

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

Pessoa, J. D. C.;¹ Calbo, A. G.²

(1) EMBRAPA – CNPDIA, C.P. 741, CEP 13560-970, São Carlos, SP, dalton@cnpdia.embrapa.br

(2) EMBRAPA – CNPH, C.P. 218, CEP 70359-970, Brasília, DF, calbo@nutecnet.com.br

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 ≈ 150 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 α 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.

Key words: compressibility, thermal expansibility, fluid

RESUMO

A medida da compressibilidade e da expansibilidade térmica de uma amostra líquida é uma das aplicações de um equipamento batizado de Sonda Termoelástica, que utiliza o comportamento termoelástico dos fluidos e foi inicialmente projetado para medida dos componentes do potencial hídrico de células vegetais. Seu protótipo, atualmente em desenvolvimento, utiliza um capilar de vidro com ≈ 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 instala-

do 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 à pressão constante é dada por $dV/V = \alpha dT$, onde α 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 nessas relações, aplicadas à montagem da Sonda Termoelástica, é possível a caracterização e eventualmente a identificação de líquidos.

Palavras-chave: compressibilidade, expansibilidade térmica, fluido

1, Introdução

1.1 Princípio de funcionamento

A Sonda Termoelástica está sendo desenvolvida na EMBRAPA (Empresa Brasileira de Pesquisa Agropecuária), em colaboração com a UFSCar (Universidade Federal de São Carlos), para medida dos componentes do potencial total de uma célula vegetal (turgor e potencial osmótico). 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 (α) e da compressibilidade (C) de amostras líquidas, usando um volume amostral da ordem de microlitros.

A metodologia para medida de α e C emprega uma forma aproximada das definições dessas 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 α 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,

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

1.2 Trocas de calor

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

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

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

No caso particular de um corpo com simetria cilíndrica, temperatura superficial e $A(\vec{r}, t)$ constantes, a Equação 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),

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

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 1 mm e uma variação instantânea apenas na superfície do cilindro, a Equação 7 nos diz que o tempo necessário para o corpo alcançar seu novo estado de equilíbrio térmico é menor que 10^{-5} s.

2 Materiais e Métodos

2.1 Diagramas e montagem

O funcionamento da sonda Termoelástica 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.

A montagem básica (Figura 1) para medida da expansibilidade térmica e da compressibili-

dade 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 1 L envolto por um isolante térmico para acomodar uma mistura termostática de gelo moído + água. Um circulador centrífugo foi usado para manter a mistura a 0°C próxima ao aquecedor, enquanto houvesse quantidade apreciável de gelo.

O aquecedor de aço inoxidável (Figura 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 15 m (para um aquecedor de 60Ω), distribuído 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, portanto o tempo de resposta da sonda.

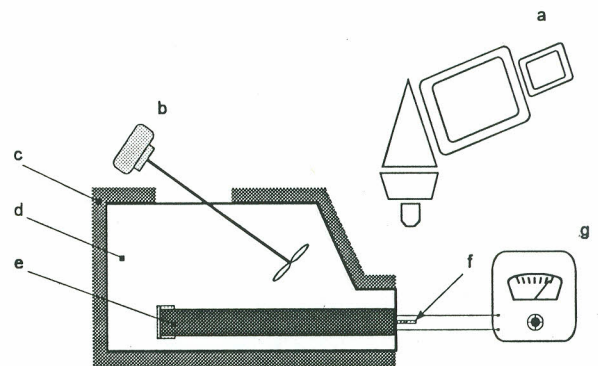


Figura 1 Montagem da Sonda Termoelástica para medições de pressão: a) microscópio, b) micromotor do circulador centrífugo, c) isopor, d) banho térmico de água + gelo moído (1L), e) aquecedor, f) capilar, g) fonte. A movimentação das hélices pelo micromotor faz a água do banho circular. A extremidade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

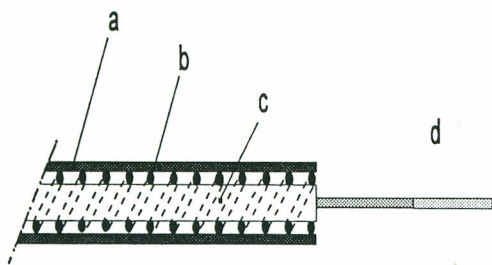


Figura 2 Detalhe do aquecedor formado por um tubo de aço inox ($L \approx 20$ cm, $\phi_i \approx 1$ mm) (c), envolto por um fio resistivo ($\sim 60\Omega$) (b) e uma camada impermeável (a); (d) capilar.

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 termostalizada, no interior do tubo de aço inoxidável.

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

3 Resultados e Discussões

3.1 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 é a tensão). Do protótipo 2 foi obtida a curva da pressão aplicada ao fluido amostral *versus* a potência, que apresentou a relação $\Delta P = 1.3V^2$ (Figura 3).

3.2 Análise do equipamento

Sensibilidade do Equipamento: a sensibilidade é 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 aproximada-

mente 1 μm do menisco, o que corresponde a uma variação volumétrica de 0.02pL ($\phi_i = 4 \mu\text{m}$).

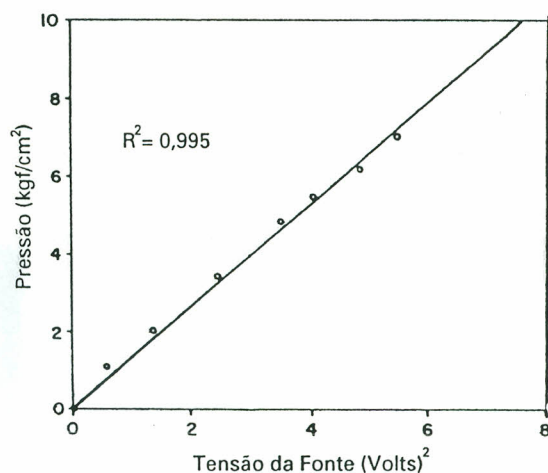
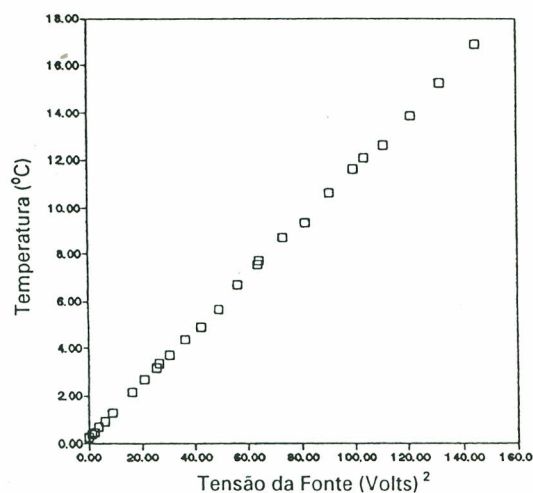


Figura 3 a) Aquecedor 1: temperatura dentro do tubo *versus* potência aplicada ao aquecedor. b) Aquecedor 2: pressão aplicada à amostra *versus* potência aplicada.

Varição 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 1nL, com um coeficiente de expansão térmica médio de $10^{-4} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$, a variação volumétrica será de 0.1pL $^\circ\text{C}^{-1}$, e o deslocamento do menisco será de 5 μm $^\circ\text{C}^{-1}$. 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 com temperatura controlada.

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

(potência = tensão²/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° , a pressão traciona a coluna de fluido e, para ângulos maiores de 90° , a pressão comprime a coluna. Para a água ($\cos\theta \approx 1$, $\sigma = 0.0728 \text{ N/m}$ a $20 \text{ } ^\circ\text{C}$), em um capilar de raio $r = 10^{-6} \text{ m}$, o erro na medida de pressão provocada por esse efeito é de 0.014 MPa. Para o mercúrio ($\cos\theta \approx -0.866$, $\sigma = 0.435 \text{ N/m}$ a $20 \text{ } ^\circ\text{C}$), o erro é de -0.075 Mpa.

4. Conclusões

Para a medida de C, a metodologia requer o levantamento dos dados correspondentes à Figura 3, ou a utilização da Equação 1, que apresenta maiores dificuldades de implementação.

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

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

Medidas do coeficiente de expansão térmica do fluido usando outra técnica (Pessoa & Calbo, 1995) indicam que seu valor é de $2.5 \times 10^{-3} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$. 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) fossem 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 $20 \text{ } ^\circ\text{C}$) e próximo à maioria dos líquidos (por exemplo, Glicol $37 \times 10^{-11} \text{ m}^2/\text{N}$).

5. 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.

6. Referências

- CALBO, A.G.; PESSOA, J.D.C. Desenvolvimento de uma microsonda para avaliação de turgor em órgãos vegetais. In: CONGRESSO BRASILEIRO DE FISILOGIA VEGETAL, 5, Lavras-MG, jul. 1995. **Resumos...** Lavras: Sociedade Brasileira de Fisiologia Vegetal, 1995. p.352.
- CARSLAW, H. S.; JAEGER, J. C. **Conduction of heat in solids**. Oxford: Oxford University Press, 1959. 510p.
- 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.