

DISPERSÃO E MEDIDAS DE CONDUTIVIDADE TÉRMICA EM NANOCOMPÓSITOS FUNCIONAIS AMORFOS DO TIPO CARBONO/Zn

Potenza, B. S. ^{*1}, Lale, J. M. ², Lanfredi, S. ¹, Nobre, M. A. L. ¹

[*b.potenza@yahoo.com](mailto:b.potenza@yahoo.com)

¹Faculdade de Ciências e Tecnologia – FCT - Universidade Estadual Paulista – UNESP. Laboratório de Compósitos e Cerâmicas Funcionais – LaCCeF

²Engineering of Materials and Nanotechnology Centre, Venezuelan Institute for Scientific Research (IVIC), 20632, Caracas 1020-A, Venezuela

RESUMO

Nanocompósitos à base de carbono amorfo contendo zinco disperso na matriz de carbono amorfo foram preparados através do método dos precursores poliméricos, a partir da razão estequiométrica carbono/metálico igual a 3:1. O pó foi caracterizado pelas técnicas de difração de raios X e espectroscopia vibracional na região do infravermelho. A dispersão de nanocompósito amorfo foi avaliada em uma ampla gama de fluidos não aquosos viscosos como etileno glicol, óleo mineral e óleos vegetais como: óleo de azeite, linhaça, soja, canola. Estas dispersões foram comparadas à dispersão de grafite comercial. Medidas de condutividade e resistividade térmica foram realizadas. Efeitos das partículas sobre as intensas modificações na condutividade térmica das suspensões são discutidas.

Palavras chaves: nanocompósito, condutividade térmica, nanofluido, C/Zn.

INTRODUÇÃO

Uma das principais aplicações de nanofluidos são como fluidos térmicos, sendo preparados através da dispersão de partículas nanométricas em fluidos como etileno glicol, água e óleo mineral. Em geral, as nanopartículas são materiais compósitos, materiais cerâmicos, semicondutores dentre outros ⁽¹⁻³⁾. A função das nanopartículas é aumentar o desempenho dos fluidos, que apresentam uma condutividade térmica baixa. Partículas micrométricas ou submicrométricas tendem a sedimentar devido a molhabilidade da superfície e desenvolvimento de aglomerados.

No presente trabalho, partículas de nanocompósito funcional do tipo carbono amorfo contendo zinco metálico foi sintetizado através do método de precursores poliméricos. A dispersão destas partículas em uma grande gama de fluidos viscosos não aquosos foi avaliada. Os efeitos da fração das nanopartículas sobre os parâmetros térmicos, condutividade térmica e resistividade térmica são discutidos.

MATERIAIS E METODOS

As densidades dos fluidos especiais foram determinadas através da técnica de picnometria. As listagens das densidades estão na tabela 2. Foram utilizados, como dispersantes de partículas, fluidos não aquosos como o etileno glicol, óleo mineral e óleos vegetais: óleo de soja, linhaça dourada, canola e azeite extra virgem com acidez 0,5.

A preparação do nanofluido foi realizada em duas etapas. Na primeira foi realizada a síntese das nanopartículas, e em seguida estas foram dispersas no fluido base. O nanocompósito funcional do tipo carbono amorfo contendo zinco metálico disperso foi preparado utilizando o método Pechini. A relação carbono/metálico utilizada na preparação da síntese foi de 3:1. Segue-se logo abaixo a metodologia utilizada.

Em um bequer, sob aquecimento e agitação, adicionou-se sais de nitrato de zinco hexa hidratado em etileno glicol. Em seguida, foi adicionado ácido cítrico. Com a adição de ácido cítrico deu-se início a reação de poli-esterificação. O início é marcado pela liberação de gases de H₂O e NO. A extinção da liberação do gás NO₂ de cor laranja-marrom marca o fim da reação de poli-esterificação. Obtemos uma

resina polimérica com elevada viscosidade, obtida por volta de 120°C^(4,5). A resina é deixada esfriar por 24 horas. Em seguida, é submetida a uma calcinação primária por volta de 300°C em atmosfera controlada do ar. Obtem-se como resultado uma resina expandida, também chamada de “puff”. Esse puff é desaglomerado e passado por uma peneira de 325 mesh. O pó obtido recebe o nome de nanocompósito funcional do tipo carbono amorfo com zinco disperso ou C/Zn.

A partir da densidade dos fluidos base foi feito o cálculo da massa de C/Zn utilizada na dispersão. Foram dispersos 5% em massa de C/Zn com relação ao fluido base utilizado. O nanofluido é uma mistura bifásica (sólido/líquido) obtido a partir da mistura de C/Zn ao fluido base. Em seguida, foi agitado e homogeneizado, para melhorar na suspensão de partículas. Para isso utilizou-se um banho de ultrassom, minimizando a tendência das partículas em se aglomerar e melhorando a dispersão.

Após a fabricação dos nanofluidos, foi utilizado para a caracterização térmica um analisador de condutividade térmica, o equipamento KD2 PRO DEGACON. O equipamento segue as normas internacionais EN55022: 1987 e EN500082-1: 1991⁽⁶⁾. O método do fio quente é um método direto da condutividade térmica, o equipamento apresenta precisão de $\pm 0,01\text{W/mK}$ e obedece a Aplicação de Direção do Conselho 89/336/CEE⁽⁷⁾.

Também foram preparadas dispersões mais estáveis de grafite comercial, em diferentes concentrações. Para comparação foram realizadas medidas de condutividade e resistividade térmica.

RESULTADOS E DISCUSSAO

O nanocompósito funcional do tipo carbono amorfo contendo zinco metálico disperso foi caracterizado pela técnica de difração de raios X e espectroscopia vibracional na região do infravermelho. O espectro padrão da amostra de C/Zn é ilustrado na Figura 1.

A matriz de carbono não apresentou picos de difração, caracterizando como não tendo uma estrutura cristalina bem definida, ou seja, com características amorfas. Os poucos picos de difração relacionados ao zinco devem-se ao fato de sua pequena quantidade presente no material. A relação carbono/metal utilizada foi de 3:1.

O espectro vibracional na região do infravermelho das ligações químicas do nanocompósito C/Zn é ilustrado na Figura 2. De acordo com a Figura 2, a matriz de carbono amorfo apresentou um alongamento e deformação nas bandas de grupos OH. Não foi observado bandas relacionadas ao zinco metálico, possivelmente devido a sua pequena quantidade presente na amostra. As bandas entre 1300 e 1500 cm^{-1} apresentaram um alargamento, devido as ligações C-O e C=O ⁽⁸⁾. A banda em 1658 cm^{-1} é relacionada ao grupo carbonilo. Observaram-se bandas mais largas de CO, justificando a maior quantidade da matriz de carbono amorfo.

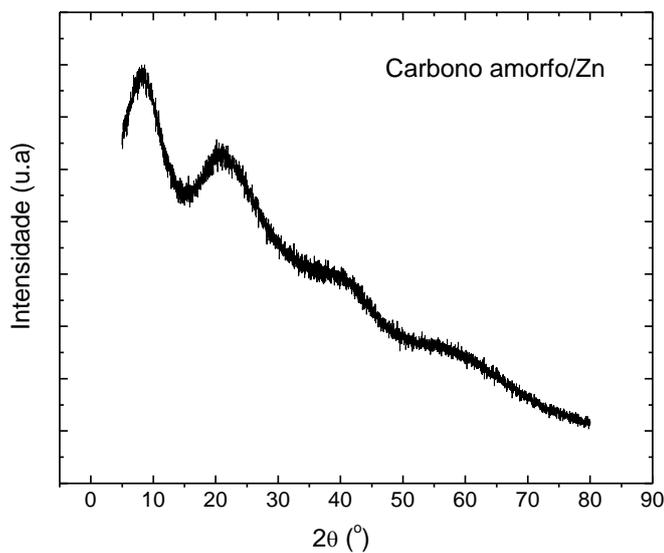


Figura 1: Difratograma de raios X do C/Zn.

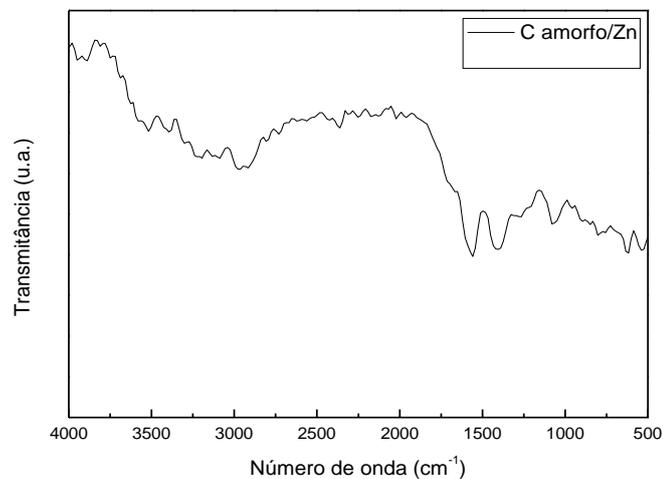


Figura 2: Espectro de absorção na região do infravermelho do C/Zn.

As medidas medidas foram realizadas em um analisador de condutividade térmica, o KD2 PRO, com o tempo de estabilização entre cada medida de 15 minutos. A Glicerina foi usada como padrão de condutividade térmica, onde a 25 °C apresenta uma condutividade térmica igual a 0,285 W/mK. A Tabela 2 apresenta as densidades determinadas por picnometria dos fluidos e suas respectivas condutividades Térmicas.

Tabela 2: Densidade dos fluidos determinada por picnometria.

Fluido	Densidade (g/ml)	Condutividade Térmica (W/mK)
Etileno Glicol	1,1100	0,253
Óleo Mineral	0,8700	0,131
Azeite Extra Virgem 0,5	0,7514	0,162
Óleo de Canola	0,7649	0,161
Óleo de Soja	0,7787	0,161
Óleo de Linhaça Dourada	0,7977	0,161

Para a preparação dos nanofluidos, foram utilizados 5% em massa de C/Zn com relação ao fluido base. As Tabelas 3 a 8 listam os resultados da adição de C/Zn ao fluido sobre a condutividade e resistividade térmica, em diferentes temperaturas.

Tabela 3: Nanofluido de C/Zn em Etileno Glicol.

Condutividade Térmica (W/mK)	Resistividade Térmica (°C.cm/W)	Temperatura (°C)
0,241	415,4	32,64
0,239	417,9	31,82
0,243	0,243	30,70
0,250	400,0	29,83
0,249	4001,5	29,08

Tabela 4: Nanofluido de C/Zn em óleo mineral.

Condutividade Térmica (W/mK)	Resistividade Térmica (°C.cm/W)	Temperatura (°C)
0,139	721,4	29,44
0,139	720,4	28,40
0,140	714,0	27,75
0,137	731,9	26,71
0,139	718,9	26,10

Tabela 5: Nanofluido de C/Zn em azeite.

Condutividade Térmica (W/mK)	Resistividade Térmica (°C.cm/W)	Temperatura (°C)
0,161	621,3	27,22
0,159	627,8	26,13
0,160	623,1	25,73
0,158	634,0	24,32
0,157	636,3	24,48

Tabela 6: Nanofluido de C/Zn em óleo de linhaça dourada

Condutividade Térmica (W/mK)	Resistividade Térmica (°C.cm/W)	Temperatura (°C)
0,161	622,0	30,63
0,158	633,1	29,07
0,159	629,2	26,67
0,156	627,3	26,30
0,159	628,1	24,91

Tabela 7: Nanofluido de C/Zn em óleo de Canola.

Condutividade Térmica (W/mK)	Resistividade Térmica (°C.cm/W)	Temperatura (°C)
0,165	607,0	23,03
0,164	608,2	22,92
0,153	614,4	22,75
0,153	615,2	22,59
0,154	609,8	22,46

Tabela 8: Nanofluido de C/Zn em óleo de soja.

Condutividade Térmica (W/mK)	Resistividade Térmica (°C.cm/W)	Temperatura (°C)
0,167	599,5	27,34
0,166	602,2	26,66
0,166	605,7	26,06
0,165	605,2	25,55
0,166	602,0	25,02

De acordo com as Tabelas 3 a 8 pode-se observar que o nanocompósito C/Zn atuou como modificador da condutividade térmica dos fluidos térmicos. A adição do C/Zn promoveu um aumento nos parâmetros de condutividade térmica para o óleo mineral, óleo de canola e óleo de soja. O mesmo fenômeno não foi observado para o etileno glicol, azeite e óleo de linhaça dourada, que apresentaram uma queda na condutividade térmica. O etileno glicol, por ser um líquido extremamente polar, com a adição das nanopartículas de C/Zn formou um sistema não estável, onde as partículas sedimentaram rapidamente. O óleo mineral, como é um fluido viscoso apolar, gerou um sistema mais estável após a adição de C/Zn, observando um aumento na condutividade térmica. Os óleos vegetais, tais como o azeite, óleo de linhaça, óleo de canola, óleo de soja são fluidos apolares. A adição de C/Zn aos óleos ocasionou num aumento da condutividade térmica, com exceção para os óleos de linhaça e azeite. O azeite de oliva extra virgem apresenta acidez igual a 0,5, possivelmente uma explicação para uma diminuição da condutividade térmica.

Também foram preparadas dispersões de grafite em etileno glicol, óleo mineral e os óleos vegetais, na concentração de 5% em massa de grafite. Foram realizadas medidas de condutividade térmica e resistividade térmica. As Tabelas 9 a 11 listam os resultados.

Tabela 9: Nanofluido de Grafite em etileno glicol.

Condutividade Térmica (W/mK)	Resistividade Térmica (°C.cm/W)	Temperatura (°C)
0,291	343,5	31,45
0,285	350,7	30,70
0,244	409,2	29,99
0,274	364,5	29,36
0,262	382,2	28,14

Tabela 10: Nanofluido de Grafite em óleo mineral.

Condutividade Térmica (W/mK)	Resistividade Térmica (°C.cm/W)	Temperatura (°C)
0,139	721,4	29,44
0,139	720,4	28,40
0,140	714,0	27,75
0,137	731,9	26,71
0,139	718,9	26,10

Tabela 11: Nanofluido de Grafite em azeite.

Condutividade Térmica (W/mK)	Resistividade Térmica (°C.cm/W)	Temperatura (°C)
0,192	520,5	29,87
0,196	511,1	28,88
0,191	524,7	28,09
0,192	520,8	27,42
0,190	526,5	26,74

Tabela 12: Nanofluido de Grafite em óleo de linhaça.

Condutividade Térmica (W/mK)	Resistividade Térmica (°C.cm/W)	Temperatura (°C)
0,192	520,4	33,74
0,197	508,6	31,78
0,192	519,9	30,18
0,198	504,2	29,34
0,195	511,6	28,35

Tabela 13: Nanofluido de Grafite em óleo de canola .

Condutividade Térmica (W/mK)	Resistividade Térmica (°C.cm/W)	Temperatura (°C)
0,193	518,9	27,69
0,195	513,9	26,67
0,192	519,6	25,83
0,192	519,7	25,23
0,195	512,2	24,60

Tabela 14: Nanofluido de Grafite em óleo de soja .

Condutividade Térmica (W/mK)	Resistividade Térmica (°C.cm/W)	Temperatura (°C)
0,204	489,5	26,24
0,202	494,5	25,64
0,203	492,3	25,14
0,205	488,4	24,75
0,202	494,7	24,23

A adição de partículas de grafite comercial aos fluidos contribuiu para um aumento na condutividade térmica para todos os fluidos. A dispersão de grafite se mostrou mais eficaz para auxiliar na condutividade térmica, visto que apresentou uma melhor interação formando sistemas mais estáveis. A adição de Grafite aos

fluidos, etileno glicol e óleo mineral demonstraram um aumento na condutividade térmica, como mostrado nas Tabelas 15 a 18. Foram adicionados dispersões de 10% e 20% em massa de Grafite.

Tabela 15: Nanofluido de grafite em etileno glicol (10 % em massa de grafite)

Condutividade Térmica (W/mK)	Resistividade Térmica (°C.cm/W)	Temperatura (°C)
0,481	207,9	30,18
0,452	221,1	29,26
0,492	203,1	28,43
0,467	214,0	27,61
0,456	219,5	26,66

Tabela 16: Nanofluido de Grafite em etileno glicol (20% em massa de grafite).

Condutividade Térmica (W/mK)	Resistividade Térmica (°C.cm/W)	Temperatura (°C)
0,662	151,1	30,10
0,706	141,6	28,99
0,758	131,9	27,98
0,734	136,2	21,17
0,691	144,8	26,62

Tabela 17: Nanofluido de grafite em óleo mineral (10% em massa de Grafite).

Condutividade Térmica (W/mK)	Resistividade Térmica (°C.cm/W)	Temperatura (°C)
0,215	465,7	25,74
0,222	450,9	24,88
0,212	471,6	23,86
0,215	464,1	23,02
0,220	454,7	22,74

Tabela 18: Nanofluido de grafite em óleo mineral (20% em massa de grafite).

Condutividade Térmica (W/mK)	Resistividade Térmica (°C.cm/W)	Temperatura (°C)
0,314	318,0	28,40
0,294	339,9	26,85
0,303	329,5	25,93
0,307	325,6	24,93
0,302	331,6	24,31

A dispersão de grafite em etileno glicol contribuiu para um aumento na condutividade térmica. Na dispersão de 10% em massa foi observado um aumento da condutividade térmica correspondente ao dobro, sendo o triplo para a dispersão de 20% em massa de grafite. Ainda, observou-se que as partículas começaram a sedimentarem mais rapidamente com a diminuição da temperatura. Isso porque, em temperatura mais alta, os choques entre as moléculas são mais frequentes, fazendo com que as partículas fiquem em suspensão. Com a diminuição da temperatura, os choques entre as moléculas se tornam menos intenso, ocorrendo à sedimentação das partículas.

CONCLUSÕES

O nanocompósito funcional do tipo carbono amorfo contendo zinco metálico disperso atua como um aditivo inorgânico modificador de propriedades térmicas, visto que comportou-se de maneira diferente frente a vários fluidos não aquosos. A adição de C/Zn contribui para o aumento da condutividade térmica somente para o óleo mineral e óleo de canola, os demais fluidos apresentaram uma diminuição na condutividade térmica comparada ao fluido base. As dispersões de Grafite apresentaram uma boa estabilidade, contribuindo para o aumento da condutividade térmica para todos os fluidos, confirmando que partículas com uma condutividade térmica alta, contribuem pra o aumento na transferência de calor de fluidos.

AGRADECIMENTOS

Agradecimentos á agência financiadora, Bolsa PIBIC/Reitoria – UNESP/FCT; Universal CNPq.

REFERENCIAS

- (1) Bandarra Filho, Enio P., Nanofluidos – Aplicação de nanotecnologia em sistemas de refrigeração, 2009;
- (2) CHOI, S. U. S., 1998. “Nanofluid technology: Current Status and Future Research.”, Korea-U.S. Technical Conference on Strategic Technologies, Vienna, VA (US);
- (3) EASTMAN, J. A., CHOI, S. U. S., LI, S., SOYEZ, G., DIMELFI, R. J., THOMPSON, L. J., 1999. “Novel Thermal Properties of Nanostructured Materials”, International Symposium on Metastable Mechanically Alloyed, and Nanocrystalline Material, Wollongong (AU), 1998 ; PBD: 13 Jan 1999.
- (4) NOBRE, M. A. L.; LONGO, E.; LEITE, E. R.; VARELA, J. A. Synthesis and sintering of ultra fine NaNbO₃, powder of polymeric precursors Letters, v.28, p. 215-220, 1996;
- (5) LEITE, E. R.; NOBRE, M. A. L.; CEGUEIRA, M.; LONGO, E.; VARELA, J. A. Particle growth calcination of polycation oxides synthesis by the Polymeric Precursors Method. Journal of American Ceramic Society, v. 80, n. 10, p. 2649-2657, 1997;
- (6) KD2 Pro Thermal Properties Analyzer, Operator’s Manual, Version 12;
- (7) Application note, KD2 Pro, Decagon Devices;
- (8) P. G. P. Moraes ; LANFREDI, S. ; MATOS, JUAN ; Nobre, Marcos A. L. . Photocatalytic Properties of a Hybrid Composite of ZnO with Amorphous Carbon Containing Homogeneous Dispersion of Zn Metallic. In: The Annual World Conference on Carbon, 2013, Rio de Janeiro. Carbon - Rio 2013. v. I.

SCATTERING AND THERMAL CONDUCTIVITY MEASUREMENTS IN FUNCTIONAL NANOCOMPOSITES AMORPHOUS TYPE CARBON / Zn.

ABSTRACT

Nanocomposites based on amorphous carbon containing dispersed zinc in the amorphous carbon matrix were prepared by the method of polymer precursors from the stoichiometric ratio of carbon/metal equal to 3:1. The powder was characterized by the X-ray diffraction and infrared spectroscopy (FTIR). The dispersion of amorphous nanocomposite was evaluated on a wide range of non-aqueous viscous fluids such as ethylene glycol, mineral oil and vegetable oils such as: olive oil, linseed, soybean, canola. This dispersions were compared to the commercial graphite dispersion. Thermal conductivity and resistivity measurements were performed. Effects of particulate on the intense changes in the thermal conductivity of suspensions are discussed.

Key-words: nanocomposite, thermal conductivity, dispersion, nanofluid, C/Zn.