

# CARACTERIZAÇÃO DO COMPORTAMENTO COMPRESSIVO- EXPANSIVO DE AMOSTRAS FLUIDAS COM VOLUME DA ORDEM DE MICRO-LITROS

*José Dalton Cruz Pessoa<sup>1</sup>, Adonai Gimenez Calbo<sup>2</sup>*

1. EMBRAPA/CNPDIA, São Carlos-SP

2. EMBRAPA/CNPH, Brasília-DF

Palavras-Chave: compressibilidade, expansibilidade térmica, fluido

## RESUMO

A medida da compressibilidade e da expansibilidade térmica de uma amostra líquida são uma das aplicações de um equipamento batizado de Sonda Termoelástica, que utiliza o comportamento termo-elástico dos fluidos e inicialmente projetado para medida dos componentes do potencial hídrico de células vegetais. Seu protótipo, atualmente em desenvolvimento, utiliza um capilar de vidro com  $\approx 150$ mm de comprimento com formato cônico e selado na base. O capilar é quase completamente cheio do fluido de interesse formando um menisco fluido/ar visível ao microscópio. O bulbo é instalado dentro de um aquecedor elétrico de 1 watt, que por sua vez permanece imerso em banho térmico a zero graus centígrados. A variação relativa de volume do fluido dentro de um recipiente de volume  $V$ , à temperatura  $T$  constante, após um incremento de pressão  $dP$  é dado por  $dV/V = -CdP$ , onde  $C$  é a compressibilidade do fluido. A variação relativa de volume causada por um incremento de temperatura  $dT$  a pressão constante é dada por  $dV/V = \alpha dT$ , onde  $\alpha$  é a expansibilidade térmica. No caso particular em que o fluido dentro do recipiente rígido é mantido a volume constante,  $dV/V = 0$ , e na ausência de cavitação, a variação de temperatura pode ser convertida em variação de pressão,  $dP = (\alpha/C)dT$ . Com a metodologia baseada nestas relações, aplicadas à montagem da Sonda Termoelástica é possível a caracterização e eventualmente a identificação de líquidos.

## ABSTRACT

The measurement of compressibility and thermal expansion of a fluid is one of the applications of an equipment denominated Thermo-Elastic Probe, which uses the thermoelastic characteristics of the fluids, and was projected to measure the components of water potential of plant cells. The prototype has been

developed based on a  $\approx 150\text{mm}$  long conic capillary glass sealed on the base. The capillary glass is almost full filled with the fluid of study that forms a meniscus fluid/air visible by microscope. The bulb is installed inside a 1 watt electric heater and kept immersed in a zero degree centigrade thermal bath. The relative volume variation of a fluid inside a container of volume  $V$ , at a constant temperature  $T$ , after an increment of pressure  $dP$  is given by  $dV/V = -CdP$ , where  $C$  is the compressibility of the fluid. The relative volume variation due to an increment of temperature  $dT$  at a constant pressure is given by  $dV/V = \alpha dT$ , where  $\alpha$  is the thermal expansibility. If a fluid inside the rigid container is maintained at constant volume,  $dV/V = 0$ , and in absence of cavitation, temperature changes are converted into pressure changes,  $dP = (\alpha/C)dT$ . With a methodology based on these relations applied to the Thermo-Elastic Probe, it is possible the characterization and in some cases the identification of liquids.

## INTRODUÇÃO

### Princípio de funcionamento.

A Sonda Termo-Elástica está sendo desenvolvida na EMBRAPA (Empresa Brasileira de Pesquisa Agropecuária), em colaboração com a UFSCar (Univ. Federal de São Carlos), para medida dos componentes do potencial total de uma célula vegetal (turgor e potencial osmótico) (Calbo e Pessoa, 1995). Os fundamentos teóricos nos quais se baseia a Sonda mostram a possibilidade de se aplicar praticamente a mesma montagem para medida do módulo de elasticidade ( $\alpha$ ) e da compressibilidade ( $C$ ) de amostras líquidas, usando um volume amostral da ordem de microlitros.

A metodologia para medida de  $\alpha$  e  $C$  emprega uma forma aproximada das definições destas grandezas:

A variação relativa de volume de um fluido, como um óleo mantido dentro de um recipiente rígido de volume  $V$  a uma temperatura constante  $T$ , após o incremento de pressão  $dP$ , é dado por:

$$\frac{dV}{V} = -CdP \quad (1)$$

onde  $C$  é a compressibilidade do fluido.

A variação relativa de volume causada por um incremento de temperatura  $dT$ , para o mesmo fluido contido no recipiente rígido, à temperatura constante, é:

$$\frac{dV}{V} = \alpha dT \quad (2)$$

onde  $\alpha$  é o coeficiente de expansão térmica do fluido.

A variação volumétrica relativa total pode portanto ser expressa de forma aproximada como

$$\frac{dV}{V} = \alpha dT - CdP \quad (3)$$

No caso particular em que o fluido dentro do recipiente rígido é mantido a volume constante,  $dV/V=0$ , e não ocorre cavitação, as variações de temperatura são convertidas em variações de pressão,

$$dP = \frac{\alpha}{C} dT \quad (4)$$

#### Trocas de calor.

O fluxo de calor nos sólidos e em fluidos estáticos pode ser representado pela equação

$$\nabla^2 T = \frac{\partial T}{K \partial t} - \frac{A(\vec{r}, t)}{k}, \quad (5)$$

onde  $T$  é a temperatura,  $t$  o tempo,  $A$  é a taxa de calor produzida por unidade de tempo e volume, e  $k=K/(\rho c)$ ;  $\rho$ -densidade do meio,  $c$ -calor específico.

No caso particular de um corpo com simetria cilíndrica, temperatura superficial e  $A(\vec{r}, t)$  constantes, a eq 5 pode ser reescrita da forma

$$\frac{\partial^2 T}{\partial r^2} + \frac{1}{r} \frac{\partial T}{\partial r} = \frac{1}{K} \frac{\partial T}{\partial t} - \frac{A}{k} \quad (6)$$

cuja solução (Carslaw, 1959),

$$T = T_1 - \frac{2T_1}{R} \sum_{n=1}^{\infty} \left( e^{-k a_n t} \frac{J_0(r a_n)}{a_n J_1(R a_n)} \right), \quad (7)$$

fornece os valores da temperatura ao longo do raio do cilindro em função do tempo.  $a_n$  é a raiz  $n$ -ésima da função  $J_n$  de Bessel. Supondo uma temperatura inicial  $T_1$  constante em todo o volume do cilindro, com raio  $R$  de 1mm e uma variação instantânea apenas na superfície do cilindro, a eq 7 nos diz que o tempo necessário para o corpo alcançar seu novo estado de equilíbrio térmico é menor que  $10^{-5}$ s.

## METODOLOGIA

#### Diagramas e montagem.

O funcionamento da sonda Termo-Elastica se baseia na dilatação/contração de um fluido quando aquecido/resfriado e na sua aplicação i) como reação às pressões exercidas no menisco fluido1/fluido2 e ii) como sensor para medida de volumes da ordem de  $10^{-2}$ pL (Calbo e Pessoa, 1996).

A montagem básica (Fig. 1) para medida da expansibilidade térmica e da compressibilidade é composta de um trocador de calor e um microscópio para leitura da posição do menisco fluido/ar. A montagem para as trocas térmicas é formada por um aquecedor, onde é instalado um capilar de vidro contendo a amostra, e o banho térmico.

O banho térmico foi construído com um recipiente de aproximadamente 1L envolto por um isolante térmico para acomodar de uma mistura termostática de gelo moído + água. Um circulador

centrífugo foi usado para manter a mistura a 0°C próximo ao aquecedor, enquanto houvesse quantidade apreciável de gelo.

O aquecedor de aço inoxidável (Fig. 2) foi imerso no banho com a extremidade aberta fora do banho térmico. Para que seu aquecimento fosse uniforme ao longo de seu comprimento o fio elétrico foi enrolado em espiral com passos constantes. Foi escolhido um fio de cobre esmaltado 26 com aproximadamente 15m (para um aquecedor de 60Ω), distribuídos em 3 camadas sobre o tubo de aço. O isolante aplicado sobre o aquecedor, além de servir como proteção mecânica e isolamento elétrico, determina, através da sua condutividade térmica, o tempo para o equipamento entrar em equilíbrio térmico, e portanto o tempo de resposta da sonda.

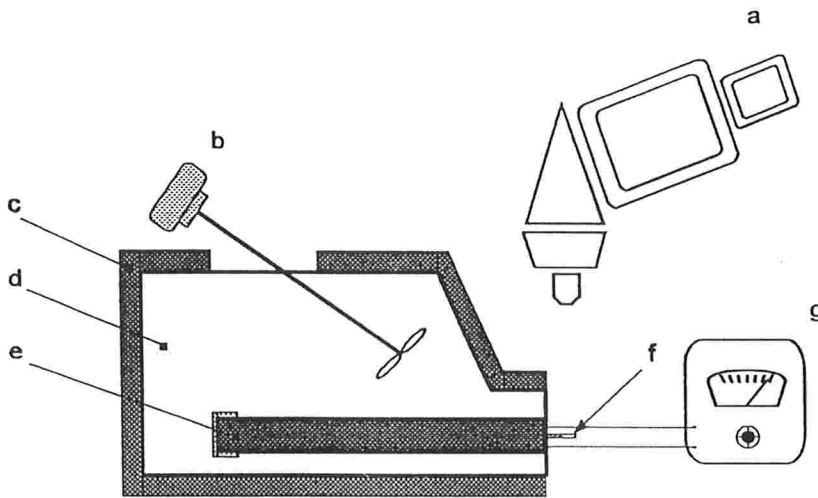


Figura 1: Montagem da Sonda Termo-Elástica para medições de pressão: a-microscópio, b-micromotor do circulador centrífugo, c-isopor, d-banho térmico de água + gelo moído (1L), e-aquecedor, f-capilar, g-fonte. A movimentação das hélices pelo micromotor faz a água do banho circular. A extremidade submersa do aquecedor é selada para evitar infiltração de água.

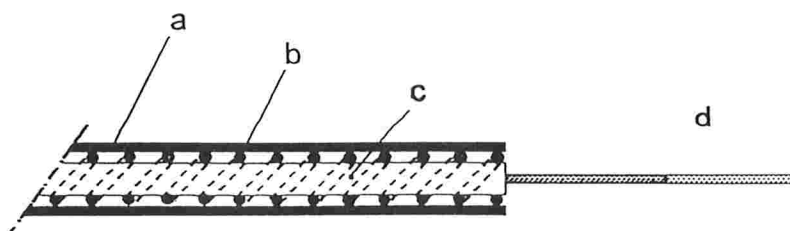


Figura 2: Detalhe do aquecedor formado por: um tubo de aço inox ( $L \approx 20\text{cm}$ ,  $\phi_i \approx 1\text{mm}$ ) (C), envolto por um fio resistivo ( $\sim 60\Omega$ ) (b) e uma camada impermeável (a). d- capilar

O capilar foi esticado a partir de hematocapilares formando um bulbo volumoso seguido por um duto de paredes aproximadamente paralelas e volume desprezível. Para evitar a movimentação do menisco decorrente da flutuação de temperatura do meio o formato dos bulbos capilares deverá assegurar que mais de 98% do fluido seja mantido na região termostaticada, no interior do tubo de aço inoxidável.

O capilar foi preenchido com o fluido de interesse, por capilaridade ou sucção, o bulbo selado na base e a extremidade oposta conectada a uma fonte de pressão.

## RESULTADOS

### **Relações entre pressão, temperatura e potência características do aquecedor.**

Foram testados dois protótipos construídos segundo as especificações apresentadas na 'metodologia'. Do protótipo 1 foi obtida uma curva da temperatura interna do aquecedor versus a potência aplicada ao aquecedor, de onde se obteve que  $\Delta T = 0.1134V^2$  (V-tensão). Do protótipo 2 foi obtida a curva da pressão aplicada ao fluido amostral versus a potência, que apresentou a relação  $\Delta P = 1.3V^2$ . (Fig. 3)

## DISCUSSÃO / CONCLUSÕES

### **Análise do equipamento**

*Sensibilidade do Equipamento:* a sensibilidade está limitada pelo aumento utilizado no microscópio e pelo diâmetro interno da ponta do capilar. Para um aumento de 100X é possível distinguir um deslocamento de aproximadamente  $1\mu\text{m}$  do menisco, o que corresponde a uma variação volumétrica de  $0.02\text{pL}$  ( $\phi_1=4\mu\text{m}$ ).

*Variação de Temperatura na Ponta do Capilar:* a exposição da ponta do capilar às variações da temperatura ambiente e da temperatura da amostra sob ação da luz do microscópio provoca alguma expansão ou contração dos fluidos contidos no duto capilar e conseqüentemente algum deslocamento do menisco fluido/ar. Se o volume exposto for de  $1\text{nL}$ , com um coeficiente de expansão térmica médio de  $10^{-4} \text{ }^\circ\text{C}^{-1}$ , a variação volumétrica será de  $0.1\text{pL}^\circ\text{C}^{-1}$ , e o deslocamento do menisco será de  $5\mu\text{m}^\circ\text{C}^{-1}$ . Os efeitos da variação térmica na posição do menisco podem ser minimizados antepondo-se um filtro infravermelho entre a luz do microscópio e a amostra, e realizando-se as medidas em sala de temperatura controlada.

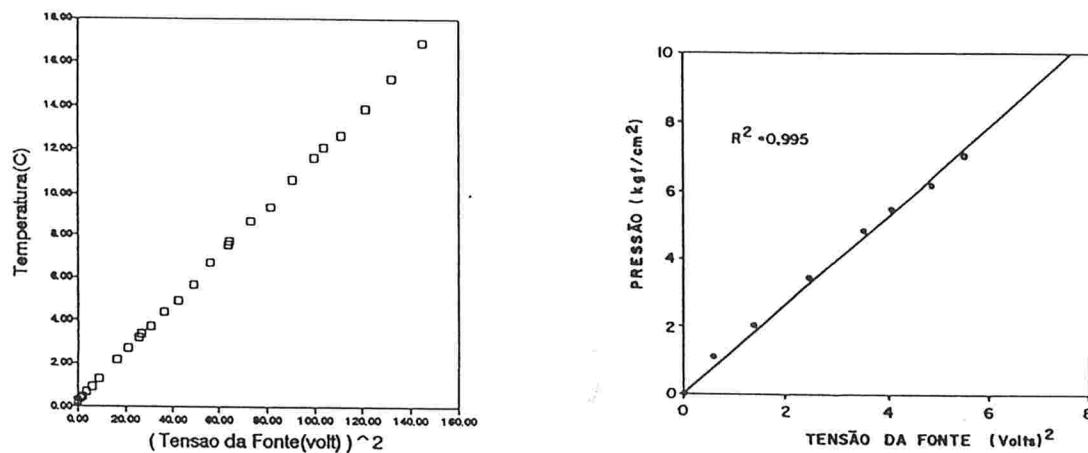


Figura 3: a) Aquecedor 1- temperatura dentro do tubo vs. potência aplicada ao aquecedor. b) Aquecedor 2- pressão aplicada à amostra vs. potência aplicada.

*Varição da Resistividade com a Temperatura:* a resistividade e a temperatura são relacionadas pelo "coeficiente de temperatura", que para o cobre vale  $0.0068^{\circ}\text{C}^{-1}$  (Weast,1985). A suposição que a resistência do cobre permanece constante entre 0 e 40 graus centígrados, leva a um erro de 0.45% no cálculo da potência (potência=tensão<sup>2</sup>/resistência).

*Efeito da Tensão Superficial:* a adesão do fluido ao vidro, na interface fluido/ar, cria um componente de pressão na superfície do fluido. Para ângulos de molhamento menores de  $90^{\circ}$  a pressão traciona a coluna de fluido e para ângulos maiores de  $90^{\circ}$  a pressão comprime a coluna. Para a água ( $\cos \theta \approx 1$ ,  $\sigma = 0.0728\text{N/m}$  a  $20^{\circ}\text{C}$ ), em um capilar de raio  $r=10^{-6}\text{m}$ , o erro na medida de pressão provocada por este efeito é de 0.014MPa. Para o mercúrio ( $\cos \theta \approx -0.866$ ,  $\sigma = 0.435\text{N/m}$  a  $20^{\circ}\text{C}$ ), o erro é de -0.075Mpa.

Para a medida de C a metodologia requer o levantamento dos dados correspondentes à figura 3, ou a utilização da eq. 1, que apresenta maiores dificuldades de ser implementada.

O tempo para as trocas de calor dependem fortemente do diâmetro do tubo mas, como sugere a eq. 7 as montagens tem mostrado que as respostas térmicas para tubos com diâmetro da ordem de 1mm são bastante rápidas.

Na faixa de temperatura e pressão usada neste trabalho, o coeficiente de expansão térmica e a compressibilidade são provavelmente constantes, conforme se sugere a inclinação das retas na figura 3.

Medidas do coeficiente de expansão térmica do fluido usando outra técnica (PESSOA e CALBO, 1995), indicam que seu valor é de  $2.5 \times 10^{-5} \text{ }^{\circ}\text{C}^{-1}$ . Para estimarmos a compressibilidade do fluido com os

resultados disponíveis, suponhamos que os aquecedores 1 e 2 da figura 3 tivessem características quase iguais e que as condições de trabalho (como o posicionamento do capilar) tivessem sido as mesmas. Usando a relação  $\Delta P = 11.46 \Delta T$  (obtida a partir da figura 3), a compressibilidade do fluido seria de  $C = 2.2 \times 10^{-11} \text{ m}^2/\text{N}$ . Este valor corresponde a uma compressibilidade da mesma ordem do mercúrio ( $4 \times 10^{-11} \text{ m}^2/\text{N}$  a  $20^\circ\text{C}$ ) e próximo à maioria dos líquidos (e.g. Glicol  $37 \times 10^{-11} \text{ m}^2/\text{N}$ ).

#### AGRADECIMENTOS

Os autores agradecem o auxílio financeiro da EMBRAPA para execução deste trabalho através do projeto SEP 12.0.96.051. O primeiro autor agradece ao Dr. André Torre Neto pelas sugestões dadas para redação do texto.

#### REFERÊNCIAS

- CALBO, A.G.; PESSOA, J.D.C. Desenvolvimento de uma microssonda para avaliação de turgor em órgãos vegetais. In: Congresso brasileiro de fisiologia vegetal, 5, Lavras-MG, jul. 1995. **Resumos...** Lavras: Sociedade brasileira de fisiologia vegetal. 1995. p.352.
- CALBO, A.G.; PESSOA, J.D.C. Thermoelastic micro probes for cellular measurements of pressures, volumes and water potential components. *Em preparação*, 1996
- CARSLAW, H.S.; JAEGER, J.C. *Conduction of heat in solids*. Oxford: Oxford University Press, 1959. 510p
- PESSOA, J.D.C.; CALBO, A.G. Comportamento do coeficiente de expansão térmica do transdutor da Sonda Termo-Elástica: título provisório. **Resultados não publicados**. 1995
- WEAST, R.C.; ASTLE, M.J.; BEYER, W.H. *CRC handbook of chemistry and physics: a ready-reference book of chemical and physics data*. 66 ed. Boca Raton: CRC, 1985.