UNIVERSIDADE ESTADUAL DE MARINGÁ

PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM FÍSICA

NÍVEL MESTRADO

Nicolaz Bordan Aranda

Novo método para determinação do coeficiente de difusão de gases.

Orientador:

Prof. Dr. Jurandir Hillmann Rohling

Nicolaz Bordan Aranda

Novo método para determinação do coeficiente de difusão de gases.

Orientador:

Prof. Dr. Jurandir Hillmann Rohling

Dissertação apresentada como requisito parcial para a obtenção do título de Mestre, pelo Programa de Pós-Graduação em Física da Universidade Estadual de Maringá.

Dedico este trabalho aos meus pais, pelo esforço que fizeram para criar e educar seus filhos, e ao meu avô, "Seu" Vergilio, pelos muitos conselhos, por mostrar que vale a pena ser honesto e pela inspiração de que embora a vida nos imponha limites nunca devemos desistir daquilo que nos faz bem.

Agradecimentos

A Deus, pelo dom da vida, pela saúde e por estar de pé até o presente momento. A toda minha família, por ser o que sou. Em especial aos meus pais e irmãos, que ainda estando longe, sempre estão presentes em meu coração.

Ao amigo, colega de faculdade e agora pós-graduação Flavio Santana Michels, pelas madrugadas de estudo e pelo companheirismo exercido até agora.

Ao Prof. Dr. Jurandir Hillmann Rohling, pela orientação e compreensão durante a execução deste projeto de mestrado.

A todos os colegas do GEFF, por estarem sempre à disposição e ajudando nas mais diversas horas.

A Akiko, pela dedicação com a sua função, e por estar sempre à disposição esclarecendo minhas dúvidas com muita atenção desde o processo seletivo.

Às agencias financiadoras CNPq, Capes, Fundação Araucária – PR e FINEPE.

Resumo

Este trabalho teve como objetivo determinar o coeficiente de difusão binário de um sistema de gases, especificamente o N_2-CO_2, utilizando espectroscopia no infravermelho por transformada de Fourier (FTIR). O estudo desses coeficientes para sistemas gasosos tem ampla aplicação no estudo e desenvolvimento de células de combustíveis, na análise de polímeros com potencial para ser utilizado como barreira gasosa, em troca gasosa de sistemas biológicos e outros. O método proposto apresenta uma montagem relativamente simples, pois utiliza equipamentos comerciais já bem difundidos e apresenta um sistema de alta detecção. Para realizar os estudos de difusão foi construída uma célula de difusão, composta por uma célula de gás acoplada ao FTIR e um reservatório externo. Utilizando a célula de difusão montada e utilizando o modelo proposto foi possível determinar o coeficiente de difusão binário N_2-CO_2. Utilizando este aparato foi realizada a calibração do sistema em função da concentração de CO_2 e com a mistura de gases He-CO_2, determinamos o fator geométrico do sistema. Por fim, foi possível determinar o valor do coeficiente de difusão do sistema N_2-CO_2, cujo valor encontrado foi de $(1,7 \pm 0,2).10^{-5}$ m^2/s, está de acordo com os valores encontrados na literatura que variam de $1,6.10^{-5}$ m^2/s a $1,8.10^{-5}$ m^2/s .

Palavras chave: Difusão. Gases. FTIR. N_2-CO_2.

Abstract

The aim of this work was to determine the binary diffusion coefficient of N_2-CO_2, using the infrared FTIR spectroscopy. The investigation of this diffusion coefficient of gases has several applications, for fuel cell research, to analyse some polymer that could work as a gas barrier, to study gases exchanged in biological systems and others.The proposed method presents a relatively simple assembly, it uses commercial equipment amply utilized and has a high detection system. To perform the experiments a homemade diffusion cell was assembled, this diffusion cell has commercial gas attached to the FTIR equipment and a external reservoir. Using the homemade diffusion cell and the proposed theoretical model was possible to determine the binary diffusion coefficient of N_2-CO_2. Using the experimental apparatus was performed a calibration of the system for the CO_2 concentration and using a He-CO_2 gas mixture the system geometric factor was measured. Finally, It was possible to determine the N_2-CO_2 binary diffusion coefficient, the measured value was $(1,7 \pm 0,2).10^{-5}$ m^2/s, which is a good agreement with the literature values reported that ranging from $1,6.10^{-5}$ m^2/s to $1,8.10^{-5}$ m^2/s.

.

Keywords: Diffusion. Gases. FTIR. N_2-CO_2.

Índice de Figuras

Figura 2.1.1:Desenho do circuito e esquema ilustrativo da célula de difusão.....7

Figura 2.1.2:Gráficos do comportamento das cargas nos capacitores C1 e C2 em relação ao tempo 9

Figura 2.1.3:Desenho da célula utilizada no COMSOL ® para realizar as simulações, os volumes dos reservatórios são de 2,3 L assim como a célula de gás e o reservatório, e a mangueira de conexão possui 1,6 m de comprimento com 4 mm de diâmetro interno; os dois pontos pretos representam a posição onde o software "monitora" o processo difusão.....10

Figura 2.1.4:(a) Concentração de CO_2 em função do tempo de difusão para a mistura He-CO_2; (b) Concentração de CO_2 em função do tempo de difusão para a mistura N_2-CO_2.....11

Figura 2.1.5:(a) Concentração de CO_2 em função do tempo de difusão para a mistura He-CO_2 para intervalos de tempos menores de difusão; (b) Concentração de CO_2 em função do tempo de difusão para a mistura N_2-CO_2 para intervalos de tempos menores de difusão.....12

Figura 2.2.1:Interferômetro de Michelson [19].....13

Figura 2.2.2:Espectros e interferogramas correspondentes (a) duas linhas de frequências próximas e (b) banda gaussiana [19].....15

Figura 4.1.1:Esquema ilustrativo da montagem experimental mostrando os componentes e equipamentos utilizados.....18

Figura4.1.2:Esquema interno do Espectrômetro Varian 7000s indicando seus componentes.....19

Figura 4.1.3:Interferômetro interno do espectrômetro Varian 7000s.....19

Figura 4.1.4:Esquema do espectrômetro especificando as posições do sistema óptico, base de amostragem e detector.....20

Figura 4.1.5:Esquema interno da célula de gás mostrando os quatro passos principais por onde a radiação é refletida.....20

Figura 4.1.6:Célula de difusão montada. Os números de 1 a 6 representam a posição das válvulas na montagem. As válvulas 1 e 5 são as entradas de gás da célula, as válvulas 2 e 4 servem para isolar cada câmara, a válvula 3 é utilizada como saída individual para cada câmara, a válvula 6 faz parte da célula de gás e serve para isolá-la do sistema.....21

Figura 4.1.7:Circuito eletrônico utilizado para ligar e controlar o fluxo dos controladores.....22

Figura 5.1.1:Espectro caraterístico do gás CO_2.....25

Figura 5.1.2:Background obtido para normalizar as medidas dos espectros de CO_2.....26
Figura 5.1.3:Espectro de CO_2 com deformação nos picos, obtido após ser inserido 0,7ml de CO_2 na célula de gás.....27
Figura 5.1.4:Espectros do gás CO_2 obtidos para diferentes quantidades de CO_2 inseridas na célula de gás.....27
Figura 5.1.5:Áreas integradas do espectro de absorbância para cada uma das 4 medidas realizadas no intervalo de 2500 cm^{-1} a 2200 cm^{-1}, em função da concentração de CO_2.....28
Figura 5.1.4:Média das áreas integradas do espectro de absorbância, de 2500 cm^{-1} a 2200 cm^{-1}, em função da concentração de CO_2. Os pontos em preto representam os dados experimentais e a curva contínua em vermelho o ajuste dos dados utilizando uma função tipo exponencial de aumento.....29
Figura 5.2.1:Cinquenta primeiros espectros de absorbância do CO_2 em função do tempo para o processo de difusão.....30
Figura 5.2.2:Área integrada do espectro de absorbância no intervalo de 2500 cm^{-1} a 2200 cm^{-1}, em função do tempo de difusão.....30
Figura 5.2.3:Concentração de CO_2 em função do tempo de difusão, para a difusão de CO_2 em He.....31
Figura 5.2.4:Resultado da simulação de difusão feita através do COMSOL.....31
Figura 5.2.5:Resultado da simulação para o sistema He-CO_2.....32
Figura 5.2.6:Inicio da curva de Concentração de CO_2 onde pontos em preto representam os dados experimentais e a curva contínua em vermelho o ajuste dos dados utilizando uma função tipo exponencial.....33
Figura 5.3.1:Concentração de CO_2 em função do tempo de difusão, para a difusão de CO_2 em N_2. Os pontos em preto representam os dados experimentais e a curva contínua em vermelho o ajuste dos dados utilizando uma função tipo exponencial de aumento.....34

SUMARIO

Capítulo I **1**
1- Introdução 1
Capítulo II **4**
2 - Fundamentação Teórica 4
2.1 – Processo de Difusão 4
2.1.1 - Modelo Teórico da Difusão 5
2.1.2 - Analogia com o circuito elétrico 7
2.1.3 – Simulações computacionais 10
2.2 – Espectrômetro por transformada de Fourier 13
2.2.1 - Interferômetro de Michelson 13
Capítulo III **17**
3 - Objetivos **17**
3.1 - Objetivo Geral: 17
3.2 - Objetivos Específicos: 17
Capítulo IV **18**
4.1 – Configuração Experimental 18
4.2 - Calibração e procedimento experimental 22
Capítulo V **25**
5 - Resultados e Discussão 25
5.1 – Detecção do dióxido de Carbono (CO_2) e Calibração 25
5.2 – Calibração do sistema de Difusão 29
5.3 – Verificação da sensibilidade do sistema de Difusão 34
Capítulo VI **35**
6 - Conclusão 35
Referências **36**

Capítulo I

1- Introdução

A difusão é um fenômeno definido de maneira muito simples, geralmente como o transporte de matéria de um ponto de um sistema a outro ponto através do movimento aleatório de suas moléculas [1]. E esse movimento aleatório dos componentes de um sistema possui uma gama de aplicações, como no desenvolvimento de células de combustível [2], na biologia, onde é capaz de descrever o aumento de microrganismos como os que produzem penicilina, a taxa que o corpo humano absorve nutrientes, possui importância na indústria pois muitas vezes limita taxas de destilação, taxa de corrosão do aço, e até a liberação do aroma de alimentos, entre outros [3].

Durante o processo de amadurecimento de frutos, ocorre a liberação de gases como o etileno (C_2H_4), que é um hormônio vegetal responsável pelo o amadurecimento, e esse processo ocorre através da difusão. Frutos são produtos que apresentam alto valor comercial, mas em contra partida se degradam rapidamente, em comparação com outros alimentos. Dessa maneira existe um grande interesse em aumentar o tempo de "prateleira" desses produtos, e uma das vertentes é a utilização de polímeros como barreira de difusão, para controlar a taxa de liberação desse gás [4]. Embora essa prática já exista há algum tempo para determinados frutos, durante uma busca na literatura observamos que não existem estudos relacionados ao fenômeno de difusão desse gás durante o processo de maturação, além de que existe uma forte tendência a substituir polímeros por biopolímeros comestíveis [5-7]. O Brasil é um grande produtor e exportador desses produtos [8], e aumentar o tempo de "prateleira" deles com certeza poderá trazer impactos econômicos positivos.

Dessa maneira é muito interessante estudar a difusão desse gás a partir de frutos e a eficiência desses polímeros como barreira gasosa, não só como uma barreira no sentido de impedir a difusão do gás emitido pelo fruto, mas no sentido de maximizar a eficiência dessa troca gasosa, pois essa troca com o meio também é responsável pela qualidade da "poupa" e do sabor [9,10]. Portanto, é extremamente importante do ponto de vista econômico estudar biopolímeros capazes de controlar a "respiração" do fruto de modo que maximize seu tempo de "prateleira" com o mínimo de perda de qualidade. Também é possível realizar o estudo envolvendo materiais porosos. Esses materiais possuem várias aplicações, sejam como filtros, em membranas (PEM) de células de combustível, e de materiais candidatos a aplicações na área

da medicina como implantes ósseos [11], e varias outras. Uma das possibilidades é utilizar esse método para determinar a conectividade existente entre os poros. E como a difusão se trata de transporte de matéria de um ponto a outro, utilizando um material desse tipo como barreira, pode-se obter um parâmetro envolvendo essa propriedade do material.

Entretanto, não existem equipamentos comerciais capazes de realizar a medida do coeficiente de difusão de gases, por isso a motivação de desenvolver um método para medir o coeficiente de difusão de alguns gases e verificar a possibilidade dessa aplicação para em um futuro próximo realizar um estudo envolvendo alguns tipos de frutos e biopolímeros, materiais porosos e outros. Buscando na literatura, foram encontrados alguns métodos e técnicas com as quais são capazes de medir o coeficiente de difusão binário de gases, sendo que a mais comum envolve a utilização de sensores que detectam concentrações de determinados gases, como por exemplo, oxigênio (O_2), ou técnicas fototérmicas, como deflexão fototérmica e fotoacústica.

Porém quando se utiliza sensores surgem alguns problemas, como a degradação, que dificulta a parte experimental, pois surge a necessidade de realizar varias calibrações, além da perda de sensibilidade com o tempo [2]. No caso das técnicas fototérmicas, como a deflexão fototérmica, uma das limitações encontradas é a detecção de baixas concentrações, pois se a concentração for muito baixa o nível do sinal é muito pequeno, o que impossibilita trabalhar com essa técnica, no caso de frutos isso implica até com a temperatura em que a medida é realizada, impossibilitando a reprodução das condições de armazenagem reais dos frutos, onde a temperatura é baixa, fato que reduz a emissão de gases a taxas realmente pequenas [20]. No caso de se estudar através da fotoacústica é necessária uma célula ressonante e um conjunto de lasers de excitação, como lasers de CO_2, CO, entre outros, que possuem linhas de emissão no infravermelho para que possa abranger um intervalo no espectro que cobre a faixa de detecção dos gases mais interessantes para aplicações biológicas [13], o que torna a técnica mais trabalhosa e necessita de uma infraestrutura maior e dedicada. Logo o método a ser proposto tem como objetivo ser de montagem relativamente simples e com alta sensibilidade, sendo assim capaz de trabalhar com baixas concentrações, como por exemplo as emitidas por frutos, com materiais porosos, onde o gás seja capaz de "atravessar" por seus poros conectados através da difusão.

Para a montagem do método proposto nessa dissertação, será utilizado um espectrômetro no Infravermelho por Transformada de Fourier (FTIR), Varian 7000s disponível no COMCAP (Complexos Centrais de Apoio a Pesquisa), que possui como acessório, uma célula de gás. Os estudos iniciais foram realizados com o gás CO_2, devido este ter uma banda

de absorção no infravermelho bem conhecida, ser de fácil aquisição e não oferece riscos a saúde. Os estudos dos coeficientes de difusão envolvendo combinações de CO_2 com outros gases também são conhecidos na literatura, o que nos fornece dados suficientes para comparação de resultados obtidos [2].

Utilizando a célula de gás e construindo um reservatório para acoplar a ela, foi montada uma célula de difusão. Na montagem do aparato também foram utilizados controladores de fluxo de gás, para controlar a quantidade de gás utilizada nos experimentos e conhecer as concentrações.

Na literatura a difusão de gases é estudada envolvendo um aparato conhecido como célula de Loschmidt, que consiste em duas câmaras isoladas por uma parede, que pode ser uma válvula, e quando essa barreira é removida, ou seja, a válvula é aberta, o processo de difusão é iniciado. O modelo para esse experimento já é bem explorado na literatura. Neste trabalho a célula consiste em duas câmaras ligadas por uma conexão, logo se torna necessário verificar o comportamento desse sistema de modo a adequar um modelo matemático.

Embora a geometria da célula de difusão montada não seja a forma usual para se estudar difusão, é interessante ressaltar que a célula de gás acoplada ao FTIR possui uma sensibilidade de detecção muito alta, da ordem de ppb (partícula por bilhão), e o fato de ser composta por um reservatório acoplado à essa célula, possibilita maior mobilidade, pois pode-se realizar medidas de diversas maneiras, trocando o reservatório, variando seu volume entre outras configurações.

As medidas que serão realizadas neste trabalho envolvem apenas gases isolados, mas caso queira estudar a difusão de um gás emitido por um fruto, pela sublimação de um sólido, pela evaporação de um liquido e de vários outros sistemas, como poderá vir a ser realizado futuramente, basta acoplar um reservatório adequado e realizar o estudo pretendido.

Os gases utilizados para formar o sistema binário com CO_2 nesse trabalho foram o Hélio e o Nitrogênio.

Nos próximos capítulos serão abordados os conceitos de difusão, a técnica utilizada, a célula de difusão, o procedimento experimental, os resultados e discussão e finalizando com a conclusão e perspectivas futuras.

Capítulo II

2 - Fundamentação Teórica

2.1 – Processo de Difusão

No processo de difusão cada elemento de um sistema composto realiza uma trajetória aleatória que o leva do ponto de origem a outro ponto, e com o decorrer do tempo, caso o sistema possua inicialmente dois componentes isolados, serão "misturados" até atingir o equilíbrio, ou seja, uma mistura homogênea.

Um exemplo que pode ser explorado é imaginar um reservatório transparente, como uma garrafa com água, onde no fundo desse reservatório está depositada uma quantidade de cristais de sulfato de cobre, que são "coloridos", depois de certo tempo nota-se que a coloração vai lentamente se espalhando por toda a garrafa, sendo que no início se concentra no fundo do recipiente. Após um dia é possível observar que a coloração "percorreu" alguns centímetros acima, e com o passar do tempo vai se espelhando até se tornar uma mistura homogênea. O processo de difusão é um processo extremamente lento, sendo que em gases ocorre na taxa de 5 cm^2/min, para líquidos em torno de 0,05 cm^2/min e em sólidos apenas 0,00001 cm^2/min. O fato da difusão ser um processo lento tem sua importância. Geralmente a difusão vem acompanhada de outro fenômeno, e quando é o passo mais lento do processo, pode limitar a sua taxa global. Por exemplo, a difusão pode limitar a eficiência da destilação comercial, a velocidade de reação utilizando catalisadores porosos, limita a reação ácido-base, a velocidade do intestino humano de absorver nutrientes, controla a taxa de crescimento de microrganismos que produzem penicilina, taxa de corrosão do aço, a liberação de sabor dos alimentos, entre outros [3].

O estudo da difusão envolve um modelo matemático baseado em hipóteses fundamentais ou leis, sendo que a mais fundamental e comum é chamada Lei de Fick, que utiliza um coeficiente de Difusão, sendo o modelo mais completo e utilizado em aplicações na Física, Físico-química e Biologia, o outro modelo não tem um nome específico e é baseado em um coeficiente de transferência de massa, um tipo de taxa reversível constante, sendo mais utilizado na Engenharia Química, e é utilizado implicitamente na cinética química e na medicina [3]. No desenvolvimento deste trabalho foi utilizado o modelo de Fick, pois o

interesse é obter justamente os valores dos coeficientes de difusão binários de um sistema de gases, além de ser o modelo mais utilizado na literatura [3,5].

2.1.1 - Modelo Teórico da Difusão

Os trabalhos envolvendo difusão foram iniciados por dois pioneiros, primeiro Thomas Graham, sendo que suas pesquisas foram realizadas entre os anos de 1828 a 1833, e Adolf Fick, em 1855. A contribuição de Graham ficou conhecida como Lei de Graham, publicada em seu trabalho "On the Law of Diffusion of Gases," na *Philosophical Magazine* em 1833[14], que é enunciada da seguinte maneira: *"A difusão espontânea ou mistura de dois gases em contato é realizada por uma troca de volumes infinitesimais em minutos, sendo no caso de cada um dos gases inversamente proporcional à raiz quadrada da densidade do gás".*

Graham observou que a difusão de líquidos era da ordem de milhares de vezes mais lenta do que a de gases, e notou também que o processo se tornava mais lento ao longo do experimento concluindo que *"a difusão deve, necessariamente, obedecer a uma evolução decrescente*"; e para concluir afirmou que o fluxo causado pela difusão é proporcional a diferença de concentração [15].

Adolf Fick em seu primeiro artigo em 1855 sistematizou os experimentos de Graham através de uma impressionante combinação de teorias já empregadas, fazendo analogias e experimentos. Neste artigo ele introduz de forma direta sua ideia básica: *"A difusão de um material dissolvido é completamente influenciada por forças moleculares básicas, de acordo com as mesmas leis da propagação de calor em um condutor e da eletricidade, já utilizadas com grande sucesso"*, em outras palavras, a difusão pode ser descrita na mesma base que a lei de Fourier para a condução de calor e a Lei de Ohm para a eletricidade, e essa analogia é uma ótima ferramenta pedagógica.

Fick adotou como base teórica de Fourier para a condução de calor, sendo que para meios isotrópicos, baseado nessa hipótese, escreveu a difusão como uma taxa de transferência (fluxo) de uma substância através de uma unidade de área de uma seção é proporcional ao gradiente de concentração medido normal a própria seção [1,3], que para o caso unidimensional pode ser escrito como:

$$F = -D\frac{\partial C}{\partial x} \qquad (2.1.1)$$

Onde F é a taxa de transferência por unidade de área da seção, C é a concentração da substância que está se difundindo, x é a coordenada espacial mensurada normal à seção e D é chamado coeficiente de difusão. Em alguns casos, como de soluções diluídas, D pode ser considerado constante enquanto para outros, como de alguns polímeros, depende muito da concentração. Sendo F a quantidade de material difundido, e C a concentração, ambas expressadas em termos de uma unidade, por exemplo: $mol.m^{-3}$. Já D é independente da unidade e tem dimensões de $(comprimento)^2.(tempo)^{-1}$, por exemplo: $cm^2.s^{-1}$ ou $m^2.s^{-1}$. O sinal negativo se deve ao fato de que a difusão ocorre em sentido oposto ao aumento da concentração.

Supondo que a substância que está se difundindo não é absorvida nem emitida pelo meio, esse fato implica em uma lei de conservação e a equação de continuidade pode ser escrita como:

$$\frac{\partial C}{\partial t} + \nabla F = 0 \qquad (2.1.2)$$

Combinando as equações 2.1.2 e 2.1.1, temos:

$$\frac{\partial C}{\partial t} = -D\nabla^2 C \qquad (2.1.3)$$

Para o caso unidimensional:

$$\frac{\partial C}{\partial t} = -D\frac{\partial^2 C}{\partial^2 x} \qquad (2.1.4)$$

A equação 2.1.4 é conhecida como 2ª Lei de Fick, ou simplesmente por equação de difusão. A solução dessa equação para sistemas usuais como para um sistema infinito, semi-infinto, no plano, radial e outros são desenvolvidos na literatura [1].

Porém quando se utiliza sistemas com geometria não usual a solução para problemas de difusão podem ser obtidos por analogia com outros sistemas físicos, como utilizados para descrever difusão térmica e circuitos elétricos. Neste trabalho será utilizado um modelo baseado em circuito elétrico.

2.1.2 - Analogia com o circuito elétrico

O sistema utilizado para estudar a difusão neste trabalho consiste de dois reservatórios conectados por uma mangueira, possuindo em um reservatório uma determinada concentração de um gás A e no outro um gás B, esses gases possuem um coeficiente de difusão binário característico. É esperado que após ter iniciado a difusão o sistema entre em equilibro, ou seja, os gases se misturem e a concentração em cada reservatório seja metade da concentração inicial do gás a ser estudado. A mangueira de conexão dos reservatórios atua como uma resistência à difusão, sendo assim, é possível realizar uma analogia com um circuito elétrico. Um circuito envolvendo dois capacitores como mostra a figura abaixo, possui características interessantes para a analogia, sendo que o fio que os conecta possui uma impedância que atua como resistência ao fluxo de cargas, que será sinalizada como um resistor no circuito.

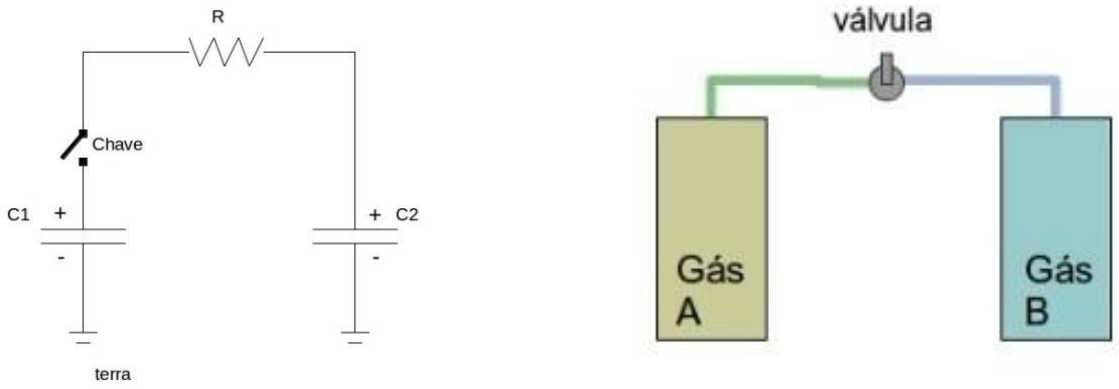

Figura 2.1.1: Desenho do circuito e esquema ilustrativo da célula de difusão.

Num primeiro momento o capacitor C1 armazena toda a carga do sistema, e o capacitor C2 está totalmente descarregado (Sabe-se que existe também uma diferença de concentração entre os reservatórios, onde um possui uma concentração do gás A que será estudado, e o outro não possui nada desse gás, o que torna a analogia fisicamente correta). Quando a chave é ligada as cargas "fluem" do capacitor C1 para o capacitor C2 até estarem distribuídas igualmente entre eles, passando pelo fio com resistência (impedância). As placas negativas estão conectadas pelo aterramento, logo é como se o circuito estivesse fechado com essas duas placas conectadas e sem nenhuma carga. Os capacitores serão considerados idênticos (assim como os reservatórios, que possuem o mesmo volume), logo suas capacitâncias são as mesmas. Utilizando a Lei de Kirchhoff [16], e percorrendo o circuito no sentido horário partindo de C1, temos que a carga no circuito é dada por:

$$\frac{Q_1}{C} - iR - \frac{Q_2}{C} = 0 \qquad (2.1.5)$$

Onde Q_1 é a carga no capacitor C1, Q_2 é a carga no capacitor C2 e R é a resistência (impedância) do fio. Nesse sistema as cargas se conservam, logo:

$$Q_1 + Q_2 = K \qquad (2.1.6)$$

E a corrente no resistor é dada por:

$$I = -\frac{dQ_1}{dt} \qquad (2.1.7)$$

O sinal negativo se deve a diminuição de carga no capacitor C1. Substituindo as equações 2.1.7 e 2.1.6 na equação 2.1.5, tem-se que a expressão para a carga no capacitor C1 é dada por:

$$\frac{dQ_1}{dt} + \frac{2Q_1}{RC} - \frac{K}{RC} = 0 \qquad (2.1.8)$$

Utilizando o método das transformadas de Laplace para este circuito, e sabendo que em t = 0 a carga nesse capacitor é K, a solução para a carga em C1 é:

$$Q_1(t) = \frac{K}{2} + \frac{K}{2}e^{-\frac{2t}{\tau}} \qquad (2.1.9)$$

Com $\tau = RC$. Analisando essa expressão, nota-se que para t = 0, a carga em C1 é igual a K, ou seja, toda a carga se encontra nesse capacitor, e para $t \to \infty$, a carga é igual a K/2.

Diferenciando a equação 2.1.6, temos que:

$$\frac{dQ_1}{dt} = -\frac{dQ_2}{dt} \qquad (2.1.10)$$

Com isso podemos utilizar essa expressão junto com a 2.1.6 e reescrever a equação 2.1.8 em função de Q_2, obtendo assim uma relação para a carga no capacitor C2.

$$\frac{dQ_2}{dt} + \frac{2Q_2}{RC} - \frac{K}{RC} = 0 \qquad (2.1.11)$$

Novamente utilizando a transformada de Laplace, a solução para essa expressão é:

$$Q_2(t) = \frac{K}{2}\left(1 - e^{-\frac{2t}{RC}}\right) \qquad (2.1.12)$$

Com $\tau = RC$. Nessa expressão, para t = 0 a carga no capacitor C2 é zero, e para $t \to \infty$ a carga é igual a K/2, o que satisfaz as condições iniciais e finais do problema. O comportamento dessas expressões é mostrado na figura 2.1.2. Os parâmetros utilizados para verificar esse comportamento foram R = 1, C = 1, K = 20.

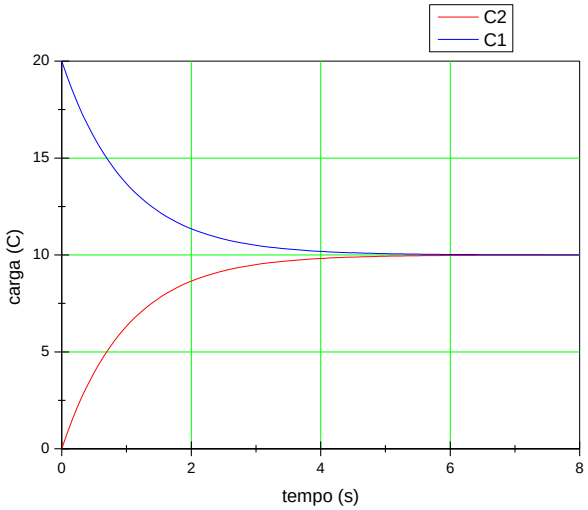

Figura 2.1.2: Gráficos do comportamento das cargas nos capacitores C1 e C2 em relação ao tempo.

Tomando a carga como análogo à concentração, é possível reescrever as equações 2.1.9 e 2.1.12 em função da concentração:

$$C_A(t) = \frac{C_0}{2}\left(1 + e^{-\frac{2t}{\tau}}\right) \qquad (2.1.13)$$

$$C_B(t) = \frac{C_0}{2}\left(1 - e^{-\frac{2t}{\tau}}\right) \qquad (2.1.14)$$

Onde C_A é a concentração no reservatório A e C_B a concentração no B. No caso do circuito elétrico, τ depende da impedância do fio (R) que conecta os capacitores e da capacitância (C), que é uma propriedade característica do capacitor, e para os reservatórios, a conexão oferece uma resistência a difusão, logo τ pode ser dado por um fator geométrico, responsável por essa resistência, que por hora será chamado de B, e do coeficiente de difusão

D, tornando τ =1/ B.D. O fato de τ ser inversamente proporcional a B e a D para o caso da difusão implica que quanto maior o fator geométrico (B) e quanto maior o coeficiente de difusão (D) mais rápido o sistema entrará em equilíbrio.

2.1.3 – Simulações computacionais

Foram realizadas simulações computacionais utilizando o software COMSOL, para verificar o comportamento de concentração de CO_2 em função do tempo de difusão para a geometria da célula de difusão utilizada neste trabalho, para isso foi desenhada no software um esquema com dimensões iguais as utilizadas em laboratório, com dois reservatórios de 2,3L de volume conectados por 1,6 m de mangueira de 4 mm de diâmetro interno, como mostra a figura 2.1.3.

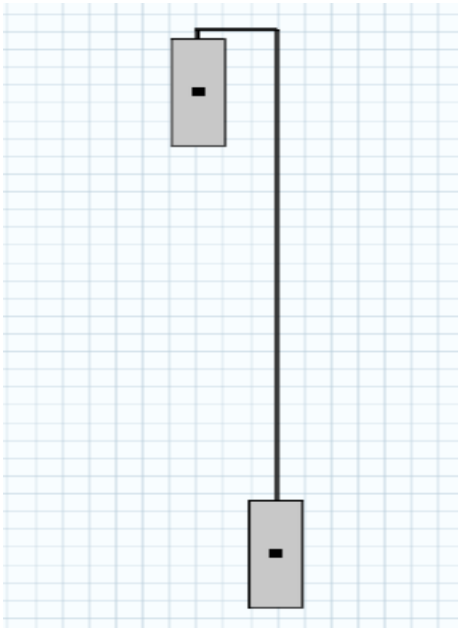

Figura 2.1.3: Desenho da célula utilizada no COMSOL ® para realizar as simulações, os volumes dos reservatórios são de 2,3 L assim como a célula de gás e o reservatório, e a mangueira de conexão possui 1,6 m de comprimento com 4 mm de diâmetro interno; os dois pontos pretos representam a posição onde o software "monitora" o processo difusão.

As figuras 2.1.4 (a) e 2.1.4 (b) apresentam os comportamentos das concentrações de CO_2 em função do tempo de difusão para as misturas binárias He-CO_2 e N_2-CO_2. Pode-se observar que os comportamentos são bem simulares aos da analogia com o circuito RC, entretanto nessas configurações o tempo de medida seria muito longo, da ordem de 10 dias, o que não é interessante do ponto de vista experimental, sendo assim será analisado essas duas "curvas" concentração para tempos de difusão menores.

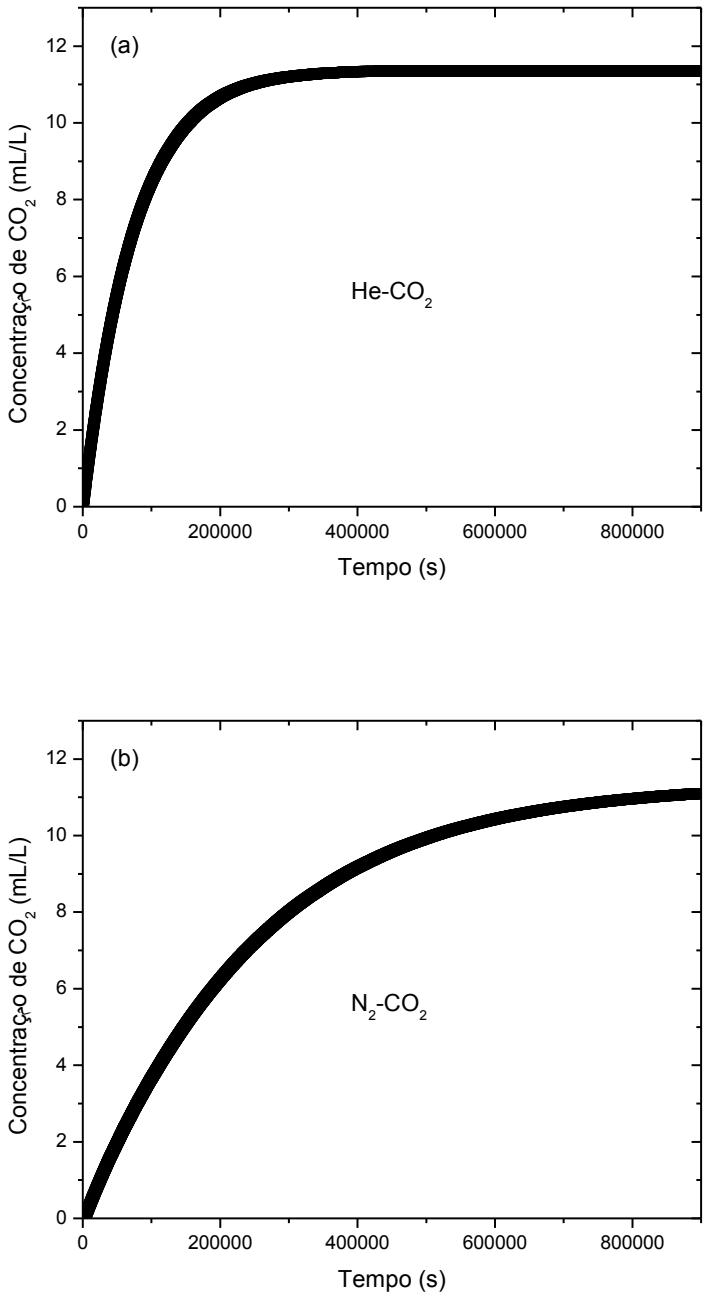

Figura 2.1.4: (a) Concentração de CO_2 em função do tempo de difusão para a mistura He-CO_2; (b) Concentração de CO_2 em função do tempo de difusão para a mistura N_2-CO_2.

As figuras 2.1.5 (a) e 2.1.5 (b) apresentam os mesmos dados simulados na figura 2.1.4, entretanto para tempos de difusão menores, neste caso de 1000 s, que corresponde a aproximadamente meia hora.

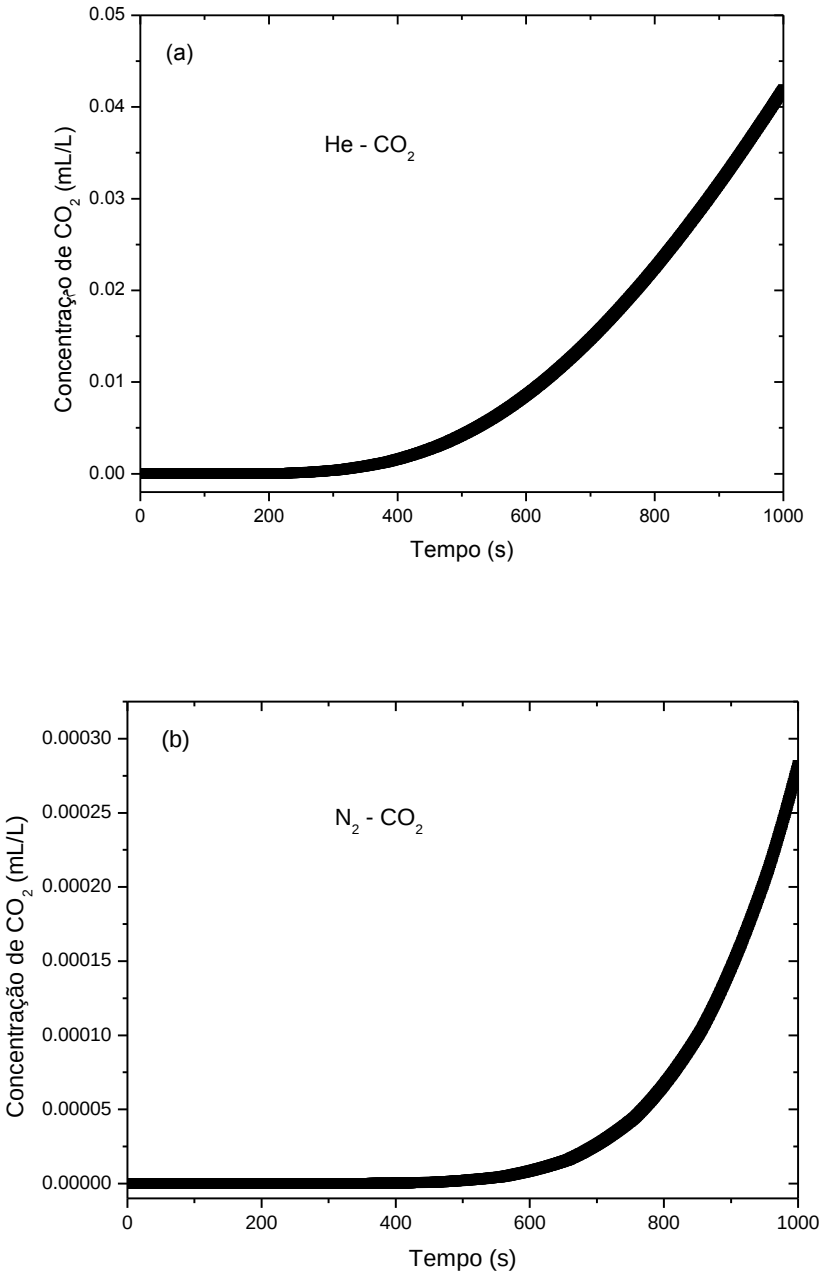

Figura 2.1.5: (a) Concentração de CO_2 em função do tempo de difusão para a mistura He-CO_2 para intervalos de tempos menores de difusão; (b) Concentração de CO_2 em função do tempo de difusão para a mistura N_2-CO_2 para intervalos de tempos menores de difusão.

Analisando as figuras 2.1.5 (a) e 2.1.5 (b), observa-se um comportamento de aumento inicial não previsto na analogia com o circuito elétrico RC, essa diferença pode ser atribuída ao fato das moléculas de gases se difundirem por um processo de movimento aleatório. Dessa maneira se comporta com um aumento exponencial, sendo assim, esse tipo de equação será utilizado para analisar os resultados experimentais deste trabalho.

2.2 – Espectrômetro por transformada de Fourier

Os espectrômetros por transformada de Fourier utilizam como peça chave o interferômetro de Michelson, um aparato extremamente sensível que utiliza interferência de luz para medir pequenos deslocamentos, e foi desenvolvido por Michelson com intenção de estudar a movimentação da Terra em relação ao "éter" no século XIX [17]. Embora a discussão em torno do "éter" tenha tido um final, fato é que Michelson desenvolveu uma ferramenta muito sensível e de grande versatilidade, que hoje é amplamente utilizada na espectroscopia óptica.

2.2.1 - Interferômetro de Michelson

O "coração" de qualquer espectrômetro de FTIR é o interferômetro de Michelson [18]. Nos dias atuais, uma das configurações mais utilizadas consiste em um interferômetro de dois feixes, como mostrado na figura 2.2.1:

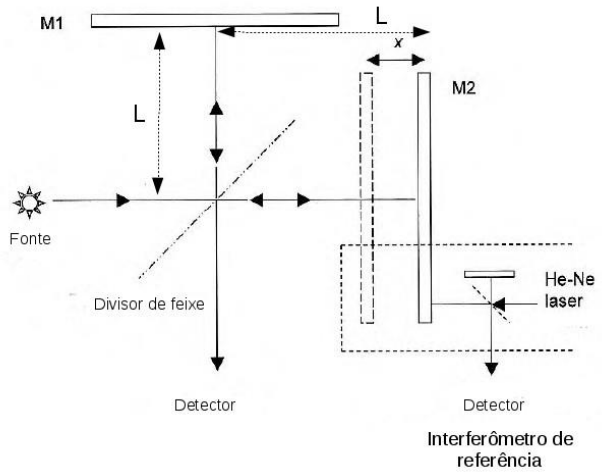

Figura 2.2.1: Interferômetro de Michelson [19].

Ele é composto de dois espelhos planos perpendiculares entre si, sendo M1 um espelho fixo e M2 um espelho móvel e um divisor de feixes, sendo que a distância entre o divisor de feixes e os espelhos é de L. Um feixe emitido por uma fonte S é dividido pelo divisor de feixes, sendo que metade do feixe original se propaga até o espelho fixo (M1) e retorna ao divisor percorrendo um caminho óptico de 2L. A outra metade vai até o espelho móvel (M2), mas esse caminho não é somente L, pois o espelho pode se deslocar alterando o caminho óptico, logo a distancia percorrida por essa metade do feixe no caminho de ida e volta é dada por $2(L + x)$, em que *x* representa o deslocamento do espelho. Assim quando as duas partes do feixe que se

recombinam possuem uma diferença de fase de $\delta = 2x$. Sendo os dois feixes divididos espacialmente coerentes, eles interferem na recombinação [19].

No caso de radiação monocromática, os dois feixes interferem construtivamente se o caminho óptico alterado pelo deslocamento *x* for proporcional ao comprimento de onda λ:

$$\delta = 2x = n\lambda \qquad \text{com } n = 0,1,2,3 \ldots \qquad (2.2.1)$$

Ou destrutivamente, se δ for múltiplo impar de $\frac{\lambda}{2}$:

$$\delta = (2n+1)\frac{\lambda}{2} \qquad (2.2.2)$$

O feixe modulado deixa o interferômetro e incide no detector, sendo que o sinal detectado é a intensidade da radiação combinada dos dois feixes com uma função do atraso δ. Para uma fonte de radiação monocromática com frequência *v* (ou número de onda $\kappa = 1/\lambda = v/c$), a intensidade no detector é dada por:

$$I_d(\delta) = 0.5S(\kappa)[1 + \cos(2\pi\kappa\delta)] \qquad (2.2.3)$$

Onde S(κ) é a intensidade da fonte monocromática. Pode ser observado que $I_d(\delta)$ é composto por um componente constante (dc) e um componente modulado (ac). Somente o componente modulado é importante para as medidas de espectroscopia, e este componente modulado é geralmente referido como interferograma, e é dado por:

$$I(\delta) = S(\kappa)\cos(2\pi\kappa\delta) \qquad (2.2.4)$$

Como o deslocamento é dado em função do tempo, o interferograma é uma função definida no domínio do tempo, se o espelho móvel é "escaneado" com uma velocidade constante *v*, o deslocamento é dado por:

$$\delta = 2vt \qquad (2.2.5)$$

E o interferograma em função do tempo é dado por:

$$I(t) = S(\kappa)\cos(2\pi\kappa 2vt) \qquad (2.2.6)$$

Assim, o sinal no detector varia senoidalmente com frequência:

$$f(\kappa) = 2v\kappa \qquad (2.2.7)$$

Para uma fonte policromática, o padrão de interferência é dado por:

$$I(\delta) = \int_{-\infty}^{+\infty} S(\kappa)\cos(2\pi\kappa\delta)d\kappa \qquad (2.2.8)$$

Em que, S(κ) é a densidade espectral de potencia da fonte. É interessante notar que a diferença de caminho óptico de todos os comprimentos de onda da fonte para t = 0, ou seja, não tendo diferença de caminho, irão passar pelo interferômetro, logo têm-se um ponto de máximo para todos esses diferentes comprimentos de onda que podem ser analisados, para outros caminhos, somente alguns irão passar. Assim, o interferograma é caracterizado por um ponto central, onde a diferença de caminho ótico igual a zero é um padrão complexo de ondas dispersadas simetricamente sobre esse ponto.

Geralmente é difícil entender um interferograma, pois estamos acostumados a pensar no domínio de frequências (ou número de onda), ou seja, em termos de espectros S(κ). Na figura 2.2.2 temos como exemplo, alguns espectros e seus respectivos interferogramas.

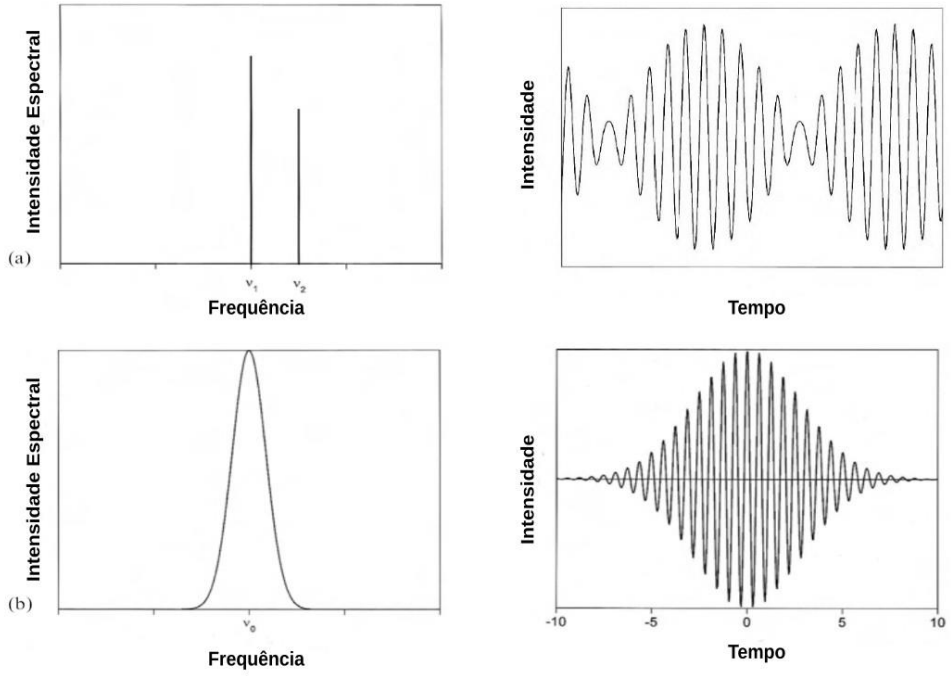

Figura 2.2.2: Espectros e interferogramas correspondentes (a) duas linhas de frequências próximas e (b) banda gaussiana [19].

Na figura 2.2.2 (a) temos o espectro de duas linhas muito próximas de intensidades diferentes, cujo interferograma tem a forma de ondas moduladas na (b) temos uma banda com perfil gaussiano e seu inteferograma, correspondente a ondas senoidais com um envelope gaussiano.

A equação para converter um interferograma em um espectro é a transformada de Fourier, assim o espectro é dado por:

$$S(\kappa) = \int_{-\infty}^{+\infty} I(\delta)\cos(2\pi\kappa\delta)d\delta \qquad (2.2.9)$$

A equação 2.2.8 e a 2.2.9 são intermutáveis entre si, e são conhecidas os pares da transformada de Fourier (transformada e transformada inversa) [19]. Portanto não é necessário se preocupar com o calculo dessas transformadas, pois o software dos espectrômetros as resolve.

Capítulo III

3 - Objetivos

3.1 - Objetivo Geral:

- Montar e testar um método para a determinação do coeficiente de difusão de gases.

3.2 - Objetivos Específicos:

- Calibrar e determinar a sensibilidade da célula de gás acoplada ao espectrômetro de FTIR;
- Determinar o coeficiente de difusão binário da mistura N_2-CO_2.

Capítulo IV

4.1 – Configuração Experimental

O arranjo experimental que foi utilizado consiste em um espectrômetro FTIR, controlado por um computador, uma célula de difusão, composta pelo acessório do espectrômetro, a célula de gás, ligada a um reservatório, mais dois controladores de fluxo, além dos cilindros de gás. O esquema experimental é mostrado na figura 4.1.1.

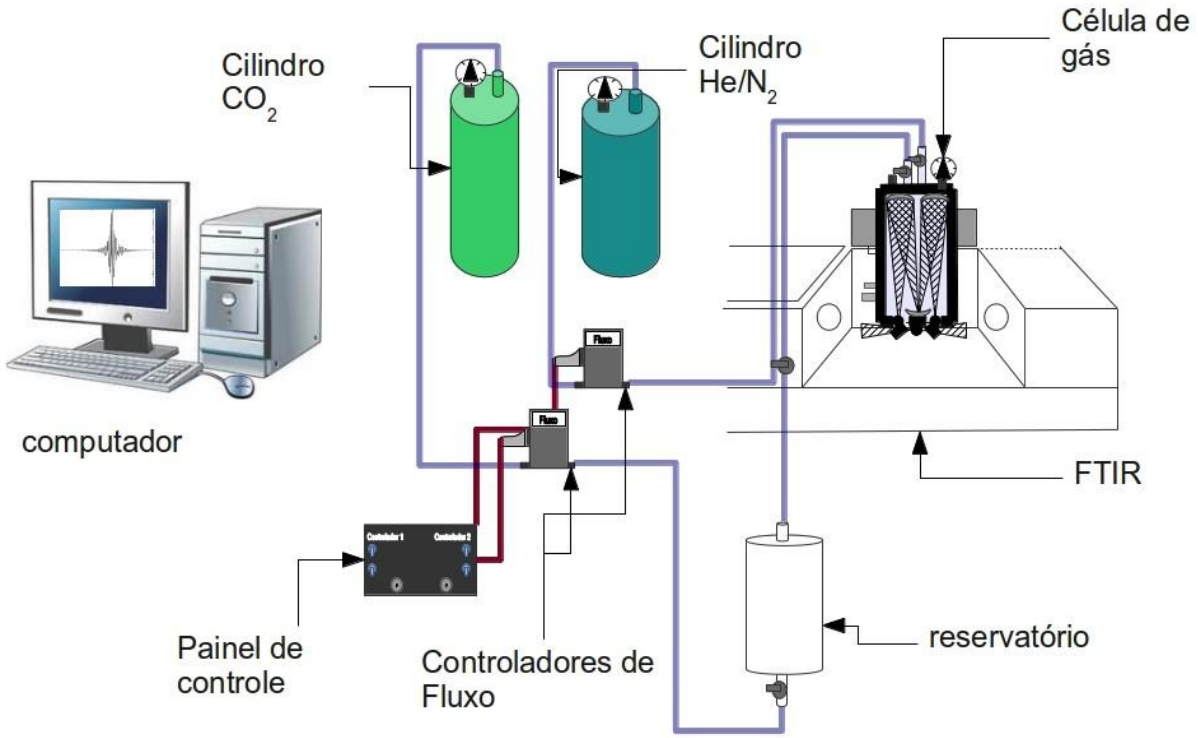

Figura 4.1.1: Esquema ilustrativo da montagem experimental mostrando os componentes e equipamentos utilizados.

O principal componente do experimento é o Espectrômetro FTIR, o modelo que é utilizado nesse trabalho é um Varian 7000s. Seu modelo esquemático interno está representado na figura 4.1.2.

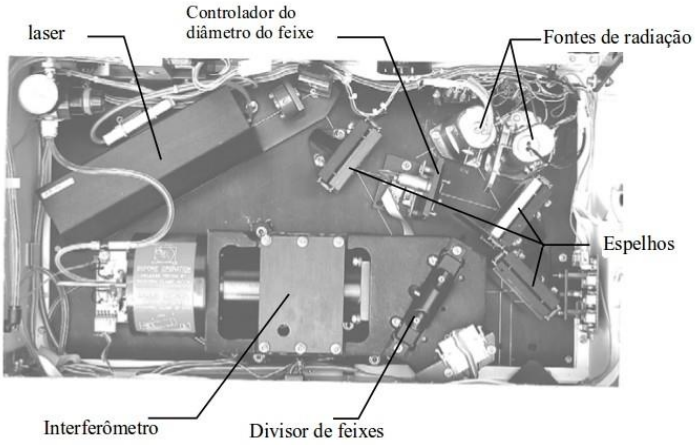

Figura4.1.2: Esquema interno do Espectrômetro Varian 7000s indicando seus componentes.

Na figura 4.1.2 pode-se observar as fontes de radiação, a utilizada neste trabalho é uma fonte de cerâmica (resistência) para a faixa do infravermelho médio. Também observa-se o laser, que neste caso é de He-Ne (632,8 nm). O divisor de feixe de KBr, com faixa de trabalho de 6000-400 cm^{-1} e o detector do tipo DTGS (Deuterated Tri-Glycine Sulfate) atuante no mesmo intervalo.

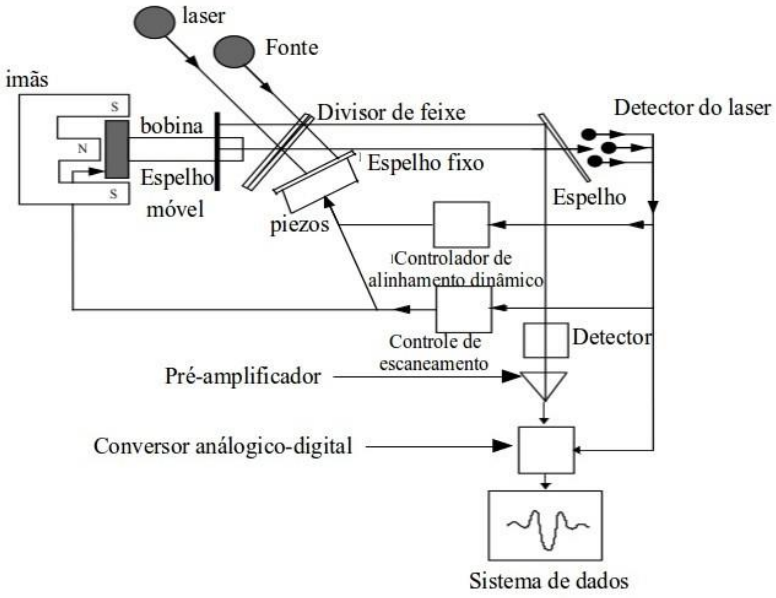

Figura 4.1.3: Interferômetro interno do espectrômetro Varian 7000s.

O esquema do interferômetro utilizado por esse Espectrômetro FTIR é mostrado na figura 4.1.3: O funcionamento é similar ao descrito no item 2.2, a diferença é que este possui um espelho móvel controlado por campo magnético e o laser utilizado para calibração utiliza o mesmo conjunto óptico que realiza a medida. Também possui um pré-amplificador de sinal

ligado a um conversor analógico digital, que envia o sinal para o sistema de dados, que é controlado pelo software instalado no computador, que analisa o sinal, e armazena o espectro processado. O detalhe da posição do compartimento de amostragem é mostrado na figura 4.1.4.

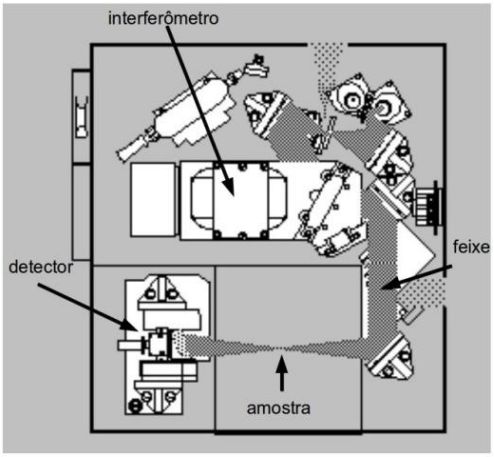

Figura 4.1.4: Esquema do espectrômetro especificando as posições do sistema óptico, base de amostragem e detector.

A célula de gás utilizada nos experimentos foi produzida pela Infrared Analisys, Inc. modelo 10-PA. Esta célula possui 10 cm de diâmetro e 30 cm de altura, com um volume de 2,3 L e possui um sistema de espelhos que desviam o feixe para seu interior. Esta célula é fixada na base do compartimento de amostragem. O esquema óptico da célula de gás utilizada está representado de forma simplificada na figura 4.1.5. O caminho óptico percorrido é de 10 metros, sendo que é feito em 40 passos refletivos através de combinações dos 4 passos mostrados. Esta célula possui janelas ópticas de cloreto de potássio que possui baixo índice de refração e não absorve no infravermelho, e os espelhos são revestidos com um filme ouro.

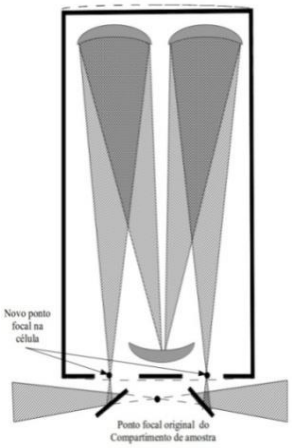

Figura 4.1.5: Esquema interno da célula de gás mostrando os quatro passos principais por onde a radiação é refletida.

Para realizar os estudos de difusão foi necessário construir uma célula de difusão, composta pela célula de gás e um reservatório externo. Para construir o reservatório e conectá-lo a célula de gás foram necessários os seguintes materiais:

- Cano de PVC com 100 mm de diâmetro.
- Tampas de vedação com anel de vedação para cano de 100 mm.
- Mangueira de poliuretano de 6x1mm (4 mm de diâmetro interno).
- Conexão "T" para mangueira de 6 mm.
- Válvula de registro esfera com conexão para mangueira de 6 mm.
- Passa-muro com engate para mangueira de 6 mm.

Foram utilizados 29 cm do cano de 100 mm mais as duas tampas de vedação para construir o reservatório de gás, essa medida foi escolhida justamente para ter o mesmo volume da célula, que é de 2,3 L. Nas tampas foram colocadas os 2 passa-muros com engate rápido para as mangueiras. Na parte inferior foi conectada uma mangueira até uma válvula e no outro a mangueira para a conexão com a célula de gás. A conexão entre a célula de gás e o reservatório foi feita utilizando 1,60 m da mangueira, sendo dividida ao meio por um "T" e válvulas, de modo que possa ser realizada "purgas" do reservatório e/ou da célula de gás de maneira isolada, de acordo com a necessidade. O esquema de montagem é apresentado na figura 4.1.6.

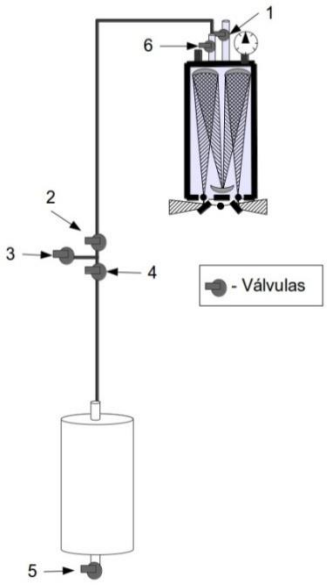

Figura 4.1.6: Célula de difusão montada. Os números de 1 a 6 representam a posição das válvulas na montagem. As válvulas 1 e 5 são as entradas de gás da célula, as válvulas 2 e 4 servem para isolar cada câmara, a válvula 3 é utilizada como saída individual para cada câmara, a válvula 6 faz parte da célula de gás e serve para isolá-la do sistema.

Para controlar o fluxo dos gases foram utilizados dois controladores de fluxo Ômega FMA 5508 previamente calibrados, um para dióxido de carbono (CO_2) e o outro para nitrogênio

(N_2). Para controlar o fluxo de hélio (He), existe uma tabela[1] disponibilizada pelo fabricante que lista os fatores de conversão para outros gases, no caso do Hélio esse valor é de 1,454. Para que esses equipamentos fossem utilizados foi necessário montar um sistema eletrônico, que inclui as fontes utilizadas para alimentar esses equipamentos e um circuito eletrônico para controlar o fluxo de gás externamente, esse sistema foi montado em um painel de controle onde se pode ligar os controladores e controlar o fluxo utilizado. Esses controladores são alimentados por uma tensão de 12V e o controle de fluxo depende de um potencial de 0 a 5V aplicado as entradas disponíveis em uma porta RB15 existentes nos controladores.

Para controlar o fluxo foi utilizada uma fonte de 7,5V e construído um circuito com um potenciômetro de 10 KΩ em paralelo com um resistor de 1,5 KΩ, sendo que o controlador foi conectado em paralelo a esse resistor, de modo que alterando a resistência do potenciômetro, a tensão no resistor em paralelo varia linearmente permitindo o controle preciso da tensão. Um esquema do circuito está representado na figura 4.1.7.

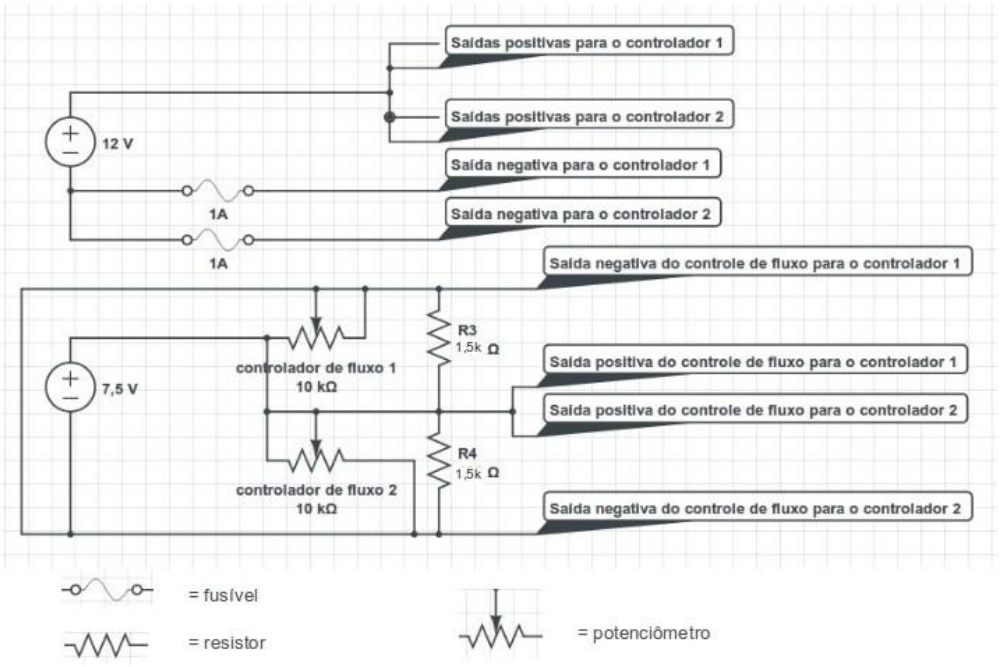

Figura 4.1.7: Circuito eletrônico utilizado para ligar e controlar o fluxo dos controladores.

4.2 - Calibração e procedimento experimental

Para calibrar a resposta do sistema em função da concentração de CO_2 foi utilizada somente a célula de gás, logo a mangueira conectada na válvula 6 da célula de difusão mostrada na figura

[1] Ver manual, disponível em: http://www.omega.com/manuals/manualpdf/M2898.pdf

4.1.6 é desconectada. Inicialmente é necessário que se tenha somente hélio na célula e para isso realizou-se uma "purga". Primeiro a célula foi aberta, ou seja, as válvulas 1 e 6 foram abertas, e na válvula 1 foi conectada a mangueira proveniente do controlador de fluxo que está ligado ao cilindro de Hélio, dando inicio a este processo. Esses controladores possuem a opção de purga, que libera o fluxo de gás direto do cilindro, sem controle. Essa opção foi utilizada, pois o fluxo controlado é de no máximo 100 mL/min, e o gás vindo diretamente do cilindro possui uma vazão muito maior, o que minimiza o tempo necessário para a eliminação do CO_2 da célula. Nesta etapa não era necessário conhecer o valor exato do fluxo, mas garantir que se tenha somente hélio na célula. Com o fluxo ligado e monitorando o espectro de CO_2 através do software do espectrômetro foi verificado quando o espectro do CO_2 atingiu seu valor mínimo, ou seja, o CO_2 que estava na célula foi expelido e o pico ainda existente se refere ao CO_2 do ambiente. Após o espectro estabilizar-se num valor mínimo, o fluxo foi mantido durante certo tempo para garantir a inexistência de CO_2 dentro da célula. Verificada a eliminação do CO_2, foi fechada a válvula 1 e após 20 segundos foi fechada a válvula 6, evitando qualquer pressão devida ao fluxo no interior da célula.

Após esse procedimento, utilizando uma seringa comercial de 0,5 mL BD Ultra-Fine™ II, preenchida com CO_2, foram inseridas determinadas quantidades de CO_2 na célula e coletados os espectros após o gás se misturar com o hélio. Com os espectros coletados em função da quantidade de CO_2 foi estabelecida uma relação entre a área do espectro de absorção e a concentração de CO_2 no volume, obtendo dessa maneira uma curva de calibração relacionada a essas duas grandezas.

Após ter-se a relação área do espectro versus concentração, foi realizada a calibração para obter o parâmetro geométrico do sistema, sendo que nessa etapa é utilizada a célula de difusão completa. Primeiro é necessário realizar uma "purga" do sistema inteiro com hélio, com um determinado fluxo, sendo que o gás entra pela célula, mostrada na figura 4.1.6, através da válvula 1, e sai pelo reservatório na válvula 5, as válvulas 2,4 e 6 ficam abertas e a 3 fechada. Terminada a "purga", fecha-se a válvula 1 e a válvula 5 é deixada aberta por cerca de 30 segundos, para eliminar qualquer pressão interna devido ao fluxo, fechando-a em seguida. Após isso, a válvula 2 é fechada e a mangueira proveniente do controlador de fluxo ligado ao cilindro de CO_2 é conectada na válvula 5, e após estar conectada abre-se a válvula 3 e a válvula 5 dando inicio ao fluxo de CO_2. Dessa maneira é colocada no reservatório a quantidade desejada de CO_2, a um fluxo definido pelo controlador, de modo que no final tem-se uma mistura He-CO_2. Depois disso a válvula 5 é fechada e a 3 deixada aberta por cerca de 20 segundos para evitar pressão

no reservatório, sendo então fechada na sequência. Com os gases no sistema, é coletado um "background" e uma medida antes de iniciar o processo. Depois de coletado o "background" e a primeira medida, que é o ponto zero, imediatamente abre-se a válvula 2 para dar inicio à difusão e em intervalos de 5 minutos coleta-se os espectros. Esse procedimento é realizado durante cerca de 10 horas para cada medida. Para realizar a medida do coeficiente de difusão do sistema N_2-CO_2 é realizado o mesmo procedimento, a diferença é que ao invés de utilizar hélio será utilizado nitrogênio.

Capítulo V

5 - Resultados e Discussão

5.1 – Detecção do dióxido de Carbono (CO_2) e Calibração

Para dar inicio aos experimentos primeiramente foi verificada a detecção de CO_2 pelo espectrômetro FTIR. A figura 5.1.1 mostra um espectro típico de absorção do CO_2, nele pode-se observar a banda característica de 2400 a 2200 cm^{-1} atribuída à vibração de estiramento assimétrico em 2350 cm^{-1}, que está de acordo com o encontrado na literatura [20].

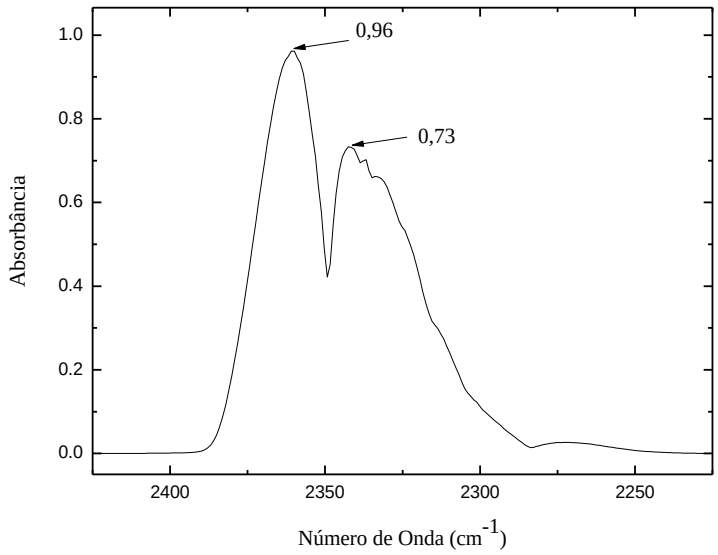

Figura 5.1.1: Espectro caraterístico do gás CO_2.

Após obter esse espectro foram realizadas medidas para obter uma curva de calibração, relacionando a área sob os picos de absorção em função da concentração de CO_2. Para a realização deste procedimento, primeiro a célula foi aberta e conectada ao controlador de fluxo que está ligado ao cilindro de Hélio, dando inicio ao processo de "purga". Os controladores utilizados possuem a opção de purga, que libera o fluxo direto do cilindro, sem controle. Essa opção foi utilizada, pois o fluxo controlado é de até no máximo 100 mL/min, e o gás vindo diretamente do cilindro possui uma vazão muito maior, o que minimiza o tempo necessário para a eliminação total do CO_2 da célula. Com o fluxo ligado e monitorando o espectro de CO_2

através do software do espectrômetro foi verificado quando esse ponto foi atingido. Para esse procedimento foram necessários 5 minutos, e mesmo após atingir esse patamar, o fluxo foi mantido por mais 5 minutos. Após isso a célula foi deixada aberta por cerca de 30 segundos para garantir a ausência de pressão na célula. Em seguida, foi coletado o "background" que determina a intensidade da luz infravermelha no detector em função do número de onda e que será utilizado para normalizar as medidas seguintes.

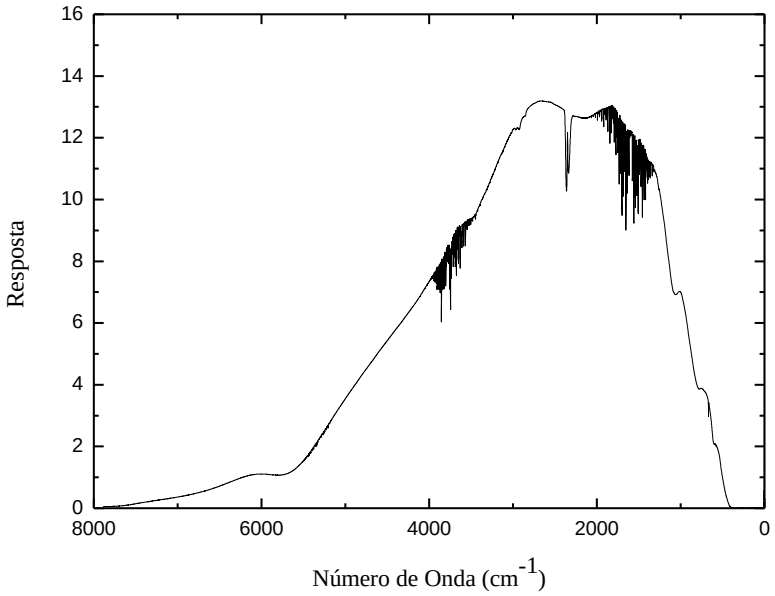

Figura 5.1.2: Background obtido para normalizar as medidas dos espectros de CO_2.

Para a calibração do sistema em função da concentração de CO_2 foram realizadas medidas variando a concentração desse gás. Utilizando uma seringa comercial de (0,500±0,005) mL BD Ultra-Fine™ II, preenchida com CO_2, foi introduzido na célula (0,100±0,005) mL de CO_2. Com o CO_2 dentro da célula, é monitorado o espectro de CO_2, sendo que após cerca de 45 minutos foi verificado que o espectro não apresentava sinais de alteração, ou seja, neste caso a absorção não aumentava mais indicando que a mistura estava homogênea, logo esse dado foi coletado. Em seguida foi inserido mais (0,100±0,005) mL de CO_2 e aguardado mais 45 minutos, até homogeneizar novamente, coletando novamente o espectro. Esse procedimento foi repetido até saturar a capacidade de medida do espectrômetro, fato verificado com a deformação dos picos do espectro do CO_2, que ocorreu após ter-se inserido 0,7 ml, de maneira que as medidas de calibração que foram realizadas tiveram como valor máximo 0,6 ml.

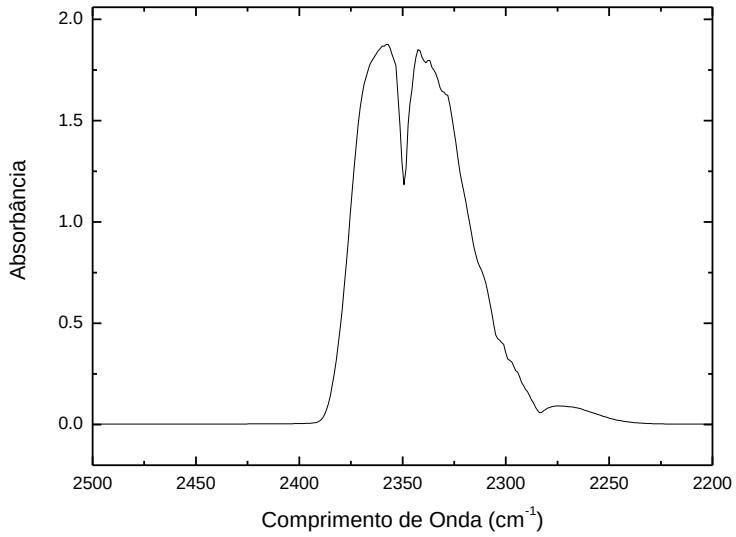

Figura 5.1.3: Espectro de CO_2 com deformação nos picos, obtido após ser inserido 0,7ml de CO_2 na célula de gás.

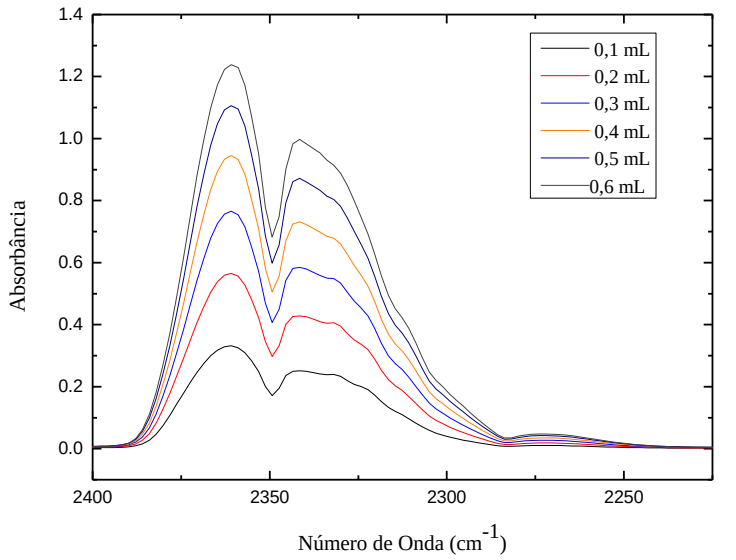

Figura 5.1.4: Espectros do gás CO_2 obtidos para diferentes quantidades de CO_2 inseridas na célula de gás.

Na figura 5.1.4 pode-se observar o aumento na intensidade da banda de absorção em função da concentração de CO_2. Esse procedimento foi repetido quatro vezes, duas vezes com variações de 0,1 ml, e outras duas de 0,05 ml. A área sob as curvas dos espectros foram integradas, na figura 5.1.5 é apresentada a evolução dessas áreas em função da concentração de CO_2. Pode-se ver que as áreas sob as curvas de absorbâncias em função da concentração de CO_2 não apresentaram um aumento linear para todas as concentrações utilizadas, como era

esperado de acordo com a Lei de Beer para compostos dissolvidos em baixa concentração [18,21], isso implica que esse limite pode ter sido ultrapassado. Analisando a figura 5.1.5 é possível verificar que para concentrações de até 0,2mL no volume o comportamento é bem próximo de linear, mas trabalhar com essas concentrações se torna complicado devido a limitações experimentais, como medir quantidades de ordem menores de 0,1mL, além da presença de CO_2 no ar, já que o sistema de purga do interferômetro do espectrômetro não elimina totalmente o CO_2 do ar, podendo assim existir pequenas concentrações no sistema óptico.

Entretanto isso não é um fato que impossibilite os experimentos de difusão e análises, pois as curvas de calibração foram realizadas no mesmo equipamento e nas mesmas configurações que as medidas de difusão, e as repetidas medidas de calibração apresentaram o mesmo comportamento.

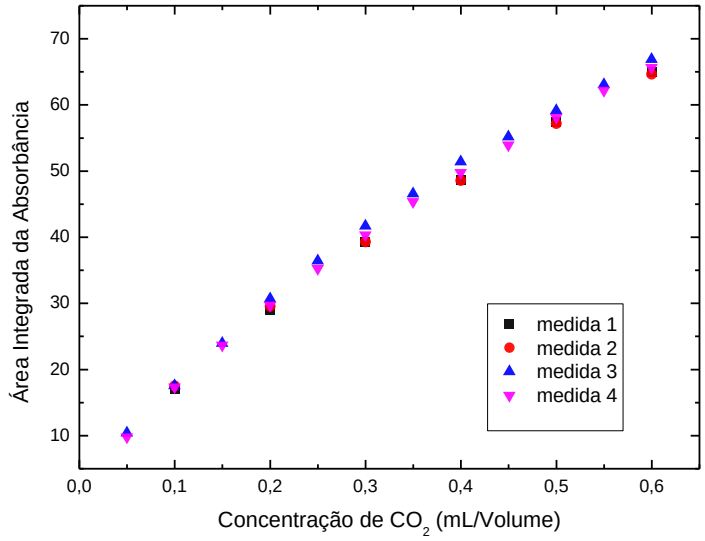

Figura 5.1.5: Áreas integradas do espectro de absorbância para cada uma das 4 medidas realizadas no intervalo de 2500 cm^{-1} a 2200 cm^{-1}, em função da concentração de CO_2.

A médias das 4 curvas de calibração foram realizadas estão representado pelos pontos pretos na figura 5.1.4, a linha vermelha representa o ajuste destes dados utilizando uma expressão exponencial de aumento, como segue:

$$A(c) = A_\infty - Be^{-\tau c} \tag{5.1}$$

Em que A_∞ e B são dados em ml/volume e τ em $(ml/volume)^{-1}$. Os valores obtidos foram (101,53 ± 5) ml/volume, (101,93 ± 4) ml/volume e (1,67 ± 0,09) $(ml/volume)^{-1}$ respectivamente para A_∞, B e τ. Sendo assim a expressão que correlaciona a área integrada do espectro de absorbância com a concentração de CO_2 na célula de gás do FTIR, é dada por:

$$c(A) = -\frac{1}{1{,}67} ln\left(\frac{101{,}53 - A(c)}{101{,}93}\right) \quad (5.2)$$

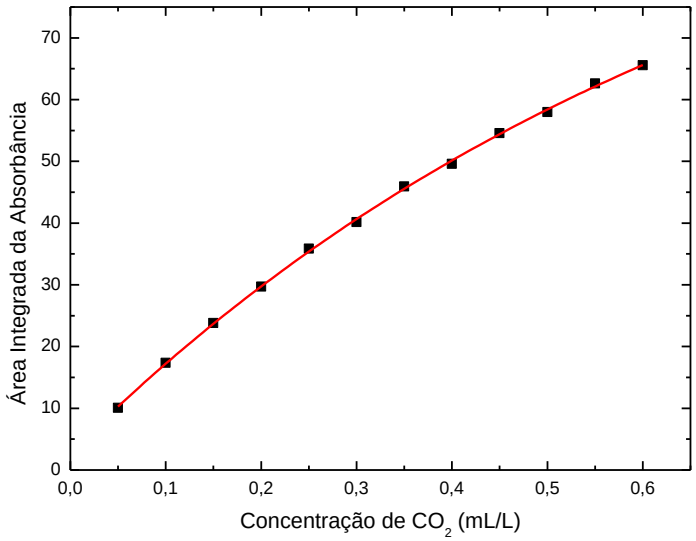

Figura 5.1.4: Média das áreas integradas do espectro de absorbância, de 2500 cm^{-1} a 2200 cm^{-1}, em função da concentração de CO_2. Os pontos em preto representam os dados experimentais e a curva contínua em vermelho o ajuste dos dados utilizando uma função tipo exponencial de aumento.

5.2 – Calibração do sistema de Difusão

O segundo passo realizado foi a calibração do sistema de difusão montado, como descrito anteriormente, para isto foram realizados experimentos de difusão binária entre os gases He e CO_2. Nesses experimentos a célula de gás acoplada ao FTIR foi preenchida unicamente com He e a célula externa com uma mistura de He-CO_2 com baixa concentração de CO_2. Após isso, a válvula que conecta as duas células foi aberta e a coleta dos espectros de absorbância foi iniciada. Foi configurado para que o software do FTIR coletasse espectros em intervalos de 5 minutos por 10 horas. A figura 5.2.1 apresenta os 50 primeiros espectros coletados durante a medida, pode-se observar o aumento da intensidade da banda de absorção do CO_2 em função do tempo. Da mesma forma que no procedimento de calibração da

concentração de CO_2, nos experimentos de difusão as áreas abaixo da curva de absorbância foram integradas para todos os espectros coletados.

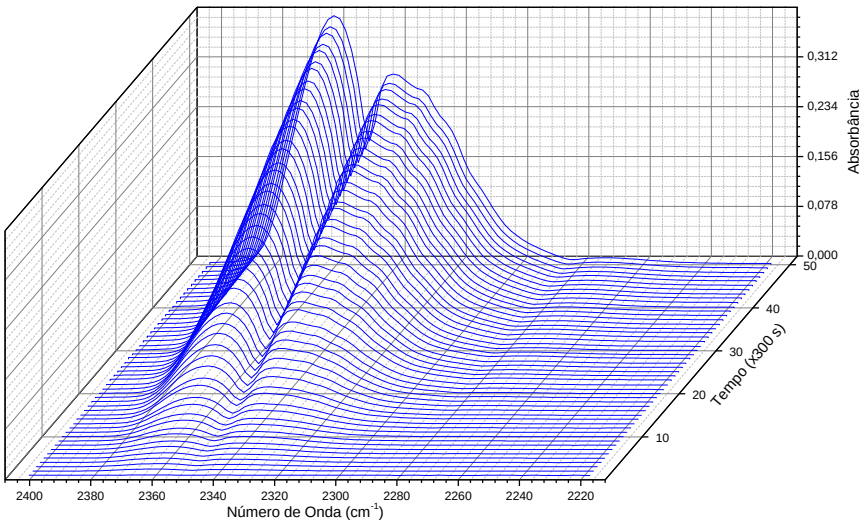

Figura 5.2.1: Cinquenta primeiros espectros de absorbância do CO_2 em função do tempo para o processo de difusão.

A figura 5.2.2 apresenta os valores obtidos para essas áreas integradas em função do tempo de difusão. Utilizando a curva de calibração da concentração de CO_2 em função das áreas integradas, e usando a equação 5.2 foi possível obter a concentração de CO_2 na célula acoplada em função do tempo de difusão, e os valores obtidos estão apresentados na figura 5.2.3.

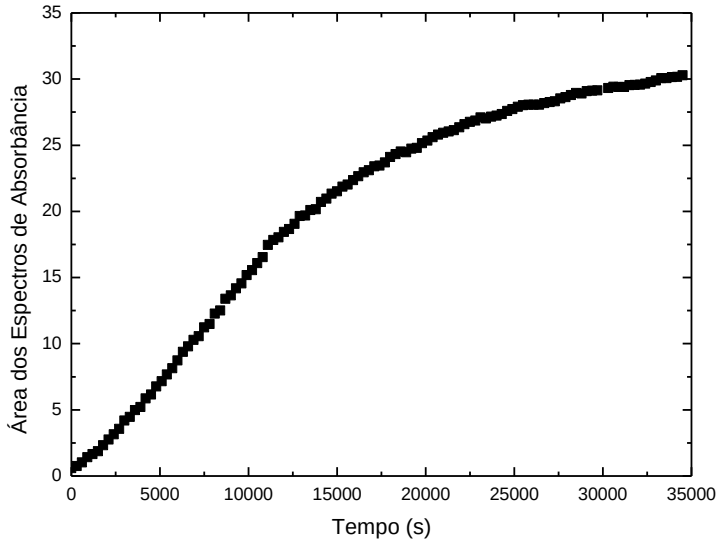

Figura 5.2.2: Área integrada do espectro de absorbância no intervalo de 2500 cm^{-1} a 2200 cm^{-1}, em função do tempo de difusão.

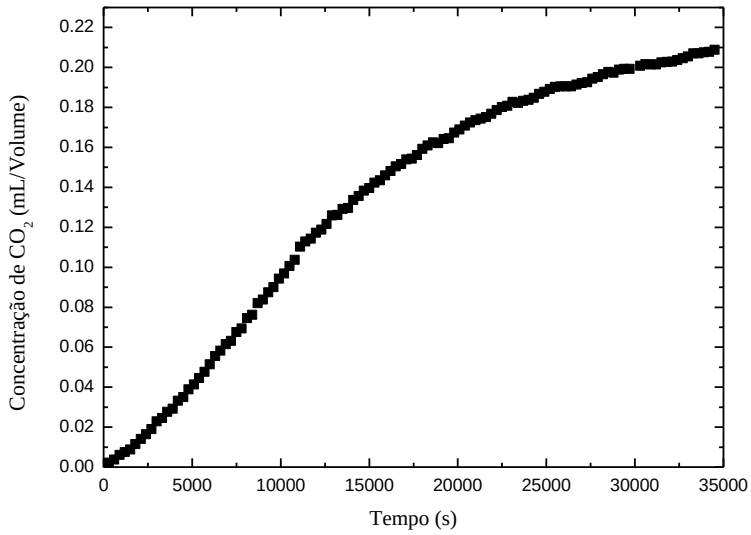

Figura 5.2.3: Concentração de CO_2 em função do tempo de difusão, para a difusão de CO_2 em He.

É possível observar na figura 5.2.3 que a concentração inicialmente aumenta com um comportamento do tipo exponencial e com o decorrer do tempo de difusão ela tende a um regime estacionário. Esse comportamento está de acordo com observados na literatura para células de difusão diferentes da utilizada [2].

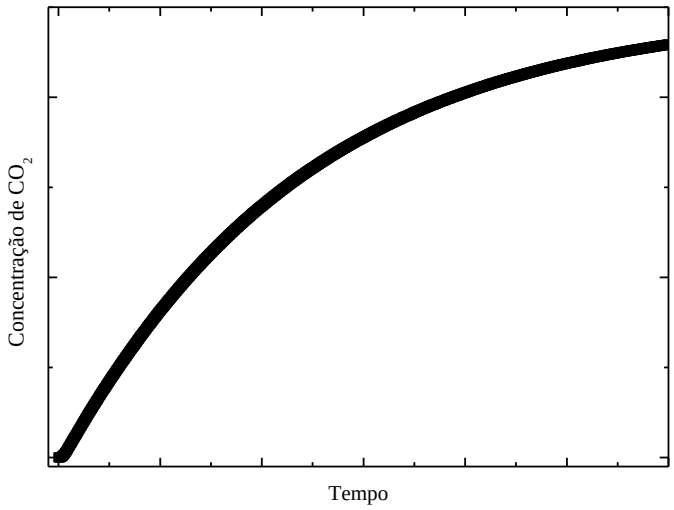

Figura 5.2.4: Resultado da simulação do comportamento de difusão feita através do COMSOL.

Para comparação foi realizada uma simulação computacional utilizando o software COMSOL, para uma célula de difusão com geometria e dimensões iguais as utilizadas em nossos experimentos, cujo esquema está mostrado na figura 2.1.3. A figura 5.2.4 apresenta os dados de concentração em função do tempo de difusão determinados na simulação.

Comparando os dados experimentais com os simulados, podemos observar uma boa semelhança entre eles, de modo especial para maiores valores de tempo. Para intervalos de tempo menores a simulação diverge dos dados experimentais, tal comportamento pode ter ocorrido devido ao fato de que nas simulações o software COMSOL "mede" a concentração em um ponto no "meio" da célula de gás, já o equipamento de FTIR determina a concentração média na célula de gás acoplada a este, devido a forma de construção dela. Portanto, para tempos de difusão maiores, quanto o processo de difusão tente a seu estado "estacionário" o valor medido no "meio" da célula se aproxima do valor médio da concentração de CO_2 na célula. Entretanto, observando os valores da concentração de CO_2 simulados para "curtos" intervalos de tempo, como mostrado na figura 5.2.5, é possível observar um comportamento de aumento exponencial.

Para futuras aplicações de medidas de difusão de gases em amostras, porosas ou mesmo pouco porosas (polímeros, por exemplo) o tempo total de realização de uma medida experimental é algo muito importante e crucial reduzir esse tempo ao máximo, de modo que seja experimentalmente viável, neste caso será interessante que seja de algumas horas, o que possibilita o aumento de medidas realizadas.

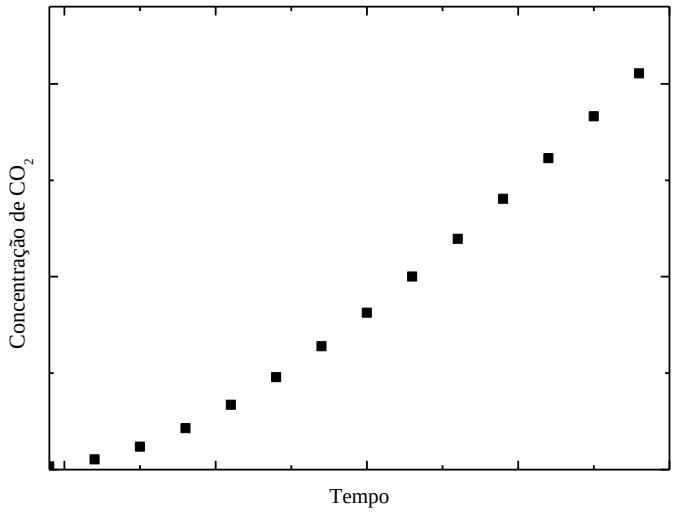

Figura 5.2.5: Resultado da simulação do comportamento de difusão com tempos menores para o sistema He-CO_2.

Sendo assim, o "foco" das análises serão intervalos de tempo "curtos". Desta forma, voltando a figura 5.2.3, podemos observar que para tempos de difusão menores que 10.000

segundos, os valores de concentração de CO_2 apresenta um comportamento típico de uma curva exponencial de aumento.

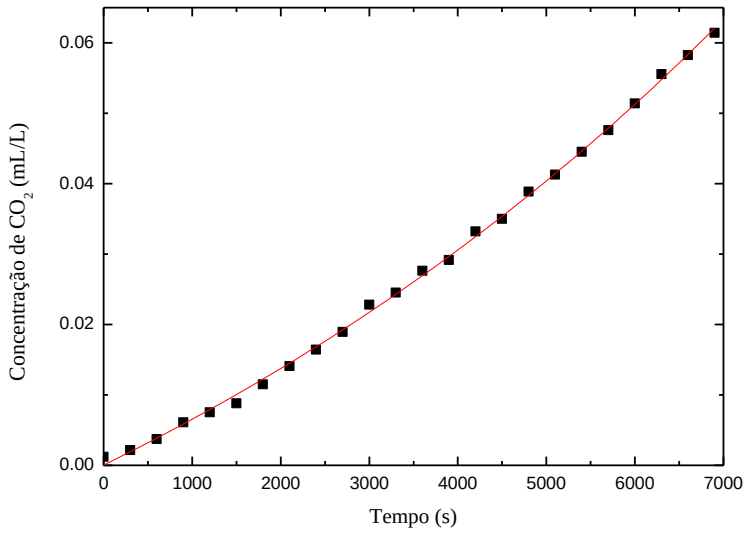

Figura 5.2.6: Início da curva de Concentração de CO_2 onde pontos em preto representam os dados experimentais e a curva contínua em vermelho o ajuste dos dados utilizando uma função tipo exponencial.

Os dados experimentais da concentração de CO_2 em função do tempo, para tempos menores que 7.000 segundos foram ajustados usando uma expressão exponencial do tipo:

$$C(t) = C_0 + Ae^{R_0 t} \tag{5.3}$$

Os valores obtidos foram C_0 = (-0,059±0,006) ml/volume, A = (0,059 ± 0,006) ml/volume e R_0 = (1,03±0,01).10^{-4} s^{-1}. Os parâmetros C_0 e A estão relacionados a condições iniciais de concentração, sendo que o parâmetro de interesse para calibração do tempo de difusão é o R_0, pois o coeficiente de difusão binário está diretamente relacionado com ele. O parâmetro R_0 nos experimentos de difusão deve ser proporcional ao coeficiente de difusão binário D, ou seja, podemos escrever $R_0 = B.D$, onde B é um parâmetro geométrico do sistema e D o coeficiente de difusão binário. Conhecendo o coeficiente de difusão binário He-CO_2 que de acordo com a literatura [2] é de (5,3 ± 0,1).10^{-5} m^2/s e dividindo o parâmetro obtido R_0 obtemos B = (1,94 ± 0,01) m^{-2} e por ser um parâmetro geométrico do sistema, relacionado com área da seção reta do tubo, que conecta a célula de gás com o reservatório na célula de difusão, e o comprimento deste, não deve depender do coeficiente binário de difusão dos gases.

5.3 – Verificação da sensibilidade do sistema de Difusão

O terceiro passo realizado foi a verificação da sensibilidade do sistema de difusão montado, para isso foram realizadas medidas de difusão para a mistura N_2-CO_2 no mesmo sistema e nas mesmas condições das medidas com a mistura He-CO_2. Foi repetido o mesmo procedimento realizado anteriormente, obtendo a curva de absorção de CO_2 em função do tempo, como é mostrado na figura 5.3.1.

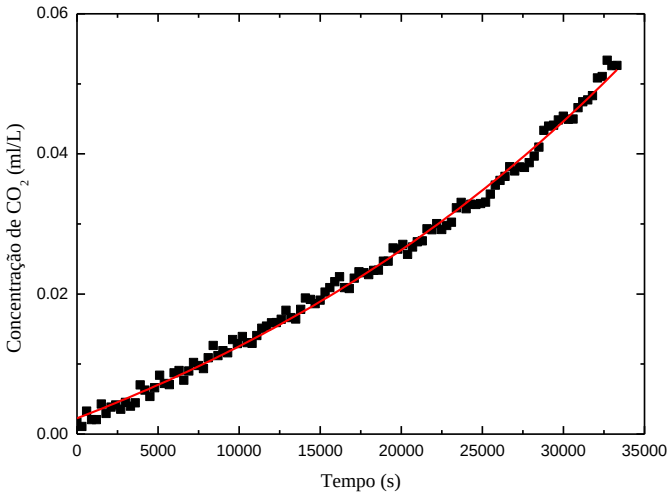

Figura 5.3.1: Concentração de CO_2 em função do tempo de difusão, para a difusão de CO_2 em N_2. Os pontos em preto representam os dados experimentais e a curva contínua em vermelho o ajuste dos dados utilizando uma função tipo exponencial de aumento.

Da mesma forma que os dados para a mistura He-CO_2, os dados experimentais para a mistura N_2-CO_2 mostrados na figura 5.3.1 foram ajustados utilizando a equação 5.3. Os parâmetros obtidos no ajuste foram C_0 = (-0,028±0,003) ml/volume, A = (0,030 ± 0,002) ml/volume e R_0 = (2,91±0,01).10^{-5} s^{-1}. Com o valor obtido para R_0 e utilizando o parâmetro geométrico B, obtido anteriormente, pode-se determinar o coeficiente de difusão binário para esse sistema (N_2-CO_2), sendo o valor obtido de (1,50 ± 0,04).$10^{-5}$$m^2$/s. Um novo experimento de difusão utilizando a mistura N_2-CO_2 foi realizado e o valor determinado para o coeficiente de difusão binário foi de (1,86 ± 0,02).10^{-5} m^2/s. O valor médio desse dois coeficientes encontrados é (1,7 ± 0,2).10^{-5} m^2/s, valor este que está muito próximo ao encontrado da literatura, que varia de 1,60 a 1,8.10^{-5} m^2/s.

Capítulo VI

6 - Conclusão

Utilizando a célula de difusão montada e utilizando o modelo proposto foi possível determinar o coeficiente de difusão binário N_2-CO_2. E utilizando este aparato foi realizada a calibração do sistema em função da concentração de CO_2.

Utilizando a mistura de gases He-CO_2, foi determinado o fator geométrico do sistema, cujo valor encontrado foi de $(1{,}94 \pm 0{,}01)\ m^{-2}$. Por fim, tornou-se possível determinar o valor do coeficiente de difusão do sistema N_2-CO_2, e o valor encontrado foi de $(1{,}7 \pm 0{,}2).10^{-5}\ m^2/s$, e está de acordo com os valores encontrados na literatura.

Como perspectivas futuras é interessante a realização de medidas envolvendo outros sistemas gasosos, a construção de outro reservatório com capacidade de estudar os coeficientes de difusão de etileno (C_2H_4) difundido pela pele de frutos, por polímeros comerciais e biopolímeros, realizar estudo de materiais porosos e outros sistemas que se tornarem viáveis.

Referências

[1] Crank J., *The mathematics of diffusion*, Oxford, 1956.

[2] Rohling J.H., Shen J., Wang C., Zhou J., Gu C.E., *Determination of binary diffusion coefficients of gases using photothermal deflection technique*, Appl. Phys. B v. 87, p. 355-362, 2007.

[3] Cussler E. L.. *Diffusion - Mass Transfer in Fluid Systems*, Cambrigde University Press, New York, 1984.

[4] Muller, H.S., Krochta, J.M. *Oxygen and aroma barrier properties of edible films: A review*. Trends in Food Science & Technology, v.8, p. 228-237,1997.

[5] Amariz, A., Lima, M. A. C., Trindade, D. C. G., Santos, A. C. N., Ribeiro, T. P. *Recobrimentos à base de carboximetilcelulose e dextrina em mangas 'Tommy Atkins' armazenada sob refrigeração*. Ciência Rural, Santa Maria, v. 40, n. 10, p. 2199-2205, 2010.

[6] Vieites R.L., Daiuto A.R., Silva, A. P. *Efeito da utilização de cera e películas de amido e fécula em condições de refrigeração, na conservação do tomate*. Revista Cultural Ciência e Tecnologia de Alimentos, Campinas, v. 19, n. 1, p. 127-129, jan./abr. 1999.

[7] Vicentino, S.L., Floriano P.A., Caetano, J., Dragunski, D. C**.** *Filmes de amidos de mandioca modificados para recobrimento e conservação de uvas*. Química Nova (Online), v. 34, artigo 1309, 2011. disponivel na internet: <http://quimicanova.sbq.org.br/qn/qnol/2011/vol34n8/02-AR10711.pdf>. Acessado pela última vez em 31/08/2013 as 16:58.

[8] Ministério Da Agricultura, Pecuária E Abastecimento. *Brasil projeções do agronegócio 2011/2012 a 2021/2022*. Disponível em: http://www.agricultura.gov.br/arq_editor/file/Ministerio/gestao/projecao/Projecoes%20do%20Agronegocio%20Brasil%202011-20012%20a%202021-2022%20(2)(1).pdf acessado em: 01 de setembro de 2013.

[9] Davies, P. J. *Plant hormones: physiology, biochemistry and molecular biology.* London: Kluwer Academic Publishers, 1995.

[10] Taiz, L., Zeiger E. , *Fisiologia Vegetal.* 3. Ed. Porto Alegre: Artmed, 2004.

[11] Swain S.K., Bhattacharyya S., Sarkar D., *Preparation of porous scaffold from hydroxyapatite powders*, Materials Science and Engineering C v.31, p.1240–1244, 2011.

[12] Hagenmaier R. D., Shaw P. E., *Gas Permeability of Fruit Coating Waxes*, J. Amer. Soc. Hort. Sci., 1992.

[13] Kühnemann F., Schneider K., Hecker A., Martis A.A.E., Urban W., Schiller S., Mlynek J., *Photoacoustic trace-gas detection using a cw single-frequency parametric oscillator*, Appl. Phys. B., 1998.

[14] Graham T., *On the law of the diffusion of gases*. London and Edinburgh Philosophical Magazine and Journal of Science II, 175-190, 269-276, 351-358, 1833.

[15] Graham T., The Bakerian Lecture: *On the Diffusion of Liquids*. Philosophical Transactions of the Royal Society of London (1776-1886). V. 140: p. 1–46, 1850.

[16] TIPLER, P., *Física*. 3ª edição, Vol. 2. Rio de Janeiro, Livros Técnicos e Científicos Editora S.A. 1995.

[17] EISBERG, R., RESNICK, R., *Física Quântica – Átomos, Moléculas, Sólidos, Núcleos e Partículas*. Tradução de Paulo Costa Ribeiro, Ênio Frota da Silveira e Marta Feijó Barroso. 13. ed. Rio de Janeiro, Campus, 1979.

[18] Atkins, P.W., De Paula, J. *Físico-Química*, 7ª ed., Livros Técnicos e Científicos Editora Ltda, vol. 2, 2004.

[19] Wartewig, S. *IR and Raman Spectroscopy: Fundamental Processing.* WILEY-VCH. Weinheim, 2003.

[20] Shimanouchi, T., *Tables of Molecular Vibrational Frequencies Consolidated* v. I, National Bureau of Standards, 1972.

[21] Solomons, T.W.G., Fryhle, C.B. *Química Orgânica*, 8ª ed., Livros Técnicos e Científicos Editora S.A., vol. 1, 2005.

[22] Fick A., Annalen der Physik, v. 170, p.59 , 1855.