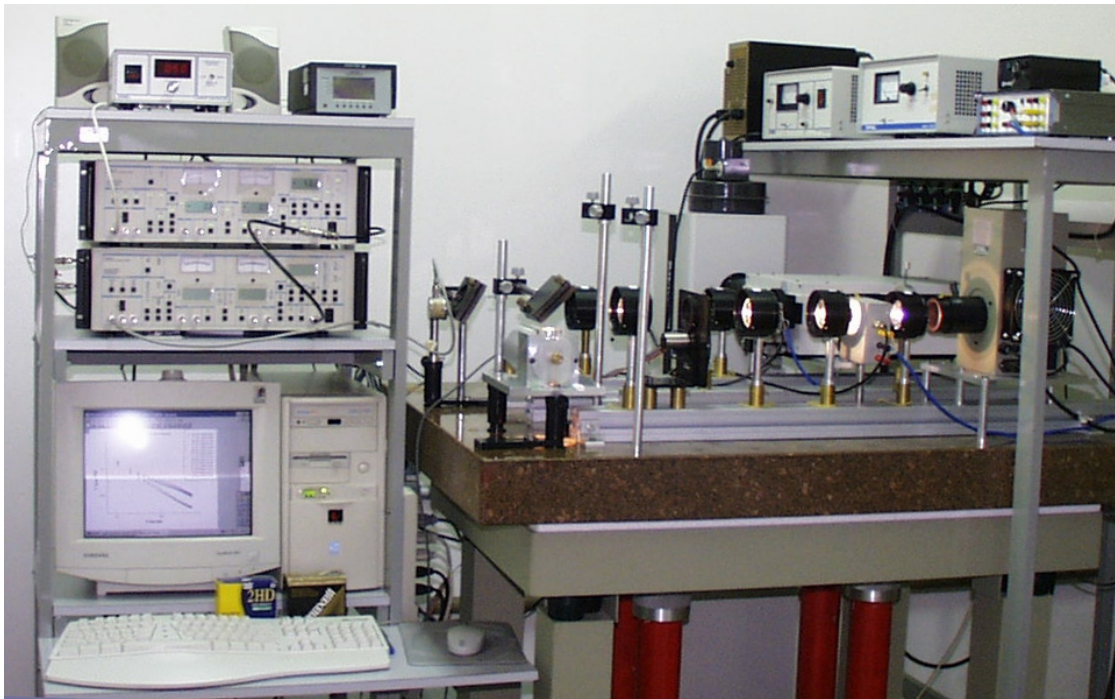


Desenvolvimento de uma Metodologia Baseada na Técnica Fotoacústica para Determinar Porosidades em Membranas Vítreas Porosas



República Federativa do Brasil

Fernando Henrique Cardoso

Presidente

Ministério da Agricultura, Pecuária e Abastecimento

Marcus Vinicius Pratini de Moraes

Ministro

Empresa Brasileira de Pesquisa Agropecuária - Embrapa

Conselho de Administração

Márcio Fortes de Almeida

Presidente

Alberto Duque Portugal

Vice-Presidente

Dietrich Garhard Quast

José Honório Accarini

Sérgio Fausto

Urbano Campos Ribeiral

Membros

Diretoria Executiva da Embrapa

Alberto Duque Portugal

Diretor-Presidente

Dante Daniel Giacomelli Scolari

José Roberto Rodrigues Peres

Bonifácio Hideyuki Nakasu

Diretores-Executivos

Embrapa Instrumentação Agropecuária

Ladislau Martin Neto

Chefe-Geral

Álvaro Macedo da Silva

Chefe-Adjunto de Administração

Luiz Henrique Capparelli Mattoso

Chefe-Adjunto de Pesquisa e Desenvolvimento

Elomir Antonio Perussi de Jesus

Gerente da Área de Comunicação e Negócios



*Empresa Brasileira de Pesquisa Agropecuária
Embrapa Instrumentação Agropecuária
Ministério da Agricultura e do Abastecimento*

ISSN 1678-0434

Outubro, 2002

Boletim de Pesquisa e Desenvolvimento 01

Desenvolvimento de uma Metodologia Baseada na Técnica Fotoacústica para Determinar Porosidades em Membranas Vítreas Porosas

Márcio Tsuyoshi Yasuda
Washington Luiz de Barros Melo

São Carlos, SP
2002

Exemplares desta publicação podem ser adquiridos na:

Embrapa Instrumentação Agropecuária
Rua XV de Novembro, 1452
Caixa Postal 741
CEP 13560-970 - São Carlos-SP
Fone: (16) 274 2477
Fax: (16) 272 5958
www.cnpdia.embrapa.br
E-mail: sac@cnpdia.embrapa.br

Comitê de Publicações da Unidade

Presidente: Dr. Luiz Henrique Capparelli Mattoso
Secretária-Executiva: Janis Aparecida Baldovinotti
Membros: Dr. Odílio Benedito Garrido de Assis,
Dr. João de Mendonça Naime,
Dr. Rubens Bernardes Filho,
Dr. Washington Luiz de Barros Melo
Membro Suplente: Dra. Débora Marcondes Bastos Pereira Milori

Supervisor editorial: Dr. Odílio Benedito Garrido de Assis
Revisor de texto: Janis Aparecida Baldovinotti
Normalização bibliográfica: Janis Aparecida Baldovinotti
Tratamento de ilustrações: Valentim Monzane
Foto(s) capa: Rubens Bernardes Filho
Editoração eletrônica: Valentim Monzane

1ª edição

1ª impressão (2002): tiragem 300

Todos os direitos reservados.

**A reprodução não-autorizada desta publicação, no todo ou em parte,
constitui violação dos direitos autorais (Lei nº 9.610).**

**CIP-Brasil. Catalogação-na-publicação.
Embrapa Instrumentação Agropecuária**

Yasuda, Márcio Tsuyoshi

Desenvolvimento de uma metodologia baseada na técnica fotoacústica para determinar porosidade em membranas vítreas porosas. / Márcio Tsuyoshi Yasuda e Washington Luiz de Barros Melo. -- São Carlos: Embrapa Instrumentação Agropecuária, 2002.

14 p. : il. -- (Embrapa Instrumentação Agropecuária. Boletim de Pesquisa e Desenvolvimento, ISSN1678-0434; nº1).

1. Técnica fotoacústica. 2. Porosidade. 3. Membranas vítreas porosas. 4. Metodologia. 5. Instrumentação. I. Embrapa Instrumentação Agropecuária. II. Título.

CDD (21. ed.) 530.7

© Embrapa 2002

Sumário

Resumo	5
Abstract	6
Introdução	7
Material e Métodos	8
Resultados e Discussão	10
Conclusões	14
Referências Bibliográficas	14

Desenvolvimento de uma Metodologia Baseada na Técnica Fotoacústica para Determinar Porosidades em Membranas Vítreas Porosas

Márcio Tsuyoshi Yasuda¹
Washington Luiz de Barros Melo²

Resumo

Este trabalho trata do desenvolvimento de um método fotoacústico para a determinação da porosidade de membranas vítreas, as quais são utilizadas como meios filtrantes. As membranas foram produzidas com diferentes porcentagens de poros: 10%, 20%, 30% e 40%, através da técnica de preenchimento. Após a sinterização das membranas, dois diferentes processos independentes foram realizados para a eliminação do material inerte e uniformização da espessura: i) membranas primeiro lavadas e depois lixadas; ii) membranas primeiro lixadas e depois lavadas. As medidas fotoacústicas das membranas com diferentes porosidades foram obtidas nas condições de varredura de frequência de modulação de 12 a 500 Hz e utilizando-se a luz branca. O desenvolvimento da metodologia consiste em utilizar dois tipos de suporte de amostra, um denominado por “branco” e outro por “preto”, para as medidas fotoacústicas. Para cada amostra nos suportes citados, as amplitudes dos sinais fotoacústicos foram diferentes durante a varredura de frequência de modulação da luz. Estas amplitudes foram relacionadas entre si e normalizadas pela massa da membrana. Todo este procedimento foi aplicado a todas as membranas, possibilitando a distinção entre aquelas de diferentes porosidades.

¹Aluno de mestrado do IFSC, Bolsa CNPq, Caixa Postal 741, CEP 13560-970, São Carlos, SP.

²Físico, Dr., Embrapa Instrumentação Agropecuária, Caixa Postal 741, CEP 13560-970, São Carlos-SP, e-mail: wlbmelo@cnpdia.embrapa.br

Development Of A Methodology Based On Photoacoustic Technique To Determine The Porosity In Porous Vitreous Membranes

Márcio Tsuyoshi Yasuda¹
Washington Luiz de Barros Melo²

Abstract

This paper is concerned with the development of a photoacoustic method to determine the porosity of vitreous membranes which are used as filtering means. The membranes were made with different percentages of porous: 10 %, 20%, 30% and 40%, through the filler principle. After the sinterization of the membranes, two different independent processes were carried out for the elimination of the inert material and uniformization of the thickness: i) membranes first washed and then sanded; ii) membranes first sanded and then washed. The photoacoustic measurements of the membranes with different porosities were obtained in the condition of modulation frequency scan, 12 to 500 Hz, and using the white light. The development of the methodology uses two types of backing material for the photoacoustic measurements: one called "white support" and the other called "black support". For each measured sample in each backing material, the amplitude of the photoacoustic signs are different in the modulation frequency scan of the light. These amplitudes were related among themselves and normalized by the membranes mass. This procedure was applied to all membranes thus allowing the distinction among those with different porosities.

Introdução

O efeito fotoacústico (PA) foi primeiro constatado por Alexander Graham Bell em 1880 através de “observações” dos efeitos sonoros produzidos por um sólido ao ser iluminado pela luz do Sol modulada, dentro de uma câmara (Rosencwaig, 1980). Abandonado a vários anos por ser considerado um efeito sem fins práticos para sólidos na época, o efeito PA ressurgiu como uma valiosa técnica espectroscópica para sólidos a partir da década de setenta com vários trabalhos teóricos como os de Rosencwaig & Gersho (1976) e McDonald & Wetsel (1978).

Uma amostra sólida absorvendo a luz modulada gera ondas de calor que, por sua vez, se propagam através da amostra (difusão térmica). Também ocorrem variações no volume da amostra (expansão térmica) e flexão devido ao gradiente de temperatura que surge ao longo de sua espessura (flexão termoelástica) de acordo com suas características físicas. A variação da temperatura (ondas de calor) gera uma variação de pressão na camada de ar em torno da amostra dentro da câmara PA, isto é, ondas sonoras, as quais são detectadas por um microfone que as converte em sinal elétrico, também denominado sinal PA (fotoacústico). Sendo uma técnica não destrutiva e dependente principalmente da frequência de modulação e das propriedades ópticas e térmicas da amostra, a técnica PA vem sendo aplicada para diversos fins, por exemplo, nas caracterizações térmicas em diferentes materiais (Melo, 1992).

Neste trabalho é apresentado o desenvolvimento de uma metodologia para a determinação da porosidade de membranas vítreas. Tradicionalmente, este tipo de medição é realizado através do porosímetro de mercúrio ou por densidade. O método por mercúrio é destrutivo, de alto custo, necessitando diversas horas para realizar uma análise, enquanto aquele por densidade, apesar de ser simples, é impreciso. Propomos um método não destrutivo, de baixo custo, de curto tempo de análise, que tem como princípio físico o efeito fotoacústico, e não sendo intrusivo, a amostra pode ser reaproveitada, podendo ser considerado um método a seco.

As membranas vítreas porosas são indicadas para aplicações em meios ou condições quimicamente agressivas. A escolha das membranas vítreas porosas neste trabalho se deve a sua estabilidade química e física para servirem como amostras testes no desenvolvimento de um método de baixo custo para a determinação de porosidades. Também pelo fato destas serem objeto de estudo pela Embrapa Instrumentação Agropecuária (Assis, 1998) na purificação de águas contaminadas por resíduos químicos diversos ou agrotóxicos.

Materiais e Método

Estas membranas foram processadas utilizando-se como matéria prima garrafas encontradas no comércio em geral, a fim de minimizar os custos. Estas foram trituradas até obter a forma de pó. Os pós vítreos foram peneirados e separados em duas granulósidades diferentes: pós entre 106 μm (150 Tyler/Mesh) e 212 μm (65 Tyler/Mesh) e pós entre 212 μm e 500 μm (32 Tyler/Mesh).

As membranas vítreas foram produzidas através da técnica de preenchimento (Assis, 1998) com a adição de diferentes percentagens de material inerte: 10, 20, 30 e 40, para a formação dos poros como ilustrado na figura 1. O material inerte utilizado foi NaCl (Synth P.A. - P.M. 58,44) de granulósidade cerca de 200 μm e a sinterização da mistura ocorreu em um patamar de 700 $^{\circ}\text{C}$ por 60 min, sendo o aquecimento na taxa de 5 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$, já o resfriamento ocorreu de forma lenta conforme a perda de calor do forno. Estas condições de sinterização resultaram em membranas com melhores parâmetros de permeabilidade, necessários a um desempenho mais eficiente durante a microfiltração (Vasques, 2001). Após o processo de sinterização, um lote das membranas foi lixado até uma espessura padronizada em 4 mm e 35 mm de diâmetro, em seguida foi lavado em água corrente para a remoção da fase inerte durante cerca de 48 horas. A este procedimento foi denominado de Processo 1. Um outro lote foi primeiro lavado e depois lixado nas mesmas condições e dimensões das anteriores, foi denominado de Processo 2. Estas dimensões possibilitam rigidez mecânica, ampla área de iluminação dentro da câmara PA, além da possibilidade do uso em outros equipamentos de medição tal como medidor de permeabilidade.

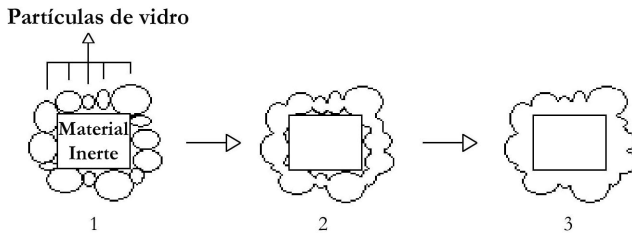


Fig. 1 Esquema da formação de poros pela técnica de preenchimento. (1) Mistura (Pó de vidro + Material inerte, NaCl) ; (2) Durante a sinterização; (3) Resultado após a sinterização e a remoção do material inerte.

As medidas PA foram realizadas utilizando-se o espectrômetro fotoacústico (ver figura 2), o qual é composto das seguintes partes: lâmpada de Halogênio de 250W (Oriell); lentes condensadoras; obturador; chopper de frequência variável (Oriell); espelho; câmara fotoacústica com microfone B&K Falcon 4192; amplificador Nexus (B&K); amplificador Lock-in (Stanford, model SR530); e computador com o programa de aquisição de dados.

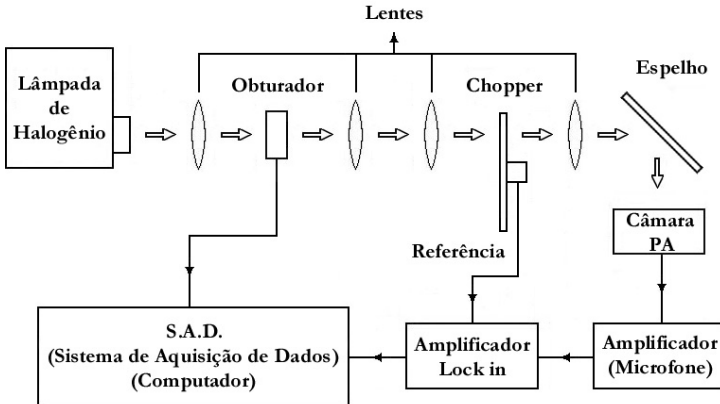


Fig. 2 Esquema do espectrômetro fotoacústico.

As membranas vítreas apresentam alto espalhamento e transmissão difusa da luz, isto é, são amostras semi-transparentes. Devido a essas características aplicamos os modelos de Rosencwaig & Gersho (1976) e de Melo (1995). O primeiro modelo trata do sinal PA quando a amostra absorve a luz modulada e a converte em ondas de calor as quais se propagam através da amostra (difusão térmica) e geram as ondas sonoras. O modelo de Melo (1995) trata do caso de uma amostra transparente e de um suporte de amostra absorvedor, onde o sinal PA sofre uma contribuição das ondas de calor que são geradas pelo suporte e difundidas através da amostra. Visando atender aos requisitos desses modelos e das dimensões das membranas, foi construída uma câmara PA de propósito geral e dois suportes idênticos de alumínio. Sendo a base de um deles revestida por uma camada de tinta nanquim (Suporte P - preto), e a do outro mantida em seu estado original (Suporte B - branco). Os sinais PA dos suportes vazios apresentaram comportamentos proporcionais ao inverso da frequência, mas com níveis de amplitude diferentes. A amplitude do sinal do suporte P é maior que a amplitude do sinal do suporte B, como previsto pelo modelo de Rosencwaig & Gersho (1976).

Com o suporte B, as amplitudes dos sinais PA das membranas com diferentes porosidades não apresentaram distinções significativas, as amplitudes decaíram com o inverso da frequência (f^{-1}). Já com o uso do suporte P a luz transmitida através da amostra é absorvida pela camada de tinta, que a converte em calor, resultando em uma dependência diferente das amplitudes do sinal PA em relação à frequência, em comparação àquelas obtidas no caso anterior, isto é, o decaimento das amplitudes não se comportou com f^{-1} . Acredita-se que este fato se deve à geração de ondas acústicas pelo calor gerado no suporte P que se propagam diferentemente através das amostras. O contato entre as membranas e o suporte de amostras não é direto, isto é, a rugosidade da superfície mantém uma fina camada de gás entre a membrana e a superfície do suporte.

Resultados e Discussões

Aplicando a equação abaixo, Eq.1, foi possível distinguir e relacionar cada membrana em relação às demais quanto a sua porosidade, além disso, o resultado obtido por esta equação foi normalizado pela massa da membrana submetida ao processo1 ou processo 2. Isto pode ser visto nas figuras 3 e 4 para membranas produzidas com grãos entre 106 m e 212 m e com grãos entre 212 m e 500 m nas figuras 5 e 6.

$$R = \frac{(Amplitude\ do\ Sinal\ PA)_{Suporte\ P}}{(Amplitude\ do\ Sinal\ PA)_{Suporte\ B}} \quad (1)$$

As figuras 3 e 5 correspondem às amostras tratadas pelo processo 1, enquanto que as figuras 4 e 6 correspondem ao processo inverso (processo2). Observa-se diferenças nos níveis das amplitudes do sinal PA normalizadas em relação aos dois processos na produção das membranas. Possivelmente isto seja devido às diferenças que ocorrem nas superfícies dessas membranas, ou seja, as membranas obtidas no processo 1 apresentaram baixa resistência mecânica comparadas àquelas obtidas no processo 2.

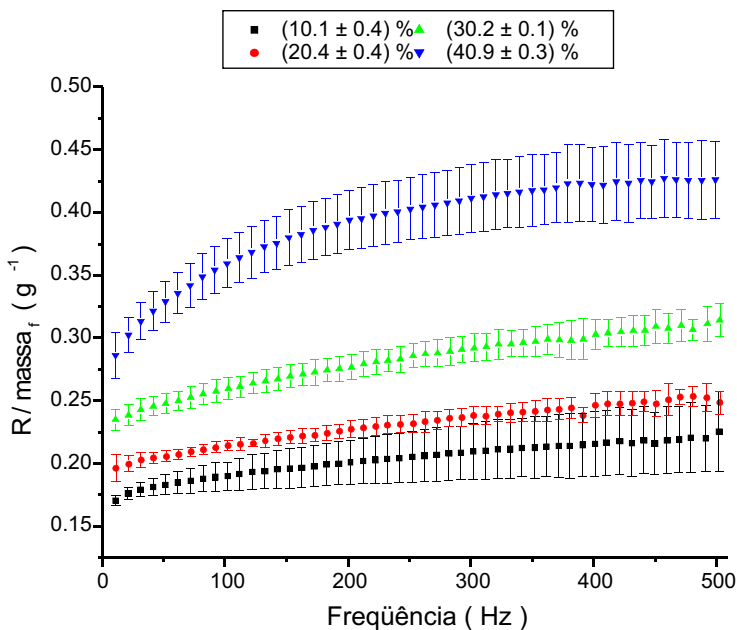


Fig. 3. Amplitudes PA médias normalizadas das membranas. Membranas produzidas com grãos entre 106 m. e 212 m, tratada pelo processo 1. A legenda indica as porosidades médias das membranas.

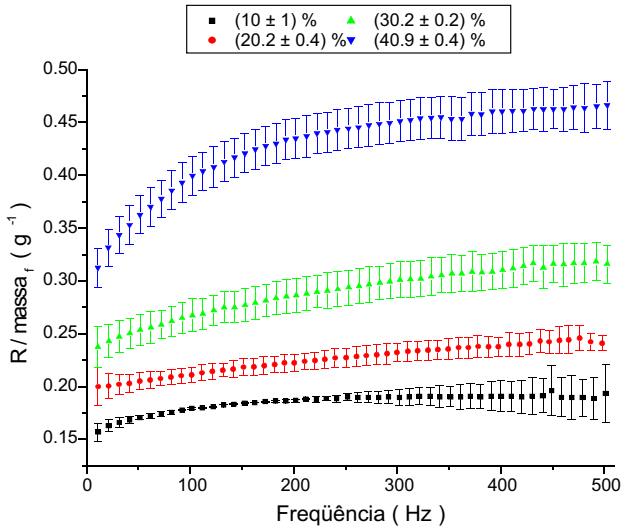


Fig. 4. Amplitudes PA médias normalizadas das membranas. Membranas produzidas com grãos entre 106 m. e 212 m, tratada pelo processo 2. A legenda indica as porosidades médias das membranas.

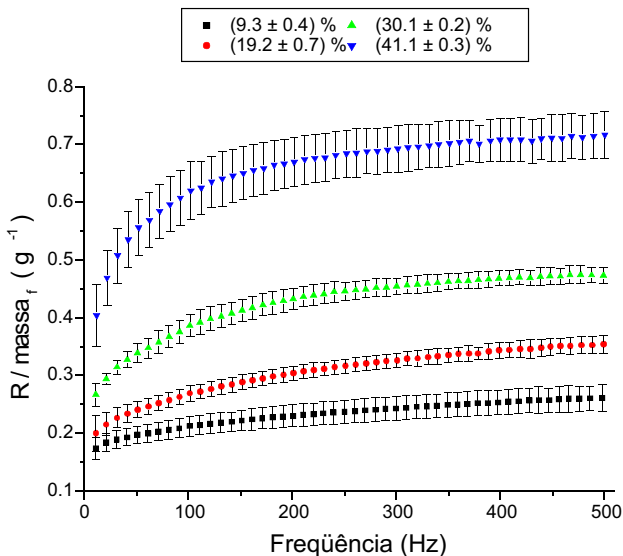


Fig. 5. Amplitudes PA médias normalizadas das membranas. Membranas produzidas com grãos entre 212 m. e 500 m, tratada pelo processo 1. A legenda indica as porosidades médias das membranas.

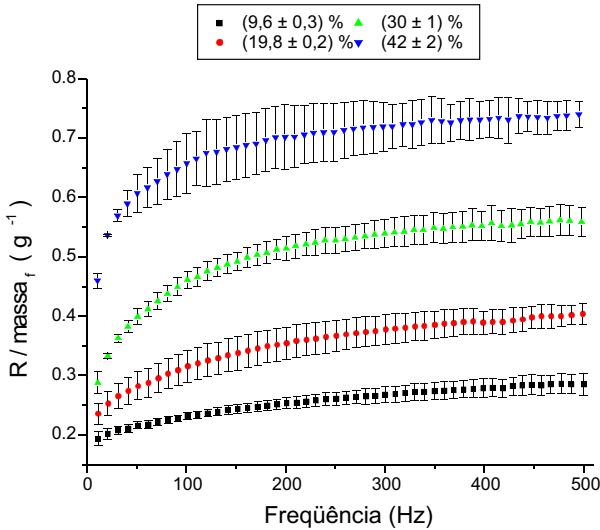


Fig. 6. Amplitudes PA médias normalizadas das membranas. Membranas produzidas com grãos entre 212 μm e 500 μm , tratada pelo processo 2. A legenda indica as porosidades médias das membranas.

As membranas do processo 1 apresentam amplitudes do sinal PA normalizadas acima daquelas das membranas obtidas no processo 2. Isto pode ser devido ao fato das membranas menos resistentes terem uma densidade aparente menor, ou seja, superfícies mais porosas. Isto faz com que as ondas sonoras geradas pelo aquecimento periódico do suporte P contribuam mais significativamente para a amplitude do sinal PA. Esta contribuição é, provavelmente, devido à pressão do gás aquecido entre as superfícies rugosa da membrana e a do suporte P. Para uma membrana cuja a superfície é menos porosa, a massa de gás é menor comparada ao caso anterior, então, o calor armazenado é menor, conseqüentemente, menor é a pressão.

Ainda pode-se observar que nas figuras 3 a 6 os perfis de comportamento versus frequência de modulação são similares, crescem com o aumento da frequência e tendem a permanecer constantes em altas frequências. Para as membranas menos porosas, o sinal PA normalizado é menos sensível à dependência da frequência e cresce a medida que a porosidade aumenta. As figuras 7 e 8 ilustram a dependência da amplitude do sinal PA normalizado com a porosidade das membranas na frequência de modulação de 400 Hz. Isto corresponde à determinação da porosidade das membranas usando-se apenas uma frequência de modulação e uma varredura no tempo, implicando em uma diminuição do tempo de análise. A escolha desta frequência se deu devido à tendência das curvas a se tornarem mais constantes a partir deste valor em diante.

Os sinais PA normalizados na frequência de 400 Hz, figuras 7 e 8, apresentaram um perfil de comportamento muito similares, porém, para membranas produzidas com grãos entre 106 μm e 212 μm não houve grandes diferenças quanto ao processo 1 e 2 de tratamento das membranas. Enquanto que para membranas produzidas com grãos entre 212 μm e 500 μm houve uma maior distinção. Este fato se atribui, possivelmente, ao tamanho dos poros e das partículas vítreas das membranas.

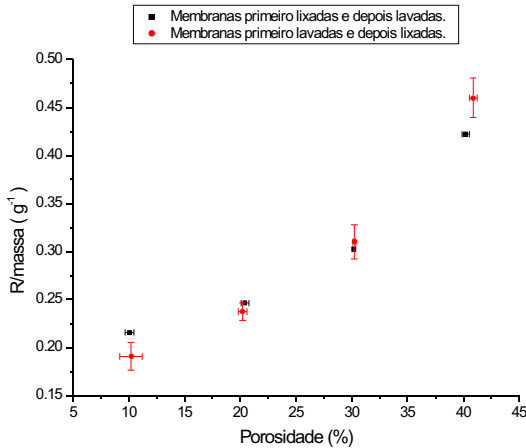


Fig. 7. Comportamento da amplitude do sinal PA normalizado na frequência de 400 Hz. Membranas produzidas com grãos entre 106 μm e 212 μm .

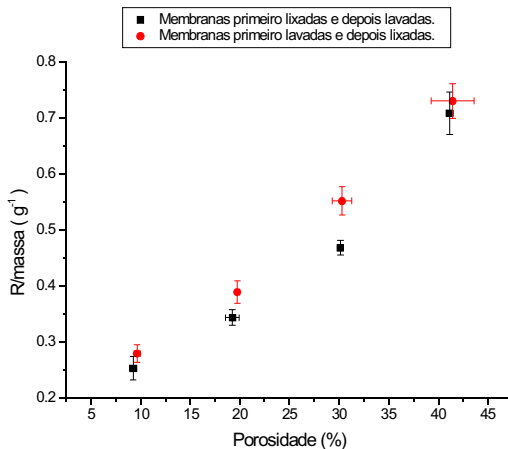


Fig. 8. Comportamento da amplitude do sinal PA normalizado na frequência de 400 Hz. Membranas produzidas com grãos entre 212 μm e 500 μm .

Conclusão

Através dos resultados acima, concluímos que a técnica PA é uma ferramenta promissora em estudos de membranas vítreas, nas quais foi capaz de distingui-las quanto a sua porosidade e a sua superfície. O fato destas membranas serem altamente espalhadoras e transmissoras de luz visível as tornam um caso especial na obtenção do sinal PA. Desta forma, outros tipos de amostras de diferentes estruturas e opacidade podem ser analisadas através desta técnica não intrusiva e não destrutiva, já que as amostras podem ser reaproveitadas após as análises. Ainda há muito o que se estudar para entender todos fenômenos que envolvem a interação do sinal PA com os poros e as partículas sólidas.

Referência Bibliográfica

- ASSIS, O. B. G. *Processamento de filtros de vidro pela técnica de preenchimento para aplicações em microfiltração*. São Carlos: Embrapa Instrumentação Agropecuária, 1998. 5 p. (Embrapa Instrumentação Agropecuária. Comunicado Técnico, 253).
- MCDONALD, F. A; WETSEL Jr., G. C. *Generalized theory of photoacoustic effect*, *Journal of Applied Physics*, New York, v. 49, n. 4, p. 2313-2322, 1978.
- MELO, W. L. B; FARIA R. M. Photoacoustic procedure for a measuring thermal parameters of transparent solids. *Applied Physics Letters*, New York, v. 67, n.26, p. 3893-3895, 1995.
- MELO, W. L. B. *Contribuições às técnicas de espectroscopia fototérmicas e aplicações a materiais poliméricos*. 1992. 120 f. Tese (Doutorado em Ciências/Física Aplicada) - Instituto de Física e Química de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos.
- ROSENCWAIG, A.; GERSHO, A. *Theory of the photoacoustic effect with solids*, *Journal Applied Physics*, New York, v. 47, n. 1, p. 64-69, 1976.
- ROSENCWAIG, A. Photoacoustic and photoacoustics spectroscopy. New York: J. Wiley, 1980.
- VASQUES, R. A. *Preparação e caracterização de elementos vítreos porosos para uso em microfiltração*, 2001. 116 f. (Dissertação - Mestrado em Ciências) Instituto de Química de São Carlos,. Universidade de São Paulo, São Carlos.