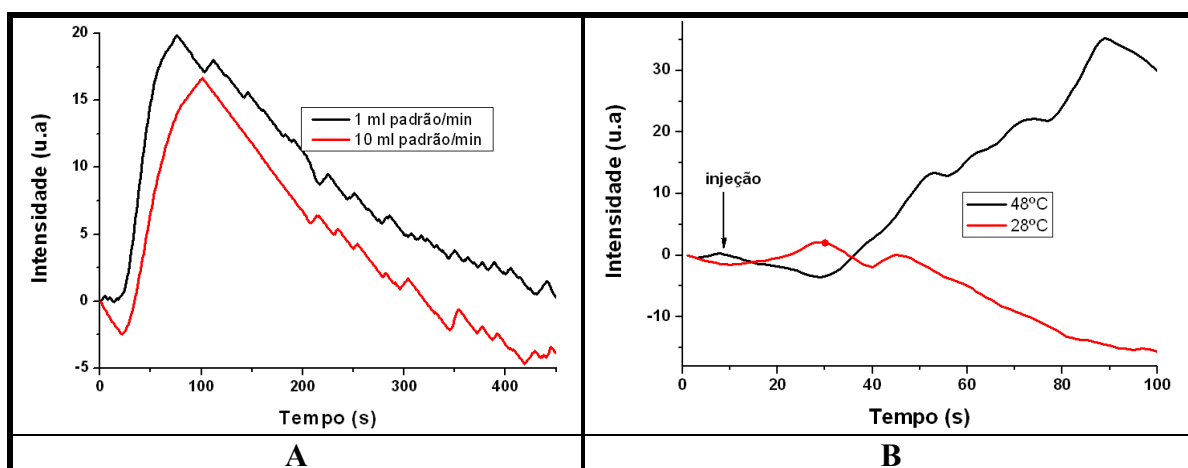


Figura 7 – Injeção de 0,02ml de 2-propanol na temperatura ambiente e a (a) 1ml padrão/min ou a 10mlpadrão/min. (b) injeção a 10mlpadrão/min e 28°C ou 48°C .

Conclusões

Este trabalho propôs-se, entre outras coisas, a correlacionar simulação e resultados experimentais, para uso no ensino onde equipamentos complexos es de alto custo tornam-se uma opção não viável. Muito embora o instrumento desenvolvido apresente grandes limitações de desempenho, o resultado qualitativo obtido é importante para o ensino dos fenômenos ocorrendo em um cromatógrafo a gás.

Agradecimentos

Os autores agradecem à FAPESP e ao CNPq pelo apoio financeiro.

Referências

- [1] Biziuk, M., Namiesnik, J. (2010), "Teaching of Analytical Chemistry in Polish Universities", *Analytical Letters*, v. 43, i.7 & 8, p. 1230-1241
- [2] Biegler, L.T., Grossmann, I.E., Westerberg, A.W. (2010), "Issues and trends in the teaching of process and product design", *AIChE Journal*, v. 56, i. 5, p. 1120-1125.
- [3] Selmer, A., Kraft, M., Moros, R., Colton, C.K. (2007), "Weblabs in Chemical Engineering education", *Trans IChemE-Part D: Education for Chemical Engineers*, v.2, p.38-45.
- [4] Nickerson, J.V., Corter, J.E., Esche, S.K., Chassapis, C. (2007), "A model for evaluating the effectiveness of remote engineering laboratories and simulations in education", *Computers & Education*, v. 49, i. 3, p. 708-725, Nov.
- [5] Babich, A., Mavrommatis, K.T. (2009), "Teaching of Complex Technological Processes Using Simulations Int". *J. Engng. Ed.*, v. 25, n. 2, p. 209-220.
- [6] Marlin, T., Hrymak, A., MacGregor, J., Mahalec, V., Mhaskar, P., Swartz, C. (2007), "A stream in Process Systems Engineering (PSE) in the undergraduate Chemical Engineering Curriculum", *American Society for Engineering Education*, n. 2007-79.
- [7] Weil, H., Willams, T.I. (1950), "History of Chromatography", *Nature*, v. 166, p.1000-1001, doi no.:10.1038/1661000b0.
- [8] Weil, H., Willams, T.I. (1951), "Early History of Chromatography", *Nature*, v. 167, p.906-907, doi no.: 10.1038/167906b0.
- [9] Tswett's, M.S. (2009), "Why was chromatographic adsorption analysis rejected?", *Studies In History and Philosophy of Science: Part A*, v. 40, i. 1, p. 57-69, March.
- [10] *Modern Practice of Gas Chromatography*, Eds.: R.L Grob and E.F. Barry, (2004), New Jersey: John Wiley & Sons, Inc., Hoboken. 4th ed.
- [11] Snyder, L.R., Kirkland, J.J. (1979), *Introduction to Modern Liquid Chromatography*, New York: John Wiley & Sons, Inc., 2nd ed.
- [12] Von Mühlen, C., Lanças, F.M. (2004) "Cromatografia unificada", *Quim. Nova*, v. 27, n. 5, p. 747-753.
- [13] Paloschi, R., Zeni, M., Riveros, R. (1998), "Cromatografia em giz no ensino de química: didática e economia", *Quim. Nova na Escola*, n. 7, p. 35-36, Maio.
- [14] Fonseca, S.F., Gonçalves, C.C.S. (2004), "Extração e separação de

- pigmentos do espinafre”, *Quim Nova na Escola*, n. 20, p. 55-58, Novembro.
- [15] Carvalho, A.T., Lima, R.R., Silva, L.M., Simões, E.W., Silva, M.L.P. (2009), “Three-dimensional microchannels as a simple microreactor”, *Sens. Actuators B: Chem.*, v. 137, p. 393-402.
- [16] Pereira, A.S., Aquino Neto, F.R. (2000), “Estado da arte da cromatografia gasosa de alta resolução e alta temperatura”, *Quím. Nova*, v. 23, n. 3 p. 370-379, May/June.
- [17] Von Mühlen, C., Zini, C.A., Caramão, E.B., Marriott, P.J. (2006), “Caracterização de amostras petroquímicas e derivados utilizando cromatografia gasosa bidimensional abrangente (GCxGC)”, *Quím. Nova*, v. 29, n. 4, p. 765-775, July/Aug.
- [18] Kameoka, E., Carvalho, A.T., Silva, M.L.P., Peres, H.M., Lima, R.R. (2007), “Sistemas de baixo custo para detecção de compostos orgânicos voláteis, úteis no ensino e na pesquisa”, *Boletim Técnico da Faculdade de Tecnologia de São Paulo*, v. 22, p.23-27.
- [19] San José, M.J., Olazar, M., Penas, F.J., Arandes, J.M. Bilbao, J. (1995), “Correlation for calculation of the gas dispersion coefficient in conical spouted beds”, *Chem. Eng. Science*, v. 50, n. 13, p. 2161-2172.
- [20] Namkung, W., Kim, S.D. (2000) “Radial gas mixing in a circulating fluidized bed”, *Powder Technology*, v. 113 p. 23-29.
- [21] <http://svmsl.chem.cmu.edu/vmsl/Caffeine/caffeine_temperature.htm>, acesso em 25 de junho de 2010.

Contato

Walter Pichi jr., mestrando no Programa de Mestrado em Tecnologia, Centro Paula Souza, professor da ETEC São Paulo e Universidade Cidade de São Paulo, Jrww01@gmail.com, fone 11-3322-2217.

Leonardo Frois Hernandez, doutorando da Escola Politécnica da USP e professor da Universidade Mogi das Cruzes, lfh@lsi.usp.br, fone 11-3091-9726.

Roberto da Rocha Lima, doutor em Engenharia e especialista em laboratório do Instituto de Física da USP, rrlima@if.usp.br, fone: 11- 3091-6813

Maria Lúcia Pereira da Silva doutora em Físico-Química e professora plena da FATEC/SP, no curso de Materiais, Processos e Componentes Eletrônicos, malu@lsi.usp.br, fone 11-3322-2217.