

DETERMINAÇÃO EXPERIMENTAL DA RELAÇÃO FUNCIONAL ENTRE ÍNDICE DE REFRAÇÃO E TEMPERATURA PARA SOLUÇÕES DE CLORETO DE AMÔNIA

Cleyton Senior Stampa – cleytonstampa@aol.com

Universidade Católica de Petrópolis, Departamento de Engenharia Mecânica

CEP: 25685-070 – Petrópolis, RJ, Brasil

Sergio Leal Braga – slbraga@mec.puc-rio.br

Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro, Departamento de Engenharia Mecânica

CEP: 22453-900 – Rio de Janeiro, RJ, Brasil

***Resumo:** O conhecimento do índice de refração de uma substância composta pode ser utilizado na determinação indireta de muitas grandezas, tais como: viscosidade, concentração, condutividade, calor específico e outras. No estudo dos processos de mudança de fase de substâncias binárias, o conhecimento dos campos de concentração e temperatura têm importância fundamental. O fato do índice de refração de soluções aquosas de cloreto de amônia ($\text{NH}_4\text{Cl}-\text{H}_2\text{O}$), bastante utilizadas como modelos transparentes de ligas metálicas, variar com a temperatura e, principalmente, com a concentração, sugere um estudo experimental de comportamento entre estas três grandezas. No presente trabalho é reportado um experimento de resfriamento de soluções desta substância, com concentrações de 5%, 10%, 15%, 19,7%, 24%, 28% e 32%, em peso de NH_4Cl , no qual se determinou uma relação funcional entre índice de refração e temperatura para cada uma delas. A partir destas relações, é possível determinar-se valores de concentração dentro da faixa analisada, medindo-se índices de refração e temperaturas.*

***Palavras chave:** índice de refração, temperatura, substâncias multicomponentes, concentração.*

1. INTRODUÇÃO

Em trabalhos experimentais referentes à estudos de transferência de calor e massa, envolvendo mudança de fase com convecção termo-solutal, existem muitas dificuldades para se medir valores de concentração. Um exemplo de grande relevância ocorre no campo da metalurgia, tipicamente na produção de fundidos. Como a observação direta desses processos quase sempre não é possível, muitos pesquisadores utilizam substâncias multi-componentes, como modelos transparentes. Uma destas, de grande importância, é o sistema $\text{NH}_4\text{Cl}-\text{H}_2\text{O}$, que é frequentemente usado em estudos de solidificação dendrítica de misturas binárias (Benon & Incropera, 1987; Beckermann & Viskanta, 1988; McCAY et al., 1993), pois sua solidificação é similar a das ligas metálicas.

O presente trabalho tem por objetivo correlacionar experimentalmente concentração, temperatura e índice de refração de soluções aquosas de cloreto de amônia. Para tal, diferentes misturas, com concentrações de 5%, 10%, 15%, 19,7%, 24%, 28% e 32% em peso de NH_4Cl foram investigadas. Para cada uma delas é determinada a relação entre o índice de refração do líquido e sua temperatura, nas vizinhanças do processo de solidificação.

Simulações de processos envolvendo mudança de fase desta solução são frequentemente realizadas. A modelagem do fenômeno envolve hipóteses, simplificações e aproximações que precisam ser avaliadas. A confrontação entre os campos de temperatura e concentração previstos com aqueles obtidos em trabalhos experimentais é a melhor forma de validar os resultados numéricos. Sabidamente o índice de refração desta substância varia com a temperatura e, mais fortemente, com a concentração (McCay et al., 1993). Desta forma, pode-se determinar, indiretamente, valores de concentração a partir da obtenção da temperatura e do índice de refração. Para tal, faz-se necessário o conhecimento da função que correlaciona estas variáveis. A contribuição do presente trabalho reside no fato de que a literatura pertinente (CRC, 1975), fornece valores de índice de refração até a concentração de 24% em peso de NH_4Cl e, somente, os referentes à temperatura de 20 C. Os resultados globais do estudo aqui apresentado, cobrem também, uma larga faixa de temperatura, elaborados em duas etapas distintas, descritas posteriormente.

2. APARATO EXPERIMENTAL

No presente trabalho são utilizados dois diferentes refratômetros. Um deles, recentemente desenvolvido, permite a determinação da concentração em processos de solidificação de modo contínuo, com mais rapidez e eficiência do que os métodos tradicionais (Stampa et al., 1999). O outro é um refratômetro comercial, de bancada.

O primeiro dos dois dispositivos citados acima, é um refratômetro óptico portátil. O circuito básico utilizado é o mostrado na Fig. 1. A luz emitida por um LED (Light Emitting Diode), de potência conhecida, é dirigida a um acoplador de duas entradas e duas saídas. Por uma dessas saídas, parte da luz é direcionada a um fotodetector, PR, de referência do circuito óptico, e o restante chega à extremidade da fibra que se encontra imersa no meio fluido. Quanto maior a diferença entre os índices de refração da fibra e do meio, maior a reflexão de luz na interface. A luz refletida é detectada no fotodetector PS. As relações entre estas grandezas são apresentadas mais adiante.

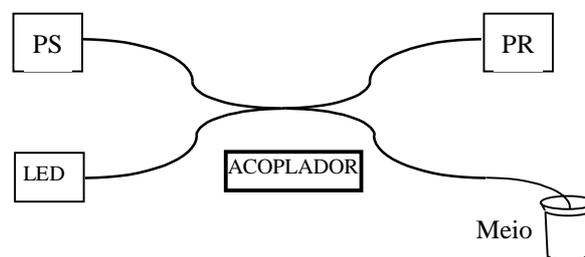


Figura 1- Circuito óptico básico.

Sendo os sinais envolvidos muito pequenos, faz-se necessária uma blindagem capaz de atenuar os ruídos provenientes do exterior. No interior desta blindagem estão montados os circuitos óptico e amplificadores dos sinais obtidos nos fotodetetores. Cada canal é conectado, através de um cabo coaxial, a um sistema de aquisição de dados para a leitura do sinal

elétrico, devidamente amplificado. Este sinal é então, armazenado e tratado por um microcomputador, onde é feito o cálculo do índice de refração. Sua fonte de luz é um LED com emissão num comprimento de onda de 1,3 μm e de 100 μW de potência. A fibra óptica usada em todo o dispositivo é do tipo monomodo, com diâmetro externo de 125 μm , com diodos PIN como fotodetetores.

Utilizou-se um sistema de aquisição de dados da marca Hewlett Packard, modelo HP3852A, cujo voltímetro digital possui resolução em pV. Para a faixa de índice de refração tratada nos experimentos, associada a potência óptica empregada, foi possível a obtenção do índice de refração com até quatro casas decimais. Nos experimentos realizados neste estudo, foi utilizado um termopar tipo K, de junção exposta, marca OMEGA, de diâmetro 0.508 mm, cujo sinal elétrico também foi lido pelo sistema de aquisição de dados, e tratado no microcomputador.

De acordo com a técnica de medição de índice de refração de meios fluidos (Stampa et al., 1999), aplicada no presente trabalho, a determinação do índice de refração do meio, n_m , é efetuada pela seguinte expressão:

$$n_m = \left[1,2 \times 10^{-5} (T_m - 21) + n_f \right] \left[\frac{(1 - R_m^{1/2})}{(1 + R_m^{1/2})} \right] \quad (1)$$

onde T_m é o valor da temperatura onde a fibra óptica está posicionada no meio fluido, sendo colhida por um termopar a ela atrelado. A referida técnica considera a reflexão de Fresnel na extremidade de uma fibra óptica, imersa em um meio fluido. A refletividade do meio, R_m , será definida no próximo item, durante a descrição da calibração do sensor óptico. No entanto, na aplicação da técnica, a refletividade também pode ser calculada pela seguinte expressão:

$$R_m = (P_S / P_R) / C_3 \quad (2)$$

onde P_S e P_R são os sinais elétricos que chegam aos fotodetetores dos canais de leitura e referência, respectivamente, lidos pelo voltímetro digital do sistema de aquisição de dados. O coeficiente C_3 é uma característica do sistema, obtido experimentalmente através da calibração do conjunto, conforme será visto adiante.

As outras medições de índices de refração foram realizadas num refratômetro de bancada. Um banho termostático conectado a este foi empregado para controlar a temperatura de cada amostra colocada no refratômetro. Este banho também foi utilizado nos experimentos realizados com o refratômetro portátil. Neste caso, as temperaturas das amostras foram lidas num termômetro de mercúrio, pertencente ao refratômetro, de resolução de 2 C.

3. CALIBRAÇÃO

A calibração da sonda óptica do refratômetro portátil foi efetuada com soluções de $\text{NH}_4\text{Cl-H}_2\text{O}$, de diferentes concentrações. O procedimento consistiu em imergir-se a sonda em amostras desta substância, cujo valor do índice de refração consta da literatura (CRC, 1975). Assim, os sinais P_S e P_R foram lidos pelo voltímetro digital, determinando-se o valor de C_3 através da expressão dada por

$$C_3 = (P_S / P_R) / R_m \quad (3)$$

onde o coeficiente de reflexão do meio, R_m , é definido por:

$$R_m = \frac{(n_m - n_f)^2}{(n_m + n_f)^2} \quad (4)$$

com n_m e n_f sendo os índices de refração do meio e da fibra, respectivamente. O valor do índice de refração adotado para a fibra foi de 1,4767 (Sterling & Donald, 1987 e Stampa et al., 1999). Quanto à calibração do termopar, a incerteza foi de $\pm 0.2^\circ \text{C}$, estimada ao nível de confiabilidade de 95 %.

Para os experimentos realizados com o refratômetro de bancada, a calibração deste foi efetuada através de um procedimento análogo ao adotado para o refratômetro portátil. Consistiu portanto, na medição do índice de refração de amostras de índice de refração conhecidos da literatura (CRC, 1975).

4. PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL

Como já mencionado, soluções de $\text{NH}_4\text{Cl-H}_2\text{O}$ são largamente empregadas em estudos de mudança de fase, onde os mecanismos de difusão de calor e massa acabam por influir decisivamente no processo e no sólido formado (Zeng & Faghri, 1994; Schneider & Beckermann, 1995 e Prescott, P. J. e Incropera, 1996). O diagrama de equilíbrio de fase desta solução, mostrado na Fig. 2, é do tipo eutético. A temperatura (T_E) e a concentração (C_E) para o ponto eutético são, respectivamente, 257.45 K e 0.197 em peso de NH_4Cl (Szekely & Jassal, 1978; Benon & Incropera, 1987 e International Critical Tables, 1928). Para o estudo de comportamento das variações assinaladas acima, foram utilizadas soluções com concentrações salinas de 5%, 10%, 15%, 19.7% (eutética), 24%, 28% e 32%. Estas concentrações abrangem uma faixa bastante ampla de valores de índice de refração.

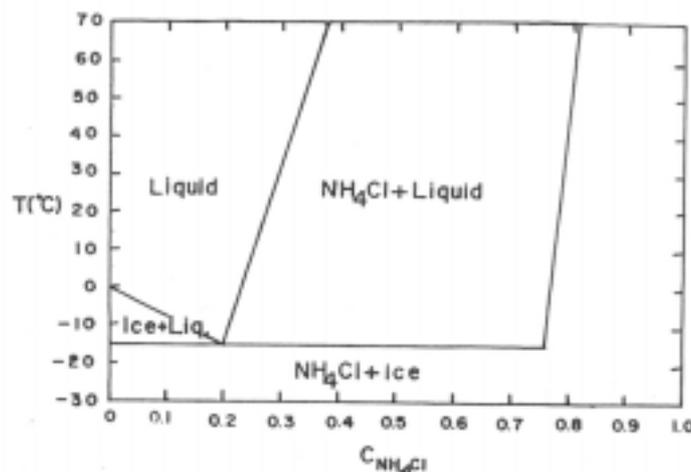


Figura 2.- Diagrama de equilíbrio de fase do sistema $\text{NH}_4\text{Cl-H}_2\text{O}$.

As soluções escolhidas para serem analisadas no refratômetro portátil, foram as de concentração de 5%, 10%, 15% e 19,7%. Esta escolha se deve ao fato de que as três primeiras concentrações, possuem os respectivos valores de índice de refração conhecidos da literatura (CRC, 1975). A quarta delas, correspondente à solução eutética, foi analisada por ambos os refratômetros, já que o índice de refração constante da literatura é o referente ao da concentração de 20%. Optou-se portanto, em avaliar o lado hipo-eutético do diagrama da Fig. 2, aplicando-se a técnica experimental citada anteriormente (Stampa, 1999). Para o lado hiper-

eutético, escolheu-se um refratômetro de bancada, visto que a literatura fornece índices de refração somente até a concentração salina de 24%.

O procedimento experimental padrão, adotado em todos os testes realizados com o refratômetro portátil, consiste em introduzir um tubo de ensaio, contendo a solução pré-determinada de cloreto de amônia em um banho termostático. A sonda óptica acoplada a um termopar, é inserida na solução. Este par de sensores é imobilizado em um ponto fixo próximo ao fundo do tubo de ensaio, sem tocá-lo, que é vedado em seguida.

Os experimentos consistem basicamente no resfriamento contínuo de cada uma das amostras. As faixas de temperatura adotadas, para cada caso, variam desde a respectiva temperatura da linha de *liquidus*, início da solidificação correspondente àquela concentração, até uma temperatura tipicamente 40 a 50°C acima desta. Nestas faixas de temperatura, sem haver mudança de fase, a concentração permanece uniforme e, portanto, ficam evidenciadas as influências das variações de temperatura (e concentração entre as amostras) no índice de refração. Estas influências somente têm validade na fase totalmente líquida, pois a partir do início da solidificação, a concentração do líquido remanescente passa a variar em função da rejeição de soluto para a fase líquida, no caso de soluções hipo-eutéticas, e de solvente no caso de soluções hiper-eutéticas. Os sinais elétricos provenientes do refratômetro e do termopar eram coletados pelo sistema de aquisição de dados, sendo posteriormente tratados em um micro-computador.

Quanto aos experimentos com o refratômetro de bancada, amostras de solução, com concentrações salinas de 19,7%, 24%, 28% e 32%, foram resfriadas pela circulação de fluido proveniente do mesmo banho termostático, já mencionado, através do trocador de calor do equipamento existente para tal. Os valores de índice de refração e temperatura foram tomados com base em intervalos discretos de temperatura, sempre após o estabelecimento do equilíbrio térmico.

5. RESULTADOS

A Fig. 3 apresenta os resultados dos experimentos realizados neste trabalho. As curvas obtidas com o refratômetro portátil são contínuas enquanto as obtidas no refratômetro de bancada são discretas. A concentração do eutético é apresentada, conforme já mencionado, pelas duas técnicas.

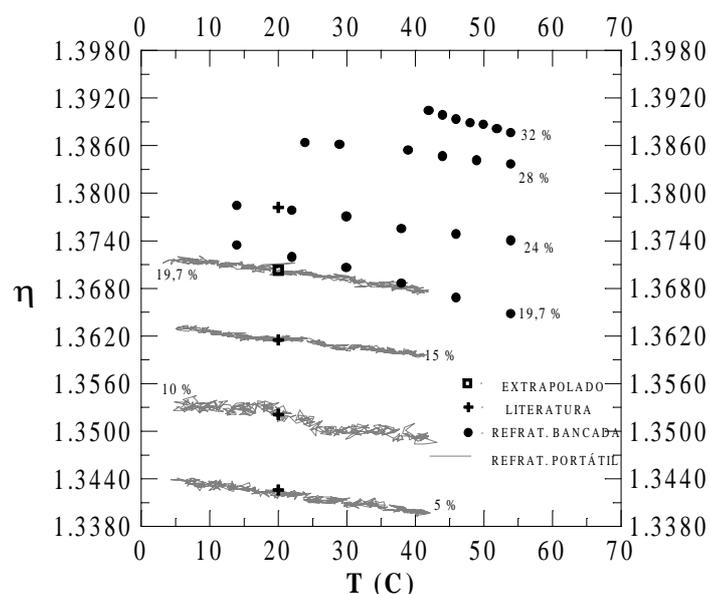


Figura 3.-Influência da temperatura e concentração no índice de refração.

Nota-se imediatamente que a variação do índice de refração com a concentração é bastante mais acentuada do que com a temperatura. Este gráfico corresponde aos resultados dos experimentos realizados para a determinação da relação funcional entre n, T e C, que somente poder ser determinada, isolando-se os efeitos de temperatura e concentração no índice de refração. Isto é conseguido realizando-se resfriamentos de amostras de diferentes concentrações e considerando-se somente os dados até as respectivas temperaturas de início de solidificação.

Em relação à Fig. 3, uma curva foi ajustada para cada concentração avaliada, tendo por base os pares de dados experimentais (n,T). Como resultado final e com base nas funções ajustadas, foi montada a Tabela 1, que relaciona o índice de refração com a temperatura e a concentração mássica para as soluções aquosas de cloreto de amônia consideradas.

Tabela 1- Índice de Refração como função da Temperatura e Concentração.

| CONCENTRAÇÃO (% de NH ₄ Cl) | 5% | 10% | 15% | 19,7% | 19,7% | 24% | 28% | 32% |
|-------------------------------------------|--------------------|--------------------|--------------------|--------------------|------------------|------------------|------------------|------------------|
| | REFRAT. PORTÁT. | REFRAT. PORTÁT. | REFRAT. PORTÁT. | REFRAT. PORTÁT. | REFRAT. BANC. | REFRAT. BANC. | REFRAT. BANC. | REFRAT. BANC. |
| TEMPERATURA (°C) | | | | | | | | |
| 50 | 1.3388 | 1.3464 | 1.3588 | 1.3668 | 1,3647 | 1,3732 | 1,3828 | 1,3874 |
| 48 | 1.3390 | 1.3469 | 1.3590 | 1.3671 | 1,3652 | 1,3734 | 1,3831 | 1,3878 |
| 46 | 1.3393 | 1.3475 | 1.3592 | 1.3673 | 1,3657 | 1,3736 | 1,3833 | 1,3882 |
| 44 | 1.3395 | 1.3479 | 1.3594 | 1.3675 | 1,3662 | 1,3738 | 1,3836 | 1,3887 |
| 41,6 | 1.3397 | 1.3485 | 1.3596 | 1.3678 | 1,3668 | 1,3741 | 1,3839 | 1,3895 |
| 40 | 1.3399 | 1.3489 | 1.3597 | 1.3680 | 1,3671 | 1,3743 | 1,3841 | |
| 38 | 1.3401 | 1.3493 | 1.3599 | 1.3682 | 1,3676 | 1,3746 | 1,3843 | |
| 36 | 1.3404 | 1.3497 | 1.3601 | 1.3684 | 1,3680 | 1,3749 | 1,3845 | |
| 34 | 1.3406 | 1.3501 | 1.3603 | 1.3686 | 1,3685 | 1,3752 | 1,3847 | |
| 32 | 1.3408 | 1.3504 | 1.3605 | 1.3688 | 1,3689 | 1,3755 | 1,3849 | |
| 30 | 1.3410 | 1.3508 | 1.3607 | 1.3691 | 1,3693 | 1,3758 | 1,3850 | |
| 28 | 1.3413 | 1.3511 | 1.3608 | 1.3693 | 1,3698 | 1,3760 | 1,3851 | |
| 26 | 1.3415 | 1.3514 | 1.3610 | 1.3695 | 1,3702 | 1,3763 | 1,3852 | |
| 23,1 | 1.3418 | 1.3517 | 1.3613 | 1.3698 | 1,3707 | 1,3766 | 1,3852 | |
| 20 | 1.3422 | 1.3521 | 1.3616 | 1.3702 | 1,3713 | 1,3769 | | |
| 18 | 1.3424 | 1.3523 | 1.3618 | 1.3704 | 1,3716 | 1,3771 | | |
| 16 | 1.3426 | 1.3525 | 1.3620 | 1.3706 | 1,3720 | 1,3772 | | |
| 14 | 1.3429 | 1.3527 | 1.3622 | 1.3708 | 1,3723 | 1,3773 | | |
| 12 | 1.3431 | 1.3528 | 1.3623 | 1.3711 | 1,3726 | 1,3773 | | |
| 10 | 1.3433 | 1.3529 | 1.3625 | 1.3713 | 1,3729 | 1,3773 | | |
| 8 | 1.3435 | 1.3530 | 1.3627 | 1.3715 | 1,3731 | 1,3773 | | |
| 6 | 1.3438 | 1.3531 | 1.3629 | 1.3717 | 1,3734 | 1,3771 | | |
| 4,5 | 1.3439 | 1.3531 | 1.3630 | 1.3719 | 1,3735 | 1,3770 | | |
| 2 | 1.3442 | 1.3532 | 1.3633 | 1.3722 | 1,3738 | | | |
| 0 | 1.3444 | 1.3532 | 1.3635 | 1.3724 | 1,3740 | | | |
| -2 | 1.3447 | 1.3532 | 1.3636 | 1.3726 | 1,3742 | | | |
| -3.9 | 1.3449 | 1.3532 | 1.3638 | 1.3728 | 1,3743 | | | |
| -6 | | 1.3531 | 1.3640 | 1.3731 | 1,3744 | | | |
| -7.8 | | 1.3530 | 1.3642 | 1.3733 | 1,3745 | | | |
| -11.7 | | | 1.3646 | 1.3737 | 1,3747 | | | |
| -15,7 | | | | 1.3741 | 1,3747 | | | |

Tabela 2-Incertezas experimentais associadas com a Tab. 1.

| CONCENTRAÇÃO (% DE NH ₄ Cl) | 5% REFRAT. PORTÁT. | 10% REFRAT. PORTÁT. | 15% REFRAT. PORTÁT. | 19,7% REFRAT. BANC.. | 19,7% REFRAT. BANC. | 24% REFRAT. BANC. | 28% REFRAT. BANC. | 32% REFRAT. BANC. |
|--------------------------------------------------------------------------------------------------|--------------------------|---------------------------|---------------------------|----------------------------|---------------------------|-------------------------|-------------------------|-------------------------|
| INCERTEZA TOTAL NO ÍNDICE DE REFRAÇÃO PARA AS CURVAS DE AJUSTE DAS RELAÇÕES n x T | ±0,0007 | ±0,0013 | ±0,0005 | ±0,0006 | ±0,0007 | ±0,0008 | ±0,0009 | ±0,0037 |

6. CONCLUSÃO

O presente trabalho foi motivado pelas grandes dificuldades existentes na obtenção de valores de concentração de soluções aquosas, quando se aborda trabalhos experimentais e/ou numéricos relativos à estudos envolvendo convecção natural térmica e solutal. Neste estudo, considerou-se uma substância binária, NH₄Cl-H₂O, amplamente empregada em diversas pesquisas científicas, face à semelhança do seu processo de solidificação com os metais. Foi gerada uma tabela contendo relações funcionais entre índice de refração, temperatura e concentração, cobrindo extensas faixas de concentração e temperatura, que ampliam, sobremaneira, o seu horizonte de aplicação. A partir da medição das duas primeiras grandezas relacionadas, obtém-se os valores de concentração desejados.

Priorizando-se a prática experimental, no levantamento das relações entre índice de refração e temperatura, utilizou-se duas instrumentações diferentes. Uma envolvendo um refratômetro de bancada tradicional, com baixa eficácia em termos de prática de medição em experiências dinâmicas. A outra envolve um refratômetro portátil, que opera segundo a reflexão de Fresnel, construído para aplicações em estudos experimentais onde a retirada de amostras não é desejável e pretende-se uma avaliação contínua no tempo. Os resultados mostraram que a determinação experimental de valores de concentração, quer seja pelo refratômetro portátil ou pelo de bancada, apresentam valores similares em termos das incertezas e variações apresentadas no item 5. Portanto, ratifica o emprego da técnica experimental recentemente desenvolvida, citada no presente trabalho. Os resultados ampliam os dados disponíveis na literatura para utilização em comparações de simulações numéricas com testes experimentais.

REFERÊNCIAS

- Beckermann, C. & Viskanta, R., 1988, Double-diffusive Convection During Dendritic Solidification of a Binary Mixture, *Physics Chemistry Hydrology*, Vol. 10, pp. 195-213.
- Benon, W. D. & Incropera, F. P., 1987, A Continuum Model for Momentum, Heat and Species Transport in Binary Solid-Liquid Phase Change System- II Applications to Solidification in a Rectangular Cavity, *Int. J. of Heat and Mass Transfer*, Vol.30, pp. 2171-2187.
- CRC Handbook of Chemistry and Physics, 1975, 56th edition, CRC Press.
- International Critical Tables of Numerical Data, 1928, Physics, Chemistry and Technology 3, 60 and 4, 218.

- McCay, M. H. ; McCay, T. D. & Hopkins, J. A., 1993, The Nature and Influence of Convection on the Directional Dendritic Solidification of a Metal Alloy Analog, NH₄Cl, and H₂O, Metallurgical Transactions B, Vol. 24B, August, pp. 669-675.
- Prescott, P. J. & Incropera, F. P., 1996, Convective Heat and Mass Transfer in Alloy Solidification”, In Advances in Heat Transfer, Academic Press, Vol. 28, pp. 231-238.
- Schneider, M. C. & Beckermann, C., 1995, Formation of Macrosegregation by Multicomponent Thermosolutal Convection During the Solidification of Steel, Metall. Trans. A, Vol. 26, pp. 2373-2388.
- Stampa, C. S. , Szwarcman, M. H. , Matos, C. J., Valente, L. C. G. & Braga, S. L., 1999, Técnica experimental para medições simultâneas do índice de refração de meios fluidos, em tempo real. Congresso Brasileiro de Engenharia Mecânica – COBEM, 1999.
- Sterling, Donald J., 1987, Technician’s Guide to Fiber Optics, Delmar Publishers Inc.
- Szekely, J. & Jassal, A. S., 1978, An Experimental and Analytical Study of the Solidification of a Binary Dendritic System, Metall. Trans. B, Vol. 9, pp. 389-398.
- Zeng, X.. & Faghri, A., 1994, Temperature-Transforming Model for Binary Solid-Liquid Phase Change Problems- Part II : Numerical Solution, Numeric Heat Transfer B, Vol. 25, pp. 481-500.