

CACILDO BAPTISTA PALHARES JUNIOR

**ESTUDO DE ABSORÇÃO ACÚSTICA EM LÍQUIDOS —
MEDIÇÃO EM SUBSTÂNCIAS PURAS E MISTURAS
BINÁRIAS**

Disertação apresentada à Escola
Politécnica da Universidade de São
Paulo para obtenção do título de Mestre
em Engenharia.

Área de Concentração:
Engenharia Mecânica

Orientador:
Julio Cezar Adamowski

São Paulo
1994

Palhares Júnior, Cacildo Baptista

**Estudo de absorção acústica em líquidos —
medição em substâncias puras e misturas binárias. São
Paulo, 1994.**

68 p.

**Dissertação (Mestrado) - Escola Politécnica da
Universidade de São Paulo. Departamento de Engenharia
Mecânica.**

**1. Medição de absorção acústica 2. Ultra-som I.
Universidade de São Paulo. Escola Politécnica.
Departamento de Engenharia Mecânica II.t**

DEDALUS - Acervo - EPMN



31600009977

Aos meus pais

AGRADECIMENTOS

Ao meu colega Flávio Buiochi, pelas proficuas discussões, delas resultando proveitosas sugestões. Esse trabalho não poderia ser feito sem ele.

À Guiomar Ida Bragato, pela paciência pelas minhas horas de trabalho e apoio para a conclusão deste mestrado.

A Julio Cezar Adamowski, pela orientação.

Aos mestres Emílio Carlos Neli Silva e Cláudio Simon e ao mestrando Ricardo Tokio Higuti.

Ao professor Válter Alves, pelo empréstimo do viscosímetro.

Ao professor Rubens Sigelman.

SUMÁRIO

Lista de abreviaturas	
Lista de símbolos	
Resumo	
"Abstract"	
1 INTRODUÇÃO	1
1.1 Introdução	1
1.2 Objetivos	1
1.3 Justificativas	2
1.4 Organização	3
2 ABSORÇÃO CLÁSSICA	5
2.1 Introdução	5
2.2 Equação da onda para fluidos com introdução de perdas	6
2.3 Conceito de relaxação	11
2.4 Absorção clássica	12
2.5 Coeficiente de viscosidade de volume	16
3 ABSORÇÃO EM MISTURAS BINÁRIAS E EM GLICERINA	18
3.1 Introdução	18
3.2 Absorção em misturas binárias	19
3.3 Absorção em glicerina	26
4 RESULTADOS EXPERIMENTAIS	28
4.1 Introdução	28
4.2 Métodos de medição de absorção acústica, velocidade de propagação acústica, densidade e de cálculo da absorção clássica	28

4.3 Método de medição de viscosidade	33
4.4 Controle de temperatura da célula de medição	36
4.5 Características das experiências realizadas	37
4.6 Resultados experimentais de absorção, velocidade de propagação acústica, densidade e viscosidade	40
5 DISCUSSÃO E CONCLUSÕES	59
5.1 Discussão	59
5.2 Conclusões	62
5.3 Propostas para desenvolvimentos futuros	63
REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	65

LISTA DE ABREVIATURAS

AII	Líquidos anômalos classe II
FFT	Transformada rápida de Fourier (<i>fast Fourier transform</i>)
GPIB	<i>General Purpose Interface Bus</i>
NII	Líquidos normais classe II
PA	Para análise
PVDF	<i>Poly-Vinylidene Fluoride</i>
RS	Método de Romanov e Solov'ev

LISTA DE SÍMBOLOS

a	Coefficiente de expansão térmica instantâneo
A	Parâmetro termodinâmico de α , em função da frequência para misturas
A_1, A_0, A_1 e A_2	Amplitudes dos sinais recebidos pelo transdutor de membrana
B	Parâmetro termodinâmico de α , em função da frequência para misturas
B_k	Coefficiente de expansão em série de Fourier das flutuações de concentração para um comprimento de onda k
\bar{B}_k	Média de B_k no tempo
c	Velocidade termodinâmica de propagação acústica ou limite da velocidade para frequências baixas
c_1	Velocidade de propagação acústica do meio 1
c_2	Velocidade de propagação acústica do meio 2
c_f	Velocidade de fase de propagação acústica
C_m	Capacidade calorífica molar instantânea a pressão constante
C_p	Capacidade calorífica a pressão constante
C_v	Capacidade calorífica a volume constante
D	Coefficiente de difusão mútua das substâncias componentes da mistura
$\dot{\epsilon}_{ij}$	Componente do tensor de taxa da deformação
f	Frequência
h	Derivada segunda da entalpia molar da mistura em relação à concentração do soluto
H	Entalpia molar da mistura
k	Número de onda
k	Número de onda complexo
\bar{k}	Número de onda vetorial
k_b	Constante de Boltzmann
k_m	Número de onda máximo na expansão de Fourier das flutuações de concentração
K	Módulo volumétrico adiabático
K_0	Módulo volumétrico adiabático em frequências baixas
K_2	Parte relaxacional do módulo volumétrico adiabático, igual a $K_\infty - K_0$
K_∞	Módulo volumétrico adiabático instantâneo ou em frequências altas
l	Comprimentos do acrílico entre a transdutor de membrana e a amostra
L	Comprimento da amostra
l_m	Distância média entre as moléculas do componente com menor concentração
n	Concentração em um volume bastante pequeno (em fração molar)
n_v	Concentração média no volume (em fração molar)
p	Pressão acústica
p	Pressão acústica complexa
P	Pressão
p_{ij}	Componente ij do tensor de tensão
P_{mec}	Pressão mecânica no fluido

p_i	Pressão termodinâmica, não necessariamente igual à pressão estática
q	Coefficiente de radiação na lei de resfriamento de Newton
Q	Calor
\vec{r}	Vetor distância a partir de um ponto do fluido onde se faz a análise de Fourier das flutuações de concentração
R_{12}	Coefficiente de reflexão de pressão da interface entre o meio 1 e o meio 2 de uma onda propagando-se do meio 1 para o meio 2
R_{23}	Coefficiente de reflexão de pressão da interface entre o meio 2 e o meio 3 de uma onda propagando-se do meio 2 para o meio 3
\mathcal{R}	Resistência acústica específica (parte real de z)
s	Condensação
t	Tempo
t_{0i}, t_{10}, t_{21}	Intervalo de tempo entre os sinais A_0 e A_i e assim por diante
T	Temperatura
T_0	Temperatura da vizinhança da região que irradia energia
T_i	Temperatura da região que irradia energia
u	Velocidade complexa da partícula
\vec{u}	Velocidade vetorial da partícula
u_1	Velocidade do elemento de volume na direção x
v	Derivada segunda do volume molar em relação à concentração do soluto
V_m	Volume molar da mistura
V_s	Símbolo que denota média por todo o volume da solução
X	Variável termodinâmica qualquer
\mathcal{N}	Reatância acústica específica (parte imaginária de z)
z	Impedância acústica específica complexa
Z_1	Impedância acústica específica do meio 1
Z_2	Impedância acústica específica do meio 2
α	Coefficiente de absorção acústica
α_c	Coefficiente de absorção acústica devido à viscosidade de cisalhamento
α_{cc}	Coefficiente de absorção acústica devido à condução de calor
α_{clas}	Coefficiente de absorção acústica clássico, ou seja, devido à viscosidade de cisalhamento, condução e radiação de calor
α_{exp}	Coefficiente de absorção acústica medido
α_r	Coefficiente de absorção associado ao fenômeno da radiação
α_t	Coefficiente total de absorção, que inclui α_{clas} e o coeficiente devido à viscosidade de volume
α_v	Coefficiente de absorção acústica devido à viscosidade de volume
α_{vis}	Coefficiente de absorção acústica devido à viscosidade de cisalhamento e de volume
β_s	Compressibilidade adiabática
γ	Razão entre as capacidades caloríficas a pressão constante C_p e a volume constante C_v
η	Coefficiente de viscosidade dinâmica de cisalhamento
η_v	Coefficiente de viscosidade de volume

η	Coeficiente de viscosidade igual a $\left(\eta_v - \frac{2}{3} \eta \right)$
κ	Condutividade térmica
ρ	Densidade instantânea
ρ_0	Densidade no ponto na ausência de onda acústica
ρ_1	Densidade do meio 1
τ	Tempo de relaxação
τ_c	Tempo de relaxação da viscosidade de cisalhamento
τ_∞	Tempo de relaxação associado à condução de calor
τ_k	Tempo de relaxação de B_k
τ_m	Tempo de relaxação mínimo (correspondente a k_m)
τ_r	Tempo de relaxação associado à radiação de energia
τ_v	Tempo de relaxação a volume constante
φ	Derivada segunda do potencial termodinâmico em relação à concentração do soluto
Φ	Potencial termodinâmico ou energia livre específica de Gibbs da mistura
ω	Frequência angular da onda acústica senoidal

RESUMO

Utiliza-se uma célula de medição originalmente concebida para medição de densidade de líquidos com a nova função de medir absorção acústica de líquidos.

A partir de vários sinais reverberados na célula, pode-se calcular a densidade, a velocidade de propagação acústica e a absorção acústica.

São realizadas medições em líquidos viscosos (óleo de rícino, glicerina e óleo automotivo SAE40) e mistura de álcool n-propílico e água.

Mede-se absorção em 1,4MHz em várias temperaturas controladas. O erro dos resultados pode ser estimado, para líquidos altamente absorventes, com base no desvio padrão de vários cálculos da absorção. Para a mistura considerada, o erro experimental é maior do que o calculado com base no desvio padrão medido.

Os erros na absorção são devido a variações na amplitude dos sinais adquiridos. Essas amplitudes são influenciadas por variações na temperatura e por ruídos elétricos e mecânicos.

Descreve-se a função absorção experimental por temperatura e por viscosidade e a razão absorção experimental por absorção clássica em função da temperatura.

A teoria clássica da absorção não explica a absorção experimental em nenhum líquido analisado.

Caracteriza-se o pico na função absorção experimental por concentração de água em uma mistura água e álcool n-propílico.

ABSTRACT

It is used a measurement cell originally developed to measure density in order to measure absorption in liquids.

From several signals reflected in the interior of the cell, density, acoustic absorption and acoustic propagation velocity can be calculated.

Measurements are made in viscous liquids (castor oil, glycerol and automotive oil SAE40) and in solutions of water and n-propyl alcohol.

It is measured absorption at 1,4MHz in several controlled temperatures. The errors of the results can be estimated, for liquids that have high absorption, by calculi using the standard deviation of repeated measurements. The experimental errors of the mixture considered are greater than those calculated using the standard deviation.

The errors in the absorption are due to variations in the amplitudes of the acquired signals. Those amplitudes are influenced by temperature variations, electrical and mechanical noise.

It is described the experimental absorption as a function of temperature or viscosity and the ratio experimental absorption by classical absorption as a function of temperature.

The classical theory of absorption does not explain the experimental absorption in any one of the liquids studied.

The peak in the concentration dependence of experimental absorption in a solution of water and n-propyl alcohol is characterized.

CAPÍTULO 1

INTRODUÇÃO

1.1 Introdução

As medições acústicas, especialmente as de absorção, podem ser usadas para se inferirem propriedades microscópicas da substância analisada (Hueter e Bolt, 1955). Um exemplo do uso de medições acústicas com esse objetivo é o conhecimento de processos de relaxação moleculares e seus respectivos parâmetros.

Outro uso do estudo de absorção é na avaliação de compressibilidade adiabática e da razão das capacidades caloríficas (Sette, 1961).

Para uma grande variedade de misturas binárias, a absorção acústica em função da concentração exhibe máximos em concentrações intermediárias. Esses máximos são consideravelmente maiores do que os valores da absorção para os componentes puros da mistura. Há algumas teorias para explicar esse máximo, como as de flutuação.

1.2 Objetivos

Um dos objetivos é a aplicação da célula de medição descrita em Adamowski (Adamowski, 1993) para medir absorção acústica em líquidos. As medições são realizadas em líquidos puros e em misturas binárias de líquidos.

A medição em líquidos puros privilegia os líquidos viscosos porque é para esses, que têm absorção grande, que a célula de medição obtém maior precisão. A medição em misturas binárias tem um objetivo adicional de caracterizar o máximo de absorção que ocorre na mistura em função da concentração. Também em mistura binária escolhe-se para medição uma mistura de líquidos que possua um valor máximo de absorção alto.

As medições de absorção e viscosidade podem ser feitas em função da temperatura. Então ambas podem ser relacionadas pela teoria clássica e esta pode ser testada para vários líquidos. Pode-se obter também a absorção em função da viscosidade.

1.3 Justificativas

A principal vantagem do medidor de absorção proposto por este trabalho é que podem ser feitas medições em processos industriais em tempo real em tubos pequenos. A absorção pode servir para diferenciação de líquidos que passam por um tubo, os quais tenham diferentes absorções.

O efeito da difração no medidor de absorção é diminuído por causa do uso de um transdutor de membrana de diâmetro relativamente grande, diminuindo assim esse problema clássico em medição de absorção. O desvio provocado pela difração pode ser, em alguns medidores, da ordem do erro da absorção (Breazeale et al., 1981).

Outra vantagem do medidor de absorção proposto é que o transdutor não está diretamente em contato com o líquido, sendo separado por uma linha de retardo (Adamowski, 1993). Sendo assim, pode-se medir um líquido que esteja em temperaturas altas sem afetar o transdutor. Podem-se medir também líquidos corrosivos que não afetem a linha de retardo.

Para medir absorção, os três tipos principais de técnicas são: técnicas ópticas, por pulso-eco e por onda contínua. O método do medidor deste trabalho pertence ao segundo tipo de técnicas.

A absorção é função da temperatura. Com o conhecimento dessa função por meio de ensaios, a medição da absorção pode vir a determinar a temperatura do líquido. Pode-se similarmente medir a viscosidade.

A medição da absorção pode ser usada para se medir a concentração de água em misturas com álcool em ambientes de indústria ou laboratório. Pode também ser usada para determinar o grau de homogeneização dessas misturas porque a absorção é função dessa homogeneização.

A medição da absorção pode ser usada para monitorar mudanças de composição química em líquidos (Slutsky, 1981), como em processos de polimerização.

1.4 Organização

Essa dissertação é dividida em cinco capítulos.

O capítulo 2 descreve a teoria da absorção clássica. Introduzem-se as perdas na equação de estado. O desenvolvimento é usado para deduzir o coeficiente de absorção devido à viscosidade de cisalhamento e à viscosidade de volume. A expressão resultante é básica para os resultados experimentais. É explicado brevemente o conceito de viscosidade de volume.

O capítulo 3 descreve a teoria da absorção para misturas binárias de líquidos. A exposição baseia-se na teoria formulada por Romanov e Solov'ev (Romanov e Solov'ev, 1965). Descreve-se, ainda nesse capítulo, a teoria de relaxação simples de absorção da glicerina.

O capítulo 4 expõe os métodos experimentais e os resultados experimentais. São realizadas medições de absorção acústica e de viscosidade em vários líquidos puros em temperatura controlada. São também realizadas medições de absorção em mistura binária. Os respectivos resultados são descritos.

O capítulo 5 são a discussão e as conclusões.

CAPÍTULO 2

ABSORÇÃO CLÁSSICA

2.1 Introdução

As teorias de absorção aqui descritas valem para ondas longitudinais em fluidos, apesar de o interesse focalizar-se em líquidos.

O objetivo da seção 2.2 é expressar o coeficiente de absorção em função da frequência para um fluido com perdas introduzidas mediante a equação (2.3). O desenvolvimento da seção 2.2 parte da equação de estado modificada. Alguns resultados obtidos são usados para calcular as perdas devido à viscosidade de cisalhamento na seção 2.4.

A seção 2.4 tem como objetivo exprimir o coeficiente de absorção acústica em função dos coeficientes de viscosidade do fluido.

A seção 2.5 apresenta algumas explicações sobre o ainda pouco conhecido conceito de coeficiente de viscosidade de volume, de importância fundamental em absorção acústica, tanto no caso de substâncias simples quanto no caso de misturas (este último descrito no capítulo 3).

2.2 Equação da onda para fluidos com introdução de perdas

A condensação em cada ponto é dada por

$$s = \frac{\rho - \rho_0}{\rho_0} \quad (2.1)$$

onde ρ é a densidade e ρ_0 é a densidade de equilíbrio (na ausência de onda acústica) em um elemento de volume do fluido. O tamanho desse elemento de volume é tal que o meio é considerado contínuo e que nele as variáveis acústicas sejam consideradas constantes.

A pressão acústica p é dada pela diferença entre a pressão instantânea e a pressão de equilíbrio em um elemento de volume.

O meio é homogêneo e isotrópico.

Não se considerando perdas na propagação da onda e supondo-se que p é pequeno (amplitude da onda acústica pequena), então p e s são relacionados por

$$p = Ks \quad (2.2)$$

onde K é o módulo volumétrico adiabático igual a $\rho_0 c^2$, sendo c a velocidade de propagação acústica para frequências baixas. Pode-se modificar a equação (2.2) introduzindo-se a taxa de variação da condensação da seguinte forma:

$$p = \rho_0 c^2 \left(1 + \tau \frac{\partial}{\partial t} \right) s \quad (2.3)$$

onde τ é o tempo de relaxação (Kinsler et al., 1982). Essa é a equação de estado modificada. Ela é a suposição fundamental desta seção. Nota-se que, em regime senoidal, a pressão acústica não está mais em fase com a condensação. A velocidade termodinâmica de propagação acústica c ou velocidade em frequência baixa (Herzfeld e

Litovitz, 1959) não é necessariamente igual à velocidade de fase. Isso porque a velocidade de fase é função da frequência. Obtém-se c por

$$c^2 = \left(\frac{\partial p}{\partial \rho} \right)_{ad} \quad (2.4)$$

onde o subscrito *ad* significa que o processo é adiabático.

O fenômeno descrito por (2.3) é do tipo daquele que ocorre em um gráfico de pressão por volume ou pressão por condensação quando se vai por um caminho entre dois pontos e se volta por outro caminho diferente. No caso de regime permanente, Hueter e Bolt (Hueter e Bolt, 1955) mostram que há uma parcela reativa do trabalho que é armazenada em uma parte do ciclo e devolvida na outra parte. Há também uma parte do trabalho que é dissipada.

Em regime permanente, (2.3) mostra que, quanto maior a frequência, maior o atraso entre pressão acústica e condensação. Hueter e Bolt (Hueter e Bolt, 1955) sugerem, por essa razão, que a absorção aumenta com a frequência. Mais à frente mostra-se como a absorção aumenta com a frequência.

A equação da força sem perda e linearizada é

$$\rho_0 \frac{\partial \vec{u}}{\partial t} = -\nabla p \quad (2.5)$$

onde \vec{u} é a velocidade vetorial de um elemento de volume do fluido.

A equação da continuidade linearizada ou para s pequeno, ou seja, para ondas acústicas de pequena intensidade, é

$$\nabla \cdot \vec{u} = -\frac{\partial s}{\partial t} \quad (2.6)$$

A partir das equações (2.3), (2.5) e (2.6), obtém-se

$$\left(1 + \tau \frac{\partial}{\partial t}\right) \nabla^2 p = \frac{1}{c^2} \frac{\partial^2 p}{\partial t^2} \quad (2.7)$$

Supondo-se que as variáveis acústicas, por exemplo, a pressão, a velocidade do elemento de volume e a condensação, variem segundo a forma

$$X = X_0 + |\delta X| e^{j\omega t} \quad (2.8)$$

sendo X uma variável qualquer, tem-se a equação de Helmholtz com perdas (Kinsler et al., 1982):

$$(\nabla^2 + k^2)p = 0 \quad (2.9)$$

onde p é a pressão acústica complexa e k é o número de onda complexo dado por

$$k = \frac{\omega}{c\sqrt{1 + j\omega\tau}} \quad (2.10)$$

onde ω é a frequência angular. k também é definido como

$$k = k - j\alpha \quad (2.11)$$

onde k é o número de onda real e α é o coeficiente de absorção acústica. Combinando a equação (2.10) com a (2.11), obtém-se as expressões para k e α em função de ω , c e τ . A expressão de α é

$$\alpha = \frac{\omega}{c} \frac{1}{\sqrt{2}} \left[\frac{\sqrt{1 + (\omega\tau)^2} - 1}{1 + (\omega\tau)^2} \right]^{1/2} \quad (2.12)$$

A solução de (2.9) para onda plana movimentando-se no sentido positivo do eixo x é

$$p = P_0 e^{-\alpha x} e^{j(\omega t - kx)} \quad (2.13)$$

c_f , a velocidade de fase, é igual a ω/k . Como foi mostrado nas equações (2.10) e (2.11), k é função de ω . Obtém-se então que c_f é função de ω e isso caracteriza o fenômeno chamado dispersão.

Substituindo a equação (2.13) em (2.5) e (2.6) obtém-se, para a impedância acústica específica z ,

$$z = \frac{p}{u} = \rho_0 c_f \frac{1}{1 - j \alpha / k} \quad (2.14)$$

onde u é a velocidade complexa de um elemento de volume no fluido.

Fazendo $z = \Re + j\Im$, obtém-se para \Re e \Im (Herzfeld e Litovitz, 1959):

$$\Re = \rho_0 c_f \left[1 + \left(\frac{\alpha\lambda}{2\pi} \right)^2 \right]^{-1}$$

$$\Im = \Re \left(\frac{\alpha\lambda}{2\pi} \right) \quad (2.15)$$

Note-se que, para $\alpha = 0$, a impedância z reduz-se ao valor real bastante conhecido $\rho_0 c_f$.

A reatância acústica específica \mathcal{N} é muito baixa para ser medida com a célula de medição utilizada neste trabalho. Por exemplo, para o caso do óleo de rícino, que tem absorção acústica bastante grande, e para 1,6 MHz, a reatância acústica específica \mathcal{N} é aproximadamente 0,5 % do valor da resistência acústica específica \mathcal{R} . Entre uma onda que está propagando-se por um meio sólido, por exemplo o acrílico, e a onda que se reflete perpendicularmente na interface acrílico-óleo de rícino há uma defasagem de $(180-0,26)^\circ$. O valor 180° é devido à impedância do óleo de rícino ter parte real menor do que a do acrílico. O valor $0,26^\circ$ é devido à reatância \mathcal{N} do óleo de rícino. E $0,26^\circ$ na fase de um sinal de frequência 1,6 MHz corresponde a 0,89 ns (nanossegundos). Esse valor não é mensurável pela célula de medição e pelos aparelhos disponíveis no laboratório. Portanto, não afeta um eventual cálculo da velocidade da onda propagando-se no acrílico e refletida na interface acrílico-óleo de rícino.

O coeficiente de reflexão acrílico-óleo de rícino passa, com a presença da reatância acústica específica \mathcal{N} , a possuir parte imaginária de valor aproximadamente 0,5% da parte real. Então, o módulo do coeficiente de reflexão é pouco afetado por essa parte imaginária. O mesmo ocorre com o coeficiente de transmissão na interface. Portanto, z complexo afeta pouco tanto a fase quanto o módulo do sinal refletido na interface considerada e z é considerado real para os propósitos deste trabalho, sendo igual a $\rho_0 c_f$. A impedância acústica do acrílico é considerada real (Papadakis, 1968).

Para o caso de a frequência ser tal que $\omega\tau \ll 1$, caso bastante comum, (2.12) reduz-se a¹

¹ A expressão da velocidade de fase c_f para $\omega\tau \ll 1$ e com o primeiro termo em ω , caracterizando a dispersão, é

$$c_f = c \left[1 + \frac{3}{8} (\omega\tau)^2 \right]$$

$$\alpha = \frac{\omega^2 \tau}{2c} \quad (2.16)$$

Usa-se plotar α / ω^2 porque, por (2.16), essa expressão é uma constante com a frequência. Note-se que a suposição mais importante desse desenvolvimento foi feita em (2.3). Na seção 2.4 há um desenvolvimento partindo de uma equação semelhante à (2.3) para se obter a expressão da absorção clássica devido à viscosidade de cisalhamento e de volume.

2.3 Conceito de relaxação

O conceito de processo de relaxação varia segundo cada autor (Hueter e Bolt, 1955). Alguns autores aplicam somente o termo para relaxação térmica² e relaxação estrutural³. Outros aplicam também à radiação de calor, à condução de calor (Markham et al., 1951), à variação da viscosidade de cisalhamento com a frequência (Edmonds e Dunn, 1981), à relaxação química⁴ (Kinsler et al., 1982) e outros fenômenos.

O conceito usado neste trabalho é de Slutsky (Slutsky, 1981). É um conceito muito geral. Processo de relaxação é qualquer processo no qual, para valores constantes dos parâmetros termodinâmicos externos, a variação de X com o tempo quando desviado de seu valor de equilíbrio X_0 é igual a

² Relaxação térmica é a relaxação devido à conversão de energia de translação em energia interna, ou seja, em energia associada à rotação e vibração das moléculas (Cracknell, 1983; Kinsler et al., 1982; Trusler, 1991).

³ Essa relaxação ocorre em líquidos associados, onde as moléculas reúnem-se em grupos de moléculas devido ao efeito de forças intermoleculares. Quando uma onda acústica propaga-se, ocorre uma reorganização das moléculas em grupos de tamanho ou formato diferentes. Após a passagem da onda acústica, as moléculas voltam a organizar-se como antes, e então ocorre a relaxação (Cracknell, 1983).

⁴ Relaxação devido à reação química determinada pela passagem de uma onda acústica (Trusler, 1991). Um exemplo é a associação e dissociação de um íon de uma determinada molécula, descrita em Kinsler et al. (Kinsler et al., 1982).

$$\frac{\partial X}{\partial t} = -\frac{(X - X_0)}{\tau} \quad (2.17)$$

onde τ é chamado de tempo de relaxação. A equação (2.3), por exemplo, descreve um fenômeno de relaxação. O processo de relaxação é chamado simplesmente de relaxação daqui por diante.

2.4 Absorção clássica

O processo acústico é suposto localmente adiabático. O efeito disso nesta seção significa desprezarem-se as perdas por condução térmica. Observa-se experimentalmente nos líquidos não-metálicos que os processos acústicos são, de forma aproximada, localmente adiabáticos, ou seja, há trocas de energia térmica insignificantes entre um elemento de volume e outro do fluido na passagem de onda acústica.

Kinsler et al. (Kinsler et al., 1982) supõem, para a dedução da absorção clássica, que p seja proporcional a s , como na equação (2.2). Isso é contraditório com a afirmação de que a absorção ocorre somente quando, em regime permanente, a pressão acústica fica fora de fase com a condensação (Markham et al., 1951; Hueter e Bolt, 1955; Kinsler e Frey, 1962).

A dedução a seguir utiliza as seguintes suposições. O fluido deve ser newtoniano e isotrópico nas relações entre tensão e taxas de deformação. As tensões de cisalhamento durante uma rotação de corpo sólido do fluido devem ser zero. Em equilíbrio, a pressão termodinâmica é igual à pressão hidrostática.

O líquido é considerado viscoso. Considera-se nesta seção apenas a relaxação resultante das viscosidades de volume e cisalhamento, consideradas como constantes com a frequência.

A relaxação somente com a viscosidade de cisalhamento, supondo-se viscosidade de volume nula, constitui uma parte do que é chamada a teoria clássica da absorção. As outras partes são causadas pela condução de calor⁵ e pela radiação de calor⁶.

A equação que relaciona as tensões no fluido com as taxas de variação das deformações para um meio viscoso é (Markham et al., 1951)

⁵ A propagação de uma onda acústica gera regiões de compressão e rarefação. Regiões de compressão têm temperatura maior do que as de rarefação e então ocorre condução de calor daquelas para estas. Em líquidos exceto líquidos metálicos, o fenômeno da condução de calor é desprezível.

Supondo-se $\omega\tau_{cc} \ll 1$ e ausência de dispersão, onde vale que

$$\tau_{cc} = \frac{1}{\rho_0 c^2} \frac{\kappa}{C_p}$$

então a absorção devido à condução de calor α_{cc} é dada por

$$\alpha_{cc} = \frac{1}{2} \frac{\omega^2}{\rho_0 c^3} (\gamma - 1) \frac{\kappa}{C_p}$$

onde C_p é a capacidade calorífica a pressão constante, γ é a razão entre as capacidades caloríficas a pressão constante e a volume constante C_v , e κ é a condutividade térmica do fluido.

⁶ As compressões resultantes da passagem de uma onda acústica estão em temperatura ligeiramente maior do que as rarefações, o que resulta em que aquelas regiões irradiam mais energia do que estas (Hueter, 1955). A radiação de energia é dada pela lei de Newton de resfriamento (Worthing e Halliday, 1948):

$$\frac{dQ}{dt} = -qC_v(T_1 - T_0)$$

onde q é o coeficiente de radiação na lei de resfriamento de Newton, Q é o calor, T_1 é a temperatura da região que irradia energia e T_0 é a temperatura da vizinhança.

Supondo-se $\omega\tau_r \ll 1$ e ausência de dispersão, onde

$$\tau_r = \frac{\gamma}{q}$$

a absorção devido à radiação de calor α_r é dada por (Markham, Beyer e Lindsay, 1951)

$$\alpha_r = \frac{1}{2} \frac{\omega^2 (\gamma - 1)}{c q}$$

$$\begin{aligned}
 p_{ii} &= -p_t + \eta' \nabla \cdot \bar{u} + 2\eta \dot{e}_{ii} \\
 p_{ij} &= \eta \dot{e}_{ij} \quad \text{para } i \neq j, i, j = 1, 2, 3
 \end{aligned}
 \tag{2.18}$$

A variável p_t é a pressão termodinâmica (Currie, 1974). Os p_{ii} 's e p_{ij} 's são os componentes do tensor de tensão. O sinal invertido da pressão em relação à tensão é devido a convenções diferentes usadas na teoria da elasticidade. O coeficiente de viscosidade η' é igual a $\eta_v - \frac{2}{3}\eta$, onde η é o coeficiente de viscosidade dinâmica de cisalhamento e η_v é o coeficiente de viscosidade de volume. Os \dot{e}_{ij} 's são os componentes das taxas da deformação. (A notação utilizada não é tensorial.)

O coeficiente de viscosidade de cisalhamento η é uma medida da difusão de quantidade de movimento de regiões do fluido que possuem velocidades mais altas para regiões do fluido que possuem velocidade mais baixas. Esse coeficiente é facilmente mensurável.

O coeficiente de viscosidade de volume η_v contribui para perdas de energia mecânica isoladamente, sem o efeito de η , quando ocorre compressão ou dilatação pura isotrópica (componentes das taxas de deformação \dot{e}_{ii} iguais) (Clarke e McChesney, 1964; Schlichting, 1968). Pode-se mostrar que ambos, η e η_v , são nulos ou positivos (Landau e Lifshitz, 1959). Na seção 2.5 o conceito de viscosidade de volume é explicado mais detalhadamente.

As taxas de deformação de uma onda acústica longitudinal unidimensional podem ser consideradas como a superposição de taxas de deformação isotrópicas e puramente compressionais (expansão pura) e de taxas de deformação puramente de cisalhamento, não compressionais (Herzfeld e Litovitz, 1959). Isso significa que tanto η quanto η_v influenciam na propagação acústica longitudinal unidimensional.

Supõe-se que uma onda plana propaga-se na direção do eixo x e que a flutuação da pressão termodinâmica é igual a Ks . A taxa de deformação \dot{e}_{11} é igual a

$\frac{\partial u_1}{\partial x}$ (Markham et al., 1951), sendo u_1 a velocidade do elemento de volume na direção

x. Usando-se a equação (2.6), então (2.18) torna-se

$$p = (-p_{11})_e = Ks + (2\eta + \eta') \frac{\partial s}{\partial t} \quad (2.19)$$

O subscrito *e* significa a flutuação da variável, ou seja, a variável menos sua média.

Comparando-se a equação (2.19) com a (2.3), chega-se a

$$\tau = \frac{1}{\rho_0 c^2} \left(\frac{4}{3} \eta + \eta_v \right) \quad (2.20)$$

Portanto, podem-se usar as deduções feitas na seção 2.2. O tempo de relaxação de viscosidade, dado por (2.20), é uma medida do tempo necessário para que as tensões viscosas equalizem-se no fluido (Hueter e Bolt, 1955).

Stokes usou a hipótese de que η_v seria zero. Então (2.20) e (2.16) ficam:

$$\tau_c = \frac{4}{3} \frac{\eta}{\rho_0 c^2} \quad (2.21)$$

$$\alpha_c = \frac{2}{3} \frac{\omega^2}{\rho_0 c^3} \eta \quad (2.22)$$

onde τ_c é o tempo de relaxação da viscosidade de cisalhamento e α_c é o coeficiente de absorção da viscosidade de cisalhamento. A equação (2.22) é usada como equação básica no capítulo de resultados experimentais para líquidos puros de absorção alta, onde são medidas a absorção e a viscosidade de cisalhamento e é testada essa relação.

Chamando α_{vis} de coeficiente de absorção da viscosidade de cisalhamento e de volume, obtém-se:

$$\alpha_{vis} - \alpha_c = \frac{\omega^2}{2\rho_0 c^3} \eta_v \quad (2.23)$$

Os valores de τ_c para líquidos em que (2.22) descreve aproximadamente o fenômeno da absorção são de aproximadamente 10^{-12} s, exceto no caso de líquidos viscosos como a glicerina. Esses dados levam à conclusão de que a fórmula (2.22) é válida para uma extensa faixa de valores de frequência ω tais que $\omega\tau_c \ll 1$. É válida inclusive para os valores usados neste trabalho, na região de alguns megahertz. Para a água a 4°C , τ_c é aproximadamente $1,7 \cdot 10^{-12}$ s (Slutsky, 1981). Para a glicerina a 22°C , τ_c tem o valor de $4 \cdot 10^{-10}$ s (Piccirelli e Litovitz, 1957). Nota-se que, na teoria clássica, a partir da equação (2.21), τ_c é maior para líquidos com maior viscosidade de cisalhamento, como a glicerina.

2.5 Coeficiente de viscosidade de volume

O conceito de viscosidade de volume é ainda controverso e vem sendo desenvolvido pela Teoria Cinética dos Fluidos. Nesta seção esse conceito é explicado com base na relaxação térmica⁷.

Define-se a pressão mecânica (ou tensão normal uniforme) p_{mec} no fluido como o negativo do traço do tensor de tensões, ou seja,

$$p_{mec} = -\frac{1}{3}(p_{11} + p_{22} + p_{33}) \quad (2.24)$$

Usando-se a equação (2.18) e a equação

⁷ A viscosidade de volume, variando com a frequência, explica outros tipos de relaxação, tais como a estrutural e a química.

$$\nabla \cdot \bar{u} = \sum_{j=1}^3 \dot{\epsilon}_{jj} \quad (2.25)$$

chega-se a

$$P_t - P_{mec} = \eta_v (\nabla \cdot \bar{u}) \quad (2.26)$$

A pressão mecânica é uma medida somente da energia translacional das moléculas (Currie, 1974). A pressão termodinâmica é uma medida da energia total das moléculas, que inclui os modos de energia translacional, rotacional, vibracional e outros (Clarke e McChesney, 1964). Para líquidos, há ainda outros modos, como o provindo da atração intermolecular. A equação (2.26) sugere que a viscosidade de volume é uma medida das relaxações que ocorrem nos modos moleculares, exceto a relaxação do modo de energia translacional. Quanto mais lentas essas relaxações, ou seja, com tempos de relaxação altos, maior a viscosidade de volume (Clarke e McChesney, 1964), como prediz a equação (2.20), fato semelhante ao que ocorre com a viscosidade de cisalhamento, conforme a equação (2.21).

Pode-se notar de (2.25) e (2.26) que a viscosidade de volume somente ocorre na presença dos componentes dilatacionais da taxa de deformação. Daí o nome de viscosidade de volume.

Há poucas configurações de escoamento que envolvem somente dilatações e compressões (Gray e Rice, 1964). Por isso é difícil, em geral, medir o coeficiente de viscosidade de volume.

CAPÍTULO 3

ABSORÇÃO EM MISTURAS BINÁRIAS E EM GLICERINA

3.1 Introdução

A absorção acústica em função da concentração de um dos componentes em misturas de álcool e água apresenta um máximo em uma certa composição dos componentes. O valor desse máximo, em geral, é bem maior que o valor da absorção no álcool ou na água antes de serem misturados, como mostra a figura 3.1.

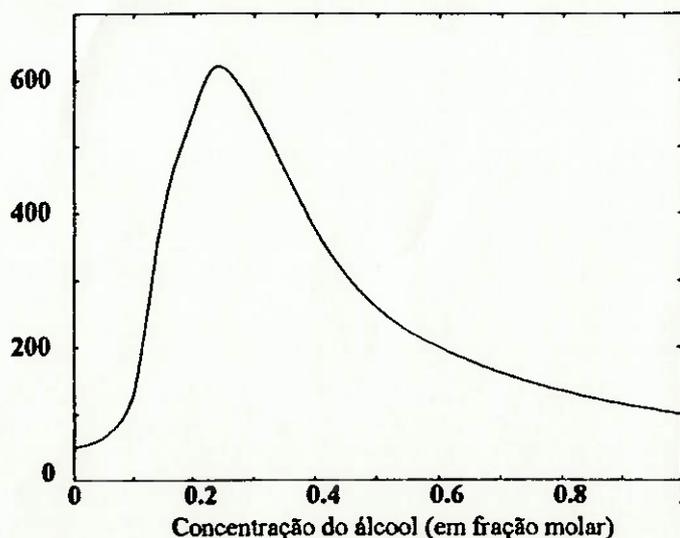


Figura 3.1 α / f^2 (em 10^{-15} neper.s²/m) típico de uma mistura álcool função da concentração do álcool (extraído de D'Arrigo e Paparelli (D'Arrigo e Papar mistura etanol-água em 0°C e para frequência de 10 MHz).

Há dois tipos de modelos para explicar esse pico de absorção: os quase-químicos e os de flutuação. Os modelos quase-químicos baseiam-se em tempos (ou frequências) de relaxação simples ou duplos (D'Arrigo e Paparelli, 1988). Os modelos de flutuação predizem uma distribuição contínua, embora limitada, de tempos de relaxação. Na seção 3.2 é descrito o modelo de Romanov e Solov'ev (doravante chamado modelo RS) (Romanov e Solov'ev, 1965), que é um modelo de flutuação. Esta tem sido a teoria mais bem sucedida na explicação da absorção nas misturas de álcool e água.

No capítulo 2, o coeficiente de viscosidade de volume η_v é relacionado a processos de relaxação molecular. No caso de misturas deste capítulo, η_v é relacionado a processos de relaxação de flutuações de concentração.

3.2 Absorção em misturas binárias

Os modelos de flutuação, em especial o modelo RS, baseiam-se no seguinte raciocínio. As ondas acústicas propagando-se na mistura geram variações locais de pressão e temperatura (na temperatura ambiente, principalmente de pressão). No caso do modelo RS, essas variações geram flutuações locais de concentração. Essas flutuações são uniformizadas na mistura mediante movimentos de difusão da concentração. Esses movimentos têm tempos de relaxação e geram perda de energia acústica da onda por meio da influência no volume e na entalpia, gerando a absorção acústica.

A teoria de Romanov e Solov'ev pode ser sugerida pela experiência. Ao se misturarem álcool e água em qualquer concentração sem agitar a solução, nota-se que a absorção acústica é bastante grande. Isso pode ser explicado pela presença de regiões de maior e menor concentração de álcool porque, ao se misturarem cada vez mais a água e o álcool com um agitador, a absorção na mistura passa a ser cada vez menor. Maior heterogeneidade de concentrações gera então maiores perdas de energia acústica.

Conclui-se que o coeficiente de absorção acústica é muito sensível ao grau de agitação realizada na mistura. E a onda acústica igualmente perturba o meio, gerando regiões de maior ou menor concentração de álcool e a conseqüente difusão de concentração entre elas. É então sugestivo que a absorção verificada possa ser explicada pela presença de regiões de concentrações diferentes geradas pela propagação de onda.

O processo termodinâmico de propagação de uma onda acústica nas misturas consideradas é aproximadamente adiabático, como no capítulo 2. Nesta seção, igualmente, supõe-se que o processo é adiabático.

O modelo RS vale para misturas de líquidos associados tipo anômalos tipo II (líquidos AII). Esses líquidos caracterizam-se por terem (Hueter e Bolt, 1955):

1) $1,5 \leq \frac{\alpha_{exp}}{\alpha_{clas}} \leq 3$, onde α_{clas} é o coeficiente de absorção clássico, devido à viscosidade de cisalhamento, condução e radiação de calor e α_{exp} é o coeficiente de absorção experimental. Como α_{clas} é aproximadamente igual a α_c para esses líquidos, então $\frac{2}{3} \leq \frac{\eta_v}{\eta} \leq \frac{8}{3}$;

2) as razões do item anterior aproximadamente independentes da temperatura;

$$3) \frac{\partial \alpha}{\partial T} < 0.$$

Os líquidos tipo AII são poliatômicos. Exemplos são água e álcoois. Classificam-se a água e os álcoois como associados AII para diferenciá-los dos líquidos chamados associados normais tipo II (NII), como o óleo de rícino, glicerina e líquidos viscosos, que têm o coeficiente de absorção experimental aproximadamente igual ao coeficiente clássico. No caso destes líquidos, o coeficiente experimental pode ser inclusive menor do que o coeficiente clássico, como em algumas freqüências e temperaturas no óleo de rícino.

A vantagem do modelo RS sobre os quase-químicos é que ele relaciona o coeficiente de absorção acústica a variáveis termodinâmicas, que são macroscópicas e podem ser estimadas. No entanto, essas variáveis são segundas derivadas das

variáveis que podem ser medidas, o que torna o modelo, em geral, difícil de ser testado experimentalmente.

O modelo RS propõe-se a obter a absorção em excesso em relação à absorção calculada pela teoria clássica. De (2.23), a absorção em excesso devido à viscosidade de volume pode ser expressa como

$$\frac{\alpha_v}{f^2} = \frac{\alpha_t - \alpha_{clas}}{f^2} = \frac{2\pi^2}{\rho_0 c^3} \eta_v \quad (3.1)$$

onde α_t é o coeficiente de absorção total, incluindo α_{clas} e os efeitos da viscosidade de volume e α_v é o coeficiente de absorção devido à viscosidade de volume, ou seja, é o coeficiente de absorção em excesso. O modelo RS propõe-se a avaliar α_v . Para isso, basta avaliar η_v , o que é feito pelo modelo RS. No capítulo 2, supõe-se η_v constante. Neste capítulo, ele varia com a frequência.

O potencial termodinâmico ou energia livre específica de Gibbs Φ pode ser escrito como

$$\Phi(n_v) \approx \Phi_0(n_v) + \frac{1}{2} \varphi \langle (n - n_v)^2 \rangle_{V_v} \quad (3.2)$$

onde n_v é a média da concentração em todo o volume do líquido, expressa em fração molar de um dos componentes, n é a concentração em um volume pequeno, o qual esteja no limite termodinâmico, ou seja, volume em que a descrição da estrutura molecular não seja importante, $\langle (n - n_v)^2 \rangle_{V_v}$ é o desvio padrão das flutuações da concentração calculado em todo o volume do líquido (o que é denotado pelo símbolo V_v), Φ_0 é o potencial termodinâmico na ausência de flutuações de concentração e φ é igual a $\left(\frac{\partial^2 \Phi_0}{\partial n_v^2} \right)_{P,T}$.

Similarmente, para a entalpia molar H e para o volume molar V_m :

$$\begin{aligned} h &= \left(\frac{\partial^2 H_0}{\partial n_v^2} \right)_{P,T} \\ v &= \left(\frac{\partial^2 V_{m0}}{\partial n_v^2} \right)_{P,T} \end{aligned} \quad (3.3)$$

A concentração em um volume pequeno, n , varia com a passagem da onda acústica. Assim, as flutuações de concentração fazem com que os valores médios de Φ , V e H aumentem em relação aos seus valores na ausência de flutuações. Isso pode ser visto, para Φ , na equação (3.2). Mas as flutuações no volume, $\langle (n - n_v)^2 \rangle_v$, não ocorrem somente no momento da passagem da onda. Devido à relaxação, elas se prolongam, seus efeitos têm um certo atraso em relação à passagem de onda, o que faz com que os valores médios no tempo de Φ , V e H sejam ainda maiores (Solov'ev et al., 1968). As variações de Φ , V e H em relação às flutuações de concentração são não-lineares.

A absorção depende do tempo de difusão das variáveis de concentração, como é visto adiante. A difusão de concentração ocorre segundo a equação de difusão de massa:

$$\frac{\partial n}{\partial t} = D \nabla^2 n \quad (3.4)$$

onde D é o coeficiente de difusão mútua das substâncias.

Supondo que os processos de formação e difusão de gradientes de concentração não se afetam, pode-se fazer a seguinte expansão espacial de Fourier na região ao redor de um elemento de volume do fluido (Romanov e Solov'ev, 1965):

$$n - n_v = \sum_{k=0}^{k_{\max}} B_k(t) e^{j\vec{k}\vec{r}} \quad (3.5)$$

onde \bar{r} é o vetor distância que vai do elemento de volume do fluido considerado até o elemento de volume ao redor e \bar{k} é o número de onda vetorial. A somatória não é feita até o infinito, mas sim até um k_m (k máximo, que é o módulo de \bar{k}_m), para que o modelo não passe do limite hidrodinâmico, onde é coerente, para o limite além do qual é necessária a análise molecular. Nota-se que B_k é o componente da expansão de Fourier instantânea.

$B_k(t)$ varia de acordo com a seguinte equação de relaxação:

$$\frac{\partial B_k}{\partial t} = -\frac{1}{\tau_k} (B_k - \bar{B}_k) \quad (3.6)$$

onde \bar{B}_k é a média no tempo de B_k e depende da pressão e temperatura médias no processo de difusão. O tempo de relaxação é

$$\tau_k = \frac{1}{2Dk^2} \quad (3.7)$$

Portanto, nota-se que o tempo de relaxação de cada componente espectral B_k , τ_k , depende do coeficiente de difusão mútua D das substâncias. Portanto, se k_m é constante, um grau maior de difusão de duas substâncias faz os tempos de relaxação τ_k diminuírem, o que faz, de modo semelhante ao caso de substâncias puras, diminuir a absorção.

Depois de várias manipulações algébricas, chega-se à expressão de η , que satisfaz a equação (3.1):

$$\eta_v(f) = \frac{K_\omega^2}{4\pi^2} \frac{V_m^2 k_b T}{\phi^2} \left(\frac{v}{V_m} - \frac{ah}{C_p} \right)^2 \frac{k}{D} L \left(\frac{\omega}{Dk_m^2} \right) \quad (3.8)$$

onde K_ω é o módulo adiabático instantâneo, ou seja, sem os fenômenos de relaxação incluídos, k_b é a constante de Boltzmann, a é o coeficiente de expansão

térmica instantâneo e C_m é a capacidade calorífica molar instantânea a pressão constante (Romanov e Solov'ev, 1965). A função L é dada por

$$L\left(\frac{\omega}{Dk_m^2}\right) = \frac{1}{k_m\sqrt{D/\omega}} \int_0^{k_m\sqrt{D/\omega}} \frac{x^4}{1+x^4} dx \quad (3.9)$$

A viscosidade de volume pode ser reescrita (Kruus de al., 1973), em função de um número menor de variáveis, da seguinte forma:

$$\eta_v(f) = \frac{c^4 \rho_0 k_s T}{8\pi^2 D} \left(\frac{v}{\varphi}\right)^2 \int_0^{k_m} \frac{1}{(1+\omega^2 \tau_k^2)} dk \quad (3.10)$$

Nota-se que a viscosidade de volume varia com a frequência. A integral na expressão da função L não é definida até o infinito. Ela provém da somatória da equação (3.5), que vai até um k_m finito.

A constante k_m define a aplicabilidade de um modelo coerente porque o conceito de concentração fica sem significado para volumes pequenos (Davenport et al, 1968). A escolha de k_m , a princípio, teria que ser tal que

$$k_m \ll \frac{1}{l_m}$$

onde l_m é a distância média entre as moléculas do componente de menor concentração.

Pode-se usar k_m como parâmetro de ajuste, o qual depende da concentração e da temperatura (D'Arrigo e Paparelli, 1988). A princípio, o comprimento de onda tem que ser grande em relação a l_m . No entanto, os melhores resultados para algumas experiências ocorrem para k_m da mesma ordem de grandeza do inverso de l_m embora, para outras experiências, essa relação não dê bons resultados (Solov'ev et al., 1968).

Os próprios Romanov e Solov'ev (Romanov e Solov'ev, 1965) admitem que a necessidade de se limitar o espectro dos k 's ignora a descrição da estrutura molecular. Essa descrição deveria ser feita.

Para frequências baixas, $\frac{\alpha_v}{f^2}$ é aproximadamente independente de k_m (Davenport et al., 1968).

A absorção em excesso é dada pelas equações (3.1) e (3.8). Deve-se somar a essa absorção em excesso o valor da absorção clássica da mistura para se obter a absorção teórica do modelo e compará-la com a absorção experimental.

Nota-se das equações (3.1), (3.2) e (3.8) que

$$\frac{\alpha_v}{f^2} \propto \frac{1}{\varphi^2} \propto \langle (n - n_v)^2 \rangle \quad (3.11)$$

onde o símbolo \propto significa proporcionalidade. Portanto, soluções como álcool e água, que têm picos grandes no gráfico de $\frac{\alpha_{exp}}{f^2}$ em função da concentração relativamente à $\frac{\alpha_{exp}}{f^2}$ dos componentes puros, têm grandes flutuações de concentração, de acordo com a idéia básica do modelo.

Na função L, tem-se que

$$k_m \sqrt{\frac{D}{\omega}} = \frac{1}{\sqrt{2\omega\tau_m}} \quad (3.12)$$

Por isso, $\frac{\alpha_v}{f^2}$ depende do tempo de relaxação τ_m correspondente ao k_m (D'Arrigo e Paparelli, 1988). Para uma mistura de mesmos componentes com valores constantes dos parâmetros termodinâmicos externos implicando D constante, vale o seguinte. Os τ 's variam de infinito, valor em que não há relaxação, até o valor τ_m . Um τ_m menor implica um k_m maior e, portanto, um espectro maior de k 's. Isso implica uma absorção em excesso maior. Um k_m muito grande poderia explicar absorções maiores, mas poderia não corresponder ao limite hidrodinâmico.

No gráfico de $\frac{\alpha_v}{f^2}$ em função da concentração da solução, $\frac{\alpha_v}{f^2}$ muda conforme os valores das variáveis termodinâmicas de (3.8). Elas fazem com que haja um pico e, em alguns casos, dois picos no gráfico da absorção com a concentração.

Além de η_v , a viscosidade de cisalhamento η também tem um pico no gráfico da absorção em função da concentração. A absorção medida pode ser dezenas de vezes maior do que a absorção clássica calculada (Madigosky e Warfield, 1987).

A absorção $\frac{\alpha_t}{f^2}$ em função da frequência é consideravelmente mais simples de se calcular do que em função da concentração, porque basta medir, em uma única concentração, as variáveis termodinâmicas da equação (3.8), que não são função da frequência. Então $\frac{\alpha_t}{f^2}$ pode ser escrito como:

$$\frac{\alpha_t}{f^2} = A.F_{RS}(f) + B$$

onde A e B são parâmetros termodinâmicos. B é o termo proveniente, a princípio, da expressão da absorção devido à viscosidade de cisalhamento, descrita no capítulo 2. B pode ser estimado quando, em altas frequências, $F_{RS}(f)$ tende a zero (Atkinson et al., 1981).

3.3 Absorção em glicerina

Supõe-se o uso da teoria de tempo de relaxação único (Piccirelli e Litovitz, 1957) e que $\omega\tau_c$ e $\omega\tau_v$ são muito menores do que um. Então, na região de ausência de dispersão, isto é, para frequências baixas e/ou temperaturas altas,

$$\frac{\alpha_{vis}}{\alpha_c} = 1 + \frac{3}{4} \frac{\eta_v}{\eta} \quad (3.13)$$

sendo η , igual a $K_2 \tau_v$, onde τ_v é o tempo de relaxação a volume constante e K_2 a parte relaxacional do módulo volumétrico adiabático e igual a $K_\infty - K_0$ (Herzfeld e Litovitz, 1959), e K_∞ e K_0 são o limite do módulo volumétrico adiabático para frequência tendendo a infinito e a zero, respectivamente. Como $K_2 \tau_v$ é independente da frequência, $\frac{\alpha_{vis}}{\alpha_c}$ também é independente da frequência na região de

ausência de dispersão. Nesta região, obtém-se ainda (Piccirelli e Litovitz, 1957) que $\frac{\alpha_{exp}}{\alpha_c}$ é independente da temperatura e vale aproximadamente 1,8.

CAPÍTULO 4

RESULTADOS EXPERIMENTAIS

4.1 Introdução

A seção 4.2 explica os princípios de funcionamento da célula de medição de absorção e descreve os equipamentos eletrônicos utilizados para o funcionamento da célula.

A seção 4.3 expõe o princípio de medição de viscosidade e o controle da temperatura para a sua medição.

A seção 4.4 expõe os equipamentos para controle de temperatura da célula de medição.

A seção 4.5 descreve algumas das características das experiências: descrição de detalhes de construção da célula, descrição de medições preliminares necessárias, descrição dos líquidos utilizados, etc.

O capítulo 4.6 expõe as condições de medição e os resultados experimentais.

4.2 Métodos de medição de absorção acústica, velocidade de propagação acústica, densidade e cálculo da absorção clássica

A figura 4.1 mostra o esquema da célula de medição usada para medir absorção acústica. Essa célula foi desenvolvida para medir densidade por Adamowski (Adamowski, 1993). Uma explicação detalhada da célula de medição é apresentada naquele trabalho.

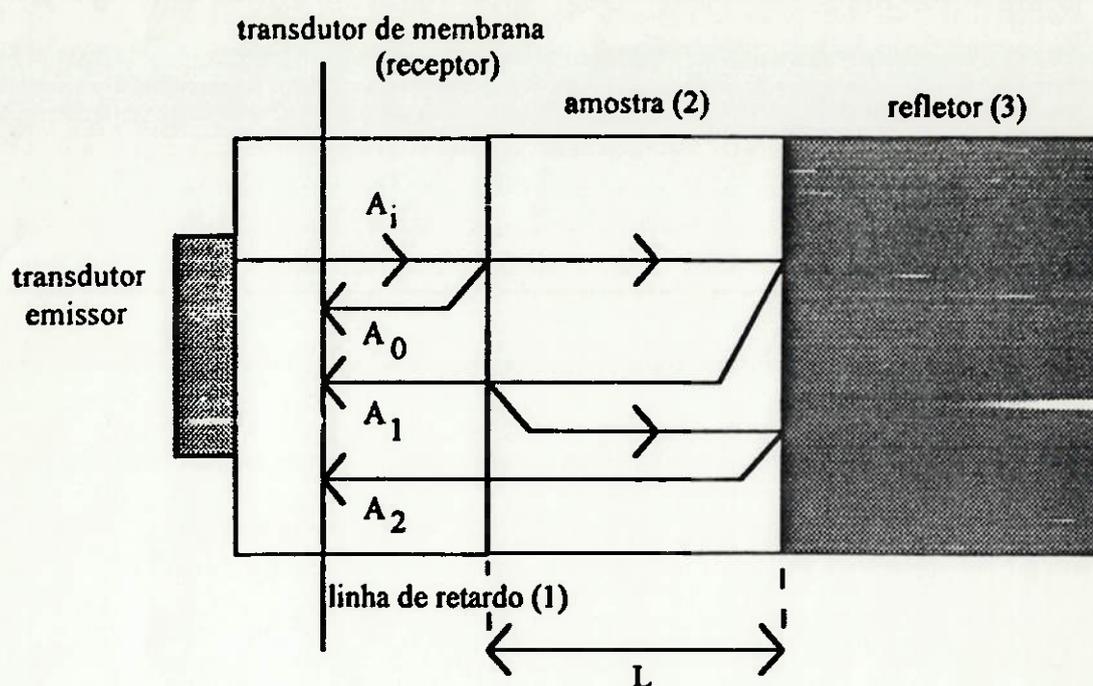


Figura 4.1 Esquema da célula de medição de absorção acústica.

A célula de medição é composta de três meios, como pode ser visto na figura 4.1. O meio 1 é uma linha de retardo. Essa linha de retardo é dividida em duas partes pelo transdutor de membrana, que a atravessa totalmente. O meio 2 é a amostra, ou seja, o líquido cuja densidade quer-se medir. O meio 3 é o refletor, onde os sinais são refletidos e voltam para a amostra.

A linha de retardo utilizada é construída de acrílico. O transdutor de membrana é de PVDF e tem pequena espessura. O refletor é constituído de um tarugo de aço inox 304. A onda acústica que atravessa o transdutor de membrana tem coeficiente de transmissão acústica aproximadamente igual a um, ou seja, quase toda a onda acústica atravessa a membrana. Isso se deve ao bom casamento de impedância com a linha de retardo.

Segundo é esquematizado na figura 4.1, o transdutor emissor gera uma onda acústica, que se propaga pela linha de retardo, atingindo o transdutor de membrana, sensibilizando-o, produzindo o sinal que tem como amplitude A_i . A onda que atravessa o transdutor de membrana continua a propagar-se na linha de retardo até atingir a interface com a amostra. Então parte da onda reflete-se, voltando ao transdutor de

membrana, dando origem ao sinal que tem como amplitude A_0 . Porém, parte da onda não volta ao transdutor de membrana, mas sim propaga-se através da amostra. Reflete-se então no refletor, atingindo a interface linha de retardo-amostra. Uma parte da onda atravessa a interface, vindo a atingir o transdutor de membrana, constituindo o sinal que tem como amplitude A_1 . Mas uma parte da onda reflete-se na interface linha de retardo-amostra, propagando-se na amostra, refletindo-se no refletor, atingindo novamente a interface linha de retardo-amostra, ultrapassando-a e atingindo o transdutor de membrana, produzindo o sinal que tem como amplitude A_2 . Os demais sinais recebidos pelo transdutor de membrana não são importantes para os cálculos da absorção acústica, velocidade de propagação acústica e densidade.

O coeficiente de absorção acústica experimental da amostra é dado por

$$\alpha_{exp} = \frac{\ln\left(\frac{-R_{12}R_{23}A_1}{A_2}\right)}{2L} \quad (4.1)$$

onde L é o comprimento da amostra, R_{12} é o coeficiente de reflexão na interface entre a linha de retardo (meio 1) e a amostra (meio 2) de uma onda propagando-se do meio 1 para o meio 2, R_{23} é o coeficiente de reflexão para os meios 2 e 3. A_1 , A_0 , A_1 e A_2 são as amplitudes das ondas recebidas, que devem ser medidas em uma única frequência. Para isso, utiliza-se o valor do módulo da FFT (*fast Fourier transform*). Os sinais elétricos recebidos pelo transdutor de membrana são digitalizados e utilizados para o cálculo das amplitudes. A função de transferência do transdutor receptor é cancelada tanto no cálculo de α_{exp} quanto no cálculo de R_{12} . (R_{23} não é calculado diretamente com base nas amplitudes das ondas recebidas).

O coeficiente de reflexão de pressão R_{12} da interface entre a linha de retardo (1) e a amostra (2) de uma onda propagando-se do meio 1 para o meio 2 é calculado por

$$\frac{R_{12}^2}{1 - R_{12}^2} = -\frac{A_0 A_2}{A_1 A_1} \quad (4.2)$$

E R_{12} é dado também por

$$R_{12} = \frac{Z_2 - Z_1}{Z_2 + Z_1} \quad (4.3)$$

onde Z_1 é a impedância acústica do meio 1. A expressão de R_{23} é similar.

Para se obter o coeficiente de absorção clássica dado pela equação (2.22), necessita-se da densidade ρ_0 , da velocidade de propagação acústica c e da viscosidade de cisalhamento η . Se for desconsiderada a dispersão, a velocidade na amostra c pode ser obtida fazendo-se a correlação cruzada entre os sinais A_1 e A_2 . O método de medição da viscosidade é apresentado em seção posterior.

A densidade ρ_0 da amostra pode ser medida da seguinte forma. R_{12} é medido como em (4.2). Sabendo-se Z_1 , usa-se a equação (4.3) para obter Z_2 . Z_2 é igual a $\rho_0 c_2$, onde c_2 é a velocidade de propagação acústica no meio 2. Sabendo-se c_2 e Z_2 , obtém-se ρ_0 . Então, para medir ρ_0 , necessita-se calcular c_2 e Z_1 .

Calcula-se c_2 fazendo a correlação cruzada entre os sinais A_1 e A_2 ou entre os sinais A_0 e A_1 . Calcula-se Z_1 da seguinte forma. A impedância acústica Z_1 é igual a $\rho_1 c_1$. A velocidade de propagação acústica na linha de retardo c_1 pode ser medida por correlação cruzada entre o primeiro sinal que chega ao transdutor de membrana, A_1 , e o segundo sinal, A_0 . A densidade ρ_1 pode ser calculada mediante o conhecimento da massa e volume do acrílico.

A figura 4.2 apresenta um desenho esquemático mostrando a disposição dos componentes da célula de medição. Os três meios são suportados pela carcaça. O micrômetro é usado para se medir o comprimento da amostra (líquido). O receptor é o transdutor de membrana.

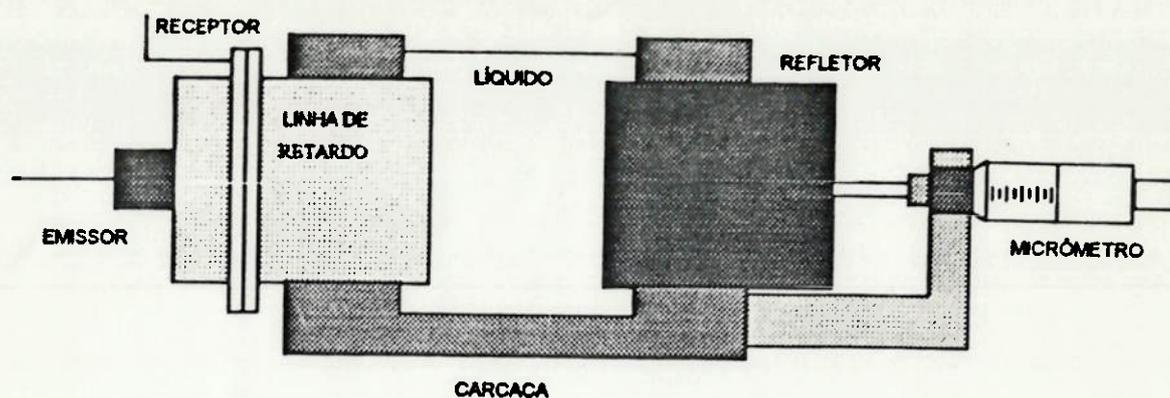


Figura 4.2 Disposição dos componentes da célula de medição de absorção.

A figura 4.3 mostra os equipamentos eletrônicos utilizados na medição da absorção. O analisador ultra-sônico UA5052A emite um pulso de *trigger*, que dispara o gerador de funções e o osciloscópio digital. O gerador de funções gera um ciclo de senóide, que é amplificado pelo amplificador de potência de 40dB de marca ENI. O sinal amplificado é aplicado ao emissor, gerando os sinais acústicos que foram descritos na figura 4.1. Os sinais são recebidos pelo transdutor de membrana receptor. Os sinais passam por um pré-amplificador. São então enviados ao UA5052A para serem amplificados novamente. Os sinais são adquiridos, digitalizados pelo osciloscópio e transferidos para um computador utilizando-se o protocolo de comunicações GPIB.

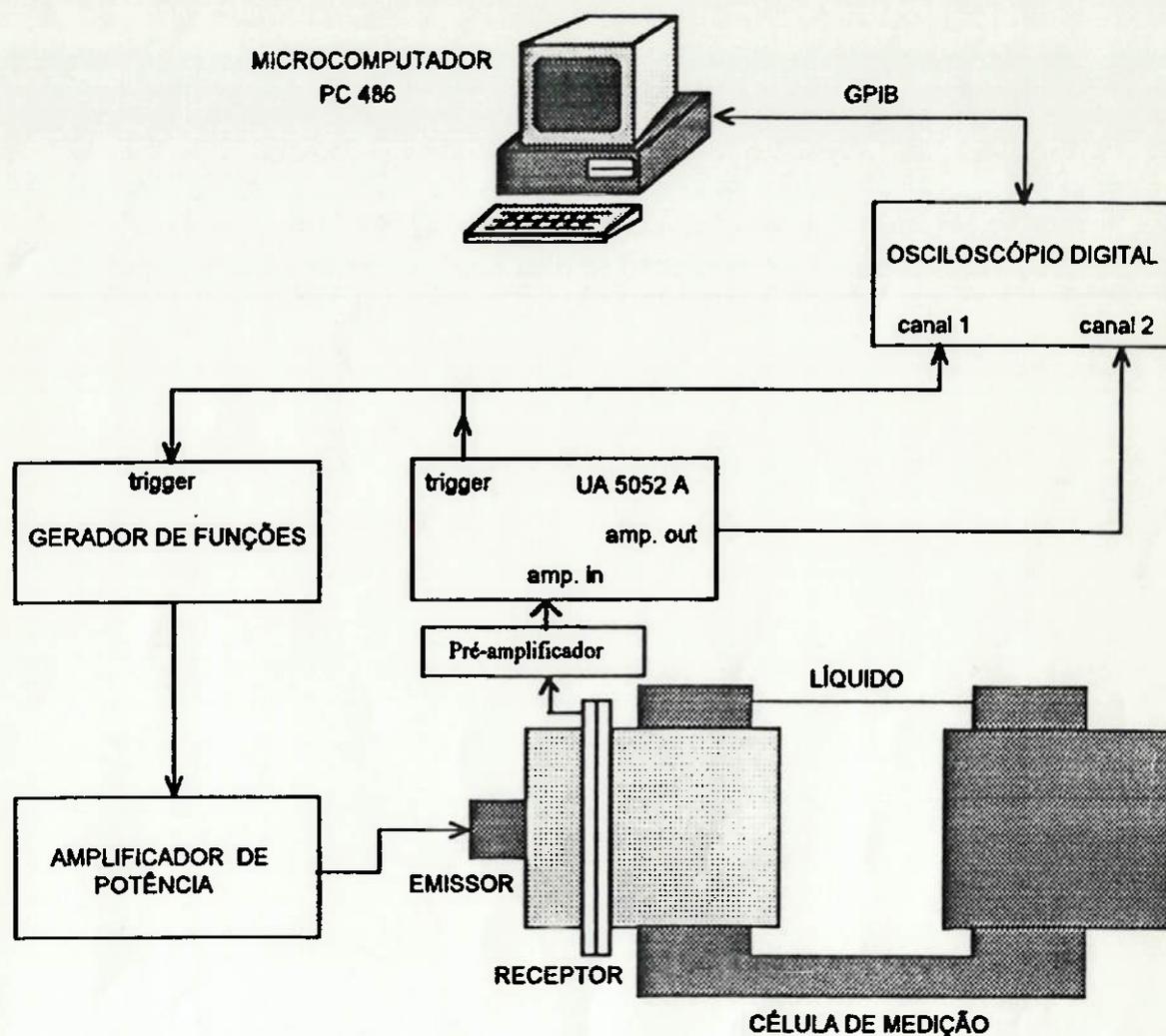


Figura 4.3 Equipamentos eletrônicos utilizados na medição da absorção.

Cada sinal é digitalizado pelo osciloscópio com uma resolução vertical (na amplitude do sinal) de, no máximo, $1/256$, ou seja, 8 bits, e uma resolução horizontal (no tempo) de, no máximo, 501 pontos. O osciloscópio pode amostrar com frequências de até 400 MHz.

Para o processamento digital foi utilizado o programa MATLAB 386.

4.3 Método de medição de viscosidade

O princípio do cálculo da viscosidade pode ser visto na figura 4.4. Essa figura mostra uma placa em movimento, uma placa fixa e um líquido newtoniano entre elas. A tensão de cisalhamento p_{12} é relacionada com a taxa de variação da deformação pela equação (2.18), resultando, nesse caso,

$$p_{12} = \eta \dot{e}_{12}$$

onde

$$\dot{e}_{12} = \frac{\partial u_1}{\partial y}$$

sendo u_1 a velocidade do elemento de volume na direção x.

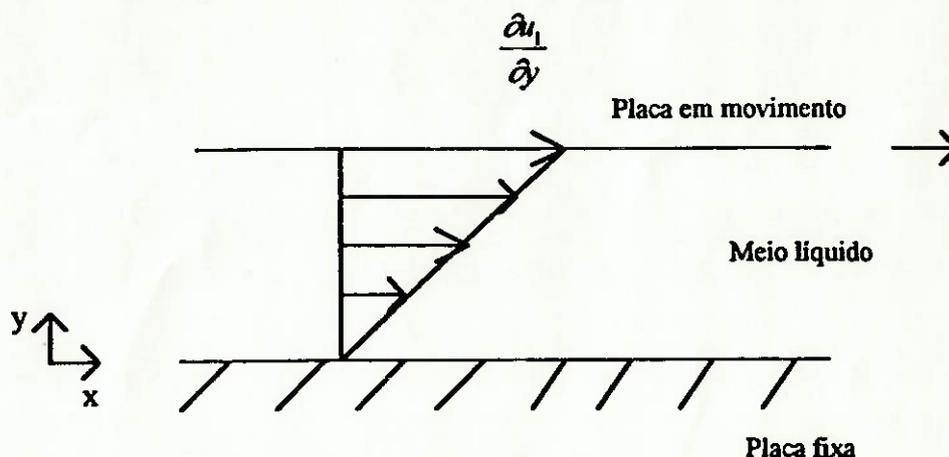


Figura 4.4 Perfil de velocidades entre uma placa em movimento e uma placa fixa.

Portanto, sabendo-se a taxa de variação da deformação \dot{e}_{12} resultante da velocidade da placa em movimento e medindo-se a tensão de cisalhamento resultante do movimento da placa, mede-se a viscosidade de cisalhamento η .

O princípio do medidor de viscosidade utilizado neste trabalho é mostrado na figura 4.5. São dois cilindros coaxiais. O cilindro 2 é estático. O cilindro 1 gira com

frequência angular conhecida. Entre os dois há um filme do líquido cuja viscosidade se deseja medir. Similarmente ao sistema da figura 4.4, pode-se medir a viscosidade dinâmica de cisalhamento.

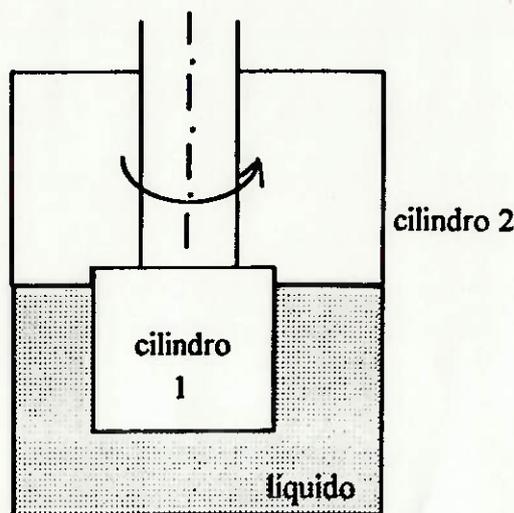


Figura 4.5 Sistema de cilindros coaxiais para medição da viscosidade.

A figura 4.6 mostra os equipamentos utilizados na medição de viscosidade. O viscosímetro suporta o sistema de cilindros coaxiais da figura 4.5, que está inserido no recipiente de um banho termostático. Nesse recipiente circula água que vem do banho e volta para este. O viscosímetro está conectado a uma unidade de medição que registra uma grandeza proporcional à tensão de cisalhamento medida no cilindro 1 da figura 4.5. Essa grandeza pode ser convertida em unidades de viscosidade através do conhecimento prévio de constantes do aparelho e da taxa de variação da deformação. O banho controla temperaturas acima da temperatura ambiente. Por isso é necessária a utilização de um refrigerador, que contém uma bomba. A água provinda desse refrigerador circula no banho através de uma serpentina.

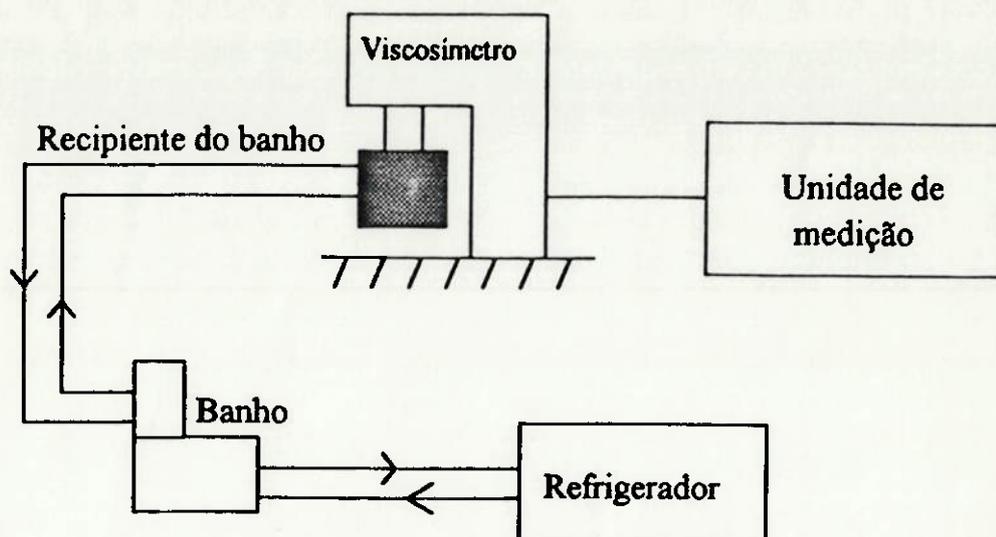


Figura 4.6 Equipamentos utilizados na medição da viscosidade com temperatura controlada.

4.4 Controle de temperatura da célula de medição

A medição de absorção com temperatura controlada pode ser vista na figura 4.7. A célula de medição está inserida no recipiente de um banho termostático. A água é mantida em temperatura constante e aguarda-se até que a temperatura do líquido no interior da célula atinja a temperatura desejada. O banho tem capacidade apenas de aquecimento. Assim, há necessidade de um refrigerador, que contém uma bomba. Há uma serpentina imersa na água do banho. Nessa serpentina circula a água que vem do refrigerador.

É necessário desligar-se o banho para as medições, visto que ele gera ruído mecânico. Isso contribui para aumentar a incerteza no controle da temperatura.

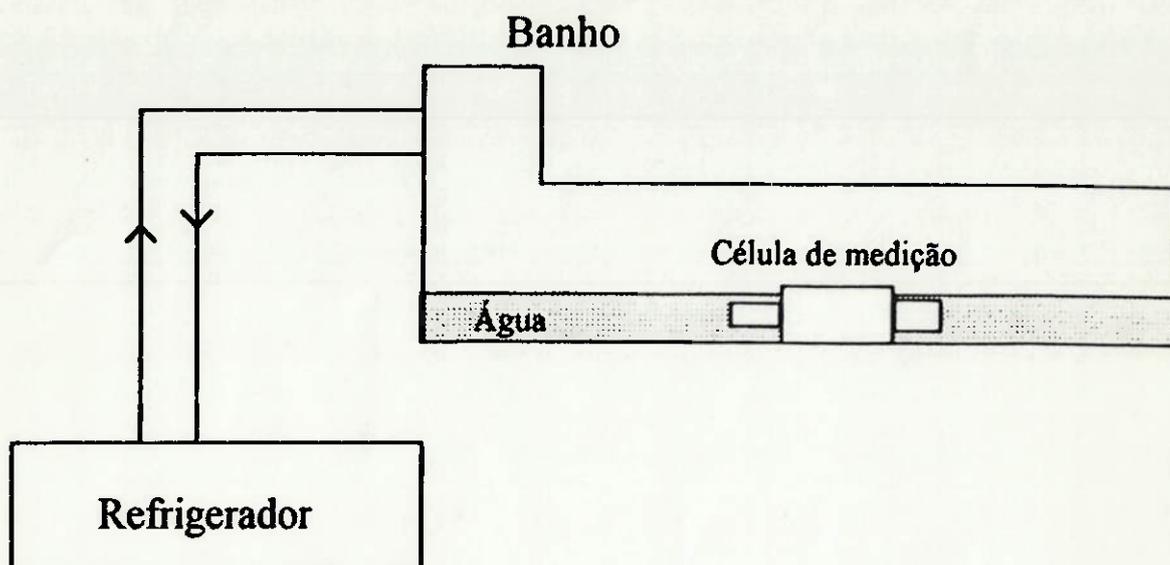


Figura 4.7. Equipamentos usados na medição de absorção com temperatura controlada.

4.5 Características das experiências realizadas

Foi utilizado como emissor de ultra-som um transdutor de frequência central nominal de 1,6 MHz, com diâmetro de 19 mm, não-focalizado.

A temperatura foi medida com um termômetro de resolução 0,1°C devido à alta dependência da absorção e da viscosidade com a temperatura.

Foi feita a aquisição dos quatro sinais descritos na figura 4.1. Cada sinal recebido pelo osciloscópio (mostrado na figura 4.8) foi amostrado, passado por uma janela de tempo retangular de 501 pontos e transferido para o computador. Foi usada correlação cruzada para determinar os intervalos de tempo e, conseqüentemente, as velocidades no acrílico e na amostra. Foi usada FFT para determinar as amplitudes dos sinais na frequência desejada. Com esses procedimentos de processamento digital de sinais, determinam-se as velocidades, a densidade da amostra e a absorção.

Utilizou-se como receptor de ultra-som um transdutor de membrana feito de PVDF com espessura de 52 μm e 60 mm de diâmetro de área ativa (Adamowski, 1993).

Os parâmetros medidos de modo imediato a partir dos sinais são mostrados na figura 4.8. Os sinais correspondem aos descritos na figura 4.1. Medem-se as amplitudes dos sinais e os tempos entre eles. As amplitudes dos sinais são obtidas via FFT e os tempos são calculados por correlação cruzada. A velocidade de propagação acústica no acrílico é dada por $2l/t_0$, onde l igual a 41 mm é o comprimento do acrílico entre o transdutor de membrana e a amostra. A distância percorrida no acrílico é igual a $2l$. O tempo t_0 é a diferença de tempo entre o sinal A_0 e A_1 , e assim por diante para os intervalos de tempo t_{10} e t_{21} . O intervalo de tempo t_{10} é igual a t_{21} . A velocidade de propagação acústica na amostra é dada por $2L/t_{10}$.

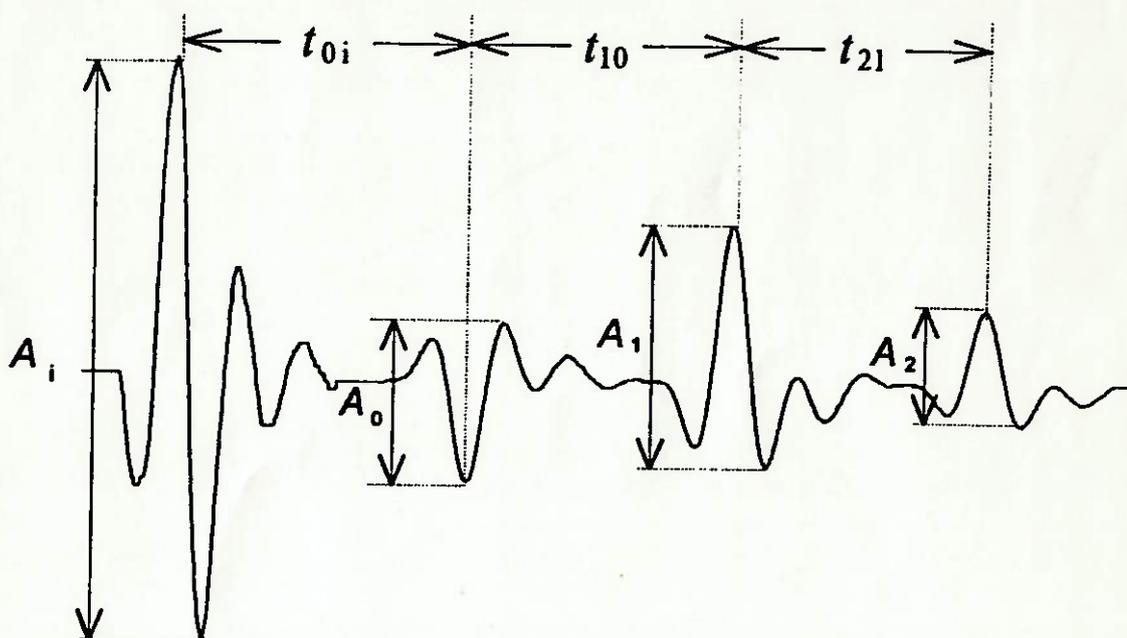


Figura 4.8. Parâmetros medidos diretamente pela célula de medição. Os sinais foram mostrados próximos por simplicidade, mas um intervalo de tempo os separa.

A impedância acústica do acrílico é calculada como o produto da densidade pela velocidade de propagação acústica. A densidade foi medida em 20°C e foi obtido $\rho_1 = 1,182 \pm 0,001 \text{ g/cm}^3$ (Adamowski, 1993). A velocidade foi recalculada em cada medição de absorção.

A impedância Z_3 do aço inox 304 foi medida. Foram cortados três tarugos de diâmetro 60 mm e espessuras 5mm, 13mm e 19mm. O de espessura 5mm foi usado

para medir a densidade do aço inox. As dimensões foram medidas com micrômetro e a massa com uma balança de precisão. Para medição da velocidade de propagação acústica, foram usados os tarugos de 13mm e 19mm. O transdutor foi colocado de um lado do tarugo, como na figura 4.9. A velocidade foi medida tanto por correlação cruzada quanto por diferença no tempo dos mínimos de dois sinais consecutivos refletidos pelo ar.

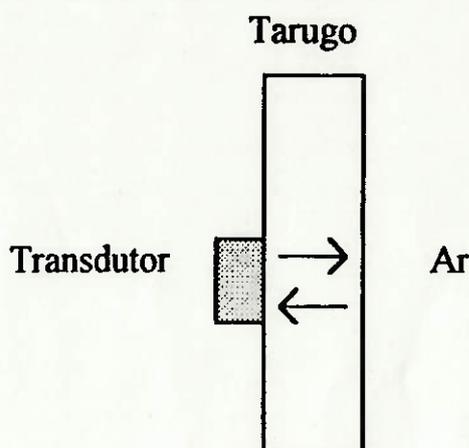


Figura 4.9 Esquema de medição da velocidade de propagação acústica no aço inox.

A velocidade de propagação acústica em 18°C é igual a 5780m/s e a densidade é igual a 7890Kg/m³. A impedância resultante é de 45,6.10⁶ Kg/(m²s) com erro menor do que 1%.

Verifica-se que o coeficiente de reflexão R_{23} tem sensibilidade muito pequena às variações de Z_3 . Isso pode ser verificado expandindo R_{23} em série de Taylor em função de Z_3 . Considera-se então R_{23} constante com a temperatura e é desprezível o erro resultante de um eventual erro na medição de Z_3 .

Foram realizadas medições nas seguintes amostras: óleo de rícino (fabricante Quimesp), glicerina P.A. (para análise) com pureza mínima de 99,5% (fabricante Labsynth), óleo para motor automotivo SAE40 (marca Lubrax Álcool Petrobrás) e álcool n-propílico P.A. (fabricante Labsynth). Esse álcool é adicionado à água destilada para formação de mistura.

Usa-se o óleo SAE40, pois ele tem comportamento de líquido newtoniano. Não se usam os óleos multinumerados, tais como 15W40, pois eles são não-newtonianos. Tais óleos inviabilizariam o estudo da absorção clássica e dificultariam uma descrição precisa dos resultados da absorção obtidos experimentalmente.

Todos os dados foram obtidos em pressão atmosférica.

4.6 Resultados experimentais de absorção, velocidade de propagação acústica, densidade e viscosidade

Algumas medições de óleo de rícino foram realizadas somente com um pré-amplificador de 30dB na saída do transdutor receptor, sem o uso do UA5052A. Para medições no óleo de rícino abaixo de aproximadamente 20°C e para todas as medições de glicerina foi necessário usar o pré-amplificador de 30 dB em série com o UA5052A (que amplifica de 0 a 40dB), para que a amplificação fosse maior. No caso do óleo de rícino, isso foi necessário devido à grande absorção abaixo daquela temperatura. No caso da glicerina, sua impedância acústica é mais próxima da impedância do acrílico do que a maioria dos líquidos o são. Daí resulta R_{12} baixo, da ordem de 0,15, de modo que os sinais A_0 e A_2 são bastante pequenos. Com o uso de ambos os amplificadores em série, o desvio padrão para a absorção tende a ser maior devido à diminuição da razão sinal por ruído.

O programa de computador utilizado que adquire e trata os dados do osciloscópio corrige a absorção do líquido para cálculo da sua velocidade por correlação cruzada. Isso porque a correlação cruzada é feita com dois sinais que têm componentes em todo um espectro de frequências e a absorção varia com a frequência. No entanto, o desvio notado com essa correção é pequeno e pouco interfere no cálculo da absorção clássica e experimental.

O programa de computador usado supõe que a densidade do acrílico não varia com a temperatura. O efeito dessa consideração é uma densidade do líquido superestimada em temperaturas altas e subestimada em temperaturas baixas. Em uma

variação de 14 a 46°C, a densidade do acrílico varia de aproximadamente 1%. Essa variação é desprezível em vista dos erros da viscosidade, e não interfere no erro da absorção clássica.

A variação de temperatura nas medições foi de, no máximo, $\pm 0,5^\circ\text{C}$. Para alguns líquidos, como o óleo de ricino, foi menor. Essa variação é devido tanto a gradientes de temperatura no interior do líquido quanto à temperatura média incorreta do líquido. É necessário medir a temperatura média na região do líquido por onde passa a maior parte da energia da onda, pois as temperaturas de regiões do líquido podem diferir de até $\pm 0,2^\circ\text{C}$ de temperaturas de outras regiões devido ao maior contato que algumas regiões da célula têm com a carcaça de alumínio e ao maior contato que outras regiões têm com o ar. No caso de medições em condições de temperatura quaisquer, equalizada ou não, a absorção medida será correspondente à temperatura média do líquido por onde passa a onda acústica.

Foi tentada excitação do transdutor com 0,8 MHz, mas a razão sinal por ruído é pequena e os resultados de absorção e densidade não são bons em quaisquer frequências analisadas, mesmo considerando-se os desvios padrões medidos.

Mediu-se a absorção em cinco frequências, que são as que têm melhor razão sinal por ruído: 1,2, 1,4, 1,6, 1,8 e 2,0 MHz. São mostrados neste trabalho apenas os resultados para a frequência de 1,4MHz, que são os melhores dados. Os sinais A_0 , A_1 e A_2 têm o máximo do módulo no domínio das frequências em 1,4MHz.

A velocidade de propagação acústica no líquido para baixas frequências c a ser medida é necessária no cálculo da absorção clássica. Ela foi aproximada pela velocidade de fase c_f , medida em 1,6 MHz devido às seguintes considerações. A velocidade foi medida para óleo de ricino com o transdutor de 1,6MHz excitado com frequência 400 KHz e ela não diferiu, dentro do valor do erro dos dados de 1%, da velocidade em 1,6 MHz. Além disso, a dispersão para os tempos de relaxação calculados pela teoria clássica é desprezível para os líquidos considerados. Embora medições em frequências menores sejam desejáveis, o erro resultante no cálculo da

absorção clássica é pequeno. A dispersão na glicerina também é pequena para a frequência e as temperaturas consideradas.

Com um transdutor de 2,25 MHz ao invés de de 1,6 MHz, com excitação de 2,25 Mhz, o máximo do módulo dos sinais A_0 , A_1 e A_2 no domínio das frequências continua em 1,4 MHz devido ao aumento da absorção acústica do acrílico e do líquido com a frequência

Foi usado L , o comprimento da amostra, de aproximadamente 10 mm em todas as medições para evitar os efeitos de difração, que ocorrem para comprimentos maiores da amostra (Adamowski, 1993).

O erro no cálculo da absorção clássica é estimado em, no máximo, 5 %. Isso porque os erros máximos no caso de medições de densidade, de velocidade de propagação acústica e de viscosidade são, respectivamente, de 2 %, 1 % e 4 %. A teoria da absorção clássica é usada para se obter uma primeira aproximação para a absorção experimental.

Utilizam-se, quando são disponíveis, dados de velocidade e densidade da literatura que são mais precisos do que os obtidos pela célula de medição de absorção porque o objetivo é medir a absorção e estudá-la em vista da absorção clássica. Nas medições de velocidade nota-se um erro máximo de 1% e, nas de densidade, nota-se um erro máximo de 2%.

Os parâmetros do gerador de funções são: excitação com um ciclo de senóide, em 1,6MHz, com amplitude de 500mV.

É necessário tomar-se cuidado com as reflexões múltiplas interferindo entre si. Essas interferências podem causar resultados errados.

A resolução vertical do osciloscópio não pode ser tão alta de modo que os sinais amostrados sem o uso da média saturem. O cálculo do sinal médio seria, assim, prejudicado.

O ruído diminui com o aterramento adequado dos cabos por onde passam os sinais.

Os valores do desvio padrão de $\frac{\alpha_{exp}}{f^2}$ são obtidos dos dados colhidos para 10 amostras, exceto no caso das medições de misturas álcool-água, onde são colhidos para 5 amostras. Para cada uma dessas amostras obtém sinais A_1 , A_0 , A_1 e A_2 que são médias de 64 sinais. Essas média são feitas pelo osciloscópio. O desvio padrão mostrado nas tabelas é uma medida da dispersão dos dados em relação ao valor médio.

Faz-se a média de densidade com o número de amostras igual ao número usado para obter $\frac{\alpha_{exp}}{f^2}$ e faz-se a média de velocidade com o dobro desse número de amostras, po causa do cálculo de c usando-se tanto t_{10} quanto t_{21} (figura 4.8).

Os valores de viscosidade foram medidos pelo viscosímetro descrito neste trabalho, que tem precisão de 4%, visto que os valores de viscosidade variam muito e são difíceis de interpolar.

O número de algarismos significativos em que são expressas as grandezas difere devido à diferença do desvio padrão ou do erro associado à grandeza.

A tabela 4.1 mostra os dados obtidos para o óleo de rícino. As temperaturas escolhidas para medição são as mesmas de Wuensch et al. (Wuensch et al., 1956), de modo que se possam fazer comparações entre os dados deste trabalho e os dados daquele artigo.

Os dados foram obtidos com L de 11,62 mm. A temperatura foi mantida com precisão de $\pm 0,2^\circ\text{C}$. Os valores da densidade de $10,0^\circ\text{C}$ a $35,6^\circ\text{C}$ foram obtidos da literatura (International Critical Tables, 1928). Para valores não inteiros de temperatura, os valores da densidade foi interpolado. Os valores de densidade para $41,7^\circ\text{C}$ e $47,0^\circ\text{C}$ foram obtidos de Mikhailov (Mikhailov, 1957) por interpolação. Os valores da velocidade foram obtidos de Mikhailov por interpolação.

Na temperatura de 10°C , é lento o estabelecimento de equilíbrio térmico entre o recipiente do banho e o recipiente que contém o líquido de medição, ambos do viscosímetro.

O desvio padrão de $\frac{\alpha_{exp}}{f^2}$ pode atingir 40% do valor da grandeza medida, como no caso de 47°C. Em temperaturas altas, o erro em $\frac{\alpha_{exp}}{\alpha_{clas}}$ torna-se grande. Os valores de $\frac{\alpha_{exp}}{f^2}$ obtidos diferiram dos dados de Wuensch et al. em, no máximo, 20%, desvio que ocorreu para o valor em 18,2°C. Alguns erros pequenos ocorrem por coincidência, visto que há desvios padrões elevados.

Foram repetidas algumas medidas em óleo de ricino de outro fabricante. Não foi observada nenhuma diferença nos resultados.

Temperatura (°C)	Densidade (Kg/m ³)	Velocidade (m/s)	Viscosidade (Kg/(m.s))	$\frac{\alpha_{clas}}{f^2}$ (10 ⁻¹⁵ s ² / m)	$\frac{\alpha_{exp}}{f^2}$ (10 ⁻¹⁵ s ² / m)		$\frac{\alpha_{exp}}{\alpha_{clas}}$
					Média	Desvio	
10,0	967,2	1539	2,33	17400	14500	400	0,83
14,8	963,9	1521	1,49	11600	10800	300	0,93
18,2	961,6	1509	1,12	8900	8900	100	1,00
23,1	958,2	1489	0,76	6300	6600	300	1,05
31,5	952,4	1453	0,41	3700	4600	300	1,24
35,6	949,5	1433	0,30	2900	3600	200	1,20
41,7	945	1405	0,207	2080	2500	300	1,2
47,0	941	1385	0,155	1630	1900	700	1,2

Tabela 4.1 Dados para o óleo de ricino.

A tabela 4.2 mostra os dados da glicerina. Os dados foram obtidos na mesma temperatura de Piccirelli e Litovitz (Piccirelli e Litovitz, 1957) para efeito de comparação. A temperatura foi mantida com precisão de $\pm 0,2^\circ\text{C}$. Os valores da densidade foram obtidos de Piccirelli e Litovitz. A velocidade foi medida pela célula de

medição, visto que os valores de velocidade descritos na literatura são muito discrepantes (Willis, 1947; Litovitz, 1953; Hunter, 1941; Slie et al., 1966; Darbari et al., 1966; Selfridge, 1985; Kaye e Laby, 1973; Willard, 1940). Esses valores não deveriam ser discrepantes, pois a única possível fonte de erro, a porcentagem de água na glicerina, não afeta o valor da velocidade significativamente para uma concentração de água na glicerina menor que 10% (Willis, 1947). O valor de L foi calibrado de acordo com o valor de velocidade descrito em Selfridge (Selfridge, 1985).

A glicerina é uma substância muito higroscópica. Sua viscosidade e, conseqüentemente, sua absorção, variam muito com a porcentagem de água na glicerina. Por exemplo, uma adição de 0,50% de água em uma concentração de 100,00% de glicerina diminui a viscosidade de 11% (Sheely, 1932). Sabendo-se dados da viscosidade, é então possível verificar a concentração de água na glicerina deste trabalho. Sendo a viscosidade medida a 22°C de 1,14 Kg/(m.s), interpolando-se as temperaturas, a concentração de água (em volume de água por volume total) na glicerina utilizada está entre 99,50% e 100,00%, bem próxima a 99,50%, pela tabela de Sheely.

Temperatura (°C)	Densidade (Kg/m ³)	Velocidade (m/s)	Viscosidade (Kg/(m.s))	$\frac{\alpha_{clas}}{f^2}$ (10 ⁻¹⁵ s ² / m)	$\frac{\alpha_{exp}}{f^2}$ (10 ⁻¹⁵ s ² / m)		$\frac{\alpha_{exp}}{\alpha_{clas}}$
					Média	Desvio	
14,0	1266	1929	2,40	7000	11700	300	1,67
22,0	1260	1910	1,14	3400	5700	500	1,7
30,0	1255	1892	0,58	1800	2500	500	1,4
38,0	1250	1871	0,31	1090	1800	400	1,6
46,0	1244	1857	0,183	600	1500	800	3

Tabela 4.2 Dados para a glicerina.

A tabela 4.3 mostra os dados do óleo automotivo SAE40. A temperatura foi mantida com precisão de $\pm 0,3^\circ\text{C}$. A velocidade foi medida pela célula de medição. O valor de L foi calibrado de acordo com a velocidade acústica de propagação na água destilada. Para isso, usa-se água na célula de medição e, com o conhecimento do tempo de propagação e da velocidade na água por meio de tabelas de velocidade em função da temperatura (Lynnworth, 1989), calcula-se L . Com a ajuda de um parafuso, fixa-se o refletor (tarugo de aço inox) de modo a manter L constante com o uso do óleo SAE40.

Assume-se que o erro devido à densidade do óleo SAE40 é de 2%. Os valores do desvio padrão obtidos para densidade são menores do que 1 %.

Temperatura ($^\circ\text{C}$)	Densidade (Kg/m^3)	Velocidade (m/s)	Viscosidade ($\text{Kg}/(\text{m}\cdot\text{s})$)	$\frac{\alpha_{\text{clas}}}{f^2}$ ($10^{-15}\text{s}^2/\text{m}$)	$\frac{\alpha_{\text{exp}}}{f^2}$ ($10^{-15}\text{s}^2/\text{m}$)		$\frac{\alpha_{\text{exp}}}{\alpha_{\text{clas}}}$
					Média	Desvio	
14,0	900	1510	0,72	6100	8900	100	1,45
22,0	910	1480	0,42	3800	6100	100	1,61
30,0	910	1450	0,25	2400	4300	100	1,79
38,0	920	1420	0,152	1520	3000	100	2,0
46,0	910	1400	0,099	1040	1800	300	1,7

Tabela 4.3 Dados para o óleo SAE40.

A tabela 4.4 mostra os dados para mistura entre álcool n-propílico e água em 25°C . A temperatura é mantida com precisão de $\pm 0,5^\circ\text{C}$. A velocidade e a densidade foram medidas pela célula de medição. Mede-se a 25°C para se compararem os dados de absorção com Manucharov e Mikhailov (Manucharov e Mikhailov, 1977) e os dados de velocidade com Burton (Burton, 1948). Obtém-se o desvio padrão de cinco amostras de $\frac{\alpha_{\text{exp}}}{f^2}$.

É necessário agitar bastante a mistura álcool-água. Se se agitar pouco, a absorção medida é artificialmente muito alta.

Não se mediu em regiões de frações molares de álcool mais altas porque a absorção é muito baixa para uma medição mais precisa.

Supõe-se que a densidade do álcool e da água variem entre 15°C e 25°C de maneira desprezível, de forma que os líquidos preparados com determinada fração molar em 15°C possam ser usados também em 25°C.

Os resultados das medições de velocidade mostram-se bastante bons quando comparados com os dados de Burton. Os dados de densidade em função da fração molar do álcool mostram-se coerentes. As medições de velocidade são utilizadas para confirmar a porcentagem correta de cada componente na solução preparada para medição.

O pico da absorção nas tabelas 4.4 e 4.5 está próximo de 0,10% e 0,15%. A proporção em volume de álcool n-propílico correspondente às frações molares acima (0,10% e 0,15%) é de 31,3% e 42,0%, respectivamente.

Fração molar do álcool (%)	Densidade (Kg/m ³)	Velocidade (m/s)	$\frac{\alpha_{exp}}{f^2} (10^{-15} s^2 / m)$	
			Média	Desvio
0,075	950	1550	400	100
0,10	950	1510	900	100
0,15	930	1440	800	100
0,20	920	1420	700	100
0,25	900	1390	300	100

Tabela 4.4 Dados para a mistura álcool-água a 25°C.

A tabela 4.5 mostra os dados para a mistura álcool-água a 15°C. A temperatura é mantida com precisão de $\pm 0,5^\circ C$.

Fração molar do álcool (%)	Densidade (Kg/m ³)	Velocidade (m/s)	$\frac{\alpha_{exp}}{f^2} (10^{-15} s^2 / m)$	
			Média	Desvio
0,075	950	1560	400	100
0,10	940	1520	1200	100
0,15	920	1480	1100	100
0,20	920	1440	900	100
0,25	890	1410	200	100

Tabela 4.5 Dados para a mistura álcool-água a 15°C.

As figuras 4.10 a 4.17 mostram as curvas de $\frac{\alpha_{exp}}{f^2}$ em função da viscosidade, $\frac{\alpha_{exp}}{\alpha_{clas}}$ em função da temperatura e $\frac{\alpha_{exp}}{f^2}$ em função da temperatura para óleo de rícino, glicerina e óleo SAE40. As figuras 4.18 e 4.19 mostram $\frac{\alpha_{exp}}{f^2}$ da mistura entre álcool n-propílico e água em função da fração molar do álcool para 25°C e 15°C, respectivamente.

O coeficiente angular da reta ajustada no gráfico de $\log(\alpha_{exp})$ em função de $\log(\eta)$ é igual a 0,73 para o óleo de rícino, 0,83 para a glicerina e 0,78 para o óleo SAE40. O coeficiente de correlação linear de Pearson para o óleo de rícino é de 1,00, de 0,98 para a glicerina e de 1,00 para o óleo SAE40.

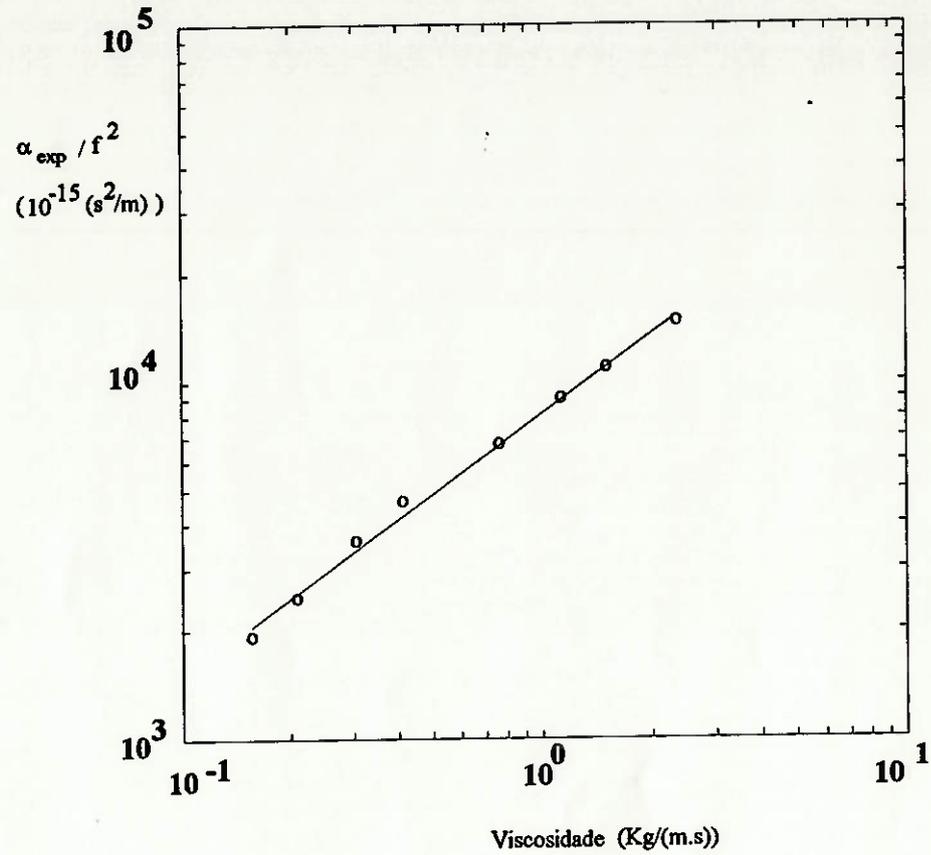


Figura 4.10. Gráfico de $\alpha_{\text{exp}} / f^2$ do óleo de rícino em função da viscosidade.

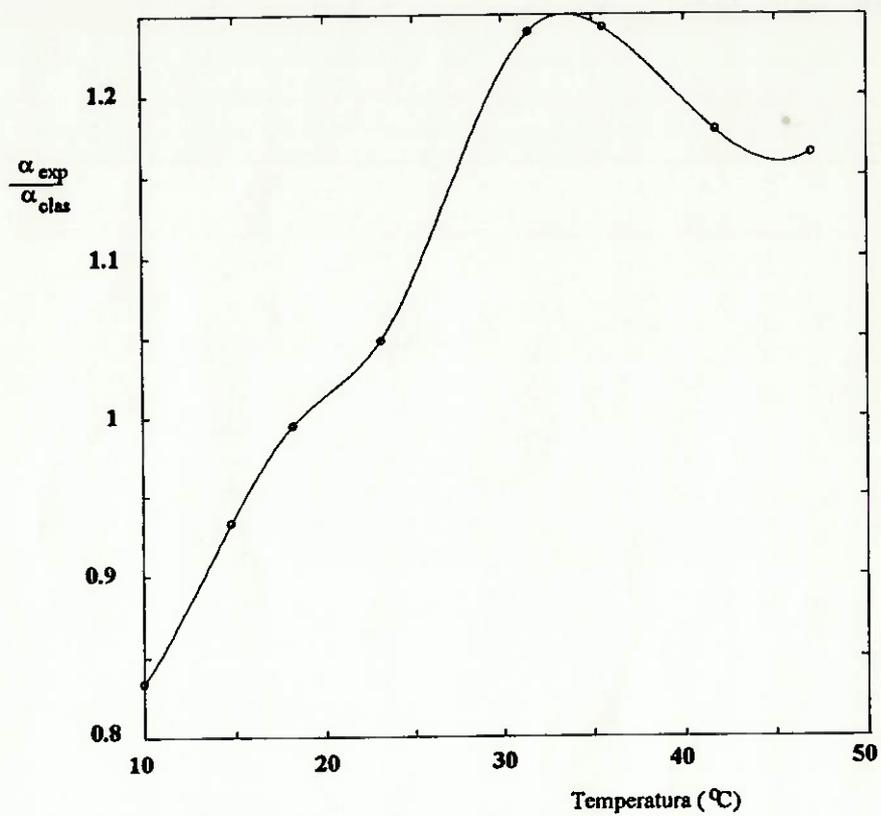


Figura 4.11 Gráfico de $\alpha_{exp} / \alpha_{das}$ do óleo de ricino em função da temperatura.

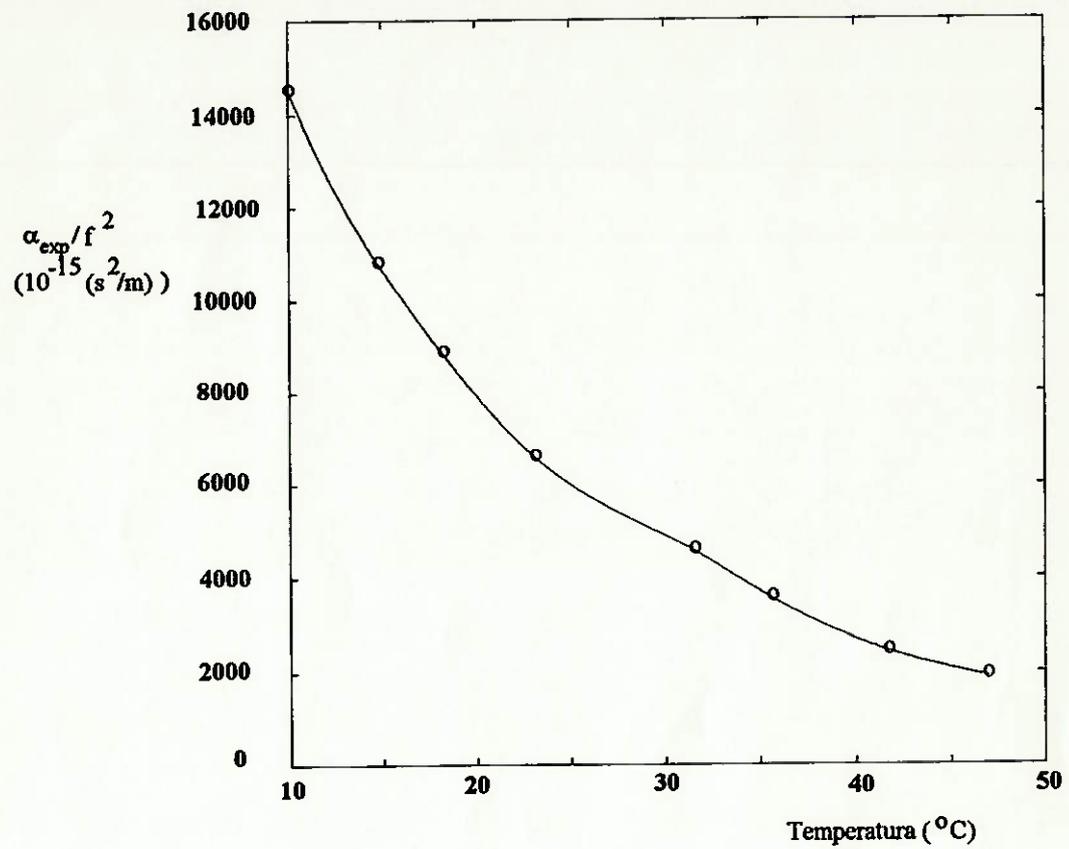


Figura 4.12 Gráfico de α_{exp} / f^2 do óleo de ricino em função da temperatura.

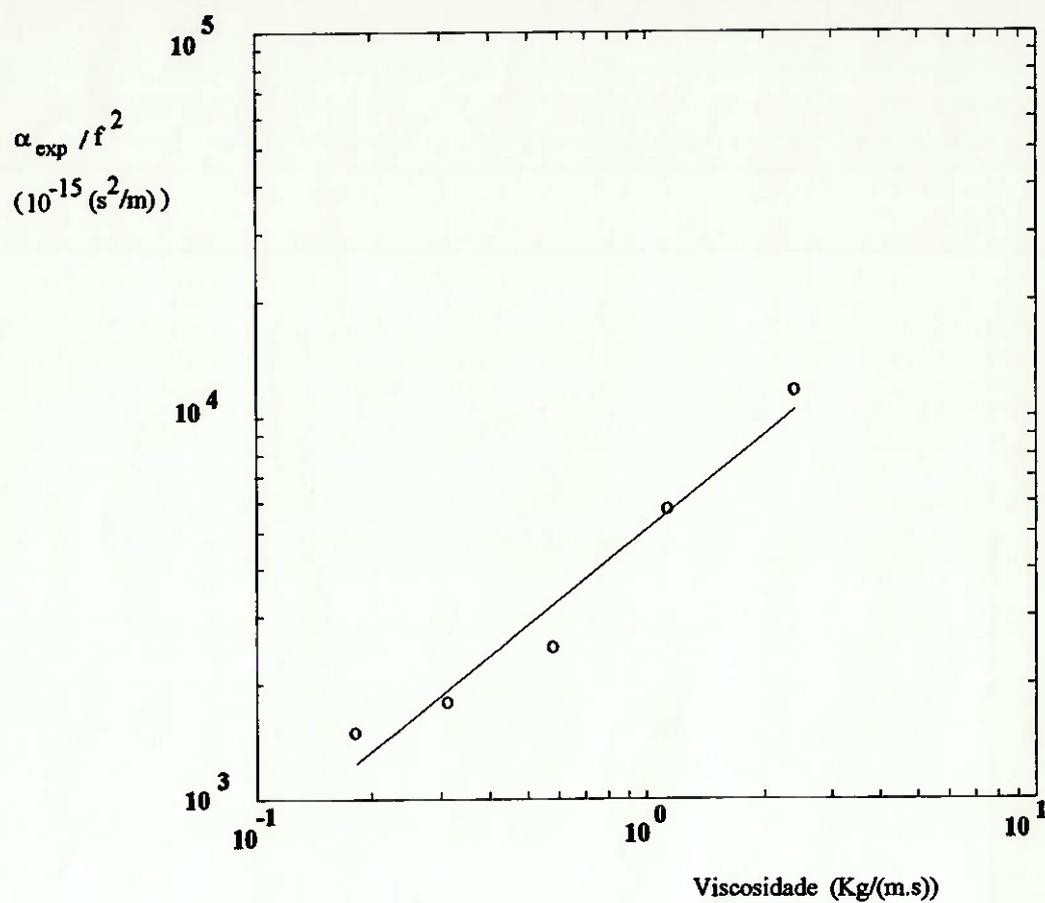


Figura 4.13 Gráfico de $\alpha_{\text{exp}} / f^2$ da glicerina em função da viscosidade.

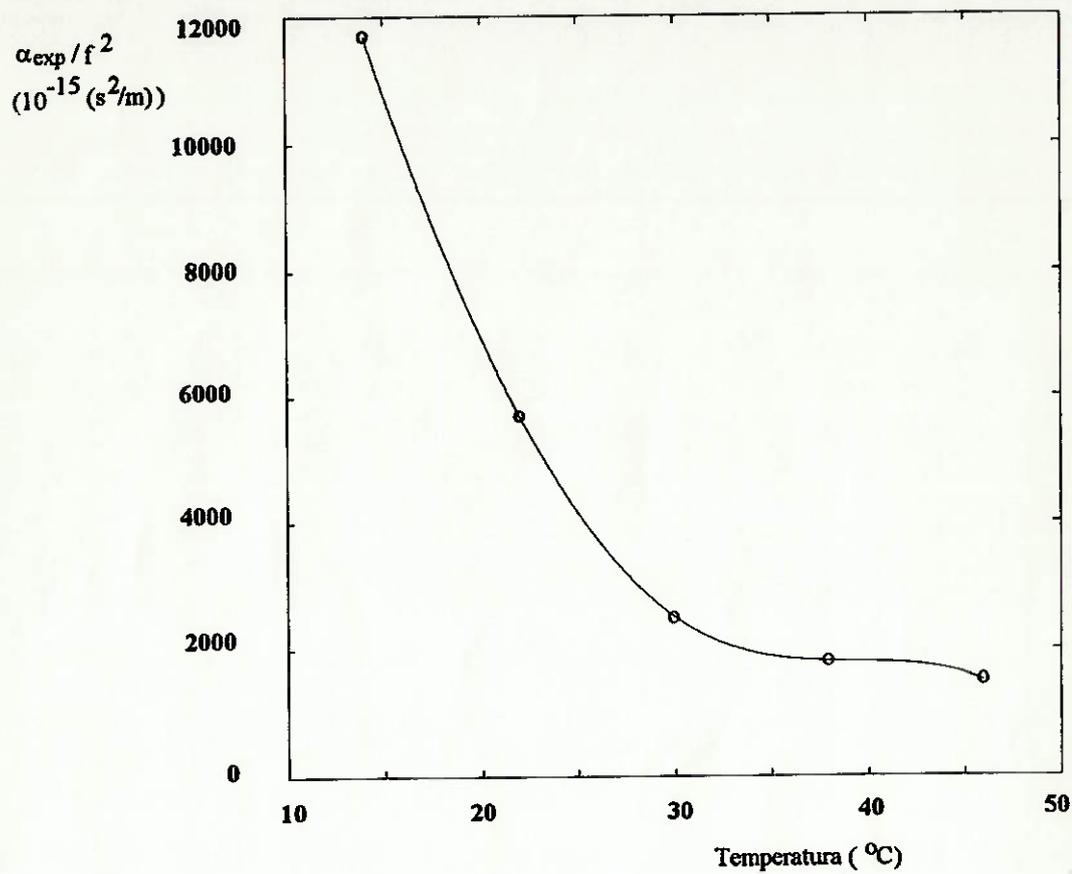


Figura 4.14 Gráfico de α_{exp} / f^2 da glicerina em função da temperatura.

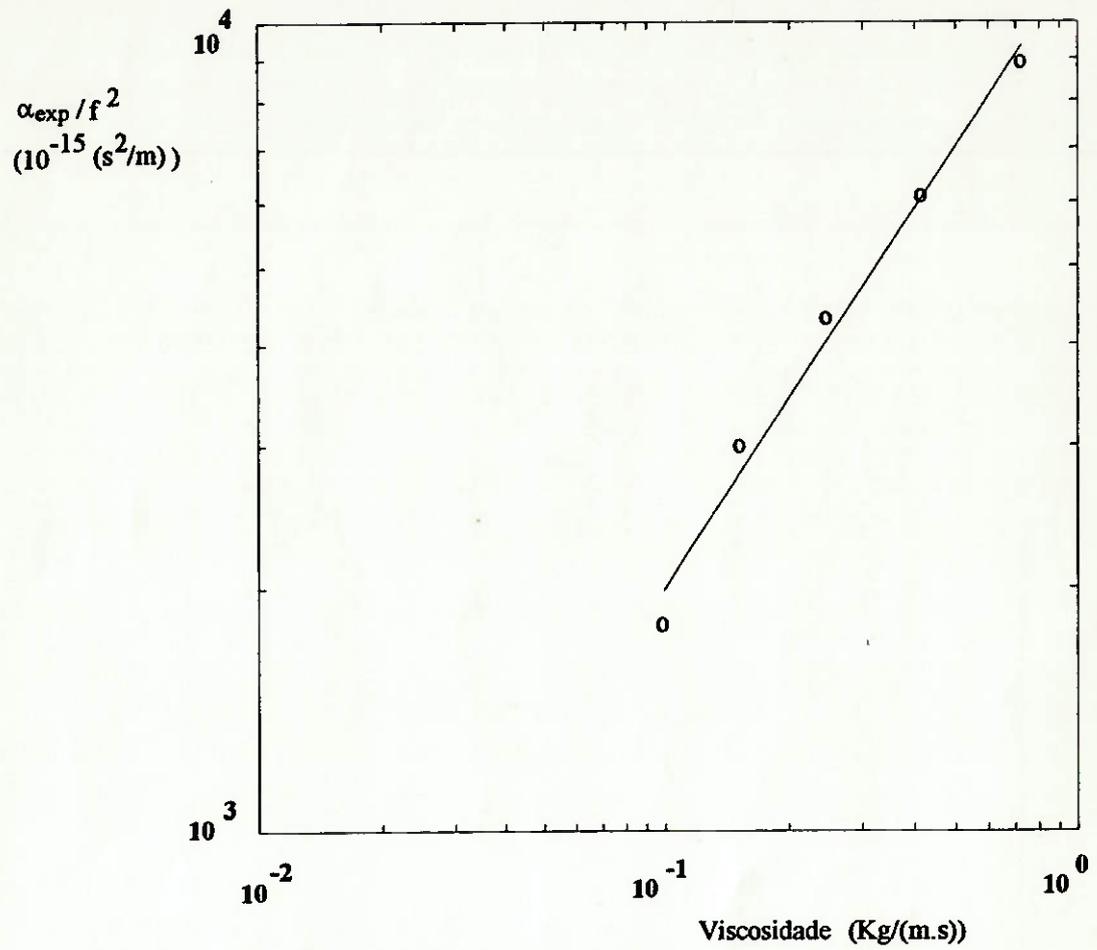


Figura 4.15 Gráfico de α_{exp} / f^2 do óleo SAE 40 em função da viscosidade.

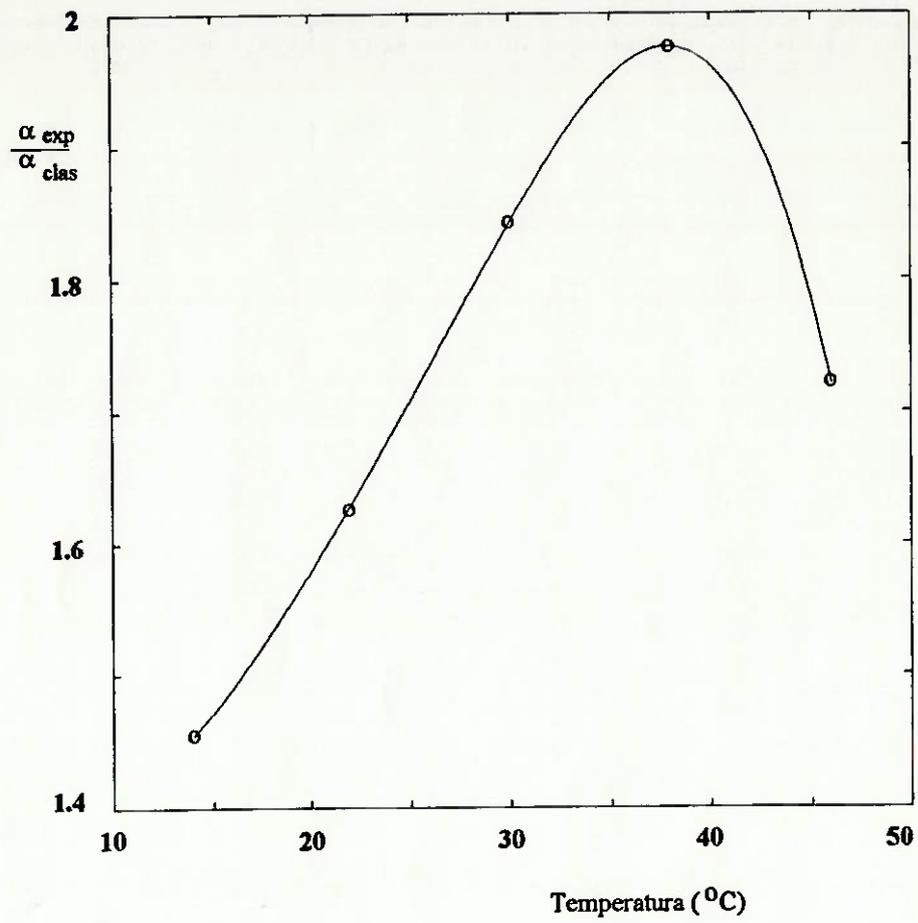


Figura 4.16 Gráfico de $\alpha_{exp} / \alpha_{clas}$ do óleo SAE 40 em função da temperatura.

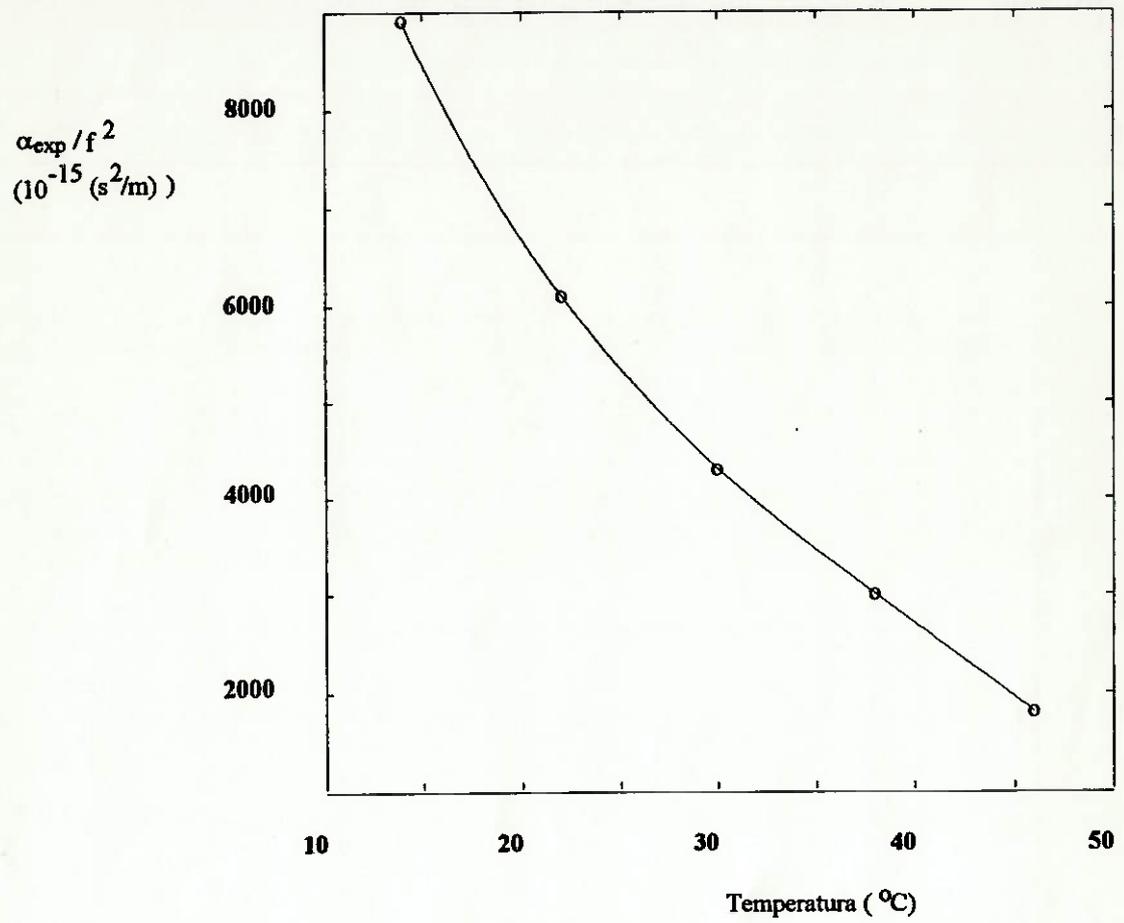


Figura 4.17 Gráfico de α_{exp} / f^2 do óleo SAE 40 em função da temperatura.

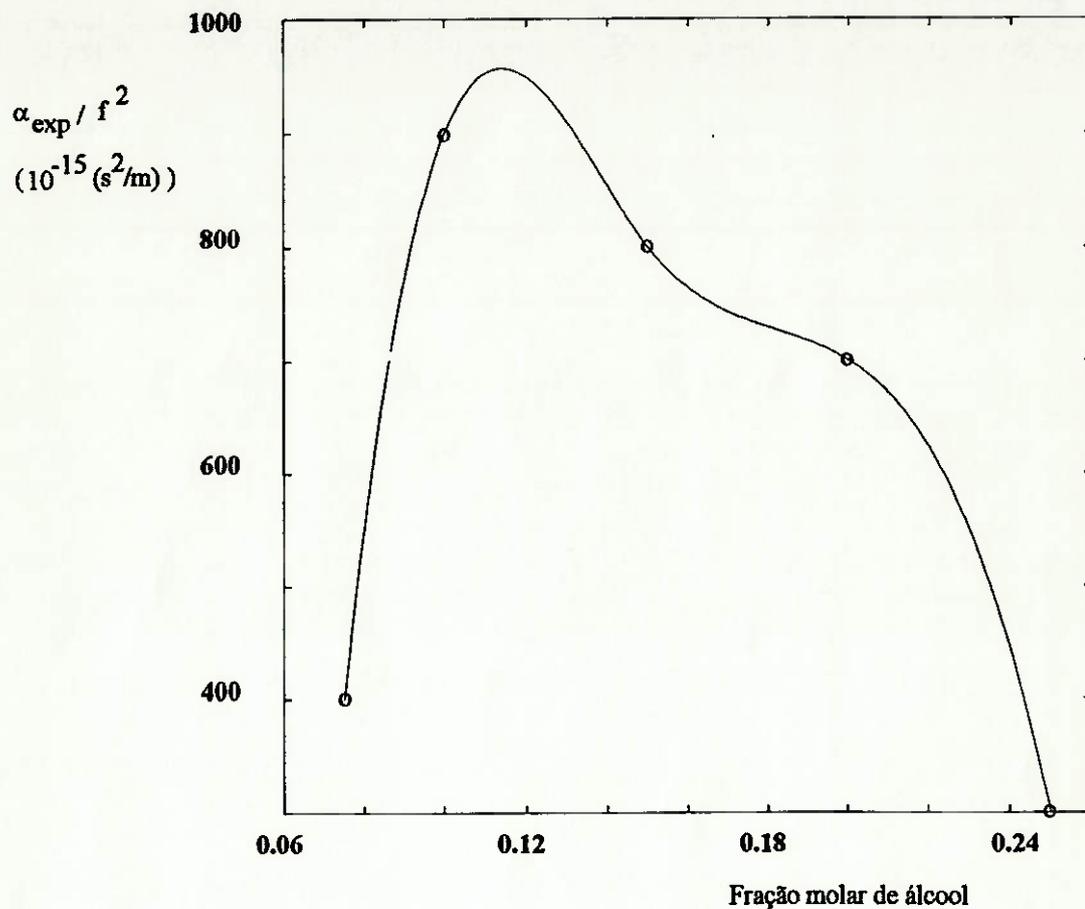


Figura 4.18 Gráfico de $\alpha_{\text{exp}} / f^2$ da mistura entre água e álcool n-propílico em função da fração molar do álcool em 25°C.

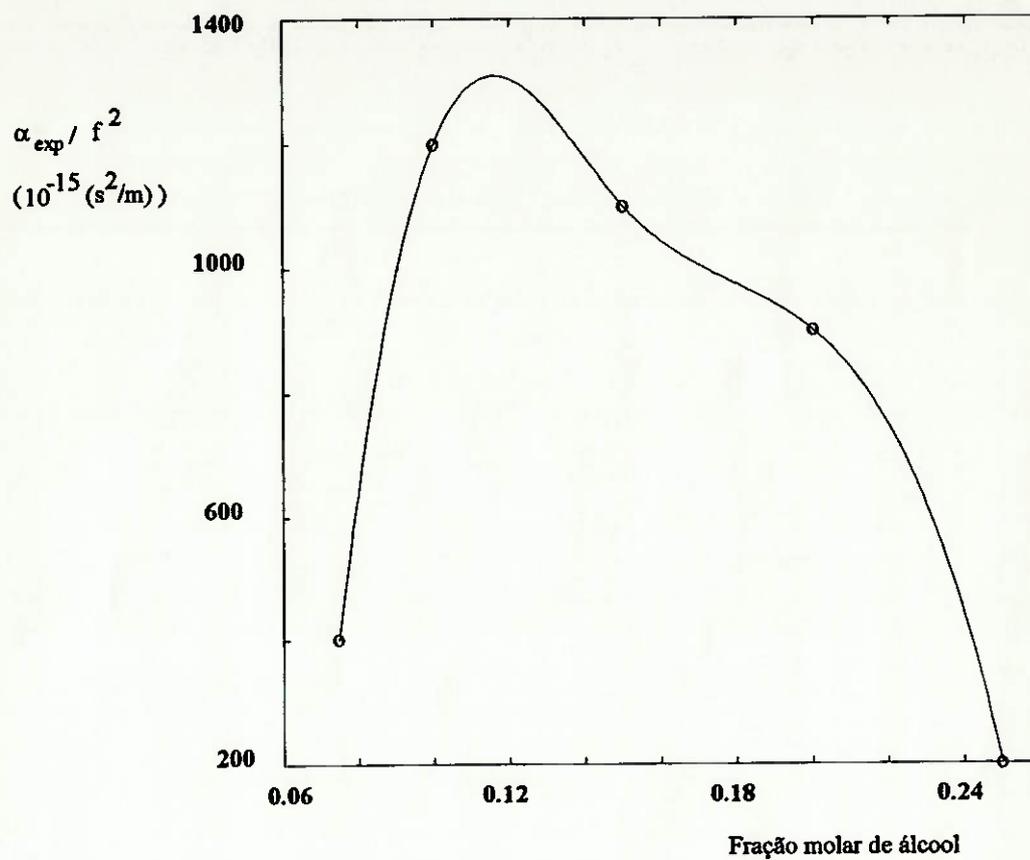


Figura 4.19 Gráfico de α_{exp} / f^2 da mistura entre água e álcool n-propílico em função da fração molar do álcool em 15°C.

CAPÍTULO 5

DISCUSSÃO E CONCLUSÕES

5.1 Discussão

O erro na densidade da amostra é devido ao erro em R_{12} . O erro em R_{12} está diretamente relacionado a erros na medição de amplitude dos sinais. O erro na densidade é maior do que o desvio padrão calculado com base em 10 amostras.

O objetivo do uso de excitação com um ciclo de senóide é verificar se é possível medir-se absorção em várias frequências próximas da frequência de ressonância do transdutor. Verificou-se, para a glicerina, que os resultados não são bons para frequências diferentes de 1,4MHz. Isso provavelmente ocorre porque o máximo da relação sinal por ruído ocorre para 1,4MHz. Este último fato também ocorre para os outros líquidos estudados. Conforme se distancia dessa frequência, os resultados tornam-se cada vez piores.

Os resultados para absorção e densidade são melhores na frequência de pico da FFT e para excitação na frequência de ressonância do transdutor. Essa frequência corresponde a 1,4MHz. Excitar o transdutor em frequência diferente da frequência de ressonância e analisar o máximo da FFT não gera bons resultados. Um transdutor de frequência maior somente pode ser usado se a linha de retardo for construída com um material de menor absorção acústica do que o acrílico.

Na estimação do erro associado à medida da absorção, deve-se adicionar, ao desvio padrão calculado, a incerteza sobre o valor exato da temperatura média por onde se propaga a onda acústica. O desvio padrão já leva em conta a variação de absorção devido a flutuações de temperatura em torno de uma média.

O desvio padrão em $\frac{\alpha_{exp}}{f^2}$ varia muito com a temperatura, com o líquido e com as condições de medição como, por exemplo, com o uso de um amplificador ou com dois amplificadores em cascata.

O desvio padrão em $\frac{\alpha_{exp}}{f^2}$ para o óleo de rícino em temperaturas abaixo de aproximadamente 20°C e para a glicerina em todas as temperaturas resultou maior por causa do ruído do pré-amplificador na saída do transdutor receptor.

Em 18,2°C ocorreu o maior erro de $\frac{\alpha_{exp}}{f^2}$ para o óleo de rícino em relação às medições de Wuensch et al. (Wuensch et al., 1956). Estes autores afirmam que suas medições têm precisão de $\pm 3\%$. Foi refeita diversas vezes a medição de $\frac{\alpha_{exp}}{f^2}$ para o óleo de rícino em 18,2°C, mas nenhuma variação foi notada. As demais medições coincidiram dentro do desvio obtido para um intervalo de confiança da absorção média medida de 99%, que é aproximadamente igual ao desvio padrão para dez amostras.

O valor de $\frac{\alpha_{exp}}{\alpha_{clas}}$ resultou menor do que 1 para óleo de rícino para temperaturas baixas. Isso é devido à relaxação associada à viscosidade de cisalhamento e de volume (Wuensch et al., 1956). Esse valor menor do que 1 não seria possível se não houvesse relaxação, visto que valem a equação (2.23) e a relação $\eta_v \geq 0$.

Só é possível verificar a correção dos valores de $\frac{\alpha_{exp}}{f^2}$ para a glicerina pela análise dos valores de $\frac{\alpha_{exp}}{\alpha_{clas}}$. Isso porque o valor de $\frac{\alpha_{exp}}{f^2}$ varia muito com a porcentagem de água na glicerina.

O valor de $\frac{\alpha_{exp}}{\alpha_{clas}}$ para a glicerina para frequências baixas (em comparação com frequências utilizadas em outros trabalhos (Litovitz, 1951; Piccirelli e Litovitz, 1957)) e para temperaturas altas deve tender a 1,8. Efetivamente, o valor de $\frac{\alpha_{exp}}{\alpha_{clas}}$ manteve-se dentro desse valor, considerando os desvios padrões das medidas e um intervalo de confiança da absorção média de 99%. A absorção experimental para a glicerina a 30,0°C, no entanto, resultou baixa. O erro experimental nesta medida em relação ao

intervalo de confiança resultou maior do que os erros nos outros dados. Novas medições confirmaram o valor da absorção em 30,0°C anteriormente medido. Mediu-se a viscosidade da glicerina novamente e resultou 0,46Kg/(m.s), um valor 20% mais baixo do que o valor anterior. Conclui-se que a glicerina absorveu água. Corrigindo-se a viscosidade para que ela resulte igual à anterior, de 0,58Kg/(m.s), obtém-se valor de $\frac{\alpha_{exp}}{\alpha_{clas}}$ de aproximadamente 1,8, o valor esperado. A glicerina a 30,0°C foi uma das últimas medidas feitas, de forma que é possível que as outras não tenham sido afetadas. Nota-se também que o desvio padrão de $\frac{\alpha_{exp}}{f^2}$ nessa temperatura é grande. O valor de $\frac{\alpha_{exp}}{\alpha_{clas}}$ para 46,0°C aparentemente discrepante é devido ao grande desvio padrão de $\frac{\alpha_{exp}}{f^2}$.

Os pontos de $\log(\alpha_{exp})$ em função de $\log(\eta)$ ajustam-se muito bem a retas.

No óleo de rícino em 18,2°C, tomando os pontos próximos, a absorção varia de $500.10^{-15} \frac{s^2}{m \cdot ^\circ C}$, em média. Com um desvio padrão de $100.10^{-15} s^2/m$, pode-se medir a absorção com precisão de $\pm 0,2^\circ C$. No mesmo líquido e temperatura, a velocidade varia $4 \frac{m/s}{^\circ C}$. Com um erro presumido de 1%, o erro na velocidade é de $\pm 15m/s$, o que significa uma precisão de $\pm 4^\circ C$. Essa precisão superior para a absorção repete-se para a maioria dos pontos experimentais obtidos para os líquidos viscosos. Dessa forma, pode-se medir a temperatura com o uso de absorção com maior precisão que com o uso de velocidade.

Ficou caracterizado o pico na mistura álcool n-propílico e água. O pico da mistura obtido é menor, sendo o erro de 25%, quando comparado com Manucharov e Mikhailov (Manucharov e Mikhailov, 1977). Para um intervalo de confiança de 99%, o erro presumível da absorção média é de $200.10^{-15} s^2/m$, duas vezes maior do que os desvios padrões obtidos na tabela 4.4 e 4.5.

Para a mistura considerada, pela equação 4.1, tem-se que a expressão dentro do ln, ou seja, $\frac{-R_{12}R_{23}A_1}{A_2}$, é aproximadamente igual a 1,04. Sendo um valor próximo

de um, qualquer variação dessa expressão gera um erro grande em $\frac{\alpha_{exp}}{f^2}$. Um desvio de 1% naquela expressão implica uma variação de 25% na absorção experimental. É devido a isso que a célula de absorção deve ser usada preferencialmente para líquidos com absorção alta. O resultado teórico conforme a teoria de RS, $\frac{\alpha_{exp}}{f^2}$ igual a $1200 \cdot 10^{-15} s^2 / m$, pode então ser considerado consistente com os resultados obtidos experimentalmente.

Os valores de $\frac{\alpha_{exp}}{f^2}$ para 15°C na amostra álcool-água resultaram maiores do que os valores para 25°C, como era de se esperar.

Como as condições de controle da temperatura não são perfeitas, o erro medido neste trabalho deve ser maior do que o expresso pelo desvio padrão. Para referência, no entanto, o desvio padrão pode ser usado como uma medida do erro da medição do coeficiente de absorção pela célula, à exceção das absorções muito baixas, como as da mistura álcool-água. Nesses casos, o erro é maior e a célula de medição é recomendada apenas para medidas semi-quantitativas.

5.2 Conclusões

Foi usada uma célula de medição com transdutor duplo elemento originalmente concebida para medição de densidade com a nova função de medir absorção.

Mediu-se absorção em 1,4MHz em várias temperaturas controladas em líquidos viscosos e mistura entre álcool n-propílico e água. Os resultados foram bons, principalmente para líquidos que têm absorção alta, caso dos líquidos viscosos. Para estes, os erros experimentais usando um intervalo de confiança de 99% podem ser estimados pelo desvio padrão de $\frac{\alpha_{exp}}{f^2}$ calculado com 10 amostras, cada amostra obtendo sinais que são média de 64 sinais. No caso da mistura álcool-água, que tem

absorção mais baixa, o erro experimental é maior do que o desvio calculado com base em 5 amostras e no intervalo de confiança de 99%.

Os erros em $\frac{\alpha_{exp}}{f^2}$ são principalmente devido a variações da amplitude dos diversos sinais, que têm como causa variações de temperatura, ruídos elétricos, ruídos do gerador de funções e dos amplificadores, etc.

Foi medida a viscosidade e se relacionou a absorção experimental com a absorção clássica. A teoria clássica não descreve precisamente o comportamento da absorção experimental em nenhum dos líquidos medidos.

Geraram-se gráficos de $\frac{\alpha_{exp}}{f^2}$ em função da viscosidade de cisalhamento, de $\frac{\alpha_{exp}}{\alpha_{clas}}$ em função da temperatura e de $\frac{\alpha_{exp}}{f^2}$ em função da temperatura para os líquidos viscosos estudados.

Pode-se dizer que há correlação linear positiva igual próxima de um entre as variáveis $\log(\alpha_{exp})$ e $\log(\eta)$.

Foi medida a absorção para várias concentrações da mistura entre álcool n-propílico e água. Foi caracterizado o pico da função absorção por concentração de álcool em frações molares baixas de álcool. Os resultados para a mistura foram razoáveis, já que a absorção é relativamente pequena, de forma que os erros são relativamente grandes.

Com o conhecimento da função absorção experimental por temperatura, é possível se medir a temperatura média de um líquido viscoso conhecido por onde se propaga a onda acústica com maior precisão do que com o uso da velocidade de propagação acústica. Com o conhecimento da temperatura, pode-se obter a viscosidade.

5.3 Propostas para desenvolvimentos futuros

Pode ser feita uma nova célula com linha de retardo com material de menor absorção acústica do que a do acrílico. Uma alternativa seria o uso do *nylon*. Com isso, podem ser feitas medidas em frequências maiores. Em frequências maiores, a absorção é maior. Portanto, líquidos que têm absorção pequena em 1,4MHz, têm absorção passível de ser medida em frequências maiores. Assim, aumenta a quantidade de líquidos cuja absorção pode ser medida.

Foi usado L em torno de 10mm devido ao efeito da difração nas medidas. Com a correção matemática da difração ou com um transdutor receptor de diâmetro maior, podem-se utilizar L 's maiores, possibilitando a medida de líquidos com absorções menores.

Podem ser feitas medições com excitação do transdutor por dois ou três ciclos de senóide. Com essa excitação, a energia fica mais concentrada em torno da frequência de ressonância, aumentando a relação sinal por ruído.

Podem ser feitas medições com mistura de água e álcool terc-butil. Essa mistura têm pico de absorção maior do que o da mistura de água e álcool n-propílico e a precisão da célula de medição deve ser maior.

Podem ser feitas medições em líquidos em movimento, por exemplo, em um líquido que escoar por um tubo.

Uma reação química pode ser monitorada com o auxílio da absorção.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- ADAMOWSKI, J. C. **Medição de densidade de líquidos por ultra-som**. São Paulo, 1993. 116 p. Tese (Doutorado) - Escola Politécnica, Universidade de São Paulo.
- ATKINSON, G.; RAJAGOPALAN, S.; ATKINSON, B. L. Ultrasonic absorption in aqueous binary mixtures. 3. Tetrahydrofuran-water at 25°C. **The Journal of Physical Chemistry**, v. 85, n. 6, p. 733-739, 1981.
- BREAZEALE, M. A.; CANTRELL, J. H.; HEYMAN, J. S. Ultrasonic wave velocity and attenuation measurements. In: **Methods of Experimental Physics**, v. 19, p. 67-135, 1981.
- BURTON, C. J. A study of ultrasonic velocity and absorption in liquid mixtures. **The Journal of Acoustical Society of America**, v. 20, n. 2, p. 186-199, 1948.
- CLARKE, J. F.; McCHESNEY, M. **The dynamics of real gases**. London, Butterworths, 1964.
- CRACKNELL, A. P. **Ultrasonidos**. Madrid, Wykehem, 1983.
- CURRIE, I. G. **Fundamental mechanics of fluids**. New York, McGraw-Hill, 1974.
- D'ARRIGO, G.; PAPARELLI, A. Sound propagation in water-ethanol mixtures at low temperatures. II. Dynamical properties. **Journal of Chemical Physics**, v. 88, n. 12, p. 7687-7697, 1988.
- DARBARI, G. S.; SINGH, R. P.; VERMA, G. S. Temperature dependence of ultrasonic absorption in mixtures of glycerol and water. **Il Nuovo Cimento**, v. 41, n. 1, p. 15-24, 1966.
- DAVENPORT, J. M. et al. Absorption of ultrasound in an acetone-water mixture. **Soviet Physics-Acoustics**, v. 14, n. 2, p. 236-239, 1968.

- EDMONDS, P. D. ; DUNN, F. Introduction: physical description of ultrasonic waves. In: **Methods of Experimental Physics**, v. 19, p. 1-28, 1981.
- GRAY, P. ; RICE, S. A. On the kinetic theory of dense fluids. XVIII. The bulk viscosity. **The Journal of Chemical Physics**, v. 41, n. 12, p. 3689-3694, 1964.
- HERZFELD, K. F.; LITOVITZ, T. A. **Absorption and dispersion of ultrasonic waves**. New York, Academic Press, 1959.
- HUETER, T. F.; BOLT, R. H. **Sonics**. New York, John Wiley and Sons, 1955.
- HUNTER, J. L. The absorption of ultrasonic waves in highly viscous liquids. **The Journal of Acoustical Society of America**, v. 13, p. 36-40, 1941.
- INTERNATIONAL critical tables of numerical data, physics, chemistry and technology. New York, McGraw-Hill, 1928, 7v.+index.
- KAYE, G. W. C.; LABY, T. H. **Tables of physical and chemical constants and some mathematical functions**. 14 ed., London, Longman, 1973.
- KINSLER, L. E.; FREY, A.R. **Fundamentals of acoustics**. Second edition, New York, John Wiley and Sons, 1962.
- KINSLER, L. E. et al. **Fundamentals of acoustics**. Third edition, New York, John Wiley and Sons, 1982.
- KRUUS, P. et al. Ultrasonic absorption in the t-butyl alcohol-water system. **Soviet Physics-Acoustics**, v. 19, n. 1, p. 82-83, 1973.
- LANDAU L. D.; LIFSHITZ, E. M. **Fluid mechanics**. Reading, Addison-Wesley, 1959.
- LITOVITZ, T. A. Ultrasonic absorption of glycerin in the liquid and vitreous state. **The Journal of Acoustical Society of America**, v. 23, n. 1, p. 75-79, 1951.

- LYNNWORTH, L. C. **Ultrasonic measurements for process control**. San Diego, Academic Press, 1989.
- MADIGOSKY, W. M.; WARFIELD, R. W. Sound absorption and concentration fluctuations in water-propanol mixtures. **Journal of Chemical Physics**, v. 86, n. 3, p. 1491-1496, 1987.
- MANUCHAROV, Y. S.; MIKHAILOV, I. G. Acoustic relaxation in alcohol-water solutions. **Soviet Physics-Acoustics**, v. 23, n. 6, p. 522-524, 1977.
- MARKHAM, J. J.; BEYER, R. T. ; LINDSAY, R. B. Absorption of sound in fluids. **Reviews of Modern Physics**, v. 23, n. 4, p. 353-411, 1951.
- MIKHAILOV, I.G. The absorption of ultrasonic waves in viscous liquids. **Soviet Physics-Acoustics**, v. 3, n. 2, p. 187-192, 1957.
- PAPADAKIS, E. P. Buffer-rod system for ultrasonic attenuation measurements. **The Journal of Acoustic Society of America**, v. 44, n. 5, 1437-1441, 1968.
- PICCIRELLI, R; LITOVITZ, T. A., Ultrasonic shear and compressional relaxation in liquid glycerol. **The Journal of Acoustical Society of America**, v. 29, n. 9, p. 1009-1020, 1957.
- ROMANOV, V. P.; SOLOV'EV, V. A. Sound absorption in solutions. **Soviet Physics-Acoustics**, v. 11, n. 1, p. 68-71, 1965.
- SCHLICHTING, H. **Boundary-layer theory**. Sixth edition, New York, Hill, 1968.
- SELFIDGE, A. R. Approximate material properties in isotropic materials. **IEEE Transactions on Sonics and Ultrasonics**, v. SU-32, n. 3, p. 381-394, 1985.
- SETTE, D. Dispersion and absorption of sound waves in liquids and mixtures of liquids. In: **Encyclopedia of Physics**, v. XI/1 - Acoustics 1. Berlin, Springer-Verlag, 1961. p. 275-360.
- SHEELY, M. L. Glycerol viscosity tables. **Industrial and Engineering Chemistry**, v. 24, n. 9, p.1060-1064, 1932.

- SLIE, W. M.; DONFOR, A. R.; LITOVITZ, T. A. Ultrasonic shear and longitudinal measurements in aqueous glycerol. *The Journal of Chemical Physics*, v. 44, n. 10, p. 3712-3718, 1966.
- SOLOVEV, V. A. et al. Ultrasonic relaxation in ethanol-ethyl halide mixtures. *The Journal of Chemical Physics*, v. 48, n. 5, p. 2155-2162, 1968.
- SLUTSKY, L. J. Ultrasonic chemical relaxation spectroscopy. In: *Methods of Experimental Physics*, v. 19, p. 179-235, 1981.
- TRUSLER, J. P. M. *Physical acoustics and metrology of fluids*. Bristol, Adam Hilger, 1991.
- WILLARD, G. W. Ultrasonic absorption and velocity measurements in numerous liquids. *The Journal of Acoustical Society of America*, v. 12, p. 438-448, 1941.
- WILLIS, F. H. Measurements of ultrasonic absorption and velocity in liquid mixtures. *The Journal of Acoustical Society of America*, v. 19, n. 1, p. 242-248, 1947.
- WORTHING, A. G.; HALLIDAY, D. *Heat*. New York, John Wiley and Sons, 1948.
- WUENSCH, B. J.; HUETER, T. F.; COHEN, M. S. Ultrasonic absorption in castor oil: deviations from classical behavior. *The Journal of Acoustical Society of America*, v. 28, n. 2, p. 311-312, 1956.