

MEDIDA DE TEMPO PARA O EQUILÍBRIO TÉRMICO EM CRISTAIS DE ESPODUMÊNIO

AMÉRICO TSUNEO FUJII*
SADAO ISOTANI**

RESUMO

Descrição de experimentos de medida de tempo para o equilíbrio térmico em cristais de espodumênio, com espessura de 2mm até 5,4mm, na faixa de temperatura de 100°C a 250°C. Os tempos para o equilíbrio térmico mostram uma correlação linear com a espessura tanto para o aquecimento, como para esfriamento. A diferença nos tempos para o equilíbrio térmico e para o aquecimento e esfriamento é da ordem de 20 segundos.

INTRODUÇÃO

É nosso objetivo descrever medidas de tempo para o equilíbrio térmico em cristais de espodumênio ($\text{LiAlSi}_2\text{O}_6$). Estas medidas são importantes para a avaliação de erros cometidos em experimentos de cinética isotérmica de centros de cor, pelo método de pulsos sucessivos.

ASPECTOS TEÓRICOS

Consideramos que um cristal, a uma temperatura T_i , seja aquecido a uma temperatura T_f , através da transferência de calor por meio de contato com uma superfície previamente aquecida. A quantidade de calor Q cedido ao cristal, devido a diferença de temperatura T , é dada pela equação do calor específico,

$$\frac{dq}{dT} = mc = C \quad (1)$$

onde m é a massa do cristal e c , o calor específico.

A equação que descreve a condução de calor é dada pela equação de FOURIER(1) (2),

$$\frac{dQ}{dT} = -k\Delta A \frac{dT}{dx} \quad (2)$$

Para pequena espessura e grandes variações de temperaturas, podemos aproximar para:

$$\frac{dQ}{dt} = -k\Delta A \frac{(T_f - T_i)}{a} \quad (3)$$

onde k é a condutividade térmica, ΔA a área do cristal em contato e a , a espessura.

Substituindo a equação (1) em (3), temos:

$$\frac{dT}{dt} = -\frac{k\Delta A}{Ca} (T_f - T_i) \quad (4)$$

Chamando

$$\frac{k\Delta A}{Ca} = \alpha$$

a equação fica:

$$\frac{dT}{dt} = -\alpha (T_f - T_i)$$

Que resulta em

$$T = T_0 + (T_f - T_i)(1 - e^{-\alpha t}) \quad (5)$$

Esta é a equação que descreve a variação da temperatura, em função do tempo, para um cristal com uma determinada espessura.

MATERIAIS E MÉTODOS

No método de pulsos, considera-se uma temperatura fria t_0 , onde não ocorre destruição de centros de cor e uma temperatura quente, T , onde ocorre a destruição de centros de cor. Uma amostra a temperatura T_0 , é colocada em um forno à temperatura T , onde é rapidamente aquecida entre duas placas metálicas previamente aquecidas, sendo deixado por um intervalo de tempo Δt_1 . Após Δt_1 , a amostra é retirada e esfriada rapidamente para o T_0 entre duas outras placas metálicas. O espectro RPE, ótico ou outra medida que esteja relacionada como o centro de cor é registrado. A seguir, a amostra é novamente aquecida a T , por um intervalo de tempo Δt_2 , após o qual novo espectro é registrado. Assim, este procedimento é repetido sucessivamente até que a destruição de centro de cor) ou que a alteração do espectro não possa ser mais medido. O gráfico da cinética é obtido plotando-se as alturas h_i dos espectros contra a soma dos intervalos de tempo $t_i = \Delta t_1 + \Delta t_2 + \Delta t_3 + \dots + \Delta t_i$, como indicamos na figura (1).

*Mestre em Física, Departamento de Física, CCE/UEL.

** Livre-Docente em Física, Instituto de Física, USP.

Neste método, o erro na determinação de tempo em que a amostra fica à temperatura T se torna muito importante.

As amostras de espodumênio foram cortadas na forma de paralelepípedos, utilizando uma serra diamantada (baixa concentração) da Büelher Co., de 0,012" de espessura, acoplada ao sistema Isomet, também de Büelher Co.

Ao longo destes paralelepípedos foram feitos talhos com a serra diamantada permitindo a colocação da junção do termopar no meio da amostra. As espessuras das amostras variaram de 2mm até 5,4mm.

O sistema utilizado para este experimento, é mostrado na figura 2.

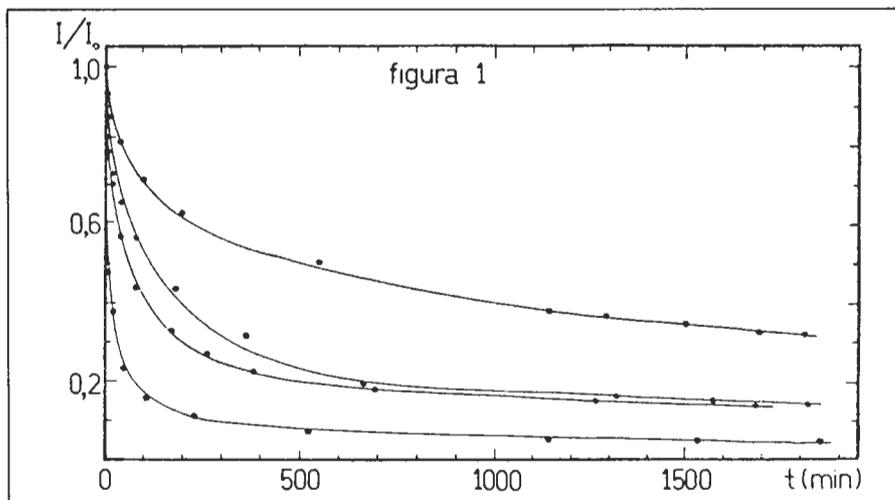


Figura 1 - Gráfico da cinética do centro de cor no Espodumênio, para diversas temperaturas.

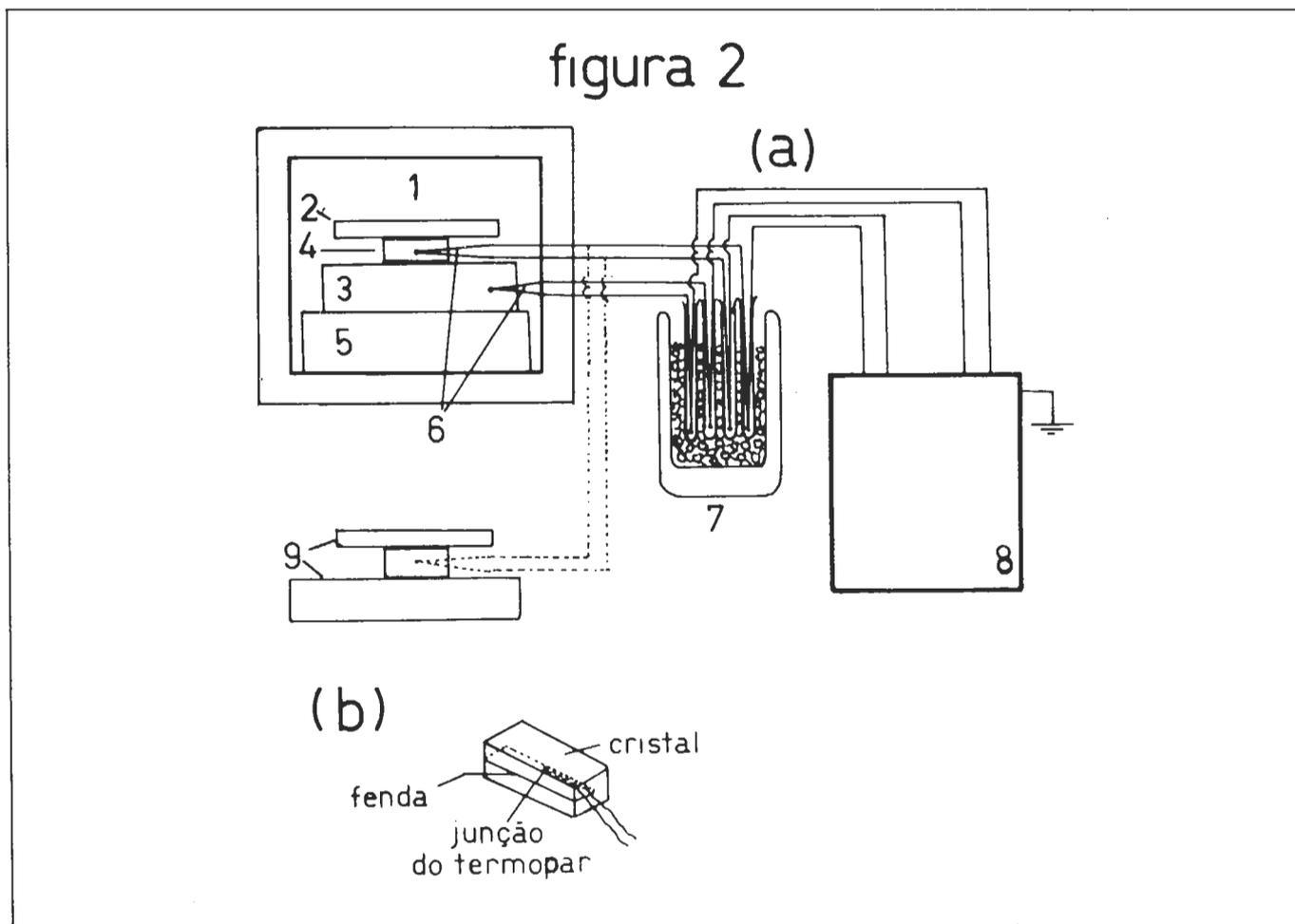


Figura 2 - Esquema do ensaio utilizado para medida do tempo de equilíbrio térmico. 1 - Interior do forno. 2 e 3 - placas metálicas. 4 - Cristal. 5 - Tijolo refratário. 6 - Termopares. 7 - referência do termo-par a 0oC. 8 - registrador x-t com dois canais. 9 - Placas metálicas a temperatura ambiente.

Dois termopares de Chromel-alumel, um no meio da amostra e outro fixo numa das placas metálicas do forno, permitiu-nos medir a diferença de temperatura entre a parte central da amostra e o forno, tanto no aquecimento como no esfriamento. Esta diferença

e a respectiva alteração com o tempo, foi registrado num registrador potenciométrico. Assim, utilizamos em nosso experimento uma placa de cobre (placa inferior) e uma de alumínio (placa superior). O intervalo de temperatura

que utilizamos para as medidas foi de 100°C até 250°C.

Na figura 3, mostramos os registros das medidas que nos permitiu determinar o tempo para o equilíbrio térmico da amostra, tanto no aquecimento como

esfriamento, para quatro diferentes temperaturas. Para uma amostra de 3,8mm. O equilíbrio térmico (termalização) é mostrado pela curva que tangencia a temperatura indicada no forno.

RESULTADOS E DISCUSSÕES

Na figura 4, mostramos as curvas de aquecimento e esfriamento para quatro amostras com diferentes espessuras, a 107°C. Notamos que a termalização ocorre, como é esperado, mais rapidamente para amostras de menor espessuras. Determinamos os tempos de termali-

zação da figura 4, nos instantes em que a amostra atingiu 97% da temperatura do forno.

Na figura 5, mostramos que a relação entre os tempos de termalização e a espessura é aproximadamente linear.

Notamos que os tempos de termalização para aquecimento são maiores do que para o esfriamento. A diferença entre ambos é praticamente constante, da ordem de 25 segundos.

A dependência do tempo de termalização com a temperatura é mostrado na figura 6.

Notamos que o tempo de termalização independe praticamente a temperatura.

CONCLUSÃO

Dos experimentos acima descritos, concluímos que no arranjo experimental que utilizamos, o tempo para a termalização depende muito da espessura, mas é praticamente independente da temperatura.

Avaliamos em cerca de 25 segundos, o tempo em que a mostra estaria à temperatura T. Como tipicamente, numa cinética de 10 pontos medidos, em tempos da ordem de 3 horas, o erro na medida do tempo introduzido pela termalização é da ordem de 2,5%.

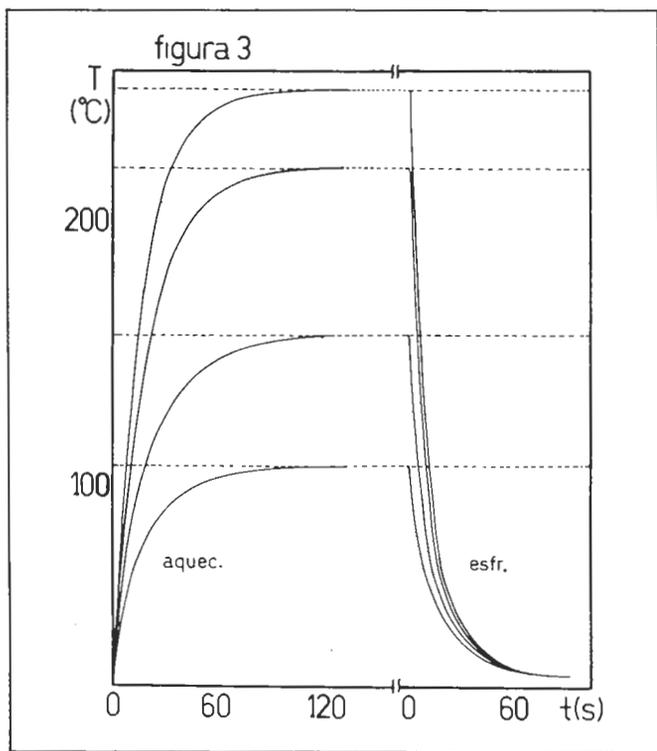


Figura 3 - Registros das curvas de aquecimento e esfriamento para diversas temperaturas.

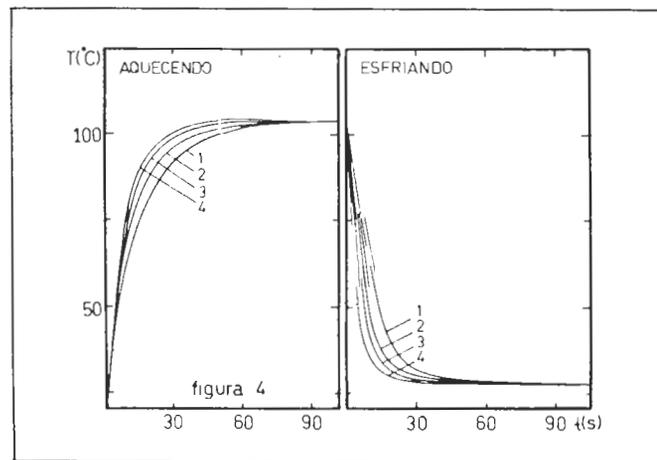


Figura 4 - Registros das curvas de aquecimento e esfriamento para amostras com diversas espessuras. 1 - 5,5mm; 2 - 3,8mm; 3 - 2,7mm; 4 - 2,0mm.

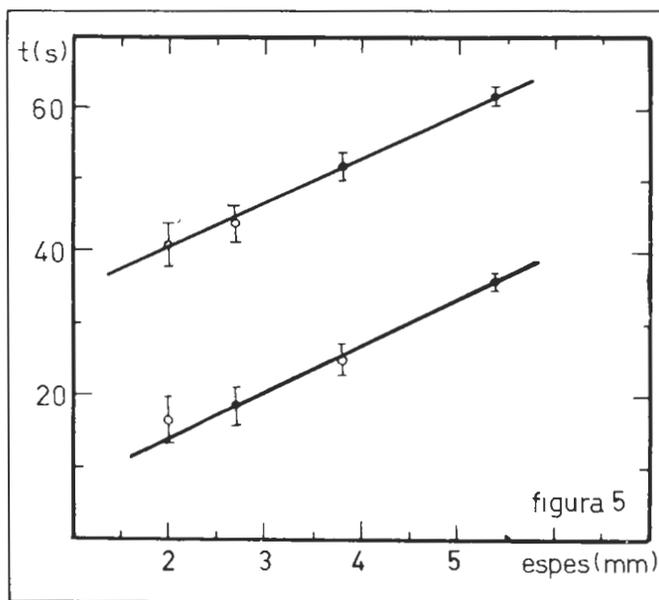


Figura 5 - Gráfico de tempo X espessura.

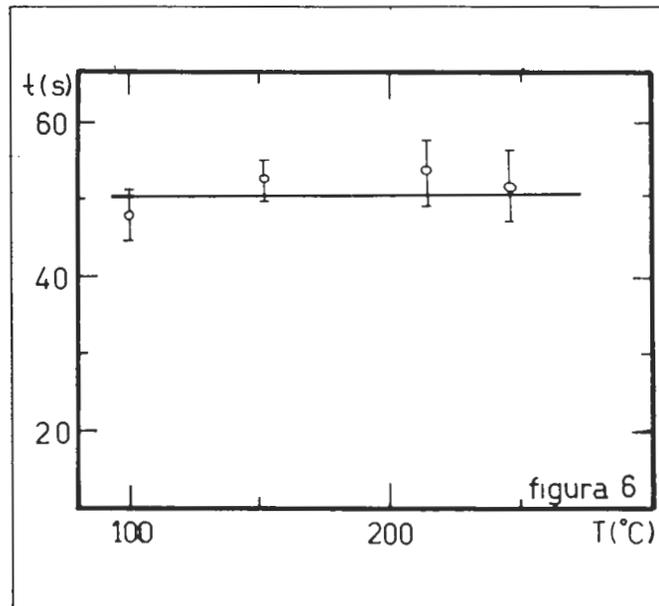


Figura 6 - Gráfico de tempo X temperatura.

ABSTRACT

Experiments for measurement of time taken to reach thermal equilibrium in Spodumene crystals – 2mm to 5,4mm thick – in the temperature range 100^o to 250^oC are described. The measurements indicate a linear relationship between time and thickness for heating as well as for cooling. Difference in thermal equilibrium time for heating and for cooling is about of 20 seconds.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- 1 - DIAS, O.L. *Centro de cores em berílio*. São Paulo, Instituto de Física - USP, 1981. Tese (Mestr. em Ciéncias). USP - São Paulo.
- 2 - FUJII, A.T. *Estudo comparativo de diversas variedades de espodumênio por espectroscopia ótica e magnética*. São Paulo, Instituto de Física - USP, 1981. Tese (Mestr. em Ciéncias). USP - São Paulo.
- 3 - LEE, J.F. & SEARS, F.W. *Termodinâmica*. Rio de Janeiro, Ao Livro Técnico, 1969.
- 4 - MAC ADANS, E.H. *Heat Transmission*. Tokyo, Mc Graw Hill, 1954.