

METODOLOGIA FOTOPIROELÉTRICA UTILIZADA PARA OBTENÇÃO DE DIFUSIVIDADE E EFUSIVIDADE TÉRMICA DE AMOSTRAS LÍQUIDAS: APLICADA A BIODIESEIS

Cararo E.C.¹, Zanelato E.B.¹, Machado F.A.L.¹, Guimarães A. O.¹, da Silva E.C.¹

¹UENF/Laboratório de Ciências Físicas, emersoncanzian@hotmail.com

Resumo – Neste trabalho apresenta-se a potencialidade da metodologia fotopiroelétrica aplicada à determinação de parâmetros térmicos de amostras líquidas e pastosas. Duas configurações fotopiroelétricas, “standard” (SPPE) e inversa (IPPE) foram utilizadas para determinar a difusividade e efusividade térmica, respectivamente. Uma vez determinadas estas duas propriedades térmicas a condutividade térmica pode ser determinada indiretamente. Medidas foram realizadas em amostras de biodieises (mamona, pinhão manso e oliva) e algumas amostras de referência como água e etileno glicol, como forma de certificar as montagens experimentais. Os resultados apresentaram medidas com excelente reprodutibilidade e erros experimentais em torno de 1-2%, demonstrando a viabilidade e confiabilidade da metodologia para estudos em sistemas de amostras líquidas.

Palavras-chaves: metodologia fotopiroelétrica, propriedades térmicas, biodiesel

Área do Conhecimento: Física da Matéria Condensada

Introdução

O biodiesel é uma excelente alternativa para substituição do diesel de petróleo como forma de controle das emissões gasosas que contribuem para efeito estufa. Ele é produzido a partir de uma variedade de matérias-primas que incluem os óleos vegetais, gorduras de origem animal e óleos de descarte. Os óleos e as gorduras são compostos por triacilgliceróis quimicamente constituído por um éster de ácido graxo com glicerol. Existem diferentes métodos para produção do biodiesel, sendo o mais utilizado conhecido como transesterificação (Knothe e colaboradores 2005). Devido às várias rotas, bem como, várias matérias-primas para a fabricação do biodiesel o estudo das propriedades físico-químicas é de grande importância para certificar a qualidade do produto final e conseqüente produção em larga escala. As técnicas fototérmicas têm sido utilizadas para determinação de diversas propriedades da

matéria, entre elas as termofísicas (Vargas e Miranda 2001), dentre as técnicas fototérmicas a metodologia fotopiroelétrica é a mais adequada para análise de materiais líquidos e pastosos. Neste trabalho esta metodologia foi utilizada para determinar parâmetros térmicos de amostras de biodiesel.

Metodologia

A metodologia é baseada na técnica fotopiroelétrica. Neste método, ondas térmicas são geradas devido à incidência de uma radiação modulada, as oscilações de temperatura geradas na amostra são detectadas por transdutores piroelétricos, que podem ser cerâmicos ou filmes, e convertidas em sinal elétrico. Este sinal é detectado por um amplificador seletivo e a partir do ajuste de modelos teóricos, para a amplitude e para a fase do sinal, determinamos parâmetros térmicos da amostra. Duas diferentes

configurações foram utilizadas, a “standard” (SPPE) e a inversa (IPPE), para determinação da difusividade e da efusividade térmica, respectivamente.

Para a configuração SPPE, luz laser modulada foi incidida sobre a superfície da amostra e o calor difundido na mesma foi detectado por um sensor piroelétrico (PVDF 110 μm). A fonte de calor utilizada foi um laser de argônio (514nm) com potência de 120 mW modulado em uma frequência fixa de 3 Hz por um modulador acústico-óptico. De acordo com o modelo teórico utilizado (Guimarães e colaboradores 2009), tanto o logaritmo natural da amplitude quanto a fase apresentam um comportamento linear com a espessura da amostra. Desta forma, em um experimento em que se mede o sinal piroelétrico em função da espessura da amostra, a difusividade térmica é determinada a partir da expressão 1:

$$\alpha_s = \frac{\pi f}{b^2}, \quad (1)$$

onde b é o coeficiente angular da reta ajustada.

Para a configuração inversa, luz laser modulada incide primeiro sobre o sensor (PZT 210 μm) e o calor é atenuado ao longo da espessura da amostra. A fonte de radiação foi um laser de diodo (15 mW) modulado eletronicamente. A efusividade térmica (e_s) pode ser determinada com base em uma medida da fase do sinal em função da frequência de modulação (Guimarães e colaboradores 2009), pelo ajuste do parâmetro R_{sp} (coeficiente de reflexão da onda térmica) contido na expressão 2, uma vez conhecida a efusividade do sensor e_s .

$$e_s = \frac{(1 + R_{sp})}{(1 - R_{rs})} e_p. \quad (2)$$

Para ambas as configurações o sinal foi detectado por um amplificador Lock-in SR830 usando o modo corrente de detecção. Uma vez determinadas a difusividade e a efusividade

térmica, a condutividade térmica é determinada pela expressão 3:

$$k = e\sqrt{\alpha}. \quad (3)$$

As amostras utilizadas foram água e etileno glicol para certificar as montagens experimentais e biodieleses de diferentes óleos precursores (mamona, oliva e pinhão manso).

As amostras foram fornecidas pelo Laboratório de Ciências Químicas da UENF.

Resultados

Para a configuração SPPE, a figura 1 apresenta a amplitude e a fase do sinal fotopiroelétrico em função da espessura para uma amostra de etileno glicol. Este mesmo procedimento foi realizado para todas as demais amostras de biodiesel e o resultado da difusividade térmica é encontrado na tabela I.

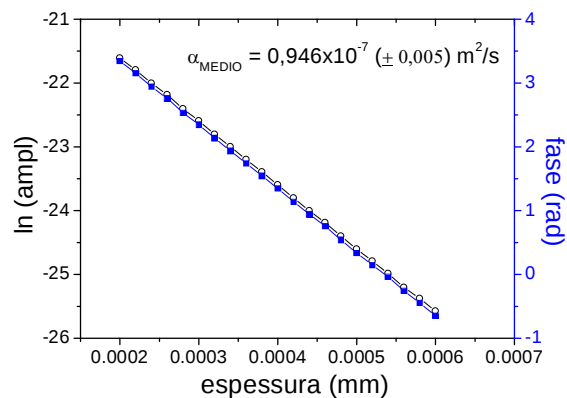


Figura 1 - Logaritmo Natural da amplitude (círculos) e fase (quadrados) para o sinal SPPE em função da espessura da amostra. Dados lineares são mostrados, com os valores da difusividade térmica obtida através das duas curvas.

A figura 2 mostra a fase do sinal fotopiroelétrico normalizado em função da frequência de modulação, para a configuração IPPE. Medidas de efusividade térmica foram

realizadas para água, etileno glicol e três amostras de biodieses (mamona, oliva e pinhão manso). Para determinarmos o valor da efusividade térmica através da expressão 2 precisamos, além de conhecer a efusividade do sensor (valor previamente conhecido), determinar o valor do coeficiente de reflexão de ondas térmicas, R_{sp} . A figura 3 mostra a região onde este valor é constante, sobre a qual se faz a média dos valores a serem utilizados na determinação da efusividade térmica da amostra em análise.

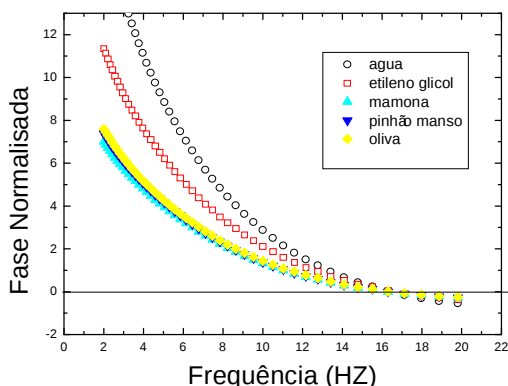


Figura 2 - Fase normalizada em função da frequência de modulação para várias amostras líquidas, utilizando a configuração IPPE.

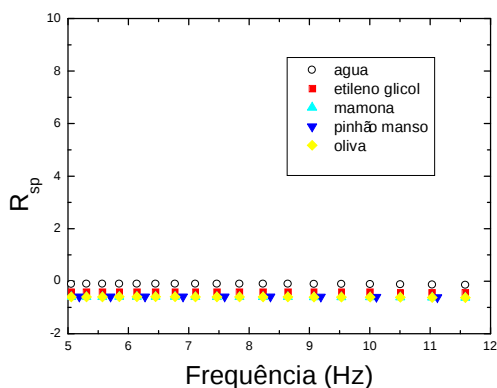


Figura 3 - Coeficiente de reflexão térmica de várias amostras de líquido na faixa de frequência de 5-12 Hz.

Discussões

Os valores obtidos de difusividade térmica para água e etileno glicol estão de acordo com os valores relatados na literatura [Dardalat e Neamtu 2006, Delencos S. e colaboradores 2002]. Não é fácil comparar os resultados das amostras de biodieses, uma vez que suas propriedades térmicas estão estritamente relacionadas aos óleos precursores e aos processos de fabricação e armazenagem. Além disso, existe grande dificuldade em se medir propriedades térmicas de amostras líquidas com métodos convencionais devido ao fato destes métodos trabalharem com gradientes de temperaturas elevados. Em experimentos fototérmicos a oscilação de temperatura gerada na amostra pela absorção de luz laser são da ordem de mK evitando que problemas como convecção e alteração na estrutura do material durante a medida ocorram.

Os dados apresentam um bom ajuste do coeficiente de regressão, o que é confirmado pelas pequenas incertezas nos valores de difusividade (Fig. 1), cerca de 0,5%. Ademais, muitas repetições foram executadas, o que nos permitiu verificar a boa reprodutibilidade dos experimentos e determinar um valor médio para a difusividade térmica do etileno glicol, da água e das amostras de biodieses (Tabela I). O erro estatístico, considerando as muitas repetições, é mais realista, e está em torno de 1%.

Para as medidas de efusividade térmica, como era esperado de acordo com o modelo teórico utilizado (Guimarães e colaboradores 2009), todas as curvas interceptam o eixo das abscissas na mesma frequência (Fig. 2). Isto nos possibilita determinar a frequência característica, ajustar o termo R_{sp} e determinar o valor de efusividade térmica.

As medidas foram repetidas para todas as amostras e os resultados são mostrados na Tabela I, apresentando uma excelente

precisão, em torno de 0,6-2%. Considerando os valores da difusividade e da efusividade térmica, obtidas a partir da configuração SPPE e IPPE, respectivamente, podemos determinar

a condutividade térmica de todas as amostras investigadas, utilizando a relação 3. Os resultados são apresentados na Tabela I.

TABELA I
Propriedades térmicas de todas as amostras estudadas: Comparando com os valores da literatura.

necessários para a certificação e controle de

Amostra	Difusividade Térmica $\cdot 10^{-7} m^2 / s$		Efusividade Térmica $Ws^{1/2} m^{-2} k^{-1}$		Condutividade Térmica W / mK
	Este trabalho	Literatura	Este trabalho	Literatura	
Etileno Glicol	$0,935 \pm 0,009$	0,913 0,966	-	810	-
Água	$1,43 \pm 0,01$	1,43 1,445	1660 ± 30	1582 1600	$0,63 \pm 0,01$
Oliva	$0,84 \pm 0,01$	-	505 ± 3	-	$1,46 \pm 0,02$
Mamona	$0,790 \pm 0,007$	-	532 ± 5	-	$150 \pm 0,02$
Pinhão Manso	$0,882 \pm 0,007$	-	530 ± 6	-	$1,57 \pm 0,02$

qualidade dos biodieseis.

Conclusão

Neste trabalho a metodologia fotopiroelétrica foi apresentada para investigação de propriedades térmicas de materiais líquidos e pastosos, em especial amostras de biodiesel. A difusividade e a efusividade térmica foram obtidas a partir de duas configurações diferentes (SPPE e IPPE), e a condutividade térmica foi então calculada. Os resultados obtidos para as amostras de referência (água e etileno glicol) e biodieseis estão de acordo com a literatura. Os experimentos apresentaram boa reprodutibilidade e as incertezas estão entre 1-2% para todas as amostras analisadas, demonstrando que a técnica pode ser uma alternativa para determinação de parâmetros termofísicos

Referências

- Knothe G., J.V. Gerpen, J. Krah, L. p. Ramos, The Biodiesel Handbook (AOCS Press, 2005)
Vargas H., Miranda L.C.M., Photothermal techniques applied to thermophysical properties measurements (plenary) Rev. Sci Instrum. 74:794-799.
Guimarães A.O., Machado F.A.L., Zanelato E.B., da Silva E. C., Sthel M. S., Aranda D. A.G. Photopyroelectric methodology applied to thermal characterization of biodiesel. Int. Rev. Chem. Eng. 1, 6 (2009) 623-631.
Dardalat D., Neamtu C., Detection of molecular associations in liquids by Photopyroelectric measurement of thermal effusivity, Meas. Sci. Technol. 17 (2006) 3250-3254.

Delencos S., Chirtoc M., Hadj Sahraoui A., Kolinsky C. and Buisine M., Assessment of calibration procedures for accurate determination of thermal parameters of liquids and their temperature dependence using the photopyroelectric method, *Rev. Sci. Instrum.*, 73, 7 (2002) 2773.