

DESENVOLVIMENTO DE INSTRUMENTAÇÃO PARA AVALIAÇÃO DOS PROCESSOS DE DIFUSÃO DE GASES EM BIOPOLÍMEROS/MATERIAIS SÓLIDOS UTILIZANDO TÉCNICAS FOTOTÉRMICAS

Rafael de Assis Gracioli (PIBIC/CNPq/FA/UEM),
Jurandir Hillmann Rohling (Orientador), e-mail: jhrohling@uem.br.

Universidade Estadual de Maringá / Centro de Ciências Exatas/Maringá, PR.

Área: 10500006 - Física

Subárea: 10507000 - Física da Matéria Condensada

Palavras-chave: instrumentação, difusão, PDS.

Resumo:

Neste trabalho realizamos a montagem, automação e validação da técnica de Espectrometria de Deflexão Fototérmica (EDF), a qual será utilizada para a determinação da composição de misturas binárias gasosas. Este é o primeiro e fundamental passo para que possamos determinar, num futuro próximo, o coeficiente binário de difusão para misturas gasosas e na sequência estudar o processo de difusão de gases em biopolímeros e/ou materiais sólidos. Para a validação da EDF, dois gases foram utilizados, o Nitrogênio (N_2) e o Dióxido de Carbono (CO_2). As difusividades térmicas, desses dois gases, foram determinadas e os valores obtidos estão em concordância com a literatura. Para o nitrogênio o valor obtido foi de $(22 \pm 2) \cdot 10^{-6} m^2/s$ e para o dióxido de carbono de $(9,6 \pm 0,4) \cdot 10^{-6} m^2/s$. Adicionalmente, a distância inicial entre o feixe do laser de prova e a superfície da amostra alvo foi determinada, utilizando ambos os gases, o valor obtido foi de $(386 \pm 3) \mu m$. Podemos então concluir que, a técnica EDF foi satisfatoriamente montada, automatizada e validada.

Introdução

O objetivo principal do projeto era de projetar e fabricar uma célula de Loschmidt modificada, para estudar o processo de difusão de gases em biopolímeros e/ou materiais sólidos. A necessidade da fabricação desta célula, ocorre devido à inexistência de equipamentos comerciais para a determinação do coeficiente efetivo de difusão de gases, nestes materiais [1-2]. Entretanto, primeiramente foi necessário realizar a montagem, automação e validação da técnica de Espectrometria de Deflexão Fototérmica (EDF), a qual será utilizada para a determinação da composição de misturas binárias gasosas e na sequência estudar o processo de difusão de gases nas amostras acima citadas.

A técnica EDF foi montada utilizando equipamentos previamente adquiridos e/ou disponíveis no Grupo de Estudos dos Fenômenos Fototérmicos do Departamento de Física desta Universidade (GEFF/DFI-UEM).

Materiais e métodos

O arranjo experimental, que pode ser observado na figura 1, foi realizado utilizando diversos componentes ópticos, dois lasers, sendo um de excitação (CristaLaser modelo DL660-100) e outro de prova (Melles Griot modelo 05-LHP-153), um amplificador Lock-in (Stanford Research Systems modelo SR830), um modulador óptico mecânico “chopper” (ThorLabs modelo MC2000), um sensor de posição de feixe laser (Melles Griot modelo Beam positioning Measurement System) e um translador motorizado (ThorLabs modelo BSC101).

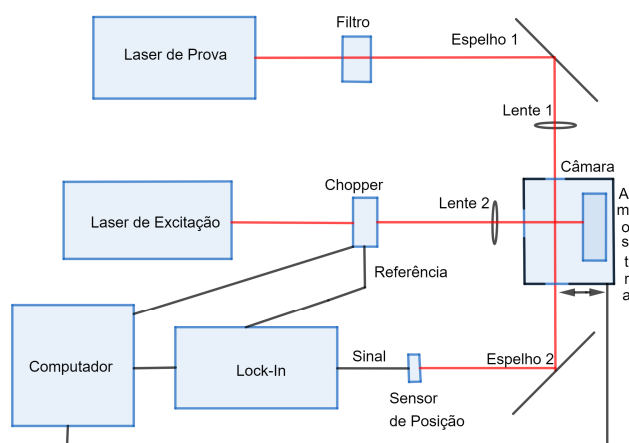


Figura 1: Arranjo experimental da técnica EDF

O sistema foi alinhado de tal forma que o feixe de prova, focado, passa paralelamente e próximo a superfície da amostra alvo, na sequência ele é desviado pelo espelho 2 e atinge o centro do sensor de posição. Em seguida, o feixe de excitação, que passa por um modulador óptico mecânico “chopper” e por uma lente, é alinhado para atingir a superfície da amostra, na direção normal a esta, cruzando o feixe de prova perpendicularmente e no centro deste. A amostra alvo foi colocada em uma câmara selada, possuindo três janelas ópticas, a qual pode ser preenchida por gases, tendo assim sua atmosfera controlada. A câmara foi posicionada sobre o translador, podemos assim variar a distância entre a superfície da amostra alvo e o feixe de prova. Quando o feixe de excitação atinge a amostra alvo, que é uma borracha preta, parte de sua radiação é absorvida e convertida em calor, fazendo com que a temperatura da superfície da amostra alvo e do gás próximo a esta varie. Devido ao aquecimento do gás, que varia conforme a distância da superfície da amostra, é gerado um gradiente do índice de refração neste, fazendo com que o feixe de prova “sofra” uma deflexão. Essa deflexão do feixe de prova é medida pelo sensor de posição. Uma vez que o feixe de excitação é modulado, em uma dada frequência pelo “chopper”, um sinal AC é detectado pelo sensor de posição, amplificado pelo Lock-in e coletado pelo computador.

Os experimentos foram realizados incrementando-se a distância inicial (x_0) entre o feixe de prova e a amostra alvo, de 0 a 250 μm , para diferentes frequências de modulação do feixe de excitação, de 100 a 200Hz e para os gases Nitrogênio e Dióxido de Carbono. O interfaceamento dos equipamentos foi realizado via

programas desenvolvidos utilizando o software LabView. Assim o controle destes foi realizado e os dados experimentais coletados pelo computador.

Resultados e Discussão

A figura 2 apresenta duas curvas características da amplitude do sinal de EDF em função do incremento (x') da distância entre o feixe de prova e a superfície da amostra alvo (x_0). Uma para a câmara preenchida com o gás nitrogênio e outra para o gás dióxido de carbono. Podemos observar que além da significativa diferença no valor da amplitude do sinal a curvatura também é diferente.

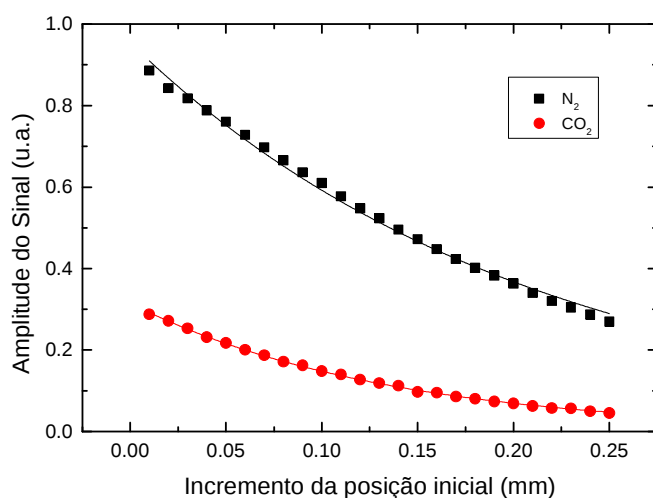


Figura1. Amplitudes dos sinais de EDF em função de x' . Os dados em preto são para o Nitrogênio e em vermelho com o Dióxido de Carbono, ambos para frequência de de excitação de 180 Hz. As linhas sólidas representam os ajustes teóricos utilizando a equação (1).

Utilizando o modelo teórico para a EDF, no qual é considerado que a intensidade da radiação do laser de excitação não varia com a distância do seu centro e que o feixe de prova é considerado com um raio (óptica geométrica), ajustamos os dados da amplitude do sinal em função do incremento (x') da distância inicial (x_0) entre o feixe de prova e a superfície da amostra alvo utilizando a equação: [1]

$$A(x_0, f) = C(x_0, f) e^{-\frac{x'}{\mu_g}} \quad (1)$$

Em que $C(x_0, f)$ é uma constante, x' é incremento da distância inicial realizado pelo translador e μ_g é o comprimento de difusão térmico do gás.

A figura 3 apresenta duas sequências dos valores obtidos para os parâmetros $C(x_0, f)$ em função da frequência de modulação do feixe de excitação. Uma para a câmara preenchida com o gás nitrogênio e outra para o gás dióxido de carbono. Os pontos representam os dados experimentais e as curvas sólidas os ajustes utilizando a equação a seguir: [1]

$$C(x_0, f) = \frac{D}{\sqrt{\alpha_g}} e^{-\sqrt{\frac{\pi f}{\alpha_g}} x_0} \quad (2)$$

Em que D é uma constante, α_g é a difusividade térmica do gás, f é a frequência de modulação do feixe de excitação e x_0 é distância inicial entre o feixe de prova e a superfície da amostra alvo.

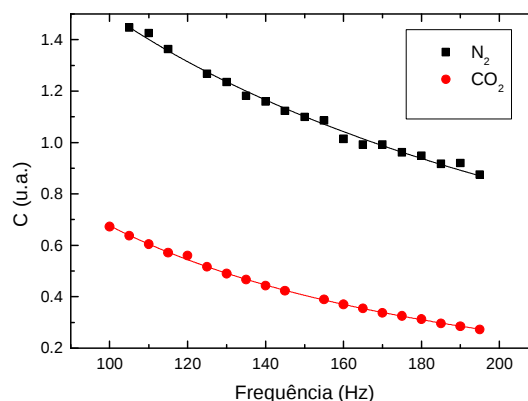


Figura3: Parâmetros “C”s em função da frequência. Os dados em preto são para o Nitrogênio e em vermelho para o Dióxido de Carbono. As linhas sólidas ajustes utilizando a equação (2).

A difusividade térmica obtida pelo ajuste do parâmetro $C(x_0, f)$ para o gás Nitrogênio foi de $(22 \pm 2) \cdot 10^{-6} \text{ m}^2/\text{s}$ e para o Dióxido de Carbono de $(9,6 \pm 0,4) \cdot 10^{-6} \text{ m}^2/\text{s}$ que estão de acordo com a literatura [3-4]. Dos ajustes ainda foi possível determinar o valor da posição inicial x_0 que foi de $(386 \pm 3) \mu\text{m}$.

Conclusão

A técnica de EDF foi satisfatoriamente montada, automatizada e validada. Os valores obtidos para as difusividades térmicas do Nitrogênio e o Dióxido de Carbono estão de acordo com a literatura com diferenças menores que 15%. A distância inicial entre o feixe de prova e a superfície da amostra alvo foi satisfatoriamente determinada com desvio padrão menor que 1%. O próximo passo será a medida da amplitude do sinal para diferentes concentrações da mistura binária Nitrogênio-Dióxido de Carbono, montagem da célula de difusão e determinação do coeficiente binário de difusão destes gases.

Agradecimentos

Agradecemos o CNPq e à Fundação Araucária pelo apoio financeiro.

Referências

- [1] J. H. Rohling, J. Shen, J. Zhou, C. E. Gu. Probe Beam Size effect on the measurement of the distance between the probe beam and the sample in photothermal deflection. OPTICS LETTERS / Vol. 31, No. 1 / January 1, 2006.
- [2] J. H. Rohling, J. Shen, C. Wang J. Zhou, C. E. Gu. Determination of binary diffusion coefficients of gases using photothermal deflection technique. Applied Physics B 87, 355-362 (2007).
- [3] J Shen, A. Mandelis, T. Ashe. Int. J. thermophys. 19, 579 (1998).
- [4] S. E. Bialkowski, Photothermal Spectroscopy Methods for Chemical Analysis (wiley, 1996).