

NOVO ADITIVO MODIFICADORES DA CONDUTIVIDADE TÉRMICA PARA ÁLCOOL COMBUSTIVEL TIPO CARBONO AMORFO/Zn

Potenza, B. S.(1)*; Martins, G. O. (1); Lanfredi, S. (1); Nobre, M. A. L. (1)

Faculdade de Ciências e Tecnologia – FCT
Universidade Estadual Paulista – UNESP
Departamento de Física, Química e Biologia – DFQB
Laboratório de Compósitos e Cerâmicas Funcionais – LaCCeF
R. Roberto Simonsen 305, C. P. 467, Presidente Prudente, SP 19060-900
[*b.potenza@yahoo.com](mailto:b.potenza@yahoo.com)

RESUMO

Um aditivo funcional modificador de condutividade térmica foi desenvolvido à base de nanocompósito carbono amorfo contendo zinco disperso. Foram consideradas a dispersão e a modificação da condutividade térmica em biocombustíveis de mercado, bem como em diesel e combinações deste com biocombustíveis. Os combustíveis, álcool, diesel e biodiesel atuaram como solvente, dispersando as partículas de C/Zn. Medidas de condutividade térmica e resistividade térmica mostram que partículas do nanocompósito amorfo C/Zn atuam melhorando a condutividade térmica de álcool combustível. A mesma atuação não foi identificada para o diesel, biodiesel. Aumento da condutividade térmica do álcool modificado pela adição de partículas é discutido em função da concentração e interações moleculares com as nanopartículas.

Palavras-chave: Nanocompósito, condutividade térmica, dispersões, Carbono amorfo.

INTRODUÇÃO

Nos últimos anos tem sido bastante discutido a substituição dos combustíveis não renováveis por biocombustíveis. Os biocombustíveis não são obtidos a partir de fonte não renováveis e causam menos impacto ambiental.

O biodiesel é um dos biocombustíveis, produto de processos de esterificação ou transesterificação de óleos e gorduras, sendo composto quimicamente por monoésteres de ácidos graxos. O biodiesel é uma das fontes alternativas de combustíveis para a substituição do diesel por razões ambientais. O álcool combustível ou também chamado de etanol é um biocombustível obtido por processos de fermentação anaeróbica, sua principal fonte de matéria prima são os açúcares (glicose, amido, celulose etc...), com formula química $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}^{(1)}$. O óleo diesel é obtido de uma fonte não renovável, o petróleo, composto basicamente de hidrocarbonetos. Aditivos sólidos têm sido considerados como lubrificantes.

Neste trabalho desenvolveu-se um novo material nanocompósito à base de carbono amorfo com zinco metálico disperso. Materiais compósitos funcionais exibem propriedades superiores aos componentes individuais. O material foi preparado segundo o Método de precursores poliméricos. As propriedades como aditivos modificadores da condutividade térmica de líquidos combustíveis e sua interação molecular com a nanopartícula foram investigadas. O efeito da concentração das nanopartículas nos líquidos combustíveis e sua influência sobre a condutividade térmica é discutido.

MATERIAIS E METODOS

Utilizando um picnômetro de vidro com termômetro foram determinadas as densidades dos líquidos combustíveis, álcool, diesel e biodiesel. Em uma balança analítica mediu-se a massa do picnômetro e por seguinte tarou-se a balança. O picnômetro foi retirado da balança e preenchido com o líquido combustível, tomando o cuidado para não formar bolhas de ar. Após, mediu-se a massa do líquido combustível. Foi registrado o volume do picnômetro, com sua capacidade cheia. A partir desses valores, massa e volume dos líquidos, foi possível determinar suas respectivas densidades, conforme descrita na equação (A).

A densidade (ρ) de um líquido é a razão entre a sua massa (m) e seu volume (V)⁽²⁾:

$$\rho = \frac{m}{V} \quad (A)$$

Através dos valores de densidade dos líquidos combustíveis (álcool, diesel e biodiesel) foi possível a preparação das dispersões dos nanocompósito de carbono amorfo/ Zn. O nanocompósito funcional carbono amorfo/Zn foi preparado seguindo o método Pechini, com relação carbono/metálico de 3:1. A metodologia da síntese é descrita logo abaixo.

Em um béquer, sob aquecimento e agitação, foi adicionado sais de nitrato de zinco hexa hidratado em monoetileno glicol. Em seguida, adicionou-se ácido cítrico, iniciando a reação de poliesterificação. O início da reação é marcado pela liberação de vapor de água e N_2O_4 .

A extinção da liberação do gás tetróxido de nitrogênio de coloração marrom-laranja, marca o fim da reação de esterificação, obtendo-se um gel polimérico de alta viscosidade, por volta de 120°C ^(3,4). O material foi deixado esfriar por 24 horas, sendo então submetido a uma calcinação primária por volta de 300°C em atmosfera inerte de ar. Obteve-se uma resina expandida ou também chamada de “puff”. Este material foi desaglomerado e passado por uma peneira com granulometria de 325 mesh, recebendo o nome de nanocompósito funcional do tipo carbono amorfo/Zn ou C/Zn.

Os líquidos combustíveis, álcool, diesel, biodiesel e misturas de diesel/biodiesel atuaram como solvente, dispersando as nanopartículas de C/Zn. Foram preparadas dispersões de 60,120 e 240 ppm de carbono amorfo/Zn. As massas de C/Zn foram pesadas para 80 ml de dispersão. As dispersões foram preparadas em um béquer de 100 ml. Foi utilizado um banho de ultrassom para dispersão e homogeneização das nanopartículas ao solvente⁽⁵⁾.

Os efeitos da adição das nanopartículas nos líquidos combustíveis sobre a condutividade térmica e resistividade térmica foi analisada pelo analisador KD2 PRO DECAGON, com precisão de $\pm 0,01\text{W/mK}$. Esta técnica obedece a Aplicação de Direção do Conselho 89/336/CEE⁽⁶⁾, a qual segue as normas internacionais

EN55022: 1987 e EN500082-1: 1991 ⁽⁷⁾. Para os cálculos de condutividade térmica e resistividade térmica foram utilizadas as equações (B) e (C), respectivamente.

$$K = \frac{q}{4\pi m} \quad (B)$$

onde k (W/mK) é a condutividade térmica, q (W) é a quantidade de calor produzida por unidade de tempo e m é o coeficiente de inclinação da reta. A resistividade térmica foi determinada pela equação (C):

$$\rho' = \frac{1}{K} \quad (C)$$

onde ρ' (°C.cm/W) é a resistividade térmica, a qual se define pelo inverso da condutividade térmica.

Medidas de condutividade térmica e resistividade térmica também foram realizadas para os líquidos combustíveis puros para fins comparativos.

RESULTADOS E DISCUSSÃO

O material obtido, através do método de precursores poliméricos, foi caracterizado pela técnica de difração de raio x, recebendo o nome de nanocompósito funcional do tipo carbono amorfo com zinco metálico disperso, ou C/Zn.

A Figura 1 mostra o difratograma do material C/Zn calcinado a 300°C por 2 horas em atmosfera de ar estático. A amostra apresentou um padrão de difração característico de estruturas amorfas para a matriz de carbono. Os poucos picos relacionados ao zinco metálico se deve a pequena quantidade do material presente na amostra.

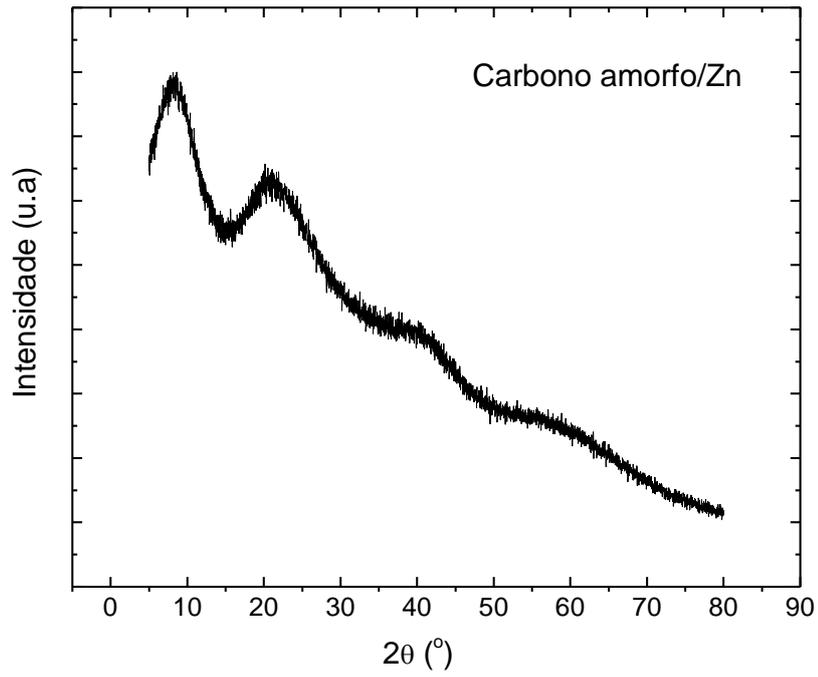


Figura 1: Difratoograma de raios X do C/Zn.

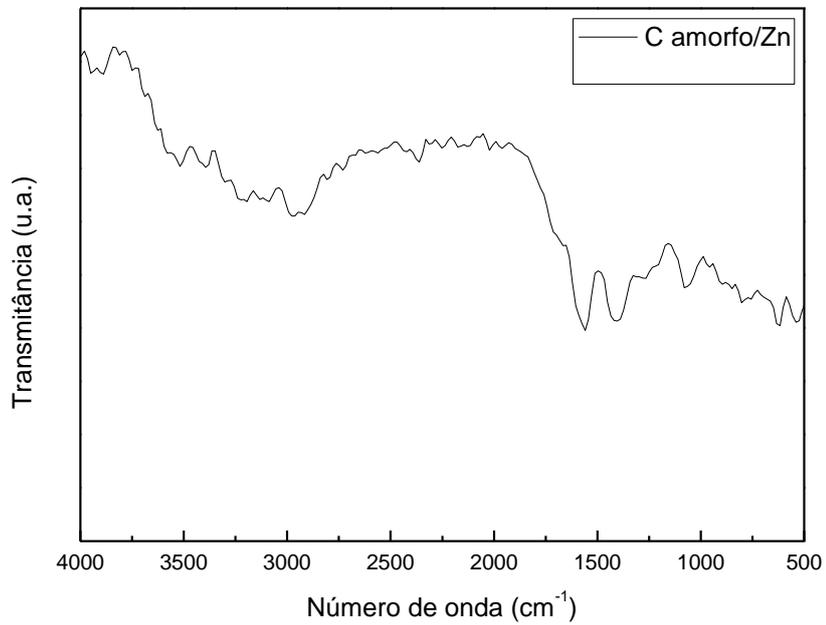


Figura 2: Espectro de absorção no infravermelho do C/Zn.

De acordo com a Figura 2, a pequena quantidade de zinco metálico não foi suficiente para apresentar bandas. Foi observado um alongamento e deformação dos grupos OH na matriz de carbono amorfo. Devido à pequena quantidade de zinco metálico disperso na matriz de carbono, não foi observado bandas características. Um alongamento das bandas, característico das ligações C-O e C=O, foi observado entre 1300 e 1500 cm^{-1} . O grupo carbonilo pode ser identificado na banda em 1658 cm^{-1} . As bandas largas de CO, correspondem à maior quantidade de carbono amorfo presente no nanocompósito, com relação carbono/metal de 3:1 (8).

A Tabela 1 lista os valores de densidade, condutividade e resistividade térmica dos líquidos combustíveis puros.

Tabela 1: Medidas de densidade, condutividade e resistividade térmica dos líquidos puros.

Líquido Combustível	Densidade (g/ml)	Condutividade Térmica (W/mK)	Resistividade Térmica ($^{\circ}\text{C}\cdot\text{cm}/\text{W}$)
Álcool etílico Anidro	0,82342	0,187	535,5
Diesel	0,88819	0,127	788,2
Biodiesel	0,92484	0,156	640,9
Mistura de Diesel e Biodiesel	0,906516	0,134	746,1

A densidade da mistura de diesel e biodiesel foi determinada por média ponderada. A proporção da mistura é 50/50 de cada componente para 80 ml de solução.

Após a dispersão em ultrassom, com uma temperatura mais alta, as moléculas saem com um alto grau de agitação, ocorrendo colisões entre as moléculas. Para as medidas de condutividade e resistividade térmica foi utilizada a Glicerina como padrão. A uma temperatura de 25 $^{\circ}\text{C}$ a condutividade térmica da glicerina é de 0,185 W/mK, sendo este valor de acordo com a literatura.

O efeito da adição das nanopartículas de C/Zn nos líquidos combustíveis foi observado por meio da condutividade térmica e resistividade térmica. As Tabelas 2 a 5 listam os valores.

Tabela 2: Condutividade térmica dos líquidos com 60 ppm de C/Zn

Amostra, 60ppm	Condutividade (W/mK)	Resistividade Térmica (°C.cm/w)
Álcool	0,188	531,2
Diesel	0,126	796,2
Biodiesel	0,151	663,6

Tabela 3: Condutividade térmica dos líquidos com 120 ppm de C/Zn

Amostra, 120ppm	Condutividade (W/mK)	Resistividade Térmica (°C.cm/w)
Álcool	0,191	523,4
Diesel	0,125	800,1
Biodiesel	0,149	671,3

Tabela 4: Condutividade térmica dos líquidos com 240 ppm de C/Zn

Amostra, 240ppm	Condutividade (W/mK)	Resistividade Térmica (°C.cm/w)
Álcool	0,199	502,1
Diesel	0,123	812,0
Biodiesel	0,148	675,4

Tabela 5: Condutividade térmica das misturas de diesel/biodiesel com 60, 120 e 240 ppm de C/Zn

Mistura de Diesel/Biodiesel	Condutividade (W/mK)	Resistividade Térmica (°C.cm/w)
60ppm	0,138	719,7
120ppm	0,145	689,5
240ppm	0,148	677,3

A Figura 3 ilustra a influência da adição das nanopartículas C/Zn em função da concentração sobre a condutividade térmica de dispersões, após 15 min de estabilização térmica.

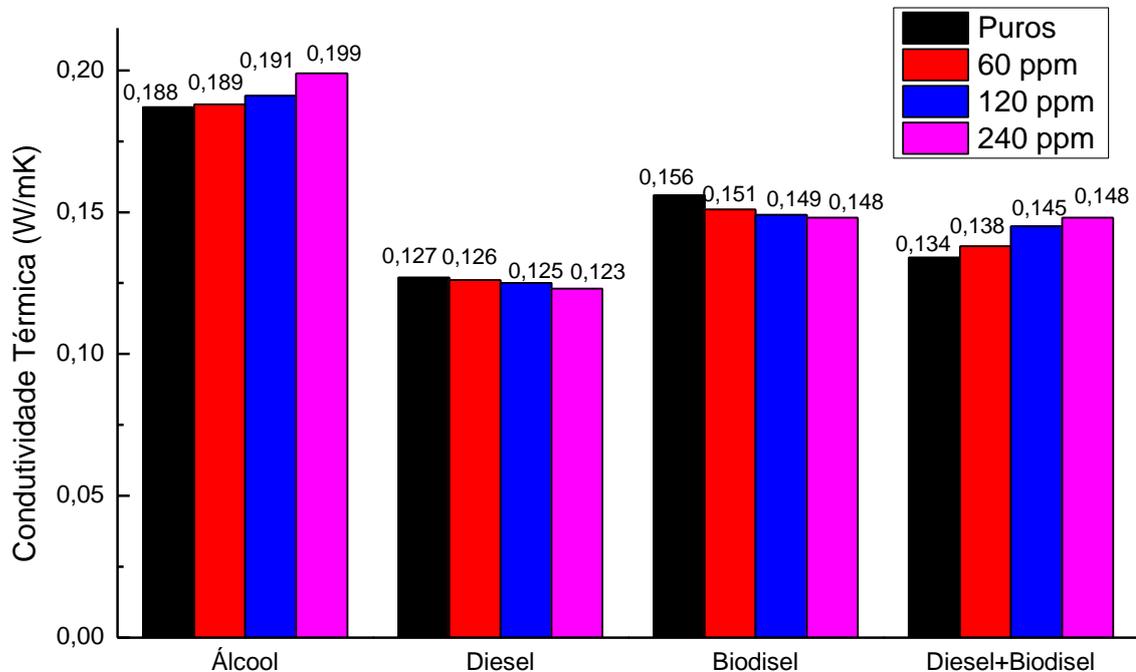


Figura 3: Efeito da adição de C/Zn sobre a condutividade térmica dos líquidos combustíveis.

De acordo com a Figura 3, o nanocompósito funcional preparado apresentou potencial para atuar como um aditivo para a melhora da condutividade térmica de álcool combustível. A condutividade térmica do álcool combustível é de 0,187 W/mK e, com a adição de nanocomposito C/Zn, a condutividade térmica apresentou um aumento chegando a 0,199W/mK, na concentração de 240 ppm de C/Zn. O aumento na condutividade térmica, gerado pela adição de C/Zn no álcool combustível, é devido a sua polaridade. As nanopartículas de C/Zn interagem de forma mais eficiente com moléculas polares do solvente. O mesmo fenômeno não foi observado para o diesel, biodiesel que apresentaram uma diminuição na condutividade térmica. Em líquidos apolares, como o diesel, biodiesel, as forças que estão atuando sobre eles são forças fracas, conhecidas como forças de Van der Waals, portanto apresentaram pouca interação com a nanopartícula C/Zn.

A mistura de diesel e biodiesel apresentou um comportamento diferenciado, onde a adição de partículas de C/Zn contribuíram para um aumento da sua condutividade térmica da mistura. A mistura de diesel e biodiesel formou um sistema monofásico, exibindo uma melhor interação com a partícula de C/Zn, que seus componentes individuais.

De modo análogo, para a resistividade térmica, caracteriza a dificuldade do material em conduzir calor. No caso dos líquidos apolares como o diesel e biodiesel, que apresentaram pouca interação com o material adicionado C/Zn, observou-se que o aumento do número de partículas dispersas, ocasiona uma diminuição da condutividade térmica. No álcool combustível, a adição das nanopartículas favoreceu o aumento da condutividade térmica.

CONCLUSÕES

A partir da concentração das partículas de C/Zn dispersas nos líquidos pode-se controlar a condutividade térmica, uma vez que para o álcool observou-se um aumento da condutividade térmica com relação ao mesmo não aditivado, e uma diminuição da condutividade térmica em função do número de partículas dispersas, no caso do diesel e biodiesel.

AGRADECIMENTOS

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

REFERÊNCIAS

(1) OLIVEIRA, Flávia C. C. ET AL. Biodiesel: Possibilidades e desafios. Química Nova na Escola, P. 3-8, 01 NOV. 2007. Disponível em: <<http://qnesc.sbq.org.br/online/qnesc28/02-QS-1707.pdf>>. Acesso em: 18 fevereiro 2014.

(2) ATKINS, P.W.; JONES, Loretta. Princípios de química: questionando a vida moderna e o meio ambiente. 5.ed. Porto Alegre: Bookman, 2012. 965 p;

(3) 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;

(4) 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;

(5) BORGES S.S., KORN M., Geração sonoquímica de oxidantes em solução aquosa saturada de tetracloreto de carbono, Química Nova, Vol. 25, No. 4, 558-562, 2002. Disponível em: <http://www.scielo.br/pdf/qn/v25n4/10529.pdf>, acesso em 24 de fevereiro de 2014;

(6) Application note, KD2 Pro, Decagon Devices;

(7) KD2 Pro Thermal Properties Analyzer, Operator's Manual, Version 12.

(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.

NEW ADDENDUM TO MODIFY THE THERMAL CONDUCTIVITY FOR ALCOHOL FUEL TYPE AMORPHOUS CARBON / Zn

ABSTRACT

A functional modifier additive of the thermal conductivity was developed based on amorphous carbon nanocomposite containing dispersed zinc. Dispersion and modification of thermal conductivity in biofuels market were considered, as well as in diesel and combination of this with biofuels. Fuels, ethanol, diesel and biodiesel acted as solvent, dispersing the particles of C / Zn. Thermal conductivity and thermal resistivity measurements showed that the amorphous nanocomposite particles C / Zn act as an additive to improve the thermal conductivity of ethanol. The same phenomenon has not been identified for diesel, biodiesel and diesel / biodiesel blends. Increasing the thermal conductivity of the alcohol generated by adding of particles is discussed in function of the concentration and molecular interactions on the surface of the nanoparticles.

Key-words: nanocomposite, thermal conductivity, biofuel, additive, C / Zn.