

Análise do comportamento térmico do concreto com adição de nanopartículas

Analysis of the thermal behavior of concrete with added nanoparticles

RESUMO

Quando partículas de compostos que se distinguem por determinadas propriedades são adicionadas ao cimento, é possível dar a este novas e atípicas características, como melhor condutividade térmica. Os caracteres adquiridos com estes compostos são mais pronunciados quando em escala nanométrica, pois é maximizada a superfície de contato e interação com o cimento. No entanto, a maneira como a adição destes altera os aspectos originais do cimento, bem como a forma com que a concentração afeta a expressão dos melhoramentos requerem investigação. Este trabalho detalha as diferenças de comportamento térmico e elétrico entre amostras de cimento com acréscimo de cobre e grafite, em concentrações variáveis. Como uma terceira alternativa, o óxido de grafeno foi sintetizado pelo método de Hummers. Os dados foram obtidos acoplado as amostras a um circuito elétrico e medindo a elevação da temperatura ao longo do tempo com o auxílio de uma câmera térmica. Apesar de, em alta concentração, ambos os compostos terem permitido a condução de corrente elétrica, notou-se uma diferença clara na temperatura média e na distribuição de temperatura nas amostras. Esse fenômeno é mais facilmente compreendido quando contabilizada a grande diferença de condutividade térmica entre os dois elementos.

PALAVRAS-CHAVE: Materiais nanoestruturados controlados. Cimento. Grafite. Cobre.

ABSTRACT

When particles of compounds that distinguish themselves for determined properties are added to cement, it is possible to give it new and atypical characteristics, such as improved thermal conductivity. The characteristics gained with these compounds are more pronounced when in a nanometric scale, as a result of the maximized surface area and interaction with the cement. However, the manner in which their addition alters the original aspects of the cement, as well as the way in which concentration affects the manifestation of these improvements requires further exploration. This paper details the differences in thermal and electrical behavior found between cement samples with added copper and graphite particles in varying concentrations. As a third alternative, graphene oxide was synthesized utilizing Hummers' method. The data was obtained by coupling the samples to an electric circuit and measuring the increase in temperature over time by using a thermal camera. Although at high concentrations both compounds allowed the passing of electric current, a considerable difference in temperature distribution and average temperature in the samples was observed. This phenomenon is more easily comprehended when the difference in thermal conductivity between both elements is taken into account.

KEYWORDS: Nanostructure controlled materials. Cement. Graphite. Copper.

Gabriel Ximenes

ximenes@alunos.utfpr.edu.br

Universidade Tecnológica Federal do Paraná, Ponta Grossa, Paraná, Brasil

Vinicius Mariani Lenart

vmilenart@gmail.com

Universidade Tecnológica Federal do Paraná, Ponta Grossa, Paraná, Brasil

Rozane de Fátima Turchiello Gomez

turchiel@utfpr.edu.br

Universidade Tecnológica Federal do Paraná, Ponta Grossa, Paraná, Brasil

José Carlos Alves Galvão

galvao@utfpr.edu.br

Universidade Tecnológica Federal do Paraná, Ponta Grossa, Paraná, Brasil

Sergio Leonardo Gómez

sgomez@uepg.br

Universidade Estadual de Ponta Grossa, Ponta Grossa, Paraná, Brasil

Recebido: 19 ago. 2020.

Aprovado: 01 out. 2020.

Direito autorial: Este trabalho está licenciado sob os termos da Licença Creative Commons-Atribuição 4.0 Internacional.



INTRODUÇÃO

O cimento é um aglomerante hidráulico com raízes históricas que se estendem aos tempos da Roma antiga (JACKSON et al, 2013). Atualmente, é amplamente utilizado em construções e, embora seja capaz de aumentar a resistência mecânica e diminuir consideravelmente a permeabilidade de estruturas, o concreto pode ter algumas de suas funcionalidades amplificadas através da adição de compostos.

Uma dessas características consideradas é a condutividade elétrica, um aspecto notoriamente insatisfatório do cimento comum, visto que no estado seco sua resistividade é cerca de $10^{12} \Omega \cdot \text{mm}$, o tornando um isolante. Por meio da incorporação de materiais como fibra de aço (BENTUR; DIAMOND; MINDESS, 1985) e grafite (CAO; CHUNG, 2003), é possível adicionar ao próprio concreto a capacidade de conduzir corrente elétrica. Naturalmente, com esta passagem de corrente, ocorre também o aumento da temperatura, promovido pelo efeito Joule. Essas duas características podem agregar outra dimensão ao concreto, dando-o novas aplicações que vão além de melhoramentos em propriedades mecânicas.

Tendo em vista estas possibilidades, este trabalho objetiva analisar as características do cimento com adição de partículas de grafite e cobre, assim como avaliar a viabilidade da adição do óxido de grafeno, um possível aditivo de alta superfície de contato e propriedades termoelétricas (SINGH et al, 2011) e mecânicas (PAN et al, 2015) notáveis.

MATERIAIS E MÉTODOS

Os objetivos iniciais foram obter amostras com as propriedades desejadas, usando materiais já mencionados na literatura. Uma vez conseguido isso, em um segundo momento, ocorreria a substituição gradativa pelo material nanoestruturado, visando estabelecer um limiar comportamental no entendimento entre as propriedades de condução elétrica, dissipação térmica e resistência tribológica.

A este fim, foram primeiramente sintetizadas amostras de cimento que, em incrementos progressivamente maiores, tiveram seu volume original de areia substituído por volume de partículas de cobre com $44\mu\text{m}$ de tamanho médio. Na tabela abaixo, tal elemento é representado pelo elemento químico Cu, e as porcentagens de massa referem-se ao peso da mistura seca (BWOB, vindo do acrônimo *By Weight Of dry Blend*, em inglês).

Tabela 1 – Composição das amostras de cimento com cobre

| Amostra # | $V_{\text{Cu}}/V_{\text{areia}}$ (%) | Massa seca total da mistura (g) | Cimento BWOB (%) | Areia BWOB (%) | Cobre BWOB (%) |
|-----------|--------------------------------------|---------------------------------|------------------|----------------|----------------|
| Base | 0 | 21,400 | 51,963 | 48,037 | 0 |
| Cu #1 | 25 | 24,164 | 46,019 | 32,324 | 21,656 |
| Cu #2 | 50 | 26,930 | 41,295 | 19,840 | 38,865 |
| Cu #3 | 75 | 29,698 | 37,447 | 9,691 | 52,863 |
| Cu #4 | 100 | 32,926 | 33,774 | 0 | 66,226 |

Fonte: Autoria própria (2020)

Na sequência, foi produzida uma amostra de cimento com interesse em estudar a viabilidade do grafite (G) e do negro de fumo (NF) como aditivos. O grafite é o mesmo usado para lubrificante (Vonder, CAS 7782-42-5) e o negro de fumo foi usado como enchimento que, apesar de condutor, teve somente a função de interagir mecanicamente com o cimento por conta de sua baixa concentração. Portanto, as características termoelétricas observadas na amostra podem ser majoritariamente atribuídas ao grafite.

Tabela 2 – Composição da amostra de cimento com negro de fumo e grafite

| Amostra | V _{NF+G} / V _{areia} (%) | Massa seca total da amostra (g) | Cimento BWOB (%) | Areia BWOB (%) | NF BWOB (%) | Grafite BWOB (%) |
|---------|--|---------------------------------------|---------------------|-------------------|----------------|---------------------|
| NF+G | 200 | 30,00 | 37,077 | 34,253 | 0,778 | 27,892 |

Fonte: Autoria própria (2020)

A mistura foi realizada em um becker e, após homogeneizada, a massa foi alocada em um porta amostra para secagem. Dois eletrodos de metal foram inseridos com espaçamento de 1cm para a respectiva medida elétrica. A figura 1 ilustra uma amostra típica. As medidas foram feitas após o tempo teórico de cura do cimento.

Figura 1 – Típica amostra de cimento para análise elétrica



Fonte: Autoria própria (2020)

O óxido de grafeno foi sintetizado através do método de Hummers (HUMMERS; OFFEMAN, 1958), a partir de grafite em pó. No procedimento de síntese, adicionou-se 1 g de pó de grafite em 25 mL de ácido sulfúrico (H₂SO₄). Subsequentemente inseriu-se vagarosamente 3 g de permanganato de potássio (KMnO₄), sob agitação, em banho de gelo sendo que a temperatura foi mantida em torno de 20 °C. Essa mistura foi mantida em agitação por 4h. Para aumentar o grau de esfoliação, a cada intervalo de 30 minutos, a mistura foi submetida a 10 minutos em banho ultrassônico. No processo, a coloração deve se assemelhar a um verde escuro. Após essa etapa, a reação foi colocada em banho de gelo. Lentamente, 50 mL de água destilada foram gotejados, mantendo a temperatura abaixo de 50 °C. A cor resultante foi marrom escura, indicando a formação de óxido de grafeno. Em seguida, adicionou-se rapidamente 100 mL de água, visando oxidar o grafite restante. Com o intuito de remover o excesso de permanganato de

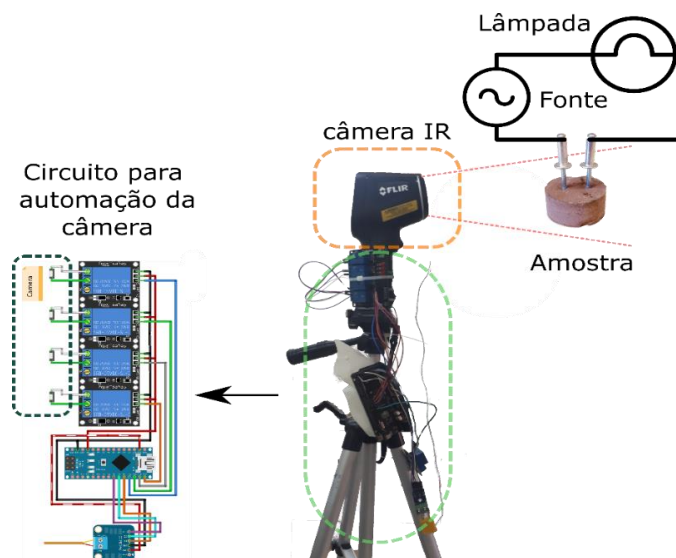
potássio, acrescentou-se 5 mL de peróxido de hidrogênio, de forma gradual, resultando em uma coloração marrom clara. Retirou-se do banho de gelo e executou-se o aquecimento da reação até 90 °C por 30 minutos. Com esse processo, a reação escureceu. Após esfriar a mesma, foi necessário executar duas lavagens, com uma solução de 10% de ácido clorídrico, e duas lavagens com água destilada. Finalizou-se com um banho ultrassônico de 10 minutos. Empregou-se a técnica de UV-Vis com o intuito de caracterizar o nanofluido de óxido de grafeno. Para isso, o mesmo foi disperso em água; utilizando-se de uma cubeta de quartzo, sendo que o experimento foi realizado em um espectrofotômetro UV-Vis (FEMTO, modelo: 800XI).

Para avaliar uma parte das propriedades elétricas das amostras, fez-se um teste da condutividade da amostra quando integrante de um circuito simples, tendo a fonte deste circuito a tensão de energia fornecida pela concessionária. Basicamente, a amostra foi acoplada como uma resistência em série à fonte e uma lâmpada. Então aferimos a corrente e a elevação da temperatura da mesma. O esquema utilizado pode ser observado na figura 3.

A fim de medir a temperatura das amostras, construímos um sistema que o fizesse sem contato com a mesma. Esse sistema tem três vantagens: 1) permite aferir o gradiente de temperatura da amostra, pois os dados obtidos são de uma imagem térmica, 2) é possível aquecer ou resfriar a amostra, o que possibilita acesso à informação da difusividade térmica e 3) torna viável a medida da temperatura da amostra durante uma medida elétrica.

Para registrar as temperaturas, foram usados o termômetro e uma câmera térmica (FLIR-165), que foi alinhada com a amostra de forma a minimizar paralaxe e cuja frequência de captura era programável. As imagens capturadas foram recuperadas e tratadas de forma que, de cada pixel, fosse extraído um valor de intensidade, traduzido para um valor na escala de temperatura da câmera térmica em cada momento. Com esses valores foi feita uma média para cada foto, dada como a temperatura média da amostra para aquele instante. Abaixo, o esquema representado:

Figura 3 – Arduino conectando câmera térmica, termômetro, PID e computador



Fonte: Autoria própria (2020)

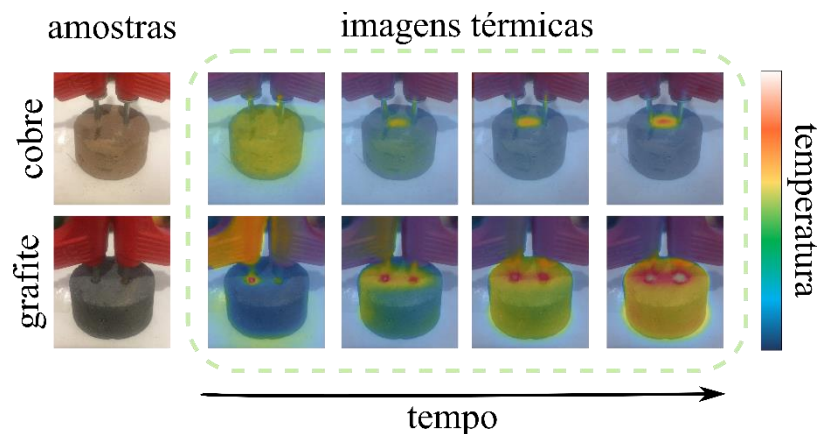
RESULTADOS E DISCUSSÃO

As amostras sintetizadas descritas na Tabela 1 foram em um primeiro momento submetidas ao teste elétrico citado na metodologia e representado na Figura 2. Dentre as amostras testadas, somente as de concentrações mais elevadas de partículas de cobre (em específico, as com 75% ou mais do seu volume de areia em cobre) foram capazes de conduzir corrente necessária para acender a lâmpada.

Isso demonstra uma ligação entre a concentração e a capacidade de conduzir eletricidade com $I_{RMS} = 0,22$ A tanto para amostras com grafite quanto para amostras com cobre, sendo a corrente no circuito sem a amostra igual a 0,23 A. Esta correlação entre concentração e condutividade deve estar relacionada à intercomunicação dos grãos do material condutor dentro da matriz do cimento. Ademais, o fato da queda de corrente não ser acentuada e ocorrer somente com uma amostra (de maior concentração, Cu #4 na Tabela 1) demonstra que somente a adição de grandes quantidades dos elementos condutores ao cimento altera suas propriedades. Portanto, a otimização dessa característica pode ser alcançada aumentando a superfície de contato entre os componentes.

No mesmo experimento, realizou-se medições da temperatura da amostra durante o período de condução elétrica. O aquecimento só ocorreu em amostras mais condutoras, pois há passagem de corrente e conseqüentemente, aquecimento por efeito Joule. A captura das imagens foi feita com o sistema mostrado na figura 3 a cada 7 segundos. A figura a seguir demonstra os resultados obtidos com as amostras Cu #4 (Tabela 1) e NF+G (Tabela 2):

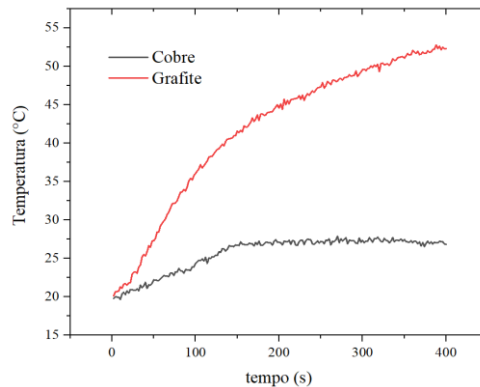
Figura 4 – Representação da temperatura das amostras ao longo do tempo.



Fonte: Autoria própria (2020)

A imagem expõe que, quando conduzindo a mesma corrente, as duas amostras apresentam difusividades térmicas evidentemente distintas, algo natural dada a diferença de propriedades térmicas dos dois materiais. Após obtidas as temperaturas médias de ambas por meio das imagens, um gráfico foi construído, mostrando os diferentes aspectos de seus aquecimentos. Na figura 5, visualizam-se as unidades Cu #4, em preto, e NF+G, em vermelho:

Figura 5 – Gráfico de elevação de temperatura das amostras



Fonte: Autoria própria (2020)

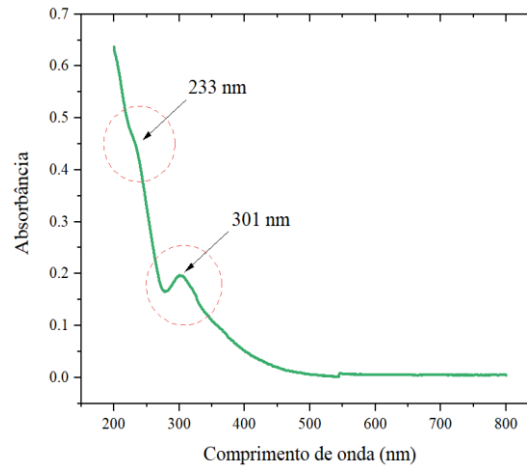
Nota-se, pelo gráfico, uma diferença de temperatura média entre as amostras ampla e clara, como a observável em $t=350$ s, de aproximadamente $23,5^{\circ}\text{C}$. Aproximando o crescimento da temperatura por uma exponencial, a taxa de crescimento da amostra com cobre em relação à de grafite é de aproximadamente $1.8x$ mais rápida. No entanto, a média da temperatura da imagem térmica não reflete a distribuição espacial da temperatura. Nesse âmbito, as amostras diferem fortemente em consequência das condutividades térmicas do cobre (HAYNES, 2012, p. 209) e do grafite (CALIXTO; POTENSA; NOBRE, 2015), pois diferem em uma ordem de grandeza de 10^3 .

No entanto, vale salientar que a diferença incontestável das propriedades térmicas entre as duas amostras não inviabiliza nenhuma delas para aplicações específicas. Outro atributo onde as duas diferem drasticamente é na alteração em suas propriedades reológicas e tribológicas. No manuseio, amostra com cobre se mostrou densa e firme em contraste à com grafite e negro de fumo, mais leve e quebradiça. Diferentes testes mecânicos adicionais se mostram necessários para melhor compreender suas limitações.

Com esses dados, uma divisão entre as qualidades das amostras foi observada: as com grafite, mais baratas, condutivas e com baixa difusividade térmica, mas frágeis; e as com cobre: resistentes, condutivas, alta difusividade térmica, porém mais caras. Portanto, com o objetivo de se condensar os melhores atributos das duas amostras em uma, outro material promissor pode ser utilizado. Assim sendo, e almejando uma superfície de contato ainda maior, sintetizamos o óxido de grafeno, dado que suas vantagens relatadas na literatura como ótimas propriedades mecânicas (PAN; et al, 2015, p. 11) o fazem um excelente candidato.

Na figura seguinte, podemos verificar uma das assinaturas desse composto no espectro de absorção de luz UV-Visível.

Figura 6 – Típico espectro de absorção do Óxido de Grafeno



Fonte: Autoria própria (2020)

No espectro verifica-se a presença de duas bandas características: uma em 233 nm, relacionada à transição π - π^* de ligações C-C dos anéis aromáticos, e outra em aproximadamente 301 nm associada à transição n - π^* de ligações C=O. (PAREDES; et al, 2008, p. 10560-10564).

CONCLUSÃO

Foram sintetizadas amostras condutoras de cimento usando materiais comuns e que já são utilizados em amostras comerciais. Verificamos um resultado positivo em amostras com alta concentração de partículas metálicas, no cobre, e orgânicas, no grafite, no que se refere à condutividade elétrica. Contudo, vimos uma diferença considerável nas propriedades térmicas e mecânicas e uma disparidade significativa entre os custos dos materiais. Sendo assim, um terceiro composto, que alie as vantagens das amostras testadas, deve ser incorporado ao cimento. Portanto, por possuir características mecânicas e termoelétricas desejáveis, além de ser factível de forma menos custosa, o Óxido de Grafeno se mostra um candidato distinto.

AGRADECIMENTOS

Os autores agradecem à UTFPR e à UEPG por disponibilizarem suas instalações e materiais para a pesquisa, ao INCT-FCx, CNPq e SETI e à CAPES pela concessão de bolsa de pós-doutorado a V. M. Lenart.

REFERÊNCIAS

BENTUR, A.; DIAMOND, S.; MINDESS, S. Cracking processes in steel fiber reinforced cement paste. **Cement and Concrete Research**, v. 15, n. 2, p. 331–342, 1985.

CAO, J.; CHUNG, D. D. L. Colloidal graphite as an admixture in cement and as a coating on cement for electromagnetic interference shielding. **Cement and Concrete Research**, v. 33, n. 11, p. 1737–1740, 2003.

CALIXTO, C. H. P.; POTENSA, B. S.; NOBRE, C. A. L. Determinação das propriedades térmicas e dimensionais de grafite em pó. In: Congresso de Iniciação Científica da Unesp, 27., 2015.

HAYNES, W. M. **CRC Handbook of Chemistry and Physics**. A Ready-Reference Book of Chemical and Physical Data, 93 ed. Boca Raton: CRC Press, 2012.

HUMMERS, W. S.; OFFEMAN, R. E. Preparation of Graphitic Oxide. **Journal of the American Chemical Society**, v. 80, n. 6, p. 1339–1339, 1958.

JACKSON, M. D; et al. Material and elastic properties of Al-tobermorite in ancient roman seawater concrete. **Journal of the American Ceramic Society**, v. 96, n. 8, p. 2598-2606, 2013.

PAN, Z.; et al., Mechanical properties and microstructure of a graphene oxide-cement composite. **Cement and Concrete Composites**, v. 58, p. 140–147, 2015.

PAREDES, J. I.; et al. Graphene oxide dispersions in organic solvents. **Langmuir**, v. 24, n. 19, p. 10560–10564, 2008.

SINGH, A. P.; et al. Graphene oxide/ferrofluid/cement composites for electromagnetic interference shielding application. **Nanotechnology**, v. 22, n. 46, p. 465701, 2011.