

### 3. Líquidos Criogênicos

#### 3.1 Historia da Criogenia

A criogenia (*crio gen* – do grego, geração de frio) pode ser entendida, em linhas gerais, como a produção e utilização de frio muito intenso, alcançado por alguns gases no estado líquido.

O desenvolvimento da refrigeração e processos de baixa temperatura pode considerar como marco o ano de 1883, quando foram obtidas temperaturas abaixo de 100 K com a liquefação do ar, N<sub>2</sub> e O<sub>2</sub> (Bailey, 1971).

Posteriormente, em 1898, James Dewar obteve a liquefação do hidrogênio a 20 K. Relata-se também nesta época a identificação do hélio, sendo este (<sup>4</sup>He) finalmente liquefeito em 1908 a 4,2 K (Pobell, 1996).

Desde então, estabeleceu-se grande esforço para a conquista de temperaturas mais baixas, próximas ao zero absoluto. Atribui-se ao cientista H. Kamerlingh-Onnes grande mérito nesta área, o qual, em 1922 obteve 0,83 K, sendo superado por seu sucessor, W. H. Keesom em 1932 ao atingir 0,71 K (Bailey, 1971).

Várias tecnologias foram propostas na tentativa de obtenção de temperaturas cada vez menores, possibilitando alcançar a ordem de grandeza de milikelvin e, posteriormente, microkelvin.

Justifica-se o empenho das pesquisas na área da criogenia devido à diversidade de utilizações verificadas na atualidade. Foi possível a identificação de várias linhas de aplicação, destacando-se a medicina, a conservação de material humano, indispensável às atividades de engenharia genética.

De acordo com Shreve (1977), as temperaturas “super frias” provocam modificações nas propriedades dos materiais, sendo empregadas na propulsão de foguetes, no processamento eletrônico de dados, no campo dos materiais magnéticos (supercondutores), em processos industriais e no setor químico, onde se observa grande atuação na obtenção de nitrogênio para fabricação de amônia e na metalurgia, onde o uso de oxigênio acelera a produção de aço.

## 3.2 Aspectos Gerais

A magnitude das temperaturas criogênicas pode ser ilustrada pela tabela abaixo, onde são mostrados alguns dos principais líquidos criogênicos com as respectivas temperaturas de ebulição:

Substância	Temperatura de ebulição	
	(K)	(°C)
Hélio	4,2	-268,95
Hidrogênio	20,4	-252,75
Nitrogênio	77,3	-195,85
Oxigênio	90,2	-182,85

Tabela 2 – Exemplos de líquidos criogênicos e seus respectivos pontos de ebulição

O estudo nesta área teve grande êxito devido ao implemento da supercondutividade (capacidade de um material em conduzir a corrente elétrica sem oferecer resistência). Em 1911 observou-se pela primeira vez que metais tais como o mercúrio tornavam-se supercondutores quando congelados perto do zero absoluto. Como essas baixas temperaturas somente podiam ser obtidas com generosa utilização de hélio líquido, bastante oneroso, pesquisas tiveram continuidade buscando a supercondutividade a temperaturas mais elevadas.

Devido a sua natureza os líquidos criogênicos podem apresentar danos à saúde, pois as baixas temperaturas são capazes de provocar sérias queimaduras ao tecido, conhecidas por enregelamento. A formação de uma nuvem a partir de um gás criogênico sempre representará uma situação de risco, visto que a densidade do vapor será maior que a do ar, uma vez que a temperatura é muito baixa, o que poderá ocasionar o deslocamento do ar atmosférico e, conseqüentemente, redução na concentração de oxigênio no ambiente.

Além disso, tais líquidos têm efeito sobre outros materiais, danificando-os; a exemplo do que se observa quando do contato de tanques de armazenamento de produtos químicos, que se tornam quebradiços ao contato com líquidos criogênicos, favorecendo ao vazamento do produto estocado.

Uma pesquisa com os principais fornecedores apontou nitrogênio, hidrogênio, oxigênio, hélio, argônio e ar como os líquidos criogênicos mais comuns utilizados comercialmente.

### 3.3 Aplicabilidade

Várias são as aplicações dos líquidos criogênicos que puderam ser constatadas na literatura e nas visitas realizadas.

Na saúde, destaca-se a utilização de hélio líquido, devido a sua característica de boa condutividade térmica, em ressonância magnética. Outra contribuição importante é na biocriogenia, que consiste na conservação e armazenamento de materiais biológicos por longos períodos de tempo a baixas temperaturas (entre  $-60\text{ }^{\circ}\text{C}$  e  $-100\text{ }^{\circ}\text{C}$ ), sendo aplicável à preservação de células vivas, vacinas, derivados do sangue, preservação de órgãos, conservação de sêmen para inseminação artificial, entre muitos outros. O ar medicinal, indispensável no auxílio em alguns casos clínicos é fornecido por um arranjo composto dos líquidos criogênicos nitrogênio e oxigênio (cujas formas gasosas são os principais constituintes do ar atmosférico).

Além da geração de frio, outro ponto relevante é a redução de volume quando se compara o mesmo número de mols do estado gasoso para o estado líquido, favorecendo a operações tais quais o transporte e estocagem. Para exemplificar esta situação é apresentado o relato abaixo, extraído do *site* <http://www.agahealthcare.com.br/Web/Web2000/br/HC/WPP.nsf/pages/oxigenio>, em 16/10/2002:

*“... o líquido é vaporizado, gerando gás, e aquecido dentro do tanque antes de ser inalado pelo paciente ... Um tanque típico, que contém cerca de 30 litros de líquido, pode fornecer ao paciente mais de 25.000 litros de oxigênio gasoso ou o bastante para uma ou duas semanas de utilização. O paciente também pode encher um pequeno recipiente de 1,2 litros com oxigênio líquido do tanque estacionário instalado na sua casa. Quando cheio, o recipiente pesa cerca de 3,5 kg e pode fornecer uma vazão de oxigênio de 1 litro/minuto por 14 a 16 horas...”*

Nos processos químicos também foi observada relevante contribuição, notadamente nos procedimentos de cristalização criogênica, capaz de aumentar a pureza dos produtos, bem como o rendimento e a uniformidade no tamanho dos

cristais. Notou-se também a possibilidade de resfriamento rápido e eficaz controle de temperatura de reatores, podendo, inclusive otimizar o rendimento de algumas reações.

No ramo da indústria alimentícia, a utilização de líquidos criogênicos traz um aspecto importante com o uso em laticínios, pois, além do rápido resfriamento, o congelamento a temperaturas mais baixas reduz a proliferação de microrganismos garantindo a qualidade dos produtos. Com pescados, o congelamento rápido propicia a formação de menores cristais de água no produto, acarretando manutenção das propriedades originais do alimento após descongelamento.

Outra aplicação de grande interesse é a criomoagem, que consiste na utilização de líquido criogênico para moagem de diversos materiais, onde o calor gerado pelo atrito durante a operação é rapidamente absorvido pelo líquido a baixa temperatura, evitando a decomposição térmica do produto e a emissão de elementos voláteis na atmosfera.