

TÉCNICA FOTOACÚSTICA EN MEZCLAS BINARIAS DE LÍQUIDOS. RECONSTRUCCIÓN DE LA SEÑAL Y PROPIEDADES TERMODINÁMICAS EN EXCESO.

PHOTOACOUSTIC TECHNIQUE IN BINARY LIQUID MIXTURES. RECONSTRUCTION OF THE SIGNAL AND EXCESS THERMODYNAMICS PROPERTIES.

P. A. Pardini ^a, D. I. Iriarte ^a, J. A. Pomarico ^a, H. F. Ranea-Sandoval ^{a,*}

^a Instituto de Física Arroyo Seco (IFAS) – Universidad Nacional Del Centro de la Provincia de Buenos Aires – CONICET
Pinto 399 – (B7000GHG) Tandil, Buenos Aires – Argentina

Recibido: 19/11/2013; aceptado: 08/09/2014

En este trabajo se muestra el uso de la técnica fotoacústica láser para estudiar la señal acústica generada por un láser de Nd-YAG Q-Switch en soluciones líquidas usando diferentes proporciones de etanol, metanol, acetona y agua destilada en mezclas binarias. Para este fin se trabajó con el láser enmascarado por un pinhole de aproximadamente 0,35 mm de diámetro; se realizó la adquisición de la señal de presión mediante un transductor PZT con amplificador tomando, con un osciloscopio digital de 300 MHz de ancho de banda, el promedio sobre 64 muestras para diferentes distancias entre el haz láser y el PZT. En un trabajo previo se determinó la velocidad del sonido con una precisión del 1%, estudiándose los cambios en función de la proporción de los líquidos. En este se analiza cómo varía el máximo de la señal fotoacústica según la proporción de las componentes de la mezcla. Se comparan los resultados con el modelo de Tam y Patel para estos líquidos y la relación con las propiedades termodinámicas en exceso, responsables también de los cambios de velocidad del sonido.

Palabras clave: fotoacústica, mezclas binarias, propiedades termodinámicas en exceso.

In this paper we present the use of the photoacoustic laser technique to study the acoustic signal generated by a Q-Switched Nd-YAG laser on liquid solutions using different proportions of distilled water, ethanol, methanol and acetone in binary mixtures. To this end, a pinhole was used to reduce the beam diameter from the original to approximately 0,35 mm; the signal acquisition was done by means of a PZT transducer and then amplified. A 300MHz digital oscilloscope averages 64 signals, taken for different distances between the laser beam and the PZT. In a previous work, the speed of sound was determined with a precision of 1%, studying their changes according to the composition of the mixture. Here, we analyze how the maximum of the photoacoustic signal changes according to the proportion of the mixture components. The results are compared to the Tam and Patel's model for these liquids, and the relation to the excess thermodynamic properties, also responsible for the changes in the speed of sound.

Keywords: photoacoustics, binary mixtures, excess thermodynamic properties.

I. INTRODUCCIÓN

El interés por el estudio de medios biológicos mediante técnicas de ondas de ultrasonido generadas por láser, resulta evidente por la bibliografía de los últimos años. Por ejemplo, recientemente, un grupo de trabajo¹, se ha ocupado de mezclas binarias con el objetivo de obtener sistemas acuosos de diferente absorbancia sin usar solutos disueltos y con buena absorción en el IR, para utilizar las propiedades del NIR en la penetración en tejidos biológicos o sus fantasmas. Esto permitiría, en principio, realizar un mapa de contenido de agua de los tejidos, lo que suele ser relevante acerca de algunas características de los mismos, tanto fisiológicas como patológicas.

Es conocido que las mezclas acuosas con alcoholes presentan propiedades termodinámicas en exceso. Esto es, las propiedades termodinámicas de las soluciones exceden en valor absoluto a las propiedades de soluciones ideales a las mismas condiciones de presión y temperatura. La velocidad

del sonido puede asociarse a diferentes propiedades termodinámicas, como la densidad y módulo de compresibilidad. A su vez, estos parámetros pueden relacionarse con otros, dadas las conocidas ecuaciones de la termodinámica que vinculan presión, temperatura, volumen con las diferentes propiedades termodinámicas. Todos los cambios en éstas se relacionan con las características estructurales de las moléculas de las soluciones.

Se estudia aquí la generación de ondas acústicas en medios líquidos por la absorción de radiación láser. El medio bajo estudio es excitado ópticamente mediante un láser no enfocado, resultando así una región cilíndrica, produciéndose, por absorción de la misma, una onda de presión en la dirección perpendicular a la generatriz de dicho cilindro fuente. A cierta distancia de éste se detecta esta onda que, con la ayuda de un sistema adecuado, será transformada en una señal eléctrica. Existe un tiempo de retardo entre la señal acústica y la óptica.

* hranea@exa.unicen.edu.ar

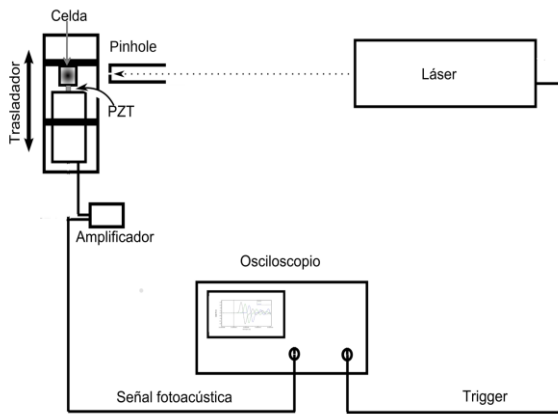


Figura 1. Arreglo experimental

De este retardo, conociendo los parámetros del experimento, es posible estimar la velocidad del sonido en el líquido estudiado. También es posible extraer información de la mezcla estudiada analizando el valor de la señal máxima, que sigue el modelo propuesto por Tam y Patel^{2,3}

$$S_{PA} = K \frac{\beta v_s^2 \alpha E}{\pi C_p R^{3/2} r^{1/2}}, \quad (1)$$

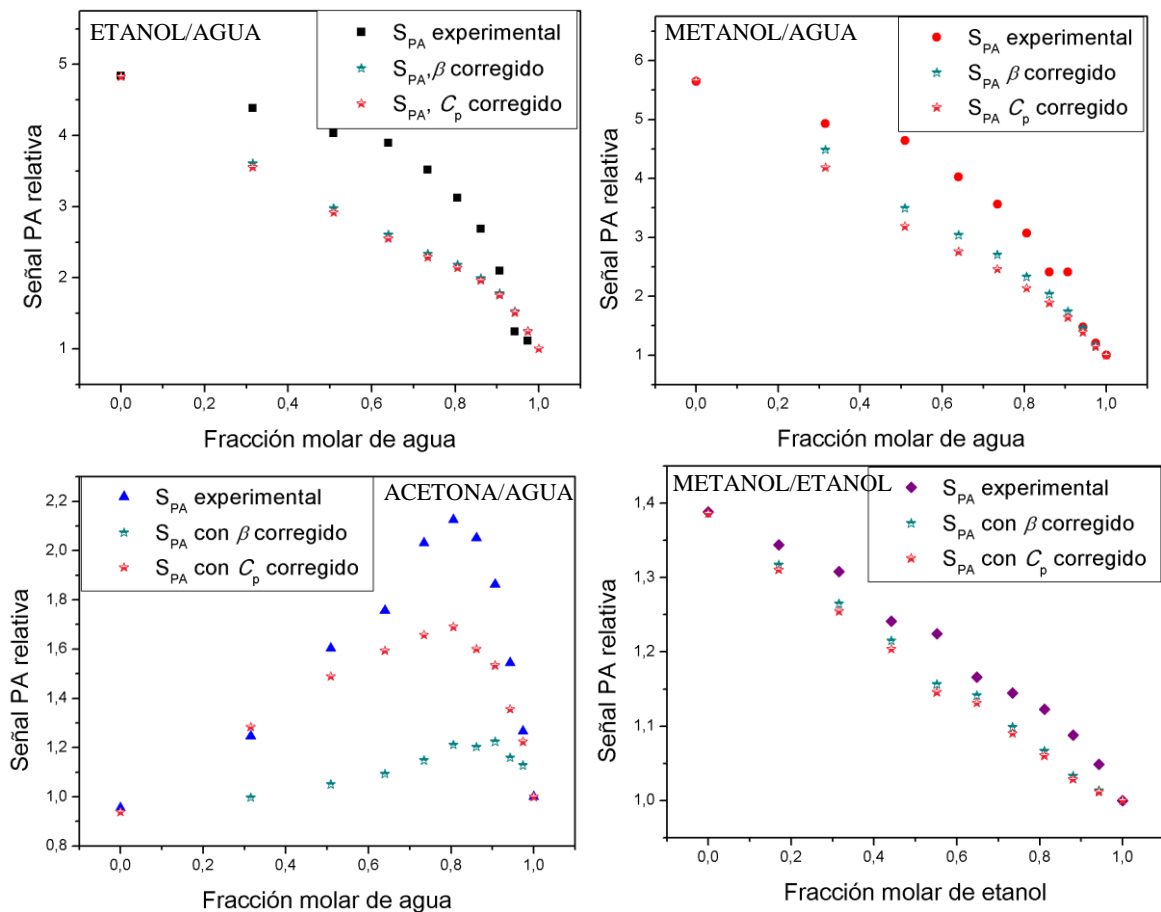
y se llama aproximación de cilindro grueso. Depende de parámetros experimentales: K , constante de conversión del PZT mecánica y eléctrica, E la energía de excitación óptica, R el ancho del cilindro fuente, r la distancia entre el cilindro fuente y el PZT; y de parámetros característicos de la muestra estudiada: v_s , la velocidad del sonido, α , el coeficiente de

absorción, β , el coeficiente de expansión térmica y C_p , el calor específico isentrópico.

Se estudia aquí la señal fotoacústica máxima en función de la fracción molar de una de las componentes de las mezclas binarias de alcohol etílico, alcohol metílico, acetona y agua destilada, utilizando los valores de la velocidad del sonido obtenidos en un trabajo previo⁴, el coeficiente de absorción medido mediante un espectrofotómetro y los valores de las propiedades termodinámicas determinadas por otros autores.

II. MÉTODOS

La medición de la señal fotoacústica se realiza mediante un esquema de trabajo bien conocido de generación directa² como se muestra en la Figura 1. El láser, en este caso un Nd:YAG en régimen Q-Switch, emitiendo en 1064nm, emite pulsos de aproximadamente 10ns de duración a 10 pps, e incide sobre una cara de una celda de espectrofotómetro de 10mm de lado conteniendo la mezcla a estudiar. El transductor consiste en un PZT cuadrado de 4 mm de lado, montado dentro de un cilindro de acero de 10mm de diámetro que se aprieta fuertemente contra una cara ortogonal a la de incidencia del láser, mediante un montaje tipo sargento. El detector se completa con un amplificador de bajo ruido y de ancho de banda 230KHz, suficiente como para precisar el tiempo de llegada de la onda de presión de la respuesta obtenida, que es de algunos microsegundos. El haz láser pasa por un *pinhole* de $350 \pm 20 \mu\text{m}$, medido mediante una lupa graduada, y el pulso resulta de 189 μJ .



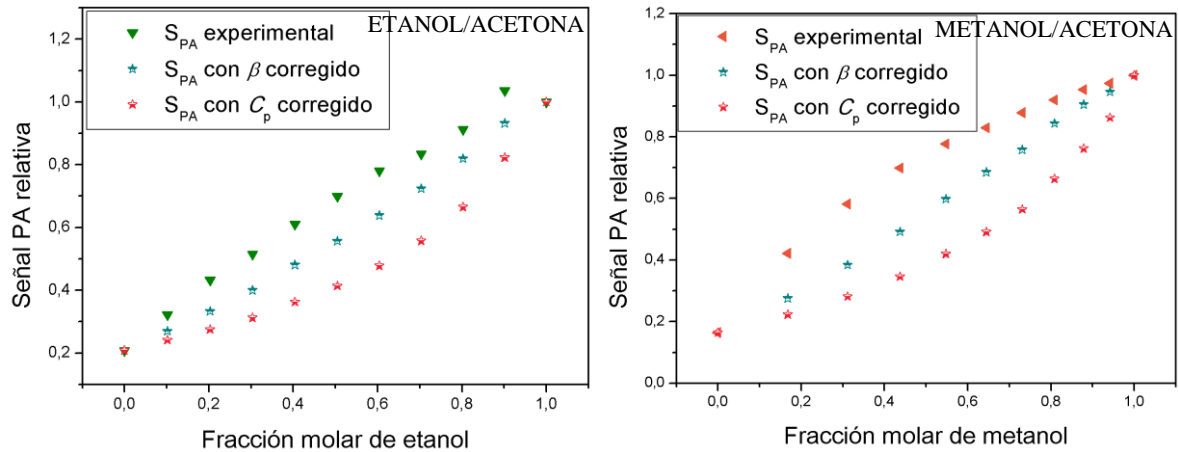


Figura 2. Máximos de señales fotoacústicas relativos (Señal PA relativa) a una de las componentes, obtenidos para las seis mezclas binarias. Se compara la experimental, con la reconstruida a partir del modelo propuesto por Tam y Patel^{2,3}. Los valores de β y C_p para líquidos puros son tomados de referencia^{3,6,7}.

Se estudian los máximos de la señal fotoacústica, analizando la variación según la fracción molar de una de las componentes. Luego, se reconstruyen los valores a partir de la ecuación (1), tomando los datos de velocidad y coeficiente de absorción determinados aquí mediante la técnica fotoacústica y la medida de absorbancia, respectivamente; y los demás parámetros de la bibliografía.

III. RESULTADOS

Se muestra la S_{PA} (relativa a la máxima señal de una de las componentes) obtenida experimentalmente, y la reconstruida a partir de la ecuación (ec. 1). Los valores de las propiedades termodinámicas se toman de tabla para los líquidos puros, y para las mezclas según la ecuación de aditividad

$$j = x_1 j_1 + (1 - x_1) j_2, \quad (2)$$

donde x_i indica la fracción molar de una de las componentes y los j_i sus correspondientes valores de la propiedad termodinámica.

Se muestran dos curvas, además de la experimental, ambas reconstruidas para cada solución tomando los parámetros para las diferentes concentraciones estimados según la ecuación (ec. 2), corrigiendo los valores primero de β y luego de C_p para obtener un ajuste correcto de la señal para los líquidos puros. Se utiliza esta corrección de los parámetros para los líquidos puros, ya que los valores usados son de literatura y los líquidos no son exactamente los mismos y pueden variar en pureza.

Mezclas acuosas con etanol y metanol

Son de particular interés las mezclas acuosas con etanol y metanol ya que, por un lado son de las que mayor información se dispone y por el otro, las de mayor interés biológico. Se presentan en la Figura 3 los excesos en las propiedades termodinámicas: la velocidad del sonido, el coeficiente de absorción determinados, β , C_p y τ tomadas de la bibliografía, y en la Figura 4 la señal reconstruida con estas correcciones a la aditividad (ec. 2).

Se puede observar de la Figura 3, que todos los propiedades termodinámicas de interés para el máximo de

la señal presentan excesos; la 3 a) corresponde a etanol y agua, la 3 b) a metanol y agua.

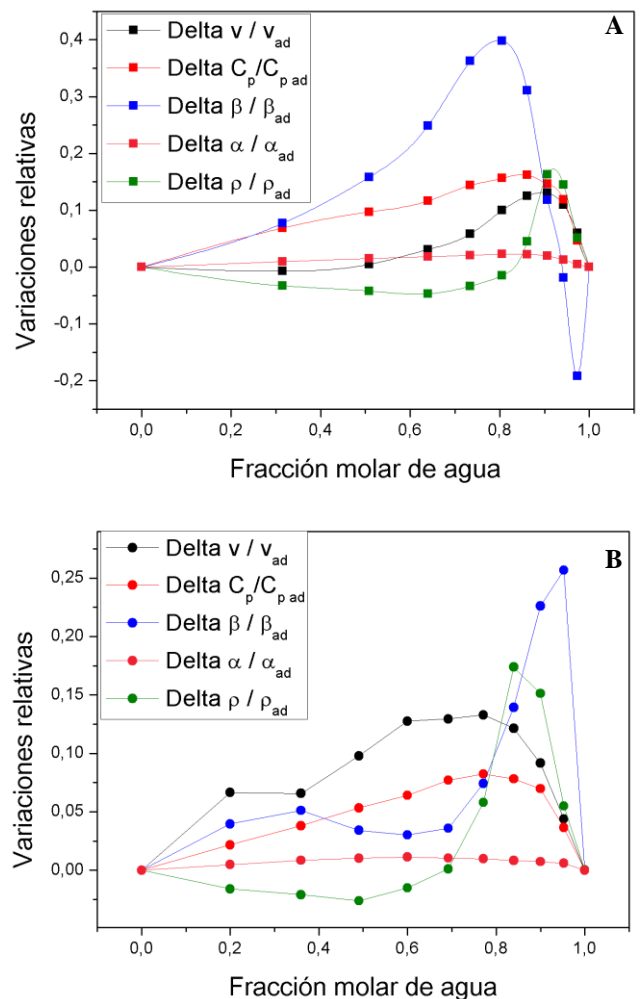


Figura 3. Excesos de las propiedades: velocidad del sonido v_s , β ^{6,7}, α , C_p ^{6,7} y ρ ⁸. a) etanol/agua, b) metanol/agua.

En ambas mezclas, el máximo se encuentra aproximadamente en la misma fracción molar de agua,

cercana a la unidad, atribuyéndose las variaciones al mismo cambio estructural. También se los compara con la

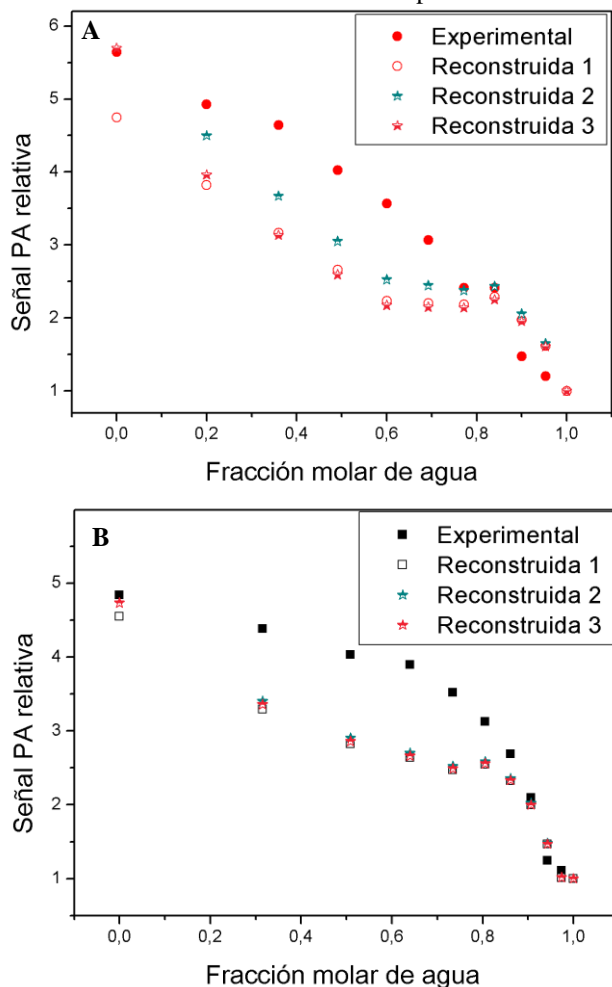


Figura 4. Señales experimental y reconstruidas utilizando la ecuación (1) con las propiedades con exceso, relativas al máximo de la señal para el agua. a) etanol/agua, b) metanol/agua. En ambos se muestra: señal reconstruida sin corrección de los parámetros de los líquidos puros (1), con β corregido (2) y finalmente con C_p corregido (3).

densidad, vinculada directamente con la de volumen, que presenta el mismo comportamiento.

La Figura 4 muestra un mejor ajuste de la señal fotoacústica reconstruida para las fracciones molares cercanas a la unidad. La parte a) corresponde a etanol con agua y la b) a metanol con agua.

En la Figura 5 se muestra la señal para la mezcla etanol y agua tomada a la energía 189 μJ , y a 59 μJ , comparada con la reconstruida. Puede observarse que el ajuste es mejor para la de menor energía.

IV. CONCLUSIONES

Del estudio del máximo de la señal fotoacústica, se hace evidente la contracción de volumen y la propiedades termodinámicas en exceso para las mezclas binarias acuosas. Al realizar la reconstrucción de la señal, se manifiesta la importancia del uso de los correctos valores de las propiedades termodinámicas correctas y no las que surgen de la aditividad (ec. 2).

Para el caso de las mezclas acuosas con etanol y metanol, las discrepancias entre el máximo experimental y reconstruido disminuye para fracciones molares cercanas a la unidad.

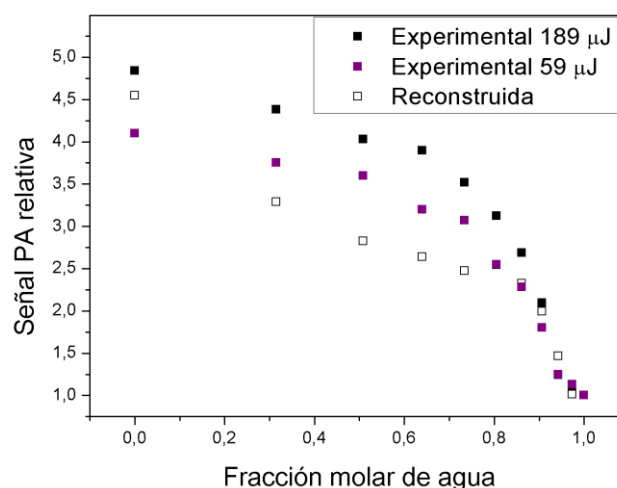


Figura 5. Señales experimentales con dos energías, comparadas a la señal reconstruida.

Cuando se utiliza menor energía, caso realizado para la mezcla agua/etanol, disminuye la diferencia entre las señales experimental y reconstruida. Sin embargo, la señal presenta linealidad con la energía. El modelo aquí trabajado no contempla algunas variables importantes en esta mezcla particular.

Referencias

- 1- Z. Xu, C. LI, L. Wang, "Photoacoustic tomography of water in phantoms and tissue". *Journal of Biomedical Optics*, **15**(3), (2010).
- 2 - A. C. Tam, "Applications of photoacoustic sensing techniques". *Reviews of Modern Physics*, **58**(2), (1986).
- 3 - C. K. N. Patel, A. C. Tam, "Pulsed photoacoustic spectroscopy on condensed matter". *Reviews of Modern Physics*, **53**(3), (1981).
- 4 - Pamela Pardini, Di Rocco H, Iriarte D., Pomarico J., Ranea-Sandoval H. F. "Técnica fotoacústica en mezclas binarias de líquidos. Determinación de la velocidad del sonido.", póster 97° RNF-AFA, septiembre 2012.
- 5 - Kaye & Laby Tables of Physical & Chemical Constants. National Physical Laboratory.
- 6 - G. Onori, "Adiabatic compressibility and structure of aqueous solutions of ethyl-alcohol", *J. Chem. Phys.*, **87**, 1251 - 1255 (1987).
- 7 - G. Onori, "Adiabatic compressibility and structure of aqueous solutions of methyl-alcohol", *J. Chem. Phys.*, **89**, 4325 - 4332 (1988).
- 8 - CRC Press, Handbook of Chemistry and Physics, 55° edición, (1974-1975).

Agradecimientos

Los autores quieren agradecer al Grupo de Física Ambiental y Grupo LIBS del IFAS y Grupo de Fotofísica de Moléculas en Solución y de Interés Biológico del CIOp.

Este trabajo fue parcialmente financiado por la Universidad Nacional del Centro de la Provincia de Buenos Aires (UNCPBA), la Agencia Nacional de Promoción Científica y Tecnológica (PICT 0570), y CONICET (PIP 384).