

MEDIÇÃO DA EFUSIVIDADE TÉRMICA DE LÍQUIDOS ATRAVÉS DA TÉCNICA FOTOACÚSTICA UTILIZANDO UMA CÉLULA ABERTA (OPC)

Fernanda Roberta Marciano¹, **Paulo Roxo Barja**², **Daniel Acosta -Avalos**², **Antonio Fernando Beloto**³, **Marcos Dias da Silva**³

¹Bolsista PIBIC / CNPq / INPE, Instituto Nacional de Pesquisas Espaciais. Avenida dos Astronautas, 1758, Jardim da Granja, 12227-010 – São José dos Campos – SP, e-mail: femarciano@uol.com.br

²Universidade do Vale do Paraíba / IP&D. Avenida Sishima Hifumi, 2911, Urbanova, 12244-000 – São José dos Campos – SP, e-mail: dacosta@univap.br

³Instituto Nacional de Pesquisas Espaciais. Avenida dos Astronautas, 1758, Jardim da Granja, 12227-010 – São José dos Campos – SP, e-mail: marcosd@dir.inpe.br

Palavras-chave: Efusividade térmica, líquidos, fotoacústica, OPC.

Área do Conhecimento: I – Ciências Exatas e da Terra

Resumo - O efeito fotoacústico consiste na geração de som numa câmara fechada, após a absorção de luz pulsada por qualquer tipo de material. A amplitude do som gerado depende da forma como o material estudado conduz o calor, em particular, depende da difusividade, condutividade e efusividade térmicas. A efusividade térmica é, essencialmente, a impedância térmica da amostra, ou seja, a habilidade que a amostra tem de trocar calor com o meio ambiente. Este parâmetro térmico foi medido usando o esquema da célula fotoacústica aberta (OPC). Foram estudados dois líquidos: água bidestilada e glicerol. Para cada líquido foram realizadas 10 medições, e calculados o valor médio e o desvio padrão de cada um deles. As efusividades calculadas foram $(0,2187 \pm 0,0532) \text{ W.s}^{1/2} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{cm}^{-2}$ para a água e $(0,1425 \pm 0,0211) \text{ W.s}^{1/2} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{cm}^{-2}$ para o glicerol. Os valores da literatura para ambos líquidos são: $0,1588 \text{ W.s}^{1/2} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{cm}^{-2}$ e $0,0934 \text{ W.s}^{1/2} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{cm}^{-2}$ para água e glicerol respectivamente.

Introdução

As técnicas fotoacústicas emergiram como um valioso método para a caracterização de vários tipos de materiais, oferecendo, em muitos casos, significantes vantagens sobre técnicas tradicionais [1]. O efeito consiste na geração de ondas acústicas e outros efeitos termoelásticos por qualquer tipo de material, sobre o qual incide um pulso energético, que pode ser radiação eletromagnética (desde ondas de rádio a raios-x), elétrons, prótons e ultrassom, entre outros. A determinação fotoacústica das propriedades térmicas e outras propriedades físicas dos materiais pode ser obtida através da geração óptica de ondas térmicas ou ondas acústicas [2].

O modelo aceito para explicar o efeito fotoacústico em sólidos é o modelo do “pistão acústico” proposto por Rosencwaig e Gersho em 1976 [2], e que é conhecido como o modelo Rosencwaig-Gersho. Neste modelo, a luz absorvida pela matéria é transformada em calor, que produz aumentos de temperatura na interface entre a superfície do sólido e o gás adjacente. Como a intensidade da luz esta modulada, também o aumento de temperatura estará modulado. Numa câmara fechada, estes aumentos modulados de temperatura produzirão uma modulação na pressão interna da câmara, o

que se traduz num som, o qual pode ser captado por qualquer tipo de transdutor de pressão.

A solução matemática para as variações de temperatura no material absorvedor e na camada de ar adjacente mostra que ela se comporta como uma onda evanescente espacial, o que significa que ela diminui exponencialmente com a distancia relativa ao ponto de absorção da luz. O fato da existência deste decremento permite a definição de um comprimento de difusão térmica e de dois regimes térmicos: se o comprimento de difusão térmica for maior que a espessura do material se diz que o regime é termicamente fino, caso contrário estamos no regime termicamente grosso. Este comprimento de difusão térmica é inversamente proporcional à frequência de modulação da luz. Assim sendo, o aumento da frequência de modulação permite passar do regime termicamente fino ao termicamente grosso [2].

Na solução matemática ao modelo de Rosencwaig-Gersho, a expressão para a amplitude complexa da temperatura é a seguinte:

$$Q = \frac{\beta I_0 \gamma P_0}{2\sqrt{2}k_s I_g a_g T_0 (\beta^2 - \sigma^2)} \left(\frac{(r-1)(b+1)e^{\sigma s l} - (r+1)(b-1)e^{-\sigma s l} + 2(b-r)e^{-\beta l}}{(g+1)(b+1)e^{\sigma s l} - (g-1)(b-1)e^{-\sigma s l}} \right) \quad (1)$$

Nesta expressão, β é o coeficiente de absorção óptica do sólido analisado, I_0 é intensidade da radiação incidente, γ é o quociente dos calores específicos, P_0 é a pressão atmosférica, k_i é a condutividade térmica do material i , l_i é a espessura do material i , T_0 é a temperatura ambiente, $\sigma_i = (1+i)a_i$, onde $a_i = (\omega / 2\alpha_i)^{1/2}$ é o coeficiente de difusão térmica do material i , $b = k_b a_b / k_s a_s$, $g = k_g a_g / k_s a_s$, e $r = (1-i)(\beta/2\alpha_s)$. Os índices s , g e b são usados para amostra sólida, gás da câmara e base da câmara, respectivamente. Esta expressão é muito complexa. No caso de um material opaco e no regime termicamente fino podemos observar que o sinal fotoacústico é aproximadamente igual a:

$$Q \approx \frac{(1-i)}{2a_g} \left(\frac{1}{a_b k_b} \right) Y \quad (2)$$

Aqui pode-se observar que o sinal depende das propriedades térmicas do material que estiver por baixo do sólido absorvendo a luz. Em particular, pode-se mostrar que o produto $a_b k_b$ é proporcional à efusividade térmica do material na base (e_b).

A efusividade térmica é, essencialmente, a impedância térmica da amostra, ou seja, a habilidade que a amostra tem de trocar calor com o meio ambiente [3]. Para a determinação desse e de outros parâmetros, pode-se utilizar uma célula fotoacústica de incidência traseira, uma configuração conhecida como célula fotoacústica aberta (OPC).

A célula fotoacústica com duas faces (figura 1) pode funcionar como uma OPC desde que, na montagem experimental, a incidência da luz ocorra diretamente na amostra.

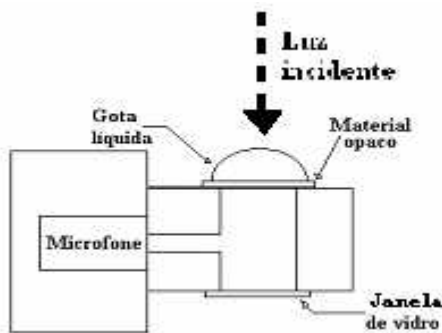


Figura 1: Corte transversal de uma célula fotoacústica com duas faces funcionando como uma célula fotoacústica aberta. A luz modulada incide sob a amostra. Um disco de vidro fecha, inferiormente, a câmara. A amostra (gota líquida) encontra-se acima da câmara, sobre o material opaco (folha de alumínio). A câmara fotoacústica contém ar, o qual transmite a onda de pressão até o microfone.

Para encontrar a flutuação de pressão δP na câmara de ar da OPC, assume-se o modelo de Rosencwaig-Gersho para a produção do sinal fotoacústico. De acordo com esse modelo, a flutuação da pressão no efeito fotoacústico é devido à flutuação do calor (resultado da absorção da luz) dentro da câmara fotoacústica. Esta flutuação da temperatura é obtida pela solução de um sistema de equações de difusão de calor [4].

A amostra líquida é colocada dentro de um anel acrílico colado numa folha de alumínio, e este conjunto é colocado em cima da câmara fotoacústica. Para o caso de amostras transparentes, iluminadas por uma luz modulada que não é absorvida, o aquecimento periódico é depositado na superfície da folha de alumínio em contato com a amostra líquida [5, 6].

Em condições limite de temperatura e fluxo de calor, e calculando a temperatura média, $\langle T_g \rangle$, na câmara fotoacústica entre $x = 0$ e $x = l_g$, encontra-se

$$\delta P = \frac{\gamma P_0 \beta' I_0}{T_0 l_g \sigma_g k_0 \sigma_0} \frac{e^{i\omega t}}{b \cosh(l_0 \sigma_0) + \sinh(l_0 \sigma_0)} \quad (3)$$

onde $b = k_s \sigma_s / (k_0 \sigma_0)$, o índice 0 esta relacionado com a folha de alumínio e o índice s denota o líquido por cima do alumínio. Nota-se que a folha de alumínio com aproximadamente $25 \mu\text{m}$ de espessura está no regime termicamente fino ($l_0 a_0 \ll 1$) para frequências de modulação abaixo de aproximadamente 50 kHz, e pode ser re-escrita como

$$\delta P = \frac{\gamma P_0 \beta' I_0 \alpha_g^{1/2} \alpha_s^{1/2} e^{i(\omega t - \pi/2)}}{2\pi T_0 l_g k_s f} \quad (4)$$

Na equação 4 observa-se que o sinal fotoacústico de amostras líquidas transparentes varia como f^{-1} e é proporcional a taxa $\frac{\sqrt{\alpha_s}}{k_s} = e_s^{-1}$ [4].

Em contraste, quando o alumínio está vazio, pode ser mostrado que δP na nova configuração de iluminação é dada por

$$\delta P_0 = \frac{\gamma P_0 \beta' I_0 \alpha_g^{1/2} \alpha_0 e^{i(\omega t - 3\pi/4)}}{(2\pi)^{1,5} T_0 l_g l_0 k_0 f^{3/2}} \quad (5)$$

Esta é chamada sinal de referência. A equação 5 mostra que o sinal de referência varia como $f^{-3/2}$ e é proporcional à taxa α_0/k_0 [4].

Partindo das equações 4 e 5 para encontrar a efusividade térmica da amostra, é preciso fazer duas medidas do sinal da amostra, como o dado pela equação 4, assim como o sinal da célula

vazia, e calcular o quociente I_R de duas amplitudes de sinal, dados por

$$\frac{\delta P_0}{\delta P} = I_R = \frac{I_0 \rho_0 c_0 \sqrt{f}}{e_s} \quad (6)$$

Em outras palavras, desde que I_0 , ρ_0 , c_0 seja um valor conhecido da folha de alumínio, então, conhecida a inclinação do sinal I_R , como função da raiz quadrada da frequência de modulação, pode-se determinar e_s [4].

O objetivo do presente trabalho é medir a efusividade térmica de dois líquidos: água bidestilada e glicerol através da técnica fotoacústica utilizando o esquema OPC.

Metodologia

A luz emitida por uma lâmpada halógena de Tungstênio (Xelux, 24V-250W) foi focada por uma lente de vidro (Schneider-Kreuznach), passando por um modulador mecânico (Stanford Research Systems, modelo SR540). A face superior da célula fotoacústica foi fechada com uma folha de alumínio (25 μm de espessura), fixada com graxa de vácuo, e por cima deste alumínio foi fixado um anel de PVC, com o mesmo diâmetro interno da câmara da célula. O modulador mecânico e o microfone da célula fotoacústica foram conectados a um amplificador síncrono (*lock-in*) (Stanford Research Systems, modelo SR530), que recebeu as informações sobre a frequência de referência do modulador mecânico e o sinal fotoacústico. O amplificador síncrono mediu simultaneamente a amplitude e a fase do sinal do microfone, e foi conectado a um microcomputador (via porta serial RS232) para aquisição dos dados experimentais. Como a informação dos parâmetros térmicos se encontra no sinal fotoacústico em função da frequência dos pulsos de luz, foi realizada uma varredura de frequência e os dados gerados foram analisados através do software Microcal Origin®, de onde foram retirados os parâmetros necessários para o cálculo da efusividade térmica.

Para cada líquido, foram realizadas 10 (dez) séries de medidas. Primeiramente foi feita uma varredura de frequência no alumínio com o anel de plástico. A seguir, 35 μL do líquido foi então colocado dentro do anel e foi realizada uma nova varredura de frequências, na mesma faixa de valores, utilizando-se os mesmos parâmetros da medida experimental anterior. Após a medição, o alumínio foi trocado, e uma nova medida foi realizada.

Este procedimento foi repetido para cada líquido, onde foi realizada uma varredura de frequência de 100 a 200 Hz.

Resultados e Discussão

A amplitude do sinal fotoacústico do alumínio obtido com a OPC é mostrada na figura 2. A inclinação da reta obtida pelo gráfico logarítmico é da ordem de $-1,5$ (conforme representa a linha vermelha de acordo com a equação 5).

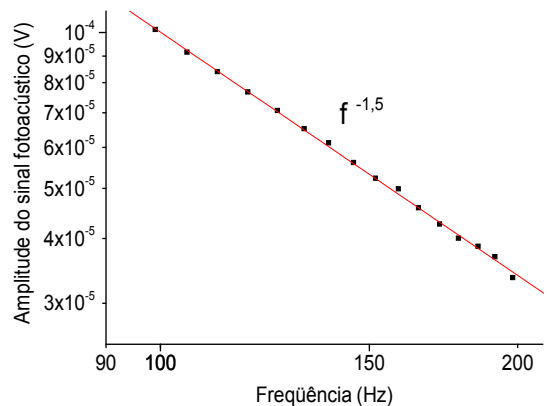


Figura 2: Amplitude do sinal fotoacústico do alumínio. A linha vermelha representa o melhor ajuste da equação 5.

A amplitude do sinal fotoacústico da água bidestilada é mostrada na figura 3. A inclinação da reta obtida pelo gráfico logarítmico é da ordem de $-1,0$ (de acordo com a equação 5).

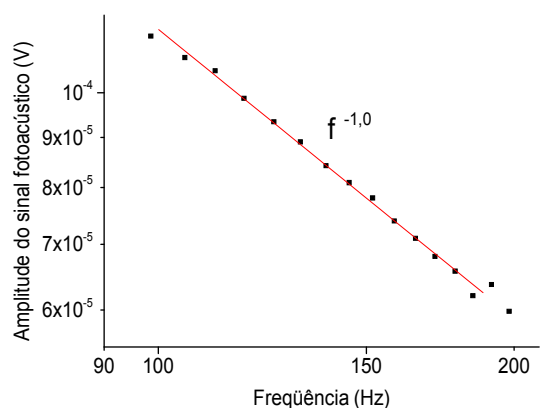


Figura 3: Amplitude do sinal fotoacústico da água bidestilada em cima da folha de alumínio obtido com a célula fotoacústica de duas faces no esquema OPC. A linha vermelha representa o melhor ajuste linear da equação 2.

A figura 4 apresenta o quociente do sinal fotoacústico da água pelo do alumínio. A linha vermelha representa o melhor ajuste linear,

indicando que a mesma possui uma inclinação da ordem de 0,5.

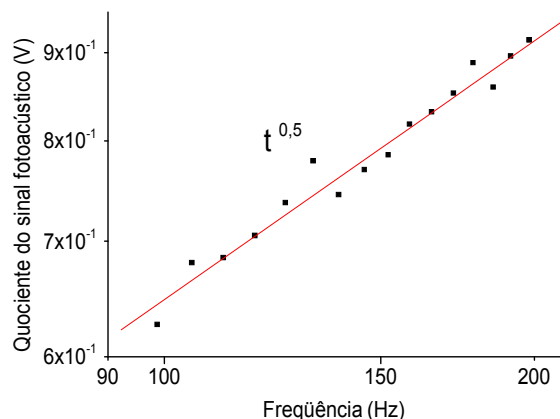


Figura 4: Quociente da amplitude do sinal fotoacústico entre a água e o alumínio.

De acordo com o modelo experimental descrito anteriormente, os valores de efusividade térmica medidos experimentalmente foram colocados na tabela 1, para que fossem comparados com os valores da literatura.

Tabela 1 - Valores da efusividade térmica dos líquidos segundo a OPC (valores medidos experimentalmente) e a literatura. Os valores estão representados pelo valor médio e o desvio padrão de um conjunto de 10 medições. Os valores da literatura são de acordo com [7].

Amostra líquida	Efusividade térmica ($W.s^{1/2}.K^{-1}.cm^{-2}$)	
	OPC	Literatura
Água	$0,2187 \pm 0,0532$	0,1588
Glicerol	$0,1425 \pm 0,0211$	0,0934

Observando-se a tabela 1, nota-se que os valores obtidos experimentalmente, estão de acordo com os valores encontrados na literatura, quando observados os seus respectivos desvios padrão. Isso significa que a técnica fotoacústica

pode ser considerada uma técnica válida para medição da efusividade térmica de líquidos.

Agradecimentos

Agradecemos ao Prof. Dr. Marcelo Pelisson pelo fornecimento do glicerol usado neste trabalho.

Referências bibliográficas

- [1] DELGADO-VASALLO, O.; MARÍN, E. The application of the photoacoustic technique to the measurement of the thermal effusivity of liquids. **J. Phys. D: Appl. Phys.** n. 32, p. 593-597, 1998.
- [2] ROSENCWAIG, A.; GERSHO, A. Theory of the photoacoustic effect with solids. **J. Appl. Phys.**, n. 47, p. 64-69, 1976.
- [3] BEIN, B. K.; PELZL, J. Analysis of surfaces exposed to plasmas by nondestructive photoacoustic and photothermal techniques. **Plasma Diagnostics.**, n. 6, p. 211-326, 1976.
- [4] BALDERAS-LÓPEZ, J. A. et al. Photoacoustic measurements of transparent liquid samples: thermal effusivity. **Meas. Sci. Technol.**, n. 6, p. 1163-1168, 1995.
- [5] MARQUEZINI, M. V.; CELLA, N.; MANZANARES, A. M.; VARGAS, H.; MIRANDA, L. C. M. Open photoacoustic cell spectroscopy. **Meas. Sci. Technol.**, n. 2, p. 396-401, 1991.
- [6] PERONDI, L. F.; MIRANDA, L. C. M. Minimal volume photoacoustic cell measurement of thermal diffusivity: effect of the thermoelastic sample bending. **J. Appl. Phys.**, n. 62, p. 2955-2959, 1987.
- [7] TOULOUKIAN, Y. S. Thermophysical Properties of Matter. **Plenum Press**, Nova Iorque, V. 3 e 6, 1970.