



## **Modelagem numérica, construção e caracterização de um sensor fotoacústico diferencial para detecção de metano em níveis de traços**

G. R. Lima<sup>1\*</sup>, A. G. Neto<sup>1</sup>, M. F. Coutinho<sup>3</sup>, L. Mota<sup>2</sup>, M. G. da Silva<sup>2</sup>

<sup>1</sup>Universidade Federal do Espírito Santo – UFES/Alegre

<sup>2</sup>Universidade Estadual do Norte Fluminense Darcy Ribeiro – UENF

<sup>3</sup>Instituto Federal Fluminense – IFF/Guarus

\*guilherme.r.lima@ufes.br

### **Resumo**

Devido à complexidade do *design* e da fabricação, os sensores fotoacústicos diferenciais, são frequentemente importados de institutos de pesquisa no exterior. Este cenário, aliado as importantes aplicações desses sensores, justifica a proposta deste trabalho que consistiu em simular, construir e avaliar a *performance* deste dispositivo em território nacional. Neste sentido, um sensor fotoacústico diferencial foi inicialmente simulado, utilizando o Método de Elementos Finitos (MEF) e, posteriormente, construído utilizando usinagem de precisão por uma empresa especializada. Por fim, uma avaliação do desempenho do sensor na detecção de metano CH<sub>4</sub> foi realizada. Foram obtidos resultados experimentais condizentes com as simulações realizadas, validando a metodologia de modelagem utilizada. Além disso, os resultados mostraram que o sensor possui sensibilidade de  $1,07 \pm 0,02 \mu\text{V/ppmV}$ , precisão de  $\pm 0,160 \text{ ppmV}$  e um limite de detecção de 358 ppbV. Tais resultados viabilizam a utilização do sensor em estudos de emissões de CH<sub>4</sub> em baixas concentrações.

**Palavras-chave:** Elementos Finitos, Sensor Fotoacústico, Detecção de Metano, Espectroscopia Fotoacústica.

### **1. Introdução**

A Espectroscopia Fotoacústica é uma técnica bem estabelecida na comunidade científica como um método de detecção de gases não destrutivo, sensível e seletivo <sup>[1]</sup>. Os espectrômetros fotoacústicos consistem em uma fonte de radiação sintonizável, como um *Laser*, um sensor fotoacústico e um sistema de análise de sinais.

O efeito fotoacústico consiste na geração de ondas acústicas, em resposta ao aquecimento periódico, gerado pela absorção de fótons por uma amostra gasosa. A amplitude de pressão gerada no interior do sensor é proporcional à concentração da molécula de interesse <sup>[2]</sup> que, normalmente, é baixa e produz uma amplitude de pressão reduzida. O *design* interno do sensor pode ser construído para favorecer a ressonância acústica, aumentando a amplitude de pressão e melhorando a *performance* do sensor. A distribuição de pressão no sensor é obtida pela solução numérica do sistema de equações linearizadas de Navier-Stokes (SELNS) <sup>[3]</sup>.

Atualmente, estes sensores são construídos usando usinagem de precisão em metal e são, geralmente, importados de institutos de pesquisa no exterior, como o *Fraunhofer* na Alemanha. Este cenário foi o que justificou a proposta de simular, construir e caracterizar este dispositivo em cooperação com o Laboratório de Ciências Físicas da – LCFIS da UENF.

### **2. Materiais e Métodos**

#### **2.1. Materiais**

Na simulação do sensor, foi utilizado o *software Comsol Multiphysics*, baseado no MEF, associado a um módulo de acústica que permite obter soluções numéricas para o SELNS.

O sensor foi construído por usinagem de precisão em alumínio. Além disso, dois tubos de aço inox foram utilizados como ressonadores e a estrutura interna foi usinada em Teflon. Os materiais acessórios para montagem do sensor foram os conectores de gases, um circuito de alimentação e dois microfones de eletreto (*Knowles EK-23024*), janelas ópticas de Seleneto de Zinco (*ZnSe*) e anéis de vedação.

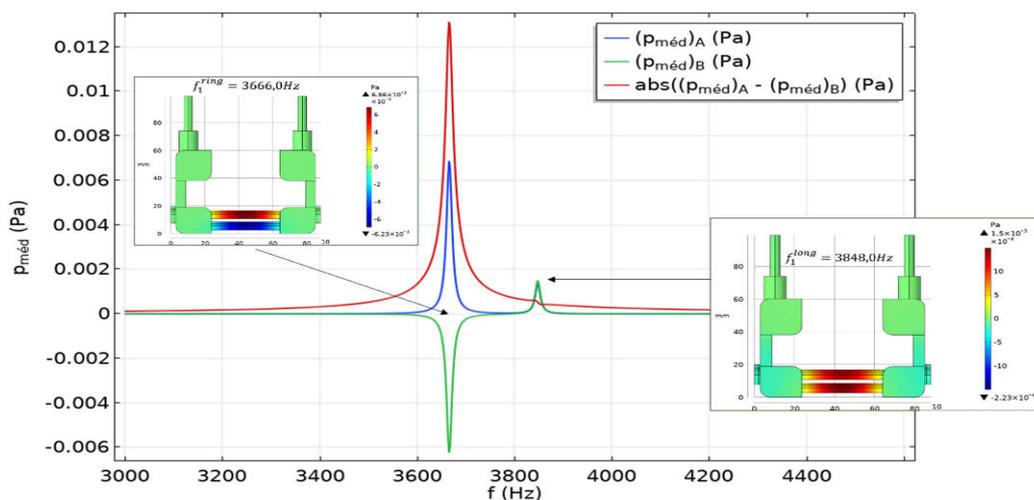
Na caracterização do sensor, foram utilizados: (1) um *Laser* semiconductor de Cascata Quântica - QCL (*A. Lasers - SBCW9449*) com emissão no infravermelho médio ( $1354,9 \text{ cm}^{-1}$  a  $1364,3 \text{ cm}^{-1}$ ); (2) um banho térmico (*Microquímica - MQBMP-01*); (3) um controlador de temperatura (*A. Lasers - TCU200*); (4) uma fonte de corrente do *Laser* (*Lightwave - LDX3232*); (5) um amplificador Lock-in (*Stanford R. Systems - SR830*); (6) um medidor de potência (*Newport - 1918R*) e (7) dois controladores de fluxo (*Brooks - SLA5850*).

## 2.2. Metodologia

A simulação consistiu em obter os modos ressonantes excitados no sensor pela incidência de radiação em uma direção específica. Esta simulação permitiu obter a curva de ressonância do sensor, simulando a detecção de  $\text{CH}_4$  em nitrogênio ( $\text{N}_2$ ). A partir dos resultados da simulação, o sensor fotoacústico foi então construído por usinagem de precisão por uma empresa nacional especializada (*MWF Services*). Todos os componentes foram montados no sensor e, posteriormente, foi realizada uma análise de *performance* do sensor na detecção de  $\text{CH}_4$  em  $\text{N}_2$ , obtendo o modo ressonante e a sua respectiva frequência de ressonância, o espectro fotoacústico de uma amostra de  $\text{CH}_4$ , além da parâmetros como sensibilidade, precisão e o limite de detecção do sensor construído.

## 3. Resultados e Discussão

Os resultados da simulação mostram, de acordo com a Fig. (1), que dois modos acústicos ressonantes podem ser excitados no interior do sensor, em  $3.660,0 \text{ Hz}$  e em  $3.848,0 \text{ Hz}$ .

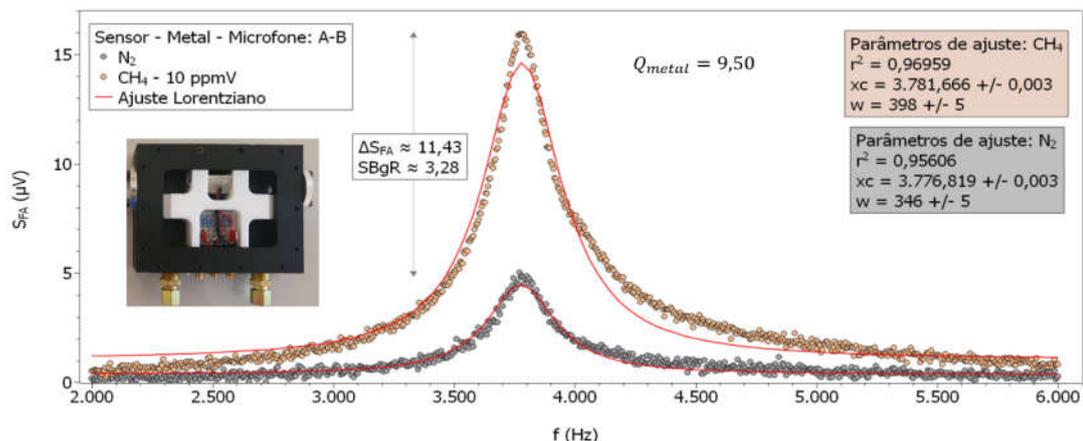


**Figura 1.** Curva de ressonância simulada para a absorção de  $5 \text{ ppmV}$  de  $\text{CH}_4$  em  $\text{N}_2$ .

As curvas azul e verde revelam a pressão média na posição dos dois microfones (A e B), cujas amplitudes são proporcionais à concentração do gás. A curva vermelha indica o valor

absoluto da diferença entre os sinais dos dois microfones. Esta operação diferencial permite subtrair os sinais dos microfones que estão em fase (3.848,0 Hz) e somar os sinais que estão com fases opostas (3.660,0 Hz), como ilustra os dois gráficos inseridos na Fig. (1).

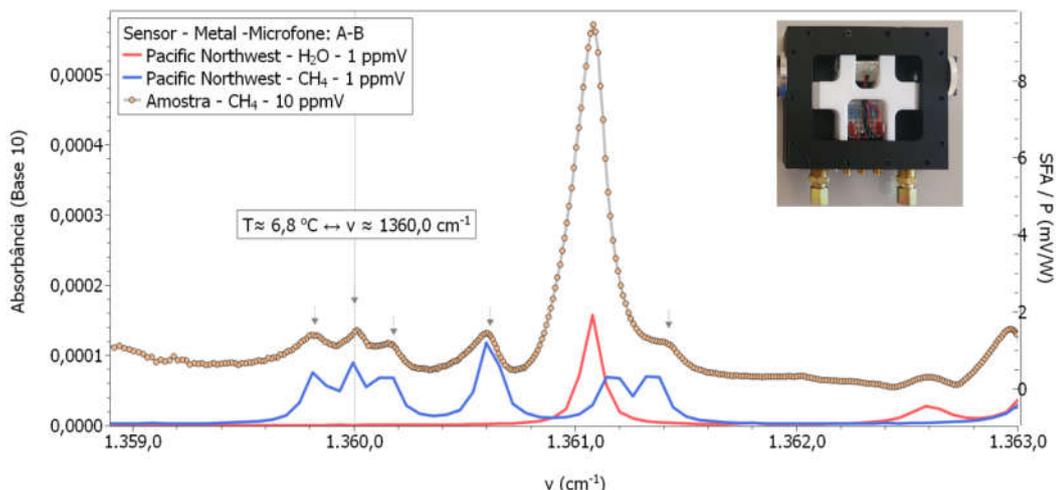
Para obter, experimentalmente, a curva de ressonância do sensor, foi realizada uma varredura de frequência de modulação do *Laser*, de 2 kHz a 6 kHz, como ilustra a Fig. (2).



**Figura 2.** Curva de ressonância experimental para a absorção de 5 ppmV de CH<sub>4</sub> em N<sub>2</sub>.

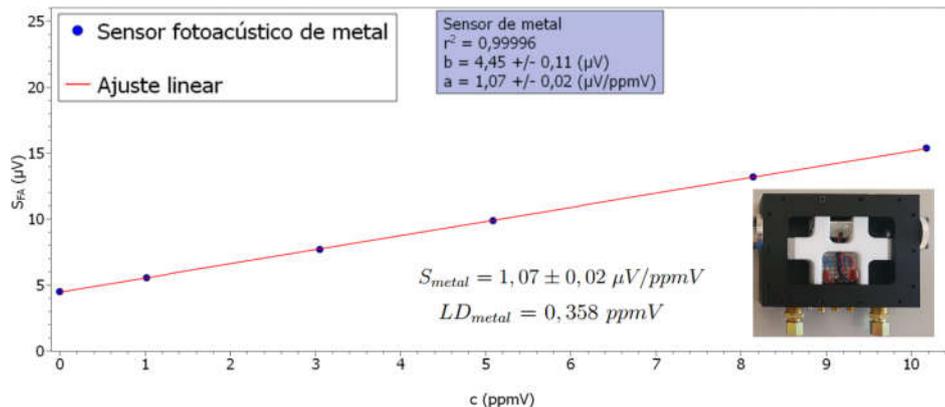
Os pontos cinzas se referem ao sinal fotoacústico de uma amostra inerte de N<sub>2</sub>, que não absorve radiação no infravermelho. Já os pontos laranjas representam a resposta do sensor para uma concentração de 10 partes por milhão em volume (ppmV) de CH<sub>4</sub> em N<sub>2</sub>. É possível observar que o sensor possui ressonância em 3.781,0 Hz, bem próximo ao valor simulado.

Uma varredura na frequência espectral do *Laser* foi realizada, Fig. (3), obtendo o espectro fotoacústico da amostra, que foi comparado com os espectros de absorbância do CH<sub>4</sub> e da água H<sub>2</sub>O, usando a base de dados do *Pacific Northwest Laboratory* – PNNL.



**Figura 3.** Comparação do espectro fotoacústico da amostra com a base de dados PNNL.

A Fig (3) mostra que a molécula de H<sub>2</sub>O, frequentemente presente em amostras gasosas, absorve radiação em 1361 cm<sup>-1</sup> e, portanto, poderia interferir na detecção de CH<sub>4</sub>. Para minimizar essa interferência, foi escolhido o número de onda de emissão do *Laser* de 1360 cm<sup>-1</sup>, por ser uma região livre da absorção H<sub>2</sub>O. Para a calibração do sensor em 1360 cm<sup>-1</sup>, foram inseridas diferentes concentrações de CH<sub>4</sub> e os resultados são mostrados na Fig. (4).



**Figura 4.** Calibração do sensor para a detecção de CH<sub>4</sub> em N<sub>2</sub>.

O sinal fotoacústico do sensor se mostrou linearmente proporcional às concentrações das amostras, como prevê a literatura [2]. Este sensor obteve uma sensibilidade de  $1,07 \pm 0,02 \mu V/ppmV$ , uma precisão de  $\pm 0,160 ppmV$  e um limite de detecção de 358 ppbV. Esses resultados mostram que o sensor simulado e desenvolvido pode ser empregado no estudo e monitoramento de emissões de CH<sub>4</sub> em baixas concentrações, acima de 358 ppbV.

#### 4. Conclusões

Um sensor fotoacústico diferencial foi simulado e construído por usinagem de precisão em metais. Os resultados experimentais mostraram boa concordância com a modelagem computacional, validando a metodologia de simulação desenvolvida neste trabalho e a proposta de construção bem-sucedida de sensores fotoacústicos diferenciais no Brasil. O sensor desenvolvido possui características que viabilizam o seu uso em aplicações que requerem sensores com boa sensibilidade e precisão, para detecção de CH<sub>4</sub> em concentrações superiores a 358 partes por bilhão em volume.

#### Agradecimentos

À Fundação de Amparo e Pesquisa do Espírito Santo (FAPES), no âmbito do Programa Primeiros Projetos – PPP, que financiou este trabalho em sua totalidade.

#### Referências

- [1] SIGRIST, M. Air monitoring by laser photoacoustic spectroscopy. **Air monitoring by spectroscopic techniques**, Wiley New York, v. 127, p. 163–238, 1994.
- [2] MIKLÓS, A.; HESS, P.; BOZÓKI, Z. Application of acoustic resonators in photoacoustic trace gas analysis and metrology. **Review of scientific instruments**, A. Institute of Physics, v. 72, n. 4, p. 1937–1955, 2001.
- [3] COTTERELL, M. I. et al. Optimizing the performance of aerosol photoacoustic cells using a finite element model. Part 1: Method validation and application to single-resonator multipass cells. **Aerosol Science and Technology**, v. 53, n. 10, p. 1107-1127, 2019.