

LETÍCIA RAQUEL DE OLIVEIRA

**SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO DE NANOFLUIDOS
PARA APLICAÇÃO EM SISTEMAS TÉRMICOS**



UNIVERSIDADE FEDERAL DE UBERLÂNDIA
FACULDADE DE ENGENHARIA MECÂNICA

2018

LETÍCIA RAQUEL DE OLIVEIRA

**SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO DE NANOFLUIDOS PARA
APLICAÇÃO EM SISTEMAS TÉRMICOS**

Tese apresentada ao Programa de Pós-graduação em Engenharia Mecânica da Universidade Federal de Uberlândia, como parte dos requisitos para a obtenção do título de **DOUTOR(A) EM ENGENHARIA MECÂNICA**.

Área de Concentração: Transferência de Calor e Mecânica dos Fluidos

Orientador: Prof. Dr. Enio Pedone Bandarra Filho

UBERLÂNDIA - MG

2018

Dados Internacionais de Catalogação na Publicação (CIP)
Sistema de Bibliotecas da UFU, MG, Brasil.

O48s
2018 Oliveira, Letícia Raquel de, 1989-
 Síntese e caracterização de nanofluidos para aplicação em sistemas
 térmicos / Letícia Raquel de Oliveira. - 2018.
 250 f. : il.

 Orientador: Enio Pedone Bandarra Filho.
 Tese (Doutorado) - Universidade Federal de Uberlândia, Programa
de Pós-Graduação em Engenharia Mecânica.
 Disponível em: <http://dx.doi.org/10.14393/ufu.te.2018.753>
 Inclui bibliografia.

 1. Engenharia mecânica - Teses. 2. Nanofluidos - Teses. 3.
Viscosidade - Teses. 4. Calor - Transmissão - Teses. I. Bandarra Filho,
Enio Pedone. II. Universidade Federal de Uberlândia. Programa de Pós-
Graduação em Engenharia Mecânica. III. Título.

CDU: 621



SERVIÇO PÚBLICO FEDERAL
MINISTÉRIO DA EDUCAÇÃO
UNIVERSIDADE FEDERAL DE UBERLÂNDIA
FACULDADE DE ENGENHARIA MECÂNICA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA
MECÂNICA



ALUNA: Letícia Raquel de Oliveira

NÚMERO DE MATRÍCULA: 11413EMC008

ÁREA DE CONCENTRAÇÃO: Transferência de Calor e Mecânica dos Fluidos

LINHA DE PESQUISA: Geração e Conservação de Energia

PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA MECÂNICA: NÍVEL DOUTORADO

TÍTULO DA TESE:

“Síntese e Caracterização de Nanofluidos para Aplicação em Sistemas Térmicos”

ORIENTADOR: Prof. Dr. Enio Pedone Bandarra Filho

A Tese foi **APROVADA** em reunião pública, realizada na Sala 1M313 do Bloco 1M, Campus Santa Mônica, em 22 de março de 2018, às 14:00 horas, com a seguinte Banca Examinadora:

NOME	ASSINATURA
Prof. Dr. Enio Pedone Bandarra Filho	UFU
Prof. Dr. Daniel Dall'Onder dos Santos	UFU
Prof. Dr. Francisco José de Souza	UFU
Profa. Dra. Silvia Lenyra Meirelles Campos Titotto	UFABC
Prof. Dr. José Alberto dos Reis Parise	PUC/Rio

Uberlândia, 22 de março de 2018

*À minha mãe **Regina**, exemplo de vida,
força, fé e amor.
Ao meu esposo **Elias**, companheiro, amigo
e motivador de todas as minhas conquistas.
E, ao progresso da ciência!*

“Nothing in life is to be feared, it is only to be understood. Now is the time to understand more, so that we may fear less.”

Marie Curie

AGRADECIMENTOS

Agradeço à Deus por sempre guiar o meu caminho.

À minha família pela educação e por toda a sua contribuição para o meu crescimento.

Ao Prof. Dr. Enio Pedone Bandarra Filho pela confiança em mim depositada, acolhimento, oportunidade e orientação desta Tese.

Ao professor do Laboratório de Novos Materiais Isolantes e Semicondutores (LNMIS) do Instituto de Física-UFU, Prof. Dr. Noelio Oliveira Dantas, por toda a disposição em ajudar e colaboração, por todo o conhecimento transmitido, amizade e confiança.

Aos meus amigos e colegas de LEST-nano pelo acolhimento, amizade e risadas ao longo desses quatro anos de caminhada. Também agradeço ao Prof. Dr. Daniel Dall'Onder dos Santos, por toda a ajuda, conselhos, conversas e trocas de ideias.

Ao meu marido/namoradinho, Elias, pelo apoio motivacional e companheirismo manifestado ao longo desta jornada, por toda paciência e compreensão, todo amor e carinho!

Ao Prof. Dr. Daniel Pasquini do Instituto de Química-UFU pela generosa doação dos polímeros utilizados nesta tese.

Aos Laboratórios Multiusuário da FEQUI e do Instituto de Química pela aquisição das imagens MEV.

Ao Prof. Dr. Raslan, pela disposição em emprestar o ultrassonicador.

À FIAT CHRYSLER AUTOMOBILES pelo suporte financeiro para aquisição das nanopartículas utilizadas nesse trabalho.

Agradeço a todos que, de qualquer forma, contribuíram para a conclusão desta tese!

À Universidade Federal de Uberlândia e à Coordenação da Pós-Graduação da Faculdade de Engenharia Mecânica.

À FAPEMIG pelo apoio financeiro.

À banca examinadora por aceitar o convite de compor a banca e prestar valiosas sugestões para a conclusão deste trabalho.

OLIVEIRA, L. R. **Síntese e Caracterização de Nanofluidos para aplicação em sistemas térmicos**. 2018. 250 f. Tese de Doutorado, Universidade Federal de Uberlândia, Uberlândia, Brasil.

Resumo

Este trabalho teve por objetivo estudar a síntese e caracterização das propriedades termofísicas de variados tipos de nanofluidos visando avaliar sua aplicação em sistemas de troca térmica. Para isso, foram produzidos e estudados nanofluidos de base aquosa, base óleo e base etilenoglicol, contendo seis tipos de nanopartículas: TiO_2 , Ag, Cu, MWCNT, Diamante e grafeno. Ainda foram produzidas nanopartículas híbridas (Diamante-Níquel, MWCNT-Ag, grafeno-Ag) e de superfície funcionalizadas MWCNT-COOH, Di-COOH e TiO_2 -PVA. Para a caracterização estrutural das nanopartículas foram utilizadas as técnicas de difração de raios X (DRX), espectroscopia Raman e infravermelho (FTIR), além de imagens de microscopia eletrônica de transmissão (MET) e de varredura (MEV). A síntese dos nanofluidos consistiu na aplicação do método de “dois passos”, sendo utilizados os processos de sonicação via ultrassom e homogeneização a alta pressão para dispersar as nanopartículas nos fluidos de base. Foram utilizadas concentrações volumétricas variando de 0,00125% a 0,1%, e concentrações mássicas de 0,05 a 1,0 wt%. As propriedades termofísicas (condutividade térmica, viscosidade dinâmica e massa específica) foram medidas experimentalmente, numa faixa de temperatura de 10° a 60°C, e observado um aumento tanto da condutividade térmica quanto da viscosidade com o aumento da fração volumétrica de nanopartículas e da temperatura. A estabilidade dos nanofluidos foi avaliada pelo método da observação da sedimentação. Em geral, os nanofluidos sem estabilizantes se mantiveram estáveis por algumas semanas. Os resultados experimentais, obtidos para condutividade térmica, revelaram um aumento máximo de 10,67% para nanofluidos de diamante em óleo mineral com ácido oleico como agente estabilizante. O incremento máximo na viscosidade foi obtido para nanofluidos de MWCNT, sendo 1,6 vezes maior que a viscosidade da água. Os resultados, de condutividade térmica, viscosidade e massa específica, ainda foram comparados com os clássicos modelos da literatura. Assim, o estudos da síntese e caracterização de nanofluidos revelou um aumento da condutividade térmica com a dispersão de nanopartículas, sendo uma alternativa promissora como fluidos aplicados em processos de trocas térmicas visando a intensificação da transferência.

OLIVEIRA, L. R. **Synthesis and Characterization of Nanofluids for application in thermal systems**. 2018. 250 p., Ph.D. Thesis, Federal University of Uberlandia, Uberlandia, Brazil.

Abstract

The goals of this work were to study the synthesis and characterization of the thermophysical properties of various types of nanofluids in order to evaluate their application in thermal exchange systems. For this, nanofluids of aqueous base, base oil and ethylene glycol base were prepared and studied, containing six types of nanoparticles: TiO₂, Ag, Cu, MWCNT, diamond and graphene. Hybrid nanoparticles (Diamond-Nickel, MWCNT-Ag, graphene-Ag) and functionalized surface MWCNT-COOH, Di-COOH and TiO₂-PVA were also produced. For the structural characterization of the nanoparticles, X-ray diffraction (XRD), Raman spectroscopy and infrared (FTIR) techniques were used, as well as transmission electron microscopy (TEM) and scanning electron microscopy (SEM) images. The synthesis of the nanofluids consisted of the application of the "two-step" method, using sonication processes and high pressure homogenization to disperse the nanoparticles, using volumetric concentrations ranging from 0.00125% to 0.1%, and mass concentrations of 0.05 to 1.0 wt%, in base fluids. The thermophysical properties (thermal conductivity and viscosity) were measured experimentally in a temperature range of 10° to 60° C and an increase in both the thermal conductivity and the viscosity were observed with the increase in the volumetric fraction of nanoparticles and with the temperature. The stability of the nanofluids was evaluated by the sedimentation observation method. In general, nanofluids without stabilizers remained stable for a few weeks. The experimental results, obtained for thermal conductivity, revealed a maximum increase of 10.67% for diamond nanofluids in mineral oil with oleic acid as stabilizing agent. The maximum increase in viscosity was obtained for nanofluids of MWCNT, being 1.6 times greater than the viscosity of the water. The results, of thermal conductivity, viscosity and specific mass, were still compared with the classic models of the literature. Thus, the studies of the synthesis and characterization of nanofluids revealed an increase of the thermal conductivity with the dispersion of nanoparticles being a promising alternative as fluids applied in processes of thermal changes.

Key Words: nanofluids, thermal conductivity, viscosity, stability

LISTA DE SÍMBOLOS

Arábicos

Al_2O_3	Alumina (óxido de alumínio)
Ag	Prata
Au	Ouro
CNT	Nanotubo de carbono
-COOH	Grupo carboxila
c_p	Calor específico à pressão constante [$\text{kJ kg}^{-1}\text{°C}^{-1}$]
Cu	Cobre
CuO	Óxido de cobre
D	Diametro médio da nanopartícula [nm]
DR	Desvio relativo
EG	Etilenoglicol
Fe	Ferro
G	Aceleração da gravidade [m s^{-2}]
I	Incremento
kV	Tensão [V]
K	Condutividade térmica [$\text{W m}^{-1}\text{°C}^{-1}$]
MWCNT	Nanotubos de carbono de paredes múltiplas
N	Fator de forma
-OH	Grupo hidroxila
pH	Potencial hidrogeniônico
PVP	Polivinilpirrolodona
PVA	Polivinil álcool
SiO_2	Dióxido de silício
SWCNT	Nanotubos de carbono de parede simples
TiO_2	Dióxido de titânio
wt%	Fração mássica
ZnO	Óxido de zinco

Gregos

K	Condutividade térmica [$\text{W m}^{-1}\text{K}^{-1}$]
μ	Viscosidade dinâmica [mPa.s]
ϕ e ϕ_v	Fração volumétrica
Π	Razão entre o perímetro e o diâmetro de uma circunferência [-]
P	Massa específica [kg m^{-3}]
Ψ	Esfericidade [-]
Θ	Ângulo de incidência [grau]
N	Viscosidade cinemática [cSt]

Abreviações

EES	<i>EngineeringEquation Solver</i>
UFU	Universidade Federal de Uberlândia

Subscritos

eff	Efetiva
fb	Fluido de base
nf	Nanofluido
np	Nanopartícula

SUMÁRIO

Resumo.....	v
Abstract.....	vi
Lista de símbolos.....	vii
 CAPÍTULO 1 - Introdução.....	 1
1.1 Motivação.....	1
1.2 Objetivos	5
1.3 Organização da tese	6
 CAPÍTULO 2 - Revisão Bibliográfica	 7
2.1. Nanotecnologia e o surgimento dos nanofluidos.....	7
2.1.1 O que torna os nanofluidos atraentes.....	13
2.2 Preparação de nanofluidos.....	21
2.2.1 Método de “um passo”	27
2.2.2 Método de “dois passos”	31
2.3 Caracterização das propriedades dos nanofluidos.....	33
2.3.1 Medição da condutividade térmica de nanofluidos.....	34
2.3.2 Medição da viscosidade de nanofluidos.....	41
2.3.3 Massa específica de nanofluidos	44
2.3.4 Calor específico de nanofluidos.....	45
2.4 Estabilidade coloidal dos nanofluidos e sua importância.....	48
2.4.1 Mecanismos estéricos e eletrostáticos.....	52
2.5 Técnicas para melhorar a estabilidade de nanofluidos.....	54
2.5.1 Tratamento químico.....	54
2.5.1.1 Adição de surfactantes.....	55
2.5.1.2 Ajuste de pH.....	58
2.5.1.3 Tratamento da superfície das nanopartículas.....	61
2.5.2 Tratamento físico ou mecânico.....	63
2.5.2.1 Ultrassonicação.....	63
2.5.2.2 Homogeneizador a alta pressão.....	65
2.5.2.3 Moagem úmida.....	68

2.6 Métodos de análise da estabilidade de nanofluidos.....	69
2.6.1 Potencial zeta e dispersão de luz dinâmica (DLS).....	70
2.6.2 Método da sedimentação.....	74
2.6.3 Espectroscopia UV-vis.....	76
2.6.4 Imagens MET e MEV para caracterização de nanopartículas.....	78
2.7. Fatores que influenciam nas propriedades dos nanofluidos.....	82
2.8 Nanofluidos híbridos.....	89
2.9 Aplicações dos nanofluidos e seus desafios.....	94
 CAPÍTULO 3 – Materiais e Métodos.....	101
3.1 Nanopartículas: síntese, modificação e funcionalização.....	101
3.1.1 Síntese de nanopartículas.....	104
<i>i) Síntese de nanopartículas híbridas.....</i>	<i>104</i>
<i>ii) Nanopartículas de TiO₂ e modificação de sua superfície.....</i>	<i>108</i>
3.1.2 Funcionalização de nanopartículas (MWCNT-COOH e Di-COOH)	110
3.2 Caracterização das nanopartículas.....	111
3.2.1 Difração de raios-X (DRX) e espectroscopia Raman.....	112
3.2.2 Espectroscopia de infravermelho com transformada de Fourier (FTIR).....	114
3.2.3 MET e MEV.....	115
3.3 Síntese dos nanofluidos.....	116
3.4 Caracterização dos nanofluidos.....	131
3.4.1 Condutividade térmica.....	131
3.4.2 Viscosidade.....	133
3.5 Estabilidade dos nanofluidos.....	135
 CAPÍTULO 4 – Resultados e Discussão.....	137
4.1 Caracterização das nanopartículas.....	137
4.1.1 DRX e Raman.....	137
4.1.2 FTIR.....	144
4.1.3 Avaliação da morfologia das nanopartículas por MEV e MET.....	150
4.2 Caracterização dos nanofluidos.....	156
4.2.1 Condutividade térmica.....	157
4.2.2 Viscosidade.....	176

4.2.3 Massa específica.....	193
4.2.4 Calor específico.....	208
4.3 Estabilidade dos nanofluidos.....	210
CAPÍTULO 5 – Conclusões e sugestões	218
5.1 Conclusões.....	218
5.2 Recomendações para trabalhos futuros.....	221
REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	222

CAPÍTULO I

INTRODUÇÃO

1.1 Motivação

A busca de novas tecnologias e melhoria dos processos industriais, visando a eficiência energética, é uma das forças motrizes que impulsionam a pesquisa e a economia mundial. No atual cenário, fortemente dependente de recursos relativamente escassos, o desenvolvimento da nanotecnologia proporciona a miniaturização dos equipamentos e com isso a adequação aos recursos existentes. A nanotecnologia, como ciência moderna, surge nesse contexto na tentativa de proporcionar um caminho alternativo, que permita alinhar melhorias dos processos e desenvolvimento de novos materiais a equipamentos mais eficientes. A questão energética é um desafio desde a Revolução Industrial. O desenvolvimento de equipamentos com alta eficiência nas trocas térmicas instiga os pesquisadores e é nesse âmbito que a utilização de nanotecnologia, em sistemas de trocas térmicas, ganha destaque.

As trocas térmicas estão presentes na maioria dos processos produtivos, desde a geração de energia e transmissão, até seu uso em equipamentos eletrônicos. Assim, o aprimoramento da eficiência de troca térmica nos equipamentos utilizados nos mais variados setores da indústria, é um fator necessário e urgente. Nas últimas duas décadas, diversas pesquisas têm sido desenvolvidas com a finalidade de aumentar a condutividade térmica, e, com isso, a eficiência energética de fluidos de refrigeração de processos industriais, com a adição de nanopartículas. Isso se deve ao fato de os fluidos tradicionais como água, etilenoglicol e óleo, apresentarem baixos valores de condutividade térmica, contribuindo fortemente para uma pobre eficiência térmica dos sistemas de transferência de calor. Como resultado da adição de nanopartículas nesses fluidos, obteve-se uma

dispersão coloidal chamada de nanofluido. Os primeiros pesquisadores a dar nome a esses novos fluidos foram Choi e Eastman em 1995. Foi nesse cenário, que a engenharia térmica e a busca para intensificar o desempenho na transferência de calor, motivou as pesquisas com nanofluidos iniciando a possibilidade de aplicação.

Choi e Eastman (1995), ao definir os nanofluidos, imaginaram a aplicação da nanotecnologia emergente à engenharia térmica, para criar uma nova geração de fluidos com propriedades termofísicas superiores às dos fluidos tradicionais, uma vez que apresentam características peculiares, que os diferenciam dos demais fluidos, como uma elevada condutividade térmica, maior relação área por volume das nanopartículas, suspensões mais estáveis, causando reduzida erosão e obstrução de canais.

Com o avanço da nanotecnologia e sua popularização, os nanofluidos ganharam espaço em pesquisas de intensificação de trocas de calor em processos térmicos. Nos últimos anos, os nanofluidos foram idealizados como a nova geração de fluidos térmicos candidatos a melhorar a transferência de calor, proporcionando uma maior eficiência e possível diminuição de custos energéticos. No entanto, mesmo sendo uma recente área de estudo, foi observado um crescente número de publicações com o tema, sendo grande parte dedicada a caracterização da condutividade térmica e viscosidade, mas principalmente, analisando características termofísicas e de transporte dos diferentes tipos de nanofluidos, especialmente os que envolvem avaliações experimentais de nanofluidos utilizando bancadas de escoamento monofásico no interior de tubos circulares horizontais.

Essa linha de pesquisa tem chamado a atenção da comunidade acadêmica, e agora, com o desenvolvimento de técnicas mais avançadas de produção e caracterização de nanocompósitos, tem chamado a atenção também do setor industrial, objetivando a aplicação em larga escala nos processos industriais. De acordo com Sarkar, Ghosh, e Adil (2015), uma quantidade significativa de pesquisas têm sido conduzidas em nanofluidos nas últimas décadas, incluindo a preparação, caracterização, modelagem, transferência de calor por convecção e ebulição convectiva, além de aplicações em geral.

Os trabalhos experimentais e teóricos, encontrados na literatura, têm revelado que os nanofluidos podem potencializar os processos de troca térmica, permitindo seu uso em diversas áreas que demandem trocas de calor, como automobilística, petroquímica, eletrônica, processos de fabricação em engenharia mecânica, usinas nucleares, entre outras aplicações industriais. Outras

pesquisas recentes já avaliaram a aplicação em fármacos, cosméticos e na medicina (FLORES, 2016). Contudo, apesar do grande potencial na intensificação da transferência de calor, essa tecnologia ainda se encontra em desenvolvimento. Posto que, o total conhecimento do comportamento físico e de suas propriedades termofísicas, nos efeitos sobre a transferência de calor e perda de carga, não foram documentados em forma de teoria válida e reconhecida para nanofluidos. Portanto, pesquisas experimentais que tenham contribuições que possam gerar uma base de dados destas propriedades, são extremamente importantes para ampliar o conhecimento e definir possíveis aplicações industriais.

Nesse contexto, tem se intensificado a busca por nanofluidos que proporcionem um aumento significativo da condutividade térmica (κ) de sistemas trocadores de calor. De acordo com Buongiorno (2006) a concentração volumétrica de partículas adicionadas ao fluido base, usualmente, encontra-se abaixo de 5%. Apesar da baixa concentração volumétrica de nanopartículas, é observada ainda assim uma melhora significativa na condutividade térmica dos nanofluidos, exibindo um desempenho térmico significativo.

Bandarra Filho et al., (2008) resumiram alguns aspectos de maior importância na pesquisa de nanofluidos:

- Elevada condutividade térmica quando comparados aos fluidos convencionais;
- Aumento ou diminuição da troca de calor com o aumento da concentração volumétrica em condições de fase única;
- Inexistência de uma tendência clara (aumento ou diminuição) no caso da transferência de calor por ebulição.

Quando comparados com sistemas contendo micropartículas, os nanofluidos apresentam a vantagem de conter nanopartículas que permaneçam suspensas por muito mais tempo e possuem maior área superficial, maior relação superfície/volume, e devido à alta área superficial das nanopartículas, têm a condução de calor aumentada, uma vez que a transferência de calor ocorre na superfície da partícula. Portanto, essas propriedades únicas das nanopartículas podem ser exploradas para desenvolver nanofluidos com uma combinação das características mais altamente desejadas para sistemas de transferência de calor: estabilidade e condutividade térmica elevada (WEN et al., 2009).

Para o estudo das principais propriedades dos nanofluidos, condutividade térmica e viscosidade, é necessária a obtenção de suspensões estáveis, como indicado por Koblinski et al., (2005). A estabilidade é o maior desafio para os pesquisadores, uma vez que a estabilização coloidal é um processo afetado por vários parâmetros. Porém, a adição de agentes dispersantes facilita essa etapa. A síntese de dispersões não estáveis é um dos fatores que contribuem para a incoerência de resultados experimentais publicados por grupos distintos de pesquisas (WEN e DING, 2005).

A aplicação de nanofluidos em processos de transferência de calor foi revisada e investigada em muitos estudos. Estudos experimentais e teóricos de Xuan e Li (2000), Yu e Xie (2012), Wang e Majumdar (2007), Nguyen et al., (2008) e muitos outros abriram um novo horizonte para preparar diferentes combinações de nanofluidos para aumento de transferência de calor e aplicações em sistemas reais.

Devido ao desenvolvimento de novos materiais e, principalmente dos nanomateriais, atualmente, os nanofluidos têm obtido bastante visibilidade tanto como em processo de arrefecimento quanto no de lubrificação. No que tange ao momento atual do desenvolvimento da tecnologia dos processos de transferência de calor, uma importante área de pesquisa e desenvolvimento refere-se à aplicação de nanofluidos como fluidos de troca térmica dentro de trocadores de calor do tipo casco-tubo como apresentado por Choi et al., (2011), Saeedinia et al., (2012), Azad e Azad (2016), Han et al., (2017), Akyürek et al., (2018).

Outra importante aplicação junto ao setor industrial que está em desenvolvimento é a substituição do fluido de arrefecimento de radiadores automotivos por nanofluidos (Oliveira et al., (2016) para melhorar o processo de troca térmica e com isso diminuir o consumo de combustível do automóvel, sendo essa aplicação já desenvolvida no próprio laboratório (LEST-nano da UFU). Os nanofluidos podem fornecer taxas de transferência de calor convectivas muito maiores do que as fluidos convencionais. Por isso possuem um grande potencial na indústria automotiva, podendo reduzir o tamanho do radiador ou das jaquetas de resfriamento do motor pela sua aplicação como fluido trocador de calor (PENDYALA et al., 2015).

Com o avanço no desenvolvimento de dispositivos eletrônicos, tais equipamentos requerem um sistema de alto nível de dissipação de calor com a dificuldade da limitação de espaço devido ao *design* compacto desses sistemas. Assim, os nanofluidos são uma excelente escolha para pesquisadores para otimizar o gerenciamento térmico, pois podem fornecer uma taxa de

resfriamento muito melhor do que refrigerantes comuns em dispositivos eletrônicos com pequena área superficial, proporcionando um bom funcionamento. Duangthongsuk e Wongwises (2015) investigaram o comportamento de transferência de calor de nanofluidos de SiO_2 /água em diferentes concentrações (0,2-0,6% em volume) e encontrou um aprimoramento significativo (4-14%) em termos de desempenho térmico em dissipadores de calor. Em outro estudo, Sohel et al., (2015), produziu nanofluidos de Al_2O_3 /água e utilizou para dissipar o calor de um mini-canal dissipador, e observaram que a taxa de geração de entropia térmica reduziu em torno de 11,50% em comparação com a água.

Uma inovadora aplicação de nanofluidos no sistema de óleo de freio está ganhando atenção de pesquisadores. Por exigir atenção e manutenção, os sistemas de freio são dependentes de mecanismos de dissipação de energia. Assim, Kao et al., (2007a, b) prepararam nanofluidos com CuO e Al_2O_3 dispersos no óleo de freio, usando, para a síntese de nanopartículas, um sistema de arco submerso e outro de carregamento por plasma, respectivamente. O aumento do ponto de ebulição e a condutividade térmica dos nanofluidos produzidos, sugere que os nanofluidos podem revolucionar a indústria de lubrificação e transmissão de calor.

Frente a isso, faz-se necessário o estudo dessas propriedades e o aperfeiçoamento de técnicas existentes utilizadas na produção de nanofluidos e sua caracterização, uma vez que o estudo da condutividade térmica, da viscosidade e do coeficiente convectivo de transferência de calor é fundamental para, determinar também, as suas possíveis aplicações em transferência de calor.

1.2 Objetivos

O objetivo principal desta tese centra-se em estudar a síntese e a caracterização de variados nanofluidos, visando sua aplicação final como fluidos de troca de calor em sistemas térmicos. Em complemento, os objetivos específicos foram os seguintes:

- Síntese de nanofluidos utilizando a sonicação e a homogeneização a alta pressão para dispersão das nanopartículas pelo método de “dois passos”.
- A partir de uma extensa revisão bibliográfica, foram desenvolvidas e aperfeiçoadas as técnicas de síntese de nanopartículas, incluindo a síntese de nanopartículas

híbridas (nanocompósito com dois tipos de materiais diferentes), funcionalização e modificação da superfície das nanopartículas e métodos de dispersão.

- Em conjunto, realizar a caracterização das nanopartículas e dos nanofluidos, fundamentando-se na determinação das suas propriedades termofísicas (condutividade térmica e viscosidade).
- Avaliar a estabilidade baseando-se no método da sedimentação e observação temporal.

Somado a isso tudo, com a presente pesquisa, pretende-se estudar as propriedades termofísicas dos nanofluidos, visando a formação de uma base de dados específica com relação ao tipo de nanopartícula utilizada (óxidos, metais, carbono, híbridas), tipo de fluidos base (água, etilenoglicol, óleos lubrificantes), para, finalmente, a aplicação desses nanofluidos em bancadas de transferência de calor para avaliação de seu desempenho térmico e de escoamento, em futuros trabalhos.

1.3 Organização da tese

Para o efetivo cumprimento dos objetivos propostos, o desenvolvimento do trabalho foi dividido em 5 capítulos, sendo a Introdução, Capítulo I, apresentada acima e os demais capítulos descritos a seguir. Inicialmente, no Capítulo II, é apresentada uma extensa revisão bibliográfica versando sobre o tema global: síntese, caracterização e estabilidade de nanofluidos, assim como temas mais específicos relacionados a nanotecnologia e seu desenvolvimento, parâmetros que influenciam na estabilidade e nas propriedades termofísicas dos nanofluidos. O Capítulo III, intitulado Materiais e Métodos, apresenta a metodologia adotada para o desenvolvimento deste estudo e a realização de cada um dos experimentos. Os resultados dos experimentos de síntese e caracterização das nanopartículas e nanofluidos, avaliação de suas propriedades e da estabilidade, além da comparação dos resultados experimentais com modelos teóricos de condutividade térmica, viscosidade, massa específica e calor específico, são apresentados no Capítulo IV. As conclusões e sugestões para futuros trabalhos são apresentadas no Capítulo V.

CAPÍTULO II

REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

Neste capítulo é apresentada uma extensa revisão bibliográfica desenvolvida ao longo do presente trabalho sobre os aspectos teóricos e resultados experimentais encontrados na literatura, que envolvem a síntese e caracterização de nanofluidos. Temas como nanociência e o surgimento dos nanofluidos, são abordados, assim como métodos de síntese, caracterização e avaliação da estabilidade. São discutidas ainda as principais propriedades termofísicas dos nanofluidos: condutividade térmica, viscosidade, calor específico e massa específica. Por fim, as principais aplicações e desafios dos nanofluidos são expostos.

2.1 Nanotecnologia e o surgimento dos nanofluidos

A nanotecnologia é uma ciência relativamente recente. Sua origem teve início em meados do século XX, especificamente em 1959, quando o físico norte-americano Richard Feynman (1918-1988) em uma palestra para a Sociedade Americana de Físicos antecipou a possibilidade de se fazer máquinas e dispositivos em escala molecular e atômica. Ele propôs que “Há muito mais espaço lá embaixo”, indicando uma nova relação entre o homem e a matéria, idealizando a possibilidade de usar átomos e moléculas como tijolos para construção de máquinas moleculares. Hoje, no século XXI, essas ideias representam o marco do surgimento de duas áreas: a nanociência e a nanotecnologia. No entanto, para a época em que Feynman sugeriu esse novo cenário, sua ideia era muito avançada. Mais tarde, em 1974 o termo "Nanotecnologia" foi criado por Norio Taniguchi, um pesquisador da Universidade de Tóquio, e foi usado para descrever a habilidade de se criar materiais na escala nanométrica. Anos após esses acontecimentos, em 1981, Gerd Bering e Heinrich Rohrer, dois cientistas do Laboratório da IBM em Zurique, criaram o microscópio de tunelamento objetivando promover e incentivar a nanotecnologia, que surgia como uma ciência, acompanhando o desenvolvimento em outras

áreas, como a química, física, biologia molecular e computação. Em 1986, Richard Smalley, da Universidade de Rice (Houston, EUA), descobriu uma nova forma de unidades de blocos de construção, os chamados fulerenos, os quais conduziram à descoberta dos nanotubos de carbono por Sumio Iijima, mais tarde, em 1991.

Atualmente, o significado do termo se aproxima mais da formulação concebida por Kim Eric Drexler em 1986, com seus livros *Engines of Creation: The Coming Era of Nanotechnology* (1986) e *Nanosystems: Molecular Machinery, Manufacturing*, onde introduziu o termo nanotecnologia para expressar a nova tecnologia em que seriam criadas máquinas de tamanho de moléculas, manipulando átomo a átomo sendo possível fabricar desde motores, braços robóticos e até mesmo computadores inteiros menores que uma célula.

Assim, o termo nanotecnologia se refere ao estudo do fenômeno e da manipulação de sistemas físicos que produzam informações significativas e perceptíveis, em escala nano (nm) com dimensões típicas que não excedam 100 nm em pelo menos uma das dimensões. Portanto, a nanotecnologia foca no projeto, caracterização, produção e aplicação de sistemas e componentes em nanoescala (CRESPILO, 2005).

O prefixo *nano* tem origem no grego (νάνος, <nános>) e significa "anão", sendo que um nanometro (1nm) equivale à bilionésima parte de um metro (10^{-9} m). Para se ter uma ideia de tamanho, na Fig. 2.2 é apresentada uma escala do mundo manométrico indicando as dimensões de alguns componentes do nosso dia-a-dia, destacando que existem ainda partículas com dimensões de aproximadamente 0,2 nm como os átomos (por exemplo a dimensão do átomo de Hidrogênio é de 0,1nm).

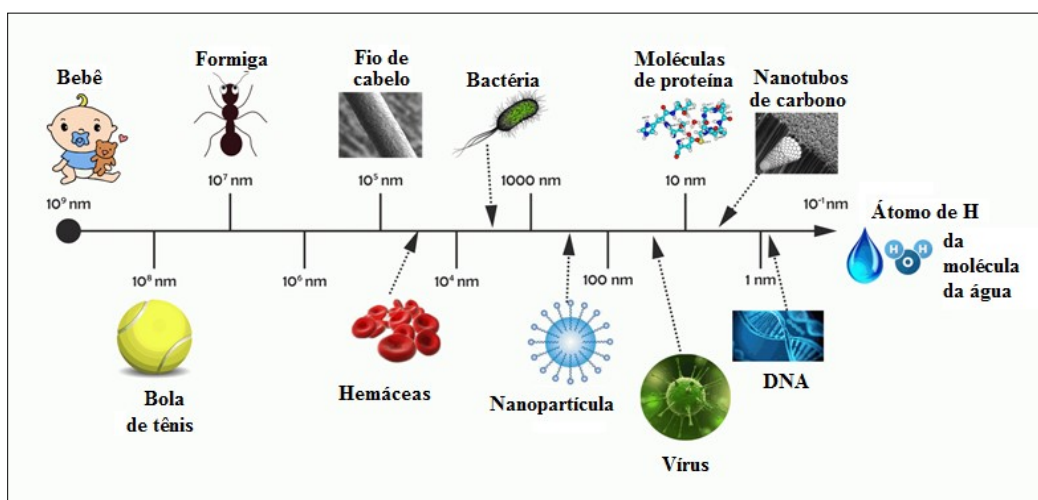


Figura 2.2 - Esquema representativo de uma escala nanométrica de 1m a 0,1nm.

Fonte: Escala manométrica (2017)

É exatamente na escala nanométrica que a nanotecnologia é moldada e são concebidos os objetos nanotecnológicos. Porém, é importante destacar que efeitos como a gravidade, eletrostática, fricção, combustão, forças de Van der Waals, movimento browniano, entre outros fenômenos químicos e físicos, estudados em livros não podem ser aplicados para escala nanométrica, uma vez que estão intimamente relacionados com escalas de tamanho e que o comportamento da matéria e suas propriedades na escala nanométrica não é o mesmo que na escala micrométrica. Richard Feynman já chamava a atenção para o fato de que, na dimensão atômica, as leis (da física) trabalhadas são diferentes e devem ser esperados efeitos distintos e novas possibilidades de interações, por exemplo alguns materiais podem tornar-se mais condutores, ser capazes de transferir melhor o calor, ou ter propriedades mecânicas modificadas. Outro exemplo que evidencia as implicações da escala de tamanho é a variação de tamanho das partículas de ouro em soluções coloidais possuir coloração diferente para cada tamanho, ou seja, dependendo do tamanho das partículas é possível ter ouro de coloração laranja, roxa, vermelha ou verde, como é mostrado na Fig. 2.3. Para esse efeito dá-se o nome de efeito quântico de tamanho (do inglês, *quantum size effect*) e as nanopartículas de pontos quânticos (*quantum dots*). Esse efeito não ocorre somente para nanopartículas metálicas, sendo muito comum para os semicondutores também.

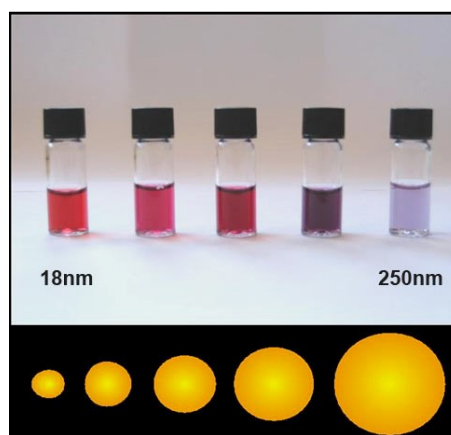


Figura 2.3 - Nanopartículas coloidais de ouro exibem diferentes colorações em função do seu tamanho. Fonte: ELLWANGER e FAGAN, (2010).

Quando se fala em nanotecnologia, muitas pessoas imaginam que seu início foi na década de 80. Com relação ao termo, é bem verdade. Porém, a preocupação do homem com coisas de dimensões muito pequenas vem de séculos atrás. A história traz como marco a

descoberta do átomo, dos prótons, elétrons e nêutrons, a criação dos modelos atômicos, evidenciando a preocupação do homem com o mundo das dimensões muito pequenas desde a época de Leucipo de Mileto, no século V a.C., com sua teoria de que tudo seria composto por partículas indivisíveis, os chamados átomos.

Todo esse avanço na ciência e essas contribuições levaram ao progresso tecnológico, sendo que, para muitos estudiosos, a nanociência e nanotecnologia é tida como a revolução tecnológica do século XXI (ou nova revolução científica), com o elemento carbono como o principal material na produção de componentes tecnológicos (desde diamante, grafeno e fulerenos). Com todo esse desenvolvimento, a aplicação da nanotecnologia promete ser nas mais variadas áreas, a começar por computação com computadores super rápidos, materiais mais leves e resistentes, tecidos inteligentes e telas de televisores e celulares dobráveis, até na medicina com *nanochips* para implantes dentro do corpo, nanopartículas magnética, marcadores biológicos e *drug delivery*, além denanorobôs. Na realidade de hoje, o que se vê em larga escala é a produção de nanopartículas empregadas principalmente na produção de cosméticos, tintas e revestimentos, fármacos, aços, tecidos, etc. Há também a larga utilização de nanotubos em sensores de gases e de substâncias tóxicas. A Fig.2.4 representa a mandala da nanotecnologia, unindo áreas distintas, porém com o mesmo objetivo, o desenvolvimento e aplicação da nanotecnologia.

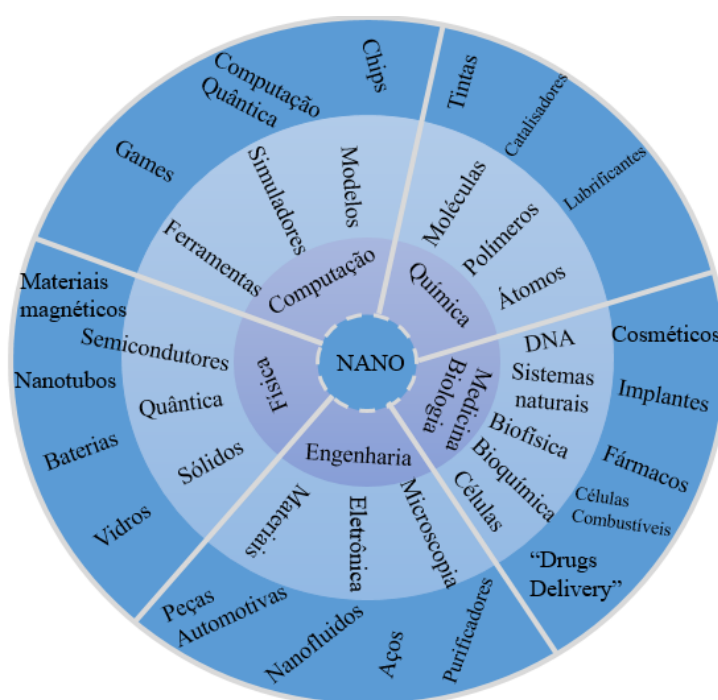


Figura 2.4 - A Mandala da Nanotecnologia.

Fonte: Elaborado pela autora.

Em todo o mundo, estima-se que mais de 60 países possuem iniciativas nacionais ligadas ao estudo das nanociências e nanotecnologia (ABDI, Cartilha sobre nanotecnologia, 2010). No Brasil atualmente as pesquisas em nanociência e nanotecnologia envolvem temas como nanobiotecnologia, química molecular, semicondutores, sensores e nanofluidos. Contudo já existem variados setores que têm se destacado no lançamento de produtos obtidos por via nanotecnológica e que contém nanotecnologia, sendo principalmente nas áreas de eletrônica, automobilística, embalagens, cosméticos, fármacos e tecidos. Com o objetivo de efetivamente fazer uma conexão entre a nanotecnologia e a sustentabilidade, têm sido observados vários esforços no desenvolvimento de tecnologias limpas e aplicáveis, sobretudo no setor energético. E é no âmbito dessa questão que se encaixa o surgimento dos nanofluidos.

A priori, a ideia de se dispersar partículas em fluidos como a água foi concebida há muito tempo atrás, por Maxwell (1873), no final do século XIX, e deu início à possibilidade de aumentar a condutividade térmica de um líquido térmico. Na época, apenas partículas com dimensões micrométricas eram utilizadas mas, com o avanço da ciência, tecnologia e o surgimento da nanotecnologia, anos depois foi possível a obtenção das nanopartículas e a sua dispersão em um fluido base, surgindo então os nanofluidos. Masuda et al., (1993) foram os primeiros pesquisadores a dispersar partículas ultrafinas em água e medir suas propriedades termofísicas (condutividade térmica e viscosidade). Após sua publicação relatando o aumento da condutividade térmica de dispersões contendo partículas de Al_2O_3 , SiO_2 e TiO_2 em água, diversas pesquisas surgiram. Contudo, o termo “nanofluido” só foi criado por Choi e Eastman em 1995, no *Argonne Laboratory*, popularizando o vocábulo e fazendo com que várias pesquisas no mundo todo concentrassem sua atenção nos nanofluidos e na possibilidade de aumentar a transferência de calor em diversas aplicações, desde a indústria de refrigeração, automotiva e principalmente a eletrônica incluindo o resfriamento eletrônico. Assim, os nanofluidos surgiram para descrever uma nova classe de fluidos de transferência de calor à base de nanotecnologia, que exibem propriedades térmicas superiores aos dos seus fluidos base ou suspensões fluidas de partículas convencionais.

Por definição, nanofluidos são dispersões coloidais de nanopartículas sólidas, tipicamente com pelo menos uma dimensão menor que 100 nm, em um fluido base, líquido comuns como água, etilenoglicol e óleo, com ou sem a presença de um agente estabilizante. A Fig.2.5 mostra um esquema representativo típico de um nanofluido. Embora macroscopicamente os nanofluidos pareçam ser sistemas de uma única fase, eles são de fato sistemas de duas fases onde partículas sólidas estão suspensas em um líquido.

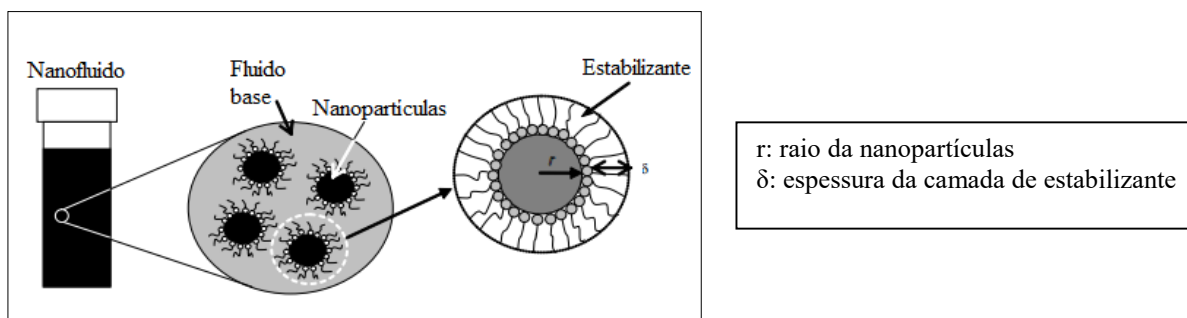


Figura 2.5 - Representação esquemática de um nanofluido com a presença de agente estabilizante. Fonte: Adaptado de (BUCAK 2011).

Choi e Eastman (1995), ao definir os nanofluidos imaginaram a aplicação da nanotecnologia emergente à engenharia térmica para criar uma nova geração de fluidos com propriedades termofísicas superiores às dos fluidos tradicionais, uma vez que apresentam características peculiares que os diferenciam dos demais fluidos, como por exemplo uma elevada condutividade térmica, maior relação área por volume das nanopartícula, suspensões mais estáveis, causando reduzida erosão e entupimento de canais, entre outras propriedades termofísicas. Além disso, devido ao tamanho menor das nanopartículas, elas são mais adequadas para o uso em microssistemas, como já enunciado por Murshed et al., (2008).

Ademais, essa tecnologia é um novo campo interdisciplinar de grande importância onde nanociência, nanotecnologia e engenharia térmica se encontram, sendo desenvolvida ao longo das últimas duas décadas. Desta forma, o principal objetivo do desenvolvimento de nanofluidos é alcançar as mais altas propriedades térmicas possíveis com baixas concentrações (de preferência $<1\%$ em volume), sendo as dispersões uniformes e estáveis. Assim, atingir esse objetivo é vital para se compreender como as nanopartículas melhoram o transporte de calor em líquido.

2.1.1 O que torna os nanofluidos atraentes

Os nanofluidos surgiram como uma nova alternativa para suprir a deficiência na transferência de calor que os fluidos normais, trocadores de calor, apresentavam por possuir baixos valores de condutividade térmica em relação aos sólidos. Assim, o principal fator que chama a atenção para os nanofluidos é a elevada condutividade térmica mesmo com baixas concentrações de nanopartículas, relatada principalmente por Choi e em diversos estudos

encontrados na literatura. A Fig. 2.6 mostra um gráfico comparativo dos valores de condutividades térmicas entre diferentes materiais sólidos e os principais líquido trocadores de calor.

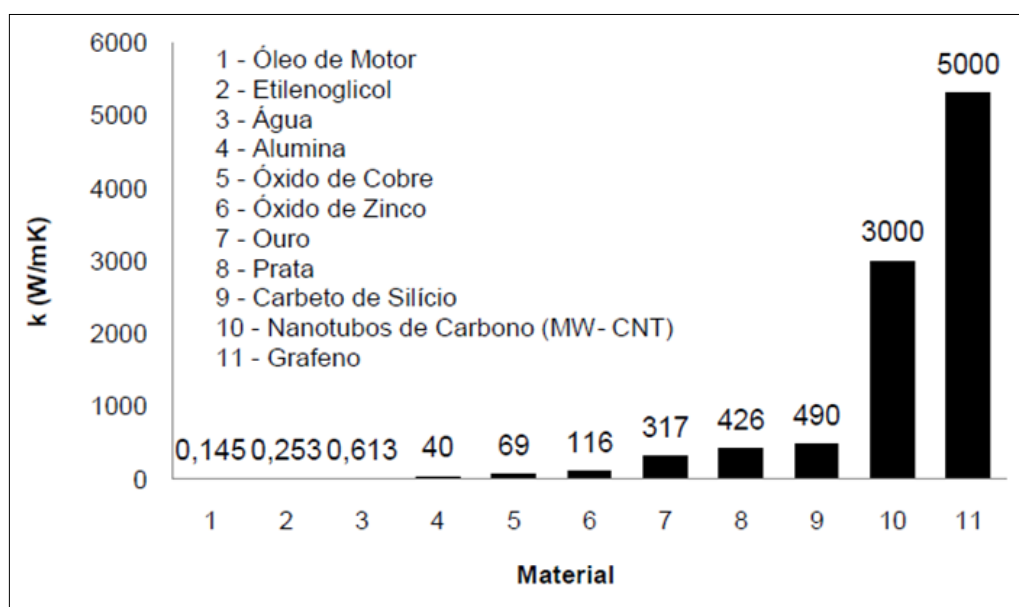


Figura 2.6 - Condutividade térmica de alguns materiais sólidos e líquido.

Fonte: Flores (2016) *apud* Choi (1998).

Sem dúvida, a condutividade térmica é o principal fator que destaca os nanofluidos dos demais fluidos. Entretanto pesquisadores defendem também uma melhora das características reológicas além das térmicas. Masuda et al., (1993), com seu trabalho pioneiro mostraram os resultados da caracterização de fluidos contendo partículas ultrafinas de Al_2O_3 (óxido de alumínio), SiO_2 (dióxido de silício) e TiO_2 (dióxido de titânio), evidenciando as mudanças que ocorreram na condutividade térmica e na viscosidade das suspensões com o aumento da concentração de partículas. Pesquisas posteriores mostraram que os nanofluidos apresentaram condutividades térmicas maiores, mesmo para baixas concentrações de partículas. Choi (1995) com seus resultados a respeito de nanofluidos de cobre em água, observou valores elevados de condutividade térmica, confirmando o que Maxwell propôs e o que Masuda et al., (1993) já havia observado em suas suspensões. Eastman et al., (1997) mostraram resultados preliminares evidenciando um aumento de aproximadamente 60% na condutividade de nanofluidos de CuO (óxido de cobre) em água com 5% em volume de nanopartículas. Em outro trabalho, Eastman et al., (2001) seguiram com as pesquisas na busca de melhores incrementos da condutividade

térmica de nanofluidos e observaram incrementos na ordem de 40% na condutividade térmica de nanofluidos a base de etilenoglicol com nanopartículas de cobre para uma concentração de 0,3% em volume.

Atualmente, no que se refere a condutividade térmica de nanofluidos, esse é o tema mais relevante nas pesquisas com nanofluidos. Além disso, os resultados encontrados têm-se mostrados satisfatórios principalmente por se empregar baixas concentrações e diferentes tipos de nanopartículas. Uma significativa quantidade de estudos foi conduzida nas duas últimas décadas usando nanopartículas metálicas e óxidos metálicos para síntese de nanofluidos, sendo obtidos ótimos resultados para transferência de calor em variadas aplicações como em Duncan e Peterson (1994); Eastman et al., (1999); Li e Peterson (2006); Wen et al., (2009); Sarkar (2011); Khanafer et al., (2011). A Tab. 2.1 mostra a evolução cronológica das pesquisas mais relevantes sobre condutividade térmica de nanofluidos.

Tabela 2.1 – Trabalhos experimentais com incremento na condutividade térmica de nanofluidos.

Autor	Nanopartícula	Fluido base	Concentração	Máximo incremento na condutividade térmica:
Masuda et al., (1993)	Al ₂ O ₃	Água	1,30–4,30 vol%	32,4% (31,85 – 86,85°C)
	SiO ₂	Água	1,10–2,40 vol%	1,1%(31,85 – 86,85°C)
	TiO ₂	Água	3,10–4,30 vol%	10,8% (31,85 – 86,85°C)
Eastman et al., (1997)	Al ₂ O ₃	Água	0 – 5,0 vol%	60% (CuO-água) (5,0 vol%)
	CuO	Água		30% (Al ₂ O ₃ -água) (5,0 vol%)
Pak e Cho (1998)	Al ₂ O ₃	Água	0 – 4,3 vol%	32% (4,3 vol%)
	TiO ₂	Água		11% (4,3 vol%)
Eastman et al., (1999)	Al ₂ O ₃	Água	0 – 5,0 vol %	18% (Al ₂ O ₃ -água) (5,0 vol%)
	CuO	Água		20% (CuO-água) (4,0 vol%)
Wang et al., (1999)	Al ₂ O ₃	Etilenoglicol	3,0-5,5 e 5,0-8,0 vol%	16% para concentração de 3 vol%, temperatura ambiente (25°C)
	CuO	Água/Etilenoglicol	4,5-9,7 e 6,2-14,8 vol%	
Lee et al., (1999)	Al ₂ O ₃	Água e Etilenoglicol	0-5,0 vol%	9% (Al ₂ O ₃ -água, 4,3 vol%)
	CuO	Água e Etilenoglicol	0-4,0 vol%	18% (Al ₂ O ₃ -EG, 5,0 vol%) 20% (CuO-água, 4,0 vol%)
Xuan e Li (2000)	Cobre	Água	7,5 vol%	78%
Choi et al., (2001)	MWCNT	Poli- α -olefina	1,0 vol%	150% de aumento na condutividade térmica
Choi et al., (2001)	Cobre	Etilenoglicol	0,3 vol%	40%
Eastman et al., (2001)	Cobre	Etilenoglicol	0,01-0,56 vol%	41% (temperatura ambiente)

Tabela 2.1 - continuação

Xie et al., (2002)	Al ₂ O ₃	Água/EG	5,0 vol%	23% (água) e 29% (EG)
	Al ₂ O ₃	PO/glicerol	5,0 vol%	38% (PO) e 27% (glicerol)
Das et al., (2003)	Al ₂ O ₃	Água	1,0 – 4,0 vol%	13% (CuO-água, 4,0 vol%)
	CuO	Água		
Patel et al., (2003)	Au	Água	0,026 vol%	21%
	Ag	Água	0,001 vol%	17%
Xie et al., (2003)	MWCNT	Deceno	1 vol%	20%
		Etilenoglicol		13%
		Água		7%
Assael et al., (2004)	MWCNT	Água	0,6 vol%	38%
Murshed et al., (2005)	TiO ₂	Água	0,5 – 5,0 vol%	32, 8 % para 5,0 vol %
Wen e Ding (2005)	TiO ₂	Água	0,19; 0,36 e 0,57 vol%	6,5% pra Al ₂ O ₃
	Al ₂ O ₃		0 – 1,0 vol%	
Hong et al., (2005)	Fe	Etilenoglicol	0,10 – 0,55 vol%	18% de incremento na condutividade térmica (0,55 vol%)
Liu et al., (2005)	MWCNT	Etilenoglicol	0,2 – 1,0 vol%	12,4 % a 1,0 vol%
		Óleo sintético	1,0 – 2,0 vol%	30% a 2,0 vol%
Kang et al., (2006)	Diamante	Etilenoglicol	1,2% vol	75% de aumento na condutividade térmica

Tabela 2.1 - continuação

Hwang et al., (2006)	MWCNT	Água	0,01% vol	11,3% de aumento na condutividade térmica
Yang (2006)	MWCNT	Poli- α -olefina	0,35% vol	200% de aumento na condutividade térmica
Jana et al., (2007)	Cobre	Água	0,3% vol	70% de aumento na condutividade térmica
Zhang et al., (2007)	Au	Tolueno	0,003 vol%	8% (Au-Tolueno)
	Al ₂ O ₃	Água	0; 10; 20 e 40 % em massa	
	TiO ₂	Água	0 – 3,0 vol %	
	CuO	Água	--	
	MWCNT	Água	0,3; 0,6 e 1,0 vol%	
Kim et al., (2007)	Al ₂ O ₃	Água/etilenoglicol	0,3 – 3,0 vol%	11%
	ZnO	Água/etilenoglicol	1,0 – 3,0 vol%	21%
	TiO ₂	Água/Etilenoglicol	1,0 – 3,0 vol%	15,4%
Lee et al., (2008)	Al ₂ O ₃	Água	0,01 – 0,3 vol%	1,44% para 0,3 vol%
Chopkar et al., (2008)	Al ₂ Cu	Água/etilenoglicol	1,0 – 2,0 vol%	96%
	Ag ₂ Al	Água/etilenoglicol		75%
Murshed et al., (2008)	TiO ₂	Água	1,0 – 5,0 vol%	40% (Al-EG para 5,0 vol%)
	Al ₂ O ₃	EG e óleo		
	Al	Etilenoglicol		

Tabela 2.1 - continuação

Shima et al., (2009)	Fe ₃ O ₄	Óleo	1,0 - 5,5 vol%	25%
Daungthongsuk et al., (2009)	TiO ₂	Água	0,2 – 2,0 vol%	7% para 2,0 vol%
Vajjha e Das (2009)	Al ₂ O ₃	Água-etilenoglicol	0 – 10,0 vol%	21% (6,0 vol%) e 69% (10,0 vol%)
	CuO	Água-etilenoglicol		21,4 % (6,0 vol%)
	ZnO	Água-etilenoglicol		18% (7,0 vol%)
Do et al., (2010)	Al ₂ O ₃	Água	1,0 vol% e 3,0 vol%	4% (1,0 vol %) e 8% (3,0 vol %)
Tavman et al., (2010)	TiO ₂	Água	0,2 – 3,0 vol%	7,4%
Yeganeh et al., (2010)	Diamante	Água	0,8 – 3,0 vol%	7,2% a 3,0 vol% (30°C) e 9,8% (50°C)
Yu et al., (2011)	Grafeno	Etilenoglicol	1,0 – 5,0 vol%	86% para 5,0 vol%
Karimi et al., (2015)	NiFe ₂ O ₄	Água	2,0 vol%	17,2% para 2,0 vol%
Esfe et al., (2015)	DWCNT-ZnO	Água:EG (60:40)	0,025 – 1,0 vol%	30% para 1,0 vol% a 50°C
Singh et al., (2016)	Diamante	Água	0,2 -1,0 vol%	22,8%
Soltanimehr e Afrand (2016)	MWCNT-COOH	EG:água(40:60 vol%)	0,0 – 1,0 vol%	34,7 para 1,0 vol% a 50°C
Cabaleiro et al., (2017)	Grafeno	EG:água(10:90 wt%)	0,10; 0,25 e 0,50 wt%	14,7% para 0,50 wt%
Chiam et al., (2017)	Al ₂ O ₃	Água:EG (40:60)	0,2 – 1,0 vol%	12,8% para 1,0 vol%
Esfahani et al., (2018)	ZnO-Ag	Água	0,125 – 2,0 vol%	25,57% para 2 vol% (50°C)
Oliveira (2018)	Diamante	Óleo mineral	0,5 – 1,0 wt%	10,67% para 1,0 wt% (60°C)
Presente trabalho				

Os nanofluidos também apresentam outras vantagens, além da condutividade térmica, em relação às suspensões convencionais de sólido-líquido. As principais foram destacadas por Choi (1995), Saidur, Leong e Mohammad (2011) *apud* Bianco et al., (2015): maior área superficial específica, melhor estabilidade coloidal, menor potência de bombeamento requerida, redução do entupimento por partículas comparado com convencionais coloides, e maior nível de controle das propriedades termodinâmicas e de transporte pela variação de material das nanopartículas, concentração, tamanho e forma.

Embora muitos esforços para tentar explicar as razões físicas para o aumento da condutividade térmica dos nanofluidos, ainda existem muitas inconsistências e incoerências entre os trabalhos encontrados na literatura. Das et al., (2007); Wang e Fan (2010) destacaram alguns pontos importantes explicando o porquê ainda não existe uma teoria definitiva sobre os nanofluidos:

- O comportamento térmico dos nanofluidos é muito diferente do comportamento de sólidos e de suspensões sólidas;
- O transporte térmico dos nanofluidos é fortemente dependente do tamanho, da forma e do tratamento da superfície das nanopartículas;
- A compreensão das leis da física, que possa explicar o comportamento dos nanofluidos, requer uma abordagem multidisciplinar, uma vez que as leis clássicas não podem ser aplicadas para explicar todos os fenômenos que ocorrem na escala nanométrica.

Contudo, muitas explicações foram inferidas desde o surgimento dos nanofluidos se baseando nos resultados experimentais. Diferentes grupos de pesquisa em todo o mundo mostraram seus argumentos para o aumento da condutividade térmica de seus nanofluidos. Entre os principais mecanismos propostos para tentar explicar o aprimoramento da condutividade térmica incluem o movimento Browniano das nanopartículas, a camada líquida do fluido base que circunda as nanopartículas (nanocamada) e as aglomerações de nanopartículas. Entretanto, desses possíveis mecanismos não se pode dizer com certeza qual é o principal responsável pelo incremento da condutividade térmica dos nanofluidos, afirmam Chandrasekar e Suresh (2009); Keblinski, Prasher e Eapen (2008); Prevenslik (2009).

O movimento Browniano é causado pela colisão aleatória entre as nanopartículas que se movem num fluido entre elas mesmo e entre as moléculas do fluido base. Assim, quando duas partículas colidem, o modo de transferência de calor entre sólido-sólido pode aumentar a

condutividade global do sistema (nanofluido). O efeito do movimento Browniano é um processo difusivo e dependente da temperatura, uma vez que quanto maior a temperatura do fluido, maior a difusividade e a condutividade por consequência. Porém, de acordo com Keblinski et al., (2002), o movimento de nanopartículas devido ao movimento Browniano é muito lento para transportar uma quantidade significativa de calor através de um nanofluido, sendo esse movimento relacionado com a difusão e a convecção. Dessa discussão, o que se nota é que não existe uma certeza sobre a contribuição do movimento Browniano no aumento da condutividade térmica. Enquanto pesquisadores (PRASHER, BHATTACHARYA e PHELAN, 2005; SHUKLA e DHIR, 2008) acreditam que há relação sim, outros (BASTEA, 2005; BECK, SUN e TEJA, 2007; EVANS, FISH e KEBLINSKI, 2006; NIE, MARLOW e HASSAN, 2008) defendem que não há influências. A Fig. 2.7 exemplifica o movimento aleatório de partículas caracterizando o movimento Browniano.

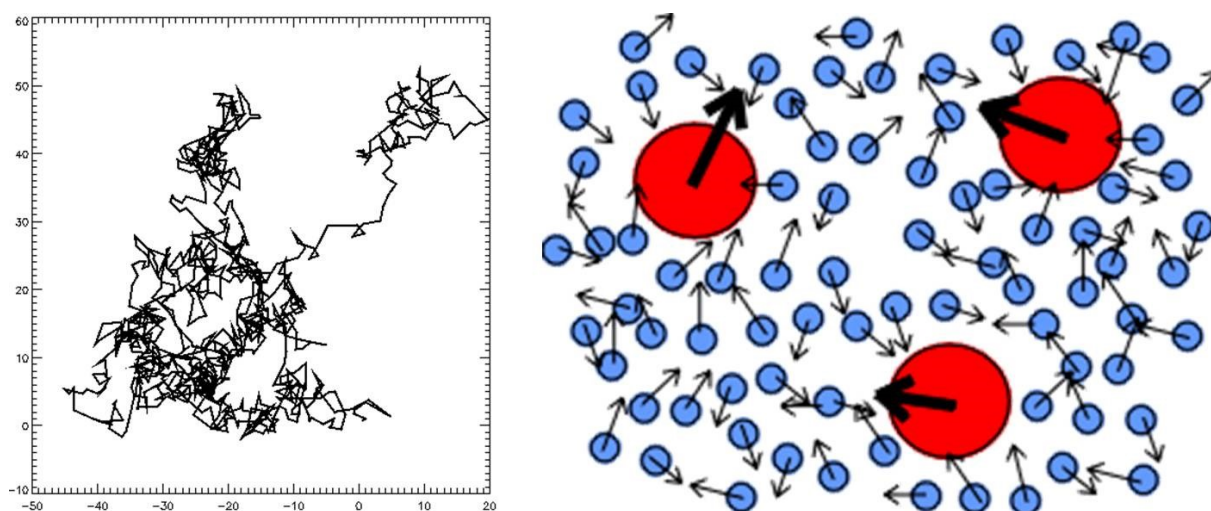


Figura 2.7 – Movimento aleatório de partículas em um fluido (Movimento Browniano)

Fonte: <http://ventosdouniverso.blogspot.com.br/2012/08/>

Com relação à nanocamada, Eastman et al., (2004) relatou aspectos da camada interfacial de líquido envolvente das nanopartículas dos nanofluidos. Em geral, o que se pode afirmar é que a camada de líquido não pode atuar como uma barreira a transferência de calor, contudo não se pode fazer inferências concretas sobre isso uma vez que não existem métodos específicos e que garantam uma estimativa experimental confiável da nanocamada de líquido em nanofluidos.

A agregação das nanopartículas é um dos mecanismos mais controversos no que diz respeito ao aumento da condutividade térmica de nanofluidos. Algumas teorias indicam serem

benéficas as aglomerações por elas criarem um caminho preferencial de menor resistência térmica intensificando a condutividade térmica dos nanofluidos. Enquanto outras teorias versam sobre a influência negativa das aglomerações sobre a condutividade térmica do sistema. Da mesma forma que a nanocamada de líquido tem influência na condutividade térmica, o fato é que as aglomerações também influenciam na transferência de calor, contudo não se definiu uma forma de mensurar a magnitude dessa contribuição, seja ela positiva ou negativa.

Ainda há uma grande lacuna a ser estudada com relação às propriedades térmicas e de transporte dos nanofluidos antes de sua aplicação em engenharia térmica. Nos últimos anos, uma enorme quantidade de estudos vem sendo feita no sentido de concretizar as novas ideias que surgem na área de nanofluidos. Mesmo assim, apesar dos avanços alcançados, ainda há muito a ser feito e o impacto do uso da nanotecnologia, possibilitando a aplicação dos nanofluidos, principalmente na área térmica, dever ser mais bem estudado.

2.2 Preparação de nanofluidos

De acordo com a teoria coloidal a sedimentação em suspensões cessa quando o tamanho de partícula está abaixo de um raio crítico, devido ao equilíbrio entre das forças de gravidade pelas forças brownianas. Porém, com a diminuição do tamanho de partícula, maior é sua energia de superfície e isso contribui para a aglomeração entre elas. Assim, preparar nanofluidos estáveis com nanopartículas com diâmetros e concentrações ótimas é o grande desafio, principalmente para aplicação industrial.

A preparação de nanofluidos é o passo fundamental para o seu grau de estabilidade. Não é apenas a mistura de um sólido em um líquido. Os nanofluidos são fluidos complexos, podem ser obtidos utilizando diferentes métodos de preparação, diferentes concentrações de nanopartículas de variados materiais com morfologias distintas. Contudo, análises experimentais devem ser realizadas para investigar as propriedades de cada novo e diferente nanofluido. A Fig. 2.8 mostra a combinação dos principais materiais utilizados na síntese de nanofluidos

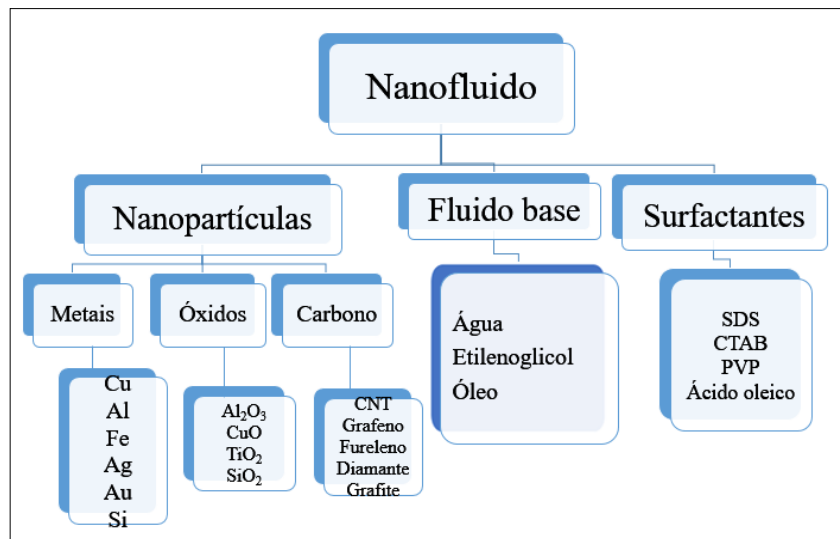


Figura 2.8 - Principais materiais utilizados na síntese de nanofluidos.

Fonte: Elaborado pela autora.

Diferentes nanopartículas em diferentes fluidos base podem ser combinados para a produção de nanofluidos. Existem vários tipos de fluido base que podem ser utilizados na preparação de nanofluidos, sendo os mais comumente utilizados a água destilada, etilenoglicol e óleos diatérmicos, isolantes e de motor. A Fig. 2.9 representa alguns dos tipos de fluidos base utilizados para a síntese de nanofluidos.

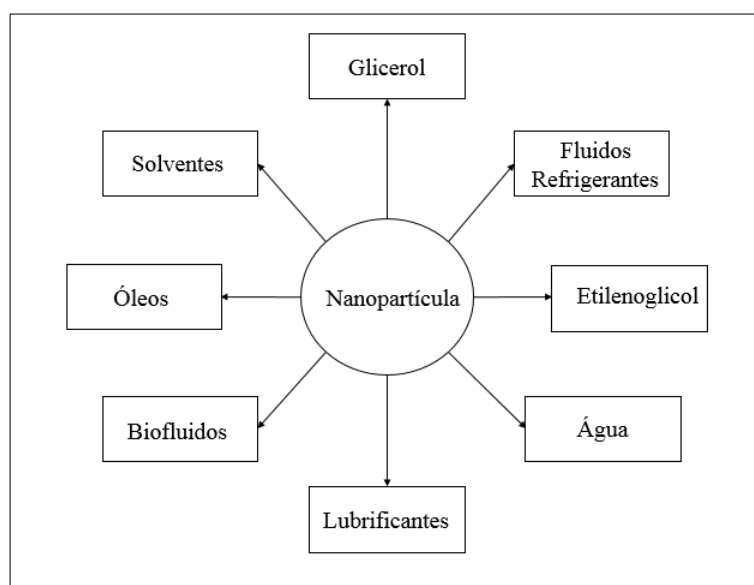


Figura 2.9 – Diferentes tipos de fluidos base utilizados para a síntese de nanofluidos.

Fonte: Elaborado pela autora.

Os nanomateriais, mais especificamente as nanopartículas, atraíram a atenção dos cientistas por apresentarem características únicas. Suas propriedades físicas, tais como ópticas e magnéticas, calor específico, condutividade térmica, alta reatividade da superfície e razão de aspecto, oferecem uma vasta gama de aplicações. Porém, quanto menor o tamanho da nanopartícula, mais difícil o seu tratamento e a estabilidade em suspensão coloidal, uma vez que apresenta uma elevada área e energia superficial fazendo com que se aglomerem facilmente. As nanopartículas mais comumente utilizadas para a síntese de nanofluidos são óxidos metálicos (Al_2O_3 , CuO , SiO_2 , TiO_2 , ZnO), metais (Cu , Ag , Au , Al) e formas alotrópicas do carbono (nanotubos de carbono (CNT), diamante, fulerenos e grafeno) em líquidos comuns de troca térmica, como água, etilenoglicol e óleos minerais ou sintéticos. Para ilustrar, a Fig. 2.10 mostra alguns exemplos das formas alotrópicas do carbono.

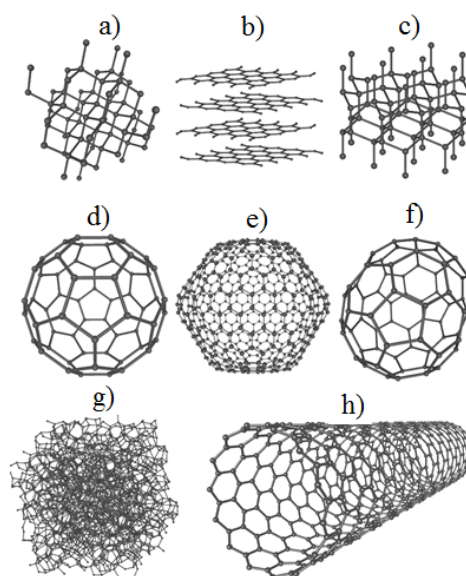


Figura 2.10 - Exemplos das formas alotrópicas do carbono: a) diamante; b) grafite; c) lonsdaleíta; d), e), f) fulerenos; g) carbono amorfo; h) nanotubo de carbono de parede simples (SWCNT). Fonte: <https://pt.wikipedia.org/wiki/Carbono>.

A síntese de nanopartículas ocorre pela manipulação de estruturas fundamentais ou blocos de construção, por meio da construção de baixo para cima (*bottom-up*) ou de cima para baixo (*top-down*) até a obtenção de nanoestruturas. O método de *top-down* se baseia na construção de nanomateriais a partir de matrizes com dimensões elevadas sendo reduzidas até se chegar em dimensões nanométricas, por exemplo utilizando técnicas físicas de abrasão ou a moagem de alta energia até se chegar aos nanomateriais. Esse método, porém, possui a

desvantagem de não ser muito preciso e rigoroso no que diz respeito ao tamanho padrão dos nanomateriais, pois pode gerar tamanhos e fases variados, inviabilizando a aplicação em áreas biomédicas. No entanto é muito utilizado na indústria pela sua facilidade em se trabalhar em grandes escalas. Já o método *bottom-up* proporciona a obtenção de nanomateriais a partir de precursores em escala atômica ou moleculares que são moldados em nanoestruturas com o auxílio de surfactantes ou do próprio solvente formando as nanopartículas. Esse método (químico) garante a formação de estruturas com forma e tamanho controlados, com maior qualidade e homogeneidade. Por ser um método mais complexo, também é mais caro. A Fig. 2.11 exemplifica os métodos (a) *top-down* e (b) *bottom-up*.

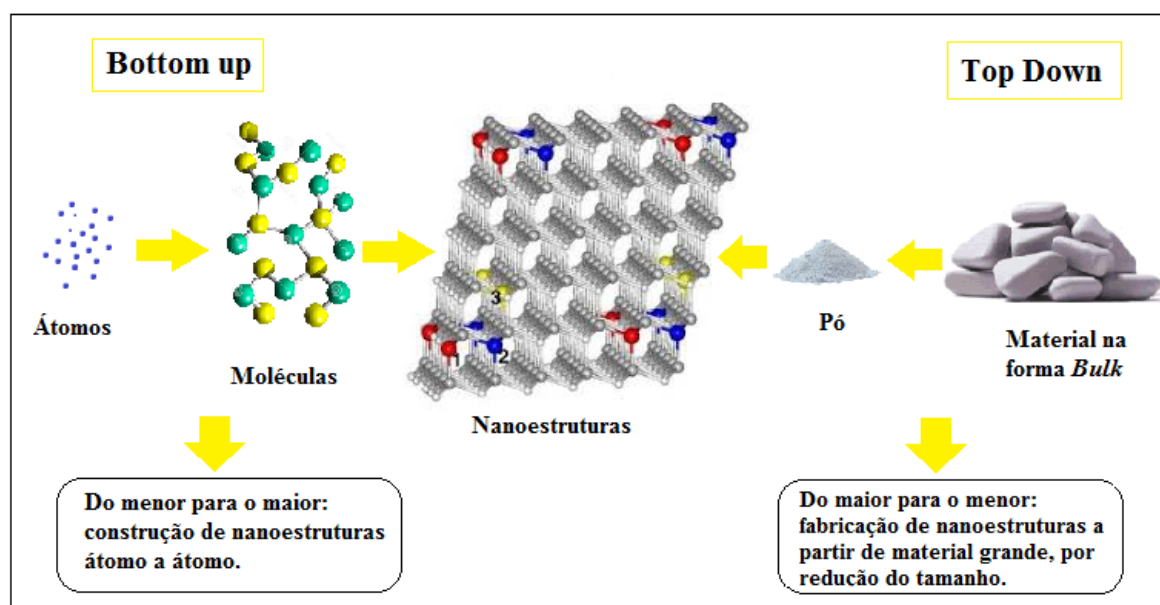


Figura 2.11 -Métodos de síntese de nanopartículas: (a) *top-down* e (b) *bottom-up*.

Fonte: Elaborado pela autora.

A aplicação desses métodos, tanto químicos quanto físicos, para a síntese de nanopartículas, pode ocorrer por várias rotas diferentes, como por redução química, oxidação, condensação de fase gasosa, técnicas de plasma, *laser*, entre outras. Todos esses métodos levam à formação de diferentes tipos de nanopartículas com diferentes tamanhos, morfologias e estruturas cristalinas. Para o caso da suspensão dessas nanopartículas em determinados solventes, pode ser necessário o uso de surfactantes para garantir a estabilidade. Algumas metodologias de produção de nanopartículas mais utilizadas são descritas abaixo:

- **Moinho de bolas:** é um método físico de produção de nanopartículas baseado no atrito mecânico entre esferas para promover a moagem, esmagamento e pulverização do material. O material a ser pulverizado é colocado em um tambor rotativo juntamente com esferas, que podem ser de aço duro, carbeto de tungstênio ou zircônia, geralmente sob condições controladas para evitar contaminação e reações de oxidação indesejadas. É um dos processos de nanofabricação de grande importância industrial, sendo uma técnica operada em grande escala.
- **Rota química:** é um dos métodos mais utilizados, porém com baixo rendimento e não aplicado em larga escala. Caracteriza-se por reações químicas, geralmente de redução, formando óxido, óxidos de metais e metais puros. Pesquisadores como Zhu et al., (2004), Sandhya et al., (2013), Kumar et al., (2009) e Oliveira et al., (2018) utilizaram essa técnica para síntese de nanopartículas e nanofluidos.
- **Deposição de fase vapor:** É um método que pode ser usado para fabricar filmes finos, multicamadas, nanotubos, nanofilamentos ou nanopartículas. De forma geral, pode-se classificar em deposição física de vapor (PVD) ou deposição química de vapor (CVD). Em PVD, os materiais sólidos são transformados em fase gasosa por processos físicos. Em seguida são arrefecidos e re-depositados em um substrato. Exemplos desse processo são: evaporação térmica, ablação a laser ou deposição de *laser* pulsado, erosão por faísca e *sputtering* (a remoção de um material alvo por bombardeio com átomos ou íons). Em CVD, são realizadas reações ou decomposições térmicas de espécies de fase gasosa a temperaturas elevadas (tipicamente 500-1000°C) e posterior deposição em um substrato (COLLA, 2014).
- **Sol-gel:** Esse método envolve um conjunto de reações químicas que convertem de forma irreversível uma solução homogênea de um reagente precursor num sólido orgânico. Em geral, o precursor é um sal inorgânico de metal ou uma espécie orgânica de metal. Tipicamente, envolve uma reação de hidrólise seguida de polimerização por condensação.
- **Eletrodeposição (deposição química):** É um método baseado em eletrólise que resulta na deposição de material sólido em um eletrodo. É amplamente utilizado na fabricação de revestimentos metálicos (galvanoplastia). Quando o processo é realizado dentro dos poros de membranas modelo, os nanocompósitos são obtidos, como nanobastões (*nanorods*) e nanofios.

- **Descarga por arco e ablação por laser:** são métodos utilizados na produção de nanotubos de carbono. Se baseiam na condensação de átomos de carbono gerados por evaporação (sublimação) de carbono a partir de precursor sólido (grafite de alta pureza) sob altas temperaturas (3000 a 4000°C). Em suas pesquisas, Lo et al., (2005) e Lo et al., (2007), utilizaram o método do arco submerso (SANSS) na síntese de nanopartículas. Já Kim et al., (2009), Lee et al., (2012) e Phuoc et al., (2007), utilizaram o método da ablação a *laser* para produzir seus nanofluidos.

Ainda dentro do tema síntese de nanopartículas, existem em particular as estruturas na forma núcleo-casca (*core-shell*). Essas estruturas são compostas por um núcleo e uma casca, ambos com composições químicas distintas, caracterizando compostos híbridos. O núcleo geralmente é uma estrutura metálica ou de óxido metálico e a casca um polímero ou um óxido. São comuns ainda configurações de metal-polímero, metal-óxido e óxido-polímero. Nanopartículas com essa estrutura podem ter potenciais aplicações principalmente em áreas médicas como marcadores biológicos, em catálise e como precursores para fabricação de nanopartículas sintonizáveis.

Ao final, não importa a rota de síntese das nanopartículas, apenas quando a aplicação demanda um maior cuidado com contaminação e pureza. Contudo, devido ao interesse de grupos de pesquisa no mundo todo com relação aos temas nanofluidos e nanotecnologia, especialmente relacionados com o uso de nanopartículas, se faz necessário o entendimento sobre a síntese e caracterização de nanopartículas e dos nanofluidos, pois é fundamental a obtenção de uma dispersão coloidal estável e homogênea para garantir as propriedades dos nanofluidos e uma maior reprodutibilidade dos dados para aplicação final.

Dois principais métodos, de “um passo” e de “dois passos”, são utilizados para a síntese de nanofluidos e eles são descritos detalhadamente abaixo. Contudo, tanto para o método de “um passo” quanto para o de “dois passos”, pode ser necessário o uso de dispersantes (surfactantes) e fazer a otimização de parâmetros como o pH do sistema, o qual afeta diretamente o potencial zeta, com a finalidade de garantir a estabilidade final dos nanofluidos produzidos.

2.2.1 Método de “um passo”

O método de “um passo” é caracterizado por apresentar apenas uma etapa na síntese de nanofluidos, sendo a síntese e a dispersão das nanopartículas no fluido base um processo

simultâneo. Várias técnicas de síntese podem ser utilizadas como: deposição física de vapor a partir de fonte metálica, processos físicos de moagem úmida, ablação a laser ótico em líquido, entre outros. No entanto, apresenta vantagens e desvantagens. Por conferir às nanopartículas uma baixa tendência em se aglomerar, os nanofluidos produzidos por essa técnica apresentam uma melhor estabilidade, além de não necessitar de etapas posteriores de processamento das nanopartículas para armazenamento e transporte como secagem e repulverização. Devido a única etapa de síntese das nanopartículas já diretamente no fluido base, esse método minimiza os efeitos da oxidação da superfície pelo contato com o ar e as aglomerações dessas nanopartículas. Como desvantagens, apresenta um alto custo e baixa escala de produção, também possui a limitação de ser compatível apenas com fluidos de baixa pressão de vapor, além de permitir a presença de resíduos de reagentes por reações incompletas ou de estabilização no nanofluido final quando se aplica a rota química, dificultando a análise dos efeitos das nanopartículas em quantificar as impurezas.

Algumas técnicas são bastante utilizadas para produção de nanofluidos pelo método de um passo como a decomposição térmica de um precursor organometálico na presença de um estabilizador (CHEN et al., 2007), condensação física de vapor (EASTMAN et al., 2001), síntese de polióis (PATEL et al., 2005) e redução química (ZHU et al., 2004; KUMAR et al., 2009; SANDHYA e NITYANANDA, 2013).

Para reduzir a tendência de aglomeração das nanopartículas, Eastman et al., (2001) adaptaram o método de um passo da condensação física de vapor de Akoh et al. (1978) para preparar nanofluidos de cobre em etilenoglicol. Sua técnica consistiu em simultaneamente produzir as nanopartículas de cobre pela condensação do vapor do metal em contato direto com o líquido de baixa pressão de vapor (etilenoglicol). Outra técnica eficiente utilizada na síntese de nanofluidos em uma única etapa é o SANSS-vácuo (sistema de síntese de nanopartículas por arco submerso), compatível com fluidos base dielétricos. Essa técnica foi utilizada por Lo et al., (2005a) e Lo et al., (2005b) na síntese de nanofluidos de Cu e CuO. A Fig. 2.12 mostra o esquema de síntese de nanofluidos de ZnO em etilenoglicol feita por Lee et al., (2011), na qual o sistema PWE (evaporação de fio pulsado) consistiu em três componentes principais: o gerador de energia pulsada, o painel de controle e a câmara de evaporação com subsistemas contínuos de alimentação de fio e fluido de bocal. Um fio de Zn metálico puro (99,9% de pureza), diâmetro de 0,5 mm e comprimento de 100 mm foi utilizado no sistema de alimentação; uma tensão pulsada de 25 kV foi conduzida através do fio provocando o seu superaquecimento e induzindo o fio a evaporar dentro da câmara de plasma quase que instantaneamente. Em

seguida, o plasma a alta temperatura foi resfriado pela interação com uma mistura de gases argônio-oxigênio injetada na câmara, com isso o Zn gasoso foi condensado em partículas de tamanho nanométrico e imersos espontaneamente dentro da câmara com etilenoglicol. A atmosfera contendo a mistura de gases argônio e oxigênio foi utilizada para propiciar a formação das nanopartículas de óxido de ZnO.

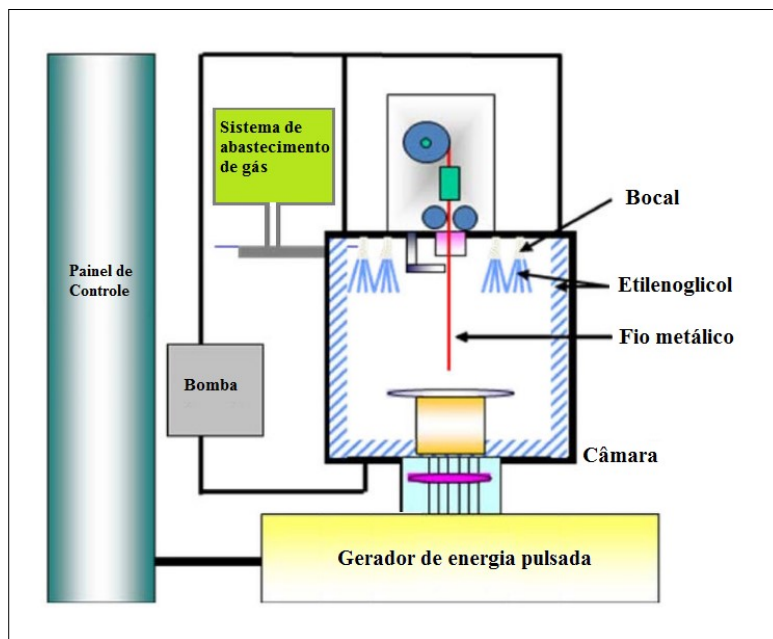


Figura 2.12 – Esquema da preparação de nanofluidos pelo método de “um passo” utilizado por Lee et al., (2011) para a síntese de nanofluidos de ZnO em etilenoglicol.

Além da síntese física existe também a síntese química em uma etapa. Zhu et al., (2004) apresentou um novo método químico em uma etapa para preparar nanofluidos de cobre pela redução química de sais de $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ com $\text{NaH}_2\text{PO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ em etilenoglicol sob irradiação de micro-ondas, obtendo nanopartículas bem dispersas e nanofluidos estáveis.

Salehi et al., (2013) desenvolveram um método químico de um passo para preparação de nanofluidos de prata estáveis e sem aglomerações. Utilizaram nitrato de prata como fonte para as nanopartículas de prata e água destilada como fluido base. Borohidreto de sódio e hidrazina, foram utilizados como agentes redutores na reação de redução do sal em prata metálica. PVP foi utilizado como agente estabilizante, durante a síntese. Os resultados mostram que os nanofluidos, com baixa concentração (até 1000 ppm) apresentaram valores de condutividade térmica efetiva de até 18% de incremento.

Teng et al., (2016) desenvolveram um sistema de síntese de chamas de oxigênio-acetileno (OAFSS), para produzir nanofluidos de nanotubos de carbono em base água através do método de um passo. Seus resultados mostraram um incremento de 4,85% para a condutividade térmica dos nanofluidos produzidos por esse método. A Fig. 2.13 mostra o esquema representativo do aparato experimental utilizado por esses autores.

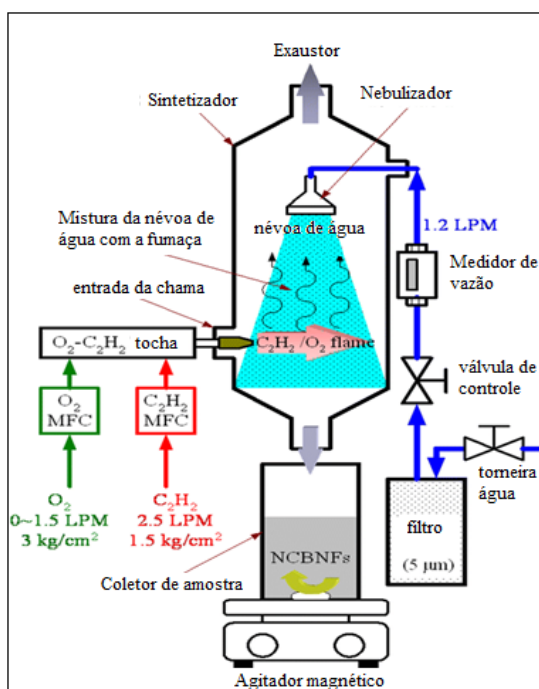


Figura 2.13 - Representação esquemática da síntese OAFSS de nanofluidos de nanotubos de carbono pelo método de um passo utilizado por Teng et al., (2016). (Adaptada)

2.2.2 Método de “dois passos”

É o método mais amplamente utilizado na preparação de nanofluidos. Esse método se baseia em duas etapas para a síntese, a primeira etapa consiste na síntese das nanopartículas como forma final de pó ultrafino, que pode ser feita por qualquer rota já citada acima (química ou física). A segunda etapa é a dispersão dessas nanopartículas no fluido base. Nessa etapa, a dispersão pode ocorrer de diferentes formas, utilizando mecanismos de dispersão como homogeneizador a alta pressão, banho ultrassônico, sonda ultrassônica, agitador magnético (em determinados casos) que ajudam a promover a melhora da estabilidade. Assim, como o método de “um passo”, apresenta algumas vantagens e desvantagens. Essa técnica é adequada para a

dispersão de qualquer tipo de nanopartículas, porém tem uma maior tendência de gerar mais aglomerações causando um efeito negativo nas propriedades dos nanofluidos e na estabilidade final e também a oxidação das nanopartículas. Sua principal vantagem é a produção em alta escala de forma econômica e de baixo custo, além de possibilitar as várias combinações de fluidos base com tipos e formas de nanopartículas. Devido a tendência das nanopartículas se aglomerar por causa da sua grande área e energia superficial, o uso de agentes estabilizante se faz necessário para prolongar a estabilidade final dos nanofluidos. A Fig. 2.14 mostra um esquema representativo da preparação de nanofluidos utilizando o método de “dois passos”.

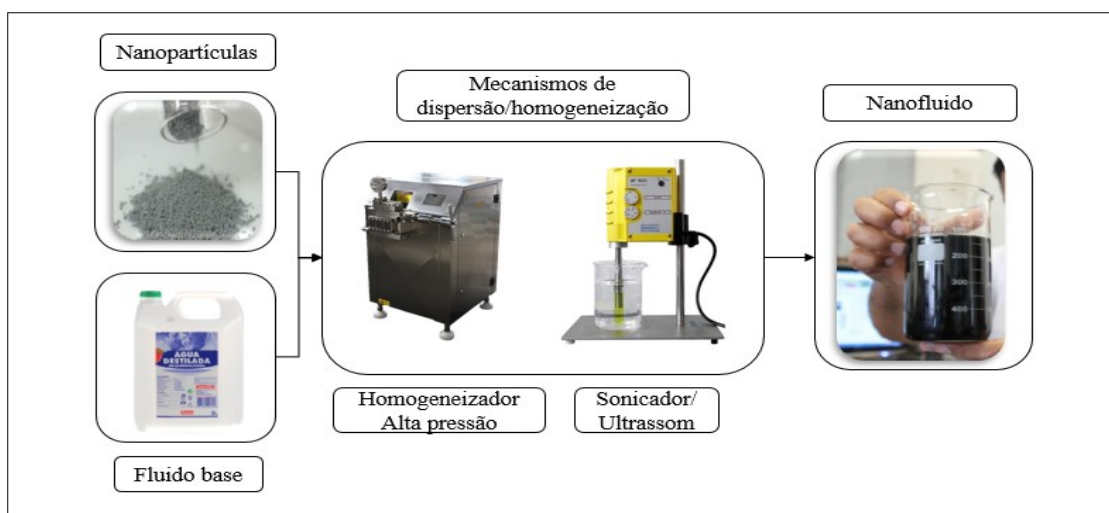


Figura 2.14 – Esquema da preparação de nanofluidos pelo método de “dois passos”.

Fonte: Elaborado pela autora.

2.3 Caracterização das propriedades dos nanofluidos

A caracterização dos nanofluidos é uma etapa muito importante para a avaliação de suas propriedades termofísicas, sendo necessárias técnicas para confirmação de interações ou reações entre as nanopartículas e entre elas com o fluido base. Em geral, possui as etapas de caracterização das nanopartículas para um melhor entendimento da influência da forma, tamanho e tipo sobre as propriedades térmicas; e a medição das propriedades térmicas como condutividade térmica e estimativa do coeficiente convectivo de transferência de calor, propriedades de transporte como viscosidade, massa específica e calor específico. Algumas das técnicas mais utilizadas para caracterização das nanopartículas são: FTIR (Espectroscopia de

infravermelho por transformadas de Fourier), microscopia eletrônica de varredura por campo de emissão (FESEM), microscopia eletrônica de transmissão (TEM), análise de pH, de tamanho de partícula por DLS (*Dynamic Light Scattering*), potencial zeta, espectroscopia UV-vis, espectroscopia Raman, difração de raios-x (DRX), entre outras.

Na caracterização dos nanofluidos, além da condutividade térmica e viscosidade, outra propriedade termofísica bastante comum no estudo de nanofluidos e sua caracterização é o coeficiente convectivo de transferência de calor (h). Na literatura, é comum a utilização de bancadas experimentais para determinação do coeficiente convectivo de transferência de calor, através do escoamento em tubos cilíndricos sob regime turbulento, transitório e laminar, com a utilização de nanofluidos e também sua estimativa por meio de simulações. Dentro do grupo de pesquisa do LEST-nano (UFU), trabalhos de grande relevância já foram concluídos, como o de Paz (2015), Hoffmann (2014), Gómez (2015) e Flores (2016), nessa linha de pesquisa com bancadas experimentais para determinação do coeficiente convectivo de transferência de calor utilizando nanofluidos de prata, grafeno e nanotubos de carbono. O aumento da transferência de calor convectivo foi relatado ainda por Zeinali Heris et al., (2007); Kim et al., (2009); Jung et al., (2009) e Sharma et al., (2009). Em suas pesquisas relataram o aumento do coeficiente de transferência de calor pela aplicação de nanofluidos (BECK, 2008; XUAN e ROETZEL, 2000; CHOI et al., 2001; KEBLINSKI et al., 2002). Ding et al., (2006) *apud* Gomez (2015), utilizaram nanofluidos de MWCNT/água para a determinação do coeficiente convectivo de transferência de calor. Utilizaram uma concentração em massa de 0,5% e obtiveram uma instensificação máxima do coeficiente de transferência de calor local de 350%, para escoamento no regime laminar e Reynolds de 800.

Naghash et al., (2016) relataram o aumento do coeficiente convectivo de transferência de calor de nanofluidos de grafeno em água, avaliados em fluxo laminar e na região de transição, com concentrações de 0,025 a 0,1 wt%. Como dispersante, utilizaram “Ter-Polymer”. Os resultados indicaram um aprimoramento na condutividade térmica de 3,8% para a concentração de 0,1 wt%, enquanto o coeficiente convectivo de transferência de calor apresentou um incremento significativo de 34%, sendo esse incremento resultado do aumento da temperatura e do número de Reynolds.

Para a condutividade térmica e viscosidade, muitos pesquisadores têm feito essa caracterização medindo experimentalmente essas propriedades enquanto muitos outros estudando correlações preditivas já conhecidas da literatura. O modelo mais antigo para

previsão da condutividade térmica é o de Maxwell, proposto em 1873. Esse modelo, porém, é falho em muitos aspectos por considerar as hipóteses de partículas esféricas e ser válido apenas para concentrações reduzidas de nanopartículas, quando não é verificada as interações entre partícula-partícula. Já para a viscosidade, o modelo de Einstein de 1906, foi o pioneiro das correlações semi-empíricas para a determinação dessa propriedade de transporte.

2.3.1 Medição da condutividade térmica de nanofluidos

Como já foi elucidado, a condutividade térmica é uma das características mais importantes dos nanofluidos. Da literatura, tem-se observado que muitos trabalhos evidenciam a influência de vários fatores sobre a condutividade térmica dos nanofluidos, são eles: temperatura, concentração de nanopartículas, forma e tamanho das nanopartículas, tipo de material e uso de agentes estabilizantes. Em geral, é fato que a condutividade dos nanofluidos é maior que a do fluido base, porém em alguns trabalhos foram observados resultados diferentes (BUONGIORNO *et al.*, 2009; UTOMO *et al.*, 2012).

Ademais, várias inconsistências entre os valores de condutividade térmica dos nanofluidos encontrados na literatura têm mostrado que os métodos utilizados para medição não apresentam diferenças significativas. Porém, essas diferenças podem ser atribuídas principalmente à ocorrência de convecção, a falta de uma conformidade na definição das propriedades dos nanofluidos ou até mesmo padronização da metodologia de síntese. Flores (2016) discutiu sobre o trabalho de Buongiorno *et al.*, (2009) e afirmou não ter influência no resultado final da condutividade de nanofluidos o método de medição. Nesse trabalho de Buongiorno *et al.*, (2009), a condutividade térmica de amostras idênticas de nanofluidos foi avaliada, sendo distribuídas amostras em mais de trinta instituições de pesquisa no mundo todo com o intuito de analisar se havia ou não diferenças entre os métodos de medição adotados. No final, a análise dos resultados revelou que os resultados obtidos se encontravam dentro de um intervalo de $\pm 10\%$ sobre a média da amostra, havendo apenas alguns valores fora desse intervalo. Dessa forma, esse trabalho mostrou que as diferenças entre os resultados obtidos por técnicas diferentes não são apenas atribuídas aos métodos de medição, mas também às características específicas de cada nanofluido e as variações em sua composição.

A condutividade térmica de materiais, em geral, pode ser medida por métodos transientes ou em estado estacionário. De acordo com Abid *et al.*, (2014), os métodos estacionários necessitam de um longo tempo de medição, fazendo com que as informações

obtidas fiquem longe dos valores reais. Já os métodos transientes apresentam vantagens como menor tempo de medição e menor diferença de temperatura entre as medidas.

Com base no encontrado na literatura hoje, diferentes técnicas têm sido utilizadas para medir a condutividade térmica de líquido e sólidos, sendo adaptadas para medição em nanofluidos, dentre elas se destacam: técnicas transientes como a do fio quente (*Transient hot-wire*, THW), a do disco quente (*Transient plane source*) e o método 3ω , os quais se baseiam na mudança de temperatura e na difusividade térmica. O método do fio quente (THW) tem sido o mais amplamente utilizado (PAUL et al., 2010) devido a sua simplicidade de operação, precisão e rapidez na obtenção dos dados.

De acordo com Paul et al., (2010), o método (THW) foi sugerido pela primeira vez por Stalhane e Pyk *apud* Horrocks e McLaughlin (1963), em 1931 para medir a condutividade térmica absoluta de pós. Muitos pesquisadores modificaram o método para torná-lo mais preciso. Sua principal vantagem para aplicação em e fluidos é a sua capacidade para eliminar experimentalmente o erro devido a convecção. Além disso, esse método é muito rápido em comparação com outras técnicas. O projeto conceitual do aparelho de fio quente também é simples em comparação com os arranjos necessários para outras técnicas. Consiste em um fio de platina usado para a medição de temperatura e como aquecedor. Este método é baseado no princípio da medição da temperatura e resposta de tempo do fio submetido a um pulso de energia elétrica abrupta. Carslaw e Jaeger (1959) desenvolveram o modelo matemático (Eq. 2.1), para a temperatura ao redor da fonte de calor, uma linha infinita com saída de calor constante e massa desprezível, em um meio infinito.

$$\Delta T = -\frac{q}{4\pi\kappa} Ei\left(\frac{-r^2}{4Dt}\right) \quad 0 < t < t_1 \quad (2.1)$$

onde, κ é a condutividade térmica do meio no qual o fio está inserido, D é a difusividade térmica do meio, r é a distância do fio a que a temperatura é medida, e Ei é a integral exponencial, em que Ei é definido na seguinte equação (Eq. 2.2):

$$-Ei(\alpha) = \int_{\alpha}^{\infty} \frac{1}{u} \exp(-u) du = -\beta - \ln \alpha - \frac{\alpha^2}{4} + \dots \quad (2.2)$$

em que $\beta = 0,5772\dots$ (constante de Euler) e $\alpha = r^2/4Dt$.

Uma desvantagem desse método é que ele apresenta problemas de "efeitos finais" devido a não uniformidade do perfil de temperatura ao longo da faixa de medição, além de deteriorar a incerteza da medição para os dados de saída (ABID et al., 2014). Um método bastante semelhante ao do fio quente, chamado ponte quente, também está sendo amplamente utilizado e gerando bons resultados. Esse método foi criado a princípio, em 1979, por Gustafsson et al., (1979), sendo denominado de faixa quente transiente (*transient hot-strip*, THS), a qual substituiu a técnica do fio quente (THW) por uma fina tira de metal como aquecedor resistivo e termômetro. Esse método era um novo método rápido para medir simultaneamente a condutividade térmica e a difusividade térmica de materiais sólidos. Esse novo método foi idealizado pelo fato de a superfície de emissão de calor da tira ser mais de dez vezes maior quando comparada a do fio. Assim, a tira gerava um melhor contato térmico com a amostra e, conseqüentemente, conseguia liberar um menor fluxo de calor, somado a uma maior facilidade de manuseio. A teoria e o equacionamento da THW foram então adaptados para estabelecer as equações de trabalho apropriadas para THS. Apesar de todos os esforços e melhorias desse novo método, somente após mais de duas décadas de sua criação, o método criado por Gustafsson evoluiu para a chamada técnica transiente da ponte quente (THB) (HAMMERSCHMIDT et al., 2005). Essa nova técnica foi desenvolvida na Alemanha no *Physikalisch-Technische Bundesanstalt* (PTB), e preservou todas as vantagens do método da faixa quente, contudo, evitando as principais desvantagens. Por possuir uma disposição única do sensor, compensa de forma eficiente os efeitos finais e fornece um sinal de saída livre de compensação de alta sensibilidade e relação sinal-ruído. Assim, o método THB utiliza uma faixa múltipla de sensores em forma de folha e uma ponte simétrica de Wheatstone para fornecer efetiva auto compensações térmicas e elétricas. A parte central do método THB é um sensor termoelétrico.

O sensor THB é composto por uma folha de circuito impresso de níquel entre duas folhas de poli-imida (comercialmente conhecido como kapton[®]). Em geral, tem as dimensões de 120x60x0,055 mm³. O *layout* do sensor é composto por quatro tiras paralelas, em que cada tira possui um segmento curto e um longo, e todas elas conectadas em um circuito tipo ponte de Wheatstone, onde as tiras funcionam como resistências. O sinal de saída do sensor é alimentado por uma dada corrente (I_m), sendo formado apenas a partir do centro dos segmentos mais longos. As Figs. 2.15 e 2.16 mostram o esquema representativo do sensor THB feita por Abid et al., (2014), Hammerschmidt e Meier, (2006) e Mzali et al., (2010), evidenciando as

tiras paralelas do circuito, os segmentos longos (L_L) e curtos (L_s), a voltagem (V_{THB}), o comprimento efetivo (L_{eff}) e as distâncias entre as tiras (D_1 e D_2).

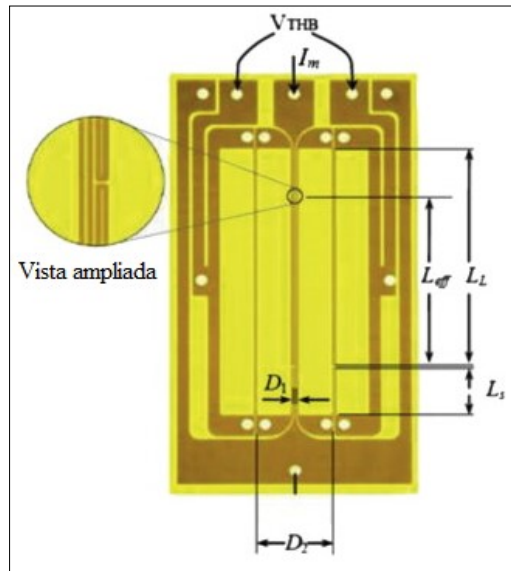


Figura 2.15 - Vista superior do sensor THB. Adaptado de ABID et al., (2014).

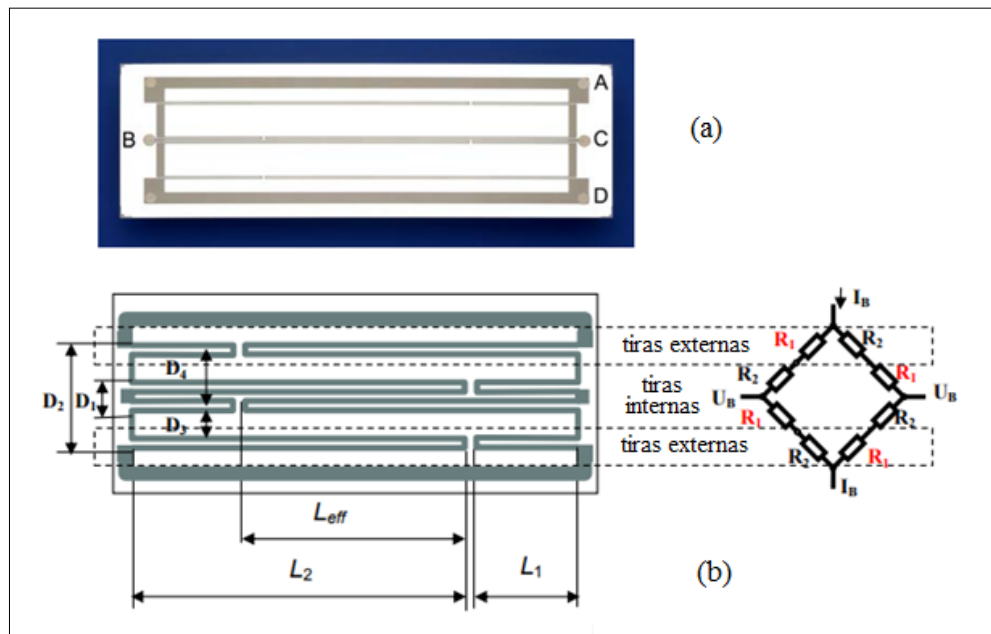


Figura 2.16 - Vista superior do *layout* do sensor de ponte quente transiente (THB) por (a) Hammerschmidt e Meier, (2006) e (b) Mzali et al., (2010).

De acordo com Mzali et al., (2014) durante a medição enquanto a temperatura da amostra for uniforme, a ponte é inerte e equilibrada. A passagem de corrente elétrica pelas

tiras estabelece um perfil de temperatura não homogênea predefinido fazendo com que a ponte fique em uma condição de desequilíbrio gerando uma tensão de saída. Assim, o sinal de saída de alta sensibilidade é livre de compensação e permite a medição da condutividade térmica e da difusividade térmica da amostra. Outra característica importante é que o sensor sempre estará totalmente rodeado de amostra, o que não permite erros devido a fiação do sensor ou captação de qualquer ruído externo.

A incerteza de medição do sensor THB é de 3% para a condutividade térmica e 9% para a difusividade térmica (HAMMERSCHMIDT e MEIER, 2006). A configuração do sensor THB é capaz de medir a condutividade térmica e difusividade térmica simultaneamente em uma única corrida. Este sensor pode trabalhar corretamente dentro da faixa de temperatura de -100 até 300°C para uma grande variedade de materiais, incluindo sólidos, pós, polímeros, cerâmica e líquido viscosos.

Juntamente com os métodos experimentais, o uso de modelos e correlações para a estimativa da condutividade térmica é uma prática bem comum também adotada por vários pesquisadores, não apenas por não ser possível a medição experimental, mas como uma forma de reavaliar os modelos já propostos e igualmente propor um novo modelo ou adaptação que seja adequada as propriedades do nanofluido em estudo. Além disso, deve-se notar as hipóteses utilizadas na formulação desses modelos antes de sua aplicação para determinação da condutividade térmica de nanofluidos, uma vez que podem não ser adequadas para determinado tipo de nanofluido.

Existem vários modelos disponível para a medição da condutividade térmica efetiva dos nanofluidos, mas existem grandes desvios entre eles. Atualmente, não há resultados teóricos disponíveis na literatura que predizem com precisão a condutividade térmica de nanofluidos (SIVASHANMUGAM, 2012).

Na literatura existem modelos convencionais para cálculo da condutividade térmica efetiva de nanofluidos. O clássico modelo de Maxwell foi o precursor, porém apresenta várias falhas e não descreve de forma real os dados. Na Tab. 2.2 são apresentados alguns dos modelos mais utilizados para previsão da condutividade térmica de nanofluidos.

Tabela 2.2 – Modelos convencionais para condutividade térmica de nanofluidos.

Autor	Modelo	Comentários
Maxwell (1873)	$\frac{k_{eff}}{k_{fb}} = \left[\frac{k_{np} + 2k_{fb} + 2\phi_v(k_{np} - k_{fb})}{k_{np} + 2k_{fb} - \phi_v(k_{np} - k_{fb})} \right]$	Considera partículas esféricas e concentrações reduzidas.
Bruggeman (1935)	$\phi_v \left(\frac{k_{np} - k_{eff}}{k_{np} + 2k_{eff}} \right) + (1 - \phi_v) \left(\frac{k_{fb} - k_{eff}}{k_{fb} + 2k_{eff}} \right)$	Com concentrações baixas, esse modelo equivale ao de Maxwell.
Hamilton e Crosser (1962)	$\left[\frac{k_{np} + (n - 1)k_{fb} - (n - 1)\phi_v(k_{fb} - k_{np})}{k_{np} + (n - 1)k_{fb} + \phi_v(k_{fb} - k_{np})} \right]$	Para partículas não-esféricas, com fator de forma $n=3/\psi$, em que ψ é a esfericidade.
Yamada e Ota (1980)	$\frac{k_{np}/k_{fb} + K - K\phi_v(1 - k_{np}/k_{fb})}{k_{np}/k_{fb} + K + \phi_v(1 - k_{np}/k_{fb})}$ $K = 2\phi_v^{0,2}(l_p/l_d)$	Para partículas cilíndricas como nanotubos de carbono, onde l_p é o comprimento e l_d o diâmetro das partículas.
Yu e Choi (2003, 2004)	$\frac{k_{enp} + 2k_{fb} + 2(k_{enp} - k_{fb})(1 - \beta)^3\phi_v}{k_{enp} + 2k_{fb} + (k_{enp} - k_{fb})(1 - \beta)^3\phi_v};$ $\left[1 + \frac{n\phi_{eff}A}{1 - \phi_{eff}A} \right]$	Modelos adaptado de Maxwelle Hamilton-Crosser, com $\beta=h/r$

onde k_{eff} é a condutividade térmica efetiva do nanofluido, k_f é a condutividade térmica do fluido base, k_{np} é a condutividade térmica das nanopartículas e ϕ_v é a concentração volumétrica de nanopartículas.

Como pode ser observado na Tab. 2.2, existem vários modelos que são capazes de prever a condutividade térmica de nanofluidos, levando em consideração determinadas características. No entanto, nenhum desses modelos é específico para determinado tipo de nanofluido, existindo ainda muitas divergências entre os dados caracterizados quando levantados por diferentes grupos de pesquisas no mundo todo.

2.3.2 Medição da viscosidade de nanofluidos

A viscosidade de um fluido está associada a taxa de deformação por ele sofrida quando uma tensão cisalhante é aplicada. Caracteriza a resistência ao escoamento de um fluido, além disso, está relacionada diretamente à potência de bombeamento e perda de carga. Em nanofluidos, a viscosidade é diretamente afetada pela concentração de nanopartículas, podendo aumentar a queda de pressão em sistemas de fluxo de bombeamento quando utilizados. Para a obtenção da viscosidade de nanofluidos por medição experimental, diferentes tipos de viscosímetros são encontrados na literatura, como por exemplo o capilar, oscilatório, que é um tipo pistão, e o viscosímetro tipo rotacional. O viscosímetro do tipo pistão consiste em um pistão metálico que se move dentro de uma cavidade cheia de fluido por influência de um campo eletromagnético. Para determinada intensidade do campo, o período de oscilação do pistão é proporcional ao valor da viscosidade.

O viscosímetro capilar tem seu funcionamento baseado na equação de Hagen-Poiseuille, atuando na medição do tempo que o fluido leva para fluir através de um tubo de pequeno diâmetro (tubo capilar). O tempo decorrido é diretamente proporcional à viscosidade cinemática (ν) desse fluido.

O viscosímetro rotacional utiliza a velocidade angular de uma parte móvel imersa no fluido para determinação da viscosidade. Apresenta variadas geometrias, como cone-placa, placa-placa, cilindros concêntricos. A Fig. 2.17 mostra os tipos de viscosímetros mais utilizados: (a) capilar, (b) rotacional de cilindro coaxial do tipo Couette e (c) pistão.

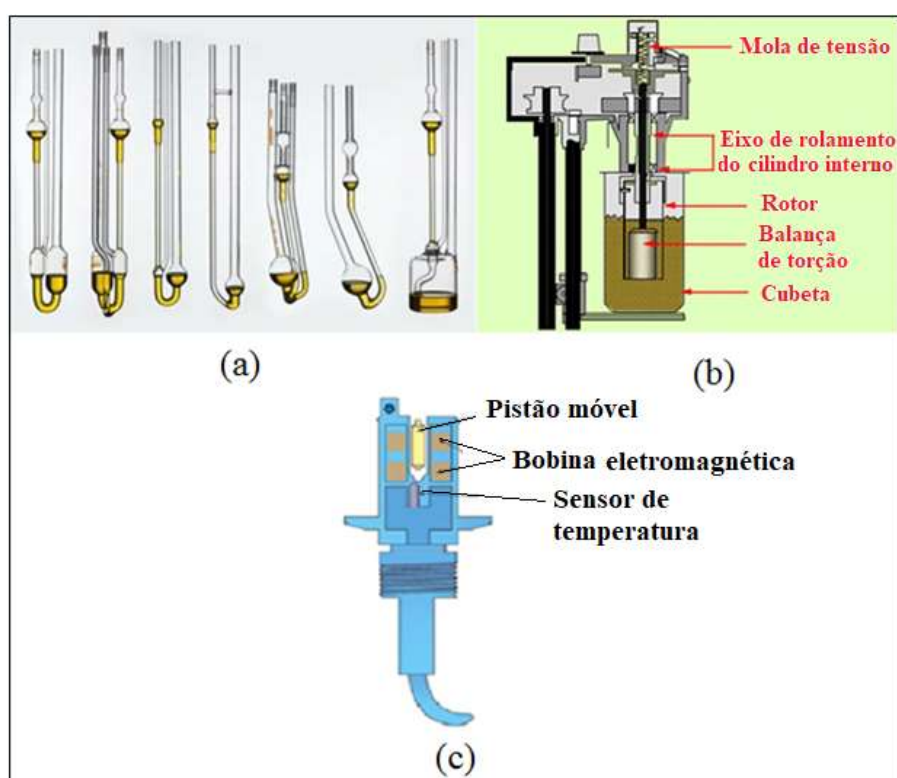


Figura 2.17 – Tipos de viscosímetros: (a) capilar, (b) rotacional de cilindro coaxial do tipo Couette e (c) pistão.

A viscosidade também pode ser estimada por modelos teóricos, entretanto, esses não podem prever com precisão essa propriedade pelo fato de que os nanofluidos nem sempre serem considerados fluidos newtonianos, pois, a partir de determinada concentração de partículas, podem se tornar não-newtoniano, não sendo válidos alguns desses modelos. Por estas razões, a medição experimental da viscosidade de nanofluidos é fundamental, para só então ser comparada com modelos teóricos.

Os modelos mais comuns e mais usados para prever a viscosidade de nanofluidos são mostrados na Tab. 2.3.

Tabela 2.3 – Modelos convencionais para estimar a viscosidade de nanofluidos.

Pesquisador	Ano	Correlação
Einstein	1906	$\mu_{nf} = \mu_{fb}(1 + 2,5\phi)$
Brinkman	1952	$\mu_{nf} = \frac{\mu_{fb}}{(1 - \phi)^{2,5}}$
Ward	1955	$\mu_{nf} = \mu_{fb}(1 + 2,5\phi + (2,5\phi)^2 + (2,5\phi)^3 + (2,5\phi)^4)$
Lundgren	1972	$\mu_{nf} = \mu_{fb}(1 + 2,5\phi + \frac{25}{4}\phi^2 + f(\phi^3))$
Batchelor	1977	$\mu_{nf} = \mu_{fb}(1 + 2,5\phi + 6,2\phi^2)$
Wang et al.,	1999	$\mu_{nf} = \mu_{fb}(1 + 7,3\phi + 123\phi^2)$
Maiga et al.,	2004	$\mu_{nf} = \mu_{fb}(1 - 0,19\phi + 306\phi^2)$
Chen et al.,	2007	$\mu_{nf} = \mu_{fb}(1 + 10,6\phi + (10,6\phi)^2)$
Abedian et al.,	2010	$\mu_{nf} = \frac{\mu_{fb}}{(1 - 2,5\phi)}$
Corcione	2011	$\mu_{nf} = \left(\frac{1}{1 - 34,87 (d_p/d_f)^{-0,3} \phi^{1,03}} \right) \mu_{fb}$

Além da concentração de nanopartículas, que pode influenciar na determinação da viscosidade levando a um incremento significativo, fatores como a adição de surfactantes diretamente no fluido base, pode afetar significativamente a viscosidade de nanofluidos.

2.3.3 Massa específica de nanofluidos

A massa específica de uma mistura sólido-líquido pode ser obtida a partir da conservação de massa, sendo essa a forma mais correta, ou pela regra da mistura (FONTES, 2015). De acordo com Colla (2012), a massa específica de nanofluidos pode ser geralmente calculada como médias ponderadas, conhecendo as propriedades do fluido base e do material das nanopartículas. Contudo, para a determinação da massa específica de nanofluidos a clássica regra da mistura é a mais utilizada. Essa relação foi inicialmente formulada para possibilitar o cálculo da massa específica de uma mistura composta por duas fases, uma sólida e outra líquida, sendo a fase sólida composta por partículas de tamanho micrométrico. Posteriormente, Pak e Cho (1998) adaptaram a regra da mistura, Eq. (2.3), considerando as partículas de tamanho nanométrico e possibilitando o cálculo da massa específica para nanofluidos.

$$\rho_{nf} = (1 - \phi_v)\rho_{fb} + \phi_v\rho_{np} \quad (2.3)$$

onde, ρ_{np} é a massa específica das nanopartículas, ρ_{fb} é a massa específica do fluido base e ϕ_v é a concentração volumétrica de nanopartículas.

Pak e Cho (1998) com a adaptação da regra da mistura, obtiveram um desvio máximo de 0,6% em relação à regra da mistura para suas amostras de nanofluidos de Al_2O_3 e TiO_2 em água com concentração máxima de 31,6% em volume.

2.3.4 Calor específico de nanofluidos

Calor específico é uma grandeza física intensiva que quantifica o calor necessário para elevação da temperatura de determinada massa de uma substância. Pak e Cho (1998) propuseram um modelo baseado na regra da mistura que considera o equilíbrio térmico entre as duas fases de uma mistura homogênea, sendo esse o primeiro modelo a ser utilizado para essa finalidade. A Eq. (2.4) apresenta o modelo de Pak e Cho (1998) para o cálculo do calor específico de nanofluidos.

$$c_{p,nf} = (1 - \phi_v)c_{p,fb} + \phi_v c_{p,np} \quad (2.4)$$

em que ϕ_v é a concentração volumétrica, $c_{p,fb}$ é o calor específico do fluido base, $c_{p,np}$ o calor específico das nanopartículas e $c_{p,nf}$ o calor específico do nanofluido a ser determinado.

Todavia, o modelo proposto por Pak e Cho (1998) adota considerações, o que faz com que sua aplicação para nanofluidos, que apresentem grandes diferenças entre a massa específica da nanopartícula e a do fluido base, não seja adequada, tornando-o inválido.

Uma forma mais adequada de se obter o calor específico de nanofluidos é a partir da primeira Lei da Termodinâmica, como mostrado por Fontes (2015). Porém, Xuan e Roetzel (2000) modificam o modelo de Pak e Cho (1998) passando a considerar a diferença entre as massas específicas da nanopartículas e do fluido base, propondo um novo modelo mostrado na Eq. (2.5):

$$c_{nf} = \frac{(1 - \phi_v)\rho_{fb}c_{p,fb} + \phi_v\rho_{np}c_{p,np}}{(1 - \phi_v)\rho_{fb} + \phi_v\rho_{np}} \quad (2.5)$$

sendo: ρ_{fb} a massa específica do fluido base e ρ_{np} a da nanopartícula.

Ainda de acordo com Fontes (2015), a Eq. (2.5) foi comprovada experimentalmente por Barbés et al., (2012) e é a mais adequada para a determinação do calor específico, sendo desconsiderada a regra da mistura (Eq. 2.4). Flores (2016) afirmou que o modelo modificado por Xuan e Roetzel (2000) possui uma maior concordância com os resultados experimentais, sendo o modelo mais utilizado e com resultados satisfatórios.

Murshed (2011a) e Murshed (2011b) também verificou a Eq. (2.5) e encontrou bons resultados experimentais, uma vez que os desvios máximos entre os dados calculados e os valores medidos foram inferiores a 10%.

2.4 Estabilidade coloidal dos nanofluidos e sua importância

Os nanofluidos são classificados como dispersões coloidais devido ao tamanho das partículas suspensas no líquido. As nanopartículas ou nanomateriais são tão pequenos e se mantêm em suspensão devido ao movimento browniano que impede a ação gravitacional a curto prazo. No entanto, elas tendem a se aglomerar devido às forças de atração e efeitos de dispersão, formando agregados, que podem sedimentar, obstruir micro canais e comprometer as propriedades dos nanofluidos. Além disso, a estabilidade é o fator crucial para a aplicação em trocas térmicas dos nanofluidos. Por essas razões, o estudo e a completa compreensão sobre a estabilidade de nanofluidos é fundamental para sua caracterização e aprimoramento de suas propriedades para posterior aplicação. Também é necessário se estudar e analisar os fatores que influenciam na estabilidade dos nanofluidos, as formas de se aumentar e manter a estabilidade e os mecanismos de estabilidade.

Em se tratando de nanofluidos, pesquisadores têm usado a estabilidade como forma de validação do nanofluido, para só então aplicá-lo, uma vez que as aglomerações afetam, de forma negativa, a estabilidade da dispersão, a reologia e desempenho geral das nanosuspensões. Devido ao comportamento das dispersões, de diferentes nanomateriais em solventes variados, ser diferente e depender de muitos fatores, é necessária uma compreensão completa da interação entre partícula-partícula e partículas-líquido para preparar um nanofluido estável. Ilyas et al.,

(2017) afirmou que ao longo dos anos, o avanço do desenvolvimento de equipamentos para a caracterização de nanofluidos ajudaram pesquisadores na síntese de nanomateriais em ampla gama de tamanhos e formas. No entanto, algumas lacunas em relação à informação detalhada sobre a estabilidade dos nanofluidos ainda não foram supridas. Assim, o entendimento completo sobre a estabilidade dos nanofluidos pode levar à preparação de diferentes combinações de nanofluidos estáveis com propriedades aprimoradas para diversas aplicações.

Devido ao tamanho das nanopartículas e sua elevada área superficial, elas possuem uma grande energia livre interfacial que as torna instáveis termodinamicamente, favorecendo a aglomeração entre elas de forma a reduzir a alta área superficial. Todos esses fatores influenciam diretamente nas dispersões coloidais e as aglomerações ocorrem espontaneamente, a menos que exista uma barreira energética que previna isso. No caso de dispersões coloidais, como os nanofluidos, a energia proveniente do movimento browniano das nanopartículas promove naturalmente essa barreira energética resultando no choque entre as moléculas do meio dispersante (líquido) e a superfície das partículas, bem como da colisão entre partículas. Dessa forma, a estabilidade é determinada pela interação entre as partículas durante as colisões.

De acordo com Shaw (1992), existe uma tendência natural de agregação das partículas em dispersões coloidais, devido ao resultado do movimento browniano e os frequentes choques entre elas, sendo a estabilidade determinada pela interação entre as partículas durante esses choques. A principal causa da agregação de partículas, segundo Shaw (1992), são as forças de atração de van der Waals. Assim, a estabilidade é a consequência da interação repulsiva entre duas camadas de cargas iguais e da afinidade entre a partícula e o solvente. A afinidade entre partícula-solvente provoca estabilização sobretudo por processos mecânicos. Já a adsorção de materiais, como polímeros sobre a superfície das partículas, favorece a estabilização, por causar um aumento da afinidade entre partícula-solvente, contudo, pode induzir a agregação, por favorecer também a interligação por meio de pontes (SHAW, 1992).

Javelicci Junior e Varanda (1981) apresentaram o ponto crítico de comportamento e estabilidade dos coloides a partir das diferentes interações entre as fases dispersa (partícula) e a fase de dispersão (contínua). Tais interações superficiais podem ser incluídas as coulombianas de repulsão eletrostática, as interações de van der Waals, as de repulsão estérica e as de solvatação; pressupondo diversos equilíbrios químicos nas fases. As interações entre partículas governam as propriedades dos coloides e dependem da distância de separação e da quantidade de partículas dispersas. As forças externas devido ao campo da gravidade ou ao cisalhamento, também influenciam a interação e as colisões entre partículas. De acordo com os autores, as

partículas adquirem cargas elétricas na superfície, quando expostas ao contato com solvente polar, por diferentes mecanismos, tais como: dissociação de grupos da superfície e adsorção ou dissolução de íons na superfície.

Neste contexto, um dos fatores que podem afetar a estabilidade coloidal dos nanofluidos é a temperatura. De acordo com Skoog et al., (2005), em um coloide com as partículas bem dispersas e estáveis, as partículas não irão coagular e sedimentar facilmente, apenas se sofrer aquecimento, agitação ou presença de um eletrólito (íons) no meio. O aquecimento da suspensão coloidal diminui a quantidade de íons adsorvidos na superfície das nanopartículas, e consequentemente, a dupla camada que mantém as nanopartículas longe o suficiente para não se aglomerar. Além disso, as partículas também podem adquirir quantidade de energia cinética suficiente para superar a barreira de proximidade imposta pela dupla camada. A Fig. 2.18 mostra o esquema representativo da dupla camada iônica onde esses fenômenos ocorrem.

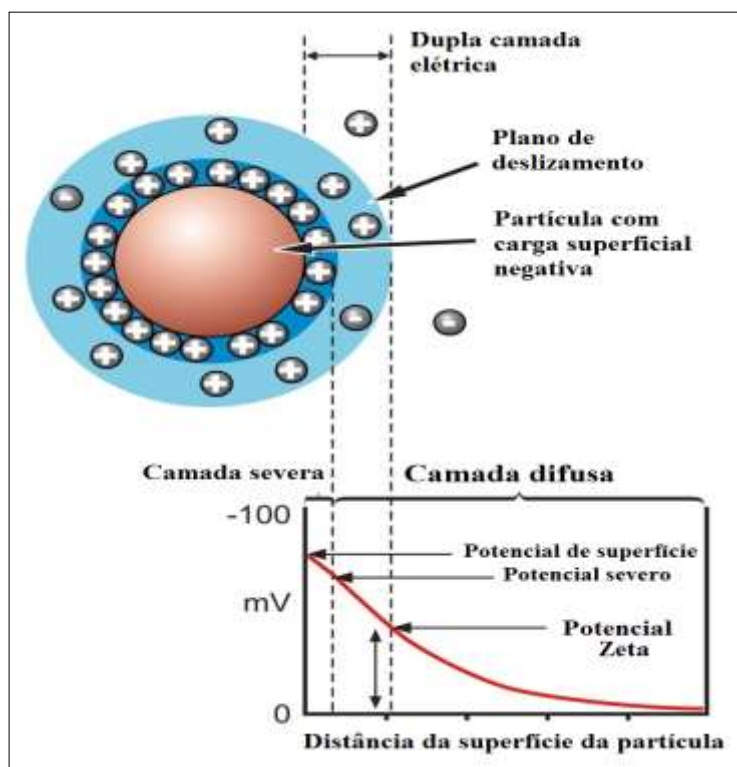


Figura 2.18 – Esquema da dupla camada de íons que mantém as nanopartículas distantes.

Fonte: Adaptado de (KUMAR e ARASU, 2018).

Com relação às interações intermoleculares, existem dois tipos básicos, as interações atrativas e as interações repulsivas. As forças atrativas são as de van der Waals, depleção e hidrofóbica, já as repulsivas são eletrostática, estérica e solvatação, atuantes entre as partículas

em suspensão. Quando as interações atrativas são dominantes, há uma maior tendência das partículas em se aderir umas às outras formando as aglomerações e posterior sedimentação (nanofluido instável). Quando as interações repulsivas predominam, a dispersão é tida como estável e assim permanecerá.

As interações de van der Waals, são sempre uma fonte primária de atração entre as partículas coloidais e estão sempre presentes entre partículas de mesma composição. Assim, para equilibrar essas forças e preparar dispersões estáveis, é necessário que as interações repulsivas entre as partículas sejam no mínimo de igual alcance e magnitude das forças atrativas de van der Waals. Para promover as forças repulsivas entre as partículas, diminuindo o efeito das aglomerações na estabilidade dos nanofluido, métodos mecânicos e químicos para prolongar a estabilidade da dispersão das nanopartículas no fluido base são utilizados, como o recobrimento das partículas formando os chamados *core-shell*, a estabilização eletrostática atuando na dupla camada elétrica, com a utilização de polímeros ou surfactantes adsorvidos ou ligados quimicamente na superfícies das partículas (estabilização estérica). A Fig. 2.19 mostra as principais forças moleculares de interação entre partículas.

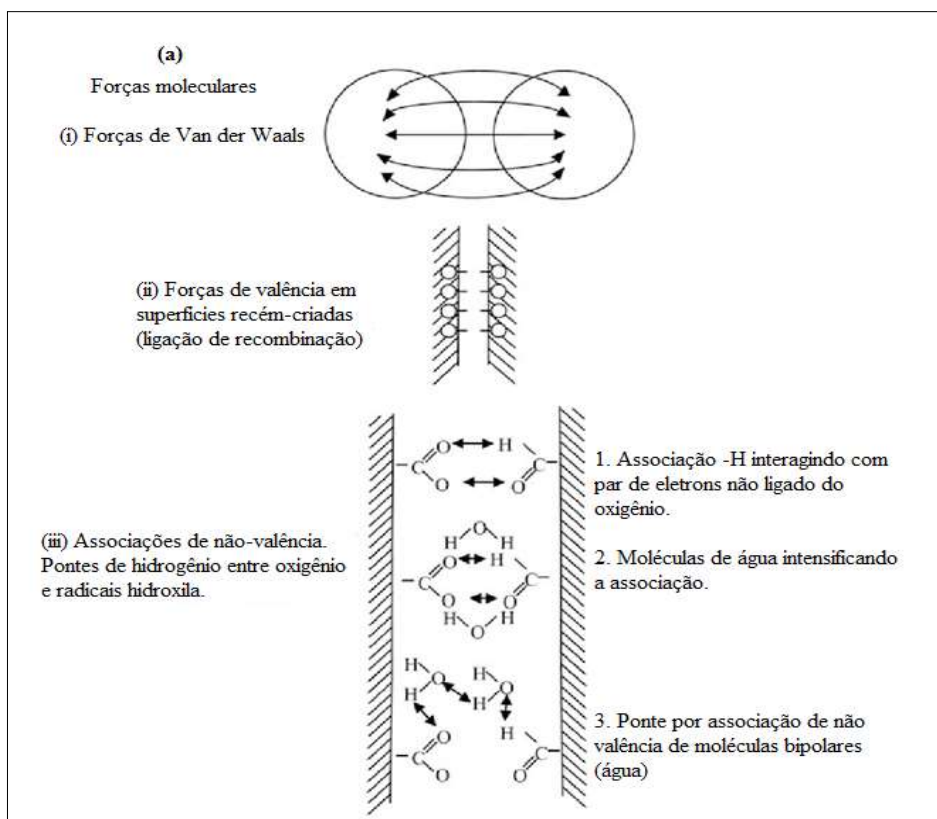


Figura 2.19 - Diferentes tipos de forças moleculares de interação entre partículas.

Fonte: Adaptado de ILYAS et al., (2017) *apud* PIETSCH (2005).

2.4.1 Mecanismos estéricos e eletrostáticos

As nanopartículas dispersas em um fluido tendem a se aglomerar espontaneamente para reduzir a grande energia livre de superfície. Porém, essa agregação ocorre de forma lenta e naturalmente, não sendo uma estabilização termodinâmica e sim uma estabilização coloidal (DURAN et al., 2006). Para promover a estabilidade coloidal, que é altamente dependente da fase dispersa (nanopartícula), é necessário a introdução de fatores que se contraponham às interações de atração de van der Waals, que provocam a agregação das nanopartículas. Assim, existem dois mecanismos principais que atuam nessa estabilização: o eletrostático e o estérico.

Na estabilização eletrostática, as forças entre as nanopartículas se originam das interações entre as duplas camadas elétricas que revestem as nanopartículas em suspensão. Quando as nanopartículas possuem cargas e potenciais de superfície de mesmo sinal e magnitude, as interações resultarão em repulsão entre essas nanopartículas, formando uma barreira de potencial que impedirá a aproximação prevenindo a agregação. Já a estabilização estérica ocorre quando as nanopartículas suspensas possuem em sua superfícies cadeias, geralmente orgânicas, adsorvidas ou ligadas quimicamente, com alta afinidade pelo solvente (fluido base). Quando as nanopartículas se aproximam, as cadeias presentes em suas superfícies se esticam devido à alta afinidade pelo solvente, ficam restritas ao pequeno espaço e perdem um pouco de entropia conformacional, gerando repulsão entre as cadeias orgânicas e consequentemente entre as nanopartículas. Ainda em alguns casos, com o aumento da concentração de moléculas adsorvidas na superfície das nanopartículas conduz também a uma contribuição para a repulsão devido ao efeito osmótico. Quando as moléculas adsorvidas carregam cargas elétricas (polieletrólitos), a repulsão se torna extremamente efetiva e é chamada de eletroestérica (DURAN et al., 2006).

A estabilização estérica pela adição de cadeias orgânicas (polímeros) na superfície das partículas é um dos mecanismos utilizados para controle da estabilidade de nanofluidos. Apresenta vantagens sobre a eletrostática por ser menos sensível à presença de eletrólitos, por promover a estabilização de dispersões em meio aquoso com meios não aquosos, por promover a estabilização em dispersões contendo baixas e altas concentrações de partículas, permitir, usualmente, que a floculação seja revertida. Geralmente níveis altos de repulsão são obtidos apenas quando se tem um alto nível de revestimento da superfície das nanopartículas. Para isso, uma forte adsorção é requerida para assegurar um alto nível de revestimento da superfície e um

bom solvente garante uma repulsão efetiva das cadeias do revestimento (VIALI, 2009 *apud* HUNTER, 1986).

Para a estabilização eletrostática, a carga superficial será obtida através de um ou mais dos seguintes mecanismos: adsorção preferencial de íons; dissociação de espécies carregadas na superfície; substituição isomórfica de íons; acumulação ou depleção de elétrons na superfície; e adsorção física de espécies carregadas na superfície (YU e XIE, 2012).

A estabilização eletrostática é um meio efetivo para contrabalancear as atrações de van der Waals existente entre as nanopartículas dispersas em fluidos base polar, como a água, e promover a repulsão elétrica (coulombiana) entre as nanopartículas. Quando dispersas em um líquido, as partículas podem ter íons adsorvidos em sua superfície formando uma camada carregada. Neste contexto, a dupla camada elétrica que envolve a partículas causa uma repulsão promovendo a estabilidade coloidal. Cosgrove (2005) listou as principais limitações do uso desse mecanismo de estabilização são: requer o uso de solventes polares; as partículas estabilizadas eletrostaticamente são sensíveis à adição de sais (íons), em especial contra íons de alta valência; desestabilização por variações de temperatura, como ciclos de congelamento-descongelamento; dependência da estabilidade com a concentração de partículas da dispersão; pH do meio e natureza dos íons envolvidos. Ainda afirmou que as dispersões estabilizadas eletrostaticamente são instáveis do ponto de vista termodinâmico, havendo apenas uma barreira cinética para prevenir a agregação.

Em pesquisas como a de Tang et al., (2006), o uso do polímero PMMA para modificar a superfície de nanopartículas de ZnO causando impedimento estérico, melhorou a dispersão em sistemas aquosos. Zhu et al., (2007), utilizou o polímero PVP (polivinilpirrolidona) em seus nanofluidos de grafite melhorando a estabilidade. O PVP é muito utilizado para a estabilização estérica, principalmente com nanopartículas de prata por promover o impedimento estérico e retardar o crescimento de aglomerações. De acordo com Yu e Xie (2012), o efeito estérico do polímero dispersante é determinado pela concentração do dispersante. Se a concentração de polímero for baixa, a superfície das nanopartículas são gradualmente revestida por moléculas do polímero com o aumento da concentração do mesmo. Kamiya et al., (1999) estudou o efeito da estrutura do polímero dispersante na interação eletroestérica e no comportamento de suspensões de alumina. Em análise dos resultados, uma razão ótima entre grupos hidrofílicos e hidrofóbicos foi obtida para a máxima força de repulsão e mínima viscosidade.

A Fig. 2.20 mostra a representação esquemática de mecanismos estéricos e eletrostáticos atuando em partículas isoladas.

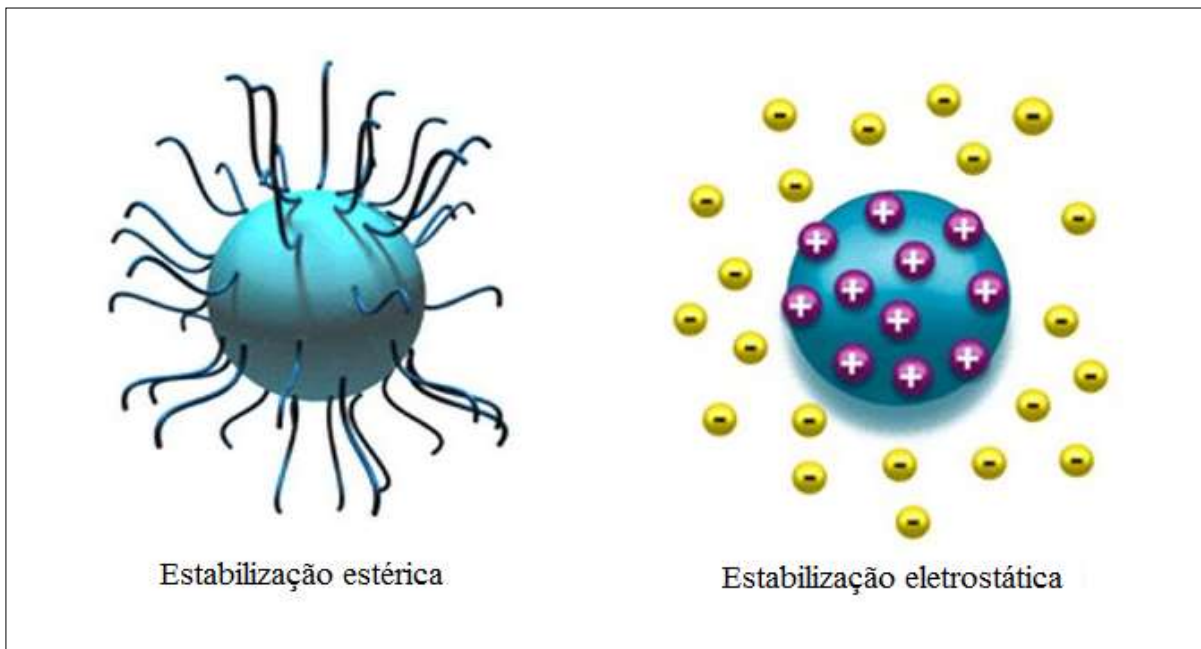


Figura 2.20 – Mecanismos de estabilização coloidal de nanopartículas: estéricos e eletrostáticos. Fonte: YU e XIE (2012).

2.5 Técnicas para melhorar a estabilidade de nanofluidos

Quando se fala de estabilização dos nanofluidos, várias técnicas são relatadas na literatura e utilizadas para melhorar a estabilidade. Isso acontece pela possibilidade de se alterar as interações existentes entre as nanopartículas. A obtenção de nanofluidos uniformes e altamente estáveis é possível mediante a aplicação de determinados métodos mecânicos e químicos. Os métodos mais comuns são tratados em detalhes nas subseções a seguir.

2.5.1 Tratamento químico

O tratamento químico das nanopartículas é uma das técnicas mais utilizadas e a que apresenta bons resultados a longo prazo. Ocorre por meio de reações químicas promovendo a adsorção de grupos químicos na superfície das nanopartículas. É um tratamento irreversível e que assegura uma boa interação entre as nanopartículas resultando na estabilização. Devido à grande área superficial das nanopartículas, essas apresentam também uma elevada energia em

sua superfície fazendo com que se aproximem umas das outras e se aglomerem na tentativa de baixar essa energia. Apresenta vantagens peculiares em relação às técnicas de tratamento mecânico, uma vez que estas podem separar os aglomerados de partículas momentaneamente, sendo possível uma provável reaglomeração ao longo do tempo durante a operação.

A estabilidade dos nanofluidos pode ser prolongada pelo uso de técnicas químicas, sendo elas: a adição de surfactantes, ajuste de pH e modificação de superfície de nanopartículas. As investigações da literatura até a data relatam que a combinação de técnicas mecânicas e químicas é a forma mais eficaz de preparar nanofluidos estáveis para a sua aplicação a nível industrial. Dentre os principais tipos de tratamento químico, alguns são mostrados mais detalhadamente abaixo.

2.5.1.1 Adição de surfactantes

Os surfactantes são agentes estabilizante amplamente utilizados para melhorar a tensão superficial, molhabilidade e a estabilidade de coloides e dos nanofluidos. Surfactante é uma palavra derivada da contração da expressão em inglês “*surface active agent*”, termo que significa, literalmente, agente de atividade superficial. Outros termos em português que designa o mesmo tipo de substância são tensoativo, dispersante ou estabilizante.

Adição de surfactantes em nanofluidos, exclusivamente utilizando o método de dois passos, é a metodologia mais simples e econômica de preparação de nanofluidos estáveis. A maioria dos surfactantes consiste em hidrocarbonetos de cadeia longa com componente hidrofóbica em uma extremidade e hidrofílica na outra. A presença desses dois componentes fornece uma forte ligação na interface entre partículas e líquido (ILYAS et al., 2017). Existe também a possibilidade de introduzir esses agentes de superfície durante a síntese das nanopartículas. Essa metodologia consiste no acoplamento de moléculas ou cadeias orgânicas funcionais na superfície das nanopartículas formando uma capa protetora que além de melhorar a estabilidade por criar uma barreira e minimizar as forças de atração, facilita também a interação com diversos solventes, dependendo da afinidade entre o tipo de surfactante e o solvente. Uma vantagem é a etapa única, possibilitando a síntese de nanofluidos pelo método de um passo.

Os dispersantes podem afetar significativamente as características da superfície de um sistema em pequena quantidade. Em um sistema de duas fases, um dispersante tende a se localizar na interface entre as duas fases, onde introduz um grau de continuidade entre

nanopartículas e fluidos. A molécula do surfactante é geralmente constituída por uma parte polar (ou iônica) e outra apolar (ou orgânica), referidas como “cabeça” hidrofílica (ou lipofóbica) e “cauda” hidrofóbica (ou lipofílica), respectivamente. A Fig. 2.21 esquema representativo das principais partes de uma molécula de surfactante SDBS.

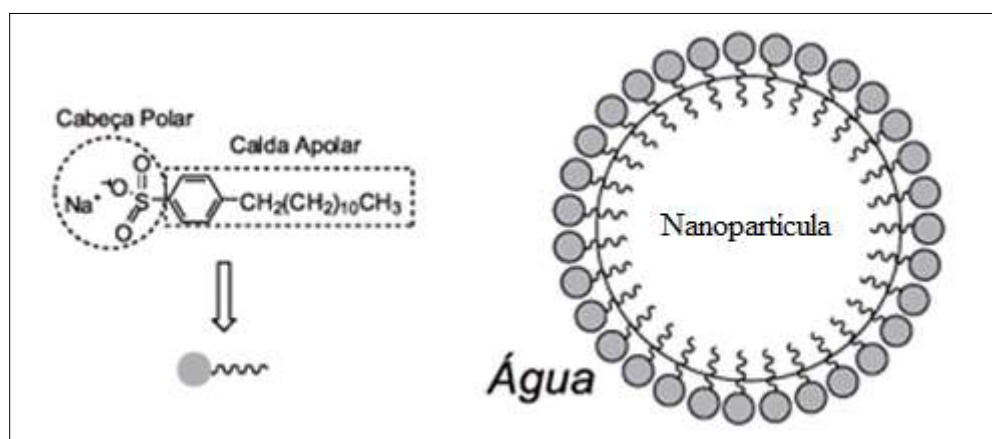


Figura 2.21 - Representação do surfactante SDBS (dodecil benzenossulfonato de sódio) e da micela formada por ele envolvendo uma nanopartícula.

Fonte: Adaptado de (RINALDI et al., 2007).

De acordo com a composição da cabeça da cadeia, os surfactantes são divididos em quatro classes: não iônicos, sem grupos de carga na sua cabeça (incluem óxido de polietileno, álcoois e outros grupos polares); aniônicos, com grupos de cabeça com carga negativa (grupos como ácidos graxos, sulfosuccinatos, sulfatos de alquila, fosfatos e sulfonatos); catiônicos, com grupos de cabeça carregados positivamente (aminas protonadas de cadeia longa e compostos de amônia quaternária de cadeia longa) e anfoteros com grupos de cabeça zwitteriônicos (carga depende do pH) (YU e XIE, 2012).

Como selecionar dispersantes adequados é uma questão fundamental. Em geral, quando o fluido base do nanofluido é um solvente polar, dispersantes solúveis em água devem ser os mais adequados; de outra forma, quando o fluido base for apolar, dispersantes solúveis em óleo, são os mais indicados. A seleção do surfactante adequado tem uma importância significativa para as características dos nanofluidos. Dodecilsulfato de sódio (SDS), dodecilbenzeno sulfonato de sódio (SDBS), brometo de cetrônio (CTAB), e a goma arábica são os surfactantes mais utilizados para dispersar nanopartículas em muitos fluidos comerciais e também em nanofluidos. Embora a adição de surfactante seja uma maneira eficaz de aumentar a dispersibilidade das nanopartículas, os surfactantes podem causar vários problemas (CHEN et

al., 2008). Por exemplo, a adição de surfactantes pode comprometer a transferência de calor. Os surfactantes podem produzir espumas durante o aquecimento, enquanto o aquecimento e o resfriamento são processos rotineiros nos sistemas de troca de calor. Além disso, as moléculas de surfactantes que se juntam nas superfícies de nanopartículas podem aumentar a resistência térmica entre as nanopartículas e o fluido base, o que pode limitar o aumento da condutividade térmica efetiva (YU e XIE, 2012). Os efeitos sobre a condutividade e viscosidade não são estudados sistematicamente. Além disso, a quantidade ótima a ser utilizada na estabilização de nanofluidos é obtida por métodos estudados experimentalmente, tais como (TAN et al., 2004; LI et al., 2007; SUN et al., 2008; YANG et al., 2011; ZHOU et al., 2012).

Outro fator importante é a concentração de surfactante, que pode influenciar as propriedades da superfície. Quando em quantidade insuficiente, as moléculas do dispersante podem inverter as forças repulsivas e persuadir as forças atrativas devido ao revestimento inadequado da superfície. Altas concentrações de surfactantes podem alterar propriedades termofísicas dos nanofluidos. Além disso, altas temperaturas podem prejudicar e desestabilizar os nanofluidos. Outro fator que causa problemas pelo uso de surfactante é a produção de espuma durante a operação de nanofluidos com surfactantes.

Yu et al., (2010) prepararam nanofluidos estáveis de Cu em etilenoglicol com a adição de PVP como surfactante. Seus resultados mostraram que a adição do surfactante promoveu uma significativa melhora na estabilidade do nanofluido, apesar dos efeitos negativos com relação a condutividade térmica.

Li et al., (2008) estudaram o efeito do pH e do surfactante SDBS na condutividade térmica de nanofluidos de cobre em água. Em seus resultados, obtiveram um aumento de 10,7% na condutividade térmica com frações mássicas de 0,1% de nanopartículas para valores ótimos de pH entre 8,5 - 9,5 e concentração de surfactante de 0,1% em massa.

Chiesa e Das (2009), em seus estudos de nanofluidos (Al_2O_3 , SiO_2 , SiC e Fe_2O_3) a base de óleo (óleo mineral de transformador e PAO (polialfaolefina isoparafínica)), usaram *Sorbitan monolaurate*, um aditivo alimentício, como agente estabilizante. As partículas foram estabilizadas por adição de uma quantidade constante desse dispersante de 0,25% em volume de ambos os fluidos base antes da adição das partículas, sendo mantidas a relação constante surfactante-fluido base de forma a não afetar as propriedades de condutividade térmica e elétrica de degradação do fluido base por meio do agente de estabilização. Ainda de acordo com os autores, essa quantidade de estabilizante foi suficiente para obter uma dispersão homogênea. Utilizaram um disruptor ultrassônico (2500W) com um banho de gelo para manter a

temperatura baixa, e as amostras descansaram por 8h antes de realizar qualquer medição. Observaram que as suspensões de Al_2O_3 , SiO_2 e SiC permaneceram estáveis durante vários dias, mostrando que o surfactante empregado cumpriu seu objetivo. Porém, a suspensão de Fe_2O_3 apresentou sedimentação já no primeiro dia.

Kole e Dey (2010) utilizaram ácido oleico pra estabilizar nanofluidos de alumina dispena em mistura de etilenoglicol/água. Seus nanofluidos permaneceram estáveis e após 80 dias não apresentou sedimentação, enquanto os nanofluidos produzidos sem o dispersante exibiu sedimentação após 2h de preparação.

Iyahraja e Rajadurai (2015) utilizaram polivinilpirrolidona (PVP) e dodecil sulfato de sódio (SDS) para estabilizar as nanopartículas de prata na água. Os nanofluidos com SDS exibiram melhor estabilidade do que os nanofluidos com PVP. Contudo, os nanofluidos com PVP demonstraram maiores valores de condutividade térmica do que os nanofluidos com SDS.

2.5.1.2 Ajuste de pH

O controle do pH em nanofluidos é uma técnica utilizada para melhorar a dispersão das nanopartículas e evitar a agregação possibilitando preparar um nanofluido estável. Durante as ultimas décadas, alguns estudos mostraram que a variação do pH do nanofluido é um parâmetro importante para aumentar a estabilidade e a condutividade térmica (GOUDARZI et al., 2015).

O pH dos nanofluidos está fortemente relacionado com o comportamento reológico das suspensões. As forças adesivas presentes nas nanosuspensões dependem do pH da sistema. Além disso, o grau de ionização tem um efeito significativo nas interações eletrostáticas entre partículas carregadas, e ao se alterar o grau de ionização, a estabilidade pode ser melhorada (ILYAS et al., 2017).

Para a investigação desse método, é crucial a determinação do ponto isoeletrico da dispersão. Ponto isoeletrico ou de carga zero é o valor de pH no qual uma molécula ou nanopartícula apresenta a carga elétrica nula. Nesse ponto, há um equilíbrio entre as cargas negativas e positivas dos grupamentos iônicos, sendo utilizado em nanofluidos para a determinação da estabilidade da dispersão. O ponto isoeletrico é determinado em análises de potencial zeta, e este é um indicador da estabilidade da dispersão. Para baixos valores de pH a concentração de ions H^+ é maior, e maior a prevalência de partículas com cargas positivas na dispersão. Em contrapartida, quanto maior o valor do pH, menor a quantidade de partículas carregadas positivamente, havendo uma prevalência de cargas negativas. A determinação do

ponto isoelétrico é importante devido a existência de cargas positivas e negativas influenciar na interação entre as partículas e as moléculas do líquido, além de estabelecer um estado de repulsão entre as próprias partículas aumentando a interação com o líquido e por consequência, favorecendo a estabilidade. De acordo com Fairhurst e O'Hagan, a tentativa de dispersar nanopartículas em uma condição de carga zero é inútil. A determinação do pH pode ser facilmente obtida experimentalmente pela utilização de pHmetros ou papel indicador.

Goudarzi et al., (2015) explicam que, para nanopartículas de óxidos metálicos, no ponto isoelétrico, as forças repulsivas são zero e para esse valor de pH, as nanopartículas estão próximas e aglomeradas. De acordo com a teoria Derjaguin-Landau-Verwey-Overbeek (DLVO) (WAMKAM, et al., 2011), quando o pH é igual ou próximo ao do ponto isoelétrico, as nanopartículas tendem a ser instáveis, formando aglomerados e precipitam. Assim, a compreensão dos efeitos do pH podem permitir a descoberta da natureza dos nanofluidos. À medida que o pH de uma solução se afasta do ponto isoelétrico, as partículas coloidais ficam mais estáveis e, em última instância, modificam a condutividade térmica do fluido. Huang e Wang (2009) afirmam que o estado de carga da superfície da nanopartícula é uma característica básica e é a principal responsável pelo aumento da condutividade térmica dos nanofluidos.

Lee et al., (2006) mostraram que o pH de nanofluidos de CuO-água variou perto do ponto isoelétrico das nanopartículas, porém as nanopartículas em suspensão coloidal se tornaram mais estáveis, possibilitando o aumento da condutividade térmica. Wamkam et al., (2011) estudaram as influências do pH no potencial zeta e a estabilidade em nanofluidos. Os autores mostraram que a condutividade térmica aumentou significativamente para uma concentração de nanopartículas de ZrO_2 e TiO_2 de 3% em massa próximo ao ponto isoelétrico, indicando que a estabilidade dos nanofluidos são influenciados por valores de pH.

Wang et al., (2009) investigaram a condutividade térmica de nanofluidos de Cu e Al_2O_3 em água sob diferentes valores de pH. Os resultados deste estudo mostraram que para baixos valores de pH, a condutividade térmica relativa aumentou com o pH para diferentes frações mássicas de nanopartículas, enquanto que para valores de pH mais elevados, essa proporção diminui. Concluíram que um valor de pH ótimo pode resultar em condutividades térmicas maiores para os nanofluidos. Habibzadeh et al., (2010) avaliaram nanofluidos de SnO_2 -água e concluíram que para valores de pH longe do ponto isoelétrico, a estabilidade da dispersão foi aumentada, juntamente com a condutividade térmica. Gowda et al., (2010) investigaram os efeitos do valor do pH na condutividade térmica de nanofluidos de Al_2O_3 em água, com nanopartículas com um tamanho de 40-50 nm. Eles mostraram que para valores de pH mais

baixos, houve menos agregação das nanopartículas, maior estabilidade da dispersão e maior condutividade térmica efetiva.

Yousefiet al., (2012) investigaram experimentalmente o efeito da variação do pH de nanofluidos de MWCNT-água na eficiência de um coletor solar de placa plana. Seus resultados indicaram que uma maior diferença entre o pH do nanofluido e o pH do ponto isoelétrico leva a uma maior eficiência no coletor. Recentemente Goudarzi et al., (2015), invetigaram o efeito da variação do pH de nanofluidos de CuO e Al₂O₃ em água sobre a eficiência de um novo coletor solar com geometria cilíndrica. Os experimentos foram realizados para concentrações de 0,1 wt% (CuO) e 0,2 wt% (Al₂O₃), variando o pH e aplicados no coletor solar. O dispersante SDS foi utilizado para melhorar a estabilidade após o processo de sonicação. Seus resultados indicaram que a variação do pH dos nanofluidos, para valores longe do ponto isoelétrico das nanopartículas, aumentou a eficiência térmica do coletor. Para o nanofluido de CuO, em pH=3, a eficiência obtida foi de 52% em comparação ao pH=10,5. Para o nanofluido de Al₂O₃, em pH= 10,5, a eficiência do coletor foi de 64,5% maior do que para pH= 9,2.

Em um estudo recente de Konakanchi et al., (2014), prepararam nanofluidos de Al₂O₃/propilenoglicol/água, SiO₂/propileno/água e ZnO/propilenoglicol com concentrações de 0 a 10,0 vol% e tamanho médio de partícula de 10 a 70 nm. Os nanofluidos à base de água foram preparados para estudar a relação de pH com a temperatura, a concentração e tamanho de nanopartículas. Seu resultados mostraram que o pH dos nanofluidos diminuiu com o aumento da temperatura e aumentou com o aumento da concentração volumétrica das partículas. Para o mesmo nanofluido, a uma concentração volumétrica fixa, o pH foi maior para partículas de maiores tamanhos. Ainda, a partir dos dados experimentais, foram desenvolvidos modelos empíricos para os três nanofluidos para expressar o pH como funções de temperatura, concentração volumétrica e o tamanho das nanopartículas, sendo a Eq. 2.6 o modelo proposto por esses autores:

$$\frac{pH_{nf}}{pH_{fb}} = (z_1 \phi^2 + z_2 \phi + z_3) \left\{ z_4 \left(\frac{T}{T_0} \right)^2 + z_5 \left(\frac{T}{T_0} \right) + z_6 \right\} \left\{ z_7 \left(\frac{d}{d_0} \right)^2 + z_8 \right\} \quad (2.6)$$

Ho et al., (2010) produziram nanofluidos de Al₂O₃/água com nanopartículas de tamanho médio de 33 nm para estudar a convecção natural de nanofluidos em câmaras quadradas. O

pH=3 foi ajustado para diferentes concentrações e nanofluidos estáveis foram obtidos por pelo menos duas semanas.

Assim, o ajuste do pH de nanofluidos é uma importante técnica capaz de melhorar a estabilidade, possibilitando uma dispersão estável, longe do ponto isoelétrico das nanopartículas, e garantindo bons resultados térmicos, sem comprometimento da condutividade térmica.

2.5.1.3 Tratamento da superfície das nanopartículas

A modificação de superfícies de nanopartículas é um método livre de surfactantes e é capaz de melhorar as características de dispersão atuando na estabilidade a longo prazo dos nanofluidos. De acordo com Ilyas et al., (2017), este método inclui enxertia (acoplamento), quimissorção (adsorção química), tratamento com plasma e muitas outras técnicas. O uso de nanopartículas funcionalizadas (com a superfície modificada) é uma técnica promissora adequada para garantir estabilidade ao nanofluido (Li et al., 2015). Basicamente, a superfície da nanopartícula é modificada pela ligação de um componente hidrofóbico ou hidrofílico, dependendo da aplicação, para melhorar a estabilidade desta quando dispersa no fluido base. As vantagens deste método de estabilização sobre outros métodos são que as partículas modificadas tendem a permanecer suspensas por mais tempo, e o efeito sobre as propriedades termofísicas dos nanofluidos é insignificante.

Pesquisas em várias áreas tem aplicado a técnica de modificação da superfície de nanopartículas para introduzir grupos hidrofílicos e lipofílicos, produzindo dispersões com boa estabilidade em água e óleo, bem como melhorando suas propriedades térmicas (ZHU et al., 2007; KAMIYA et al., 1999; TANG et al., 2006).

Contudo, a condutividade térmica efetiva e o calor específico podem ser alterados dependendo das propriedades dos agentes de funcionalização. Também a toxicidade e a polaridade de algumas nanopartículas podem ser alteradas usando este processo de modificação de superfície (Ilyas et al., 2017).

Yu-zhen et al., (2010) dispersaram nanopartículas de TiO_2 modificadas em óleo de transformador para produzir nanofluidos dielétricos. As nanopartículas sem modificação de superfície, com modificação de superfície utilizando ácido esteárico e modificadas com óleo de silicone foram utilizadas para estudar o efeito de diferentes tipos de partículas na resistência à ruptura (rigidez dielétrica) do óleo de transformador. Foi encontrado que a corrente alternada

(AC) e a rigidez dielétrica do óleo de transformador podem ser melhorados pela dispersão de nanopartículas de TiO_2 modificadas com ácido esteárico, o qual melhorou a dispersibilidade atuando na diminuição das aglomerações.

Em outro estudo, Li et al., (2010), produziram nanofluidos de prata em base óleo. As nanopartículas de prata foram produzidas por rota química, pela redução dos íons Ag^+ pela utilização de ácido ascórbico como agente redutor. Ácido oleico e n-butilamina foram utilizados durante a síntese das nanopartículas de prata para modificar a superfície, sendo as moléculas de ácido oleico ligadas para formação de uma camada protetora e a n-butilamina atuando como estabilizante. Nanofluidos produzidos foram avaliados e classificados como altamente estáveis, confirmando o bom desempenho da rota utilizada.

Li et al., (2012) utilizaram a modificação da superfície de nanopartículas de Fe_3O_4 para preparar nanofluidos a base de óleo isolante vegetal e avaliar as propriedades dielétricas. Foi utilizado ácido oleico para revestir a superfície das nanopartículas em solução de etanol antes da dispersão no óleo vegetal. Como resultado, obtiveram uma dispersão uniforme e as nanopartículas permaneceram dispersas por 30 dias após a preparação. Esses resultados comprovam o sucesso do método, sendo uma boa metodologia a ser aplicada na estabilização de nanofluidos.

Oliveira et al., (2017) aplicaram essa metodologia para produzir nanofluidos de TiO_2 em água com modificação da superfície das nanopartículas com o polímero PVA (polivinil-álcool). As nanopartículas foram modificadas com duas concentrações distintas do polímero, 2,5 e 5g, e dispersadas em água destilada para produzir os nanofluidos em baixas concentrações. Seus resultados indicaram incrementos na condutividade térmica e pouca influência na viscosidade (máximo incremento de 4% em relação à água). A estabilidade foi avaliada pelo método da sedimentação e fotografias, permanecendo estáveis por aproximadamente 10 dias.

Sem et al., (2015) utilizou a técnica de modificação da superfície para introduzir grupos sulfonato e propril na superfície de nanopartículas de TiO_2 . Foram preparados nanofluidos com e sem modificação da superfície, sendo obtidos nanofluidos com alta estabilidade coloidal. A condutividade térmica foi medida, não sendo afetada pela modificação da superfície das partículas.

2.5.2 Tratamento físico ou mecânico

O tratamento físico ou mais comumente definido como mecânico inclui técnicas de mistura mecânica para atingir a estabilidade na preparação de nanofluidos. A mistura mecânica tem uma importância significativa para a desaglomeração das nanopartículas, uma vez que não altera o tamanho original das nanopartículas, apenas rompe o aglomerado de partículas que apresenta um tamanho maior e causa a sedimentação. As principais técnicas incluem a ultrassonicação, a homogeneização a alta pressão e a moagem úmida. De acordo com Ilyas et al., (2017), esses métodos são mais adequados para nanofluidos com baixas concentrações de nanopartículas. A seguir, cada uma dessas metodologias é explicada detalhadamente.

2.5.2.1 Ultrassonicação

A sonicação ou ultrassonicação é um procedimento que utiliza ondas sonoras, mais comumente o ultrassom, aplicado em determinados sistemas, como nanofluidos, com o objetivo de melhorar a dispersão das nanopartículas. A cavitação acústica a altas frequências (ultrassonicação) é bastante utilizada por promover a nucleação, o crescimento e o colapso de bolhas de vapor de um líquido, sendo também utilizada na dispersão e estabilização de nanofluidos. A ultrassonicação é a exposição das nanopartículas a vibrações da ordem de 20kHz dispersadas em um meio líquido, causando o fenômeno da cavitação (ondas de baixa frequência). Essas vibrações geram focos de baixa pressão no líquido suficientes para a formação de bolhas muito pequenas. A medida que se prolonga o tempo das vibrações essas bolhas entram em colapso, gerando uma onda de choques que circulam pelo meio líquido e resultam em impacto e aumento da tensão de cisalhamento, o que causa o rompimento dos aglomerados de partículas. A Fig. 2.22 mostra em detalhes o processo de homogeneização de nanofluidos utilizando ultrassom.

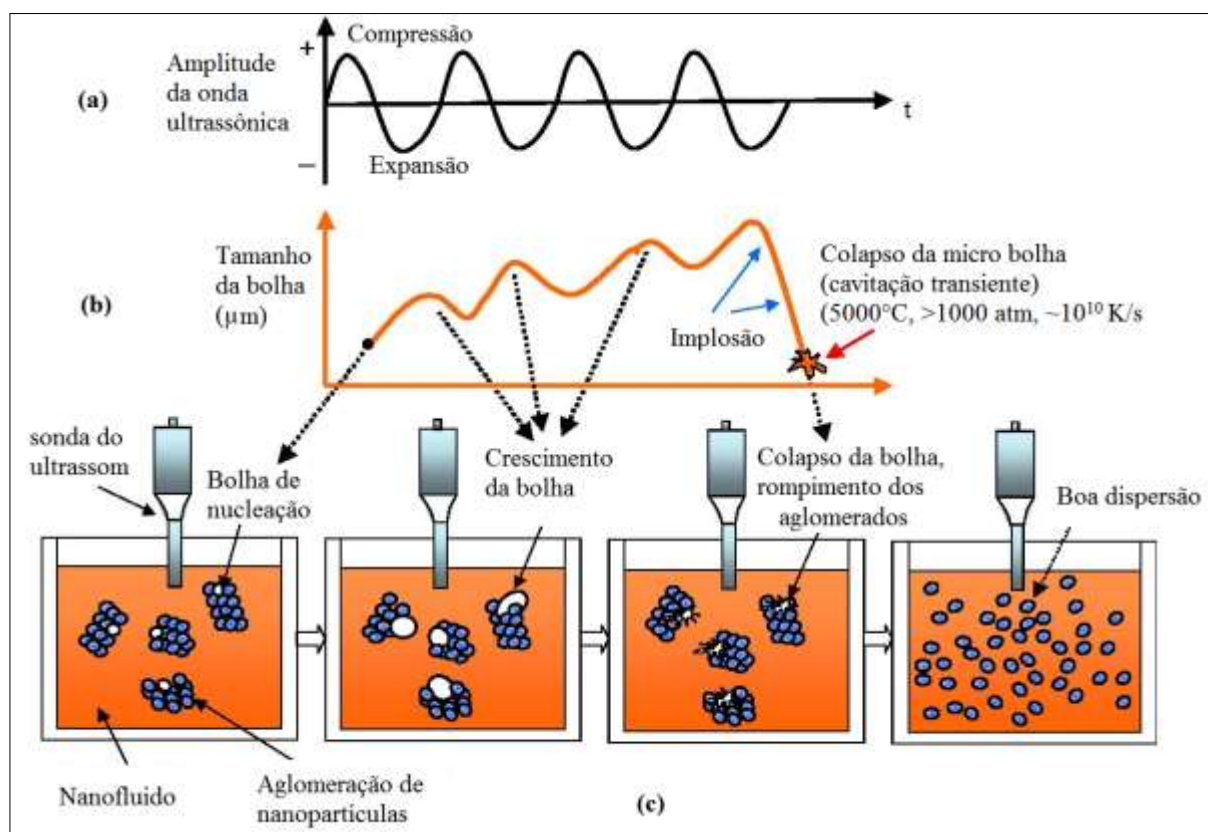


Figura 2.22 – Representação do colapso das bolhas de cavitação causando implosão e liberação das nanopartículas aglomeradas no nanofluido, (a) amplitude da onda ultrassônica, (b) tamanho da bolha, (c) fenômeno da cavitação ultrassônica. Fonte: Adaptado de Lan et al., (2004).

Essa técnica é comumente utilizada na síntese de nanofluidos, produzindo nanosuspensões uniformes e estáveis. No entanto, a estabilidade dos nanofluidos é influenciada pela frequência de sonicação e o tempo de sonicação. Ambos os parâmetros são diretamente proporcionais à melhora da estabilidade da nanosuspensão. Porém, poucos estudos relatam que o excesso de sonicação tem impacto negativo na estabilidade dos nanofluidos.

Estudos de Kole e Dey (2012) indicaram que o tamanho médio dos aglomerados aumentou após excesso de sonicação (após 60 h) para nanofluidos de ZnO/etilenoglicol. Lee et al., (2008) relataram o declínio na estabilidade dos nanofluidos de Al₂O₃/água após 5 h de sonicação. Em outro estudo, Kwak e Kim (2005), observaram que o tamanho médio de partícula aumentou após a sonicação contínua por 9h para nanofluidos de CuO/etilenoglicol.

O aparelho utilizado para romper as aglomerações utilizando a cavitação ultrassônica chama-se ultrassonicador e transmite a energia através da ponta de uma sonda, mas existem também os banhos ultrassônicos que transmitem energia através da água. Esses equipamentos

são encontrados comercialmente, sendo os sonicadores do tipo sonda mais eficazes do que todos os outros tipos de sonicadores. Isso devido o sonificador do tipo de sonda operar de tal forma que todas as ondas geradas a partir da sonda passar através da suspensão, causando o rompimento das aglomerações fazendo com que uma suspensão uniforme seja obtida. Geralmente, a temperatura do fluido submetido a ultrassonicação aumenta, devido à parte da energia das ondas ultrassônicas ser absorvida pelas nanopartículas e pelas moléculas do fluido base, aumentando sua energia cinética (ILYAS et al., 2017). Assim, se faz necessário o uso de equipamentos capazes de refrigerar de forma contínua e dissipar o calor gerado pela amostra de nanofluido que estiver sendo sonicada. Isso porque o excesso de calor também gera efeitos de aglomeração das nanopartículas.

Outro fator importante é a diferença entre os tipos de sonicadores, sendo os do tipo banho menos eficazes do que os sonicadores tipo sonda. Isso devido a dispersão ser imersa em um banho de água e as ondas ultrassônicas passarem através da água em direção a amostra. A passagem das ondas ultrassônicas é dificultada pela parede de vidro do recipiente e com isso não atingem de forma integral a amostra sonicada, diminuindo a eficácia do processo. Os sonicadores tipo banho ainda demandam mais tempo para desaglomerar os nanofluidos, quando comparados com os do tipo sonda.

Rehman et al., (2012) estudaram taxas de sedimentação de nanofluidos de Al_2O_3 /água em diferentes concentrações (1,0 -5,0 % em massa) e tempos de sonicação. Verificaram que os nanofluidos com concentrações mais altas apresentaram aglomerados com tamanhos maiores. Em outro estudo, Ilyas et al., (2014b), estudaram as taxas de sedimentação de nanopartículas de ZnO dispersas em misturas de etanol-água submetidas a banho ultrassônico. O processo de sonicação dos nanofluidos foi considerado um método efetivo para reduzir o tamanho médio das aglomerações de nanopartículas, sendo que o tamanho das aglomerações foi diminuído pelo aumento do tempo de sonicação. Resultados semelhantes foram encontrados nos estudos de Barrett et al., (2013).

2.5.2.2 Homogeneização a alta pressão

O método de desaglomeração mais efetivo é a homogeneização de alta pressão, que é um processo puramente mecânico (ILYAS et al., 2017). O princípio de funcionamento de homogeneizadores a alta pressão é a passagem forçada de uma suspensão por um orifício estreito seguida de colisão contra uma superfície rígida e imóvel em uma câmara à pressão atmosférica,

ou colisão contra um segundo fluxo sob pressão elevada. A redução instantânea da pressão associada ao impacto provoca o rompimento dos aglomerados reduzindo seu tamanho e melhorando sua dispersão dentro do fluido base. Esse rompimento provoca aumento da temperatura do meio, e, por causa disso, o equipamento deve ter um eficiente sistema de refrigeração, principalmente nos casos em que a molécula-alvo (nanopartículas funcionalizadas) são termossensíveis. Dentro do homogeneizador, o nanofluido circula dentro de uma câmara de interação na qual a pressão exercida pelos pistões sobre o líquido é controlada por uma válvula manual que indica a pressão através de um manômetro acoplado no equipamento. O processo de homogeneização é realizado pela ação de pistões que aplicam pressões que podem ir de 100 a 1600 bar (dependendo do equipamento), sendo geralmente trabalhado na faixa de 400 a 800 bar, valor suficiente para homogeneizar e não superaquecer excessivamente a amostra de nanofluidos, uma vez que as forças de atrito resultantes das forças de cisalhamento entre os pistões e o fluido faz com que a temperatura se eleve. A elevação da temperatura é um problema, pelo fato de causar desestabilização das nanopartículas em suspensão, pode provocar também o desacoplamento dos agentes estabilizantes ligados à superfície das nanopartículas, tudo isso causando a sedimentação das nanopartículas, além de poder provocar a evaporação do fluido base causando mudanças de concentração. Ilyas et al., (2017) afirmou que o aumento da temperatura pode chegar, em geral, de 17-21°C, para pressão de 100 MPa durante a homogeneização. Por esses motivos, o homogeneizador deve possuir um trocador de calor funcionando em conjunto com um banho térmico, que deve controlar a temperatura da água de circulação desse trocador de calor. Além disso, o processo é repetido muitas vezes até que um nanofluido estável e bem disperso seja obtido, contribuindo para o aquecimento do mesmo.

A Fig. 2.23 mostra em detalhes o funcionamento desse processo dentro da câmara de alta pressão, evidenciando o antes e o depois do fluido homogeneizado.

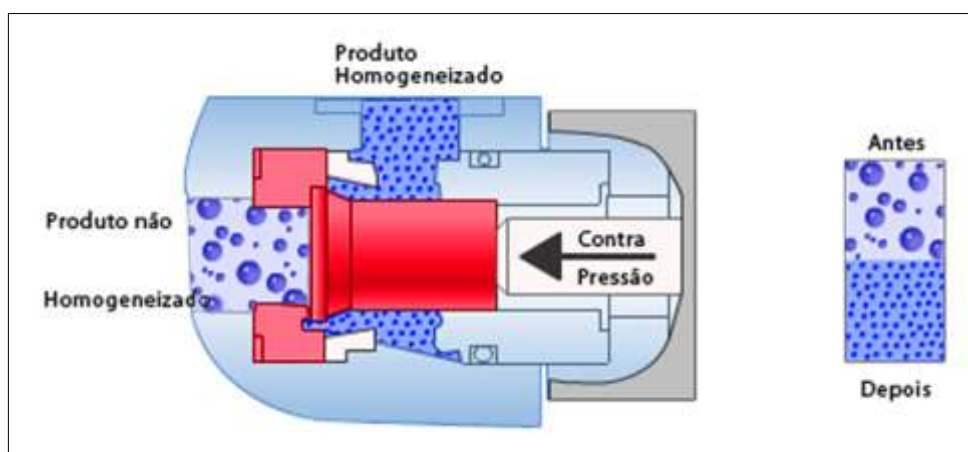


Figura 2.23 – Esquema do funcionamento do pistão do homogeneizador a alta pressão com o rompimento dos aglomerados de nanopartículas homogeneizando o fluido.

Basicamente, um esquema das etapas da síntese dos nanofluidos utilizando um homogeneizador a alta pressão é apresentado na Fig. 2.24(a) e o homogeneizador utilizado no LEST-nano em (b).

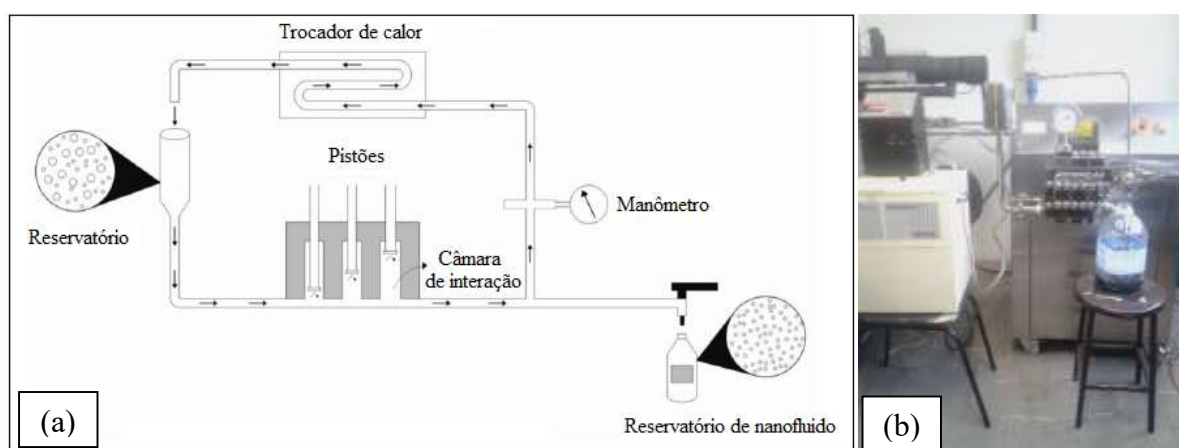


Figura 2.24 – (a) Esquema representativo do processo de homogeneização de nanofluidos utilizando homogeneizador a alta pressão (Flores, 2016), (b) foto do homogeneizador do LEST-nano.

Hwang et al., (2008) utilizou um homogeneizador de alta pressão para estabilizar nanopartículas de carbono (CB) dispersas em água e nanopartículas de prata em óleo de silicone. A partir de seus resultados, para diferentes nanofluidos e técnicas comparativas, foi mostrado que o homogeneizador de alta pressão é o método mais eficaz para atingir a nanosuspensão uniforme. Em uma investigação recente de Fontes et al., (2015), o

homogeneizador de alta pressão foi usado para dispersar nanotubos de carbono de parede múltipla (MWCNTs) e diamante sintético em óleo mineral. As nanosuspensões com diferentes concentrações de partículas exibiram boa estabilidade durante 24 h.

Fedele et al., (2011) desenvolveram um estudo experimental sobre a estabilidade de nanofluidos de nanobastões de carbono de parede simples (SWCNH), dióxido de titânio (TiO_2) e óxido de cobre (CuO), objetivando comparar as técnicas de moagem, sonicação e homogeneização a alta pressão, com relação à estabilidade de aprimoramento da condutividade térmica. A homogeneização a alta pressão foi o melhor método, e a adição de n-dodecilsulfato e polietilenoglicol (PEG) como dispersantes, respectivamente em SWCNHs-água e nanofluidos de TiO_2 -água, melhoraram a estabilidade dos nanofluidos.

2.5.2.3 Moagem úmida

O processo de moagem é usado na redução de tamanho dos materiais para produção de nanopartículas. Esse processo pode ser a seco ou por via úmida, sendo que, em geral, a moagem úmida é mais eficiente que a seco, que não consegue quebrar o material sólido de forma intensa e eficaz preservando suas características físicas.

É uma técnica física, em que as partículas são dispersadas em um meio líquido por cisalhamento, impacto, esmagamento ou atrito. O processo de moagem úmida consiste na agitação/rotação de um moinho carregado com esferas em contato com o fluido na consistência de uma lama, o qual se deseja reduzir o tamanho das partículas ou aglomerados. O moinho é rotacionado a alta velocidade e transmite energia cinética para as esferas que, em contato com as partículas, atua separando-as através de cisalhamento ou esmagamento, reduzindo seus tamanhos. Assim, as partículas são simultaneamente dispersadas no fluido base, ficando pronto a dispersão para o uso. Fatores que podem influenciar no tamanho das partículas produzidas e na estabilidade final, podem ser: o tamanho das esferas utilizadas na moagem, o tempo de processamento do material, a velocidade, o tempo de moagem. Com a aplicação correta dessa técnica, pode-se obter partículas uniformes e bem dispersas no fluido base.

Em uma investigação de Munkhbayar et al., (2013), a influência da moagem úmida na estabilidade de dispersões de nanotubos de carbono em água foi investigada. De acordo com os autores, a moagem tem um impacto significativo nas características de dispersão das nanosuspensões, sendo este processo altamente eficaz quando combinado com técnica química (modificação de superfície).

Joni et al., (2009) prepararam nanofluidos de TiO_2 utilizando o processo de moagem úmida. Utilizaram agentes de acoplamento para modificar a superfície das nanopartículas durante o processo de moagem de forma a melhorar a estabilidade da dispersão. Uma nanosuspensão uniforme foi obtida com 80 mV de potencial zeta. Relataram ainda que o tamanho de partícula obtido foi muito próximo do tamanho de partícula primário, sendo de 15 nm. Em uma investigação recente de Farbod et al., (2015), obteve uma melhor estabilidade do óxido de cobre (CuO), disperso em óleo de motor, pela aplicação do processo de moagem úmida por 3h e 300 rpm.

Uma desvantagem desse método é que certa quantidade de material é perdida durante o processo, ficando aderido às paredes do tambor, e também durante a limpeza. Além disso, este método não é eficaz em comparação com outros métodos devido à possibilidade de mudança na forma e tamanho primários das nanopartículas.

2.6 Métodos de análise da estabilidade de nanofluidos

A estabilidade dos nanofluidos é fundamental para sua aplicação e se faz necessária para garantir as propriedades tão desejadas nos nanofluidos. Por ser um sistema coloidal, as nanopartículas em suspensão todo endem a se aglomerar formando aglomerados que podem sedimentar e prejudicar as propriedades dos nanofluidos. Assim, o estudo da estabilidade dos nanofluidos é uma etapa crucial na sua caracterização. Existem algumas técnicas que possibilitam o controle e previsão da estabilidade de nanofluidos. Essas técnicas preveem o tamanho médio da nanopartícula quando dispersa no fluido base e estima o tamanho das aglomerações também. Muitos métodos têm sido desenvolvidos para avaliar a estabilidade de nanofluidos. Os principais são descritos nas seções seguintes.

Um fato importante que deve ser ressaltado é a necessidade de desenvolver uma metodologia padrão para avaliar a estabilidade dos nanofluidos, uma vez que na literatura são encontrados diferentes métodos de avaliação da estabilidade. Isso, impossibilita uma comparação do desempenho de variados nanofluidos, pelo fato de que o método utilizado para avaliar a estabilidade de um certo tipo de nanofluido pode não ser o mais adequado para outro nanofluido. A sedimentação é um dos maiores problemas encontrados em nanofluidos, porém, muitas técnicas são encontradas na literatura e aplicadas para a avaliação do processo de sedimentação de nanofluidos como a Espectroscopia UV-vis, Foto sedimentação, Observação visual, Potencial zeta e imagens de microscopia eletrônica de transmissão e varredura.

2.6.1 Potencial zeta e dispersão de luz dinâmica (DLS)

Potencial zeta e Espalhamento de Luz (DLS) são técnicas de análise de estabilidade através das repulsões eletrostáticas entre as partículas no sistema. O Potencial zeta é o potencial elétrico na dupla camada interfacial de uma partícula imersa num fluido localizada no plano de deslizamento em relação a um ponto de massa no fluido afastado da interface, e mostra a diferença de potencial entre o meio de dispersão e a camada estacionária de fluido anexada à partícula dispersa (Yu e Xie, 2012). É um indicador útil da carga superficial e pode ser usado para prever e controlar a estabilidade de suspensões coloidais de acordo com a relação do potencial com o pH. Assim, dispersões com alto valor de potencial zeta (negativo ou positivo) são eletricamente estáveis, enquanto baixos valores de potencial zeta indicam que as dispersões tendem a coagular ou flocular se tornando instáveis. De maneira geral, um valor de 30 mV (positivo ou negativo) pode ser usado como um valor arbitrário para separar superfícies de baixa carga de outras altamente carregadas. Dessa forma, espera-se que dispersões com potencial zeta de 30 a -30 mV sejam instáveis, de -30 a -60 mV e 30 a 60 mV sejam estáveis, enquanto acima de 60 mV sejam de excelente estabilidade, como é possível observar na Fig. 2.25 que relaciona o potencial zeta com o pH do fluido mostrando as regiões de estabilidade e instabilidade.

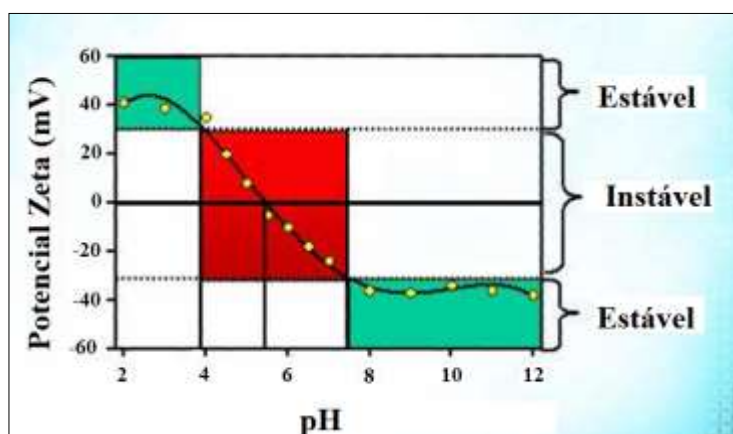


Figura 2.25 -Valores de potencial zeta em função do pH.

Mehrali et al., (2014) mediu o potencial zeta de nanofluidos de grafeno em água para avaliação da estabilidade. Observaram uma boa estabilidade antes do pH 3 e instabilidade entre pH 3 e pH 6, sendo o ponto de carga zero o pH 3,1. Aproximando-se do pH 10, o máximo valor de potencial zeta observado foi de 50 mV. E de acordo com os autores, isso revela que as força

de repulsão eletrostáticas entre as nanofolhas de grafeno foram suficientes para superar as forças de atração entre elas. Uma maior força eletrostática também pode conduzir a uma melhora nas interações partícula-partícula, tornando-as mais livres e distantes, de modo que a distância exceda o comprimento da ligação de hidrogênio entre as partículas e diminua ainda mais a possibilidade de coagulação e sedimentação. Na Fig. 2.26 é possível a visualização do potencial zeta em função do pH para esse nanofluido.

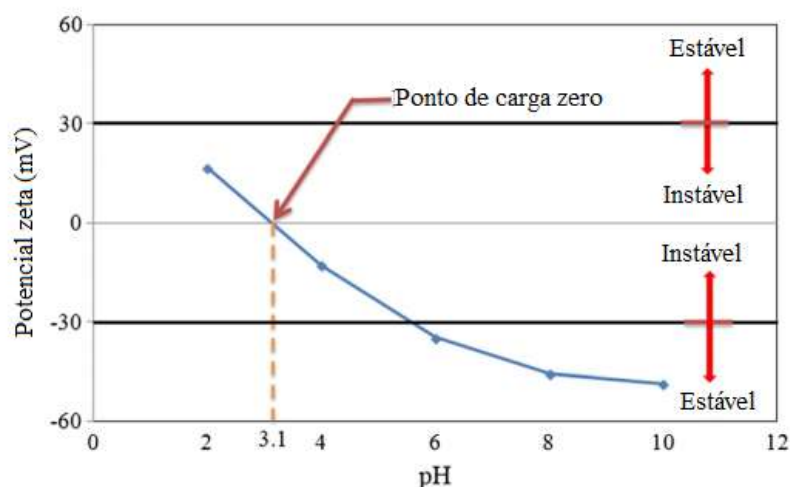


Figura 2.26 – Valores de potencial zeta de nanofluido de grafeno com área superficial de 750 m²/g em função do pH. Adaptado de Mehrali et al., (2014).

Aberoumand e Jafarimoghaddam (2016) mediram o potencial zeta de nanofluidos híbridos de WO₃-Ag/óleo de transformador como forma de avaliar a estabilidade. De acordo com os autores, a avaliação da estabilidade pela medição do potencial zeta está relacionada com as forças de repulsão eletrostática entre as nanopartículas. Havendo uma alta repulsão, pode-se concluir que as existem poucas colisões entre as nanopartículas e o nanofluido é considerado estável. Seu resultados mostraram boa estabilidade para todas as concentrações (1%, 2% e 4% em massa).

Outra técnica utilizada em nanofluidos para sua caracterização é o DLS (*Dynamic Light Scattering*), que determina o tamanho médio das nanopartículas no nanofluido. Em geral, o espalhamento de luz dinâmico é aplicado na caracterização de partículas, emulsões e moléculas que foram dispersas em um líquido. O movimento browniano das partículas em suspensão faz com que a luz (*laser*) seja espalhada com intensidades diferentes, e a análise dessas flutuações de intensidade resulta na velocidade do movimento browniano e assim, o diâmetro efetivo (D_{ef})

ou hidrodinâmico das partículas em equilíbrio térmico com o líquido, pode ser determinado usando a relação Stokes-Einstein (Eq. 2.8):

$$D_{\text{ef}} = \frac{K_B T}{3\pi\eta D_T} \quad (2.8)$$

sendo K_B a constante de Boltzmann, T a temperatura e η a viscosidade do líquido e D_T o coeficiente de difusão translacional da partícula. A Fig. 2.27 mostra o esquema representativo do funcionamento do DLS.

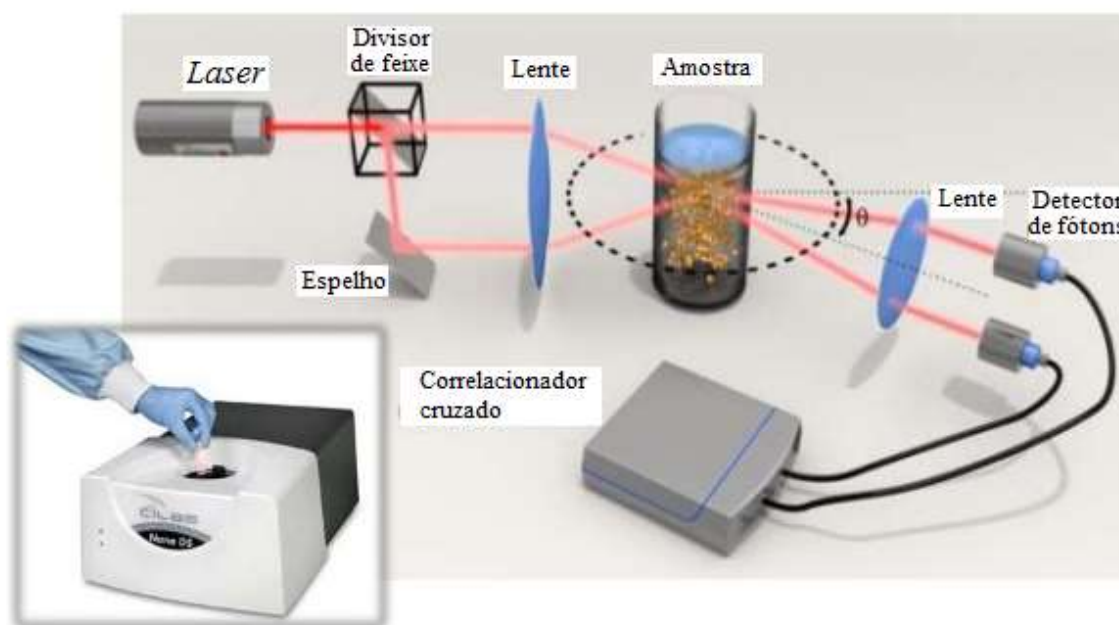


Figura 2.27 - Configuração típica para a dispersão de luz dinâmica (DLS).

Fonte: © 2018 LS Instruments.

Colla (2014) em sua tese, explicou que quando uma fonte de luz (*laser*), com uma frequência conhecida, é dirigida contra as partículas dispersas em um líquido, esta sofre uma dispersão cuja flutuação no tempo depende da velocidade de movimento das partículas (quanto menor as partículas, maior a sua velocidade), e essa variação é então relacionada com o tamanho da partícula. Com base nesse comportamento físico, o equipamento mede o movimento browniano das partículas na amostra e relaciona isso com um tamanho baseado em teorias estabelecidas. Ela usou essa técnica para avaliar a tendência das nanopartículas em agregar e,

eventualmente, se estabelecer, a distribuição do tamanho das nanopartículas no fluido ao longo do tempo, como parâmetro de controle.

O tamanho de partícula medido em um instrumento DLS é o diâmetro da esfera ideal que difunde na mesma taxa da partícula que está sendo medida. As medidas de DLS fornecem a distribuição de tamanho usando uma correlação que pode separar três populações diferentes existentes na amostra, mostrando um pico para cada população. Se, por uma medida, apenas um pico for encontrado, significa que uma grande maioria das partículas tem um diâmetro em torno do valor médio comum (COLLA, 2014).

2.6.2 Método da sedimentação

A sedimentação de nanopartículas em nanosuspensões é um fenômeno natural devido a gravidade que é auxiliada pela agregação entre partículas. A análise de sedimentação é uma técnica simples para avaliar a estabilidade dos nanofluidos. Devido ao tamanho das nanopartículas dispersas em um líquido, a tendência em se aglomerar é alta e isso faz com que o diâmetro médio aumente, permitindo a ação da gravidade e a sedimentação natural.

Existem três tipos de sedimentação em nanosuspensões, isto é, sedimentação de tipo disperso, sedimentação de tipo floculado e assentamento de tipo misto (ILYAS et al., 2013). O comportamento da sedimentação de tipo disperso pode ser visto em nanosuspensões com baixa concentração de partículas onde a altura do sedimento aumenta de baixo para cima. A concentração de nanopartículas acima da concentração crítica (equivalente a 1%) exibe comportamento de sedimentação de tipo floculado. Neste caso, a altura do sedimento diminui de cima para baixo e a solução fica mais clara a partir do topo. A sedimentação do tipo misto, separações multicamadas das partículas podem ser vistas. A aparência de multicamadas é devido aos diferentes tamanhos de aglomerados que se estabelecem em diferentes velocidades terminais e, portanto, criando separações multi-fase. O processo de sedimentação do tipo disperso de partículas segue a lei de Stokes e é altamente dependente do quadrado de tamanho de partícula/aglomerado, dado como (Eq. 2.8), (ILYAS et al., 2017).

$$v = \frac{g D_p^2 (\rho_p - \rho_f)}{18\mu} \quad (2.8)$$

Ilyas et al., (2017) ainda destaca que as alturas dos sedimentos podem ser registradas ao longo do tempo usando a técnica de visualização. Geralmente, uma câmera de alta velocidade deve ser usada para determinar as velocidades de sedimentação dos nanofluidos. A Fig. 2.28 mostra os diferentes cenários para nanofluidos estáveis e instáveis.

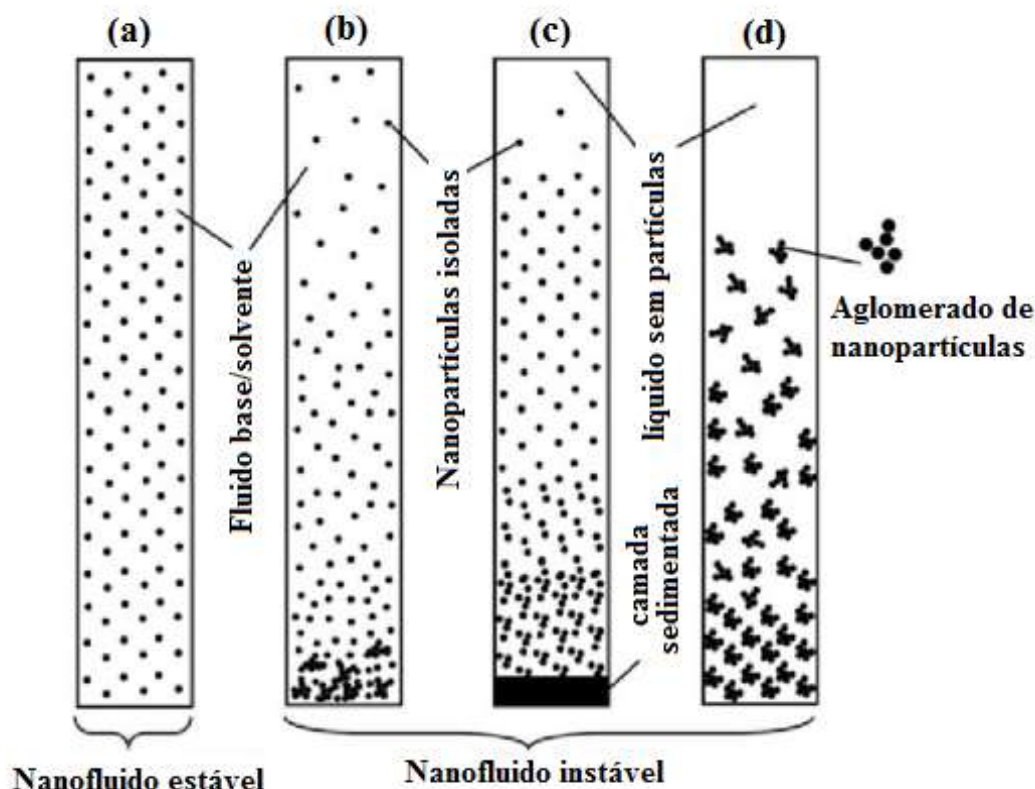


Figura 2.28 – Diferentes cenários de nanofluidos estáveis e instáveis. Adaptado de ILYAS et al., (2017).

O método mais simples e mais utilizado para avaliar a estabilidade de nanofluidos é o método da sedimentação. De acordo com Yu e Xie (2012), esse método se baseia na sedimentação da massa ou do volume de nanopartículas em um nanofluido sob um campo de força externo (gravidade) como um indicador de estabilidade de determinado nanofluido. O nanofluido é considerado estável quando a concentração de partículas for constante. Existe um aparato experimental descrito por Li et al., (2009) que estima a estabilidade pelo método da sedimentação. No entanto o mais comum é a utilização de fotos das amostras de nanofluidos para observar a estabilidade de acordo com o passar do tempo. Essa técnica consiste na avaliação visual de imagens registradas após a preparação do fluido e depois de um período de

tempo. Porém, para esse tipo de análise, a visão humana não é eficiente, pois é incapaz de verificar diferenças de padrões em pequenas variações de luz, cor, brilho e intensidade, tornando a técnica um tanto quanto imprecisa e com erros sistemáticos devido às diferentes interpretações que podem ser feitas a partir da observação visual de uma imagem.

Zhu et al., (2007) usaram o método do balanço da sedimentação para medir a estabilidade de nanofluidos de grafite e com a utilização de um aparato experimental imerso no nanofluido, mediram a massa de nanopartículas sedimentadas durante certo tempo e calcularam a fração mássica de grafite sedimentada. Uma desvantagem desse método é o longo período de observação.

Ilyas et al., (2014b) produziram nanofluidos de ZnO (0,1 a 5% em massa) dispersos em uma mistura de etanol-água (0-100% em massa) e avaliaram a sua estabilidade utilizando o método da observação da sedimentação em intervalos de tempos comparando nanofluidos com e sem a utilização de ultrassonicação na dispersão. Assim, puderam verificar que a ultrassonicação tem uma influência significativa sobre a estabilidade dos nanofluidos, sendo o processo de sedimentação mais acentuado sem a ultrassonicação. Observaram também que para baixas concentrações houve sedimentação das nanopartículas, enquanto para as concentrações mais altas, houve o fenômeno da floculação seguido da sedimentação. A Fig. 2.29 mostra as imagens dos nanofluidos produzidos por Ilyas et al., (2014b).

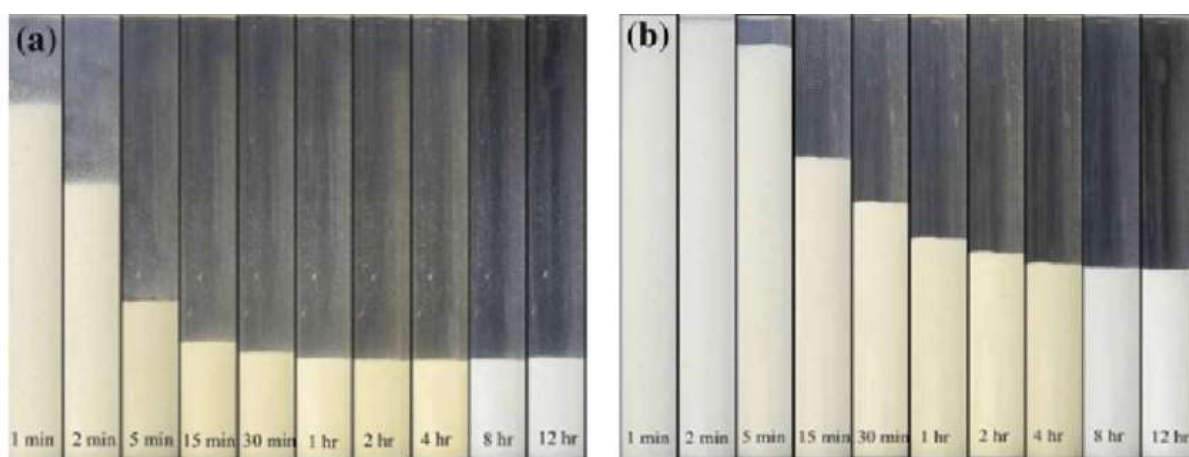


Figura 2.29 - Foto comparativa das taxas de sedimentação para nanofluidos de ZnO (5% em massa): (a) sem sonicação e (b) com sonicação após 30 minutos (40% de etanol). ILYAS et al., (2014b).

2.6.3 Espectroscopia UV-vis

Uma técnica muito comum e útil para a determinação qualitativa da presença de aglomerações de nanopartículas é a espectroscopia de absorção óptica na região do ultravioleta visível (UV-vis), que consiste em detectar a absorbância ou a transmitância de uma amostra quando essa é irradiada com luz monocromática, variando o comprimento de onda entre a faixa do visível, do ultravioleta e do infravermelho próximo. Nesse intervalo do espectro eletromagnético, os elétrons podem ser promovidos a níveis de energia superiores e gerar uma banda de absorção, que fornece uma relação entre a concentração do material absorvedor dada pela lei de Beer-Lambert. Nessa técnica, as nanopartículas são caracterizadas por absorção da radiação eletromagnética na região do ultravioleta visível, porém, esse processo depende muito do material a ser analisado devido ao número e arranjo dos elétrons nas moléculas ou íons absorventes. Além disso, de acordo com Colla (2014), a partir dos espectros UV-vis, é possível estimar as concentrações das substâncias, no caso de partículas esféricas, a banda de absorção, o tamanho das partículas e a posição do pico possuem uma relação linear que possibilita a estimativa do tamanho médio dessas partículas. De acordo com Ilyas et al., (2017), é o método mais utilizado para análise espectral de nanofluidos.

Uma forma de caracterizar nanofluidos por essa técnica é a comparação entre os espectros de UV-vis das dispersões recém preparadas e de tempos em tempos para verificação de sedimentação devido à ação do campo gravitacional. Essa análise é baseada na absorbância como parâmetro de estabilidade das nanopartículas em suspensão no nanofluido, uma vez que ocorrendo a diminuição da absorbância com o decorrer do tempo e da sedimentação natural. Assim, essa técnica confirma a sedimentação das nanopartículas com o tempo, sendo indicada para, juntamente com a análise visual, avaliar o processo de sedimentação em nanofluidos.

Leena et al., (2015) utilizaram a técnica de UV-vis para avaliar a estabilidade relativa de nanofluidos de TiO_2 em água (0,04 a 0,2% em massa), de forma a obter uma análise quantitativa da estabilidade coloidal medindo a concentração de nanopartículas na suspensão em função do tempo de sedimentação. Analisando os espectros, observaram uma pequena mudança para menores comprimentos de onda e uma diminuição na absorbância das amostras analisadas. A estabilidade dos nanofluidos foi avaliada então com relação ao tempo de estabilização, com medições de 30 em 30 minutos, sendo considerados estáveis por mais de 4h sem apresentar sedimentação visível e confirmada pelos espectros. A Fig. 2.30, tirada

diretamente do artigo de Leena et al., (2015), mostra os espectros Uv-vis, indicando o comprimento de onda de máxima absorção em 350 nm.

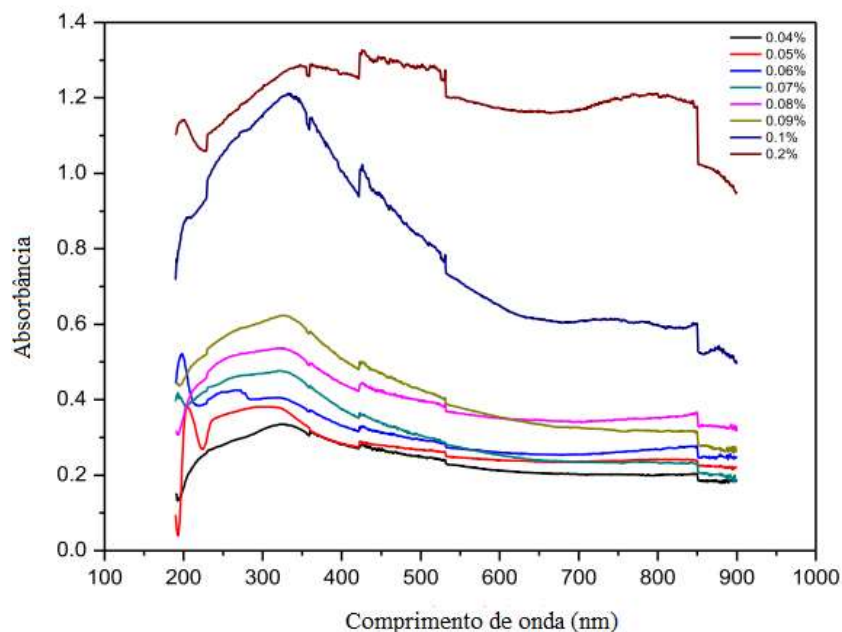


Figura 2.30 – Espectro de absorção UV-vis para nanofluido de TiO_2 -água.

Fonte: Adaptado de LEENA et al., (2015).

Mehrali et al., (2014) usou o método UV-vis na avaliação da estabilidade de forma quantitativa de seus nanofluidos de grafeno em água destilada para concentrações de 0,025; 0,05; 0,075 e 0,1 % em massa. Observaram uma diminuição da absorbância com o aumento do comprimento de onda, sendo notada uma forte banda de absorção com um pico em 280 nm. Houve um decréscimo da absorbância com a diminuição da concentração, evidenciando que quanto maior a concentração maior a absorbância e que as nanopartículas foram bem dispersadas. Assim, concluíram que os nanofluidos analisados foram estáveis, porém com a diminuição da absorbância, decorrente de possível agregação e sedimentação das nanopartículas.

2.6.4 Imagens MET e MEV para caracterização de nanopartículas

O uso de imagens é bastante comum para estimar o tamanho das nanopartículas em pó (antes da dispersão) ou já dispersas no fluido, sendo que alguns pesquisadores também usam essas técnicas para análise da estabilidade dos nanofluidos observando o estado de agregação das partículas. Por exemplo, Barrett et al., (2013), utilizou imagens de MET para avaliar os

efeitos do tempo de ultrassonicação de nanofluidos de $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{água}$. A Fig. 2.31 mostra a comparação entre tempos diferentes de ultrassonicação sobre as aglomerações de nanopartículas de alumina em água. Assim, as imagens de MET, nesse trabalho, foram úteis para comprovar a aplicação de um tempo maior de ultrassonicação melhora o estado de aglomeração das nanopartículas atuando na sua diminuição e conduzindo a uma melhor estabilidade.

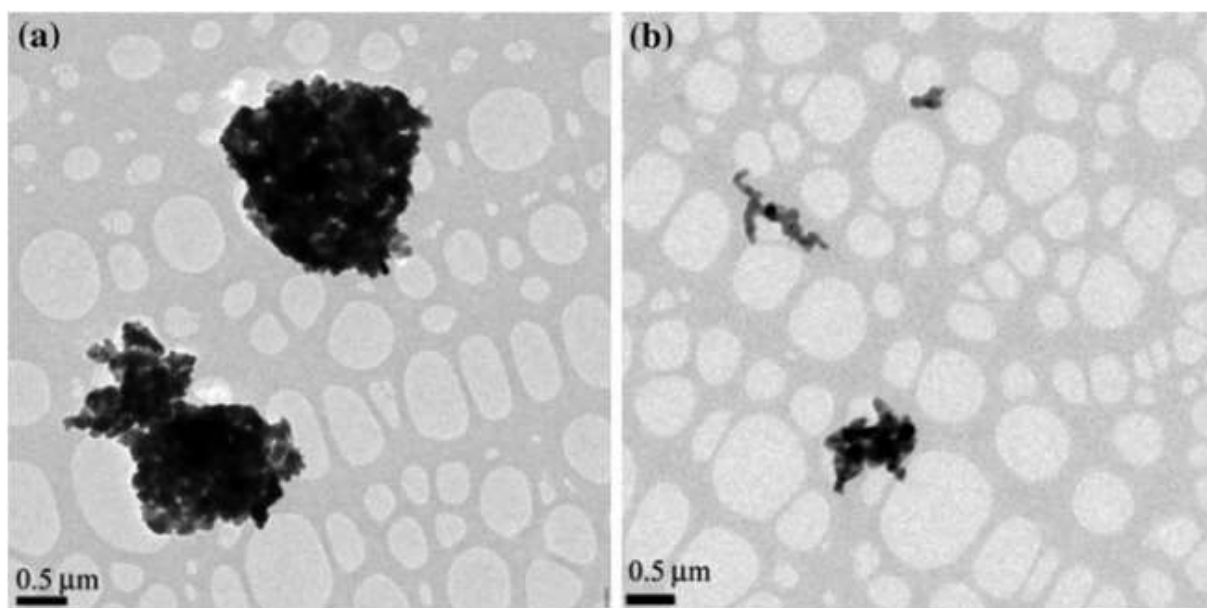


Figura 2.31 – Imagens de MET de nanofluidos de $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{água}$ (1 vol%) após (a) 1h e (b) 5h de ultrassonicação. Fonte: Barrett et al., (2013).

A microscopia eletrônica é uma técnica muito utilizada na avaliação da estabilidade de nanofluidos. Consiste na análise de imagens micrográficas, de MEV (microscopia eletrônica de varredura) e MET (microscopia eletrônica de transmissão), a partir da verificação dos aglomerados de nanopartículas. É útil para exibir detalhes dos materiais em nanoescala com alta ampliação. Com o avanço da microscopia eletrônica, a utilização desse recurso possibilitou obtenção de propriedades de materiais em nanoescala, tais como morfologia, estrutura cristalina, composição e topografia. Informações sobre a morfologia dos nanomateriais ajuda para determinar a forma, tamanho, força e ductilidade das partículas.

Existem outras técnicas mais sofisticadas e mais precisas como por exemplo microscopia eletrônica de transmissão em alta resolução (HRTEM), microscopia eletrônica de varredura com emissão de campo (MEV-FEG), microscopia de força atômica (AFT). O microscópio eletrônico é um tipo de microscópio que utiliza um feixe de elétrons e não a luz

com fonte de radiação. As técnicas de (MET) e (MEV) utilizam um feixe de elétrons como fonte de radiação sobre uma amostra a ser observada, ao invés de luz visível onde é possível a obtenção de imagens com resoluções espaciais da ordem de centenas a milhares de vezes. Esta incidência de elétrons produz diversas interações passíveis de serem coletadas tornando essas técnicas simples, porém capazes de alto grau de detalhamento na obtenção das imagens. Instrumentos de microscopia eletrônica modernos oferecem um grau detalhado de caracterizações estruturais, espectroscópicas, composicionais e cristalográficas, em diferentes materiais tais como metais, ligas metálicas, cerâmicas, semicondutores, vidros, polímeros, madeira, têxteis, concreto, amostras biológicas, entre outros materiais.

Na técnica de MET, o feixe de elétrons projetado interage com uma amostra suficientemente fina (normalmente da ordem de 70-100 nm de espessura) à medida que a atravessa. A amostra é disposta entre a fonte de elétrons e um anteparo, onde a imagem ampliada é formada pelo impacto dos elétrons transmitidos e difratados. A imagem gerada é uma projeção bidimensional da amostra, em campo claro ou escuro, ou ainda de difração de elétrons, dependendo do modo de operação do equipamento. Já na técnica de MEV, é usado um feixe de 2 a 3 nm de elétrons, que varrem a superfície a amostra para gerar elétrons secundários, oriundos do material analisado, que são detectados por um sensor. Ocorre a irradiação da superfície da amostra, onde os sinais elétricos produzidos são traduzidos na forma de imagem. Em ambos os casos (MET e MEV) a coleta dos raios-X característicos pode ser empregada para se estudar sua composição elementar através do mapeamento composicional e semi quantitativo (EDX). Na Fig. 2.32 são mostradas as diferenças básicas entre as técnicas de MET e MEV.

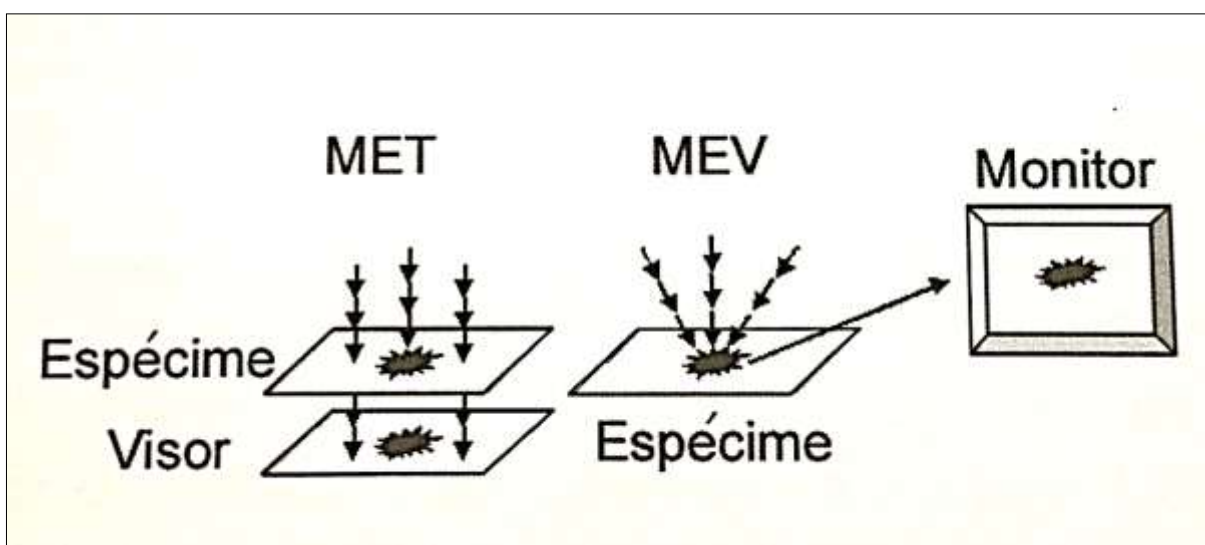


Figura 2.32– Diferenças básicas entre MET e MEV evidenciando as interações dos elétrons com a amostra. Fonte: DURÁN et al., (2006).

A principal razão para o uso de microscopia eletrônica na nanociência é a resolução desses microscópios (5 nm para MEV), muito maior que a dos microscópios de luz (~ 250 nm). Além disso, o fato dos elétrons serem um tipo de radiação ionizante, eles produzem um série de sinais secundários a partir da interação com o espécime (amostra), sendo que muitos desses sinais são usados para fornecer informações químicas qualitativas e quantitativas como é o caso do EDX (*Electron dispersion x-rays*). As análises EDX são utilizadas para fornecer picos de energia característicos de elementos presentes na região de interação dos elétrons na amostra analisada em microscopia eletrônica de varredura. A Fig. 2.33 mostra um esquema comparativo entre as resoluções dos diferentes microscópios utilizados na caracterização de nanomateriais.

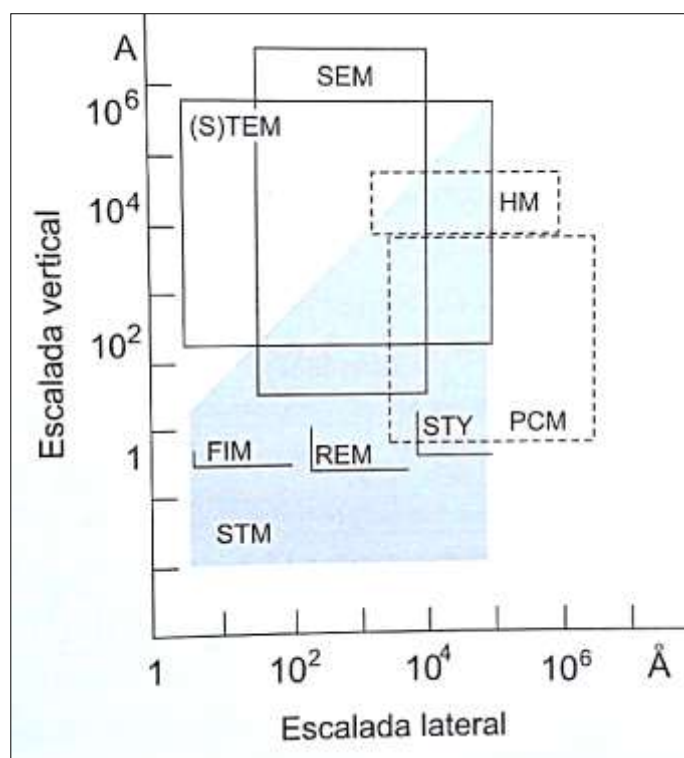


Figura 2.33 – Comparação da resolução de diferentes microscópios. STM (microscópio de varredura por tunelamento, *scanning tunneling microscopy*): área sombreada. HM: microscópio óptico de alta resolução, PCM: microscópio constante de fase, (S)TEM: microscópio de transmissão eletrônica (de varredura), SEM: microscópio eletrônico de varredura, REM: microscópio de reflexão eletrônica e FIM: microscópio de feixes iônicos.

Fonte: DURÁN et al., (2006).

Como o desenvolvimento das nanociências está profundamente ligado ao tipo de material e a caracterização de suas propriedades físicas, dependentes da forma, distribuição de tamanho e composição química, faz com que seja indispensável o uso de metodologias para a caracterização desses materiais. E a microscopia eletrônica tem esse fundamental papel na definição de tamanhos, formas, composições químicas e arranjo das partículas que constituem determinado material nanométrico. Dessa forma, por meio da microscopia eletrônica todas essas características podem ser obtidas antes da aplicação de nanomateriais em áreas biológicas, materiais e engenharia térmica.

2.7 Fatores que influenciam nas propriedades dos nanofluidos

A condutividade térmica é a propriedade mais estudada em nanofluidos. Várias pesquisas trazem os principais fatores que influenciam em seu aumento ou diminuição, sendo determinante para sua aplicação em sistemas térmicos. Eastman et al., (2001) ressaltaram que a condutividade térmica é a propriedade que desempenha um papel muito importante na construção de equipamentos de transferência de calor eficientes em termos energéticos.

Muitos trabalhos evidenciam o aumento significativo da condutividade térmica de nanofluidos, mesmo para baixas frações volumétricas de nanopartículas. Pesquisas como a de Liu et al., (2006) mostraram um aumento de 23,8% na condutividade térmica de nanofluidos de cobre em água, para fração volumétrica de 0,1%, sendo esse incremento atribuído a maior área superficial das nanopartículas de cobre. Ainda nessa pesquisa, foi observado que a condutividade térmica do nanofluido é diretamente influenciada pela concentração de nanopartículas, em que uma maior concentração resulta em um incremento maior. Também foi observado que há uma diminuição da condutividade térmica com o tempo decorrido de preparo do nanofluido, uma vez que, com o tempo, as nanopartículas em suspensão coloidal tendem a sedimentar naturalmente pela ação da gravidade.

Hwang et al., (2006), sugeriram que o aumento da condutividade térmica dos nanofluidos é muito influenciado pela própria condutividade térmica das nanopartículas e do fluido base. Já Yoo et al., (2007), argumentaram que a relação área superficial/volume das nanopartículas é um fator dominante que influencia na condutividade térmica dos nanofluidos, muito mais do que a condutividade térmica das nanopartículas. Isso, devido à razão área superficial/volume aumentar com a diminuição do tamanho das nanopartículas.

Gupta et al., (2017) citaram os principais fatores que influenciam na condutividade térmica dos nanofluidos. São eles: a) tamanho de nanopartículas, b) forma da nanopartícula, c) concentração de nanopartículas, d) tipo de material e fluido base, e) temperatura, f) presença de estabilizantes, g) efeito da aglomeração, h) pH (acidez). Em sequência, cada um desses fatores são abordados.

O tamanho das nanopartículas é um dos parâmetros mais importantes e que contribui para a agregação, afeta a estabilidade e influencia diretamente da melhoria da condutividade térmica em nanofluidos. Alguns relatos, como os de (CHON et al., 2005; SHIMA, 2010; VAJJHA et al., 2009; MINTSA et al., 2009), indicam um aumento da condutividade térmica com a diminuição do tamanho de nanopartícula, enquanto outros, mostram uma diminuição na condutividade térmica com o aumento do tamanho das nanopartículas (TIMOFEEVA et al., 2007; BECK et al., 2010a; BECK et al., 2010b). Quanto menor for a nanopartícula, mais átomos na superfície existirão e com isso uma maior energia de superfície. Isso tudo contribui para a maior interação entre as nanopartículas. Portanto, as propriedades da superfície controlam e contribuem para o comportamento das nanopartículas. Quando se fala em dispersões líquidas, existe uma tendência natural de aglomeração das nanopartículas, com o objetivo de reduzir a energia superficial delas. Na tentativa de minimizar isso, fatores como a funcionalização da superfície, pH e forças iônicas ajudam na inibição das aglomerações. As forças de interação entre as nanopartículas podem ser de caráter físico como forças de van der Waals, agindo de forma a sempre formar aglomerados e com isso reduzir a estabilidade dos nanofluidos levando a um comprometimento de suas propriedades (COLLA, 2014).

A forma das nanopartículas, geralmente varia entre esférica e cilíndrica, mas pode existir ainda as folhas de grafeno e bastões. As formas cilíndricas de nanopartículas têm uma grande relação comprimento/diâmetro (razão de aspecto). Xie et al., (2002) foram os primeiros pesquisadores que investigaram os efeitos da forma das nanopartículas, incluindo esféricas ou cilíndricas, no aumento da condutividade térmica dos nanofluidos de SiC. Murshed et al., (2008), também investigaram o efeito de formas esféricas e cilíndricas de nanopartículas na condutividade térmica de nanofluidos. Alguns estudos evidenciaram o aumento da condutividade térmica de nanofluidos com o aumento da razão de aspecto das nanopartículas (MURSHED et al., 2005; ASSAEL et al., 2005; YANG et al., 2006; LEE et al., 2007; GLORY et al., 2008; TIMOFEEVA et al., 2009). Um exemplo foi o trabalho de Murshed et al., (2005), mostrou que para a mesma concentração de nanopartículas de TiO_2 (5 vol%) em água, com forma de bastão, com uma razão de aspecto de 4, houve um aumento de 32 % na condutividade

térmica, enquanto que para a forma esférica, com 15 nm de diâmetro, as mesmas nanopartículas de TiO_2 em água, apresentaram um aumento de 29% na condutividade térmica. Glory et al., (2008) obtiveram um aumento da condutividade térmica aumentando o comprimento de nanotubos de carbono (MWCNT) em água, sendo de 14% para o comprimento de 0,5 μm , 18% para 1 μm , 38% para 1,7 μm e 485 para 5 μm . A partir desses resultados experimentais, encontrados na literatura, é possível afirmar que quanto maior a razão de aspecto, maior será o aprimoramento da condutividade térmica de nanofluidos, sendo melhores que as nanopartículas esféricas, devido a uma maior eficácia na transferência de calor ao longo de seu comprimento (ANGAYARKANNI e PHILIP, 2015).

A concentração de nanopartículas influencia diretamente na condutividade térmica e viscosidade dos nanofluidos uma vez que quanto maior a concentração, maior a contribuição das propriedades termofísicas para o nanofluido, contudo a viscosidade é prejudicada, pois um aumento significativo também é observado. Vários estudos mostram que a condutividade térmica aumenta com o aumento da concentração de nanopartículas (MURSHED et al., 2008; YU et al., 2010; YU et al., 2011; REINECKE et al., 2008; CHA et al., 2010; SUNDAR et al., 2014; MEHRALI et al., 2014). Um anormal aumento na condutividade térmica foi observado por Choi et al., (2001), sendo de 150% para nanofluidos de MWCNTs a base de óleo (poli-alfa-olefina), para concentração volumétrica de 1%. Similarmente, Yang et al., (2006), relataram um aumento de 200% na condutividade térmica de nanofluidos de MWCNT em poli-alfa-olefina, com concentração volumétrica de 0,35%. Entretanto, é importante ressaltar que, esse grande aumento na condutividade térmica, foi acompanhado de um significativo aumento na viscosidade também, cerca de três ordens de grandeza. Cho et al., (2005), também relataram um aumento anômalo de condutividade térmica, para uma baixa concentração de nanopartículas de prata (10000 ppm), sendo de 18% o incremento.

O tipo de material e o fluido base podem influenciar no incremento da condutividade térmica dos nanofluidos, uma vez que, cada material e fluido base apresentam um específico valor de condutividade térmica. Materiais a base de carbono, como diamante, nanotubos, grafeno e fulerenos, apresentam altos valores de condutividade térmica, já os óxidos metálicos, como TiO_2 , ZnO , Fe_2O_3 , possuem valores mais baixos. Há também as nanopartículas de metais, como prata, ouro e cobre, com boa condutividade térmica. Já os fluidos base, todos, água, etilenoglicol, óleo, apresentam baixos valores de condutividade térmica, se comparados com as nanopartículas sólidas. Porém, é muito específica as interações entre cada tipo de

nanopartícula e cada fluido base. Assim, apenas com a validação experimental é possível avaliar a influencia na condutividade térmica dos nanofluidos.

A temperatura também tem uma forte influencia sobre a condutividade térmica dos nanofluidos, porém, ela exerce uma influencia indireta, pois o tipo de material das nanopartículas e o fluido base, que regem o incremento da condutividade térmica de forma efetiva. Muitos relatos na literatura indicam um aprimoramento desse parâmetro com o aumento da temperatura. Das et al., (2003), mostraram um aprimoramento na condutividade térmica de nanofluidos de Al_2O_3 em água, com concentração volumétrica de 1%, em 2 a 10% com o aumento da temperatura de 21 a 50°C. Outros estudos, mostrasm que o aumento da condutividade térmica independe da temperatura, como os de (GLORY et al., 2008) e (CHEN et al., 2008). Shimaet al., (2010) estudaram as condutividades térmicas do fluido base (água) e de nanofluidos de Fe_3O_4 em agua, para temperaturas de 25 a 50°C. Observaram que o incrementoda condutividade térmica foi independente da temperatura, sugerindo um papel menos dominante da micro-convecção sobre o aumento da condutividade térmica dos nanofluidos. Kole e Dey (2011) examinaram o aprimoramento da condutividade térmica para os nanofluidos de CuO /óleo de motore m função do efeito da variação de temperatura. Seus resultados mostraram que o máximo incremento na condutividade térmica foi de 10,4%, para uma fração volumétrica de 0,025% à temperatura ambiente, e que, com o aumento da temperatura para 80°C, um aumento de 11,9% foi obtido para a condutividade térmica. Recentemente Suganthi et al., (2014), mostraram que o maior aprimoramento da condutividade térmica foialcançado à temperatura mais baixa e diminuiu com o aumento da temperatura (10-30°C). De acordo com os autores, a espessura da camada molecular de fluido base (etilenoglicol) aumentou com a diminuição da temperatura, sendo que, a combinação do arranjo dessas moléculas com as nanopartículas, apresentam maior condutividade térmica do que o fluido base puro. Para a faixa de temperatura de 30 a 60°C, o aumento da temperatura não apresentou incremento na condutividade térmica. Para eles, o aumento da condutividade térmica esta relacionado com o movimento browniano das nanopartículas ser intensificado em temperaturas mais elevadas, porém, esse aumento seria compensado pela redução da espessura da camada de líquido também a alta temperaturas.

A presença de estabilizantes nos nanofluidos está diretamente relacionada à estabilidade. Contudo, pode influenciar na condutividade térmica de forma positiva ou negativa. Gupta et al., (2017) afirmaram que a presença de estabilizantes (aditivos) deve a causar um aumento na condutividade térmica dos nanofluidos. Porém, há diversos relatos na literatura que

contradizem essa opinião, e também reforçam a melhora da condutividade térmica e estabilidade. Por exemplo, Eastman et al., (2001), mostraram resultados referentes a nanofluidos de cobre em etilenoglicol com e sem a presença de estabilizantes (ácido tioglicólico). Seus resultados revelaram que, mesmo com a presença do agente estabilizante utilizado, a condutividade térmica efetiva dos nanofluidos aumentou em 40%, com uma concentração volumétrica de nanopartículas de cobre de 0,3% e 1vol% de dispersante. Relataram ainda que a adição do dispersante produziu maior condutividade térmica do que a mesma concentração de nanopartículas no etilenoglicol sem o dispersante. Outros trabalhos como o de Kole e Dey (2013), indicaram aumento da condutividade térmica com a presença de ácido oleico como surfactante. Li et al., (2008) obteve resultados semelhantes, e reforçou que o aprimoramento da condutividade térmica é dependente de uma concentração ótima de surfactante.

As aglomerações de nanopartículas podem criar caminhos de menor resistência térmica e melhorar a condutividade térmica significativamente, de acordo com Keblinski et al., (2002). Estudos mostram que a condução efetiva através das aglomerações de nanopartículas pode levar a um incremento da condutividade térmica dos nanofluidos (PHILIP et al., 2007; PHILIP et al., 2008; SHIMA, 2011; Li et al., 2011; HORTON et al., 2010). Apesar das aglomerações ser um fenômeno indesejado em nanofluidos, podem trazer esses benefícios, já enunciados também por Phelan e Bhattacharya (2006). No entanto, as aglomerações de tamanhos maiores tendem a sedimentar com o passar do tempo, resultando em uma diminuição da concentração e também uma fina camada floculada dispersa no fluido base. Assim, de acordo com o proposto por Keblinski et al., (2002), o calor pode se mover rapidamente dentro das aglomerações e com isso, aumentar a condutividade térmica efetiva desses nanofluidos. Em uma representação esquemática, a Fig. 2.34, adaptada de Keblinski et al., (2002), mostra o aprimoramento da condutividade térmica originado pelo aumento efetivo do tamanho das aglomerações, altamente condutoras, em função da fração volumétrica. É possível observar que, com a diminuição da fração volumétrica, o volume efetivo da aglomeração aumenta, e com isso a condutividade térmica também. Os autores ainda explicam que, para o aumento da condutividade térmica, as partículas não precisam estar em contato físico umas com as outras, apenas a uma dada distância específica, que possa permitir um rápido fluxo de calor entre elas. Esses aglomerados, rodeados pelo fluido base, apresentam um volume efetivo muito maior devido ao baixo empacotamento e são capazes de melhorar a condutividade térmica. Contudo, em geral, as aglomerações resultam em uma diminuição da condutividade térmica devido à sedimentação das nanopartículas no

fluido base, criando regiões de maior e de baixa concentração de nanopartículas, sendo essas regiões com baixas concentrações de nanopartículas com alta resistência térmica. Em outros estudos, feitos por Witharana et al., (2013, 2011, 2012), os pesquisadores mostraram que a agregação entre as partículas tem uma influência significativa na condutividade térmica efetiva de nanofluidos.

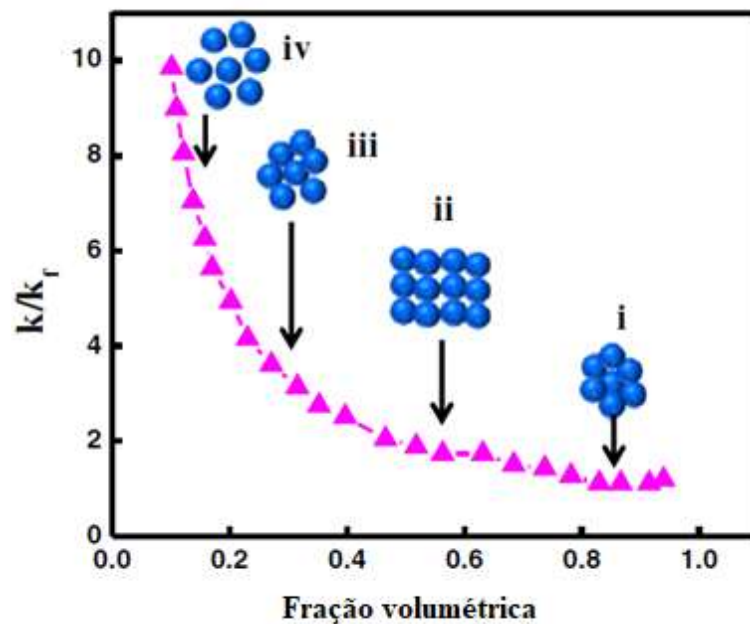


Figura 2.34 - Taxa de condutividade térmica devido ao aumento do volume efetivo de alta condução das aglomerações. No diagrama: (i) indica o arranjo FCC estreitamente embalado de partículas, (ii) disposição cúbica simples, (iii) estrutura irregular compactada de partículas em contato físico, e (iv) aglomerados de partículas separadas por camadas finas de líquido suficiente para permitir o fluxo rápido de calor entre as partículas (Kebllinski et al., 2002).

Contudo, a formação de aglomerados, na maioria dos casos, é um fator prejudicial ao incremento da condutividade térmica. Em suas pesquisas, Nasiri et al., (2011) observaram uma diminuição na condutividade térmica de nanofluidos com o passar do tempo de formação das aglomerações. Já Jana et al., (2006), observam que, com o tempo, nanofluidos de cobre e CNT em água, apresentam diminuição da condutividade térmica devido a sedimentação e aglomeração.

O pH ou acidez pode influenciar diretamente na condutividade térmica de nanofluidos, porém, não há muitas pesquisas que relatam o impacto do pH do fluido base na condutividade térmica. Gupta et al., (2017), mencionou que Xie et al., (2002b) foram os primeiros

pesquisadores a investigar e mostrar que o aumento do valor do pH resulta na diminuição da condutividade térmica efetiva de nanofluidos de Al_2O_3 em água. Seus resultados mostraram que o incremento na condutividade térmica variou de 23% a 19% para valores de pH de 2 para 11,5, respectivamente. Outros pesquisadores que investigaram essa influência foram Zhu et al., (2009b). Eles estudaram os efeitos dos valores do pH do fluido base na condutividade térmica de nanofluidos constituídos de Al_2O_3 em água. Também investigaram a combinação da adição de dispersante juntamente com a variação do pH, sendo essa metodologia sugerida para melhorar a condutividade térmica de nanofluidos na prática. Outras pesquisas como as de (YOUNES et al., 2012; LI et al., 2008; WANG et al., 2009; WAMKAM et al., 2011), avaliaram o pH dos nanofluidos em função da condutividade térmica.

A viscosidade é outra propriedade afetada por diversos fatores, principalmente a concentração de nanopartículas e a presença de agentes estabilizantes adicionados diretamente no fluido base. Uma vez que a viscosidade do fluido é essencial para aplicações de escoamento, a queda de pressão e a potência de bombeamento são dependentes dessa propriedade, e os nanofluidos apresentam, naturalmente, viscosidades mais elevadas e dependentes da concentração de nanopartículas e do fluido base. É influenciada, também, pelo tamanho da nanopartícula, morfologia, taxa de deformação e temperatura.

Gupta et al., (2017) afirmou ser a viscosidade efetiva dos nanofluidos dependente ainda do fluido base, além do tipo de nanopartícula também. Contudo, segundo eles, mais pesquisas devem ser realizadas sobre a viscosidade de nanofluidos e os parâmetros que a afetam diretamente.

O calor específico dos nanofluidos, é uma propriedade importante, e também influenciada pelo tipo de nanopartícula e concentração. Em nanofluidos, com a adição de nanopartículas, a condutividade térmica é aprimorada, mas o calor específico, em alguns casos, sofre uma diminuição em relação ao do fluido base puro, dificultando o uso efetivo de nanofluidos como fluidos trocadores de calor (HIGANO et al., 1999). Angayarkanni e Philip (2015) explicam que isso acontece pelo fato do calor específico das nanopartículas ser sempre menor do que o dos fluidos base. Assim, quanto maior a concentração de nanopartículas dispersas no fluido base, um maior decréscimo no calor específico do nanofluido será obtido.

2.8 Nanofluidos híbridos

Os nanofluidos híbridos são uma nova classe de inovadores fluidos de transferência de calor que ainda estão em fase de desenvolvimento e necessitam de uma pesquisa extensa para trazê-los para a escala comercial e industrial. De maneira geral, nanofluidos híbridos são constituídos pela dispersão de nanopartículas híbridas em um fluido base, isto é, nanopartículas constituídas por dois ou mais diferentes materiais, o que potencializaria ainda mais as propriedades de transferência de calor dos nanofluidos, uma vez que nanomateriais híbridos apresentam propriedades físico-químicas notáveis que não existem nos componentes individuais.

Para Sarkar et al., (2015), os nanofluidos híbridos são um novo tipo de nanofluidos, que podem ser preparados pela suspensão de (i) tipos diferentes (dois ou mais de dois) de nanopartículas no fluido base, e (ii) nanopartículas híbridas (compostas) no fluido base. Segundo eles, um material híbrido é uma substância que combinapropriedades químicas de diferentes materiais simultaneamente e fornece essas propriedades em uma fase homogênea.

Recentemente, tem sido observado uma considerável quantidade de pesquisas sobre as propriedades de materiais compósitos e materiais híbridos, principalmente constituídos por carbono como os nanotubos (CNT), sendo utilizados em aplicações como em sensores eletroquímicos, biosensores, nanocatalisadores, entre outros. Contudo, o uso desses nanomateriais híbridos em nanofluidos não se desenvolveu tão largamente. Alguns trabalhos com nanofluidos híbridos foram desenvolvidos, sendo bastante limitado ainda.

Badu et al., (2017) afirmaram que a compreensão completa da síntese, caracterização e propriedades termofísicas dos nanofluidos híbridos é essencial para usá-los nas aplicações domésticas e industriais. As pesquisas realizadas até agora, em nanofluidos híbridos, são muito limitadas e as investigações experimentais sistemáticas precisam ser realizadas para estimar o comportamento termofísico e hidrodinâmico para usá-las para aplicações de engenharia específicas.

Segundo Sidika et al., (2017) nanofluidos híbridos são fluidos que oferecem uma potencial melhora na transferência de calor e suas propriedades termofísicas são ainda superiores aos nanofluidos com nanopartículas constituídas de um único material. Ainda de acordo com esses autores, os resultados encontrados na literatura indicam que os nanofluidos híbridos podem substituir os nanofluidos convencionais desde que forneçam maiores incrementos na transferência de calor especialmente em áreas como a de automóveis, processos

de fabricação eletromecânica, HVAC (do inglês, *Heating, Ventilation and Air Conditioning*) e energia solar.

A síntese de nanofluidos híbridos é bastante semelhante a dos nanofluidos tradicionais, seguindo os métodos de um passo e dois passos. De acordo com Angayarkanni e Philip (2015), vários métodos de preparação de nanofluidos híbridos são utilizados, como por exemplo em JANA et al., (2007); HAN et al., (2007); ABASSI et al., (2013); CHEN, YU e XIE (2012); BOTHA, NDUNGU e BLADERGROEN (2011); SURESH et al., (2011); PAUL ET AL., (2011); BAGHBANZADEH et al., (2012).

Niihara (1991) e Oh et al., (1998a, 1998b) demonstraram a fabricação de nanocompósitos híbridos de Al_2O_3 -Cu, preparados pela mistura de nanopartículas finas de Al_2O_3 e CuO. Jena et al., (2001) utilizaram a rota química de redução por hidrogênio, para produzir nanopartículas de Cu- Al_2O_3 . Outra metodologia para sintetizar nanocompositos de Cu- Al_2O_3 , que tem sido utilizada, é o processo termoquímico, usado por Korac (2005) e Andic et al., (2006, 2007).

Jana et al., (2007) na síntese de nanofluidos híbridos de CNT-Au, adicionaram nanopartículas de CNTs, sob diferentes frações volumétricas, em água para produzir dispersões de CNT. Nanopartículas de Au (ouro) foram adicionadas água desionizada para produzir dispersões de Au, que foi misturada a dispersão de CNT, para a obtenção de nanofluidos híbridos de CNT-Au.

Paul et al., (2011) sintetizaram nanopartículas de liga metálica de Al-Zn, misturando pó de alumínio (95%) e de zinco (5%), com a ajuda de um moinho de bolas, à temperatura ambiente. Em seguida, prepararam o nanofluido híbrido, pelo método de dois passos, com etilenoglicol como fluido base, utilizando um ultrassonicador e agitador magnético.

Suresh et al., (2011) utilizaram o método da síntese termoquímica para produzir nanopartículas híbridas de Al_2O_3 -Cu. Esse método consiste nas etapas de *spray-drying*, oxidação do pó precursor, redução por hidrogênio e homogeneização. Sais de nitrato de cobre ($\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$) e alumínio ($(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$), foram utilizados como material precursor. As soluções desses sais foram preparadas, com relação 90:10 de óxido de alumínio para óxido de cobre. Em seguida foram pulverizadas a 180°C , para obtenção do pó precursor. Esse pó foi aquecido até 900°C , em atmosfera ambiente, por 60 minutos, formando a mistura de pó de óxido de cobre e alumina. Em seguida, essa mistura foi aquecida a 400°C , por 1h, em atmosfera de hidrogênio, dentro de um forno tubular. A oxidação produziu cobre metálico e a alumina permaneceu na sua forma inalterada. Por fim, a mistura foi pulverizada em moinho de bolas, a 400 rpm, durante 1h, sendo obtidas nanopartículas híbridas de Al_2O_3 -Cu. Os nanofluidos foram

produzidos pela dispersão em água deionizada, nas concentrações volumétricas de 0,1%, 0,33%, 0,75%, 1% e 2%, com a utilização de laurilsulfato de sódio (SLS), como dispersante.

Sundara Ramaprabhu (2011) empregou um novo método de síntese para produzir grafeno exfoliado decorado com prata funcionalizada por hidrogênio, para preparar nanofluidos híbridos. As nanopartículas híbridas foram dispersadas em água deionizada e etilenoglicol, utilizando ultrassonicador, sem adição de surfactantes, e permaneceram estáveis por mais de três meses.

Munkhbayar (2013) preparou nanofluidos de MWCNT/água, e em seguida, aplicando um método de um passo (evaporação de fio pulsada) para produção das nanopartículas de prata, obteve nanofluidos híbridos. Foi observado que esse método melhorou a dispersabilidade e condutividade térmica dos nanofluidos.

Para a caracterização dos nanocompositos híbridos, os pesquisadores utilizam as mesmas técnicas utilizadas para nanopartículas simples. São elas: MEV, FESEM, MET, DRX, EDX, Raman, Espectroscopia FT-IR e UV-vis. A microscopia eletrônica de varredura (MEV) é realizada para estudar as mudanças na estrutura e forma das partículas, além da morfologia. A técnica de FESEM (microscopia eletrônica de varredura de campo de emissão) fornece informações topográficas e elementares dos nanocompositos, com resolução melhorada. O MET possui uma resolução muito maior do que o MEV, mostrando o tamanho da partícula. DRX é utilizado para identificar e estudar a estrutura cristalina dos nanocompositos. A espectroscopia Raman fornece informações sobre a composição da estrutura. A espectroscopia FTIR é usada para examinar a superfície e os grupos químicos presentes nela. EDX (dispersão de energia por raios X) mostra os espectros da composição da nanopartícula híbrida e a espectroscopia UV-visível é usada para monitorar a dinâmica do processo de dispersão e caracterizar quantitativamente a estabilidade coloidal das dispersões (KUMAR e ARASU 2018).

Os nanofluidos híbridos, assim como os tradicionais, devem apresentar como principais propriedades a condutividade térmica aprimorada, viscosidade e massa específica, além do coeficiente convectivo de transferência de calor e queda de pressão. Essas propriedades são dependentes também, principalmente, da concentração, tamanho e forma das nanopartículas híbridas.

A condutividade térmica dos nanofluidos híbridos é totalmente influenciada pela condutividade térmica das nanopartículas híbridas. Assim, pelo fato de elas terem suas características aprimoradas, a condutividade térmica resultante desses nanofluidos, também

deveria ter. Nine et al., (2013) relatou um aprimoramento significativo na condutividade térmica de nanofluidos a base de água com nanopartículas híbridas de MWCNT/Ag, produzidas pelo método de um passo por evaporação de fio pulsado. Observaram uma melhor dispersabilidade e melhora da condutividade térmica dos nanofluidos. O maior incremento na condutividade térmica foi de 14,5% a 40°C, para uma concentração de 0,05 wt% de MWCNT e 3 wt% de Ag.

Suresh et al., (2012) mediram a condutividade térmica de nanofluidos híbridos de Al_2O_3 -Cu em água deionizada, com concentrações volumétricas de 0,1% a 2%, usando um analisador KD2 Pro. Seus resultados experimentais mostraram um aprimoramento significativa na condutividade térmica efetiva dos nanofluidos híbridos preparados, em comparação com água deionizada. Observaram ainda que a condutividade térmica dos nanofluidos aumenta notavelmente com o aumento da concentração de nanopartículas.

Jha e Ramaprabhu (2008, 2009) produziram nanofluidos híbridos na forma metal-MWNTs, variando o tipo de metal (Ag, Au e Pd), em fluidos base como água deionizada e etilenoglicol. Foi observado que, os nanofluidos mantiveram uma sequência de valores de condutividade térmica de acordo com o tipo de nanopartícula metálica, sendo $\text{Ag-MWNTs} > \text{Au-MWNTs} > \text{Pd-MWNTs}$. Aumentos máximos de 37,3% (0,03 vol%) e 11,3% (0,03 vol%), na condutividade térmica, foram obtidos para os nanofluidos de Ag-MWNTs em água e etilenoglicol, respectivamente. Para os nanofluidos de Au-MWNTs, um aumento de 28,1% (água) e 9,7% (etilenoglicol).

Aberoumand e Jafarimoghaddam (2016) produziram nanofluidos híbridos de WO_3 -Ag/óleo de transformador (1%, 2% e 4% em massa) via método de um passo por explosão elétrica de fio (EEW). Obtiveram medições de condutividade térmica, com um incremento de 41% para a concentração de 4%. A rigidez elétrica desses nanofluidos híbridos foi avaliada e comparada ao do óleo puro e uma redução foi observada. De acordo com os autores, a redução na rigidez dielétrica dos nanofluidos deveu-se provavelmente a condutividade elétrica das nanopartículas de prata, uma vez que as nanopartículas de WO_3 apresentam baixa condutividade elétrica.

Suresh et al., (2011) mediram a viscosidade de nanofluidos híbridos de alumina e cobre, em água, para várias concentrações volumétricas utilizando um viscosímetro de cone/placa Brookfield. Os nanofluidos avaliados possuíam concentrações volumétricas variando de 0,001% a 0,02%. A viscosidade medida experimentalmente mostrou um aumento com o aumento da concentração de nanopartículas. Obtiveram incrementos de até 115%, comparado

com a viscosidade da água pura. Foi relatado que os resultados experimentais foram significativamente maiores que aqueles previstos por modelos teóricos encontrados na literatura.

Labib et al., (2013) investigaram numericamente o coeficiente de transferência de calor convectivo forçado de nanofluidos híbridos Al_2O_3 / CNTs em água, sob fluxo laminar através de um tubo circular com fluxo de calor constante na parede. Eles relataram que ao combinar as nanopartículas de CNTs e de Al_2O_3 em água, formando o nanofluido híbrido, o desempenho da transferência de calor por convecção foi significativamente aumentado. Devido as nanopartículas de CNT, o comportamento não-newtoniano do fluido, foi muito significativo no aprimoramento da transferência de calor convectiva, especialmente no caso da região de entrada. Como a camada limite é mais fina, nessas regiões, o coeficiente de transferência de calor foi maior. Na seção de saída, o incremento do coeficiente de transferência de calor foi de 22,8% (0,05 vol% de CNT + 0,6 Al_2O_3) – água em comparação com 0,05 vol% de CNT-água, e 59,86% para (0,05 vol% de CNT + 1,6 Al_2O_3) - água em comparação com 0,05 vol% de CNT-água.

Sundar et al., (2014) investigaram experimentalmente a condutividade e viscosidade do nanofluidos híbridos de MWCNT- Fe_3O_4 com diferentes concentrações em volume (0,1%, 0,3%). Observaram que a condutividade térmica dos nanofluidos aumentou com o aumento da concentração de nanopartículas e com o aumento da temperatura. Esses resultados indicaram que a condutividade térmica foi reforçada em 29%, e o motivo desse aprimoramento foi devido à micro-convecção e movimento browniano das nanopartículas no fluido base. A viscosidade aumentou 50% para a concentração volumétrica de 0,3% (60°C).

No geral, a condutividade térmica das nanopartículas híbridas desempenha um papel fundamental para melhorar as características de transferência de calor dos nanofluidos híbridos. Contudo, resultados experimentais encontrados na literatura, revelaram que o aprimoramento da condutividade térmica de nanofluidos híbridos ainda não é muito maior do que o observado para nanofluidos simples. Porém, outras propriedades também devem ser evidenciadas, em comparação com os nanofluidos simples. Nanopartículas híbridas de metais, por exemplo, podem melhorar a condutividade térmica por possibilitar o fenômeno da condução entre as nanopartículas (Kumar e Arasu, 2018).

A viscosidade do nanofluido híbrido aumenta com o aumento da concentração de nanopartículas, da mesma forma que é observado para os nanofluidos simples. Para altas concentrações volumétricas, a viscosidade dos nanofluidos híbridos mostra valores mais

elevados. A diminuição da viscosidade com o aumento da temperatura é causado, segundo Kumar e Arasu (2018), pelas interações hidrodinâmicas entre as nanopartículas, que interagem, principalmente em altas concentrações. Além disso, todos os fatores que influenciam na viscosidade dos nanofluidos simples, também valem para os híbridos. Suresh et al., (2011) afirmou que o aumento da viscosidade em nanofluidos híbridos é devido ao fato de que as nanopartículas em fluidos base podem facilmente formar aglomerados permitir a adsorção superficial, aumentando o diâmetro hidrodinâmico das nanopartículas, e por consequência, conduzindo ao aumento da viscosidade.

A maioria das pesquisas sobre nanofluidos híbridos têm focado em medição e avaliação de propriedades como a condutividade térmica e a viscosidade, mas deixando esquecidas outras propriedades como a massa específica e o calor específico, que são muito importantes também para a aplicação desses nanofluidos em transferência de calor.

Alguns estudos experimentais e numéricos utilizando nanofluidos híbridos e simples, mostraram que nem sempre, os híbridos proporcionam o aprimoramento esperado, não sendo atraentes para processos de resfriamento ou transferência de calor para dispositivos de alta densidade de energia. Alguns pesquisadores relataram que a condutividade térmica de nanofluidos híbridos foi bastante reduzida, quando comparados aos nanofluidos simples. O que se observa é que ainda não existem, também, teorias que possam explicar os fenômenos e mecanismos que ocorrem, tanto para nanofluidos híbridos, quanto para os tradicionais, que possa garantir o aprimoramento das propriedades desejadas.

Assim, existe uma necessidade de mais pesquisas experimentais que possibilitem a compreensão dos fenômenos por trás do aprimoramento anômalo das propriedades térmicas e reológicas dos nanofluidos híbridos, assim como o desenvolvimento de modelos teóricos para essas propriedades, exclusivamente para híbridos, viabilizando a aplicação em várias áreas da engenharia térmica.

2.9 Aplicações dos nanofluidos e seus desafios

Quando se fala em aplicações de nanofluidos, engenharia térmica certamente é a área que mais pode se beneficiar do reforço da condutividade térmica dos nanofluidos. São considerados fluidos de trabalho com grande potencial em ser utilizados em sistemas de alto fluxo de calor, aplicações em painéis solares, reatores nucleares, como fluidos secundários aplicados em sistemas de refrigeração comercial, entre outras aplicações.

Choi (1995) listou as seguintes vantagens da aplicação de nanofluidos, quando comparados com suspensões de partículas sólidas de tamanhos micrométricos em fluidos convencionais de transferência de calor:

- Elevada área superficial específica e, portanto, maior superfície de transferência de calor entre partículas e fluidos.
- Alta estabilidade da dispersão com movimento Browniano predominante entre as nanopartículas.
- Redução da potência de bombeamento em comparação com o líquido puro para alcançar intensificação equivalente de transferência de calor.
- Obstrução reduzida de canais por partículas em comparação com suspensões convencionais, promovendo assim a miniaturização do sistema.
- Propriedades ajustáveis, incluindo a condutividade térmica e a molhabilidade, variando as concentrações de partículas para se adequar a diferentes aplicações.

Devido ao desenvolvimento de novos materiais e, principalmente dos nanomateriais, atualmente os nanofluidos têm obtido bastante visibilidade tanto como em processo de arrefecimento quanto no de lubrificação. No que tange ao momento atual do desenvolvimento da tecnologia dos processos de transferência de calor, uma importante área de pesquisa e desenvolvimento refere-se à aplicação de nanofluido a base de óleo como fluidos de troca térmica dentro de trocadores de calor do tipo casco-tubo como apresentado por Choi et al., (2011), Saeedinia et al., (2012), Razi et al., (2011), Fakoor Pakdaman et al., (2012), Ghazvini et al., (2011).

Outra importante aplicação junto ao setor industrial que está em desenvolvimento é a substituição do fluido de arrefecimento de radiadores automotivos por nanofluidos à base de etilenoglicol para melhorar o processo de troca térmica e com isso diminuir o consumo de combustível do automóvel. Das et al., (2007) sugeriram que este anticongelante comum poderia ter melhor desempenho simplesmente com uma suspensão de nanopartículas. Essa aplicação já desenvolvida no próprio laboratório LEST-nano (UFU). Os nanofluidos podem fornecer taxas de transferência de calor convectivas muito maiores do que as fluidos convencionais, por isso possuem um grande potencial na indústria automotiva, podendo reduzir o tamanho do radiador ou das jaquetas de refrigeração do motor pela sua aplicação como fluido trocador de calor (PENDYALA et al., 2015). Os nanofluidos, como fluidos trocadores de calor, têm sua mais comum aplicação em circuitos de troca de calor. Muitas investigações têm sido propostas nos

últimos anos e principalmente o uso de nanopartículas dispersas nos fluidos refrigerantes (KUMAR e ELANSEZHIAN, 2012), óleos lubrificantes (LEE et al., 2007) de sistemas de compressão de vapor (AHAMED et al., 2011), coletores solares (SAIDUR et al., 2012; BANDARRA FILHO et al., 2014; ZHANG et al., 2014); na geração de energia (ELCOCK, 2007; SAIDUR et al., 2011); em sistemas de gerenciamento térmico de veículos (OLLIVIER et al., 2006; CHOI et al., 2008) e até em reatores (ZARIFI e JAHANFARNIA, 2014). A aplicação de nanofluidos em processos de transferência de calor foi revisada e investigada em muitos estudos. Estudos experimentais e teóricos de Xuan e Li (2000), Yu e Xie (2012), Wang e Majumdar (2007), NGUYEN et al., (2008) e muitos outros abriram um novo horizonte para preparar diferentes combinações de nanofluidos para aumento de transferência de calor.

Muitas pesquisas relataram relevantes incrementos na condutividade térmica com pequenas frações volumétricas de nanopartículas, dando oportunidade para aplicação de nanofluidos para melhorar o desempenho de sistemas de ar condicionado, por exemplo. Saidur et al., (2011), indicou que existe um aumento na capacidade de refrigeração quando utilizando nanofluidos, cerca de 4,2% nas condições de classificação padrão. Este aumento, de acordo com esses pesquisadores, está relacionado com a interação dinâmica do campo de fluxo e as nanopartículas, que foram capazes de absorver a flutuação da energia cinética turbulenta, dando origem a uma melhor característica de transferência de calor em condições dinâmicas, levando a um melhor desempenho do sistema. Nas condições de classificação padrão, a introdução de nanofluidos deu origem a um aumento no COP em 5,15%, relativo a uma condição sem nanofluidos. Além disso, a queda de pressão pela adição de nanofluidos foi quase insignificante.

Recentemente, pesquisas de tribologia mostram que os óleos lubrificantes com nanopartículas como aditivos (MoS_2 , CuO , TiO_2 , diamante, etc.) exibem uma capacidade de carregamento de carga melhorada, propriedades anti-desgaste e redução de atrito (SHEN, 2006). Como nanolubrificantes, eles podem melhorar a dissipação térmica de calor, o desgaste e a alta pressão de compressores, melhorar o desempenho termodinâmico de máquinas frigoríficas. Além disso, a adição de nanopartículas em lubrificantes pode melhorar significativamente as propriedades tribológicas trazendo benefícios para o ciclo de vida de peças móveis dos compressores de refrigeração (COLLA, 2014).

Com o avanço no desenvolvimento de dispositivos eletrônicos, tais equipamentos requerem um sistema de alto nível de dissipação de calor com a dificuldade da limitação de espaço devido ao *design* compacto de sistemas. Sendo os nanofluidos uma excelente escolha

de pesquisadores para otimizar o gerenciamento térmico, pois pode fornecer refrigeração muito melhor do que refrigerantes comuns em dispositivos eletrônicos com pequena área superficial, proporcionando um bom funcionamento. Duangthongsuk e Wongwises (2015) investigaram o comportamento de transferência de calor de nanofluidos de SiO_2 /água em diferentes concentrações (0,2-0,6% em volume) e encontrou um aprimoramento significativo (4-14%) em termos de desempenho térmico em dissipadores de calor. Em outro estudo, Sohel et al., (2015), produziu nanofluidos de Al_2O_3 /água e utilizou para dissipar o calor de um mini-canal dissipador, e observaram que a taxa de geração de entropia térmica reduziu em torno de 11,50% em comparação com a água. Em eletrônica, os nanofluidos já estão sendo aplicados como fluidos em circuitos internos de CPU de computadores.

Uma inovadora aplicação de nanofluidos no sistema de óleo de freio está ganhando atenção de pesquisadores. Por exigir atenção e manutenção, os sistemas de freio são dependentes de mecanismos de dissipação de energia. Assim, Kao et al., (2007a, b) preparou nanofluidos com CuO e Al_2O_3 dispersos no óleo de freio, usando, para a síntese de nanopartículas, um sistema de arco submerso e outro de carregamento por plasma, respectivamente. O aumento do ponto de ebulição e a condutividade térmica dos nanofluidos produzidos, sugere que os nanofluidos podem revolucionar a indústria de lubrificação e transmissão de calor.

Os nanofluidos também podem ser usados em várias áreas industriais, desde a produção até o transporte de energia (dentro dos transformadores de potência), em sistemas eletrônicos como microprocessadores e no campo da biotecnologia. Outras aplicações são encontradas nos campos de perfuração de petróleo (como fluidos de perfuração auxiliando na remoção de cascalho e na recuperação avançada de petróleo), como fluidos de arrefecimento em soldagem, redução de arrasto, aplicações biomédicas, entre diversas outras.

Devido à sua natureza renovável e não poluente, a energia solar é aplicada em diversificadas áreas, principalmente na geração de energia. Muitas investigações experimentais têm utilizado nanofluidos na geração de calor e também no sistema de arrefecimento de coletores solares, e tem revelado bons resultados para essa aplicação. Dudda e Shin (2013) investigaram o uso de dispersões de nanopartículas em um sal de nitrato binário derretido como fluido de transferência de calor em uma planta de energia solar com concentrador. Foi relatado que as dispersões podem aumentar significativamente o calor específico, podendo reduzir significativamente o custo com eletricidade na planta. Porém, os mecanismos para aumentar o calor específico ainda estão sob investigação e não foram explicados claramente. Foram

estudados ainda o efeito do tamanho das nanopartículas no calor específico do nanofluido. Seus resultados indicaram que o calor específico dos nanofluidos aumentou com o aumento do tamanho das nanopartículas. Chen et al., (2017) realizou uma investigação experimental para estudar a condutividade térmica, propriedades ópticas, estabilidade dos nanofluidos de SiC à base de água salina para sistema de destilação solar. Resultados indicam que os nanofluidos apresentaram bons efeitos para melhorar a condutividade térmica em comparação com os fluidos base (aumento de 6% a 0,4 wt%).

Atualmente, o número de empresas que observam o potencial da tecnologia dos nanofluidos e seu foco em aplicações industriais específicas está aumentando (SAIDUR et al., 2011). Na indústria de transporte, na melhoria de automóveis, montadoras como a GM e Ford, estão com foco em projetos de pesquisa de nanofluidos (SAIDUR et al., 2011; WANG et al., 2008; SARIT, 2006; LEE e CHOI, 1997).

É interessante notar que as aplicações da nanotecnologia em diferentes campos têm demandas distintamente diferentes e, portanto, enfrentam desafios muito diferentes. Para a fabricação e processamento de nanomateriais, alguns desafios devem ser atendidos: superar a enorme energia da superfície, resultado de uma enorme área superficial ou grande relação superfície/volume; assegurar uma distribuição de tamanhos uniforme dos nanomateriais; morfologia, composição química e microestrutura, que resultam em propriedades físicas desejadas (COLLA, 2014).

Desafios também surgem na falta de concordância entre os resultados obtidos por diferentes grupos de pesquisa e na falta de compreensão e de uma teoria que comprove os mecanismos responsáveis por mudanças nas propriedades de transporte de calor em nanofluidos. A caracterização completa das nanosuspensões ainda não é tratada com importância, sendo bastante pobre, além da estabilidade das dispersões, que devem ser analisadas criteriosamente para confirmação da estabilidade coloidal.

Em se falando de custos, esse é um desafio, principalmente na produção de nanofluidos pelo método de “um passo”, pelo alto custo dos reagentes químicos de pureza analítica, e do processo em si, pela utilização de determinados equipamentos, dificultando e encarecendo o processo de produção.

Apesar do aumento exponencial dos trabalhos experimentais e teóricos sobre o tema nanofluidos, ainda há a necessidade de muito mais investigações que possam explicar completamente o comportamento desses fluidos, seja com a proposição de novas teorias em

substituição das clássicas, seja por aprofundamento dos estudos dos mecanismos já conhecidos e sua validação com resultados experimentais.

Um grande problema está na repetibilidade e reprodutibilidade dos dados experimentais encontrados na literatura, devido a incoerência e resultados conflitantes, além de dados escassos. Além disso, a aplicação de nanofluidos em sistemas industriais requer testes em plantas reais, não apenas em bancadas experimentais, objetivando ter uma condição real de avaliação do comportamento a longo prazo em termos de estabilidade, compatibilidade com materiais das tubulações, incrustações, perda de carga e, sobretudo, eficiência energética.

Um outro desafio, muito relevante, da aplicação de nanofluidos, é relativo a questão ambiental. De acordo com Alorezaie et al., (2018), ninguém pode afirmar que conhece completamente todos os efeitos, social e ambiental, dos nanomateriais e as implicações de suas aplicações. Quando se fala sobre meio ambiente, as vantagens e desvantagens da nanotecnologia devem ser consideradas. A nanotecnologia pode melhorar as coisas em termos de funcionalidade, podendo ser utilizada para eliminar agentes poluentes do ar, da água, em remediação de solos contaminados com óleo, de forma geral, eliminando a poluição do ambiente, além do aprimoramento de consumo de energia e eficiência térmica, com a aplicação dos nanofluidos. Contudo, a maior desvantagem do uso, indiscriminado, de nanomateriais, está nos riscos indefinidos que podem trazer, tanto ao homem, quanto ao ambiente. Como exemplo, pode ser citado o risco de toxicidade de alguns nanomateriais, que podem interagir com células do corpo humano, se tornando bioacumulativos e até cancerígenos. Ainda de acordo com Alorezaie et al., (2018), um grande desafio também é a dificuldade e falta de engenheiros treinados e aptos para manipulação correta de nanomateriais, primando por segurança e descarte correto desses materiais. Ainda, mesmo com todo o avanço tecnológico do mundo moderno, há poucas pesquisas na área de nanotoxicidade. Dessa forma, o aperfeiçoamento da manipulação de nanomateriais é um fator urgente e necessário.

CAPÍTULO III

MATERIAIS E MÉTODOS

Os experimentos, visando a síntese e caracterização dos nanofluidos, foram realizados no Laboratório de Energia e Sistemas Térmicos (LEST-nano), localizado na Faculdade de Engenharia Mecânica da Universidade Federal de Uberlândia.

Neste capítulo, são apresentados os métodos e materiais empregados no desenvolvimento da tese, assim como todo o processo de produção, modificação, funcionalização das nanopartículas, além da síntese de partículas híbridas, bem como toda caracterização dessas partículas. Também é descrito o processo de síntese dos nanofluidos e sua caracterização, sendo apresentado em sequência as metodologias de medições das propriedades termofísicas (condutividade térmica e viscosidade) e descrição dos equipamentos.

3.1 Nanopartículas: síntese, modificação e funcionalização

As nanopartículas utilizadas neste estudo foram adquiridas da empresa Nanostructured & Amorphous Materials Inc. (Houston, Texas, USA). Foram elas:

- Nanotubos de carbono de parede múltipla (MWCNT), 95% de pureza, diâmetro 8-15 nm, 10-50 μm de comprimento
- Diamante (Di), 97% de pureza, diâmetro 3-5 nm
- Grafeno (GNP), pureza >90%, diâmetro 5-10 μm , <50 folhas
- Prata (Ag), 99% de pureza, diâmetro 10 nm
- Cobre (Cu), pureza 99,5%, diâmetro 50-80 nm

As nanopartículas de dióxido de titânio (TiO_2) foram produzidas pelo LNMIS (Laboratório de Novos Materiais Isolantes e Semicondutores), do Instituto de Física-UFU. A

modificação, funcionalização e síntese de híbridos foram realizadas com as nanopartículas de diamante e MWCNT, previamente adquiridas e com as nanopartículas de TiO_2 . Todo o processo de modificação e funcionalização foi desenvolvido passo a passo no laboratório. A Fig. 3.1 mostra a imagem de cada uma das nanopartículas adquiridas comercialmente e as nanopartículas de TiO_2 sintetizadas.



Figura 3.1 – Nanopartículas adquiridas pelo laboratório e nanopartículas de TiO_2 sintetizadas.
Fonte: Fotografias da autora.

Uma breve descrição das principais características das nanopartículas de prata, cobre, nanotubos de carbono, diamante e grafeno, fornecida pelo fabricante, é apresentada na Tab. 3.1.

Tabela 3.1 - Propriedades físicas das nanopartículas. (Fonte: Fichas técnicas Nanostructured & Amorphous Materials, Inc.)

Propriedade	Ag n°#0477HW	Cu n°# 0292HW	MWCNT/ Grafeno n°# 1204YJ n°# 8053YJ	Diamante n°# 1350SL
Pureza	99,9%	99,5%	95% e >90%	>97%
Tamanho médio de partícula (nm)	10	50-80	5-20 nm e 5-10 µm	3-6
Área superficial específica (m ² /g)	9-11	30-50	230 e >500	200-450
Cor	Preto/acinzentado	Marrom	Preto/Acinzentado	Cinza
Odor	Inodoro	Inodoro	Inodoro	Inodoro
Morfologia	Esférica	Esférica	Tubo alongado e folha em camadas	Esférica
Ponto de fusão (°C)	960,8	1083	3652-3697	3727
Ponto de ebulição (°C)	2210	2595	Não determinado	Não determinado
Condutividade térmica (W/m.K)	429	401	5000	3000
Massa molar (g/mol)	107,8682	63,5460	12,01	12,01
Densidade (g/cm ³) a 20°C	10,491	8920	2,1	3,52
Calor específico (J/kg.K)	234,4	385	710	509,1

3.1.1 Síntese de nanopartículas

A síntese das nanopartículas híbridas (MWCNT-Ag, GNP-Ag e Di-Ni), de TiO₂ e a modificação de sua superfície com o polímero PVA (polivinil álcool) foram conduzidas no laboratório de química do LNMIS-UFU, e a metodologia está descrita detalhadamente abaixo.

i) Síntese de nanopartículas híbridas (Di-Ni, MWCNT-Ag e GNP-Ag)

A síntese das nanopartículas híbridas de Di-Ni, MWCNT-Ag e GNP-Ag foi conduzida utilizando a rota da oxidação de sais de metais (NiCl₄ e AgNO₃) por um agente oxidante forte como o borohidreto de sódio (NaBH₄).

• Híbrido Di-Ni

Para a síntese dessas nanopartículas híbridas, a metodologia foi baseada na descrita por Sundar et al., (2014), mais conhecida como processo poliol por utilizar etilenoglicol como o poliálcool para a redução do sal de níquel, que é o precursor metálico (NiCl₄), utilizando NaBH₄ (borohidreto de sódio) como agente redutor dos cátions Ni²⁺. Primeiro, fez-se a funcionalização ácida das nanopartículas de diamante, processo este, descrito logo abaixo na seção 3.1.3. Uma massa de aproximadamente 2g de diamante carboxilado (funcionalizado), foi adicionada à 500 ml de etilenoglicol e agitada por 1 hora em agitador magnético. Em seguida, 3,36g de cloreto de níquel (NiCl₄, 95%, Synth) foram adicionados a mistura, e mantida a agitação. A temperatura foi elevada até atingir 140°C e então, foram adicionados, gradualmente, 1,35g de NaBH₄ (95%, Vetec), formando uma coloração escura. A mistura foi mantida sob agitação, sendo resfriada até atingir novamente a temperatura ambiente. Logo após, as nanopartículas híbridas foram centrifugadas a 6000 rpm e lavadas repetidas vezes com água deionizada, sendo, em sequência, secas a 80°C por 24 horas. A Fig. 3.2 mostra o esquema representativo da síntese das nanopartículas híbridas de Di-Ni. Para efeito de comparação, o mesmo procedimento foi aplicado na síntese de nanopartículas de níquel, sem a etapa de mistura com nanopartículas de diamante. As amostras sintetizadas foram caracterizadas por DRX (difração de raios-X), FTIR (espectroscopia infravermelho), EDX (espectroscopia de raios-X por dispersão de energia) e MEV (microscopia eletrônica de varredura).

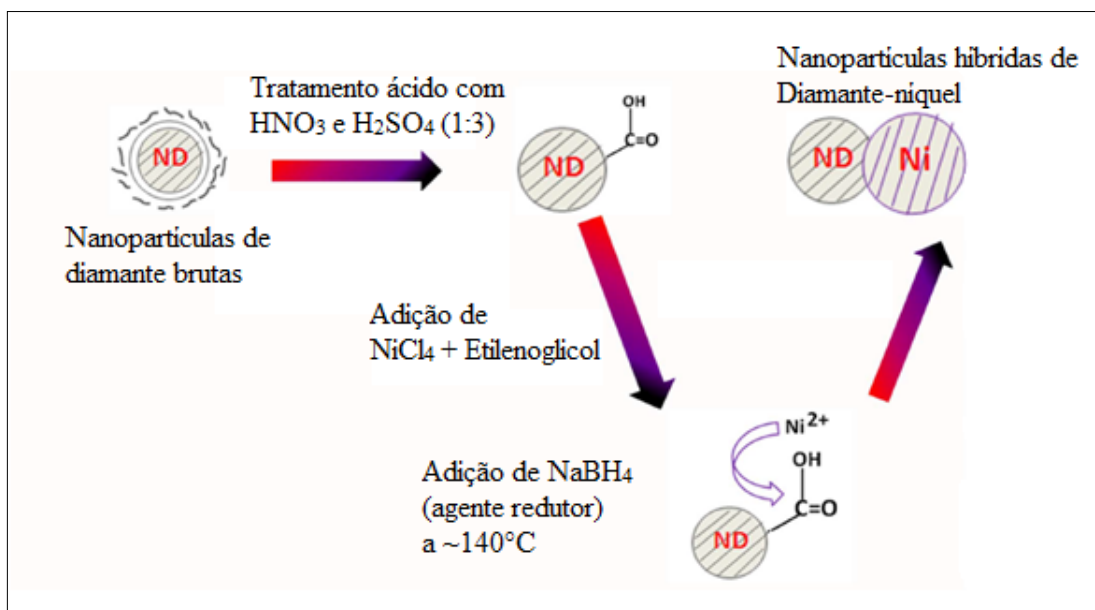
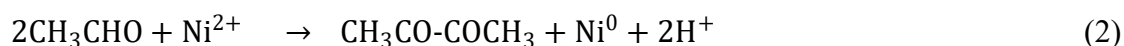
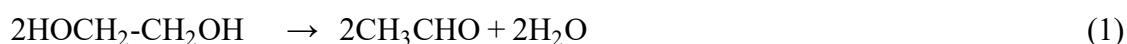


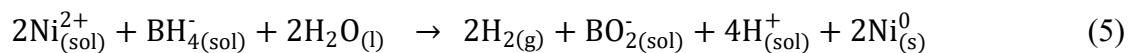
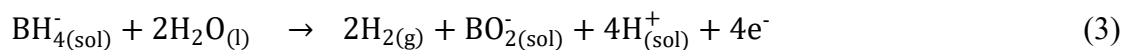
Figura 3.2 – Esquema representativo da síntese de nanopartículas híbridas de Di-Ni.

Fonte: Adaptada de SUNDAR et al., (2014b).

Para a oxidação de sais metálicos, o uso de um agente oxidante forte é indispensável. A obtenção de nanopartículas de níquel e nanopartícula híbridas de Di-Ni, através do método poliol, é baseada na redução do íon metálico precursor. Para um melhor entendimento da síntese, as reações de oxidação são mostradas abaixo, de acordo com Do Couto (2006) *apud* Sun et al., (2000):



Ainda segundo Do Couto (2006), essa rota utilizada é bastante empregada na obtenção de nanopartículas metálicas (Fe, Co, Cu, Pb, Pd, Ag e Pt), havendo, entretanto, relatos na literatura que demonstram que a redução dos cátions Ni^{2+} seja dificultada pelo etilenoglicol. Por isso o uso de um agente redutor extra (borohidreto de sódio), faz com que a reação ocorra mais rapidamente, e de forma mais efetiva. As reações de redução dos cátions Ni^{2+} pelo borohidreto de sódio podem ser representadas pelas reações (3), (4) e (5), de acordo com Do Couto (2006):



Assim, quando as nanopartículas de diamante são adicionadas à solução contendo cloreto de níquel e etilenoglicol, a redução dos cátions Ni^{2+} , promovida pelo borohidreto de sódio, forma ligações na estrutura cristalina do diamante caborxilado, sendo uma possível ligação entre o cátion Ni^{2+} com o grupo carbonila ($\text{C}=\text{O}$), através da transferência de elétrons do átomo de oxigênio para orbitais vazios do níquel.

- **Híbridos MWCNT-Ag e GNP-Ag**

Para a síntese das nanopartículas híbridas MWCNT-Ag e GNP-Ag, a metodologia foi baseada na descrita por Yarmand et al., (2015) e Dinh et al., (2015), respectivamente.

No processo de síntese de nanopartículas híbridas de MWCNT-Ag, foram utilizadas 10g de MWCNT, previamente funcionalizados pela oxidação com a mistura de ácidos, descrito na seção 3.1.3. A massa de MWCNT foi adicionada em 500 ml de água deionizada, sendo a solução resultante submetida, por 20 minutos, em agitador magnético. Em seguida, adicionou-se uma solução de NaBH_4 (97%, Vetec) a 0,26M, agitando, novamente, essa solução por mais 30 minutos. Decorrido esse tempo, foi adicionada, gota a gota, uma solução de AgNO_3 (97%, Synth) a 0,11M, agitando a solução por mais 1 hora. Após esse processo de redução, a amostra foi centrifugada a 6000 rpm, lavada com água deionizada repetidas vezes e seca em forno a 100°C .

A Fig. 3.3 mostra o esquema representativo da síntese de nanopartículas híbridas de MWCNT-Ag, produzidas pelo método químico com borohidreto de sódio (NaBH_4) como agente oxidante.

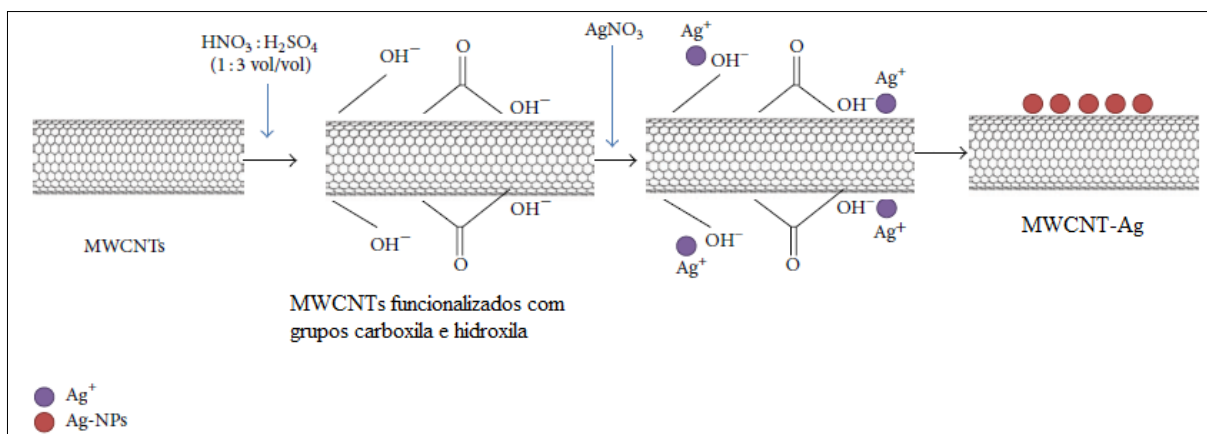
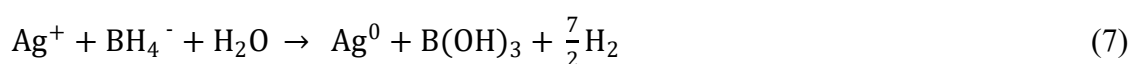
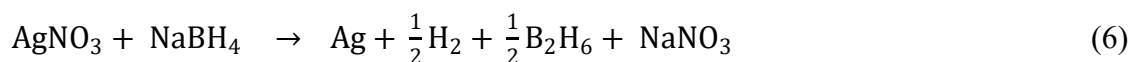


Figura 3.3 – Esquema representativo da síntese de nanopartículas híbridas de MWCNT-Ag. Fonte: Adaptada de DIHN et al., (2015).

De maneira semelhante, na síntese de nanopartículas híbridas de GNP-Ag, utilizou-se 150 ml da solução de grafeno. Essa solução foi misturada em 500 ml de água deionizada e agitada por 20 minutos em agitador magnético. Em seguida, uma solução de NaBH_4 (97%, Vetec) a 0,26M foi adicionada e mantida a agitação por mais 30 minutos. Logo após, uma solução de AgNO_3 (97%, Synth) a 0,11M foi gotejada e prosseguida a agitação por 1 hora. Após esse processo de redução, a amostra foi centrifugada, lavada com água deionizada repetidas vezes e seca em forno a 100°C . Por fim, as amostras foram repulverizadas em um almofariz de ágata e caracterizadas.

Seguindo este mesmo processo, ao sintetizar as nanopartículas híbridas Di-Ni utilizou-se o agente redutor borohidreto, para a redução dos cátions Ag^+ , as reações de redução (6) e (7) são mostradas a seguir:



A Fig. 3.4 mostra o esquema representativo da síntese de nanopartículas híbridas de GNP-Ag, produzidas pelo método químico com borohidreto de sódio (NaBH_4) como agente oxidante.

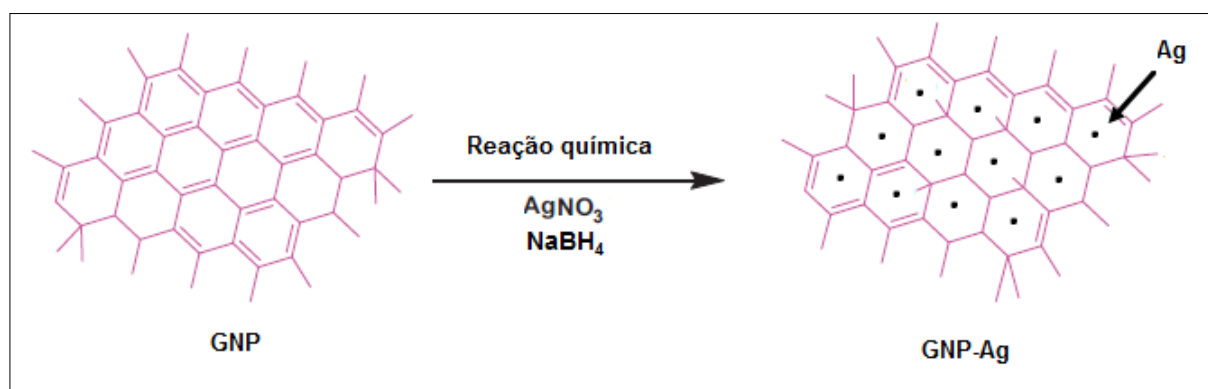


Figura 3.4 – Esquema representativo da síntese de nanopartículas híbridas de GNP-Ag.

Fonte: Adaptada de YARMAND et al., (2015).

Com a adição dos nanotubos de carbono carboxilados e o grafeno, processo semelhante ocorreu e houve a ligação dos cátions de Ag^+ na superfície dos nanotubos e do grafeno, resultando na formação dos nanocompósitos híbridos. As amostras sintetizadas também foram caracterizadas por DRX (difração de raios-X), FTIR (espectroscopia infravermelho), EDX (espectroscopia de raios-X por dispersão de energia) e MEV (microscopia eletrônica de varredura).

ii) Nanopartículas de TiO_2 e modificação de sua superfície

A síntese química das nanopartículas de TiO_2 seguiu o método da precipitação via solução aquosa descrito por Dantas et al., (2008). Inicialmente, uma solução contendo 300 ml de água deionizada e 15 ml de ácido nítrico (HNO_3 , 70%, Sigma Aldrich) foi mantida sob agitação magnética a temperatura ambiente por 20 minutos. Em seguida a ela foi adicionado 60 ml de Isopropóxido de titânio ($\text{Ti}(\text{OCH}(\text{CH}_3)_2)_4$, 97%, Sigma Aldrich) formando uma solução branca leitosa. O pH dessa solução foi ajustado para 5,6 usando uma solução a 4M de hidróxido de sódio (NaOH , 98%, Sigma Aldrich). Foi adicionado ainda 400 ml de água deionizada, a agitação magnética continua por 30 minutos. Logo após, a solução resultante foi mantida em repouso até a precipitação total das nanopartículas (nanocristais) de TiO_2 . O precipitado, por fim, foi monodisperso em 1000 ml de água deionizada, sob agitação magnética, e centrifugado a 6000 rpm por 10 minutos. Esse procedimento foi repetido várias vezes até se atingir pH=7,0. Finalmente, o precipitado purificado foi submetido a tratamento térmico a 500°C por 1 hora em atmosfera ambiente para favorecer a formação da fase anatase. Após esse procedimento, as

nanopartículas passaram por processo de pulverização utilizando um almofariz de ágata e por caracterização (DRX, Raman, FTIR, MEV e MET).

- **Modificação da superfície de nanopartículas (TiO₂-PVA)**

A modificação da superfície das nanopartículas de TiO₂ foi feita pela adição (acoplamento/ligação) de cadeias orgânicas do polímero PVA (polivinil álcool). A Fig. 3.5 mostra o esquema representativo da síntese de nanopartículas cobertas com o polímero PVA.

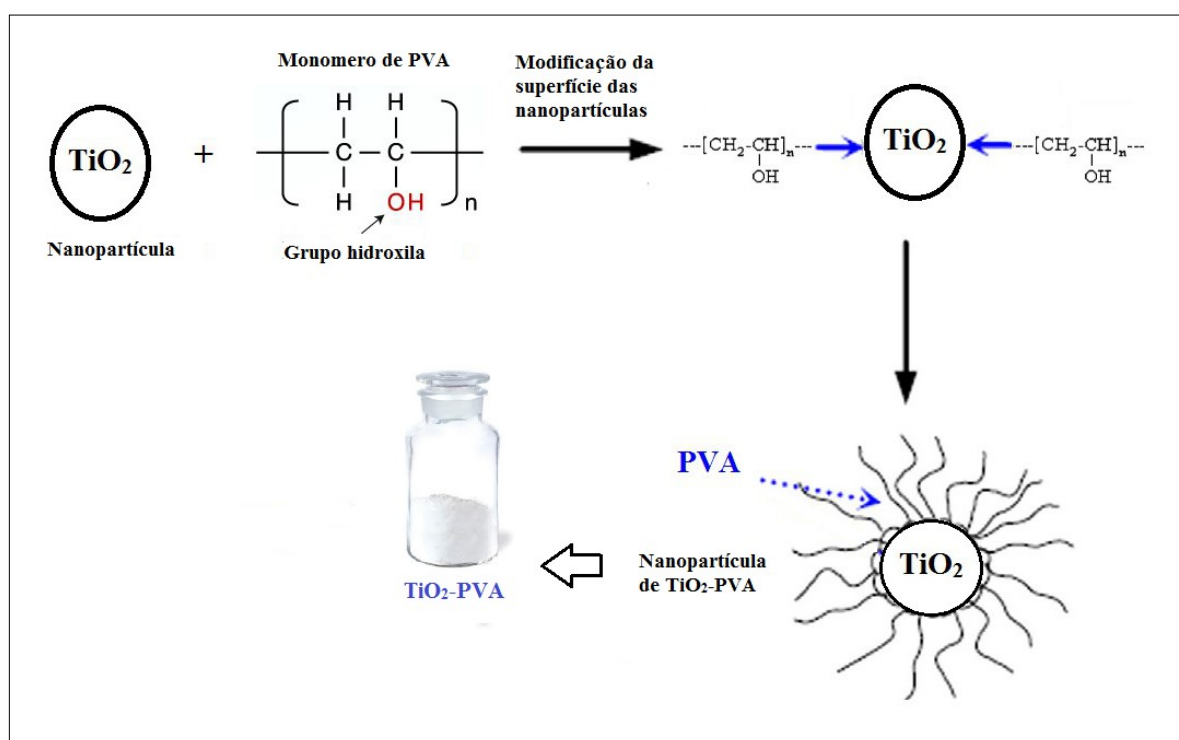


Figura 3.5 - Representação esquemática da modificação da superfície de nanopartículas de TiO₂ com o polímero PVA. Fonte: Elaborado pela autora.

Essa técnica, descrita na literatura, é utilizada objetivando causar um impedimento estérico entre as partículas dentro do fluido base, melhorando assim, a estabilidade do nanofluido. A modificação da superfície foi feita utilizando o polímero PVA (Sigma Aldrich). Inicialmente, fez-se a hidrólise de 2,5g de PVA em um béquer com 1L de água deionizada a 70°C sob agitação magnética até a completa dissolução. O mesmo procedimento foi adotado para a massa de 5g de PVA. Em seguida, utilizando 2 béqueres contendo 1L de água deionizada, fez-se a dispersão de 5g de TiO₂, em cada béquer, utilizando um ultrassonicador (Hielscher

Ultrasound Technology, UP100H, 100W, 30 kHz, 100% de amplitude) por 30 minutos. As dispersões de TiO_2 foram adicionadas em sequência à solução de PVA e agitadas por mais 2 horas. Após esse tempo, foram lavadas com etanol (95%, Sigma Aldrich), centrifugadas e secas, sendo obtidas as nanopartículas cobertas com PVA.

Para confirmação do acoplamento das cadeias de PVA na superfície das nanopartículas de TiO_2 , foram realizadas análises de espectroscopia infravermelho (FTIR) e difração de raio-X (DRX). Essa técnica, descrita na literatura, é utilizada objetivando causar um impedimento estérico entre as partículas dentro do fluido base, melhorando assim, a estabilidade do nanofluido. A modificação da superfície foi feita utilizando o polímero PVA (Sigma Aldrich). Inicialmente, fez-se a hidrólise de 2,5g de PVA em um béquer com 1L de água deionizada a 70°C sob agitação magnética até a completa dissolução. O mesmo procedimento foi adotado para a massa de 5g de PVA. Em seguida, utilizando 2 béqueres contendo 1L de água deionizada, fez-se a dispersão de 5g de TiO_2 , em cada béquer, utilizando um ultrassonicador (Hielscher Ultrasound Technology, UP100H, 100W, 30 kHz, 100% de amplitude) por 30 minutos. As dispersões de TiO_2 foram adicionadas em sequência à solução de PVA e agitadas por mais 2 horas. Após esse tempo, foram lavadas com etanol (95%, Sigma Aldrich), centrifugadas e secas, sendo obtidas as nanopartículas cobertas com PVA.

Para confirmação do acoplamento das cadeias de PVA na superfície das nanopartículas de TiO_2 , foram realizadas análises de espectroscopia infravermelho (FTIR) e difração de raio-X (DRX).

3.1.2 Funcionalização de nanopartículas (MWCNT-COOH e Di-COOH)

A funcionalização da superfície das nanopartículas de MWCNT e diamante foi realizada pela oxidação das partículas com mistura de ácidos fortes (HNO_3 e H_2SO_4), baseada na metodologia descrita por Esumi (1996). A funcionalização da superfície tem por objetivo principal melhorar a dispersibilidade das nanopartículas de MWCNT e diamante em líquidos polares como a água, uma vez que essas nanopartículas são fortemente hidrofóbicas. O tratamento com a mistura de ácidos fortes promove a adição de grupos carboxila (-COOH) e hidroxilas (-OH), além de remover as impurezas da superfície dos nanotubos de carbono e diamante. A mistura de ácidos foi feita na proporção de (3:1) em volume de H_2SO_4 (98%, Synth) e HNO_3 (70%, Synth), respectivamente. As nanopartículas de diamante e MWCNT

foram adicionadas em dois béqueres contendo a mistura de ácidos e agitados em agitador magnético por 10 min. Decorrido esse tempo, 100 ml de água destilada a 100°C foi adicionada em cada béquer, lentamente e cuidadosamente, sendo mantida a agitação por aproximadamente 16 horas. Posteriormente, as amostras foram centrifugadas e lavadas repetidas vezes com água deionizada até se atingir pH 7. Então as amostras de MWCNT-COOH e Di-COOH foram secas e repulverizadas. A funcionalização das superfícies das nanopartículas com grupos -COOH e -OH é esquematizada na Fig. 3.6.

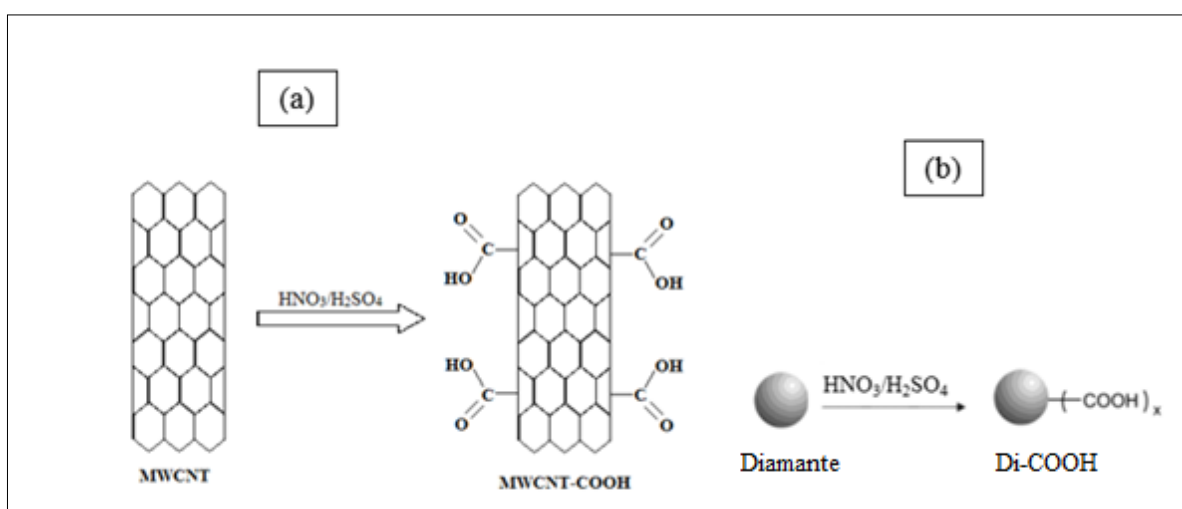


Figura 3.6 - Representação esquemática da funcionalização ácida pela adição de grupos carboxila (-COOH) e hidroxila (-OH) na superfície de nanopartículas de (a) MWCNT e (b) diamantes. Fonte: Elaborado pela autora.

Para confirmação da funcionalização na superfície das nanopartículas foram realizadas análises de espectroscopia infravermelho (FTIR) e difração de raios-X (DRX).

3.2 Caracterização das nanopartículas

A caracterização das nanopartículas foi realizada com o objetivo de verificar a forma, tamanho, presença de grupos funcionais e de átomos metálicos ligados à superfície. Todas as análises foram conduzidas em temperatura ambiente. Consistiu em: DRX (difração de raios-X), FTIR (espectroscopia infravermelho com transformadas de Fourier), espectroscopia Raman, MET (microscopia eletrônica de transmissão) e MEV (microscopia eletrônica de varredura). A análise por EDX (espectroscopia de raios-X por dispersão de energia) foi feita

apenas para as nanopartículas híbridas, afim de quantificar a porcentagem de cada elemento no compósito.

3.2.1 Difração de raios-X (DRX) e espectroscopia Raman

Para o reconhecimento da fase cristalina e identificação do tamanho de partícula, utilizou-se a técnica de DRX (Difração de raios-X). A difração de raios-X é um fenômeno no qual os átomos presentes em um cristal, devido ao seu espalhamento uniforme, causam um padrão de interferência das ondas presentes no feixe incidente de raios-X. Essa técnica é usada na determinação da estrutura atômica e molecular de compostos cristalinos, em que os átomos presentes no cristal difratam o feixe de raios-X incidente em várias direções. Dessa maneira, ao se determinar os ângulos e as intensidades dos feixes difratados, é possível obter um cristalógrafo, produzindo uma imagem geométrica tridimensional da densidade de elétrons dentro do cristal, determinando as posições médias dos átomos no cristal e também as ligações químicas, sua desordem e várias outras informações. Assim, o padrão de difração resultante é uma propriedade física fundamental da substância, servindo para sua identificação e completa caracterização de sua estrutura.

Para esta análise, utilizou-se o equipamento do Laboratório Multiusuário do Instituto de Química-UFU, um DRX-6000 (Shimadzu) com radiação monocromática Cu-K α_1 ($\lambda = 1.54056$ Å), 20 kV, 2 mA, de 5 a 90°. Uma amostra de nanopartículas foi colocada no suporte de alumínio e submetida aos feixes de raios-X, conforme mostrado na Fig. 3.7.

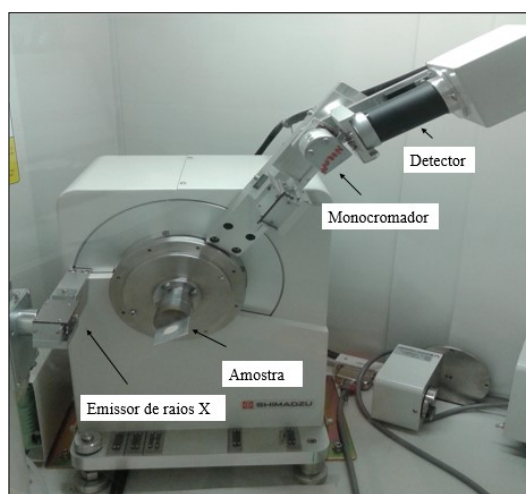


Figura 3.7 - Imagem do Difrator de raios-X (DRX) do Laboratório Multiusuário do Instituto de Química-UFU. Fonte: Fotografia da autora.

Um computador com o *software* XRD 6000 foi utilizado para traçar os padrões detectados dos raios-X difratados, mapeando a rede cristalina das nanopartículas, permitindo a análise da estrutura gerada pelo espalhamento de raios.

A técnica de espectroscopia Raman foi usada para observar os modos vibratórios, de rotação e outros modos de baixa frequência do sistema. A Fig. 3.8 mostra o equipamento utilizado.



Figura 3.8 – Imagem do micro-Raman do Laboratório de Novos Materiais Isolantes e Semicondutores) do Instituto de Física-UFU. Fonte: Fotografia da autora.

É comumente utilizado para fornecer uma impressão digital e possibilitar a identificação dos compostos. Baseia-se na dispersão inelástica de luz monocromática, normalmente a partir de um *laser* no intervalo visível, próximo ao infravermelho ou perto do ultravioleta. O *laser* interage com vibrações moleculares, fônons ou outra excitação no sistema, resultando no deslocamento dos fótons de energia para cima ou para baixo pelo *laser*. Essa mudança de energia fornece informações sobre os modos vibracionais no sistema. Os espectros de micro-Raman foram obtidos, utilizando como fonte de excitação, a linha de 780 nm de um espectrômetro USB-4000 UV/VIS Miniature Fiber Optic spectrophotometer (Ocean Optics).

3.2.2 Espectroscopia de infravermelho com transformada de Fourier (FTIR)

Para caracterizar a presença de grupos químicos específicos (-OH, -COOH) e as ligações de elementos como Ag e Ni na superfície das nanopartículas, realizou-se a análise por

espectroscopia de infravermelho com transformada de Fourier (FTIR), utilizando os modos de transmissão. Foi utilizado o equipamento do Centro de Pesquisa Odontológico, Biomecânica, Biomateriais e Biologia Celular (CPbio) da Faculdade de Odontologia (FOUFU). Os espectros foram obtidos no intervalo de onda de 500 a 4000 cm^{-1} (VERTEX 70, Bruker Optik), através de um elemento de refletância total atenuado (ATR). Os espectros foram normalizados e as bandas de vibração foram associadas aos principais grupos e elementos químicos. A Fig. 3.9 mostra o equipamento utilizado.

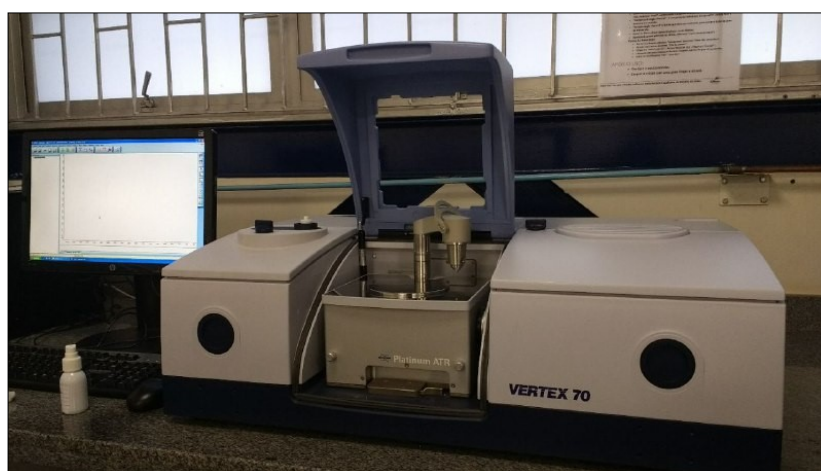


Figura 3.9 – Imagem do FTIR utilizado localizado no Centro de Pesquisa Odontológico, Biomecânica, Biomateriais e Biologia Celular (CPbio) da Faculdade de Odontologia (FOUFU).
Fonte: Fotografia da autora.

3.2.3 MET e MEV

A caracterização morfológica da superfície e estrutura das nanopartículas foi realizada por microscopia eletrônica de varredura (MEV) e microscopia eletrônica de transmissão (MET). A caracterização morfológica das nanopartículas foi feita pelo Microscópio Eletrônico de Varredura da marca ZEISS modelo EV MA10, existente no Laboratório Multiusuário de Microscopia (LMM) da FEQUI/UFU e por outro microscópio de varredura da marca TESCAN modelo VEGA3 situado no Laboratório Multiusuário do Instituto de Química - UFU, com o intuito de visualizar a forma das nanopartículas. Para a análise das nanopartículas, as não metálicas (TiO_2 , Diamante, MWCNT, GNP) foram aderidas à superfície de uma fita de carbono dupla-face e fixadas no porta amostra, sendo submetidas a metalização por recobrimento de

uma fina camada de ouro e levadas para análise no MEV. As nanopartículas metálicas não necessitaram de recobrimento.

Para uma melhor visualização da forma e estruturas das nanopartículas, foram feitas imagens de MET utilizando um microscópio de transmissão da marca Jeol, modelo JEM-2100 localizado no Laboratório Multiusuário de Microscopia de Alta Resolução – LabMic, do Instituto de Física da UFG em Goiânia. A preparação das amostras se deu por dispersão em banho ultrassônico em meio alcóolico, sendo uma gota da amostra depositada na superfície da grade de cobre e levada ao fluxo para secagem antes de iniciar a obtenção das imagens.

3.3 Síntese dos nanofluidos

A síntese dos nanofluidos foi baseada no método de “Dois Passos”. Para a dispersão das nanopartículas no fluido base, foram usados dois procedimentos: vibração ultrassônica (sonicador) ou homogeneização à alta pressão (homogeneizador). Dois sonicadores foram utilizados: um da marca Hielscher Ultrasound Technology, modelo UP100H, (100W, 30 kHz, 100% de amplitude) e outro da marca Sonic-Mill (1790 W, 20 kHz, 45% de amplitude). Basicamente, as massas das amostras de nanopartículas foram mensuradas em uma balança da marca Gehaka (BK500). Em seguida, as nanopartículas foram adicionadas ao fluido base sem ou com o auxílio de um agitador magnético, sendo a mistura resultante, em sequência, submetida à sonicação ou ao homogeneizador à alta pressão para obtenção do nanofluido. A Fig. 3.10 mostra um esquema representativo da etapa de dispersão e obtenção do nanofluido final.

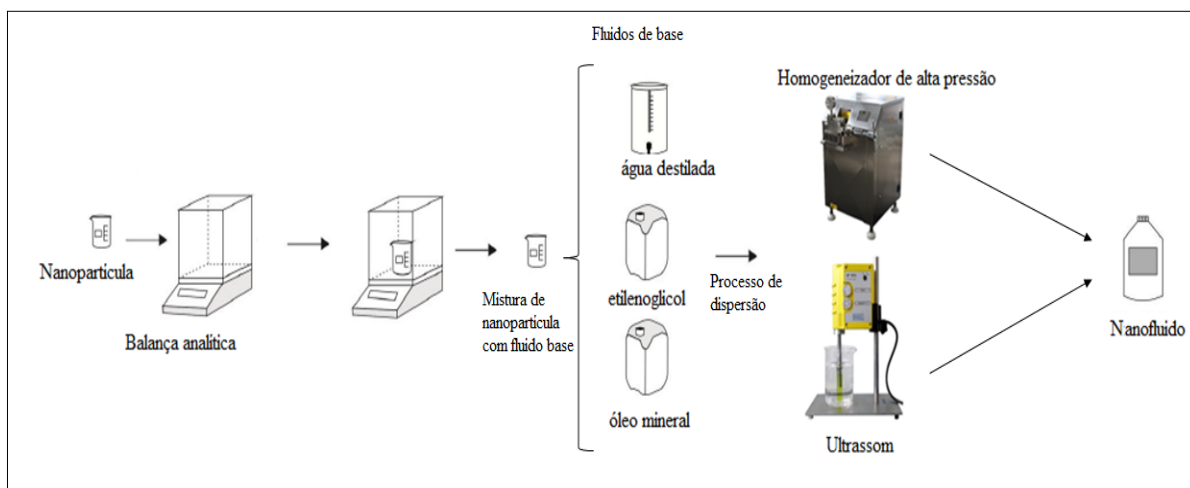


Figura 3.10 – Esquema da síntese de nanofluidos. Fonte: Elaborado pela autora.

Antes de serem medidas as massas das nanopartículas, foi realizada a determinação da concentração volumétrica (ϕ_v) dos nanofluidos a serem preparados, utilizando a Eq. (3.1):

$$\phi_v = \frac{v_{np}}{v_{np} + v_{fb}} \quad (3.1)$$

onde v_{np} é o volume da nanopartícula e v_{fb} é o volume de fluido base.

Porém, como a obtenção do volume da nanopartículas não é um procedimento trivial, o volume pode ser reescrito a partir da relação de massa e volume dado pela Eq. (3.2):

$$v = \frac{m}{\rho} \quad (3.2)$$

Assim, fazendo as substituições e as transformações algébricas necessárias, a massa de nanopartículas (m_{np}) necessária para cada concentração volumétrica desejada foi obtida através da Eq. (3.3):

$$m_{np} = \frac{v_{fb} \cdot \phi_v \cdot \rho_{np}}{1 - \phi_v} \quad (3.3)$$

em que ρ_{np} é a massa específica da nanopartícula.

Como não foi possível sempre a determinação da concentração volumétrica, a concentração mássica (ϕ_m) foi utilizada, sendo determinada pela Eq. (3.4):

$$m_{np} = \frac{m_{fb} \cdot \phi_m \cdot \rho_{np}}{1 - \phi_m} \quad (3.4)$$

Para melhor visualização das etapas de síntese dos nanofluidos e dos tipos de nanofluidos produzidos, segue um resumo:

- Nanofluidos de Ag: Ag/óleo mineral e Ag/EG
- Nanofluidos de Cu: Cu/óleo mineral
- Nanofluidos TiO₂: TiO₂-PVA/água e TiO₂/óleo mineral
- Nanofluidos diamante: Di-COOH/água e Di/AO/óleo mineral

- Nanofluidos MWCNT: MWCNT-COOH/água
- Nanofluidos híbridos: Di-Ni/óleo mineral, MWCNT-Ag/EG, GNP-Ag/EG

Em sequência, são mostradas, detalhadamente, a síntese de cada um desses nanofluidos.

a) Nanofluidos de prata (Ag)

Para as sínteses dos nanofluidos, utilizando nanopartículas de Ag, foi adotado o método de dois passos, consistindo na dispersão das nanopartículas no fluido base, óleo mineral e etilenoglicol, sob diferentes concentrações volumétricas.

Na síntese dos nanofluidos de Ag/óleo, foram utilizadas nanopartículas de Ag previamente adquiridas e óleo mineral como fluido base, sem a adição de nenhum agente estabilizante. O óleo mineral utilizado da marca YPF S.A. é do tipo parafínico derivado de petróleo, com características naturais de dielétrico e isolante, apresentando alta constante dielétrica. Este óleo foi escolhido com a finalidade de avaliar as características dielétricas dos nanofluidos como possíveis fluidos de isolamento de transformador elétrico. Com esse objetivo, também foram realizadas medições de rigidez dielétrica para os nanofluidos baseados neste óleo mineral, utilizando um medidor de rigidez dielétrica Triel, modelo 3E, localizado no Laboratório de Transformadores da Faculdade de Engenharia Elétrica - UFU. Na Tab. 3.2, são apresentadas as principais características disponibilizadas pelo fabricante do óleo mineral.

Tabela 3.2 - Análises típicas para o óleo mineral isolante. Fonte: Ficha técnica C.T. N° 10 (BR), YPF S.A., Agosto de 2015.

ENSAIOS	UNID.	MÉTOD. ASTM	DIELECTRICO BI
Viscosidade a 40 °C	cSt	ASTM D-445	12
Cor	—	ASTM D-1500	0,5
Densidade a 20 °C	g/cm ³	ASTM D-1298	0,848
Ponto de Fulgor	°C	ASTM D-92	140
Ponto de Fluidez	°C	ASTM D-97	- 12
Fator de Dissipação/Potência a 90°C	%	ASTM D- 924	0,4
Poder Dieléctrico	kV	ASTM D-877	45
Enxofre Corrosivo	—	—	Não Corrosivo
Número de Ácido	mg KOH/g	ASTM D-974	0,4
Tensão Interfacial a 25°C	mN/m	NBR 6234	40
Teor Inibidor de Oxidação	% massa	NBR 12134	0,30
Estabilidade à Oxidação	—	IEC 1125	Passa
PCB	ppm	ASTM D-4059	Não Detectável

Os dados provenientes das análises típicas formam uma especificação, os mesmos são representativos de valores de produção.

A Fig. 3.11 mostra as imagens das medições de rigidez dielétrica de nanofluidos que tem como base o óleo isolante e a cuba de medição com os eletrodos que elevam a tensão.

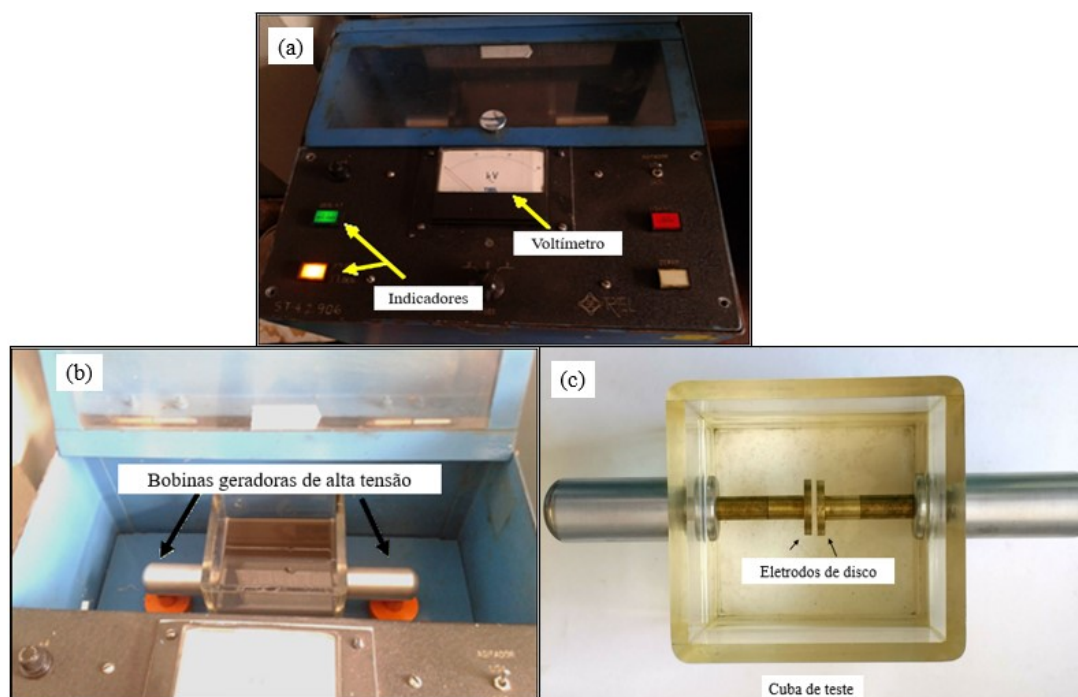


Figura 3.11 - Imagens (a) medidor de rigidez dielétrica, (b) e (c) cuba de medição do Laboratório de Transformadores da Faculdade de Engenharia Elétrica (UFU).

Fonte: Fotografias da autora.

A descrição das massas, concentrações volumétricas e volume de óleo mineral para os nanofluidos de Ag/óleo mineral é mostrado na Tab. 3.3.

Tabela 3.3 - Massa de nanopartículas, volume de óleo mineral e concentrações dos nanofluidos de Ag/óleo mineral.

Concentração volumétrica (%)	Volume de óleo (ml) ($\pm 0,1$ ml)	Massa de Ag (g) ($\pm 0,001$ g)
$\phi = 0,00125$	1000,0	0,130
$\phi = 0,00250$	1000,0	0,261
$\phi = 0,005$	1000,0	0,521
$\phi = 0,01$	1000,0	1,042
$\phi = 0,05$	1000,0	5,212
$\phi = 0,1$	1000,0	10,430

A dispersão das nanopartículas foi promovida pela utilização de um ultrassonicador (Hielscher Ultrasound Technology) durante 30 minutos para cada concentração. Nenhum tratamento químico ou adição de surfactante foi realizada para esses nanofluidos. Após a síntese, as amostras de nanofluidos foram acondicionadas em garrafas PET e mantidas no laboratório para caracterização das propriedades termofísicas. A Fig. 3.12 mostra em (a) a síntese dos nanofluidos de Ag/óleo e em (b) e (c) suas concentrações após o preparo.

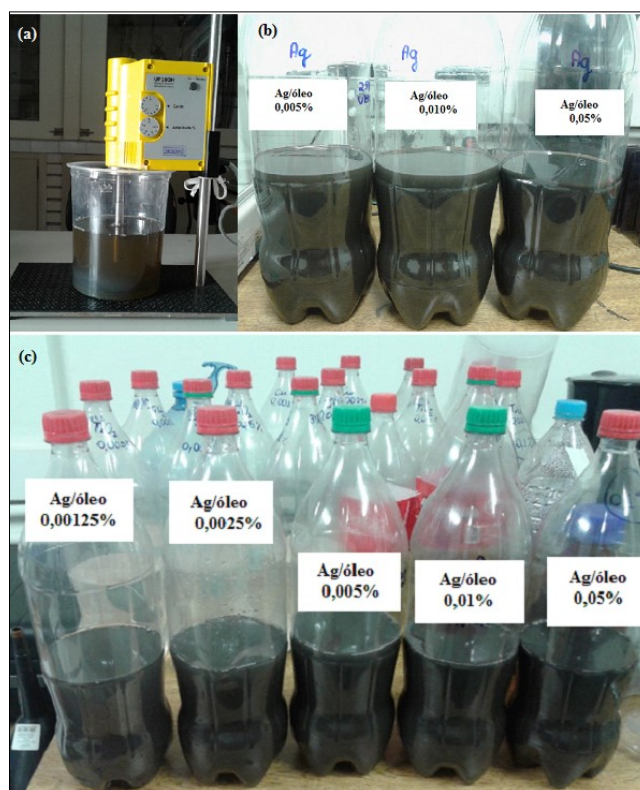


Figura 3.12 – Nanofluidos de Ag/óleo mineral: (a) síntese dos nanofluidos, (b) e (c) imagens dos nanofluidos após a síntese. Fonte: Fotografias da autora.

b) Nanofluidos de dióxido de titânio (TiO_2)

Na síntese do nanofluido TiO_2 /óleo foram utilizadas nanopartículas de TiO_2 previamente sintetizadas e o mesmo óleo mineral já descrito acima. A dispersão das nanopartículas foi promovida pela utilização de um ultrassonicador (Hielscher Ultrasound Technology), por 30 minutos para cada concentração. Nenhum tratamento químico ou adição de surfactante foi realizada para esses nanofluidos. Na Tab. 3.4 são mostradas as massas de nanopartículas, concentração volumétrica e volume de óleo mineral para os nanofluidos de TiO_2 /óleo.

Tabela 3.4 - Massa de nanopartículas, volume de óleo mineral e concentrações dos nanofluidos de $\text{TiO}_2/\text{óleo}$

Concentração volumétrica (%)	Volume de óleo (ml) ($\pm 0,1$ ml)	Massa de TiO_2 (g) ($\pm 0,001$ g)
$\phi = 0,00125$	1000,0	0,040
$\phi = 0,00250$	1000,0	0,080
$\phi = 0,005$	1000,0	0,161
$\phi = 0,01$	1000,0	0,321
$\phi = 0,05$	1000,0	1,61
$\phi = 0,1$	1000,0	3,217

A Fig. 3.13 mostra a síntese dos nanofluidos de $\text{TiO}_2/\text{óleo}$ e suas concentrações. Após a síntese, as amostras de nanofluidos foram acondicionadas em garrafas PET e mantidas no laboratório para caracterização das propriedades termofísicas.

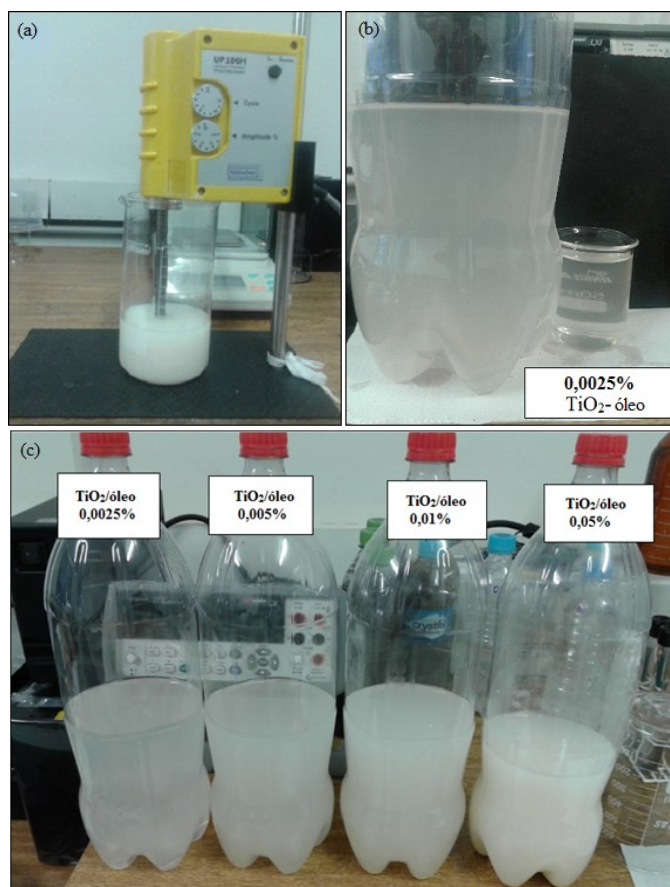


Figura 3.13 – Nanofluidos de $\text{TiO}_2/\text{óleo}$: (a) síntese dos nanofluidos, (b) e (c) imagens dos nanofluidos após a síntese. Fonte: Fotografias da autora.

Na síntese do nanofluido TiO_2 -PVA/água foram utilizadas nanopartículas de TiO_2 previamente modificadas com 2,5 e 5g de PVA já descrito na seção 3.1.1. A dispersão das nanopartículas foi promovida pela utilização de um ultrassonicador (Hielscher Ultrasound Technology), por cerca de 30 minutos para cada concentração. Na Tab. 3.5 são mostradas as massas de nanopartículas de TiO_2 -PVA, concentração volumétrica e volume de água para o nanofluido TiO_2 -PVA/água. Para os dois tipos de nanopartículas modificadas, TiO_2 -2,5PVA e TiO_2 -5PVA, foram utilizadas as mesmas massas.

Tabela 3.5 - Massa de nanopartículas, volume de óleo mineral e concentrações dos nanofluidos TiO_2 -PVA/água.

Concentração volumétrica (%)	Volume de óleo (ml) ($\pm 0,1$ ml)	Massa de TiO_2 -PVA (g) ($\pm 0,0001$ g)
$\phi = 0,00125$	300,0	0,0142
$\phi = 0,00250$	300,0	0,0284
$\phi = 0,005$	300,0	0,0568
$\phi = 0,01$	300,0	0,1137
$\phi = 0,05$	300,0	0,5687
$\phi = 0,1$	300,0	1,1381

A Fig. 3.14 mostra a foto dos nanofluidos de TiO_2 -PVA e suas concentrações. Após a síntese, as amostras de nanofluidos foram acondicionadas em garrafas PET e mantidas no laboratório para caracterização das propriedades termofísicas.



Figura 3.14 – Nanofluidos de TiO_2 -PVA/água após a síntese: (a) imagens dos nanofluidos TiO_2 -2,5PVA e (b) imagens dos nanofluidos TiO_2 -5PVA. Fonte: Fotografias da autora.

c) Nanofluidos de cobre (Cu)

Na síntese dos nanofluidos de Cu foram utilizadas nanopartículas previamente adquiridas. O óleo mineral utilizado foi o da marca YPF S.A. A descrição das massas, concentração volumétrica e volume de óleo mineral para o nanofluido Cu/óleo é mostrado na Tab. 3.6.

Tabela 3.6 - Massa de nanopartículas, volume de óleo mineral e concentrações dos nanofluidos Cu/óleo

Concentração volumétrica (%)	Volume de óleo (ml) ($\pm 0,1$ ml)	Massa de Cu (g) ($\pm 0,001$ g)
$\phi = 0,00125$	1000,0	0,094
$\phi = 0,00250$	1000,0	0,189
$\phi = 0,005$	1000,0	0,379
$\phi = 0,01$	1000,0	0,758
$\phi = 0,05$	1000,0	3,795
$\phi = 0,1$	1000,0	1,594

A dispersão das nanopartículas foi promovida pela utilização de um ultrassonicador (Hielscher Ultrasound Technology), durante 30 minutos para cada concentração. Nenhum tratamento químico ou adição de surfactante foi realizada para esses nanofluidos. Após a síntese, as amostras de nanofluidos foram acondicionadas em garrafas PET e mantidas no laboratório para caracterização das propriedades termofísicas.

d) Nanofluidos de diamante (Di)

Na síntese dos nanofluidos de diamante, foram utilizadas nanopartículas previamente adquiridas. Tomando a água como fluido base, e, após a funcionalização ácida do diamante, produziu-se por fim o nanofluido Di-COOH/água. De maneira semelhante, para obter o nanofluido Di-AO/óleo mineral, foi utilizado o agente estabilizante ácido oleico (AO) para melhorar a dispersão do diamante (bruto, sem funcionalização) em óleo. O óleo mineral utilizado foi o da marca YPF S.A. A descrição das massas, concentração volumétrica e volume de água destilada para o nanofluido Di-COOH/água é apresentada na Tab. 3.8.

Tabela 3.8 - Massa de nanopartículas, volume de óleo mineral e concentrações dos nanofluidos Di-COOH/água

Concentração volumétrica (%)	Volume de água (ml) ($\pm 0,1$ ml)	Massa de Di-COOH (g) ($\pm 0,001$ g)
$\phi = 0,02$	300,0	0,105
$\phi = 0,08$	300,0	0,422
$\phi = 0,1$	300,0	0,528
$\phi = 0,2$	300,0	1,058

Na síntese do nanofluido de Di-AO/óleo mineral, as nanopartículas de diamante foram submetidas à sonicação por 20 minutos em um volume de ácido oleico de 50 ml utilizando o ultrassonicador Sonic-Mill. Em seguida, foram centrifugadas em uma centrífuga da marca Beckman Coulter, modelo Allegra X-22R por 10 minutos a 9000 rpm. O excesso de ácido oleico foi separado das nanopartículas coletadas no fundo dos tubos falcon. A pasta obtida foi então redispersada no óleo mineral e a mistura sonicada por mais 20 minutos para a obtenção do nanofluido Di-AO/óleo mineral. Essa metodologia foi adotada objetivando evitar os efeitos do excesso de ácido oleico junto ao fluido base. As massas de nanopartículas de diamante e as concentrações mássicas estão detalhadas Tab. 3.9. Foi utilizado um fator de 10% para a massa das nanopartículas, prevendo uma possível perda de nanopartículas no processo de síntese.

Tabela 3.9 - Massa de nanopartículas, volume de óleo mineral e concentrações dos nanofluidos Di-AO/óleo mineral

Concentração mássica (%)	Volume de óleo (ml) ($\pm 0,1$ ml)	Volume de ácido oleico (ml) ($\pm 0,1$ ml)	Massa de Diamante (g) ($\pm 0,001$ g)
$\phi = 0,1$	500,0	50,0	0,538
$\phi = 0,5$	500,0	50,0	2,703
$\phi = 1,0$	500,0	50,0	5,432

A dispersão das nanopartículas foi promovida pela utilização de um ultrassonicador Hielscher Ultrasound Technology, para os nanofluidos Di-COOH/água, durante 30 minutos para cada concentração. Já para o nanofluido Di-AO/óleo mineral, submeteu-se o mesmo ao ultrassonicador Sonic-Mill, durante 20 minutos para cada concentração.

A Fig. 3.15 mostra em (a) a síntese do nanofluido Di-COOH e (b) uma foto comparativa entre a dispersão antes e depois da sonicação. Após a síntese, as amostras de nanofluidos foram

acondicionadas em garrafas PET sendo mantidas no laboratório para caracterização das propriedades termofísicas.



Figura 3.15 – (a) Síntese de Nanofluidos de Di-COOH/água (b) antes (esquerda) e depois (direita) da ultrassonicação. Fonte: Fotografias da autora.

e) Nanofluidos de nanotubos de carbono de parede múltiplas (MWCNT)

Na síntese dos nanofluidos de MWCNT-COOH, foram utilizadas nanopartículas previamente funcionalizadas. A descrição das massas, concentração volumétrica e volume de óleo mineral para o nanofluido MWCNT-COOH/água é mostrado na Tab. 3.10.

Tabela 3.10 - Massa de nanopartículas, volume de óleo mineral e concentrações dos nanofluidos MWCNT-COOH/água

Concentração volumétrica (%)	Volume de óleo (ml) ($\pm 0,1$ ml)	Massa de MWCNT-COOH (g) ($\pm 0,001$ g)
$\phi = 0,02$	1000,0	0,420
$\phi = 0,08$	1000,0	1,681
$\phi = 0,1$	1000,0	2,102
$\phi = 0,2$	1000,0	4,208

A dispersão das nanopartículas foi promovida pela utilização de um homogeneizador à alta pressão do fabricante *Artpeças Ltda*, localizado no LEST-nano (Laboratório de Energia,

Sistemas Térmicos e Nanotecnologia), sendo mantida uma pressão de 400 bar por cerca de 30 minutos para cada concentração. O homogeneizador à alta pressão foi conectado a um banho térmico (MBQMP-01, Microquímica Equipamentos Ltda.), de forma a evitar o aquecimento da amostra e possível evaporação do fluido base (água). Nenhum tratamento químico ou adição de surfactante foi realizada para esses nanofluidos. A Fig. 3.16 mostra o homogeneizador à alta pressão utilizado na síntese do nanofluido MWCNT-COOH/água.



Figura 3.16 – Homogeneizador de alta pressão do LEST-nano (UFU). Fonte: Gómez, (2015).

Após a síntese, as amostras de nanofluidos foram acondicionadas em garrafas PET e mantidas no laboratório para caracterização das propriedades termofísicas (Fig. 3.17).

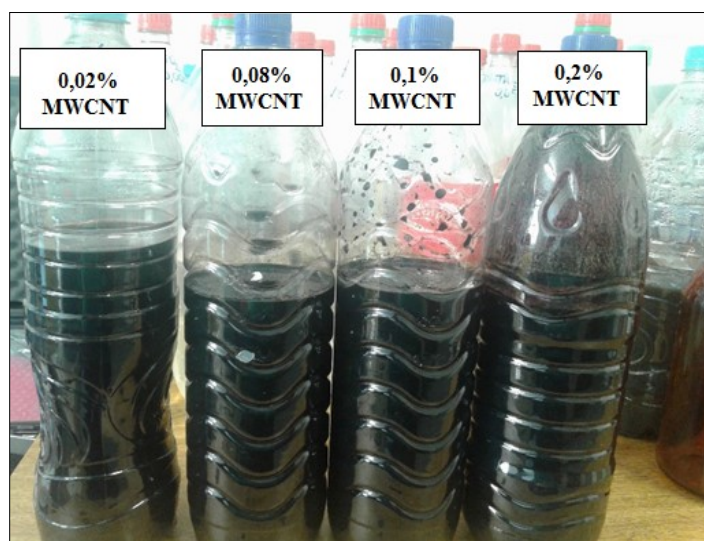


Figura 3.17 - Imagens dos nanofluidos após a síntese. Fonte: Fotografia da autora.

f) Nanofluidos híbridos

As sínteses dos nanofluidos híbridos prosseguiu da mesma forma que os anteriores, através do método de dois passos. Foram utilizados como fluidos base óleo mineral e etilenoglicol.

Seguindo a metodologia adotada por Sundar et al., (2014) em que trazem a Eq. (3.5) usada para o cálculo da massa específica de nanopartículas híbridas, conhecendo a fração mássica de cada elemento do compósito.

$$\rho_{nc} = \frac{\rho_{np} \cdot \phi_{mnp} + \rho_e \cdot \phi_{me}}{\phi_{mnp} + \phi_{me}} \quad (3.5)$$

onde, ρ_{nc} é a massa específica do compósito híbrido, ρ_{np} é a massa específica da nanopartícula, ϕ_{mnp} é a fração mássica relativa à nanopartícula no compósito, ρ_e é a massa específica do elemento adicionado à nanopartícula e ϕ_{me} é a fração mássica do elemento no composto híbrido.

A fração mássica dos componentes de cada tipo de nanopartícula híbrida foi determinada pela análise EDX (Espectroscopia de raios-X por dispersão de energia) feita em paralelo à microscopia eletrônica de varredura através do espectro gerado que exibe picos característicos de cada elemento químico presente no matéria para cada ponto identificado (foco do feixe de elétrons) na micrografia. Essa técnica é amplamente utilizada para a análise elementar ou a caracterização química de determinada amostra, permitindo a determinação das concentrações com grande precisão. Permite a análise qualitativa e quantitativa dos constituintes da amostra, detectando a presença de elementos como O, C, N, Na, Mg, Cl, Cu, Au, entre outros. O processo físico consiste do fenômeno de interação da radiação com a matéria, e o espalhamento de radiação incidente. Quando um feixe de raios-X atinge a amostra, seus átomos são excitados, emitindo fótons com as características de cada elemento, ao voltarem para seu estado fundamental. Os fótons podem ser então identificados, pela sua energia, e contados pelo detector de raios-X, localizado dentro da câmara de vácuo do equipamento. Assim, é gerado o espectro relativo ao número de contagens em função da energia, em keV, possibilitando a identificação dos elementos químicos presentes na amostra. As análises EDX são rápidas e não requerem o uso de reagentes e vidrarias específicas, além

de não produzir resíduos e não ser destrutivo para a amostra, sendo, portanto, considerada uma técnica de análise fácil e viável.

- **Di-Ni/óleo**

Na síntese do nanofluido Di-Ni/óleo, foram utilizadas nanopartículas híbridas de Di-Ni, previamente sintetizadas. O óleo mineral utilizado foi o mesmo usado na síntese de outros nanofluidos à base de óleo. A dispersão das nanopartículas foi promovida pela utilização do ultrassonicador Sonic-Mill, durante 20 minutos para cada concentração. Nenhum tratamento químico ou adição de surfactante foi realizada para esses nanofluidos. Afim de serem obtidas amostras que pudessem ser comparadas quanto às suas características termicas, foram sintetizadas nanopartículas de Níquel (Ni) e partículas híbridas de Di-Ni. Essas nanopartículas de Ni foram dispersadas no óleo mineral com a concentração de 0,01% em volume, a serem comparadas com o nanofluido híbrido Di-Ni de mesma concentração. Utilizando a Eq. (3.5) a massa específica para a nanopartícula híbrida foi $4389,52 \text{ kg/m}^3$, sendo a massa específica do níquel 8908 kg/m^3 e a do diamante 3520 kg/m^3 .

Foram também realizadas medições de rigidez dielétrica desses nanofluidos. Após a síntese, as amostras de nanofluidos foram acondicionadas em potes de vidro e mantidas no laboratório para caracterização das propriedades termofísicas. A descrição das massas, concentração volumétrica e volume de óleo mineral para o nanofluido Di-Ni/óleo é mostrada na Tab. 3.11.

Tabela 3.11 - Massa de nanopartículas, volume de óleo mineral e concentrações dos nanofluidos Di-Ni/óleo

Concentração volumétrica (%)	Volume de óleo (ml) ($\pm 0,1 \text{ ml}$)	Massa de Di-Ni (g) ($\pm 0,001 \text{ g}$)	Massa de Ni (g) ($\pm 0,001 \text{ g}$)
$\phi = 0,005$	500,0	0,092	-
$\phi = 0,01$	500,0	0,185	0,377
$\phi = 0,05$	500,0	0,929	-

- **MWCNT-Ag/EG**

Na síntese do nanofluido MWCNT-Ag/EG, foram utilizadas nanopartículas híbridas de MWCNT-Ag, previamente sintetizadas e dispersadas em etilenoglicol puro ($\text{HOCH}_2\text{CH}_2\text{OH}$) adquirido do fabricante Synth. Utilizando a Eq. (3.5) a massa específica para a

nanopartícula híbrida foi $5049,44 \text{ kg/m}^3$, sendo a massa específica da prata 10491 kg/m^3 e a do nanotubo de carbono 2100 kg/m^3 .

A descrição das massas, concentração volumétrica e volume de etilenoglicol para os nanofluidos é apresentada na Tab. 3.12.

Tabela 3.12 - Massa de nanopartículas, volume de óleo mineral e concentrações dos nanofluidos de MWCNT-Ag/EG

Concentração volumétrica (%)	Volume de etilenoglicol (ml) ($\pm 0,1 \text{ ml}$)	MWCNT-Ag (g) ($\pm 0,001 \text{ g}$)
$\phi = 0,05$	200,0	0,562
$\phi = 0,075$	200,0	0,8437
$\phi = 0,1$	200,0	1,125

A dispersão das nanopartículas foi promovida pela utilização de um ultrassonicador Sonic-Mill, durante 30 minutos para cada concentração. Nenhum tratamento químico ou adição de surfactante foi realizada para esses nanofluidos. A Fig. 3.18 mostra a síntese do nanofluido MWCNT-Ag/EG e suas concentrações. Após a síntese, as amostras de nanofluidos foram acondicionadas em garrafas PET e mantidas no laboratório para caracterização das propriedades termofísicas.



Figura 3.18 – Nanofluidos de MWCNT-Ag/EG: (a) síntese dos nanofluidos, (b) imagens dos nanofluidos após a síntese. Fonte: Fotografias da autora.

- **GNP-Ag/EG**

Na síntese do nanofluido GNP-Ag/EG foram utilizadas nanopartículas híbridas de GNP-Ag previamente sintetizadas e dispersadas em etilenoglicol puro. Utilizando a Eq. (3.5), a massa específica para a nanopartícula híbrida foi $4731,61 \text{ kg/m}^3$, sendo a massa específica da prata 10491 kg/m^3 e a do grafeno 2100 kg/m^3 .

A descrição das massas, concentração volumétrica e volume de óleo mineral para os nanofluidos de GNP-Ag/EG é apresentada na Tab. 3.13.

Tabela 3.13 - Massa de nanopartículas, volume de óleo mineral e concentrações dos nanofluidos de GNP-Ag/EG

Concentração volumétrica (%)	Volume de etilenoglicol (ml) ($\pm 0,1 \text{ ml}$)	GNP-Ag (g) ($\pm 0,001 \text{ g}$)
$\phi = 0,05$	200,0	0,526
$\phi = 0,075$	200,0	0,790
$\phi = 0,1$	200,0	1,054

A dispersão das nanopartículas foi promovida pela utilização de um ultrassonicador Sonic-Mill, durante 30 minutos para cada concentração. Nenhum tratamento químico ou adição de surfactante foi realizada para esses nanofluidos. Após a síntese, as amostras de nanofluidos foram acondicionadas em garrafas PET e mantidas no laboratório para caracterização das propriedades termofísicas. Para efeito de comparação foram produzidos nanofluidos de Ag/EG com o intuito de verificar se os nanofluidos híbridos apresentam melhores propriedades termofísicas, principalmente condutividade térmica, do que os nanofluidos tradicionais. As mesmas concentrações volumétricas foram adotadas e o mesmo processo de síntese descrito anteriormente. A Tab. 3.14 mostra as massas de nanopartículas de Ag e o volume de etilenoglicol utilizado em cada amostra.

Tabela 3.14 - Massa de nanopartículas, volume de óleo mineral e concentrações dos nanofluidos de Ag/EG

Concentração volumétrica (%)	Volume de etilenoglicol (ml) ($\pm 0,1 \text{ ml}$)	Ag (g) ($\pm 0,001 \text{ g}$)
$\phi = 0,05$	200,0	1,161
$\phi = 0,075$	200,0	1,741
$\phi = 0,1$	200,0	2,322

3.4 Caracterização dos nanofluidos

A caracterização dos nanofluidos é uma etapa muito importante no estudo da viabilidade de aplicação desses fluidos. Essa etapa consiste em avaliar as propriedades termofísicas como: condutividade térmica, viscosidade, massa específica e calor específico dos nanofluidos produzidos. É importante, por ser um indicador do comportamento desses nanofluidos, evidenciando possíveis problemas na etapa de aplicação. Uma vez que não apresente características térmicas e de escoamento relevantes, esse nanofluido não será utilizado em uma aplicação futura. De forma a cumprir essa finalidade, foram feitas medições e avaliações de condutividade térmica, viscosidade e massa específica experimentalmente.

3.4.1 Condutividade térmica

A condutividade térmica é um parâmetro importante para melhorar o desempenho da transferência de calor de fluidos térmicos. Uma das principais características dos nanofluidos é a sua elevada condutividade térmica, comparada à dos fluidos base. Esse incremento significativo da condutividade térmica é proporcionado justamente pela adição das nanopartículas de sólidos que apresentam elevada condutividade térmica. No entanto, a melhora da condutividade térmica depende de vários fatores como a concentração, tamanho e forma das nanopartículas, presença de surfactante, tipo de nanopartícula e fluido base, aglomerações, e acima de tudo da estabilidade da suspensão.

No presente trabalho, a condutividade térmica foi medida usando um condutivímetro da marca Linseis, modelo THB-1 mostrado na Fig. 3.19, que se baseia na técnica da ponte quente, o qual permite a medição de condutividade térmica, difusividade térmica e calor específico de vários materiais, desde sólidos, líquidos, pós e pastas. As principais partes do equipamento são a sonda, mostrada na Fig. 3.19, feita de uma resistência de fio de níquel isolada com *kapton*, que funciona como uma fonte de calor contínua, e também serve de sensor de temperatura. Todo o aparato experimental é mostrado na Fig. 3.20, consistindo de um banho térmico utilizado para garantir a temperatura constante, uma cuba de aço inox em que a amostra de nanofluido foi colocada, o condutivímetro e um computador com o programa de aquisição dos dados. A sonda foi inserida na amostra de nanofluido contida na cuba de inox ligada a um banho térmico. A medição foi automática, e realizada através de um *software* em um computador

acoplado, sendo realizadas 10 medições por ciclo e de 2 a 3 ciclos por amostra. O condutivímetro fornece medições totalmente automáticas, sendo controladas pelo *software* THB Measurement. Além disso, apresenta vantagens como: maior precisão, não necessita de calibração ou amostra de referência sendo a medição absoluta, medição não destrutiva, além de possuir uma ampla faixa de medição de condutividade térmica (0,01 até 1 W/mK) e de temperatura (-50 até 200°C). A Tab. 3.15 mostra as faixas e incertezas de medição do condutivímetro mais detalhadamente.



Figura 3.19 – Condutivímetro Linseis e vista aproximada do sensor THB.

Fonte: Fotografias da autora.

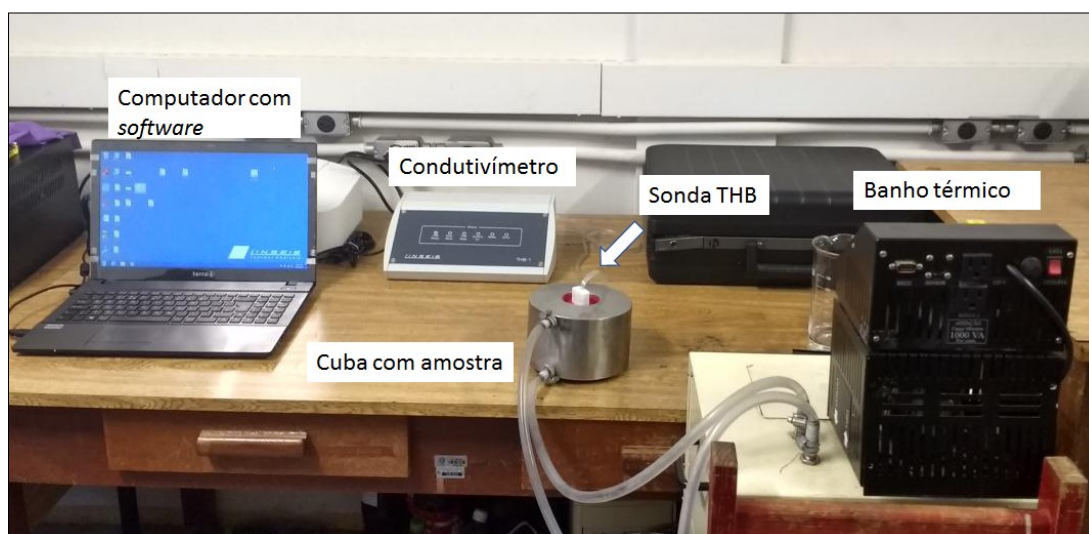


Figura 3.20 – Aparato experimental para medição de condutividade térmica de nanofluidos.

Fonte: Elaborado pela autora.

Tabela 3.15 - Propriedades do condutivímetro THB-1 Linseis fornecidas pelo fabricante.

	Faixas de medição	Incerteza da medição
Condutividade térmica	0,01 a 1 W/(mK)	Melhor do que 2 %
Difusividade térmica	0,05 a 10 mm ² /s	Melhor do que 5 %
Calor específico	100 a 5000 kJ/(m ³ K)	Melhor do que 5 %

A faixa de temperatura utilizada foi de 10°C a 60°C. O valor final da condutividade foi a média aritmética dos resultados obtidos, já eliminados os valores discrepantes.

3.4.2 Viscosidade

A viscosidade dinâmica, bem como a massa específica, dos nanofluidos foram medidas em um viscosímetro rotacional, modelo StabingerTM SVMTM 3000, de bancada, do fabricante Anton Paar, o qual possui uma geometria cilíndrica com tubos concêntricos. De acordo com Flores (2016), o princípio físico de operação do viscosímetro é uma modificação do sistema Couette, com um tubo externo de rotação rápida e outro de medição interna, com rotação mais lenta. Flores (2016) descreveu o funcionamento interno do equipamento, e segundo ele, a pequena célula de medição da viscosidade contém um tubo em rotação com velocidade constante, sendo esse tubo preenchido com a amostra. Dentro do equipamento, um outro tubo com um ímã integrado (rotor) flutua envolvido pela amostra. Devido à sua baixa densidade, o rotor é mantido na posição central dentro do tubo pela força centrípeta. A Fig. 3.21 ilustra esses tubos.

A medição da viscosidade é baseada em um torque de 50 pico-Nm e na velocidade do rotor e das forças de cisalhamento da amostra, necessitando de pequenos volumes de amostra, aproximadamente 2,5 ml. O ímã dentro do rotor cria um campo de corrente induzida, com um momento de frenagem exato em função da revolução. Após se iniciar a medição, o rotor atinge uma velocidade constante. Isso é determinado pelo equilíbrio entre o efeito da frenagem da corrente induzida e as forças de cisalhamento da amostra (Flores, 2016).

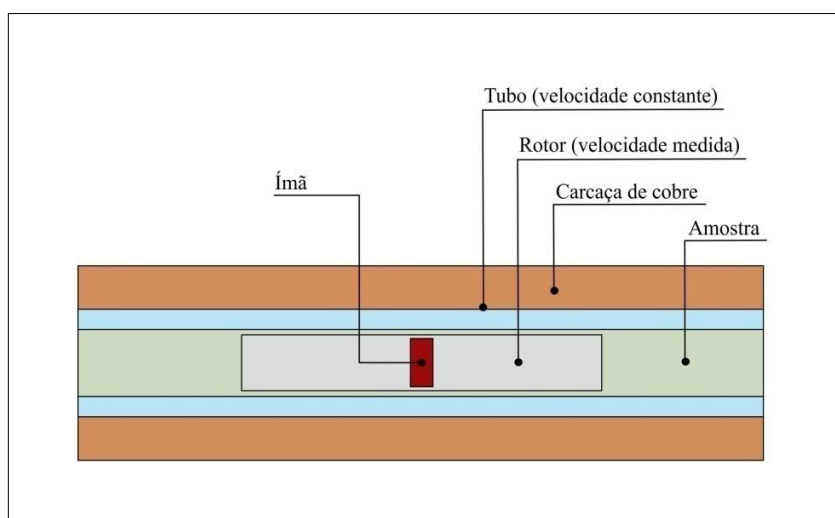


Figura 3.21 – Célula de medição de viscosidade do viscosímetro SVM 3000.

Fonte: Flores, (2016).

Para a medição da massa específica, o equipamento contém uma célula de medição que opera de acordo com o princípio de oscilação do tubo em “U”, sendo as duas células de medição de viscosidade e massa específica preenchidas pela amostra, operando simultaneamente (Flores, 2016). A temperatura foi controlada pelo próprio equipamento, sendo as medições realizadas nas temperaturas de 10, 20, 30, 40, 50 60°C. As amostras foram injetadas no equipamento, e o cálculo da viscosidade dinâmica feito a partir da velocidade do rotor. Simultaneamente, o equipamento obteve valores de viscosidade dinâmica, viscosidade cinemática e massa específica. A Fig. 3.22 mostra a foto do equipamento utilizado.



Figura 3.22 – Viscosímetro utilizado para medição da viscosidade de nanofluidos. Fonte: Fotografia da autora.

De acordo com o fabricante as incertezas das medições de viscosidade, massa específica e temperatura, juntamente com sua repetibilidade são apresentadas na Tab. 3.16:

Tabela 3.16 – Dados de incerteza da medição do viscosímetro

Parâmetro	Incerteza	Repetibilidade
Viscosidade dinâmica	$\pm 0,35\%$	$\pm 0,1\%$ do valor medido
Massa específica	$\pm 0,0005$	$\pm 0,0002 \text{ g/cm}^3$
Temperatura	$\pm 0,02$	$\pm 0,005^\circ\text{C}$

3.5 Estabilidade dos nanofluidos

A estabilidade de nanofluidos é uma característica fundamental para sua aplicação, visto que, sem apresentar uma boa estabilidade, um nanofluido não é capaz de garantir seu efeito de melhora da transferência de calor conferido pela adição das nanopartículas. Para avaliação da estabilidade dos nanofluidos foi aplicado o método visual da sedimentação que consiste em acompanhar a sedimentação das nanopartículas com o decorrer do tempo de prateleira do nanofluido. Diversas fotografias das amostras foram tiradas com o passar do tempo como forma de comparação das amostras. Esse método não é o mais preciso porém, é o método mais utilizado.

Após a análise das propriedades termofísicas, as amostras de nanofluidos armazenadas em seus recipientes e em frascos específicos de pequeno volume, foram acondicionadas em superfície plana à temperatura ambiente para serem monitoradas periodicamente por inspeção visual para a verificação da estabilidade com o decorrer do tempo e a sedimentação devido à ação da gravidade. A análise visual foi complementada e registrada por meio de fotos também periódicas de forma a evidenciar a sedimentação.

CAPÍTULO IV

RESULTADOS E DISCUSSÃO

Neste capítulo são apresentados os resultados obtidos através dos métodos experimentais descritos no capítulo anterior. Os resultados são referentes à caracterização das nanopartículas sintetizadas e/ou modificadas (DRX, Raman, FTIR, EDX, MEV e MET) e dos nanofluidos (condutividade térmica, viscosidade, massa específica e calor específico), além das discussões com relação a estabilidade e aos fatores que podem ter afetado as propriedades termofísicas dos nanofluidos.

4.1 Caracterização das nanopartículas

Com o objetivo de verificar a formação, ligação de grupos funcionais e elementos na superfície das nanopartículas, além de atestar a sua identidade, foram feitas as caracterizações resultantes abaixo.

4.1.1 DRX e Raman

Foram realizadas medições de DRX das nanopartículas de TiO_2 , TiO_2 -PVA, Di-Ni, MWCNT, Diamante, Ag, MWCNT-Ag, GNP-Ag, GNP. As medições de espectroscopia Raman foram feitas apenas para as nanopartículas de TiO_2 .

- **TiO_2**

A Fig. 4.1 mostra, em (a), os padrões de difração raios-X (DRX) e, em (b), o espectro Raman das nanopartículas de TiO_2 sintetizadas e submetidas ao tratamento térmico a 500°C , por

1h. Na Fig. 4.1 (a), foi observada a presença de picos de difração de Bragg, característicos da fase anatase de TiO_2 (JCPDS 21-1272), confirmando a formação de nanocristais de TiO_2 na fase anatase. O tamanho médio das nanopartículas de TiO_2 foi estimado com base na equação de Debye-Scherrer, sendo de 11 nm (Guinier, 1963). Em 4.1(b), o espectro do micro-Raman das nanopartículas de TiO_2 que exibiram características das bandas de vibração Raman da fase anatase (Ohsaka, 1980; Zhang et al. 2000). As bandas de aproximadamente 144 cm^{-1} não foram visualizadas no sistema Raman devido ao detector usado analisar apenas na faixa de 150 a 1000 cm^{-1} , sendo observadas as bandas decrescentes. A ausência de bandas de impurezas reforça a evidência de que não há impurezas contidas na amostra produzida.

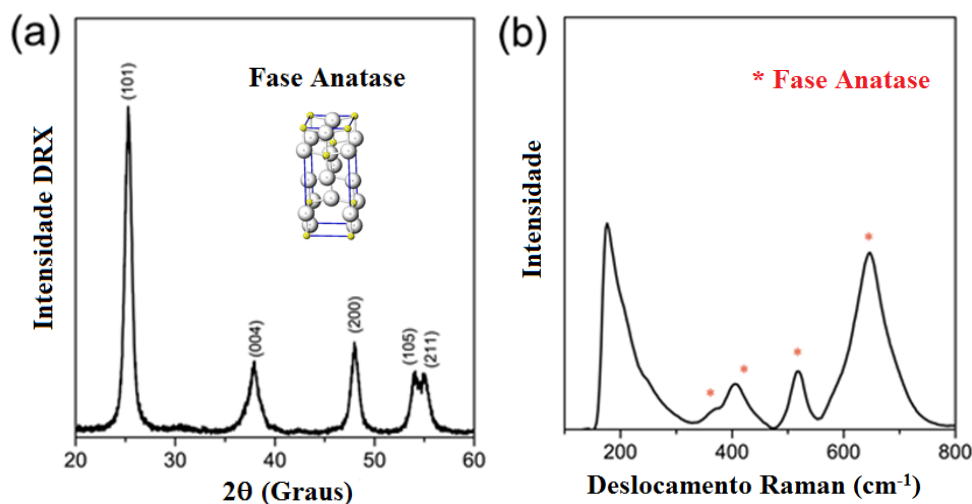


Figura 4.1 - (a) DRX, (b) espectro de micro-Raman das nanopartículas de TiO_2 sintetizadas após recozimento térmico a $500^\circ\text{C}/1\text{h}$.

• TiO_2 -PVA

A Fig. 4.2 mostra os padrões de difração raios-X (DRX) das nanopartículas de TiO_2 sintetizadas pela modificação da superfície com PVA. Na comparação entre os padrões das nanopartículas modificadas e das brutas (sem modificação), foi possível observar a presença de picos de difração característicos da fase anatase de TiO_2 , confirmando a presença de nanopartículas de TiO_2 na fase anatase. Não foi possível observar o pico característico do polímero PVA ($2\theta=19,3^\circ$) (COSTA, 2010), que evidencia sua presença na superfície das nanopartículas pelo fato da faixa de medição ter sido iniciada em ($2\theta = 20^\circ$). No entanto, a presença do PVA é comprovada pela análise de infravermelho (FTIR). Contudo, a presença do PVA não

impediu a cristalização do TiO_2 sendo possível observar seus picos principais da fase anatase em (101), (004) e (200).

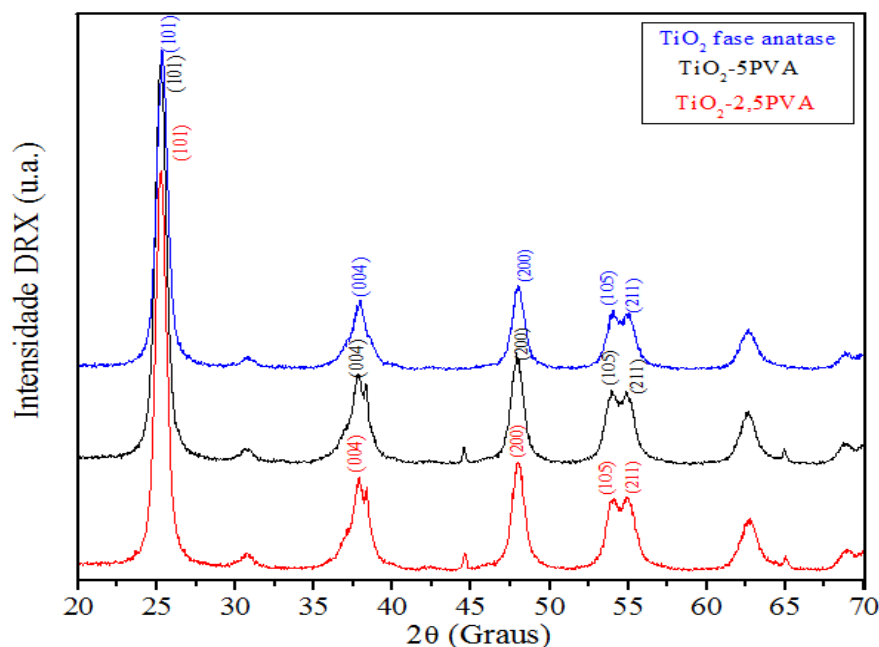


Figura 4.2 – Espectros de DRX das nanopartículas de TiO_2 brutas e com superfície modificada com PVA.

- **Diamante-Níquel (Di-Ni)**

Para a caracterização das nanopartículas de níquel e nanopartículas híbridas de Di-Ni, foram obtidos os difratogramas e comparados com o diamante carboxilado (Di-COOH) puro. A Fig. 4.3 mostra os espectros DRX das nanopartículas de Diamante-COOH, Di-Ni e de níquel. Foi observada a presença de picos correspondentes ao diamante (111) e (220), confirmando a presença dessas nanopartículas (JCPDS 6-675). Analisando o espectro do níquel, foi observada a presença de picos característicos do níquel em ($2\theta = 44,5^\circ$), ($2\theta = 51,8^\circ$) e ($2\theta = 76,4^\circ$), correspondendo a (111), (200) e (220), respectivamente. De acordo com Do Couto, (2006), Esses picos são indexados ao níquel metálico na fase cúbico de face centrada (CFC). Assim, para o nanocompósito híbrido Di-Ni, o espectro mostra a presença do pico (111) característico do diamante e do níquel, assim com o pico (200) e (220) do níquel metálico (JCPDS 4-850).

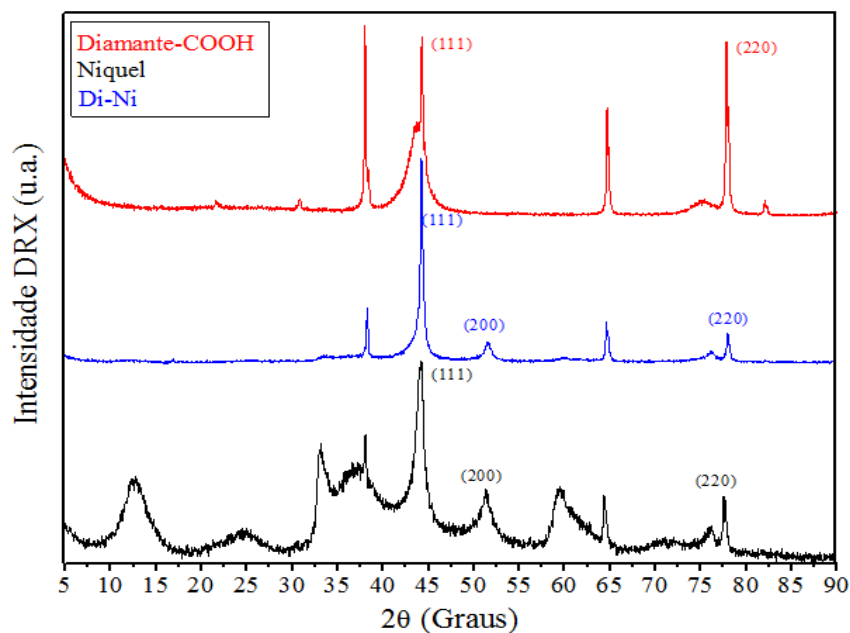


Figura 4.3 - Espectros padrões de DRX das nanopartículas de Diamante-COOH, Níquel e híbridas Di-Ni.

- **MWCNT-Ag e GNP-Ag**

A Fig. 4.4 mostra os espectros DRX das nanopartículas de MWCNT-COOH, prata (Ag) e do nanocompósito híbrido MWCNT-Ag. Os difratogramas indicam que o nanocompósito sintetizado é cristalino e não apresenta impurezas em sua composição pelo fato de nenhum pico diferente ter sido detectado. Os picos (002) para ($2\theta = 26,1^\circ$) e (101) para ($2\theta = 44,55^\circ$), são referentes à estrutura de MWCNTs (JCPDS 01-0646), enquanto os picos em ($2\theta = 38,37^\circ$), ($2\theta = 44,55^\circ$), ($2\theta = 64,7^\circ$) e ($2\theta = 77,67^\circ$) correspondem a Ag e são, respectivamente, (200), (111), (220) e (311) (JCPDS 04-0783). Para a estrutura híbrida de MWCNT-Ag foram observados os picos correspondentes ao MWCNT e a Ag.

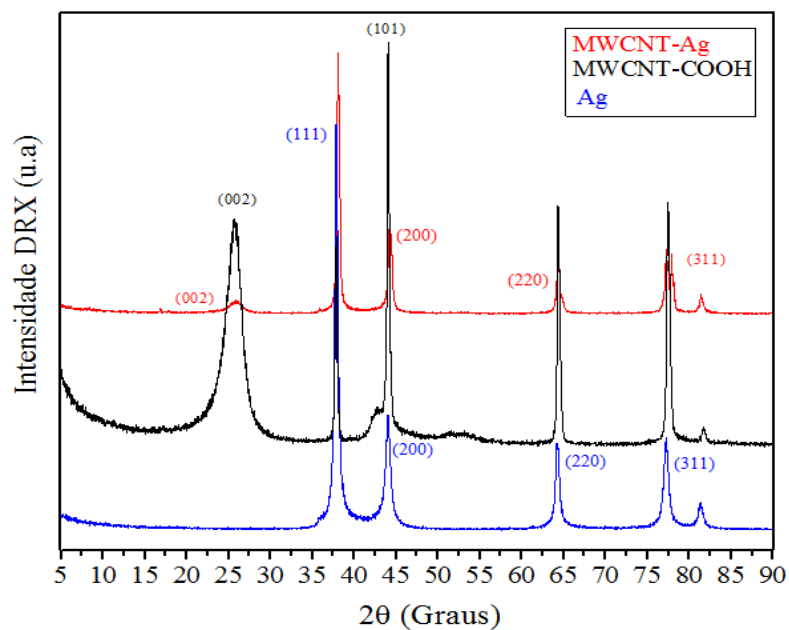


Figura 4.4 - Espectros padrões de DRX das nanopartículas de MWCNT-COOH, Ag e híbridas MWCNT-Ag.

De forma semelhante, os espectros DRX para o grafeno (GNP) e o híbrido GNP-Ag foram analisados. A Fig. 4.5 mostra os picos indexados às reflexões do grafite hexagonal.

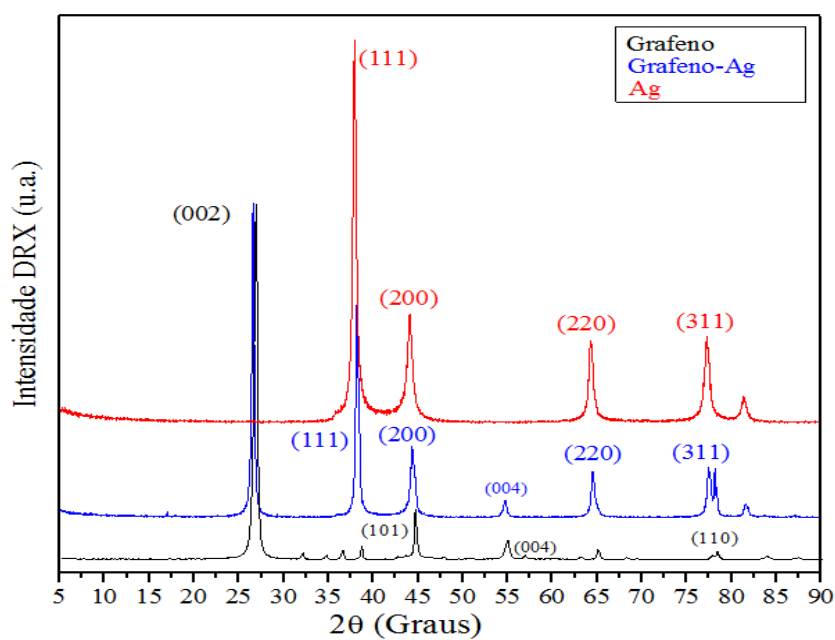


Figura 4.5 - Espectros padrões de DRX das nanopartículas de GNP, Ag e híbridas GNP-Ag.

O pico em ($2\theta=26,3^\circ$) indica que o grafeno (002) é de natureza cristalina, e surge devido ao empilhamento intercalar das folhas do grafeno (MAHANANDIA, 2008). Dessa forma, o nanocompósito híbrido GNP-Ag apresenta os picos característicos tanto do grafeno quanto da prata, como é observado no pico ($2\theta = 44,55^\circ$), que corresponde a Ag ligada à superfície do grafeno, confirmando a formação do compósito híbrido.

- **MWCNT-COOH e Di-COOH**

A funcionalização ácida dos nanotubos de carbono e do diamante objetivou a criação de grupos funcionais contendo oxigênio ($-\text{COOH}$ e $-\text{OH}$) na superfície dessas nanopartículas. Esses grupos funcionais fazem com que as nanopartículas tenham maior afinidade com a água, uma vez que podem fazer ligações de hidrogênio com as moléculas de água, e assim a dispersão é facilitada e se torna mais estável. O intuito da funcionalização, além de melhorar a dispersão em água ou fluidos base polar, é introduzir mais sítios de ligação proporcionando o ancoramento de precursores como, por exemplo, os íons de prata ou prata metálica, para o caso da utilização desses nanomateriais na síntese de compósitos híbridos. Assim, a Fig. 4.6 apresenta os padrões DRX para as amostras de MWCNT (bruto) e MWCNT-COOH (carboxilado); e a Fig. 4.7 para o diamante (bruto) e Di-COOH (carboxilado).

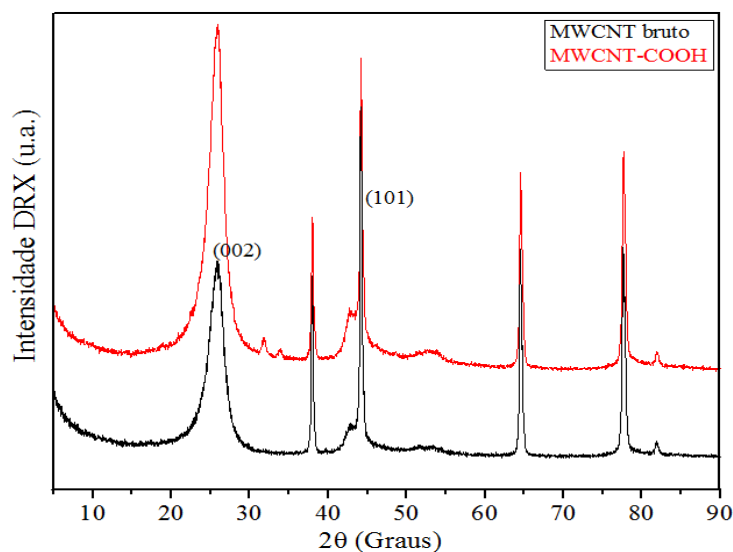


Figura 4.6 - Espectros padrões de DRX das nanopartículas de MWCNT-COOH e MWCNT bruto.

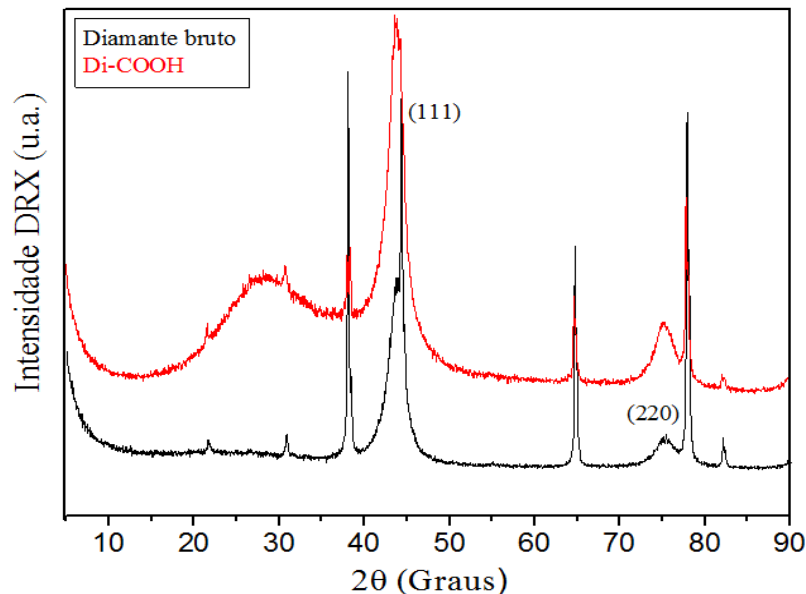


Figura 4.7 - Espectros padrões de DRX das nanopartículas de Di-COOH e diamante bruto.

Foi observado que os picos característicos do MWCNT foram em (002) e (101), enquanto que para o diamante bruto foram (111) e (220), já mencionados anteriormente. Para as amostras funcionalizadas foram observados o alargamento de picos e aumento da intensidade. Impurezas não foram detectadas.

4.1.2 FTIR

As análises FTIR foram feitas com o objetivo de confirmar as ligações entre os elementos adicionados e investigar a composição das amostras. Abaixo, seguem as análises dos espectros obtidos para TiO_2 , TiO_2 -PVA, Di-Ni, Di-COOH, MWCNT-Ag, MWCNT-COOH e GNP-Ag.

- **TiO_2 e TiO_2 -PVA**

A modificação orgânica da superfície das nanopartículas de TiO_2 pelo polímero PVA foi investigada e confirmada com base nos espectro de infravermelho (FTIR), uma vez que por DRX não foi possível a total caracterização. A Fig. 4.8 (a) mostra os espectros infravermelho das nanopartículas de TiO_2 , das modificadas TiO_2 -5PVA e TiO_2 -2,5PVA, e do polímero PVA, numa

faixa de 500 a 4000 cm^{-1} . Pela observação desses espectros foi possível notar uma ampla banda entre 3600 e 3000 cm^{-1} que corresponde ao modo de vibração O-H (Chen, 2002). Para o espectro do PVA, observou-se uma banda em 863 cm^{-1} atribuída ao modo de alongamento C-C e balanço C-H do PVA que diminuiu e se deslocou para os espectros de TiO_2 :PVA indicando as interações entre as nanopartículas de TiO_2 e as cadeias de PVA (Kavitha et al., 2011). Na Fig. 4.8 (b), um *zoom* dos espectros na faixa de 1000-1600 cm^{-1} é mostrado, indicando que as bandas observadas em 1089, 1323 e 1431 cm^{-1} correspondem, respectivamente, ao alongamento do modo de vibração da ligação C-O na molécula de PVA, a flexão do modo de vibração da ligação CO-H e CH do CH_2 no PVA (Chen, 2002; Lei et al., 2012).

Os espectros de cores azul e vermelho, correspondente ao TiO_2 :2,5PVA e TiO_2 :5PVA, respectivamente, apresentam em 1089 e 1323 cm^{-1} uma forte interação das nanopartículas de TiO_2 com o PVA. Assim, com base nesses resultados, foi confirmado que ocorreu o mecanismo da modificação orgânica da superfície das nanopartículas de TiO_2 .

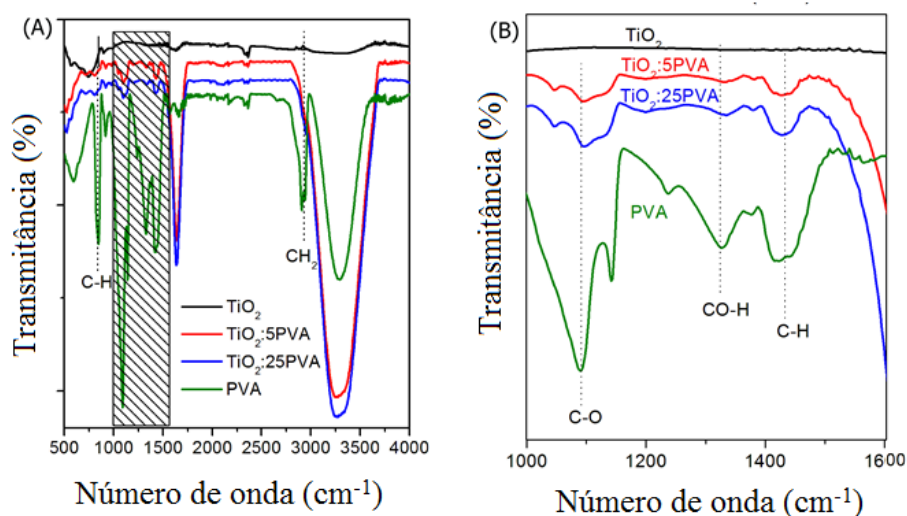


Figura 4.8 - (a) Espectro infravermelho (FTIR) das nanopartículas de TiO_2 , TiO_2 -5PVA, TiO_2 -2,5PVA e PVA na faixa de 500-4000 cm^{-1} (b) *zoom* do espectro na faixa de 1000-1600 cm^{-1} .

• Di-Ni

A Fig. 4.9 mostra as bandas de absorção características do diamante puro, do diamante carboxilado, do níquel e do nanocomposito híbrido Di-Ni. O pico 3383 cm^{-1} , nos espectros indicam

a ligação –OH, que encontra-se na faixa de 3500-3560 cm^{-1} , alargando a banda. É possível observar que ele está presente para o diamante carboxilado (Di-COOH) e para o nanocompósito Di-Ni. Na figura, 1711 cm^{-1} e 939 cm^{-1} , correspondem às vibrações de estiramento de C=O e à vibração de flexão de –OH do grupo carboxila. As bandas características em 3383 cm^{-1} e 1097 cm^{-1} podem ser atribuídas à vibração de alongamento –OH e deformação, respectivamente. A banda em 1616 cm^{-1} é atribuída a vibração de alongamento C=O de grupos de ácidos carboxílicos (-COOH). É possível notar que as bandas atribuídas a ligação C=O, para o diamante puro e carboxilado, não aparecem para o níquel puro. Dois picos intensos aparecem na região hachurada da figura (1429 cm^{-1} e 1269 cm^{-1}), podem ser atribuídos às vibrações de alongamento das ligações formadas com o Ni, uma vez que não aparecem nos espectros do diamante. Os picos em 561 e 466 cm^{-1} , estão associados a vibração da ligação Ni-O, enquanto a absorção em 613 cm^{-1} é atribuída à ligação de estiramento de Ni-O-H (DAVAR et al., 2009; RAHDAR et al., 2015), confirmando a formação de nanopartículas de Ni.

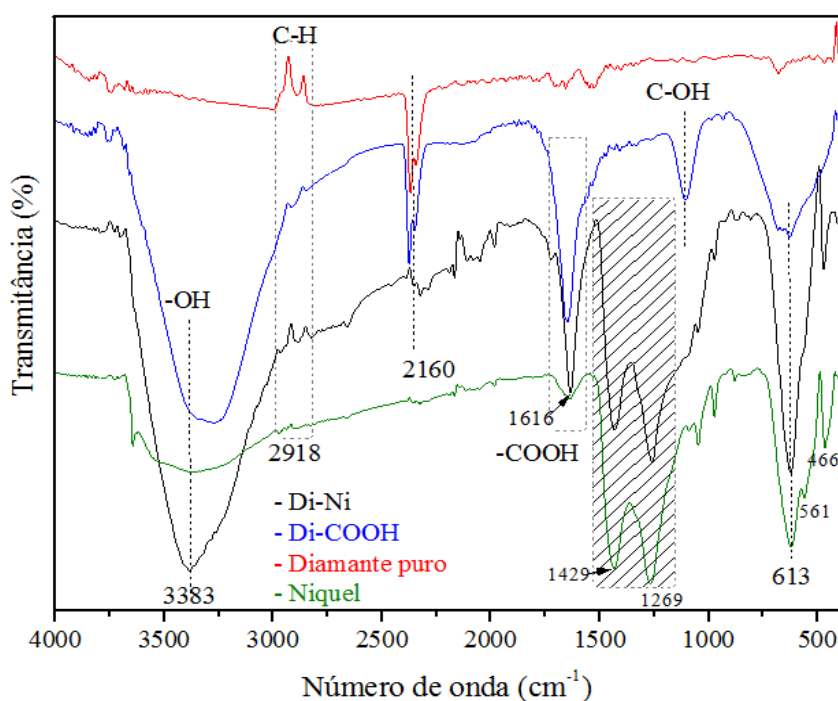


Figura 4.9 - Espectros infravermelho (FTIR) das nanopartículas de Di-Ni, Di-COOH, diamante e níquel na faixa de 500-4000 cm^{-1} .

• MWCNT-Ag e GNP-Ag

A Fig. 4.10 mostra as bandas de absorção características do MWCNT-COOH e do MWCNT-Ag. O pico 3730 cm^{-1} , nos espectros indicam a ligação $-\text{OH}$, que encontra-se na faixa de 3500-3560 cm^{-1} , alargando a banda. Grupos carbonila ($\text{C}=\text{O}$) aparecem em 1630 cm^{-1} para MWCNT-COOH, devido a funcionalização previa das nanopartículas. Em 1543 cm^{-1} , o alongamento assimétrico da banda $\text{C}=\text{C}$ é observado, e em 2979 cm^{-1} , grupos metil (CH_3) alongam as bandas até 2890 cm^{-1} . O pico que aparece em 1115 cm^{-1} pode ser atribuído ao alongamento da ligação $\text{C}-\text{O}$ e ligações $\text{C}-\text{C}$ (para MWCNT-AG). A diminuição da instensidade desse pico, também pode ser atribuída a interação da prata com os nanotubos.

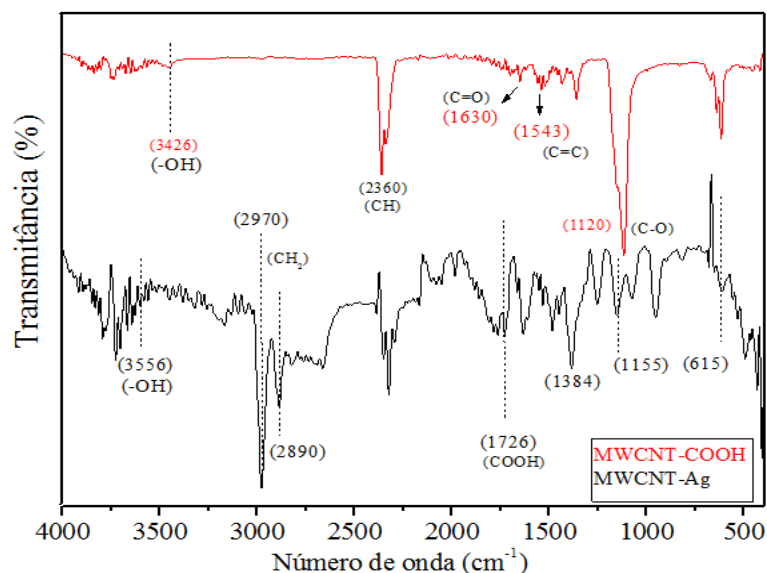


Figura 4.10 - Espectros infravermelho (FTIR) das nanopartículas de MWCNT-COOH e MWCNT-Ag na faixa de 500-4000 cm^{-1} .

A Fig. 4.11 mostra os espectros infravermelho para as nanopartículas de GNP-Ag, GNP e Ag. Foram observadas bandas de vibração para o grafeno (GNP) em 2978 cm^{-1} , 1678 cm^{-1} e 1598 cm^{-1} , que indicam, respectivamente, alongamento da ligação $-\text{C}-\text{H}$, alongamento das ligações $\text{C}=\text{O}$ e $\text{C}=\text{C}$. A banda que aparece em 617 cm^{-1} é devido ao modo de estiramento da ligação $\text{Ag}-\text{C}$ (SAFARI e GANDOMI-RAVANDI, 2013), evidenciando a formação da ligação da prata com o grafeno.

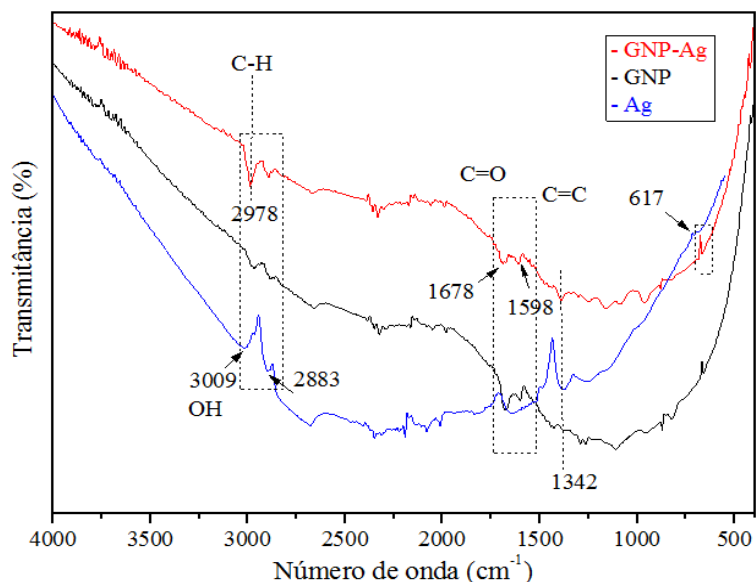


Figura 4.11 - Espectros infravermelho (FTIR) das nanopartículas de GNP, GNP-Ag e Ag na faixa de 500-4000 cm^{-1} .

- **MWCNT-COOH e Di-COOH**

A presença de grupos contendo oxigênio na superfície dos nanotubos de carbono e do diamante foram confirmados pela análise FTIR. Para o MWCNT-COOH (Fig. 4.12), os modos característicos de estiramento C=C aparecem em 1539 cm^{-1} . Para o MWCNT, as bandas de alongamento do grupo CH_2 aparecem em 2389 e 2335 cm^{-1} . O pico em 3001 cm^{-1} pode ser atribuído ao modo de estiramento da ligação O-H e o grupo carbonila (-COOH) em 1699 cm^{-1} , ambos devido à oxidação da superfície do MWCNT. O pico em 1160 cm^{-1} é devido ao alongamento C=O e as frequências de flexão C-O (KHOLUD et al., 2010).

A Fig. 4.13 mostra os espectros infravermelho das nanopartículas de diamante como recebidas e Di-COOH (funcionalizadas). Observou-se com a funcionalização ácida, grupos oxigenados foram introduzidos na superfície das nanopartícula, como no pico 3286 cm^{-1} , referente ao grupo OH, grupamento C=O em 1641 cm^{-1} , característico de grupos carbonila de ácidos carboxílicos (-COOH), e o pico em 1089 cm^{-1} , relativo a terminações C-OH, com a elevação de bandas de alongamento de C-H. As nanopartículas de diamante sem tratamento, apresentaram pico em 2999 cm^{-1} , equivalente ao alongamento de ligações C-H, presentes nas ligações de grupos alquila $-\text{CH}_3/-\text{CH}_2$.

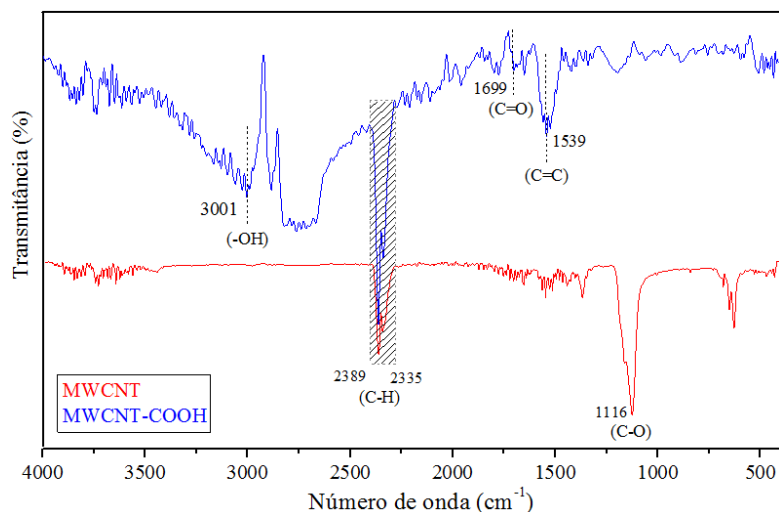


Figura 4.12 - Espectros infravermelho (FTIR) das nanopartículas de MWCNT e MWCNT-COOH na faixa de 500-4000 cm^{-1} .

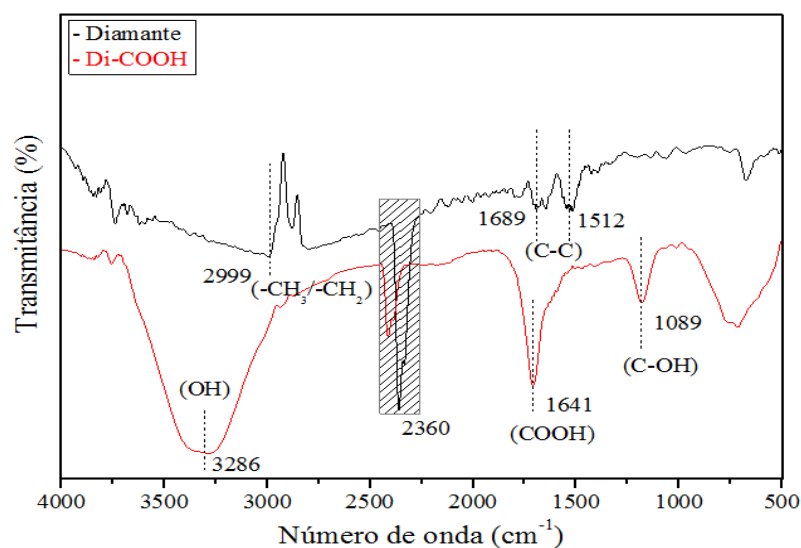


Figura 4.13 - Espectros infravermelho (FTIR) das nanopartículas de Diamante bruto e Di-COOH na faixa de 500-4000 cm^{-1} .

4.1.3 Avaliação da morfologia das nanopartículas por MEV e MET

A morfologia das nanopartículas foram obtidas por imagens MEV e MET. As imagens de MEV não são capazes de mostrar em detalhes a superfície das nanopartículas devido à falta de nitidez com a grande aplicação, por isso foram feitas objetivando mostrar a forma característica de

cada nanopartícula. Por outro lado, as imagens de MET são mais precisas e capaz de mostrar inclusive a presença de camadas de polímero e até mesmo a visualização das paredes múltiplas de nanotubos de carbono, dependendo do equipamento utilizado. As Figs. 4.14 e 4.15 mostram as imagens de MEV das nanopartículas híbridas de MWCNT-Ag e GNP-Ag, utilizadas neste estudo.

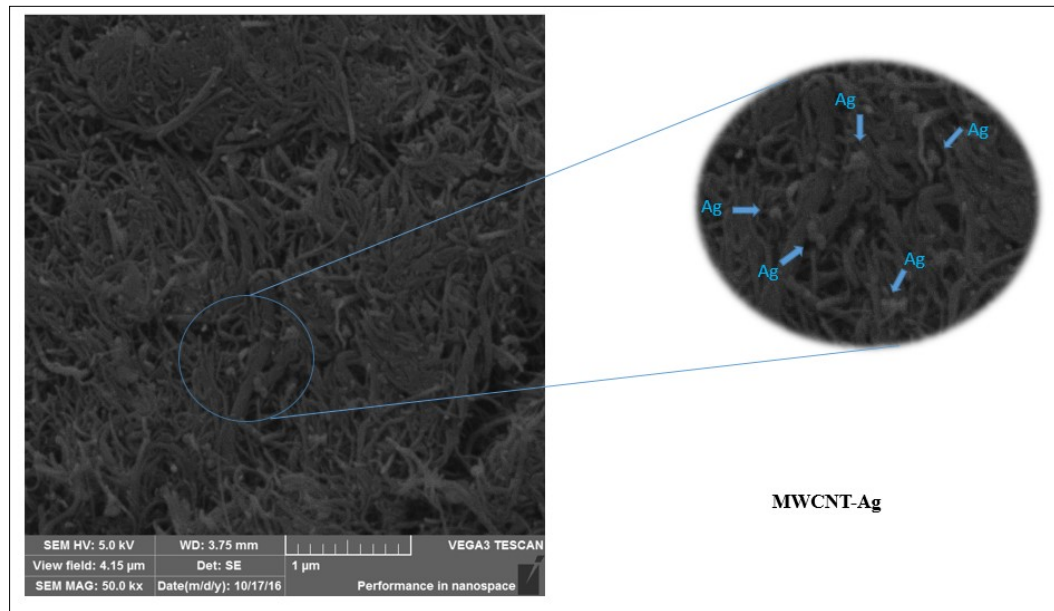


Figura 4.14 - Imagens de MEV das nanopartículas híbridas de MWCNT-Ag.

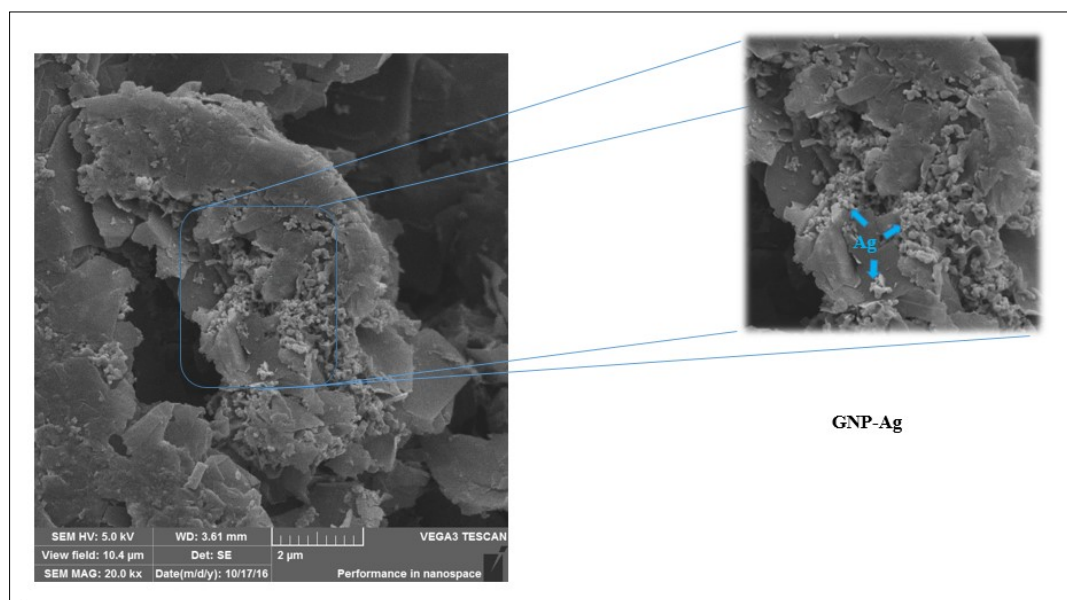


Figura 4.15 - Imagens de MEV das nanopartículas híbridas de GNP-Ag.

As imagens de MEV, apresentadas nas Figs. 4.14 e 4.15, indicam a caracterização estrutural dos nanocompósitos híbridos MWCNT-Ag e GNP-Ag. As imagens sugerem a formação de prata, ligadas principalmente na superfície dos nanotubos de carbono e entre as folhas de grafeno.

Imagens de MEV das nanopartículas híbridas de Di-Ni, são mostradas na Fig. 4.16. Devido ao tamanho muito reduzido das nanopartículas de diamante, 3-6 nm, o nano compósito formado também apresentou um tamanho de partícula pequeno. Por isso, as imagens não serviram para mostrar a forma característica dessas nanopartículas, e por estarem na forma de pó, apenas foi possível observar as aglomerações.

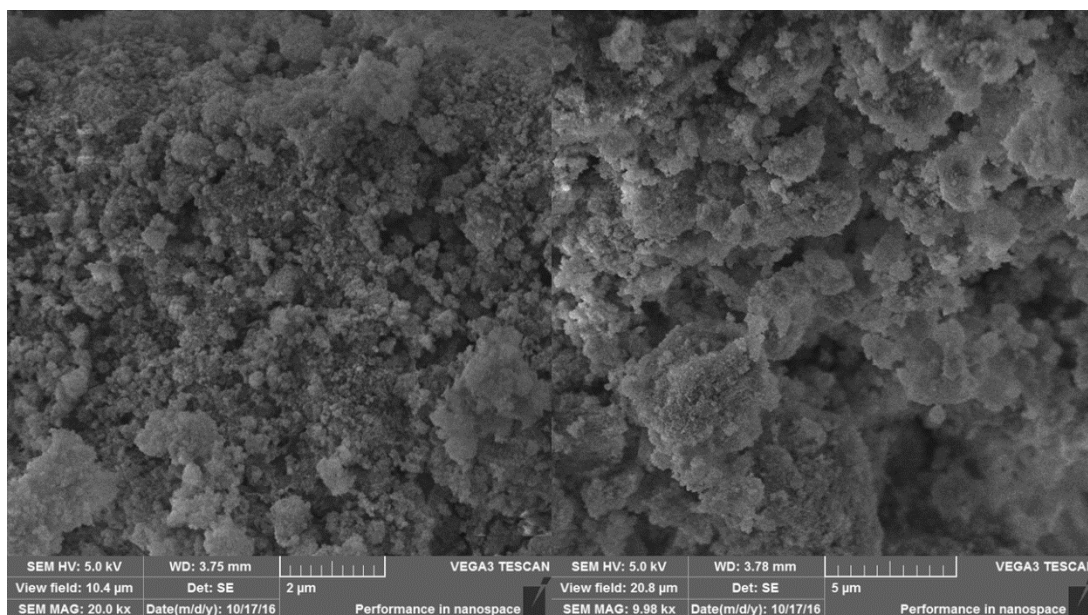


Figura 4.16 - Imagens de MEV das nanopartículas híbridas de Di-Ni.

A Fig. 4.17 mostra imagens de MET de nanotubos de carbono de parede múltiplas (MWCNT) na forma bruta, ou seja, como recebidos do fabricante. Foi possível a observação das múltiplas paredes dos nanotubos. A Fig. 4.18 mostra as imagens de MET dos nanotubos funcionalizados, MWCNT-COOH, também sendo possível a observação das múltiplas paredes dos nanotubos.

A Fig. 4.19, mostra as imagens de MET das nanopartículas de diamante, TiO₂, cobre, prata e grafeno.

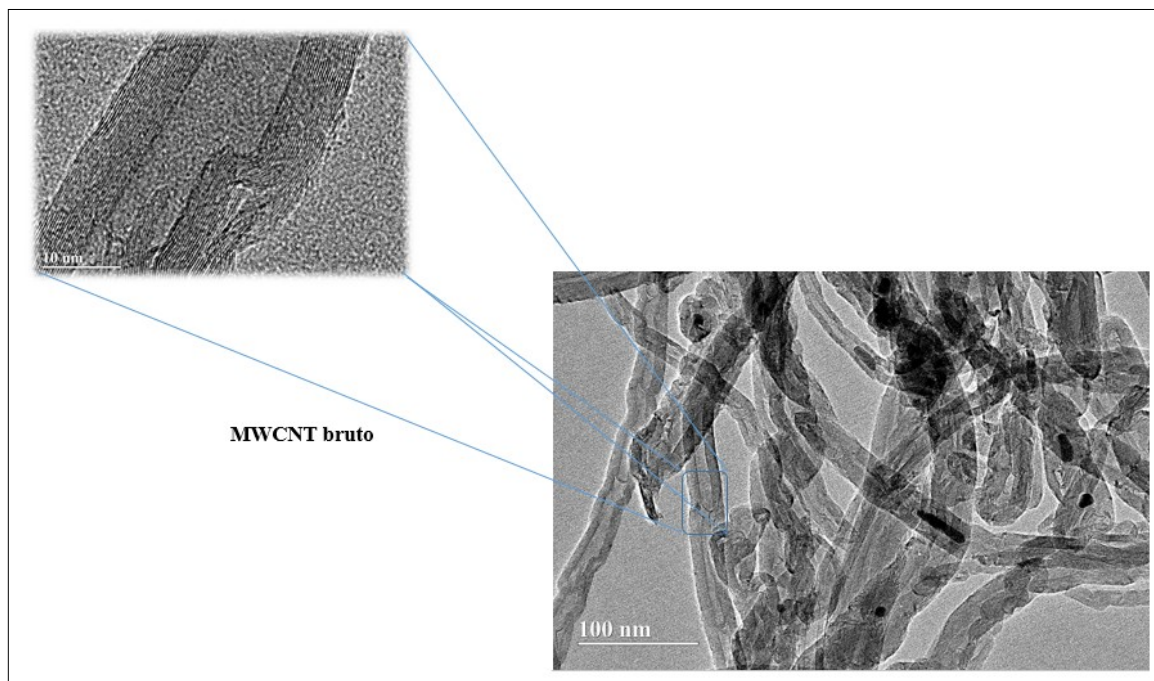


Figura 4.17 Imagens de MET das nanopartículas de MWCNT.

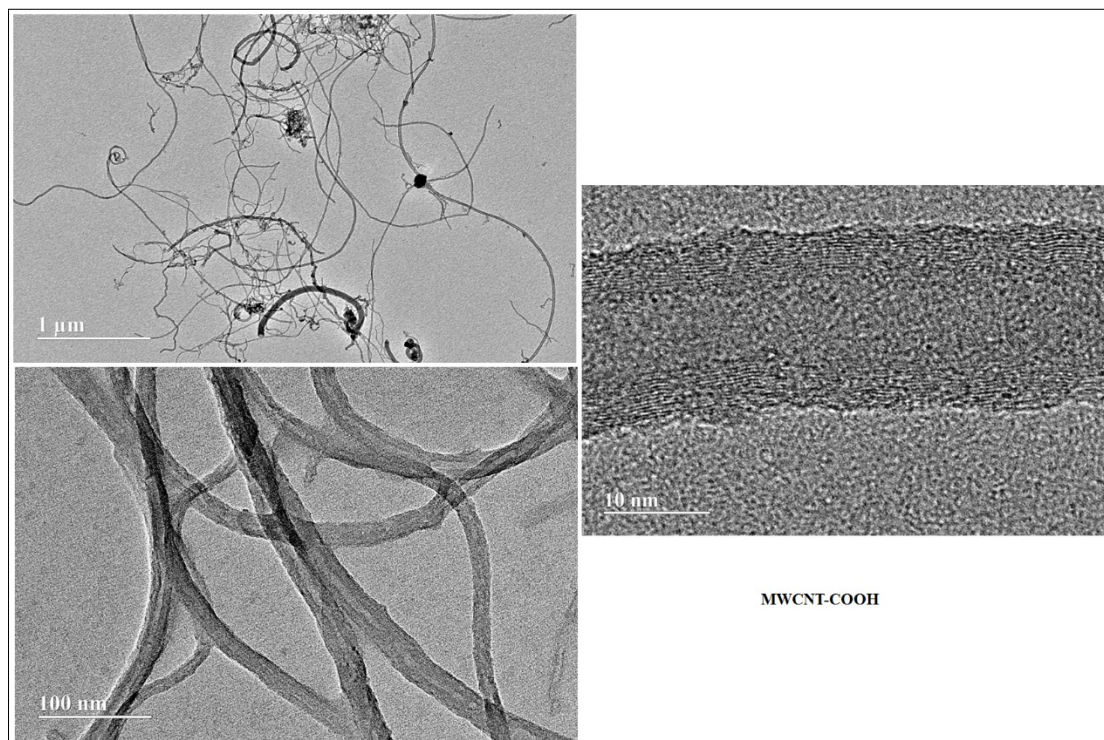


Figura 4.18 – Imagens de MET das nanopartículas de MWCNT-COOH.

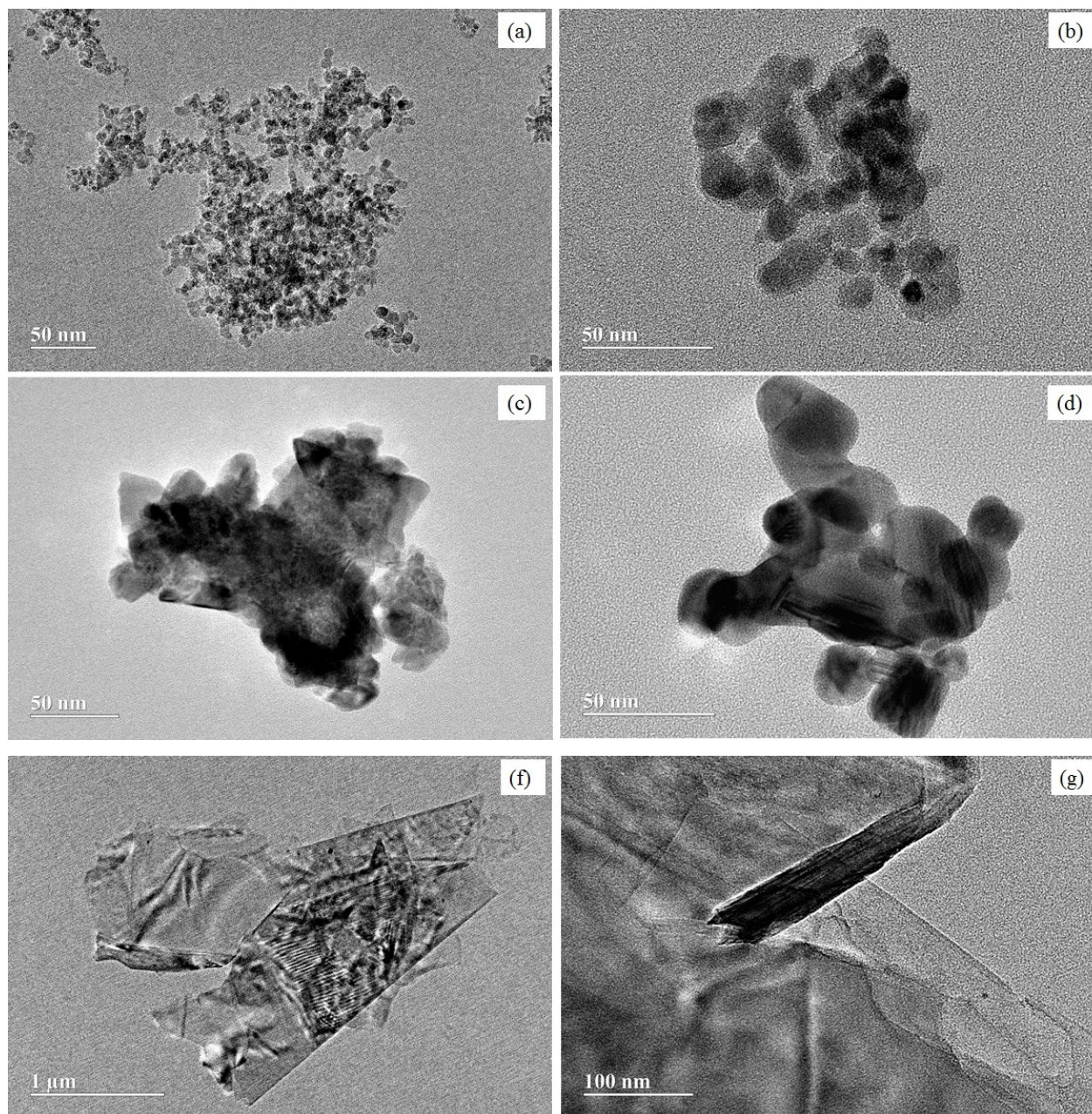


Figura 4.19 – Imagens de MET para nanopartículas de (a) diamante, (b) TiO_2 , (c) cobre, (d) prata, (e) e (f) grafeno.

- **EDX**

A partir da observação dos espectros EDX das nanopartículas foi possível confirmar a formação dos nanocompósitos híbridos, juntamente com a fração mássica de cada elemento

presente na amostra. A Fig. 4.20 (a) mostra os espectros de EDX das nanopartículas de níquel sintetizadas. Observa-se a presença de grande quantidade de níquel (Ni), equivalente a 94,77% em massa e de oxigênio (O) 5,23%, indicando a formação do níquel. A presença de oxigênio não necessariamente indica a formação de NiO (óxido), sendo associada a óxido de silício (SiO₂) do suporte de vidro utilizado para a análise.

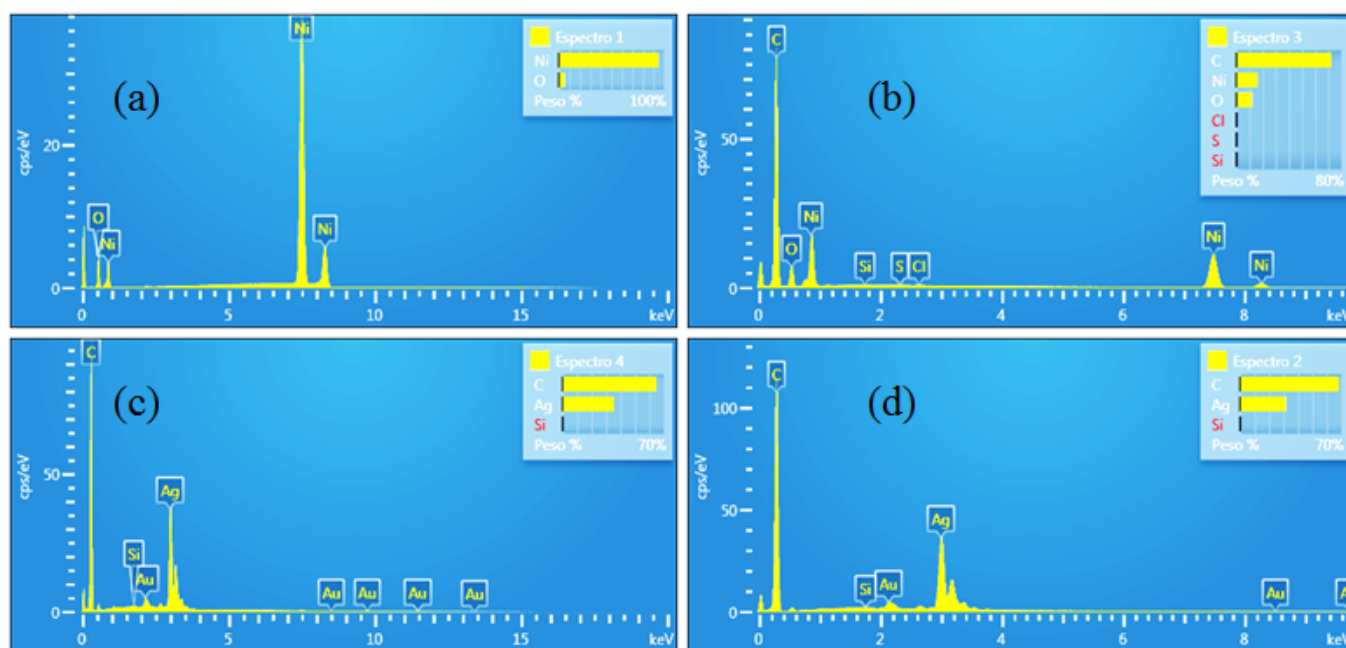


Figura 4.20 – Espectro de EDX da amostra de nanopartículas de (a) Ni, (b) Di-Ni, (c) MWCNT-Ag e (d) GNP-Ag.

Fig. 4.20 (b) mostra os espectros de EDX das nanopartículas híbridas de Di-Ni sintetizadas. Observa-se a presença de grande quantidade de carbono (C) referente ao diamante, equivalente a 72,17 % em massa, oxigênio (O) 11,75%, devido a funcionalização, níquel (Ni) 15,90%, indicando a ligação do níquel na superfície do diamante, além de pequenas quantidades de sílica (Si), enxofre (S) e cloro (Cl), caracterizando alguma impureza contida nos suportes da amostra.

A Fig. 4.20 (c) mostra os espectros de EDX das nanopartículas híbridas de MWCNT-Ag sintetizadas. Observa-se a presença de grande quantidade de carbono (C), equivalente a 64,46% em massa e de prata (Ag) 35,45%, indicando a formação do composto híbrido. A presença de ouro (Au) e silício (Si) são associadas ao recobrimento e suporte da amostra, respectivamente.

A Fig. 4.20 (d) mostra os espectros de EDX das nanopartículas híbridas de GNP-Ag sintetizadas. Observa-se a presença de grande quantidade de carbono (C), equivalente a 68,28% em massa e de prata (Ag) 31,63%, indicando a formação do composto híbrido. A presença de ouro (Au) e silício (Si) são associadas ao suporte da amostra.

4.2 Caracterização dos nanofluidos

A caracterização dos nanofluidos foi realizada com o objetivo de avaliar as propriedades termofísicas, consistindo em medições de condutividade térmica e viscosidade. A massa específica dos nanofluidos também foi obtida experimentalmente durante a medição de viscosidade, uma vez que o equipamento forneceu os dados experimentais de viscosidade dinâmica, viscosidade cinemática e massa específica. Para quantificar os possíveis incrementos das propriedades analisadas, os resultados foram comparados com as propriedades dos fluidos base (água, etilenoglicol e óleo mineral), que também foram determinados experimentalmente. O incremento (I) foi calculado utilizando a Eq. (4.1):

$$I (\%) = \left(\frac{V_{nf} - V_{fb}}{V_{fb}} \right) \cdot 100 \quad (4.1)$$

onde, V_{nf} é a propriedade referente ao nanofluido e V_{fb} é referente ao fluido base.

4.2.1 Condutividade térmica

- **Nanofluidos de TiO_2**

Foram sintetizados nanofluidos de TiO_2 em dois fluidos base: água e óleo mineral. Os nanofluidos em base água utilizaram nanopartículas de TiO_2 com a superfície modificada pelo polímero PVA em concentrações: 2,5g/L e 5g/L de PVA. Os resultados experimentais para a condutividade térmica são mostrados nas Fig. 4.21, para esses nanofluidos, em água e óleo mineral.

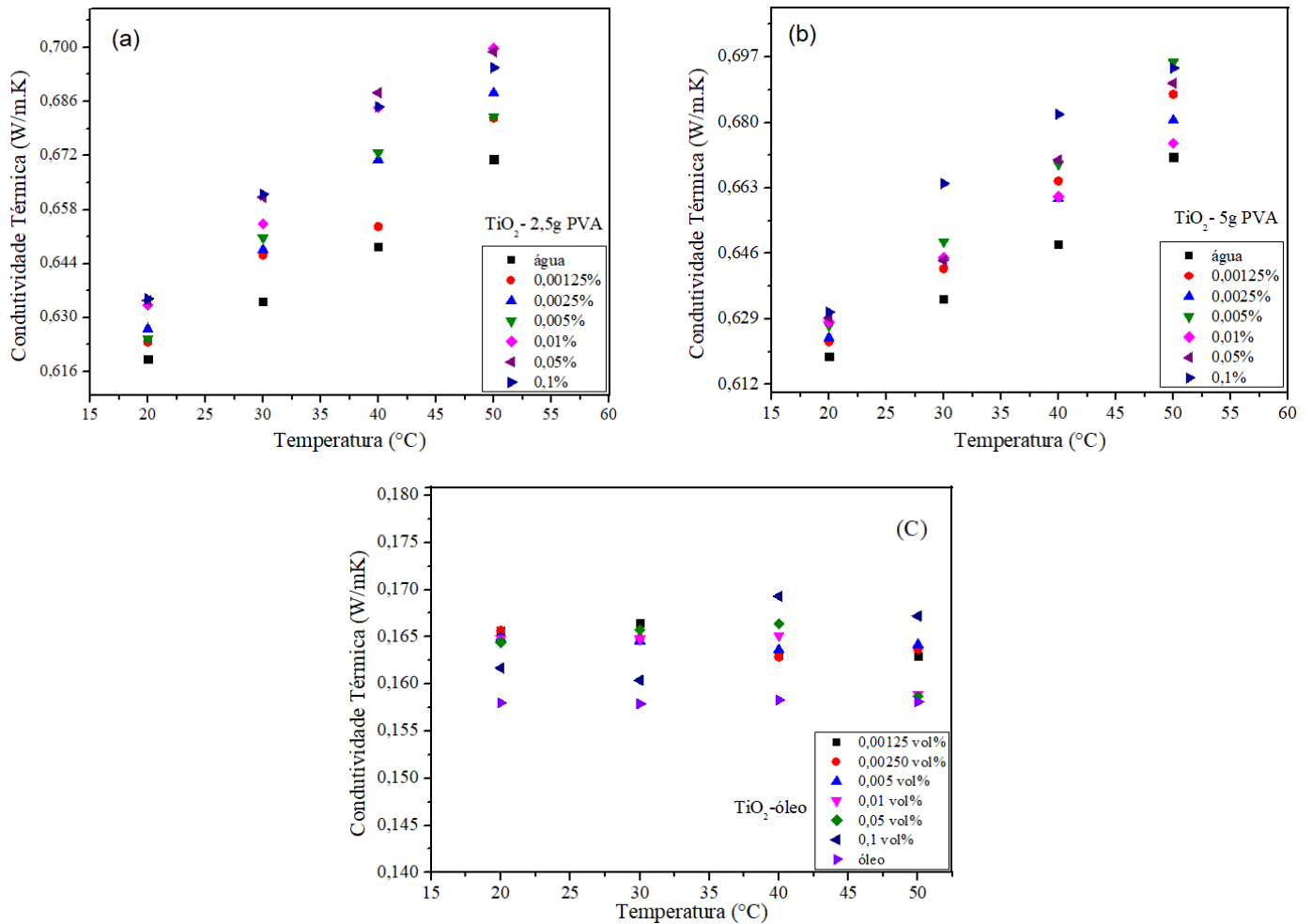


Figura 4.21 – Resultados experimentais de condutividade térmica para nanofluidos de TiO₂ em função da temperatura: (a) TiO₂-2,5PVA/água, (b) TiO₂-5PVA/água e (c) TiO₂/óleo.

Pela observação da Fig. 4.21, foi possível notar que, para os três nanofluidos, em geral, a condutividade térmica aumentou com o aumento da temperatura e com o aumento da concentração de nanopartículas de TiO₂. Os nanofluidos com nanopartículas com superfície modificadas com o polímero PVA, apresentaram comportamentos semelhantes, não sendo possível, apenas pela observação dos gráfico, inferir se houve influência direta, com a presença do polímero, no incremento da condutividade térmica. Para uma melhor visualização dos incrementos na condutividade térmica, gráficos mostrando os incrementos na condutividade térmica desses nanofluidos foram feitos e são mostrados na Fig. 4.22 abaixo.

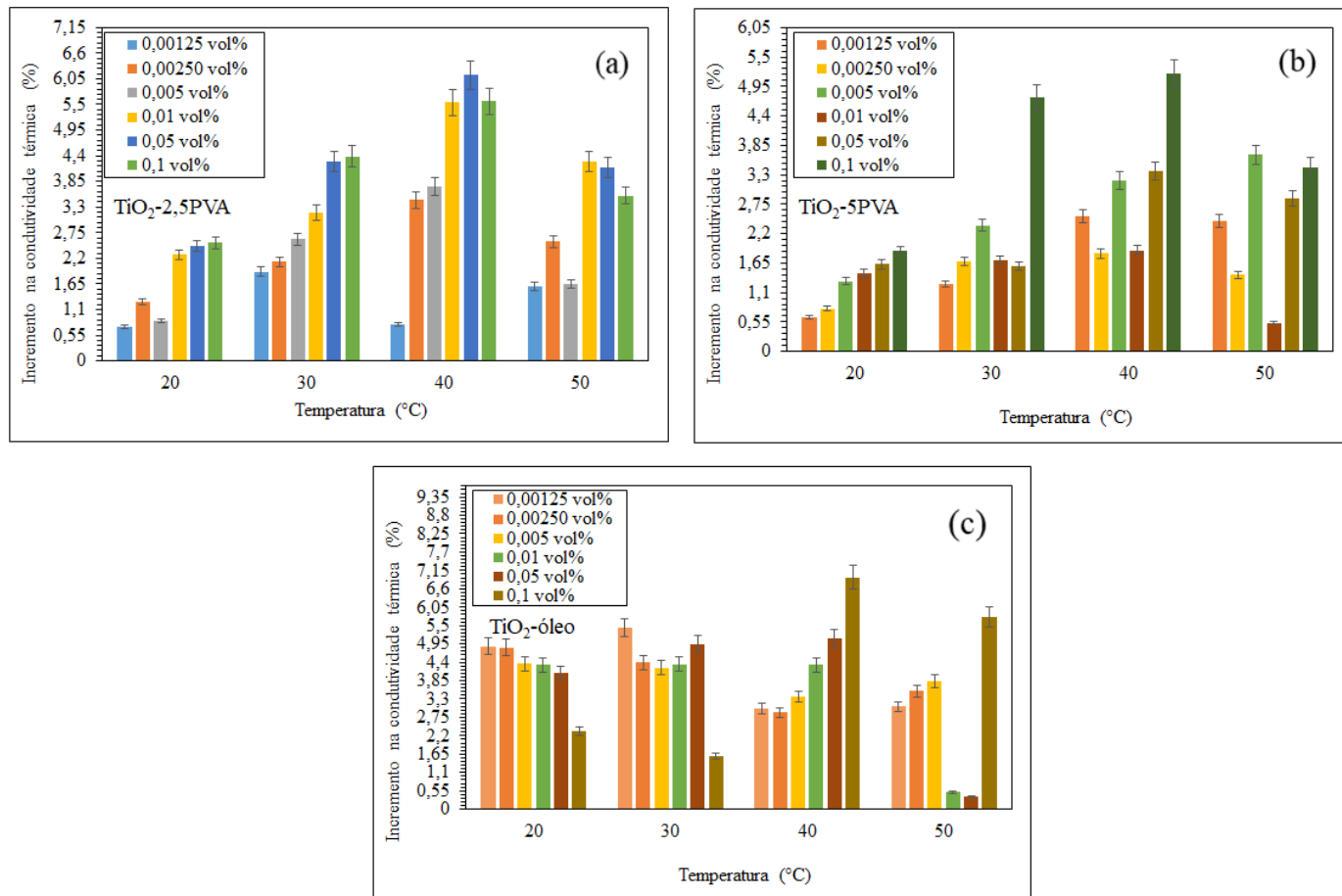


Figura 4.22 – Incrementos da condutividade térmica para nanofluidos de TiO₂ em função da temperatura: (a) TiO₂-2,5PVA/água, (b) TiO₂-5PVA/água e (c) TiO₂/óleo.

De forma geral, houve incremento na condutividade térmica, sendo observado, para os nanofluidos de TiO₂-2,5PVA, incrementos crescentes com o aumento da concentração volumétrica.

Para os nanofluidos de TiO₂-5PVA, houve um aumento mais significativo para a maior temperatura, sendo também mais pronunciados para as concentrações mais baixas. Não existe uma justificativa clara que possa explicar o porquê dessa tendência contraditória, em relação a concentração. Contudo, uma possível influência da sedimentação pode ter ocorrido, conduzindo a uma menor condutividade térmica para as maiores concentrações. Os nanofluidos base óleo mineral, apresentaram também uma tendência não usual no aumento da condutividade térmica, sendo, a sedimentação a sua principal causadora também.

Foi observado que os maiores incrementos foram, coincidentemente, para a temperatura de 40°C, para os três nanofluidos. Foram de 6,13% (0,05 vol%) para TiO₂-2,5PVA, 5,19% (0,1 vol%) para TiO₂-5PVA e 6,94% (0,1 vol%) TiO₂/óleo. Via de regra, os incrementos na condutividade térmica de nanofluidos de TiO₂ foram satisfatórios.

Resultados semelhantes foram observados por Nisha e Philip (2013), que obtiveram 7% de incremento na condutividade térmica para seus nanofluidos de TiO₂-PVA/água com uma concentração volumétrica de 2,4%. De acordo com esses autores, a camada de adsorção interfacial presente, devido ao polímero que envolve a nanopartícula, atua como uma ponte térmica entre a nanopartícula e o fluido base, sendo essa ponte de percolação, a responsável por melhorar a condutividade térmica global do nanofluido.

• Nanofluidos de Ag

Os nanofluidos de Ag foram sintetizados em dois diferentes fluidos base: etilenoglicol e óleo mineral. A Fig. 4.23 mostra os resultados experimentais de condutividade térmica para esses nanofluidos, em função da temperatura.

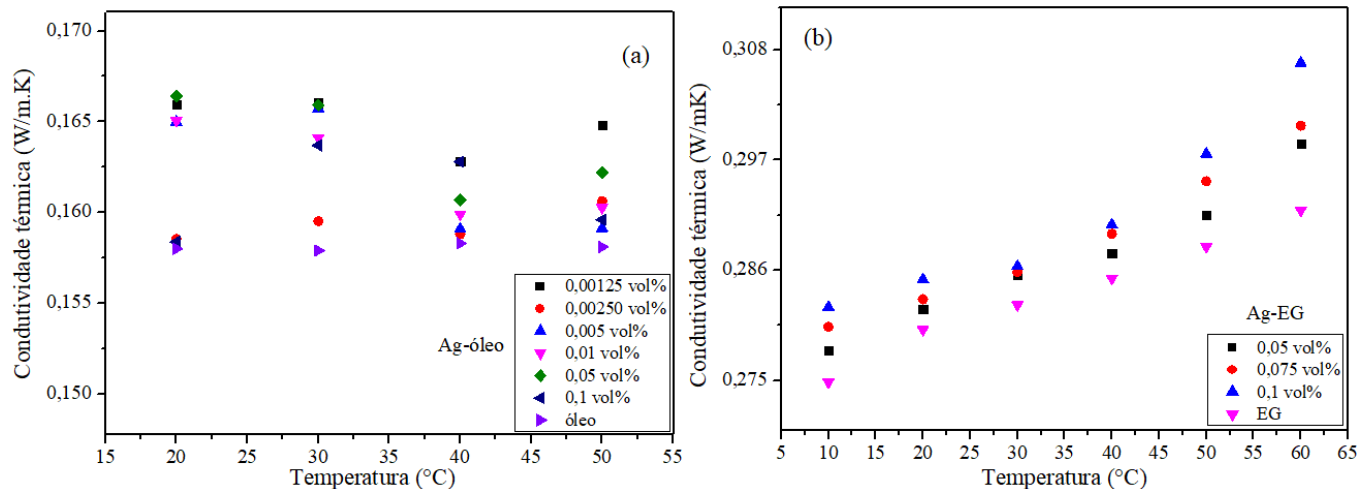


Figura 4.23 – Resultados experimentais de condutividade térmica para nanofluidos de (a) Ag/óleo mineral e (b) Ag/EG, em função da temperatura.

Pela observação da figura, nota-se que a condutividade térmica aumentou com o aumento da temperatura e da concentração, tanto para Ag-EG, quanto para Ag-óleo. No entanto, para os nanofluidos de Ag-óleo, não houve uma tendência clara de aumento, diferente para o nanofluido de Ag-EG, que apresentou uma tendência evidente de aumento da condutividade térmica com o aumento da temperatura e concentração.

A Fig. 4.24, traz os incrementos obtidos para a condutividade térmica desses nanofluidos. Para os nanofluidos de Ag-EG, foi observado um incremento máximo de 5,05% para a concentração de 0,1 vol%, na temperatura de 60°C. Em geral, houve uma tendência de aumento na condutividade com o aumento da concentração volumétrica bem evidente.

Para os nanofluidos de Ag-óleo, não foi observado o mesmo comportamento. O máximo incremento foi obtido para a concentração de 0,05 vol% (20°C), sendo de 5,33%. Com o aumento da temperatura, o incremento na condutividade térmica diminuiu, podendo ter ocorrido a desestabilização da dispersão, e com isso, a diminuição da concentração e da condutividade térmica. Ainda foi notado que, mesmo com fluidos base diferentes, o incremento na condutividade térmica foi na ordem de 5%, não sendo observado a influência do fluido base, nesse caso.

Aberoumand et al., (2016a) observaram tendência de aumento da condutividade térmica de seus nanofluidos de Ag/óleo transformador com o aumento da temperatura. Explicaram que esse aumento é devido ao movimento browniano das nanopartículas com o aumento da temperatura. O aumento da concentração também influencia no aumento da condutividade térmica, mantendo essa tendência enquanto existir estabilidade. Uma vez que o nanofluido se torne instável, uma diminuição na condutividade térmica será observada.

Em geral, a condutividade térmica do nanofluido aumenta à medida que a concentração de nanopartículas aumenta. Keblinski et al., (2006), relatou que o aumento da condutividade em nanofluidos é, principalmente, devido ao movimento browniano de nanopartículas. De acordo com eles, quando as nanopartículas se movem através de um certo caminho no fluido base, postula-se que as nanopartículas transferem o calor, e, conseqüentemente, a condutividade térmica é aumentada.

Sharma et al., (2011) obtiveram incremento de 10%, na condutividade térmica de nanofluidos de Ag/EG, para uma concentração de 1000 ppm.

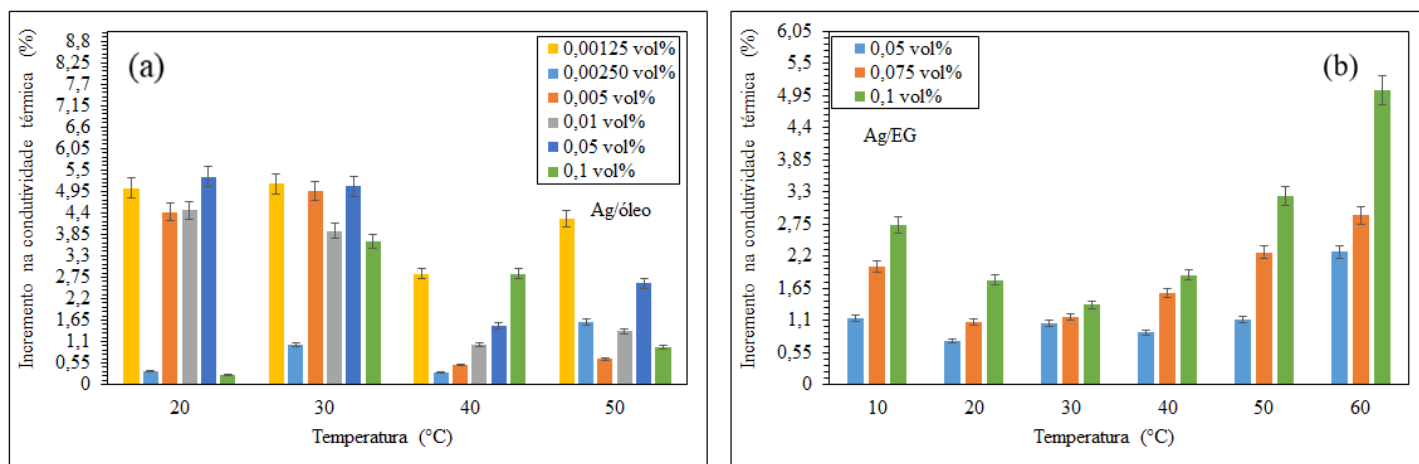


Figura 4.24 – Incrementos da condutividade térmica para nanofluidos de (a) Ag-óleo e (b) Ag-EG, em função da temperatura.

• Nanofluidos de Cu

Os nanofluidos de Cu foram sintetizados utilizando óleo mineral como fluidos base. A Fig. 4.25 mostra os resultados experimentais de condutividade térmica para esses nanofluidos, em função da temperatura.

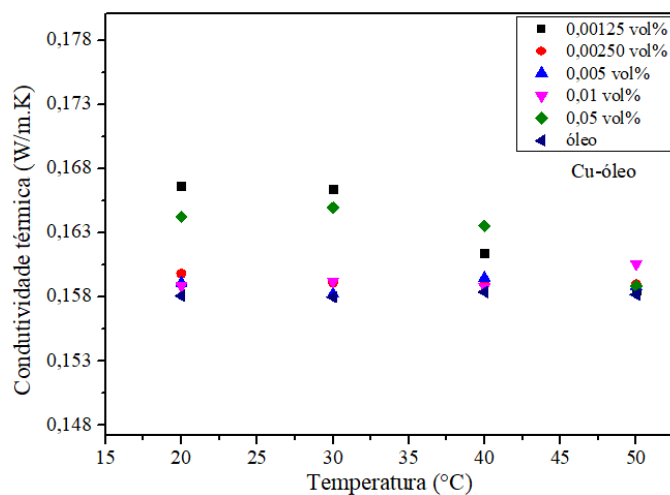


Figura 4.25 – Resultados experimentais de condutividade térmica para nanofluidos de Cu base óleo mineral em função da temperatura.

Foi observado que, a menor concentração (0,00125 vol%), apresentou, para as temperaturas de 20 e 30°C, os maiores valores de condutividade térmica, sendo os incrementos de 5,42% e

5,34%, respectivamente. A maior concentração (0,05 vol%) mostrou uma tendência de aumento da condutividade térmica com o aumento da temperatura, mas a partir de 40°C, houve um decréscimo, havendo uma queda na temperatura de 50°C.

O aumento da temperatura pode ter influenciado de forma negativa no incremento da condutividade térmica, podendo ter conduzido à desestabilização da dispersão. Na Fig. 4.26, os incrementos na condutividade térmica desses nanofluidos com o aumento da temperatura são mostrados.

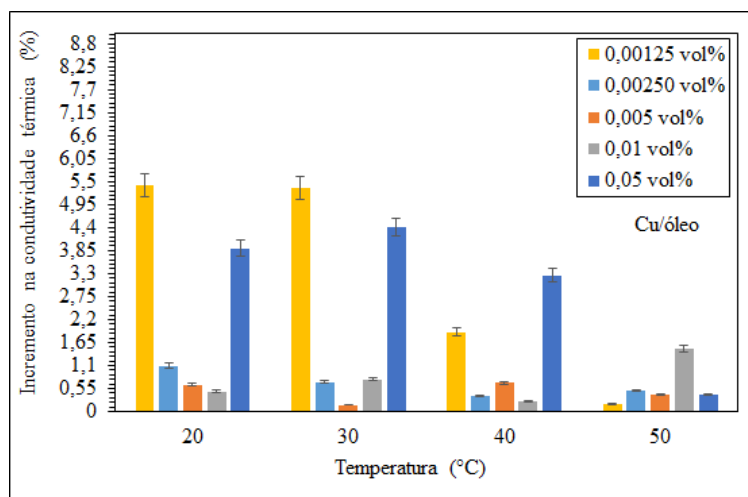


Figura 4.26 – Incrementos da condutividade térmica de nanofluidos de Cu/óleo em função da temperatura.

• Nanofluidos de Diamante

Os nanofluidos de diamante foram sintetizados em dois diferentes fluidos base: água e óleo mineral. Ainda foi utilizado ácido oleio para melhorar a dispersão e com isso a estabilidade, no óleo mineral. A Fig. 4.27 mostra os resultados experimentais de condutividade térmica para esses nanofluidos, em função da temperatura.

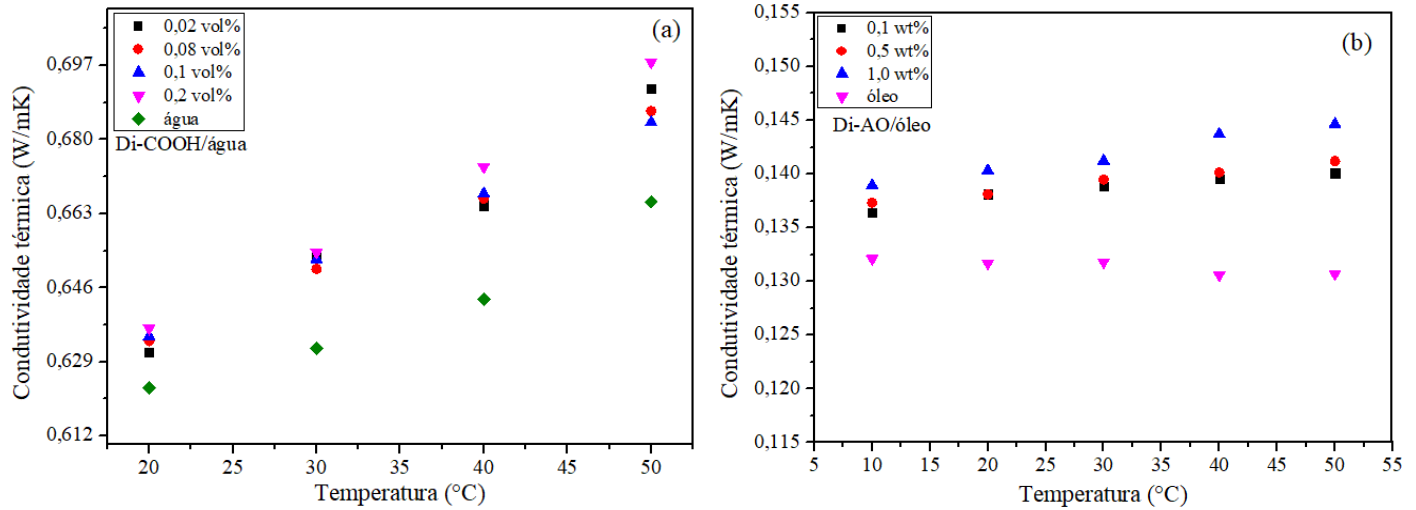


Figura 4.27 – Resultados experimentais de condutividade térmica de nanofluidos de (a) Di-COOH/água e (b) Di-AO/óleo em função da temperatura.

Ambos os tipos de nanofluidos, apresentaram incrementos na condutividade térmica com o aumento da temperatura e da concentração volumétrica. As maiores concentrações foram as que atingiram os maiores incrementos na condutividade, sendo de 4,81% (0,2vol% a 50°C) para o nanofluido de Di-COOH/água e de 10,67% (1,0 wt% a 50°C) para o nanofluido de Di-AO/óleo, como pode ser observado na Fig. 4.28.

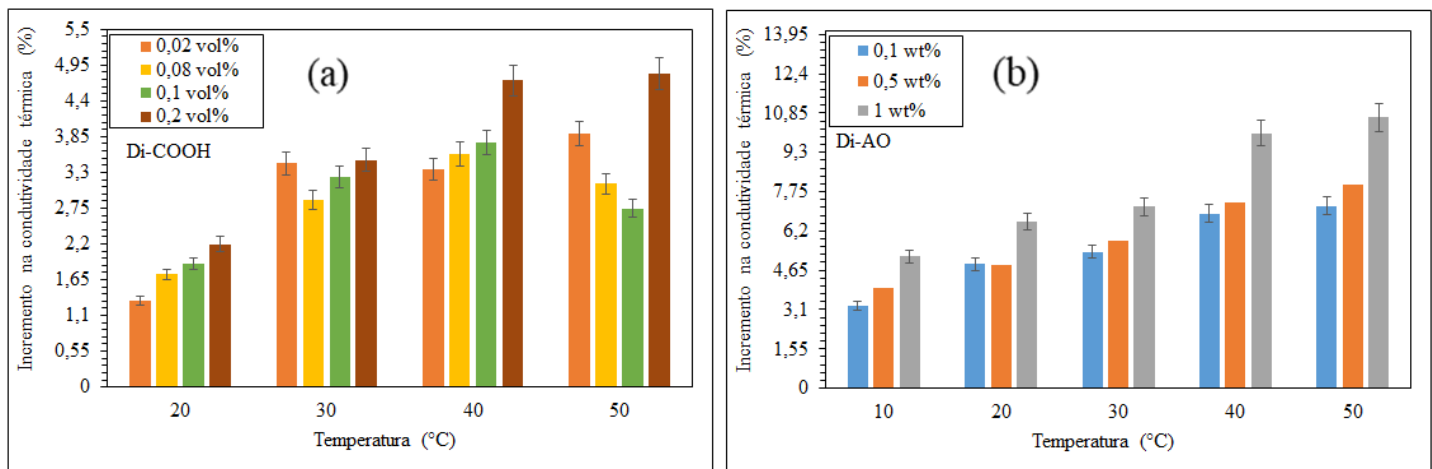


Figura 4.28 – Incrementos da condutividade térmica de nanofluidos de (a) Di-COOH/água e (b) Di-AO/óleo mineral em função da temperatura.

Os maiores incrementos para os nanofluidos de base óleo foram possíveis devido à adição do estabilizante ácido oleico, que atuou na estabilidade final dos nanofluidos, mantendo as nanopartículas bem dispersas no fluido base e por consequência, proporcionou notáveis aumentos de condutividade térmica.

Resultados semelhantes foram encontrados por Shukla e Aiey (2015), para nanofluidos de diamante funcionalizado dispersos em óleo de transformador, com ácido oleico como dispersante. Obtiveram 14,5% de incremento na condutividade térmica para 0,12 wt%, a 40°C.

Yu et al., (2011) afirmou que as razões para o incremento na condutividade térmica de nanofluidos de diamante ocorre devido a alta condutividade térmica do diamante, cerca de 3300 W/mK, também devido ao reduzido tamanho das nanopartículas, 5 - 10 nm, a alta área superficial das nanopartículas, no caso de nanopartículas de diamante carboxilado, superfície rica em grupos hidroxila (-OH) e carboxila (-COOH), que permitem uma boa compatibilidade com fluidos base como a água e etilenoglicol, reduzindo a resistência de contato e melhorando a dispersibilidade. Assim, todos esses fatores ajudam a melhorar a condutividade de nanofluidos de diamante. No caso dos resultados apresentados, o que pode ter acontecido para a não observância desse elevado incremento na condutividade térmica dos nanofluidos de Di-COOH/água, foi, sem dúvida a estabilidade, que mesmo com a funcionalização da superfície das nanopartículas, não foi suficiente para garantir a estabilidade a longo prazo.

- **Nanofluidos de MWCNT**

Os nanofluidos de MWCNT foram sintetizados utilizando nanopartículas previamente funcionalizadas de MWCNT-COOH, e dispersadas em água destilada. A Fig. 4.29 mostra os resultados experimentais de condutividade térmica para esses nanofluidos, em função da temperatura.

Observando os resultados experimentais, foi notado que a concentração de 0,1 vol% apresentou valores maiores de condutividade térmica do que a maior concentração, 0,2 vol%. Tal fato pode ter ocorrido devido à sedimentação das nanopartículas pela elevada concentração. Contudo, foi observado ainda que, para todas as concentrações, houve o aumento da condutividade térmica com o aumento da temperatura. A Fig. 2.30 mostra os incrementos da condutividade em

função da temperatura, sendo o maior incremento de 7,88% para a concentração de 0,1 vol% a 50°C.

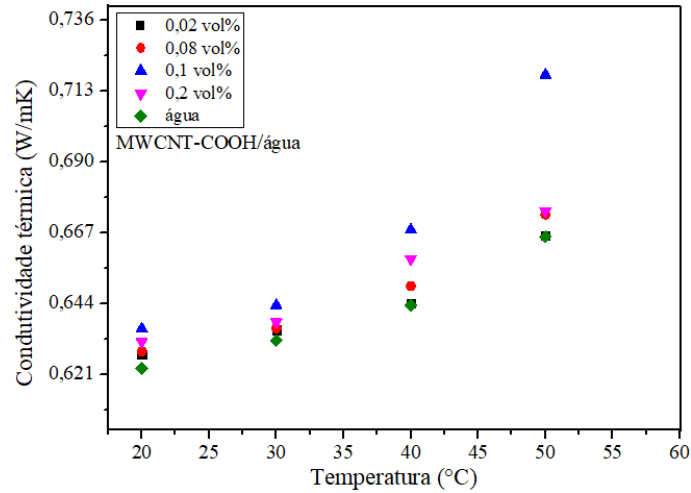


Figura 4.29 – Resultados experimentais de condutividade térmica para nanofluidos de MWCNT-COOH/água em função da temperatura.

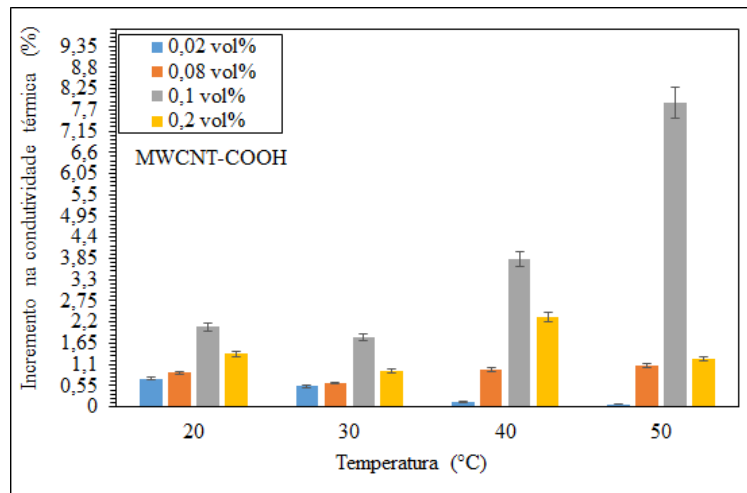


Figura 4.30 – Incrementos da condutividade térmica para nanofluidos de MWCNT-COOH/água em função da temperatura.

Os resultados de Meng et al., (2012), para seus nanofluidos de MWCNT-COOH/etilenoglicol, foram de 23,4% de incremento para uma concentração de 4wt%.

- **Nanofluidos híbridos de Di-Ni**

Os nanofluidos híbridos de Di-Ni foram sintetizados utilizando óleo mineral como fluidos base, objetivando o estudo também de suas propriedades dieléticas. A condutividade térmica dos nanofluidos aumentou com o aumento da temperatura e concentração, sendo possível observar na Fig. 4.31, que mostra os resultados experimentais de condutividade térmica para esses nanofluidos, em função da temperatura.

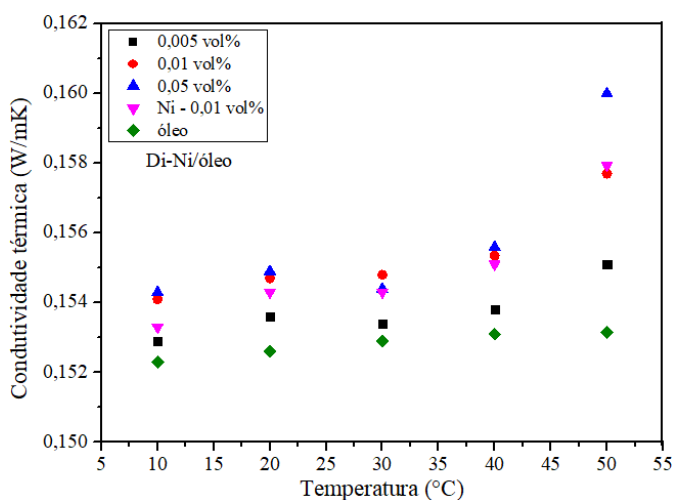


Figura 4.31 – Resultados experimentais de condutividade térmica para nanofluidos de Di-Ni/óleo em função da temperatura.

Com o propósito de aprimoramento das propriedades térmicas dos nanofluidos, o uso de nanopartículas híbridas cumpriu essa função e mostrou bons resultados. Isso pode ser observado ao se comparar os incrementos dos nanofluidos híbridos de Di-Ni em relação ao de Ni. Até a temperatura de 40°C, para a mesma concentração de 0,01 vol%, os nanofluidos híbridos apresentaram melhores incrementos na condutividade térmica em comparação com o nanofluido de Ni. A Fig. 4.32 mostra os incrementos na condutividade térmica desses nanofluidos, sendo possível observar o que o máximo incremento de 4,47%, ocorreu para a maior concentração (0,05 vol%) na temperatura de 50°C.

Sundar et al., (2014b) obtiveram bons resultados para a condutividade de nanofluidos híbridos de Di-Ni em base água e etilenoglicol, sendo obtidos incrementos de 5,7% para concentração de 1,23 wt% e 10,9% para 3,03 wt%, em água, a 20°C. Observaram também o

aumento da condutividade térmica com o aumento da temperatura e com o aumento da concentração mássica.

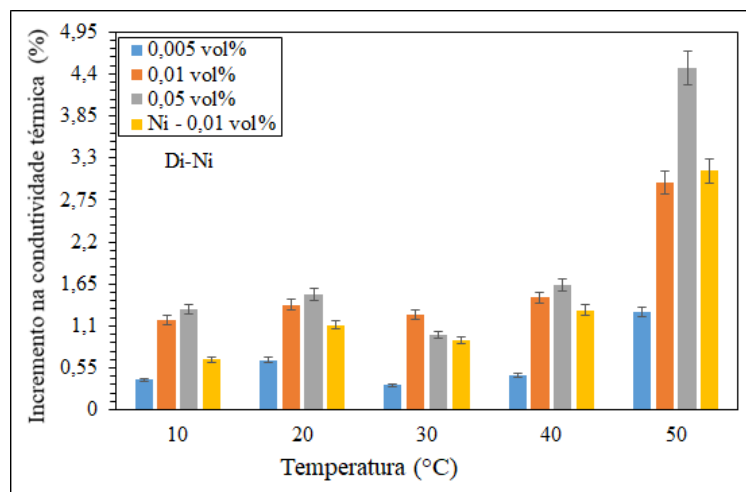


Figura 4.32 – Incrementos da condutividade térmica para nanofluidos de Di-Ni/óleo em função da temperatura.

Com a finalidade de avaliar as propriedades dielétricas desses nanofluidos, medições de tensão de ruptura foram feitas. A Fig. 4.33 mostra os resultados dessas medições. Ainda, são mostrados em sequência, os resultados de tensão de ruptura medidos também para os nanofluidos de Ag-óleo e TiO₂-óleo. Para os nanofluidos de Cu-óleo, medições de tensão de ruptura foram feitas também. Contudo, os resultados foram muito insatisfatórios, por isso não são apresentados.

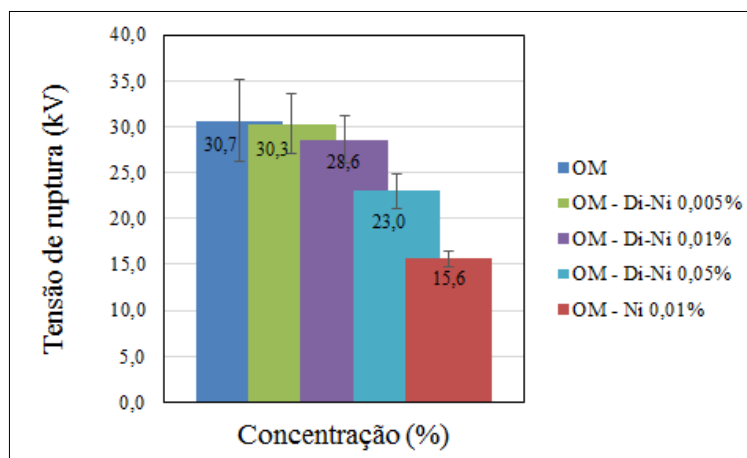


Figura 4.33 – Tensão de ruptura dos nanofluidos de Di-Ni/óleo mineral

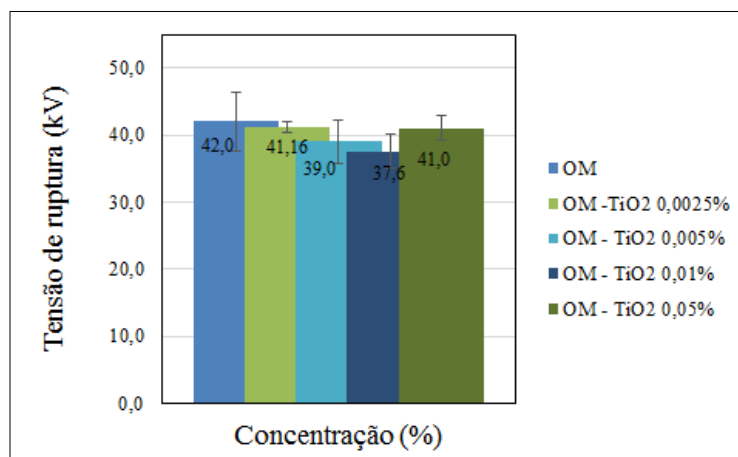


Figura 3.34 - Tensão de ruptura dos nanofluidos de TiO₂-óleo mineral.

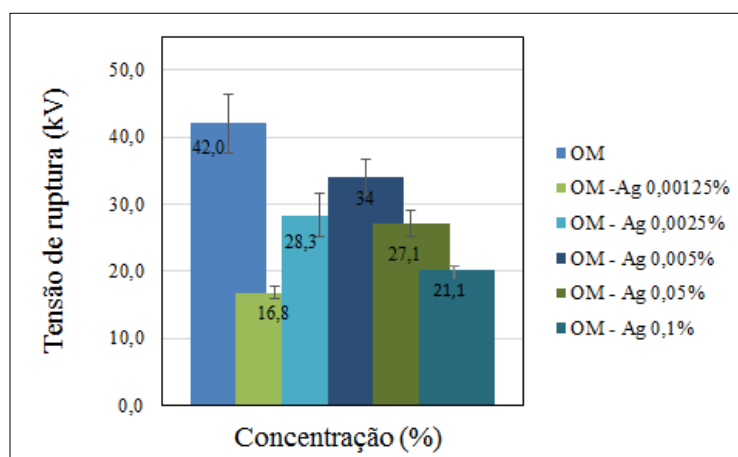


Figura 3.35 – Tensão de ruptura para os nanofluidos de Ag-óleo mineral.

Os resultados das medições de tensão de ruptura não foram coerentes com a maioria dos relatos da literatura, em que indicam um aumento da tensão de ruptura para nanofluidos baseados em óleo mineral isolante. Foram observados aumentos da tensão de ruptura com o aumento da concentração volumétrica de nanopartículas, principalmente para os nanofluidos de TiO₂, porém, os aumentos não foram superiores ao do óleo puro (Fig. 3.34). Para os nanofluidos de Ag-óleo, foi notada uma tendência de aumento, evidenciando um ponto de máximo, seguido de queda da tensão de ruptura (Fig. 3.35). Para os nanofluidos híbridos de Di-Ni, houve uma diminuição da tensão de ruptura com o aumento da concentração de nanopartículas (Fig. 3.33). Estudos como o de Botha et al., (2011) e de Fontes et al., (2015), resultados semelhantes foram obtidos, sendo observada

diminuição na tensão de ruptura de seus nanofluidos de Ag/óleo e Di/óleo e MWCNT/óleo, respectivamente. Com esses resultados, a princípio, pode-se concluir que a adição de nanopartículas no óleo mineral isolante não proporciona melhora das suas características dielétricas. Entretanto, mais estudos nessa aplicação devem ser conduzidos, para o aprimoramento nessa área, antes de qualquer conclusão final.

- **Nanofluidos híbridos de GNP-Ag**

Os nanofluidos híbridos de GNP-Ag foram sintetizados etilenoglicol como fluidos base. Os resultados experimentais para a condutividade térmica são mostrados na Fig. 4.36.

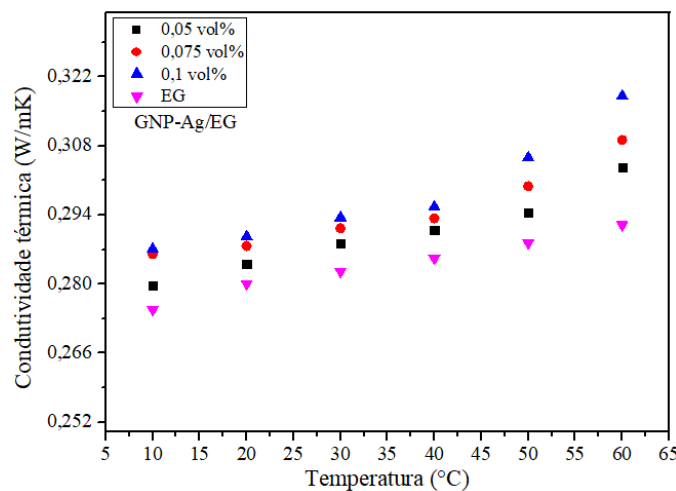


Figura 4.36 – Resultados experimentais de condutividade térmica para nanofluidos de GNP-Ag/EG em função da temperatura.

Os resultados experimentais para a condutividade térmica dos nanofluidos híbridos de GNP-Ag foram satisfatórios, mostrando um aumento com o aumento da temperatura e da concentração.

A Fig. 4.37, mostra os incrementos obtidos para a condutividade térmica desses nanofluidos, sendo o máximo aumento de 8,95% para a concentração de 0,1 vol% a 60°C.

Yarmand et al., (2015) também observaram incrementos na condutividade térmica de nanofluidos híbridos de GNP-Ag/água com o aumento da concentração mássica e da temperatura. Obtiveram 16,94% de incremento para uma concentração mássica de 0,1 wt% a 20°C e 22,22%, a

40°C. Explicaram que esse aumento na condutividade térmica foi devido a alta condutividade térmica do grafeno, bem como da prata. O aumento da condutividade térmica com o aumento da concentração mássica, foi justificado por eles como sendo devido à diminuição da distância entre as nanopartículas, causando o efeito da percolação, que é responsável por aumentar a frequência de vibração da rede molecular.

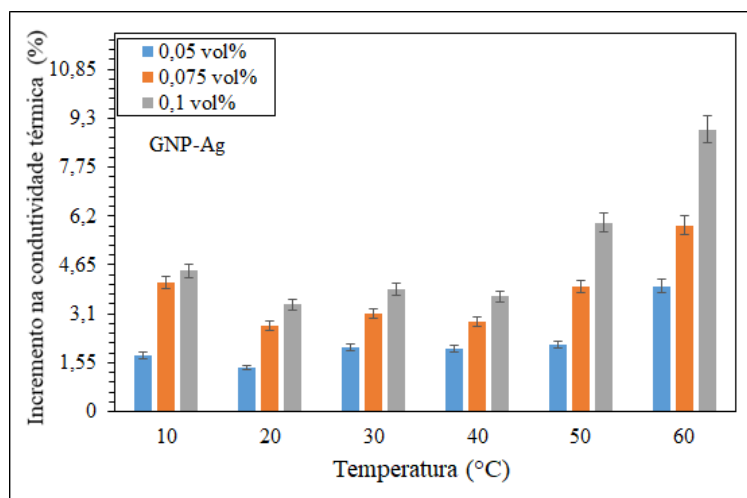


Figura 4.37 – Incrementos da condutividade térmica para nanofluidos de GNP-Ag/EG em função da temperatura.

- **Nanofluidos híbridos de MWCNT-Ag**

Os nanofluidos híbridos de MWCNT-Ag/EG também mostraram uma tendência clara de aumento da condutividade térmica com o aumento da concentração e da temperatura. Esses resultados são mostrados na Fig. 4.38, abaixo.

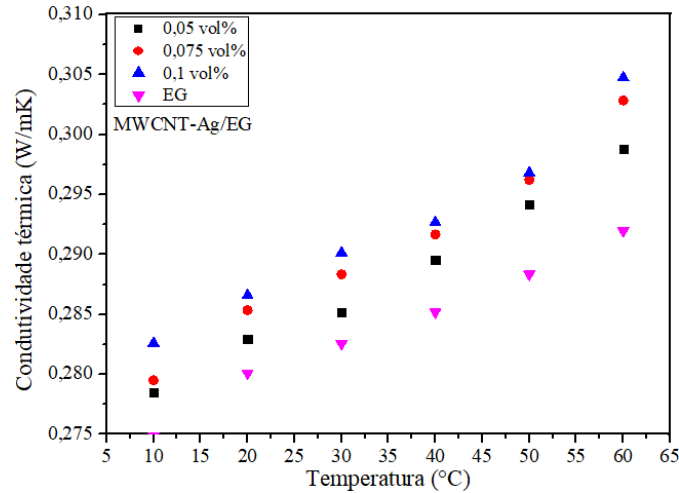


Figura 4.38 – Resultados experimentais de condutividade térmica para nanofluidos de MWCNT-Ag/EG em função da temperatura.

Os incrementos são mostrados na Fig. 4.39, e indicam um valor máximo de aumento da condutividade térmica de 4,37% para a concentração de 0,1 vol% a 60°C.

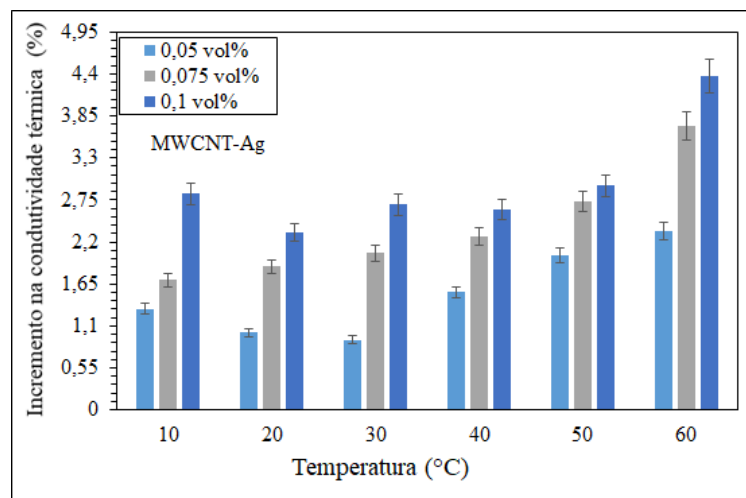


Figura 4.39 – Incrementos da condutividade térmica para nanofluidos de MWCNT-Ag/EG em função da temperatura.

Com o objetivo de comparar os resultados experimentais obtidos para a condutividade térmica com os principais modelos teóricos da literatura, foram utilizados os modelos: de Maxwell (1873), baseado na teoria do meio efetivo, e o de Hamilton e Crosser (1962), para cumprir esse

propósito. O modelo de Maxwell considera a mistura de partículas dispersas como homogênea, com partículas esféricas e sem interação entre si. Já o modelo de Hamilton e Crosser, é uma modificação do primeiro modelo, adaptando-o para formas diferentes de partículas, uma vez que acreditavam que a forma da partículas tem efeito sobre a condutividade térmica. Nesse caso, foi utilizado o nanofluido de MWCNT-COOH, uma vez que sua forma cilíndrica, garante que o fator de forma $n=3/\psi$ seja maior que 3. Para nanopartículas esféricas, a esfericidade ψ da nanopartícula é 1, enquanto que, para nanopartículas cilíndricas, como nanotubos de carbono, a esfericidade se torna 0,5. Assim, o fator de forma utilizado foi $n = 6$. Quando se utiliza nanopartículas esféricas, o modelo se torna o de Maxwell. A Fig. 4.40 mostra essa comparação.

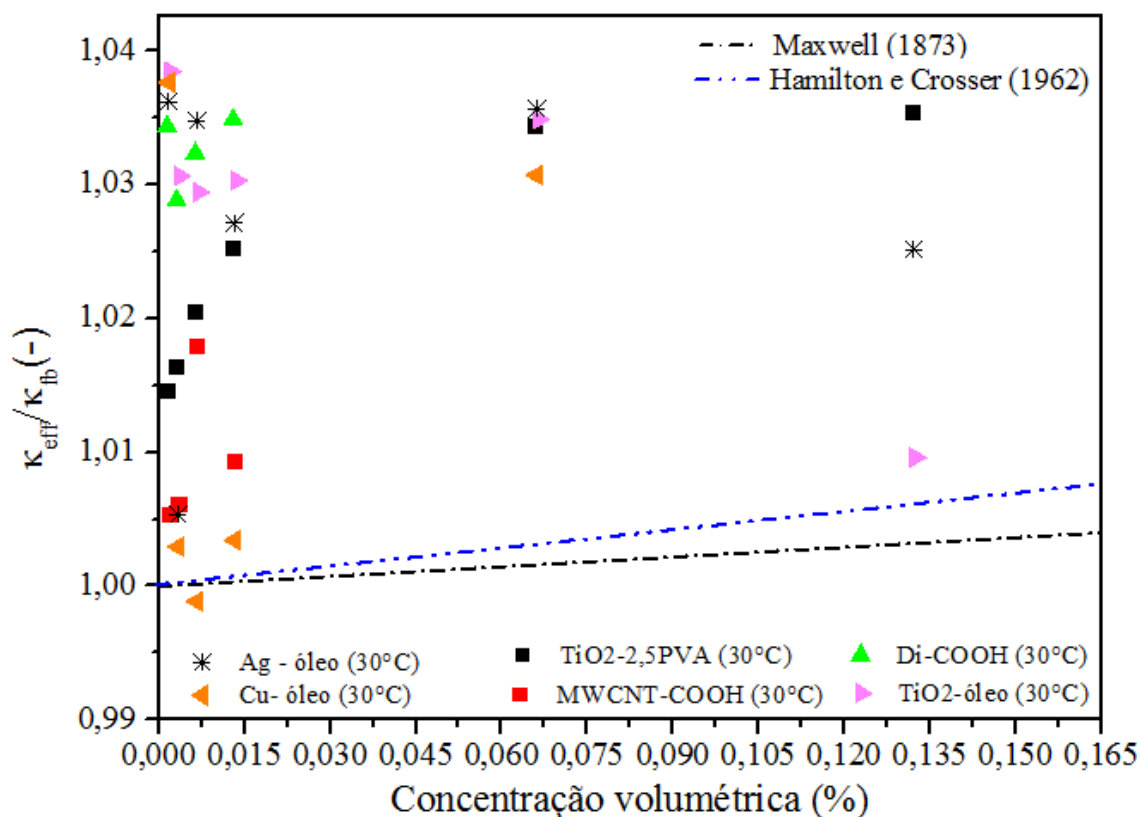


Figura 4.40 – Comparação entre modelo de Maxwell (1873) e dados experimentais para a condutividade térmica efetiva dos nanofluidos produzidos.

Observando a Fig. 4.40, notou-se que os dados experimentais de condutividade térmica não se ajustaram bem aos modelos, mesmo em baixas concentrações. A condutividade térmica efetiva

apresentou um aumento quase linear, apenas para o nanofluido de TiO_2 -2,5PVA/água com o aumento da concentração de nanopartículas. Os demais, apresentaram um comportamento variável, mas com incrementos na condutividade térmica efetiva de forma semelhante a todos. Comparando os modelos, Hamilton e Crosser (1969) se mostra superior ao modelo de Maxwell (1873). A conclusão obtida é que, modelos teóricos, especificamente os avaliados, não conseguiram prever a condutividade térmica dos nanofluidos estudados. Tal fato pode ter ocorrido devido a modelos teóricos, não levar em consideração outros fatores que possam afetar a condutividade térmica, como temperatura, tamanho de partícula, aglomerações e movimento browniano. Por esses modelos considerar apenas a forma, condutividade térmica da partículas e do fluido base e fração volumétrica, se tornam muito gerais e pouco sensíveis a fatores que realmente importam.

Para explicar as razões para o anômalo aumento da condutividade térmica em nanofluidos, Keblinski et al., (2002) e Eastman et al., (2004), propuseram quatro possíveis mecanismos: movimento browniano das nanopartículas, camada interfacial líquido/partículas, natureza do transporte de calor nas nanopartículas e efeitos das aglomerações de nanopartículas. Para Wang et al., (1999), a condutividade térmica de nanofluidos depende do movimento browniano e das forças entre as partículas, além da estrutura da nanopartícula. Xuan e Li (2000), também discutiram quatro possíveis razões para o aumento da condutividade térmica efetiva dos nanofluidos: o aumento da área superficial devido a suspensão de nanopartículas, o aumento a condutividade térmica do fluido, as interações e colisões entre as nanopartículas, a intensificada flutuação na mistura e turbulência do fluido e a dispersão das nanopartículas. Evans et al., (2006) sugeriu que a contribuição do movimento browniano na condutividade térmica de nanofluidos é muito pequena e não pode ser a responsável pelo extraordinário incremento para os nanofluidos.

Chegou-se à conclusão de que, até agora, não há mecanismos gerais que controlem o comportamento dos nanofluidos, principalmente em relação ao aumento na condutividade térmica, embora muitos fatores possam ser considerados, como o movimento browniano e a camada interfacial sólido-líquido, por exemplo.

- Conclusões parciais em relação à condutividade térmica medida para os nanofluidos

O estudo da condutividade térmica dos nanofluidos permitiu afirmar que:

- A adição de nanopartículas proporciona o aumento da condutividade térmica de nanofluidos, independentemente do tipo e forma das nanopartículas e do tipo de fluido de base.
- A condutividade térmica medida para os nanofluidos avaliados apresentou uma tendência clara de aumento com o aumento da concentração de nanopartículas, independentemente do tipo de material (óxido, metal, híbrido ou base carbono), bem como a tendência de aumento com a elevação da temperatura também.
- A concentração de nanopartículas dispersas no fluido base influenciou no incremento da condutividade térmica pelo fato de que quanto maior for a concentração de nanopartículas, maior será a contribuição da fração volumétrica de sólidos para a condutividade térmica final do nanofluido. Porém, esse incremento será proporcional à concentração se o nanofluido apresentar uma boa estabilidade, com as nanopartículas bem distribuídas no fluido base, sem a formação de grandes aglomerados de partículas.
- O aumento da condutividade térmica relacionado com o aumento da temperatura foi devido a intensificação do movimento das nanopartículas com a temperatura.
- Para alguns nanofluidos, como o de Cu/óleo e Ag/óleo, o aumento da condutividade térmica não apresentou uma tendência clara, contudo, tal fato foi devido à baixa estabilidade apresentada por esses nanofluidos, uma vez que a sedimentação observada foi acentuada. Para os nanofluidos de TiO_2 /óleo foi observada a oxidação das nanopartículas de dióxido de titânio, pelo fato de esse tipo de nanopartícula (semicondutor) ser sensível a luz, reagindo por foto catálise e levando a degradação das moléculas e formação de radicais livres que aumentam a área superficial das nanopartículas e com isso contribui para sua aglomeração. Isso pode ter influenciado na estabilidade dos nanofluidos e na condutividade térmica.
- A estabilidade dos nanofluidos influenciou diretamente no incremento da condutividade térmica, uma vez que as aglomerações são o principal problema que conduz a redução da condutividade térmica e da transferência de calor em nanofluidos.

4.2.2 Viscosidade

• Nanofluidos de TiO_2

Os respectivos gráficos para a viscosidade do nanofluidos de TiO_2 , produzidos em água e óleo mineral, são apresentados abaixo. A Fig. 4.41 mostra em: (a) TiO_2 -2,5PVA/água, (b) TiO_2 -5PVA/água e (c) TiO_2 /óleo, os resultados obtidos.

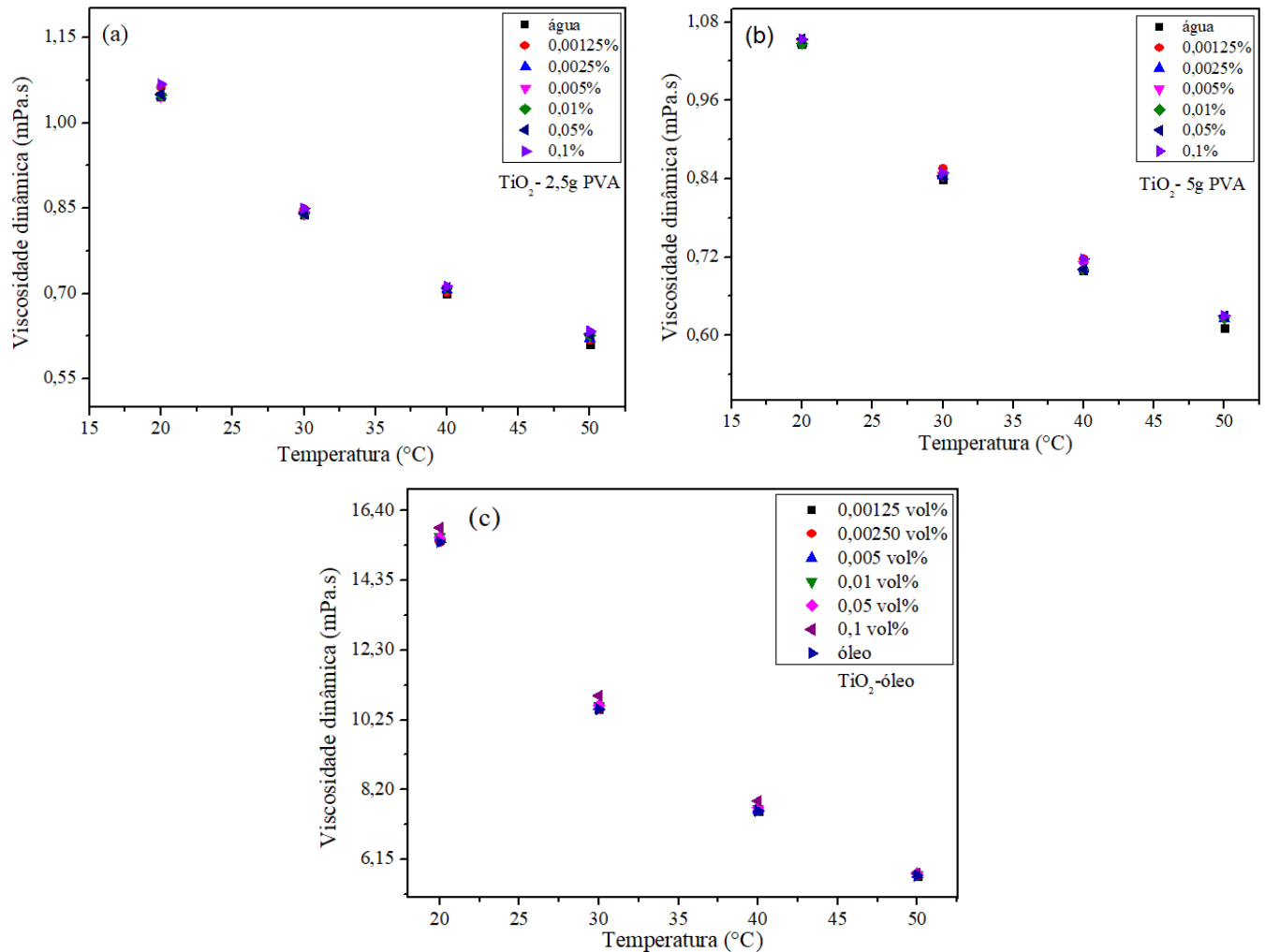


Figura 4.41 – Resultados experimentais de viscosidade dinâmica para nanofluidos de TiO_2 em função da temperatura: (a) TiO_2 -2,5PVA/água, (b) TiO_2 -5PVA/água e (c) TiO_2 /óleo.

Os nanofluidos apresentaram um bom comportamento, aumentando a viscosidade com o aumento da concentração e diminuindo com o aumento da temperatura. A tendência de diminuição

da viscosidade com a temperatura, seguiu o comportamento dos fluidos base, água e óleo. A Fig. 4.42 mostra os incrementos na viscosidade para esses nanofluidos. Aberoumand et al., (2016) também observaram a tendência de diminuição da viscosidade com o aumento da temperatura e nanofluidos. Segundo eles, esse comportamento é devido ao enfraquecimento das forças viscosas intermoleculares entre as nanopartículas com a elevação da temperatura. Já o aumento da viscosidade com o aumento da concentração volumétrica, especialmente para baixas temperaturas, pode ter sido causado pelo aumento do movimento browniano. Com o incremento da temperatura, a interação entre o fluido base e as nanopartículas é afetada, provocando um aumento no movimento das nanopartículas, refletindo na diminuição da viscosidade.

Para os nanofluidos de TiO_2 -2,5PVA/água, baixos valores de incremento foram observados, sendo inferiores a 4%. Para os nanofluidos de TiO_2 -5PVA/água, também foi observado baixos incrementos, sendo o máximo aumento de 3,10%, para a maior concentração (0,1 vol%). Os nanofluidos de TiO_2 -óleo, da mesma forma que os outros baseados em água, apresentaram baixos valores de incremento na viscosidade, sendo também inferiores a 4%.

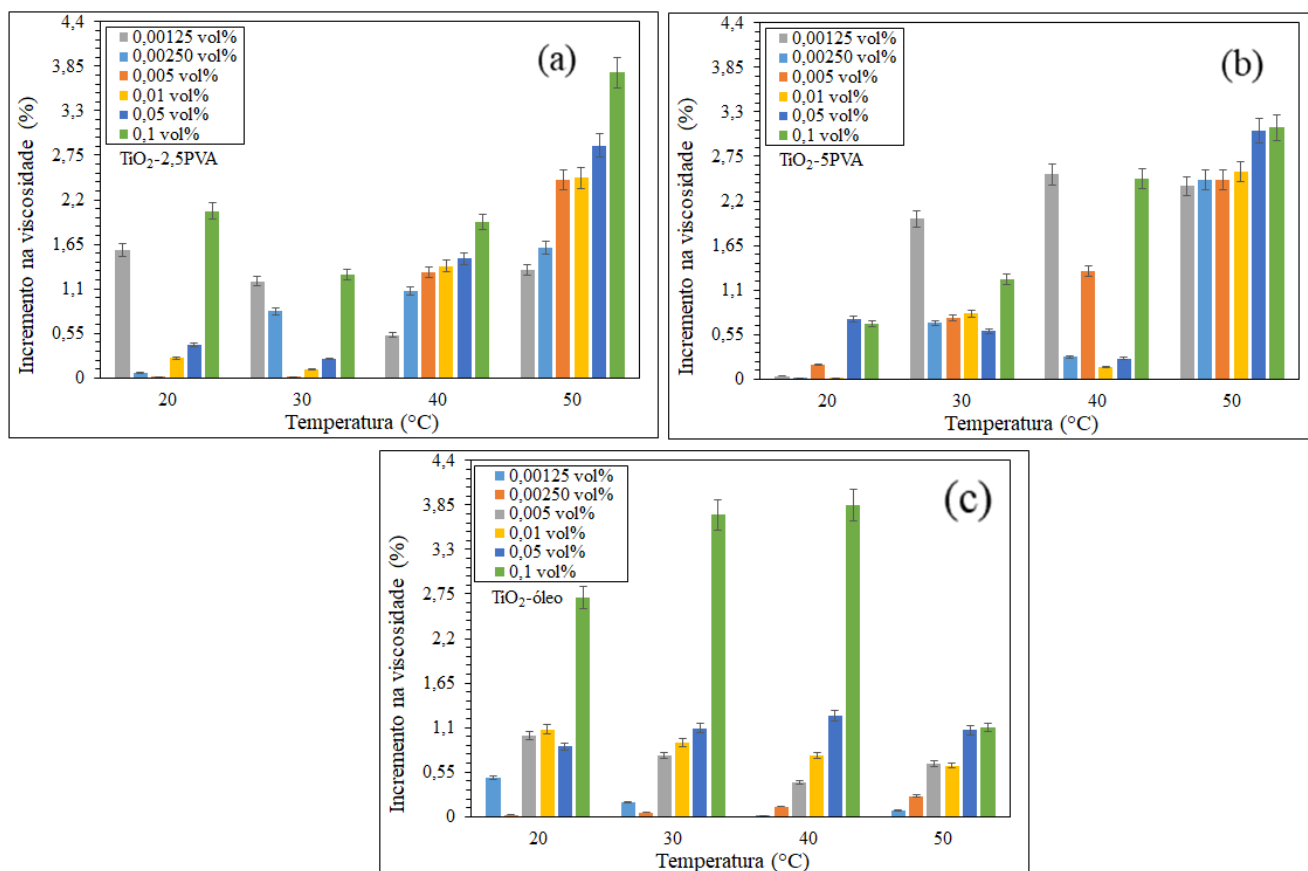


Figura 4.42 – Incrementos na viscosidade dinâmica para nanofluidos de TiO_2 em função da temperatura: (a) TiO_2 -2,5PVA/água, (b) TiO_2 -5PVA/água e (c) TiO_2 /óleo.

• Nanofluidos de Ag

Os nanofluidos de Ag-óleo apresentaram baixos valores de incremento na viscosidade, sendo necessário um gráfico de barras para melhor visualização dos resultados. Para todas as concentrações, os valores de viscosidade obtidos foram muito próximos, inclusive ao do óleo puro. Apenas a concentração de 0,1 vol%, apresentou um desvio maior em relação ao fluido base. A Figura 4.43 traz os resultados experimentais desses nanofluidos.

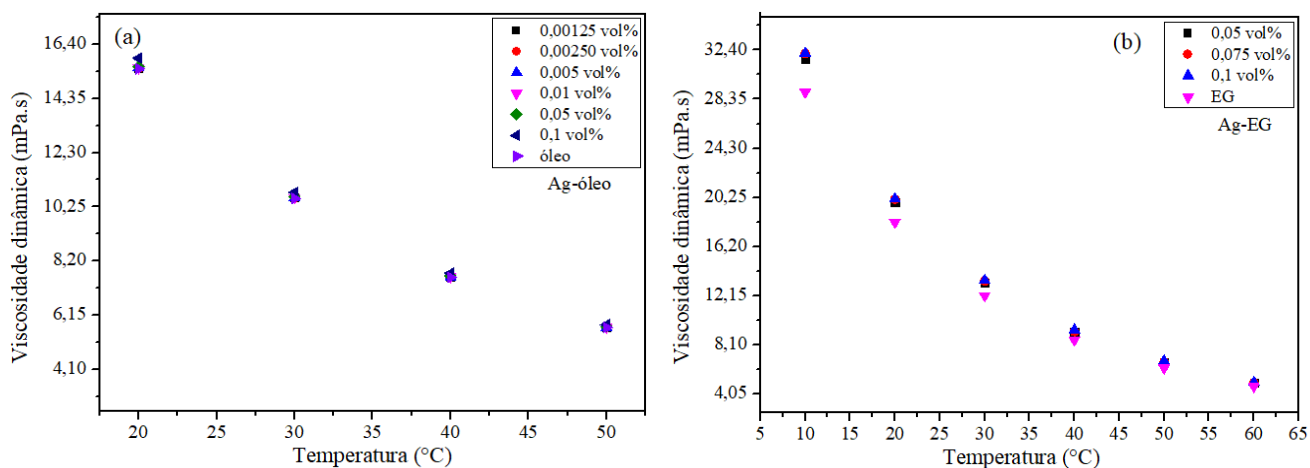


Figura 4.43 – Resultados experimentais de viscosidade dinâmica para nanofluidos de (a) Ag/óleo e (b) Ag/EG em função da temperatura.

Com relação aos nanofluidos de Ag/EG, foi observado um incremento com o aumento da concentração de nanopartículas e uma diminuição desse incremento com o aumento da temperatura. A Fig. 4.44 mostra os valores desses incrementos, ficando bem evidente que, as maiores concentrações, apresentaram também os maiores incrementos, como já era esperado.

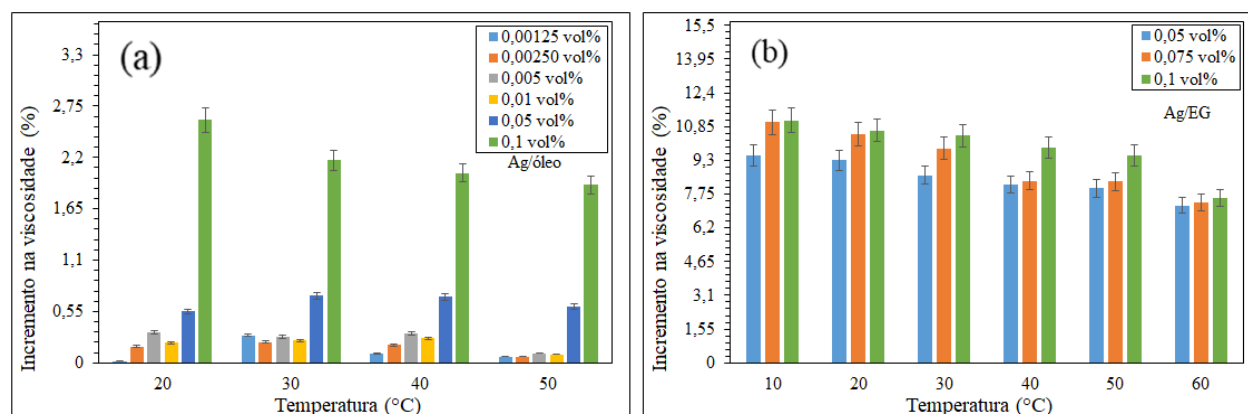


Figura 4.44 – Incrementos na viscosidade dinâmica para nanofluidos de (a) Ag/óleo e (b) Ag/EG em função da temperatura.

• Nanofluidos de Cu

Os nanofluidos de Cu-óleo, apresentaram um bom comportamento para a viscosidade, diminuído com o aumento da temperatura e aumentando com o aumento da concentração de nanopartículas, em relação ao fluido base (Fig. 4.45).

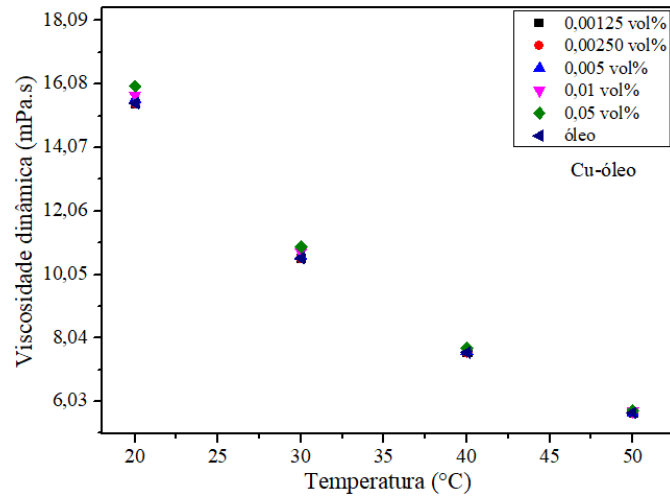


Figura 4.45 – Resultados experimentais de viscosidade dinâmica para nanofluidos de Cu/óleo em função da temperatura.

Foi observado que, para temperaturas mais baixas, o aumento na viscosidade dos nanofluidos, em comparação com o fluido base, foi mais pronunciado, para todas as concentrações.

Com o aumento da temperatura, essa diferença diminuiu, ficando os valores de viscosidade dos nanofluidos mais próximos aos do óleo. O aumento da concentração de nanopartículas também influenciou na viscosidade dos nanofluidos. Notou-se um maior incremento na viscosidade com o aumento da concentração, sendo esses resultados observados na Fig. 4.46. O máximo incremento na viscosidade foi observado para a concentração de 0,05%, sendo de 3,46%, a 20°C. Com o aumento da temperatura, esse incremento foi diminuindo.

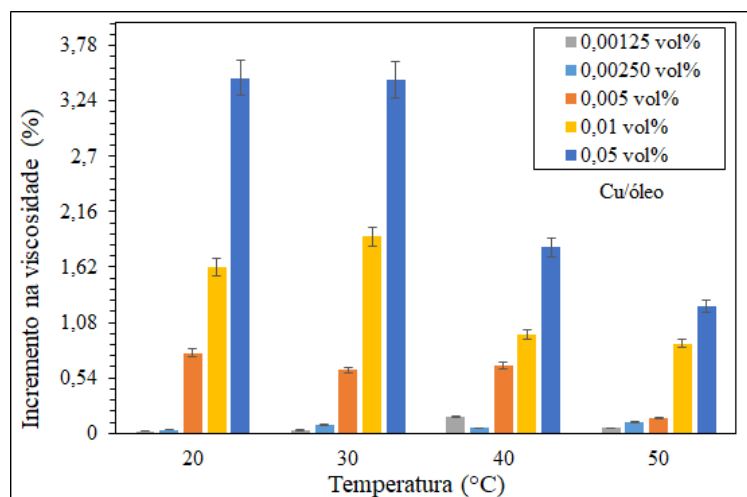


Figura 4.46 – Incrementos na viscosidade para nanofluidos de Cu/óleo mineral em função da temperatura.

• Nanofluidos de Diamante

Os nanofluidos de diamante foram produzidos com dois fluidos base, água e óleo mineral. Ambos os nanofluidos apresentaram bom comportamento, com uma diminuição da viscosidade com o aumento da temperatura, seguindo a mesma tendência dos fluidos base. Com o aumento da concentração de nanopartículas, apresentaram um aumento da viscosidade em relação aos fluidos base. Esses resultados experimentais de viscosidade, podem ser observados na Fig. 4.47.

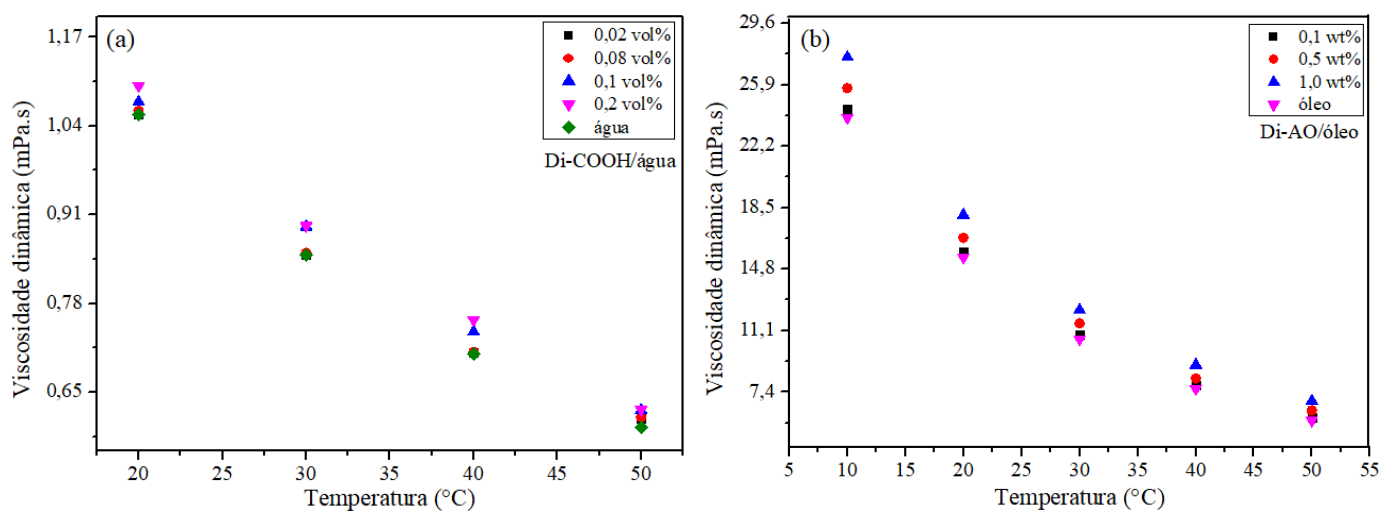


Figura 4.47 – Resultados experimentais de viscosidade dinâmica para nanofluidos de (a) Di-COOH/água e (b) Di-AO/óleo em função da temperatura.

Os incrementos na viscosidade dos nanofluidos de Di-COOH/água e Di-AO/óleo, em função da temperatura, são mostrados na Fig. 4.48.

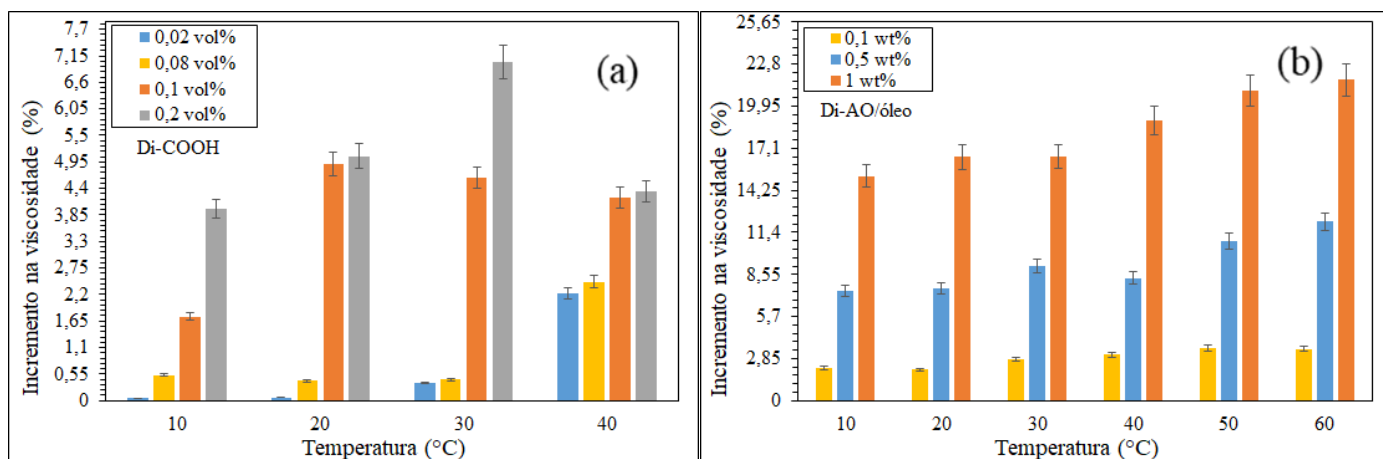


Figura 4.48 – Incrementos da viscosidade para nanofluidos de (a) Di-COOH/água e (b) Di-AO/óleo mineral em função da temperatura.

Foi observado que, o máximo incremento para a viscosidade dos nanofluidos de Di-COOH/água foi de 7,02%, para a maior concentração de 0,2 vol% (40°C). Para os nanofluidos de Di-AO/óleo, os maiores incrementos também foram para a maior concentração, sendo o máximo incremento de 21,74% para 1,0 wt% (60°C). Esse elevado valor ocorreu devido a concentração de nanopartículas ser bastante elevada, uma vez que foi utilizada concentração mássica. Com relação à adição de ácido oleico como dispersante, não há evidências concretas de que sua adição tenha afetado a viscosidade. Contudo, mais testes, com o óleo apenas com ácido oleico devem ser realizados para avaliar esse possível efeito de aumento da viscosidade.

Shukla e Aiyer (2015) obtiveram excelentes resultados para viscosidade de seus nanofluidos de Di-óleo de transformador. Consideraram negligenciável a mudança de viscosidade para seus nanofluidos, para concentrações mássicas de até 1wt%.

- **Nanofluidos de MWCNT**

Os nanofluidos de MWCNT-COOH/água apresentaram um comportamento semelhante aos demais, em relação a diminuição da viscosidade com o aumento da temperatura e o aumento da viscosidade com o aumento da concentração volumétrica de nanopartículas. Foi observado um

maior desvio entre a viscosidade dos nanofluidos e a viscosidade da água para temperaturas mais baixas. Com o aumento da temperatura, esses desvios diminuíram. Os resultados experimentais para a viscosidade desses nanofluidos são mostrados na Fig. 4.49.

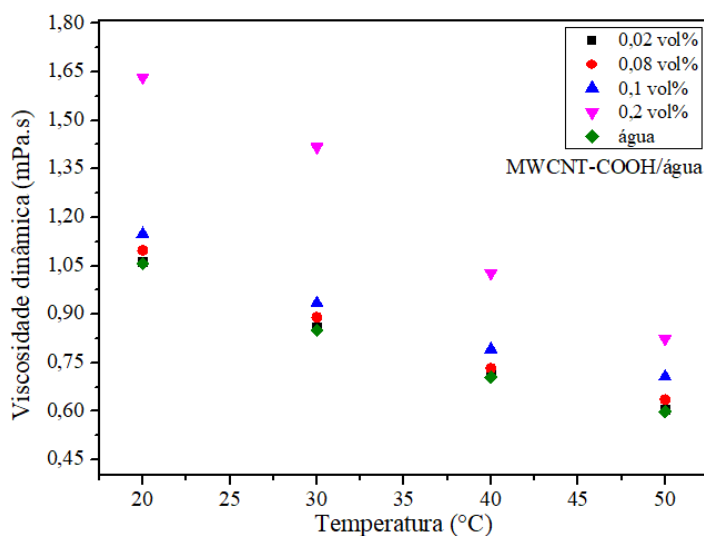


Figura 4.49 – Resultados experimentais de viscosidade dinâmica para nanofluidos de MWCNT-COOH/água em função da temperatura.

A Fig. 4.50 mostra os incrementos na viscosidade desses nanofluidos em função da temperatura. Observou-se um incremento de 66,60% para a concentração de 0,2 vol%, a 30°C. Esse elevado incremento na viscosidade é justificado pela alta concentração de nanopartículas. Resultados semelhante, para concentrações até maiores, são relatados na literatura, como por exemplo no clássico estudo de Masuda et al., (1993).

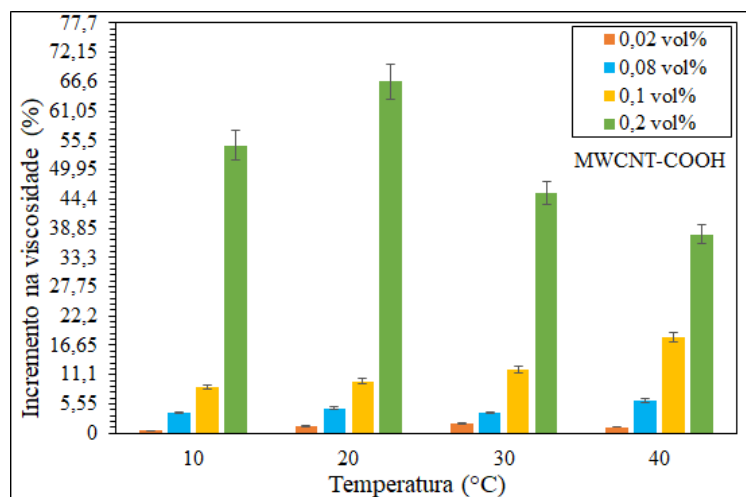


Figura 4.50 – Incrementos da viscosidade para nanofluidos de MWCNT-COOH/água em função da temperatura.

- **Nanofluidos híbridos de Di-Ni**

Para os nanofluidos de Di-Ni/óleo, a viscosidade foi muito próxima ao do fluido base. Foi observada a tendência de diminuição da viscosidade com o aumento da temperatura, porém, com o aumento da concentração volumétrica de nanopartículas, um pequeno desvio em relação ao óleo puro foi obtido. Os resultados obtidos foram bastante satisfatórios, sendo mostrados na Fig. 4.51. Os incrementos em relação ao fluido base foram calculados e são mostrados na Fig. 4.52. Foram observados baixos desvios, sendo o máximo incremento obtido para a concentração de 0,72% para a concentração de 0,05 vol% a 40°C. Foi observado ainda que, para o nanofluido de Ni – 0,01 vol%, comparado com a mesma concentração para o nanofluido de Di-Ni, a sua viscosidade foi maior que a do nanofluidos híbrido.

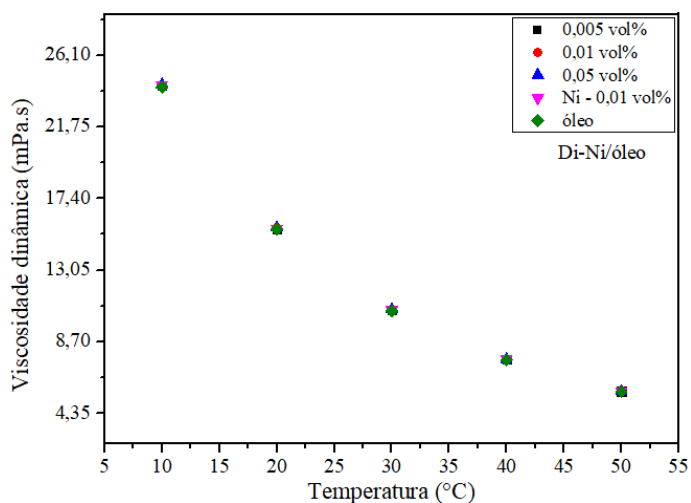


Figura 4.51 – Resultados experimentais de viscosidade para nanofluidos de Di-Ni/óleo em função da temperatura.

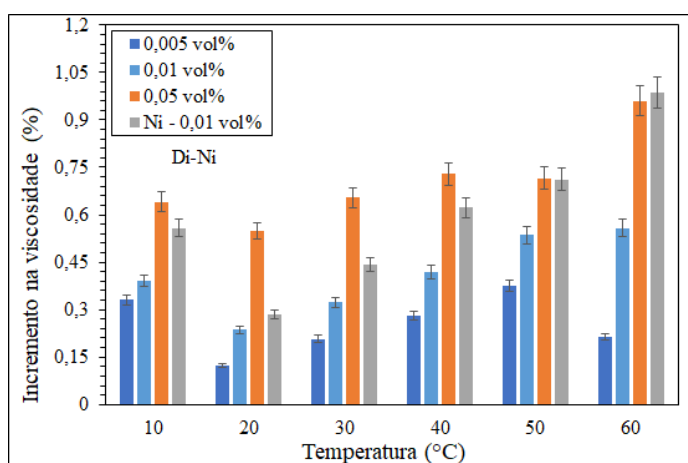


Figura 4.52 – Incrementos da viscosidade para nanofluidos para nanofluidos de Di-Ni/óleo em função da temperatura.

- **Nanofluidos híbridos de GNP-Ag**

Os nanofluidos de GNP-Ag também apresentaram a tendência de diminuição da viscosidade com o aumento da temperatura e aumento da viscosidade com o aumento da concentração volumétrica de nanopartículas. Foi observado também que os desvios entre a viscosidade dos nanofluidos em relação a viscosidade do etilenoglicol, foi mais evidente a temperaturas menores, enquanto que, com o aumento da temperatura, esses desvios foram menores. Os resultados experimentais para a viscosidade desses nanofluidos são mostrados na Fig. 4.53.

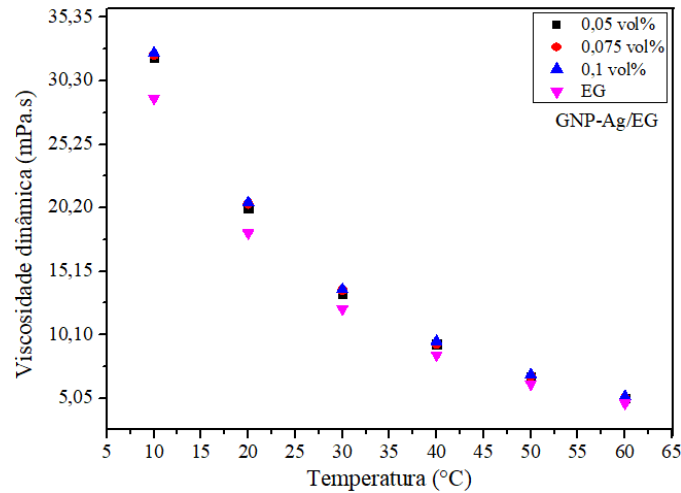


Figura 4.53 – Resultados experimentais de viscosidade para nanofluidos de GNP-Ag/EG em função da temperatura.

Os incrementos na viscosidade calculados para os nanofluidos de GNP-Ag/EG, são mostrados na Fig. 4.54, e revelou incrementos de 11,62% para a concentração de 0,1 vol%, a 60°C. Yarmand et al., (2015), obtiveram tendência de seus resultados semelhantes. Observaram aumento da viscosidade de nanofluidos híbridos de GNP-Ag/água com o aumento da concentração mássica (0,02 até 0,1 wt%). Também notaram diminuição na viscosidade com o aumento da temperatura, e explicaram que isso ocorreu devido ao enfraquecimento das forças de adesão intermoleculares e inter-partículas. O máximo incremento obtido foi de 30% para 0,1 wt%, a 40°C.

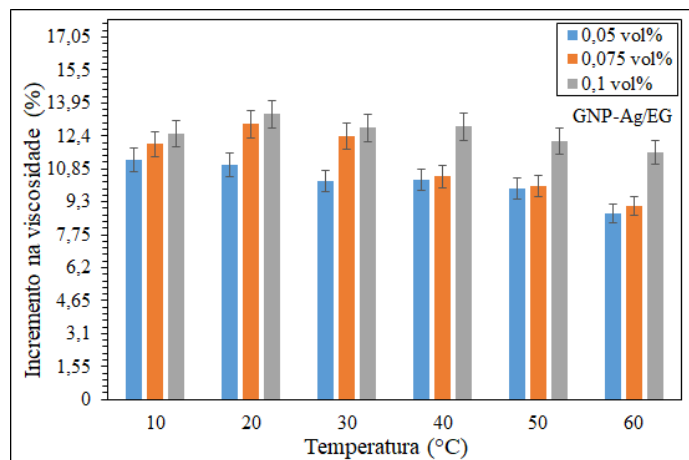


Figura 4.54 – Incrementos da viscosidade para nanofluidos de GNP-Ag/EG em função da temperatura.

- **Nanofluidos híbridos de MWCNT-Ag**

Os nanofluidos de MWCNT-Ag/EG, de forma bem semelhante aos de GNP-Ag/EG, também apresentaram o comportamento de diminuição da viscosidade com o aumento da temperatura e aumento da viscosidade com o aumento da concentração de nanopartículas. Também foi observada a mesma tendência de maiores desvios, em relação ao fluido base, para baixas temperaturas. A Fig. 4.55 mostra os resultados experimentais de viscosidade obtidos para os nanofluidos de MWCNT-Ag/EG.

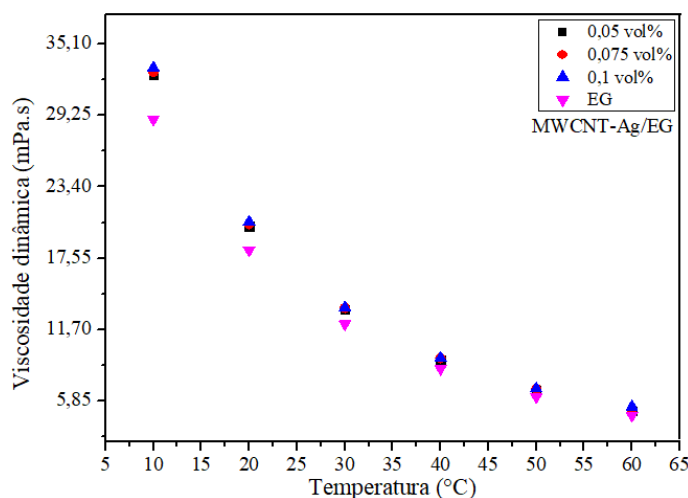


Figura 4.55 – Resultados experimentais de viscosidade dos nanofluidos de MWCNT-Ag/EG.

Os desvios calculados para esses nanofluidos são mostrados na Fig. 4.56, indicando o maior incremento na viscosidade, para a concentração de 0,1 vol%, de 15,81%, a 60°C.

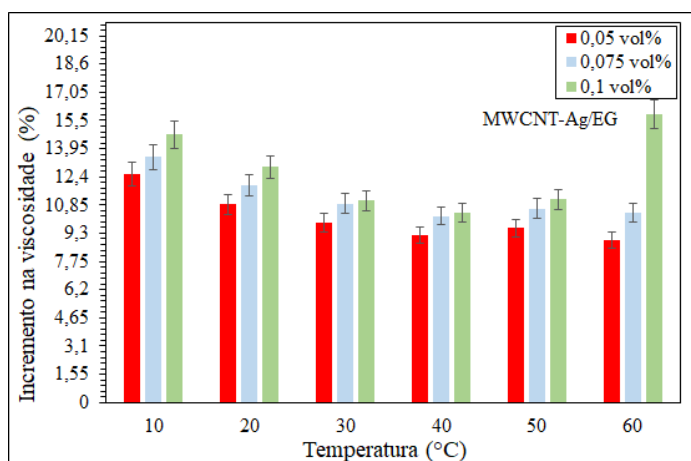


Figura 4.56 – Incrementos da viscosidade para nanofluidos de MWCNT-Ag/EG.

Com o objetivo de comparar os resultados experimentais obtidos para a viscosidade, os modelos propostos por Einstein (1906), Brinkman (1952), Batchelor (1977), Wang et al., (1999) e Maiga et al., (2004), foram ajustados. A Fig. 4.57 ilustra a variação da viscosidade dinâmica em função da concentração volumétrica, para os nanofluidos de Ag-óleo, Cu-óleo, TiO₂-óleo, TiO₂-2,5PVA/água e TiO₂-5PVA/água. Foi observado que os modelos Einstein (1906) e Brinkman (1952) são bem semelhantes e se sobrepuseram. O modelo de Wang et al., (1999) foi o que mais se aproximou dos dados experimentais para TiO₂-2,5PVA/água, para baixas concentrações. O modelo de Maiga et al., (2004), parece ter subestimado os resultados, ficando abaixo do modelo de Einstein (1906). Ainda foi observado que, mesmo a baixas concentrações, os resultados de viscosidade dos nanofluidos não se ajustaram bem ao modelo de Einstein (1906), o qual prevê a utilização de nanofluidos a baixas concentrações. Resultados satisfatórios foram obtidos por Flores (2016) para nanofluidos de grafeno.

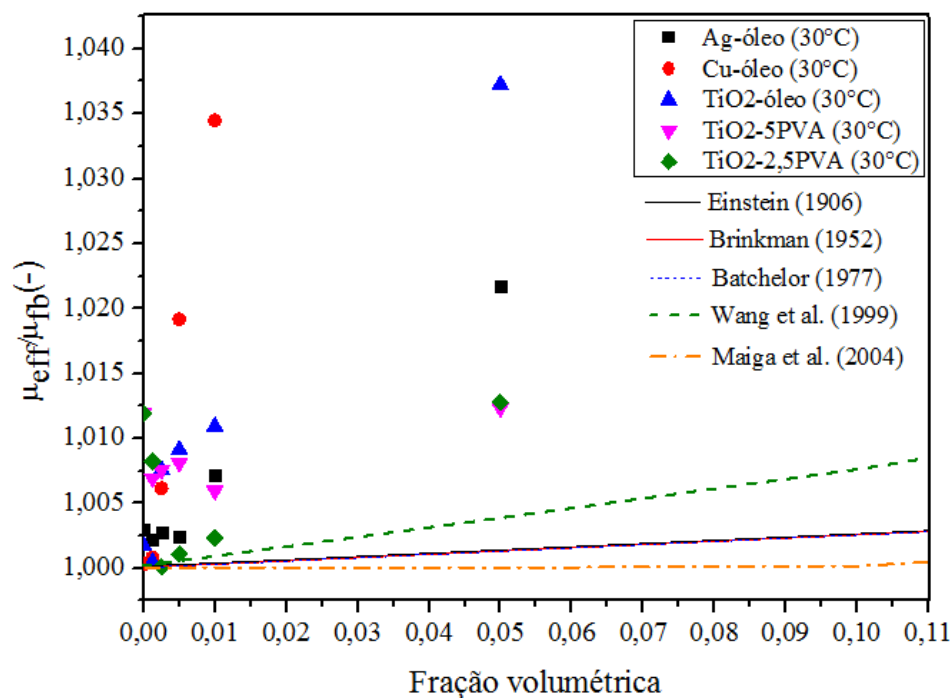


Figura 4.57 – Viscosidade efetiva dos nanofluidos produzidos comparados com correlações.

A viscosidade medida para todos os nanofluidos foi, em geral, maior que a dos fluidos base utilizados, e foi observado uma dependência com a temperatura e com a concentração de

nanopartículas. Também foi observado que, para nanopartículas com razão de aspecto elevada, o caso de nanotubos de carbono, um maior incremento na viscosidade foi obtido.

Uma conclusão geral sobre a tendência de diminuição da viscosidade com o aumento da temperatura, foi feita por Nguyen et al., (2008), que explicou que isso ocorre devido a diminuição do efeito das forças intermoleculares/inter-partículas.

- Conclusões parciais em relação à viscosidade medida para os nanofluidos medida

- Foi observado uma tendência clara de aumento da viscosidade dos nanofluidos com o aumento da concentração de nanopartículas.
- Uma diminuição da viscosidade do fluido base com o aumento da temperatura foi notado, bem como o mesmo comportamento para os nanofluidos.
- O maior incremento na viscosidade foi proporcionado pela adição de nanotubos de carbono. Isso aconteceu pelo fato dos nanotubos de carbono serem longos fios e ao serem dispersados no fluido base foram emaranhados que contribuem para o aumento da viscosidade.

4.2.3 Massa específica

- **Nanofluidos de TiO_2**

Foram realizadas medições da massa específica dos nanofluidos de TiO_2 em diferentes temperaturas. A Fig. 4.58 mostra esses resultados. Nota-se que a massa específica de todos os nanofluidos, em todas as concentrações, foram superiores a dos seus fluidos base, sendo o aumento crescente com o aumento na temperatura e na concentração de nanopartículas.

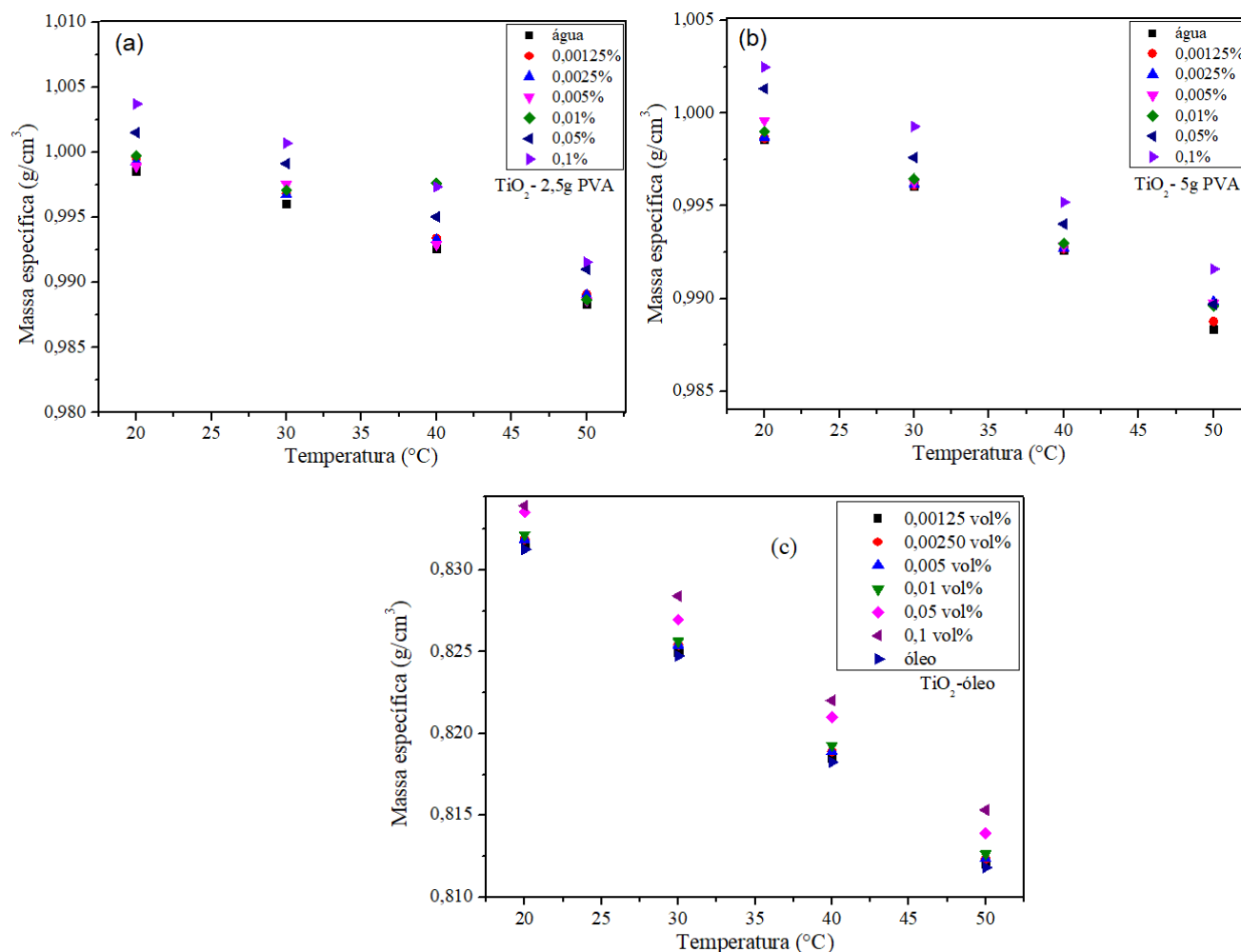


Figura 4.58 – Resultados experimentais de massa específica para nanofluidos de TiO₂ em função da temperatura: (a) TiO₂-2,5PVA/água, (b) TiO₂-5PVA/água e (c) TiO₂/óleo.

De forma a proporcionar uma melhor visualização, a Fig. 4.59 mostra os incrementos na massa específica desses nanofluidos. Os nanofluidos de TiO₂-2,5PVA/água, apresentaram incrementos inferiores a 1%, sendo os maiores aumentos na massa específica encontrados para as maiores concentrações (0,05 e 0,1 vol%). Os nanofluidos de TiO₂-5PVA/água, também obtiveram incrementos inferiores a 1%, com incrementos mais significativos para a maior concentração (0,1 vol%). Os nanofluidos de TiO₂/óleo, os menores incrementos, mas com a mesma tendência de maiores aumentos para maiores concentrações.

Uma importante observação é que, de forma geral, a massa específica dos nanofluidos apresenta uma forte dependência do valor de massa específica das nanopartículas, que é determinante para o aumento dessa propriedade, observado para os nanofluidos.

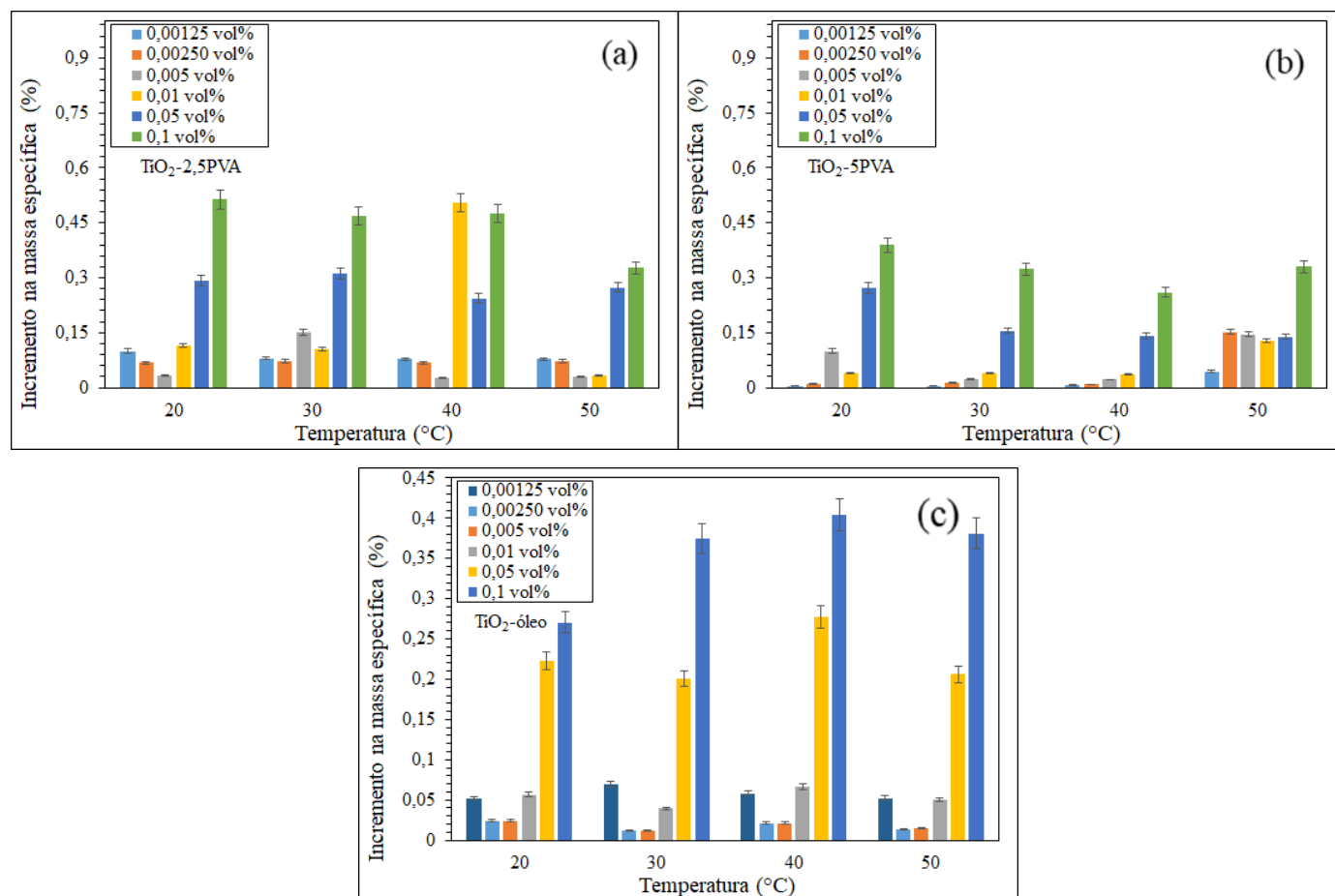


Figura 4.59 – Incrementos na massa específica para nanofluidos de TiO₂ em função da temperatura: (a) TiO₂-2,5PVA/água, (b) TiO₂-5PVA/água e (c) TiO₂/óleo.

- **Nanofluidos de Ag**

Os nanofluidos de Ag baseados em óleo e etilenoglicol, Fig. 4.60, apresentaram bons resultados para a massa específica, sendo observados incrementos com o aumento da concentração de nanopartículas. Para os nanofluidos de Ag-óleo, as concentrações mais baixas apresentaram valores próximos ao da massa específica do óleo puro, com o aumento da concentração, essa

diferença se elevou. Para os nanofluidos de Ag-EG, os desvios em relação ao fluido base foram maiores, mas bem definidos.

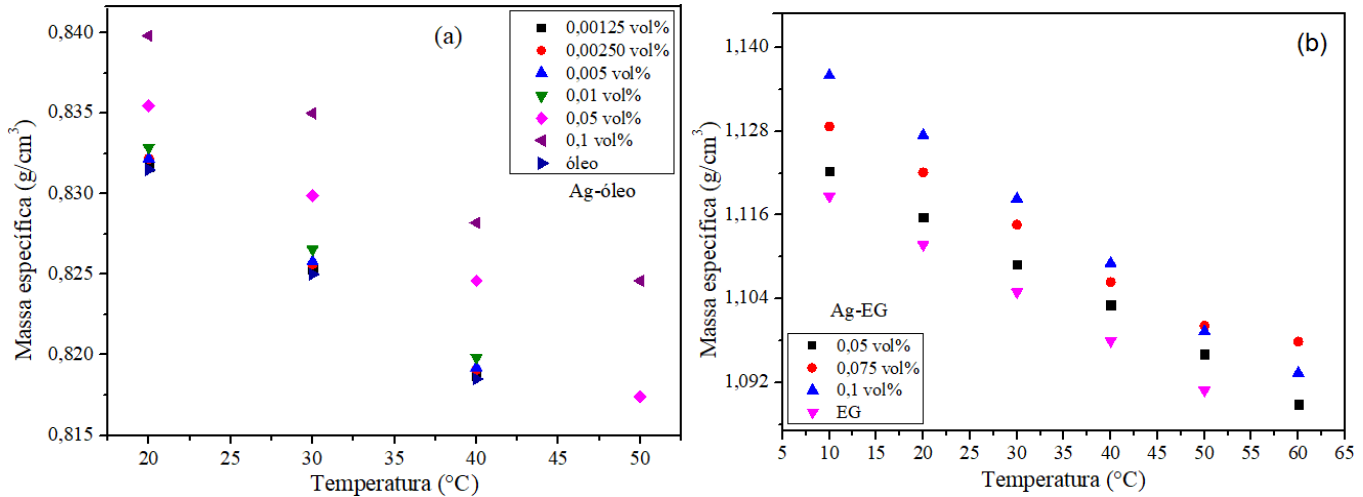


Figura 4.60 – Resultados experimentais de massa específica para nanofluidos de (a) Ag/óleo e (b) Ag/EG em função da temperatura.

Pela observação da Fig. 4.61, é possível notar que, os incrementos na massa específica dos nanofluidos Ag-óleo foram mais intensos para as duas maiores concentrações.

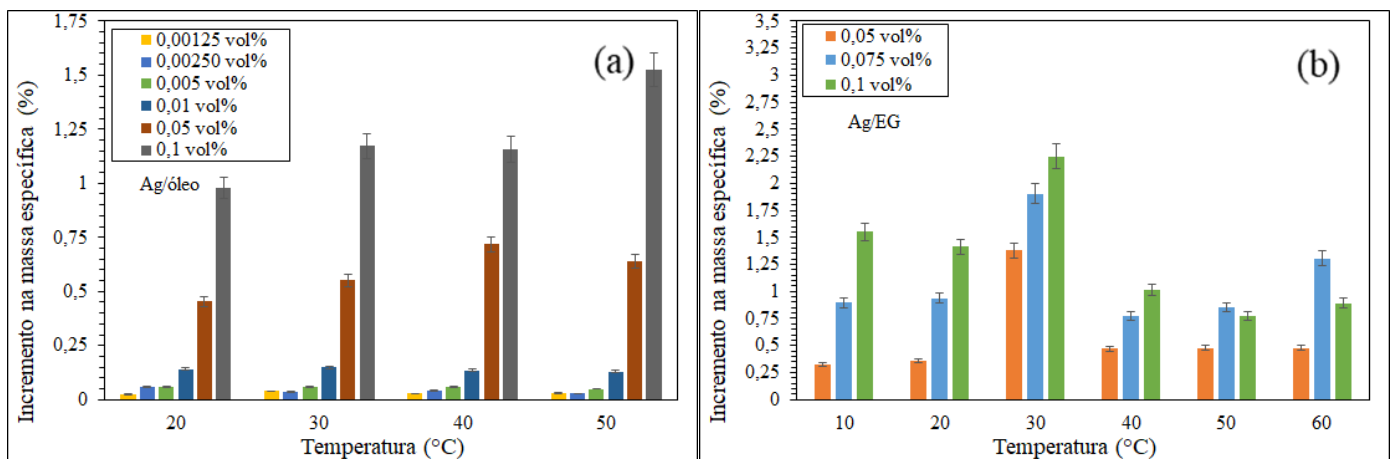


Figura 4.61 – Incrementos na massa específica para nanofluidos de (a) Ag/óleo e (b) Ag/EG em função da temperatura.

Contudo, o máximo valor foi de 1,52% (0,1 vol% a 50°C), sendo um desvio relativamente baixo. Com relação aos nanofluidos de Ag-EG, os incrementos foram mais intensificados, porém, 2,24% foi o maior aumento para concentração de 0,1 vol%.

- **Nanofluidos de Cu**

As massas específicas obtidas experimentalmente para os nanofluidos de Cu apresentaram incrementos com o aumento da concentração de nanopartículas em relação ao óleo puro. A Fig. 4.62 mostra a comparação desses resultados em função da temperatura.

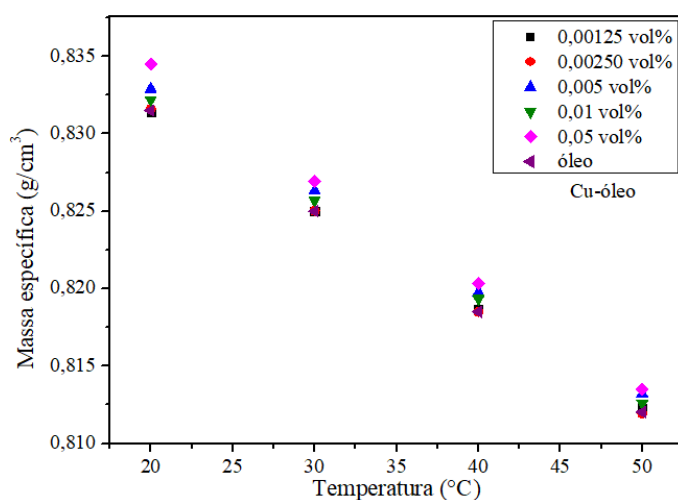


Figura 4.62 – Resultados experimentais de massa específica para nanofluidos de Cu/óleo em função da temperatura.

Os incrementos nas massas específicas desses nanofluidos foram bastante satisfatórios, com valores inferiores a 0,34%. Foi notado que, os maiores incrementos ocorreram para as maiores concentrações, e com o aumento da temperatura, os incrementos, em relação ao fluido base, diminuíram. Esses resultados podem ser visualizados na Fig. 4.63.

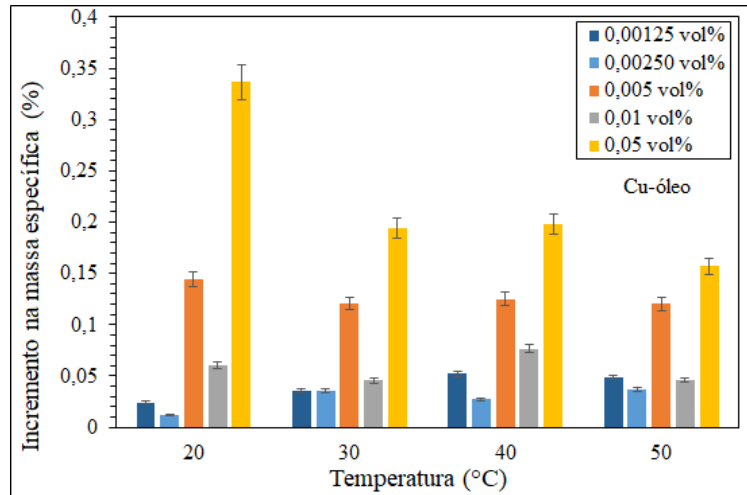


Figura 4.63 – Incrementos na massa específica para nanofluidos de Cu/óleo mineral em função da temperatura.

• Nanofluidos de Diamante

As massas específicas obtidas experimentalmente para nanofluidos de Di-COOH/água e Di-AO/óleo, em função da temperatura, são mostradas na Fig. 4.64.

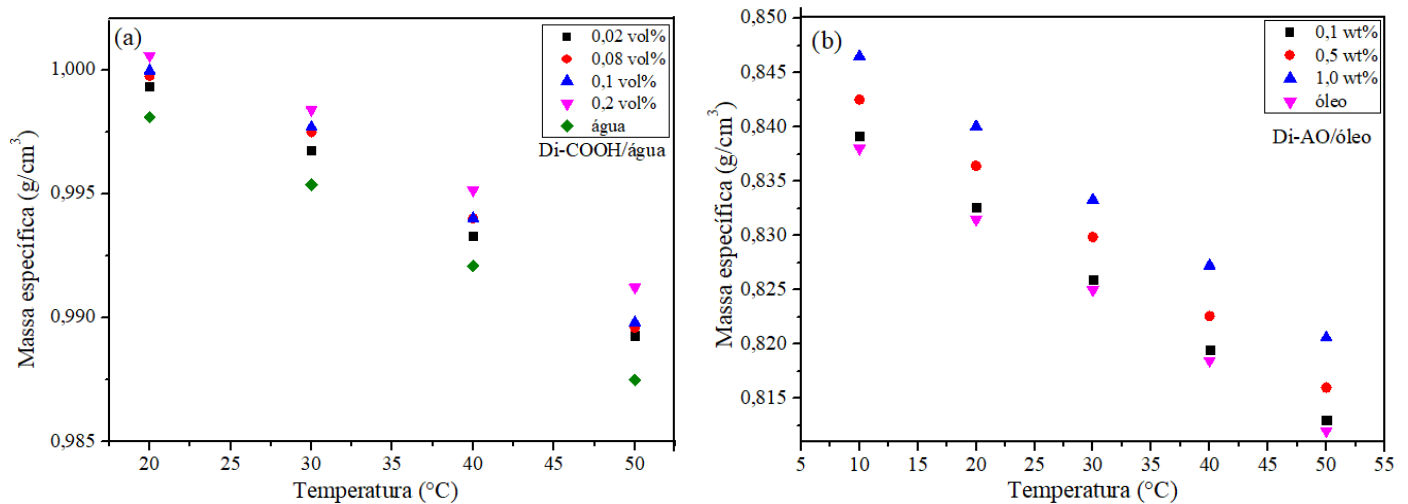


Figura 4.64 – Resultados experimentais de massa específica para nanofluidos de (a) Di-COOH/água e (b) Di-AO/óleo em função da temperatura.

Foi observado que, para ambos os nanofluidos base água e base óleo, as massas específicas aumentaram em função do aumento da concentração de nanopartículas. Os resultados também

mostraram a tendência de diminuição da massa específica com o aumento da temperatura, tanto para os fluidos base puros, quanto para os nanofluidos. Os incrementos calculados, para os dois tipos de nanofluidos, são mostrados na Fig. 4.65. Foram observados incrementos máximos de 0,37% e 1,07%, para Di-COOH/água e Di-AO/óleo, respectivamente.

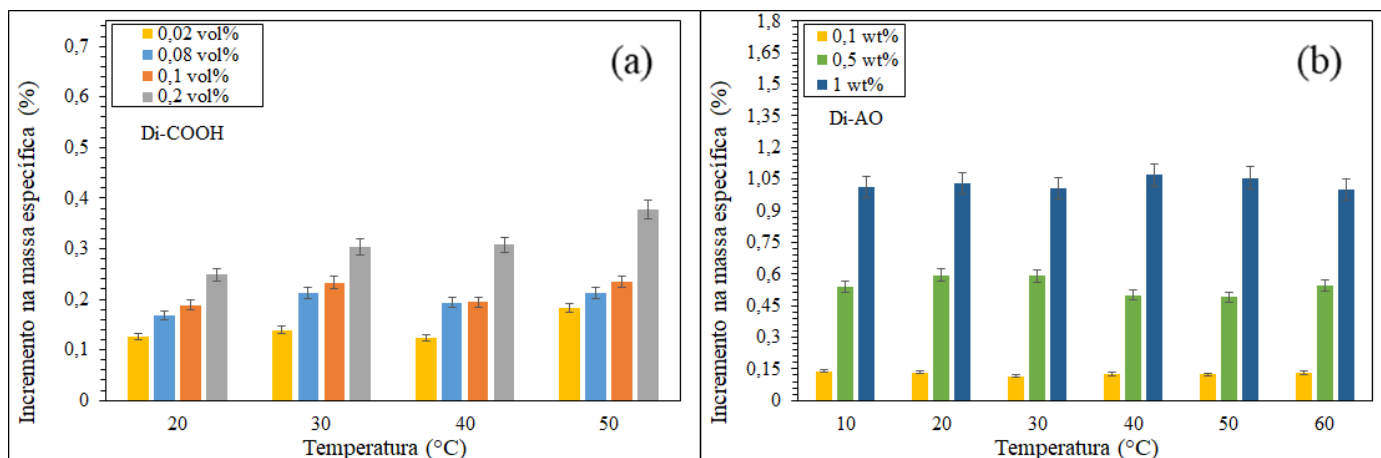


Figura 4.65 – Incrementos da massa específica para nanofluidos de (a) Di-COOH/água e (b) Di-AO/óleo mineral em função da temperatura.

• Nanofluidos de MWCNT

As massas específicas obtidas experimentalmente para nanofluidos de MWCNT-COOH/água, em função da temperatura, são mostradas na Fig. 4.66. Comportamento semelhante aos outros nanofluidos foi observado, sendo notado um aumento das massas específicas com o aumento da concentração de nanopartículas. Semelhantemente aos demais nanofluidos, os resultados também mostraram a tendência de diminuição da massa específica com o aumento da temperatura. Os incrementos calculados, para os dois tipos de nanofluidos, são mostrados na Fig. 4.67. Foram observados incrementos mais significativos para a maior concentração, sendo o máximo valor de 0,25% para 0,2 vol%, a 40°C.

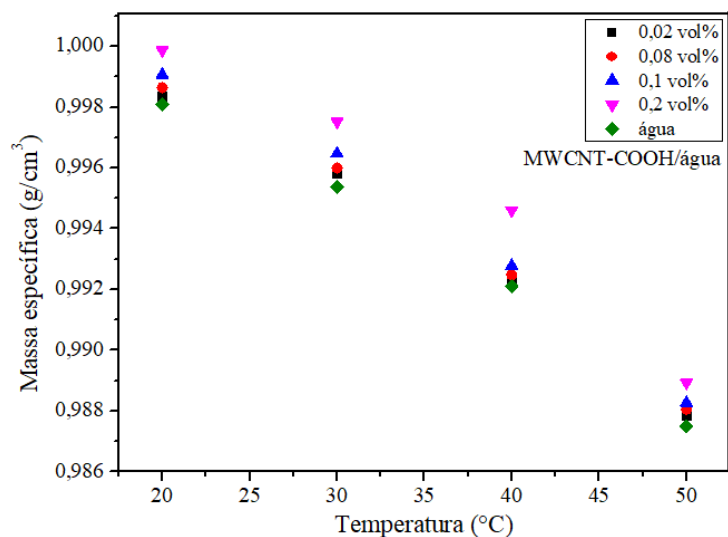


Figura 4.66 – Resultados experimentais de massa específica para nanofluidos de MWCNT-COOH/água em função da temperatura.

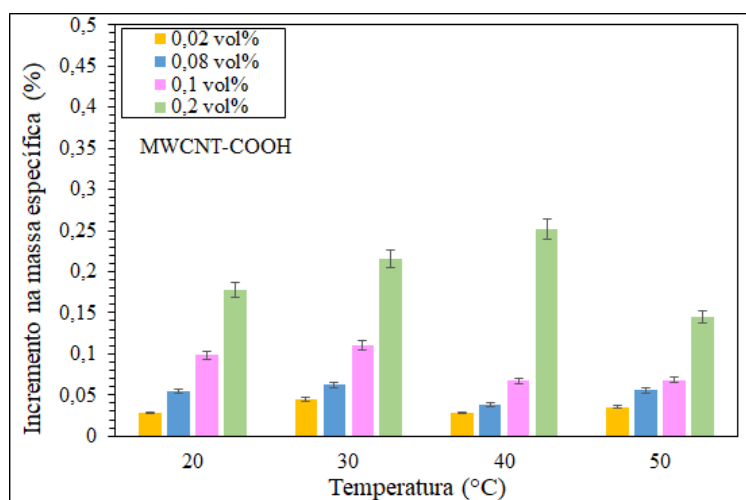


Figura 4.67 – Incrementos da massa específica para nanofluidos de MWCNT-COOH/água em função da temperatura.

- **Nanofluidos híbridos de Di-Ni**

Os nanofluidos de Di-Ni apresentaram incrementos na massa específica muito pequenos, em relação a massa específica do óleo. Na Fig. 4.68 é possível a observação desses resultados. Foi observado, da mesma forma que os demais nanofluidos, uma diminuição da massa específica com a temperatura e aumentos discretos com o incremento da concentração de nanopartículas.

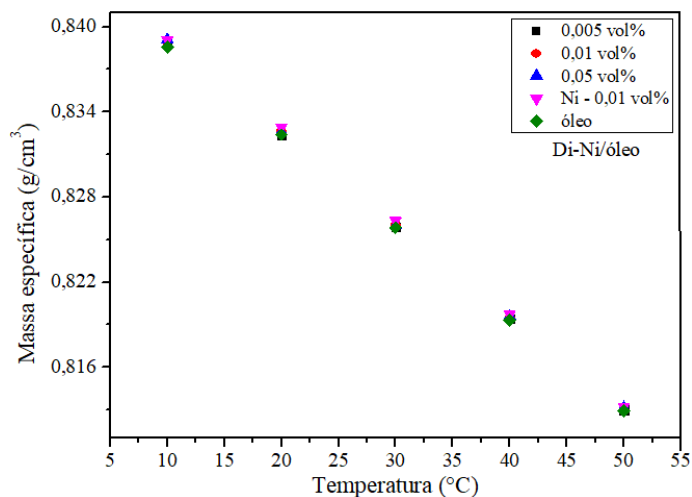


Figura 4.68 – Resultados experimentais de massa específica para nanofluidos de Di-Ni/óleo em função da temperatura.

A Fig. 4.69 mostra os incrementos na massa específica dos nanofluidos de Di-Ni/óleo em função da temperatura. Notou-se que, os maiores desvios ocorreram para as temperaturas mais baixas e para as concentrações mais elevadas. Contudo, os incrementos foram bastante satisfatórios, sendo inferiores a 0,10%.

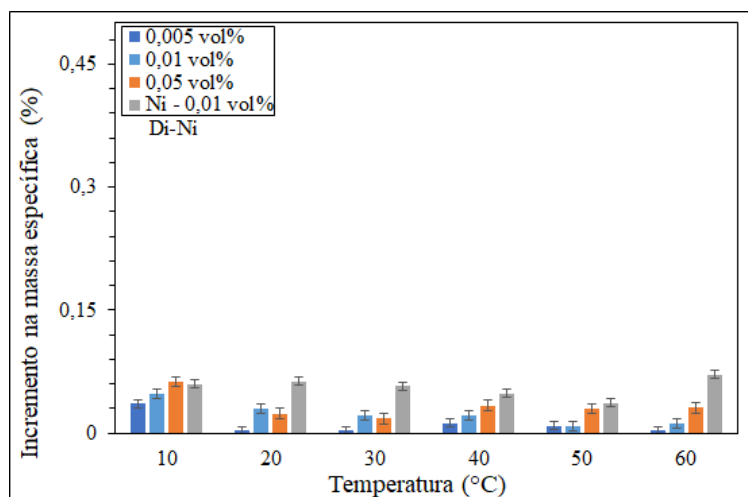


Figura 4.69 – Incrementos na massa específica de nanofluidos de Di-Ni/óleo em função da temperatura.

- **Nanofluidos híbridos de GNP-Ag**

Os resultados experimentais para massa específica dos nanofluidos de GNP-Ag/EG são mostrados na Fig. 4.70.

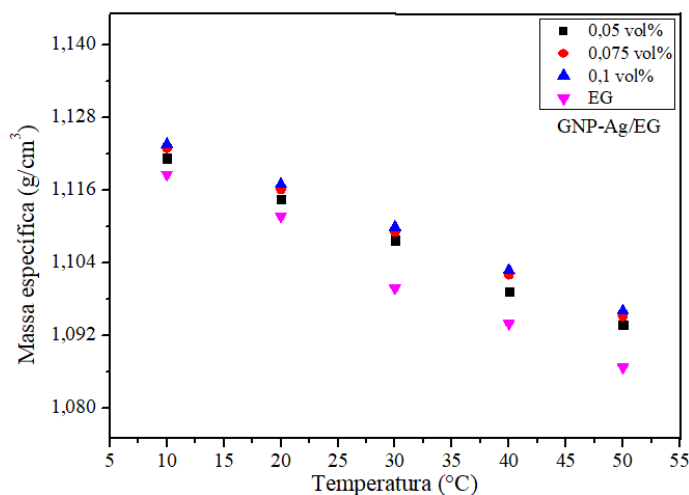


Figura 4.70 – Resultados experimentais de massa específica para nanofluidos de GNP-Ag/EG em função da temperatura.

Observando os resultados, foi notado o aumento da massa específica com o aumento da concentração volumétrica de nanopartículas. O maior incremento na massa específica ocorreu para a concentração de 0,1 vol%, a 60°C, sendo de 5,21%. A Fig. 4.71 mostra os incrementos na massa específica.

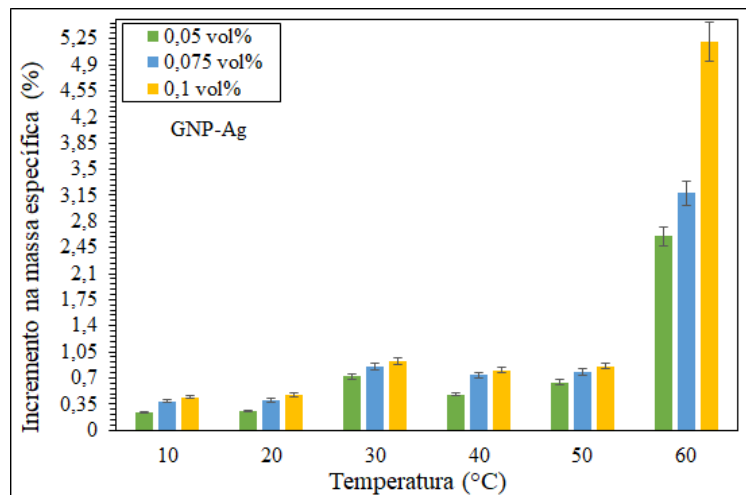


Figura 4.71 – Incrementos na massa específica para nanofluidos de GNP-Ag/EG em função da temperatura.

Yarmand et al., (2015) obtiveram resultados semelhantes para massa específica de nanofluidos de GNP-Ag/água. Observaram que, com o aumento da concentração mássica de nanopartículas, houve um leve aumento da massa específica dos nanofluidos, sendo de 0,09%, para 0,1 wt%, a 40°C. De acordo com eles, seus resultados mostraram que a massa específica é linearmente proporcional a concentração de nanopartículas e sua variação é da mesma ordem que a variação da concentração. Com isso, concluíram que, o aumento na massa específica foi muito pequeno, podendo ser negligenciável.

- **Nanofluidos híbridos de MWCNT-Ag**

Os resultados experimentais para massa específica dos nanofluidos de MWCNT-Ag/EG são mostrados na Fig. 4.72. De forma semelhante ao que foi observado para os nanofluidos de GNP-Ag/EG, a massa específica para esses nanofluidos aumentou com o aumento da concentração de nanopartículas.

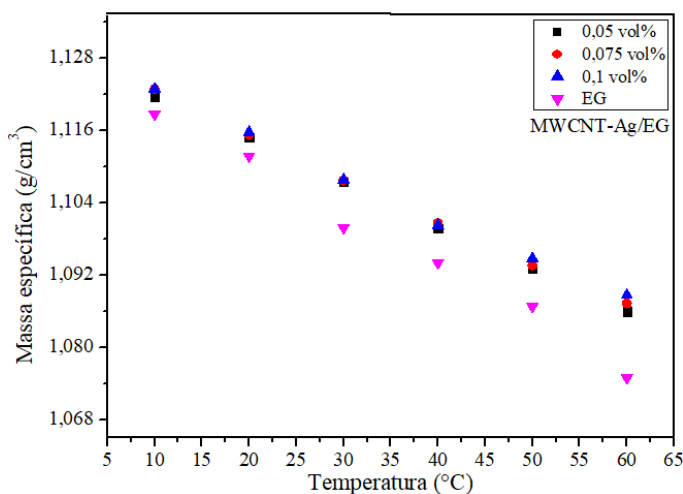


Figura 4.72 – Resultados experimentais de massa específica para nanofluidos de MWCNT-Ag/EG em função da temperatura.

A Fig. 4.73 mostra os resultados para o incremento na massa específica desses nanofluidos. Os maiores incrementos foram obtidos para a temperatura de 60°C, sendo o maior desvio de 3,19% para 0,1 vol%.

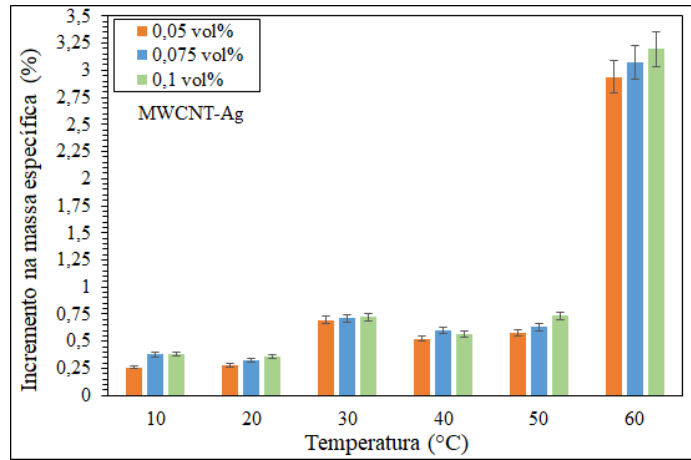


Figura 4.73 – Incrementos na massa específica para nanofluidos de MWCNT-Ag/EG em função da temperatura.

Para efeito de validação dos resultados experimentais, a correlação de Pak e Cho (1998) foi utilizada para comparação da massa específica dos nanofluidos de TiO_2 -óleo. A Fig. 4.74 mostra essa comparação.

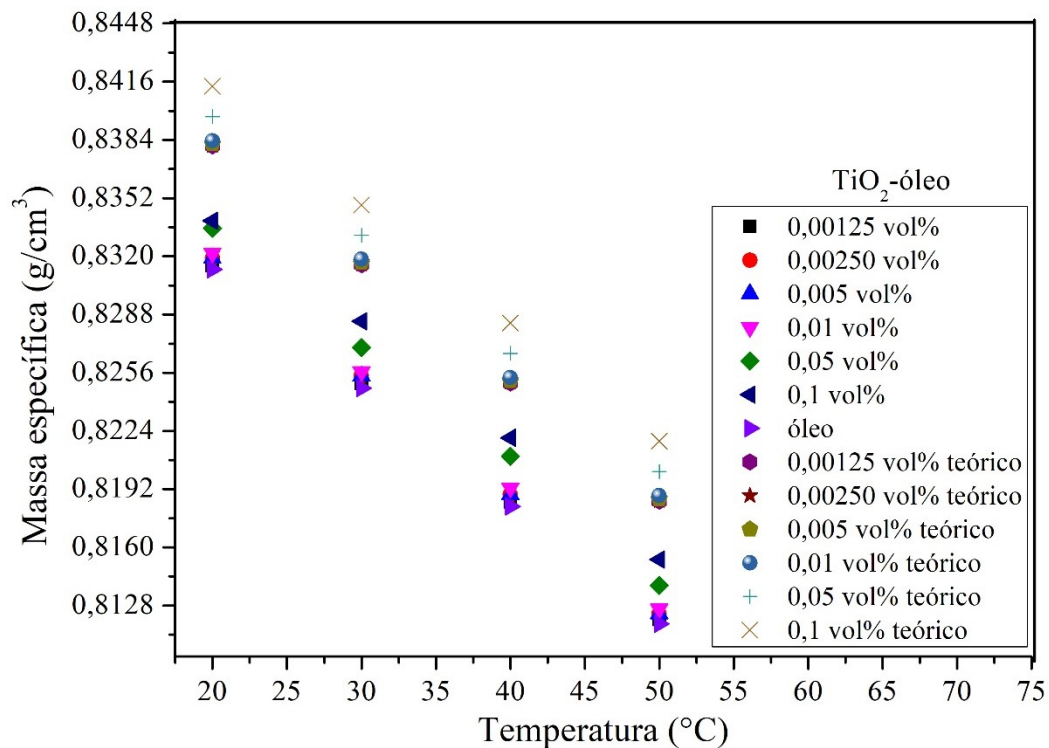


Figura 4.74 – Comparação entre as massas específicas experimentais e teóricas (modelo de Pak e Cho (1998)) dos nanofluidos de TiO_2 -óleo, em função da temperatura.

De acordo com Gomez (2015), o modelo de Pak e Cho (1998) é um bom modelo capaz de prever a massa específica de nanofluidos com baixos desvios. No entanto, apresenta uma forte dependência da massa específica das nanopartículas utilizadas. A comparação dos dados experimentais com o modelo de Pak e Cho (1998), revelou que o modelo é capaz de descrever o comportamento da massa específica de nanofluidos. No entanto, para os nanofluidos de TiO_2 -óleo, ao modelo superestimou os resultados, mostrando a dependência com a massa específica das nanopartículas. O mesmo comportamento foi observado para os outros nanofluidos com nanopartículas diferentes.

4.2.4 Calor específico

O calor específico dos nanofluidos foi obtido por meio da correlação de Xuan e Roetzel (2000). Os dados teóricos para os fluidos base puros foram obtidos pelo *software* EES. Os valores teóricos são mostrados na Tab. 4.1 abaixo. Os valores de calor específico dos nanofluidos de Ag-óleo, Cu-óleo e TiO_2 -óleo, obtido através do modelo de Xuan e Roetzel (2000), são mostrados na Fig. 4.75.

Tabela 4.1 – Valores teóricos de calor específico para os fluidos base: água, etilenoglicol e óleo.

Calor específico (kJ/kg K)	10°C	20°C	30°C	40°C	50°C	60°C
Água	4,188	4,183	4,183	4,182	4,181	4,183
Etilenoglicol	2,333	2,37	2,413	2,457	2,500	2,543
Óleo mineral	1,841	1,881	1,922	1,964	2,006	2,048

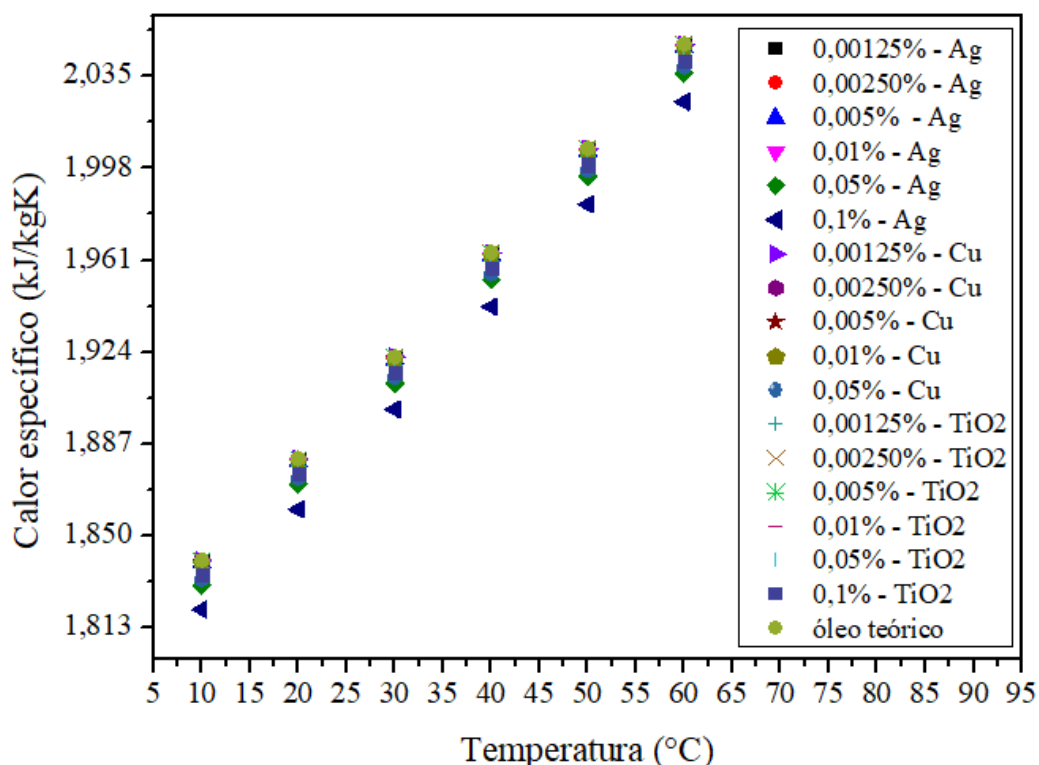


Figura 4.75 – Calor específico dos nanofluidos de Ag-óleo, Cu-óleo e TiO₂-óleo, em função da temperatura, para diferentes concentrações.

Analisando a Fig. 4.75, foi observada uma boa predição do calor específico para os nanofluidos avaliados. Nota-se que o calor específico, obtido para todos os nanofluidos, foram inferiores ao calor específico do fluido base, no caso óleo mineral. Comportamentos semelhante, para outros fluidos como água e mistura água/etilenoglicol e nanopartículas de nanotubos de carbono e grafeno, foram obtidos por Gomez (2015) e Flores (2016), respectivamente. Contudo, a diminuição do calor específico para os nanofluidos em relação ao fluido base é devido ao calor específico das nanopartículas, uma vez que esse modelo também é diretamente dependente do calor específico das nanopartículas. O calor específico para os nanofluidos, baseados em etilenoglicol, também foi obtido pelo ajuste ao modelo de Xuan e Roetzel (2000) e são mostrados na Fig. 4.76. Comportamentos semelhantes aos nanofluidos base óleo, descritos anteriormente, foi observado para esses nanofluidos.

Em pesquisas previas encontradas na literatura, foi mostrado que o calor específico de nanofluidos é sempre menor que dos seus respectivos fluidos base. Em estudos como o de

Namburu et al., (2009) relatam que, para nanofluidos de CuO, SiO₂ e Al₂O₃, todos com em etilenoglicol como fluido base, o calor específico foi menor que o do fluido base. Com base nessas observações, Sidik et al., (2014), levantou uma importante questão, um fluido ideal para atuar como fluido trocador de calor deve possuir um calor específico elevado, para, assim remover mais calor.

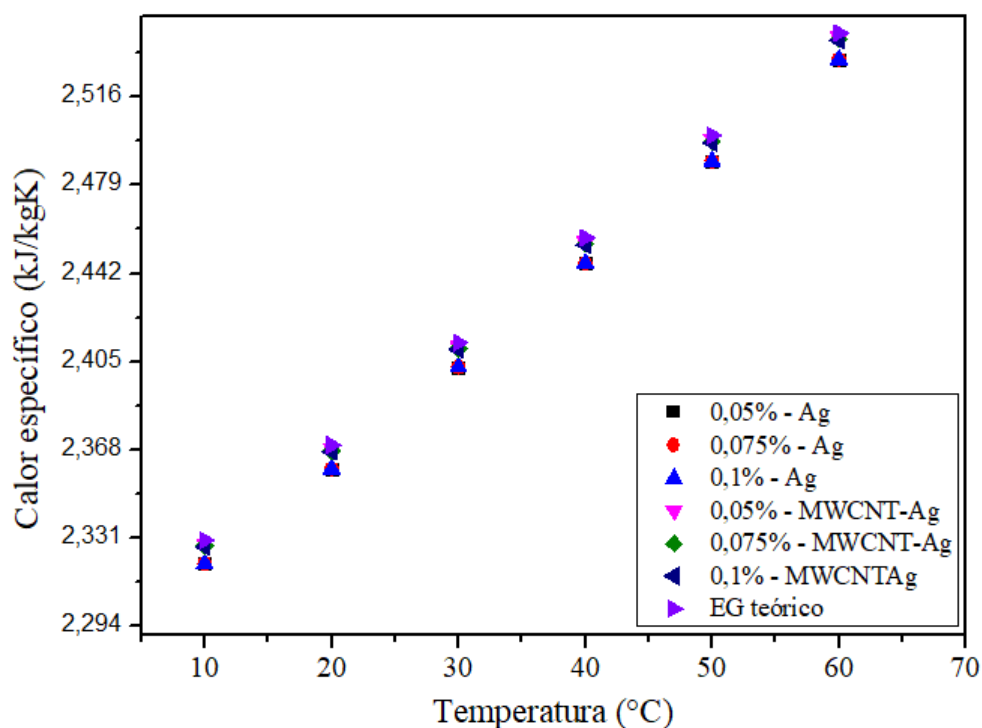


Figura 4.76 - Calor específico dos nanofluidos de Ag/EG e MWCNT-Ag/EG, em função da temperatura, para diferentes concentrações.

4.3 Estabilidade dos nanofluidos

A síntese de nanofluidos homogêneos e estáveis é o maior desafio encontrado por pesquisadores, uma vez que as nanopartículas sempre irão formar aglomerados devido a alta energia superficial e às forças de atração entre elas. Na tentativa de se obter dispersões estáveis, tratamentos químicos e físicos têm sido aplicados. No presente trabalho, foi utilizado a técnica de modificação da superfície das nanopartículas de TiO₂ pela adição de cadeias do polímero PVA, a funcionalização ácida de nanopartículas de diamante e nanotubos de carbono para torna-las

hidrofílicas, além de adição de agente estabilizante (ácido oleico) na síntese do nanofluido de diamante em óleo, juntamente com a aplicação de técnicas mecânicas de dispersão com o a ultrassonicação e homogeneização a alta pressão, para quebra dos aglomerados e melhoria na dispersão das nanopartículas no fluido base.

A estabilidade dos nanofluidos foi avaliada pelo método da sedimentação e por meio de fotos das amostras de nanofluidos com a sua evolução temporal. Embora análises quantitativas da estabilidade não tenham sido realizadas, alguns nanofluidos permaneceram estáveis por maior tempo, aproximadamente duas semanas.

Wei et al., (2017) realizaram experimentos de observação da sedimentação de nanofluidos híbridos de SiC/TiO₂ em óleo diatérmico, e não observaram sedimentação visual ou estratificação mesmo depois de 10 dias. Mas para comprovar a estabilidade, realizaram testes de potencial zeta. Os resultados desses testes mostraram que uma boa estabilidade foi atingida, sendo o valor de potencial zeta médio de 52 mV. Observaram ainda que, com o passar do tempo, esse valor foi diminuindo, devido a ação da gravidade sob as nanopartículas, causando a sedimentação de algumas nanopartículas aglomeradas, levando a diminuição da estabilidade com o decorrer do tempo.

Em sequência são mostradas as fotos de alguns nanofluidos produzidos comparando a estabilidade temporal.

- **Nanofluidos de Diamante**

Os nanofluidos de diamante foram produzidos com nanopartículas previamente funcionalizadas na tentativa de melhorar a dispersão em água e com isso a estabilidades dos nanofluidos. Contudo, esses nanofluidos apresentaram uma estabilidade muito curta, sendo observada sedimentação para a maior concentração (0,2 vol%) em dois dias. A Fig. 4.77 mostra o acompanhamento da estabilidade temporal para esses nanofluidos.

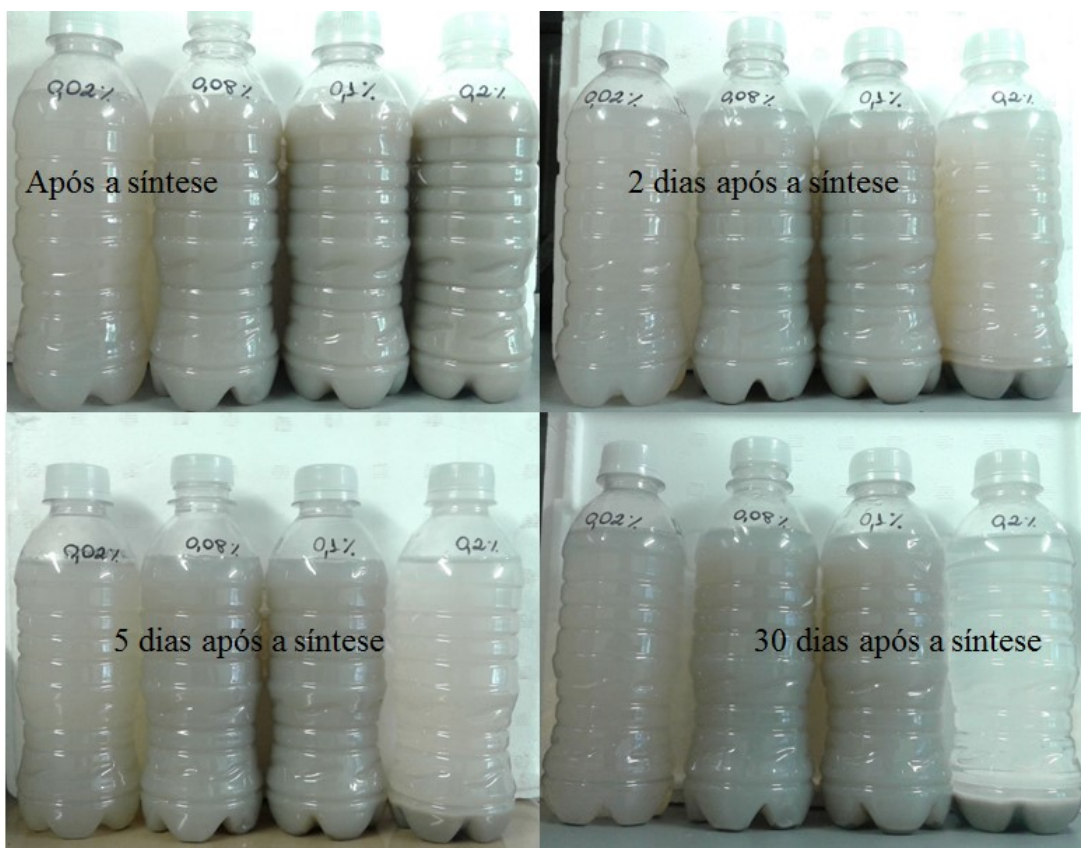


Figura 4.77 – Fotos dos nanofluidos de Di-COOH/água com a evolução do tempo após a síntese.

Os nanofluidos de diamante base óleo foram produzidos com a utilização de ácido oleico (AO), como agente dispersante, para melhorar a estabilidade. Foi observado que a adição do AO proporcionou uma melhor interação das nanopartículas de diamante no óleo. Também foi notado que o AO fez com que as nanopartículas de diamante permanecessem dispersas no óleo sem formar aglomerados densos, que se estratificam no fundo do recipiente. Mesmo observando a sedimentação das nanopartículas com o decorrer do tempo, seis meses, ao se agitar o recipiente do nanofluidos, as nanopartículas de diamante se redispersaram dentro do óleo, formando novamente o nanofluido sem apresentar aglomerados. Esse fenômeno pode ser observado na Fig. 4.78.

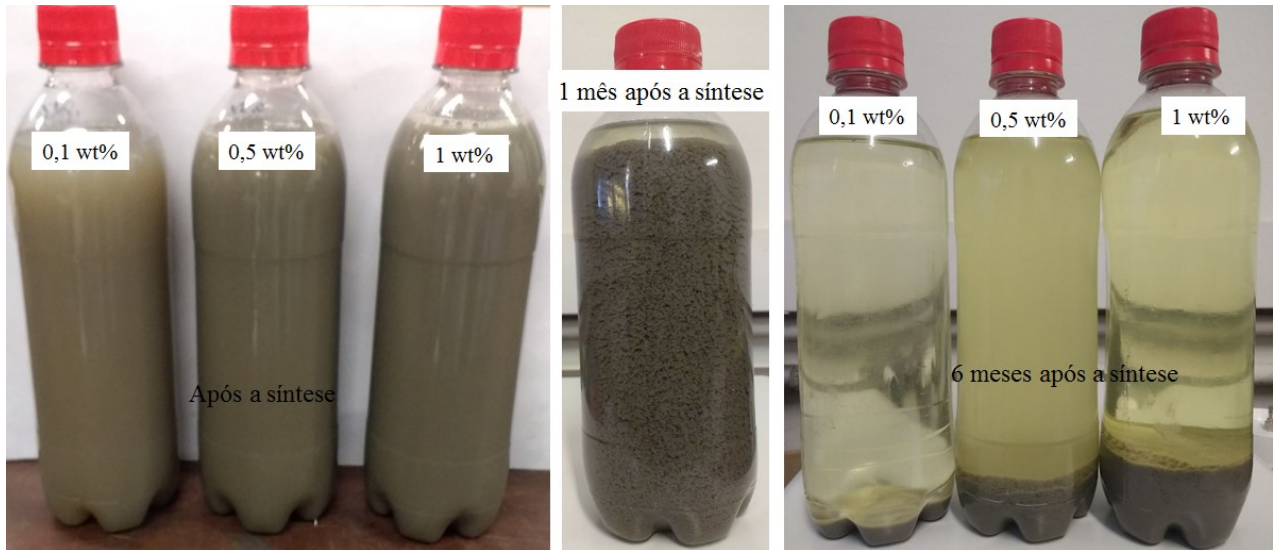


Figura 4.78 – Fotos dos nanofluidos de Di-AO/óleo com a evolução do tempo após a síntese.



Figura 4.79 – Fotos dos nanofluidos de Di-AO/óleo, com concentração de 0,5 wt%, após agitação.

De forma a explicar melhor o mecanismo de estabilização utilizando o AO como agente dispersante, a Fig. 4.80 mostra a representação esquemática da síntese do nanofluido de Di-AO/óleo, na qual podem ser visualizadas as etapas de síntese.

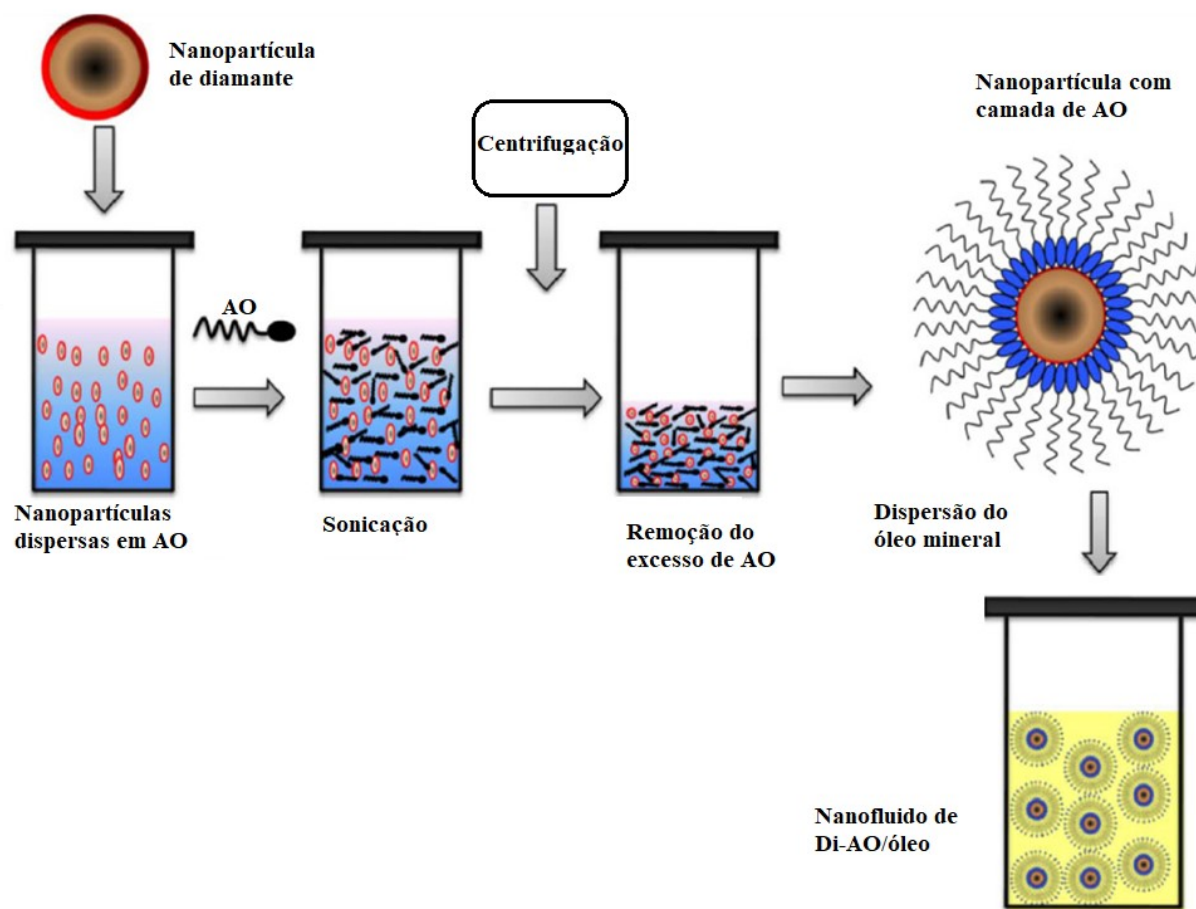


Figura 4.80 – Esquema representativo da síntese de nanofluidos de diamante utilizando ácido oleico como agente estabilizante.

A utilização do ácido oleico promoveu a formação de uma camada orgânica na superfície das nanopartículas de diamante causando o impedimento estérico entre elas e promovendo a estabilização. Mesmo causando a floculação das nanopartículas, esse processo é reversível pela agitação.

Sundar et al., (2014b), observaram boa estabilidade para nanofluidos de Di-Ni/água, por mais de um mês, sem observar sedimentação das nanopartículas híbridas. Confirmaram esses resultados por análises de DLS e potencial zeta, que indicou um valor de -36,1 mV, para a concentração de 3,03 wt%, mostrando a boa estabilidade do nanofluido.

- **Nanofluidos de TiO_2**

A modificação da superfície das nanopartículas de TiO_2 com o polímero PVA conduziu a uma boa melhora da estabilidade final dos nanofluidos baseados em água. Foi observado que os nanofluidos permaneceram estáveis por aproximadamente duas semanas, sendo que após esse período foi observado sedimentação das nanopartículas, como pode ser observado nas Fig. 4.81, para os nanofluidos de TiO_2 -2,5PVA/água. Na Fig. 4.82, são mostradas as fotos referentes aos nanofluidos de TiO_2 -5PVA/água.

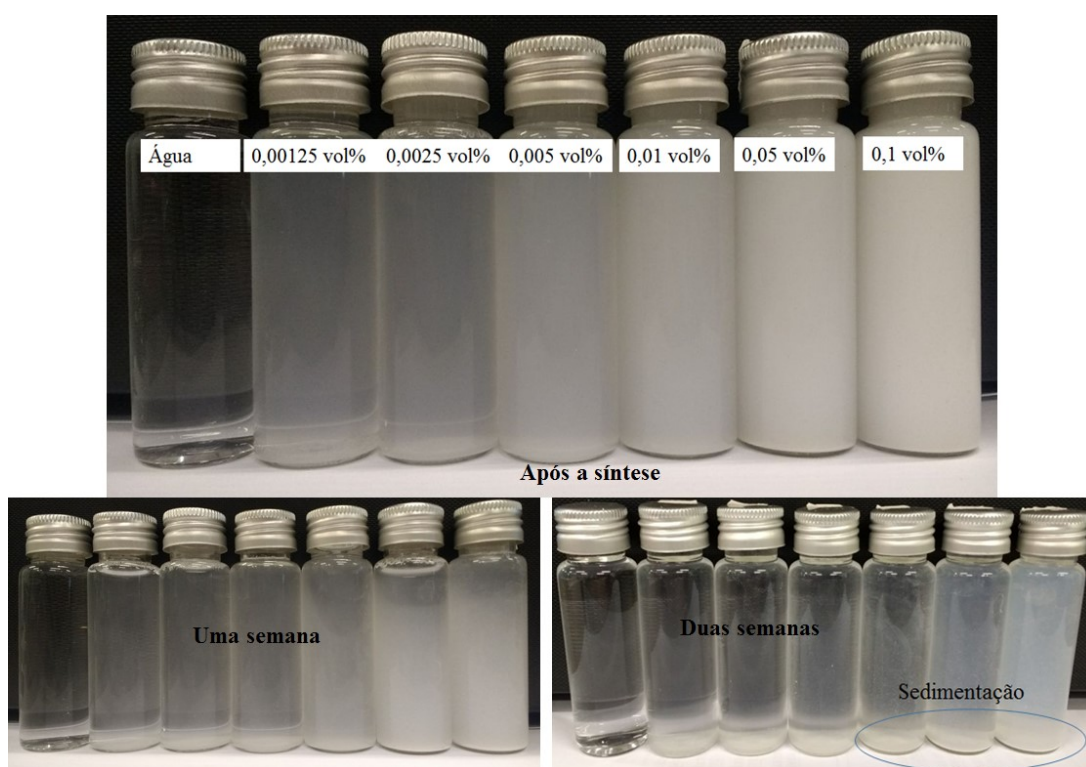


Figura 4.81 – Fotos dos nanofluidos de TiO_2 -2,5PVA/água: após a síntese, com uma semana e com duas semanas após a síntese.

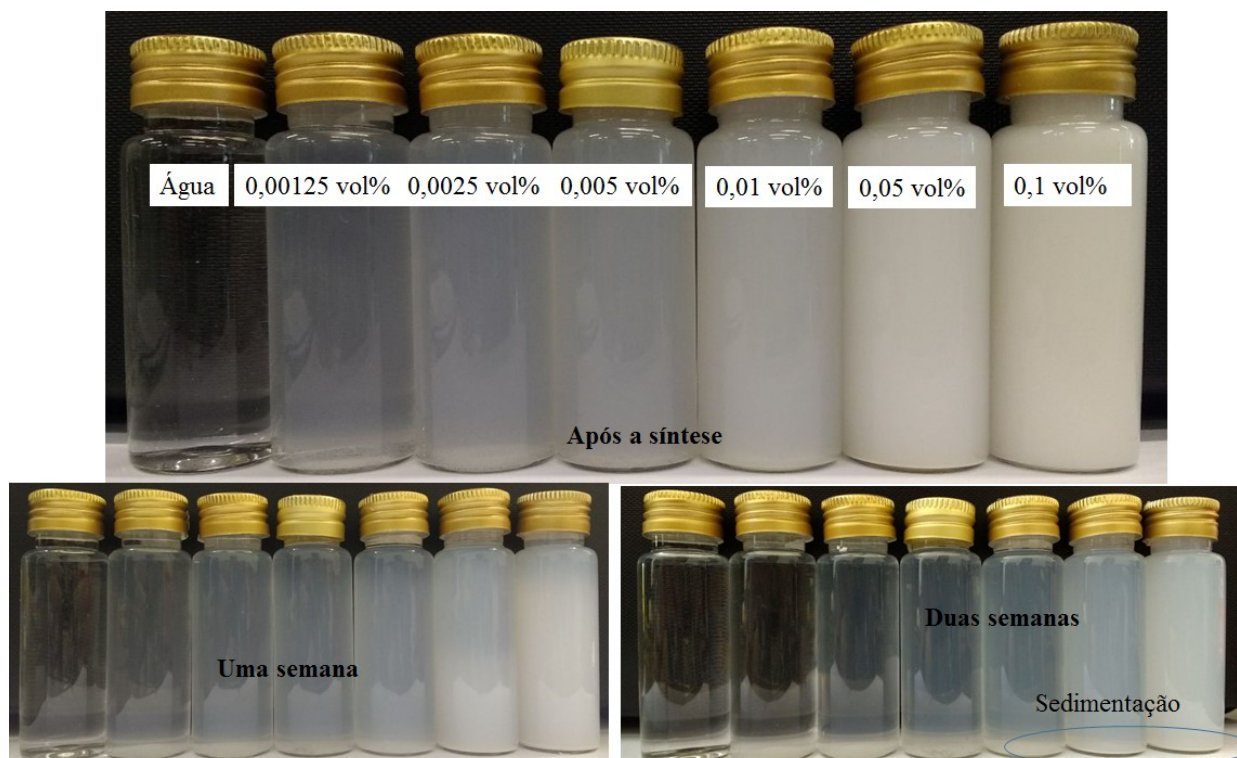


Figura 4.82 – Fotos dos nanofluidos de TiO_2 -5PVA/água: após a síntese, com uma semana e com duas semanas após a síntese.

Apesar do método de análise da sedimentação, ser um método visual, não preciso e subjetivo, foi uma boa forma de avaliar a estabilidade temporal dos nanofluidos produzidos, indicando, de forma qualitativa, a estabilidade dos nanofluidos avaliados.

- Conclusões parciais em relação à estabilidade dos nanofluidos

O estudo do comportamento da estabilidade dos nanofluidos ao longo do tempo permitiu afirmar que:

- A estabilidade dos nanofluidos é um desafio e o principal limitador da aplicação de nanofluidos em sistemas térmicos reais.
- A estabilidade térmica dos nanofluidos também é uma questão muito delicada, uma vez que os nanofluidos foram desenvolvidos com a finalidade de aplicação em sistemas térmicos.

Porém, foi observado que o aumento da temperatura pode desestabilizar as suspensões de nanopartículas conduzindo a um baixo incremento na condutividade térmica.

- O uso de agentes estabilizantes melhorou a dispersão das nanopartículas no fluido base tornando os nanofluidos estáveis por um tempo maior.
- As técnicas de modificação da superfície das nanopartículas foram eficazes na tentativa de melhorar a estabilidade dos nanofluidos.

- Resumo dos resultados experimentais dos nanofluidos sintetizados

O foco do trabalho foi a síntese e a caracterização de nanofluidos visando a sua aplicação em sistemas térmicos de transferência de calor, através da análise dos resultados obtidos buscando compreender os mecanismos envolvidos no incremento da condutividade térmica e da viscosidade dos nanofluidos produzidos. Foram estudados nanofluidos com tipos de nanopartículas diferentes e também fluidos de base diferentes, variando a concentração de nanopartículas e a temperatura de medição das propriedades.

Com o objetivo de comparar os resultados obtidos, a Tab. 4.2 foi feita, mostrando um resumo de todos os nanofluidos obtidos com suas respectivas propriedades obtidas para condutividade térmica e viscosidade.

Os doze nanofluidos produzidos foram analisados levando em consideração o tipo de nanopartículas, o fluido base e a forma da nanopartícula. Foi observado que o efeito do tipo de nanopartícula na condutividade térmica do nanofluido, foi fortemente dependente da condutividade térmica da nanopartícula. Porém, nanopartículas com maiores condutividades térmicas, como MWCNT e GNP, não apresentaram incrementos superiores. O maior incremento na condutividade térmica foi obtido para o nanofluido de Di-AO/óleo, sendo de 10,67%, a 60°C com concentração mássica de 1,0 wt%. O nanofluidos híbrido de GNP-Ag/EG, apresentou também um bom incremento na condutividade térmica, sendo de 8,95% para 0,1 vol%, a 60°C.

O tipo de fluido base, não mostrou influencia na condutividade térmica dos nanofluidos e nem na viscosidade. Foi observado que, nem sempre, o fluido base com maior condutividade térmica proporcionou os mais notáveis incrementos. Em geral, os nanofluidos base água,

nãopresentaram os maiores incrementos na condutividade. Contudo, essa questão se mostrou muito complexa, uma vez que, as interações entre as moléculas do fluido base com a nanopartículas dependem muito do tipo de nanopartícula e da afinidade dela pelo fluido base. Ao se comparar nanofluidos com o mesmo tipo de nanopartícula, em fluidos base diferentes, não houve incremento significativo na condutividade térmica, por exemplo, para nanofluidos de Ag, em etilenoglicol e óleo mineral, os incrementos foram de 5,05% e 5,33%, respectivamente, mostrando a forte dependência da condutividade térmica com o tipo de nanopartícula. A comparação para nanopartículas de TiO_2 em água e óleo, também não mostrou diferenças muito grandes, tendo sido obtido para óleo incremento de 6,94% a 0,1 vol% (40°C) e para água 5,19% a 0,1 vol% (40°C).

A forma de nanopartícula mostrou que nanofluidos com nanopartículas cilíndricas, o caso de MWCNT, apresentaram maiores incrementos na viscosidade, chegando a ser 1,6 vezes maior em relação ao fluido base, do que nanopartículas esféricas. Isso mostrou que a razão de aspecto dos nanotubos de carbono influenciou diretamente na viscosidade dos nanofluidos.

Outra importante observação foi em relação aos nanofluidos híbridos, que não se mostraram diferentes dos demais, com nanopartículas simples. Era esperado que, o nanocompósito proporcionasse um maior incremento na condutividade térmica, uma vez que, as nanopartículas híbridas são consideradas especiais por combinar as propriedades de diferentes materiais.

Tabela 4.2 – Resumo dos resultados obtidos para condutividade térmica e viscosidade dos nanofluidos produzidos.

Nanofluido	Fluido base	Concentração	Faixa de temperatura	Máximo incremento na κ	Máximo incremento na μ
TiO ₂ /óleo	Óleo mineral	0,00125 – 0,1 vol%	20° - 50°C	6,94% a 0,1 vol% (40°C)	3,85% a 0,1 vol% (40°C)
TiO ₂ -2,5PVA/água	Água	0,00125 – 0,1 vol%	20° - 50°C	6,13% a 0,05 vol% (40°C)	3,77% a 0,1 vol% (50°C)
TiO ₂ -5PVA/água	Água	0,00125 – 0,1 vol%	20° - 50°C	5,19% a 0,1 vol% (40°C)	3,10% a 0,1 vol% (50°C)
Cu/óleo	Óleo mineral	0,00125 – 0,05 vol%	20° - 50°C	5,42% a 0,00125 vol% (20°C)	3,46% a 0,05vol% (20°C)
Ag/óleo	Óleo mineral	0,00125 – 0,1 vol%	20° - 50°C	5,33% a 0,05 vol% (20°C)	2,60% a 0,1 vol% (20°C)
Ag/EG	Etilenoglicol	0,05; 0,075 e 0,1 vol%	10° - 60°C	5,05% a 0,1 vol% (60°C)	11,13% a 0,1 vol% (10°C)
Di-COOH/água	Água	0,02; 0,08; 0,1 e 0,2 vol%	20° - 50°C	4,81% a 0,2 vol% (50°C)	7,02% a 0,2 vol% (40°C)
Di-AO/óleo	Óleo mineral	0,1; 0,5 e 1,0 wt%	10° - 60°C	10,67% a 1,0 wt% (50°C)	21,74% a 1,0 wt% (60°C)
Di-Ni/óleo	Óleo mineral	0,005; 0,01; 0,05 vol%	10° - 60°C	4,47% a 0,05 vol% (50°C)	0,72% a 0,05 vol% (40°C)
MWCNT-COOH/água	Água	0,02; 0,08; 0,1 e 0,2 vol%	20° - 50°C	7,88% a 0,1 vol% (50°C)	66,60% a 0,2 vol% (30°C)
MWCNT-Ag/EG	Etilenoglicol	0,05; 0,075 e 0,1 vol%	10° - 60°C	4,37% a 0,1 vol% (60°C)	15,81% a 0,1 vol% (60°C)
GNP-Ag/EG	Etilenoglicol	0,05; 0,075 e 0,1 vol%	10° - 60°C	8,95% a 0,1 vol% (60°C)	13,41% a 0,1 vol% (20°C)

CAPÍTULO V

CONCLUSÕES E SUGESTÕES

5.1 Conclusões

As pesquisas experimentais com nanofluidos, como o presente trabalho, têm mostrado que os nanofluidos apresentam boas propriedades como a elevada condutividade térmica, que comprovam sua aplicabilidade como fluidos trocadores de calor em sistemas térmicos. Assim, suas notáveis características somadas com uma boa estabilidade, poderão garantir a sua utilização em aplicações variadas de intensificação de trocas de calor. As pesquisas com nanofluidos revela uma promissora oportunidade para aplicação, porém, ainda existem lacunas com relação aos mecanismos de incremento na condutividade térmica que não foram supridos, bem como as dificuldades de manter a estabilidade prolongada desses fluidos.

Neste trabalho, foi estudada a síntese e caracterização de nanofluidos constituídos por diferentes tipos de nanopartículas e de fluidos base. Foram realizadas as sínteses de nanopartículas híbridas de GNP-Ag, MWCNT-Ag e Di-Ni, a modificação da superfície de TiO_2 pelo polímero PVA, além da funcionalização ácida da superfície de nanopartículas de diamante e MWCNT. Para todas essas nanopartículas foram feitas as caracterizações estruturais para confirmar a identidade química de seus componentes e formação de compósitos. Doze nanofluidos foram produzidos, utilizando o método de “dois passos”, com a ajuda de sonicação ou homogeneização a alta pressão, para dispersão das nanopartículas no fluido base.

A metodologia de caracterização dos nanofluidos se baseou na medição das propriedades termofísicas, sendo realizadas medições de condutividade térmica e viscosidade, em ampla faixa de temperatura, 10 a 60°C, para concentrações volumétricas variando de 0,00125% a 0,1%, e concentrações mássicas de 0,05; 0,075 e 1,0 wt%. As massas específicas dos nanofluidos foram obtidas simultaneamente à medição de viscosidade, e o calor específico para os nanofluidos foi obtido por meio de modelo teórico da literatura.

A partir de uma extensa revisão bibliográfica, baseada na síntese e caracterização das propriedades termofísicas de nanofluidos visando a aplicação em sistemas térmicos, um vasto entendimento foi adquirido, contribuindo para aplicação de técnicas que possibilitaram um aperfeiçoamento da síntese de nanofluidos.

A estabilidade foi avaliada pelo método da observação da sedimentação. Apesar de não ser o método mais preciso, garantiu bons resultados acerca da estabilidade visual ao longo do tempo para os nanofluidos preparados.

Os resultados obtidos e as informações levantadas permitiram se chegar nas seguintes conclusões:

- O estudo do efeito do tipo de nanopartícula mostrou que a condutividade térmica do nanofluido é fortemente dependente da condutividade térmica da nanopartícula. Contudo, as nanopartículas com maiores condutividades térmicas não apresentaram incrementos superiores. O maior incremento na condutividade térmica foi obtido para o nanofluido de Di-AO/óleo, sendo de 10,67%, a 60°C com concentração mássica de 1,0 wt%.

- O estudo do efeito do tipo de fluido base revelou que, nem sempre, o fluido base com maior condutividade térmica proporcionou os mais notáveis incrementos. Essa questão se mostrou muito complexa, uma vez que, as interações entre as moléculas do fluido base com as nanopartículas dependem muito do tipo de nanopartícula e da afinidade pelo fluido base. No geral, nanofluidos baseados em água e etilenoglicol, fluidos polares, obtiveram maiores incrementos. Quando comparados nanofluidos de mesma nanopartícula com fluidos base diferentes, não foi observado incremento significativo na condutividade térmica, por exemplo, para nanofluidos de Ag, em etilenoglicol e óleo mineral, os incrementos foram de 5,05% e 5,33%, respectivamente, mostrando a forte dependência da condutividade térmica com o tipo de nanopartícula.

- O estudo do efeito da forma da nanopartícula mostrou que nanofluidos com nanopartículas cilíndricas, o caso de MWCNT, apresentaram maiores incrementos na viscosidade, chegando a ser 1,6 vezes maior em relação ao fluido base, do que nanopartículas esféricas.

- A condutividade térmica dos nanofluidos aumentou, em geral, com o aumento da concentração de nanopartículas e com o aumento da temperatura. O aumento da temperatura, certamente influenciou no movimento browniano das nanopartículas dentro do fluido base, contribuindo para um possível mecanismo de condução entre as nanopartículas, levando ao aumento da condutividade térmica. Contudo, concluiu-se que, até agora, não há mecanismos

gerais que controlem o comportamento dos nanofluidos, principalmente em relação ao aumento na condutividade térmica, embora muitos fatores possam ser considerados, como o movimento browniano e a camada interfacial sólido-líquido, por exemplo.

- A viscosidade dos nanofluidos se mostrou dependente, principalmente, da concentração de nanopartículas e da temperatura. Uma tendência de aumento na viscosidade com o aumento da concentração de nanopartículas foi observada. Também observou-se a diminuição da viscosidade com o aumento da temperatura, causada pelo enfraquecimento das forças viscosas intermoleculares entre nanopartículas e moléculas do fluido base, com a elevação da temperatura. Para mesmo tipo de nanopartícula em fluidos base diferentes, foram observadas diferenças nas viscosidades, por exemplo, para Ag em óleo e etilenoglicol, incrementos de 2,61 % (20°C) e 10,68% (20°C), respectivamente para 0,1 vol%, mostrando uma possível influência do tipo de fluido base.

- A comparação dos resultados experimentais de condutividade térmica e viscosidade com os clássicos e mais utilizados modelos da literatura, mostrou que os modelos teóricos, não apresentaram um bom ajuste dos dados experimentais, principalmente para condutividade térmica, e, mesmo para baixas concentrações, para os modelos de viscosidade.

- As massas específicas dos nanofluidos obtidas experimentalmente foram, todas, superiores aos dos fluidos base, e com o aumento da concentração de nanopartículas, houve um aumento da massa específica para os nanofluidos. O modelo de Pak e Cho (1998) conseguiu prever bem as massas específicas dos nanofluidos, porém, apresentou forte dependência com a massa específica das nanopartículas e do fluido base.

- Os valores de calor específico obtidos pela predição do modelo de Xuan e Roetzel (2000) para os nanofluidos, foram todos, inferiores aos valores de calor específico dos fluidos base. Os resultados mostraram que, a diminuição do calor específico para os nanofluidos, foi devido a dependência do calor específico das nanopartículas, que via de regra, para sólidos é menor do que líquidos.

- As técnicas utilizadas para tentar melhorar a estabilidade dos nanofluidos mostraram-se boas, sendo a adição de agente estabilizante a mais efetiva e que possibilitou melhor incremento na condutividade térmica. No entanto, a modificação da superfície e a funcionalização ácida apresentaram resultados satisfatórios, sendo técnicas de menor influência nas propriedades térmicas dos nanofluidos, principalmente na viscosidade.

- Com as análises de microscopia eletrônica de varredura (MEV) e de transmissão (MET), foi possível observar a forma das nanopartículas, e verificar a formação de Ag na superfície de MWCNT e GNP.

Dessa forma, mesmo não obtendo valores anômalos de condutividade térmica, mostrados na literatura, os resultados obtidos para essa propriedade foram satisfatórios, tendo sido cumpridos os objetivos propostos, visando a formação de uma base de dados específica com relação ao tipo de nanopartícula (óxidos, metais, carbono e híbridas) e tipo de fluidos base (água, etilenoglicol e óleo mineral), para melhorar o entendimento da síntese, caracterização e comportamento dos nanofluidos, antes de uma possível aplicação em transferência de calor.

5.2 Sugestões para trabalhos futuros

Visando à continuidade e otimização da pesquisa nessa área, apresentam-se as seguintes sugestões:

- Estudar a influência da variação do pH na estabilidade dos nanofluidos, juntamente com análises de potencial zeta, possibilitando a confirmação da estabilidade ao longo do tempo.
- Avaliar a influência da adição de agentes estabilizantes, como os polímeros PVP (polivinilpirrolidona), PVA (polivinil álcool), PEG (polietilenoglicol) e NMP (n-metilpirrolidona), na condutividade térmica e na viscosidade de nanofluidos base água.
- Realizar ensaios com nanofluidos produzidos com a utilização de agentes estabilizantes (polímeros) em bancadas experimentais de transferência de calor por convecção para avaliar o comportamento da homogeneidade e estabilidade, além da influência nos parâmetros termo-hidráulicos dos nanofluidos.
- Propor a síntese de nanofluidos pelo método de “um passo” utilizando a rota química, na tentativa de obter uma melhor estabilização.
- Avaliar a utilização de outros tipos de nanopartículas, por exemplo, nanopartículas magnéticas de Fe_3O_4 , principalmente em óleo mineral para avaliar, além das propriedades termofísicas, as dielétricas também.
- Propor modelos, baseados nos resultados experimentais, para condutividade térmica e viscosidade, como forma de entender e explicar melhor os mecanismos que influenciam no incremento dessas propriedades.

- Outra importante sugestão é o estudo dos potenciais riscos e benefícios que os nanofluidos podem trazer para a saúde humana e o ambiente, se não levado em consideração o adequado manuseio e descarte.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ABBASI SM, RASHIDI A, NEMATİ A, ARZANI K. The effect of functionalisation method on the stability and the thermal conductivity of nanofluid hybrids of carbon nanotubes/gamma alumina. **Ceram. Int.**, v.39, p.3885–91, 2013. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2012.10.232>

ABEDIAN, B. and KACHANOV, M. On the effective viscosity of suspensions. **Int. J. Eng. Sci.**, v. 48, p.962–5, 2010. <https://doi.org/10.1016/j.ijengsci.2010.08.012>

ABEROUMAND, S.; JAFARIMOGHADDAM, A.; MORAVEJ, M.; ABEROUMAND, H.; JAVAHERDEH, K. Experimental study on the rheological behavior of silver-heat transfer oil nanofluid and suggesting two empirical based correlations for thermal conductivity and viscosity of oil based nanofluids. **Applied Thermal Engineering**. v. 101, n.25, p.362-372, 2016a. <https://doi.org/10.1016/j.applthermaleng.2016.01.148>

ABEROUMAND, S.; JAFARIMOGHADDAM, A. Tungsten (III) oxide (WO₃) – Silver/transformer oil hybrid nanofluid: Preparation, stability, thermal conductivity and dielectric strength. **Alexandria Engineering Journal** (2016), <http://dx.doi.org/10.1016/j.aej.2016.11.003> 1110-0168 2016

ABID, M. **Thermophysical Properties of a Moist Porous Material**. PhD thesis, Institute für Thermodynamik, TU Braunschweig, 2012.

ABID, M.; HAMMERSCHMIDT, U.; KÖHLER, J. Thermophysical properties of a fluid-saturated sandstone. **International Journal of Thermal Sciences**, v. 76, p. 43-50, 2014. <https://doi.org/10.1016/j.ijthermalsci.2013.08.017>

Agência Brasileira de Desenvolvimento Industrial (ABDI), Cartilha sobre nanotecnologia, 2010.

AKOH, H.; TSUKASAKI, Y.; YATSUYA, S.; TASAKI, A. **J. Cyst. Growth**. v.45, p. 495, 1978. [https://doi.org/10.1016/0022-0248\(78\)90482-7](https://doi.org/10.1016/0022-0248(78)90482-7)

ALIREZAIE, A; HAJMOHAMMAD, M. H.; AHANGAR, M. R. H.; ESFE, M. H. Price-performance evaluation of thermal conductivity enhancement of nanofluids with different particle sizes. **Applied Thermal Engineering**. v.128, p. 373–380, 2018. <https://doi.org/10.1016/j.applthermaleng.2017.08.143>

AL-MADANI, H. The performance of a cylindrical solar water heater, Review. **Energy**. v.31, p.1751–1763, 2006. <https://doi.org/10.1016/j.renene.2005.09.010>

AHAMED, J.U.; SAIDUR, R.; MASJUKI, H.H. A review on exergy analysis of vapor compression refrigeration system, **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v.15, n.3, p. 1593-1600, 2011. <https://doi.org/10.1016/j.rser.2010.11.039>

AKYÜREK, E. F.; GELIS, K.; SAHIN, B.; MANAY, E. Experimental analysis for heat transfer of nanofluid with wire coil turbulators in a concentric tube heat exchanger. **Results in Physics**, v. 9, p. 376–389, 2018. <https://doi.org/10.1016/j.rinp.2018.02.067>

ANDIC, Z.; KORAC, M.; TASIC, M.; KAMBEROVIC, Z.; RAIC, K. The synthesis of ultra fine and composite powders based on copper, silver and alumina. **Kov Mater.** v.44, p.145–50, 2006.

ANDIC, Z.; KORAC, M.; TASIC, M.; KAMBEROVIC, Z.; RAIC, K. Synthesis and sintering of Cu-Al₂O₃ nanocomposite powders produced by a thermochemical route. **Metal-J. Metall.** v. 13, p.71–81, 2007.

ANGAYARKANNI, S.A.; PHILIP, J. Review on thermal properties of nanofluids: Recent developments. **Advances in Colloid and Interface Science**, v.225, p. 146–176, 2015. <https://doi.org/10.1016/j.cis.2015.08.014>

ASSAEL, M.J.; METAXA, I.N.; ARVANITIDIS, J.; CHRISTOFILOS, D.; LIOUTAS, C. Thermal conductivity enhancement in aqueous suspensions of carbon multi-walled and double-walled nanotubes in the presence of two different dispersants. **Int. J Thermophys.** v.26, p. 647–64, 2005. <https://doi.org/10.1007/s10765-005-5569-3>

ASSAEL, M.J.; CHEN, C.F.; METAXA, I.; WAKEHAM, W.A. Thermal conductivity of suspensions of carbon nanotubes in water. **Int. J. Thermophys.** v.25, n.4, p. 971–85, 2004. <https://doi.org/10.1023/B:IJOT.0000038494.22494.04>

AZAD, A. V.; AZAD, N. V. Application of nanofluids for the optimal design of shell and tube heat exchangers using genetic algorithm. **Case Studies in Thermal Engineering**, v. 8, p. 198–206, 2016. <https://doi.org/10.1016/j.csite.2016.07.004>

BABU, J.A.R.; KUMAR, K.K.; RAO, S.S. State-of-art review on hybrid nanofluids. **Renewable and Sustainable Energy Reviews.** v.77, p. 551-565, 2017. <https://doi.org/10.1016/j.rser.2017.04.040>

BAGHBANZADEH, M.; RASHIDI, A.; RASHTCHIAN, D.; LOTFI, R.; AMROLLAHI, A. Synthesis of spherical silica/multiwall carbon nanotubes hybrid nanostructures and investigation of thermal conductivity of related nanofluids. **Thermochim Acta.** v.549, p. 87–94, 2012. <https://doi.org/10.1016/j.tca.2012.09.006>

BANDARRA FILHO, E.P.; MENDOZA, O.S.H.; BEICKER, C.L.L.; MENEZES, A.; WEN, D. Experimental investigation of a silver nanoparticle-based direct absorption solar thermal system. **Energy Convers Manag.** v.84, p. 261–7, 2014. <https://doi.org/10.1016/j.enconman.2014.04.009>

BANDARRA FILHO, E. P.; RIBATSKI, G.; PASSOS, J. C.; PARISE, J. A. R. Escoamento monofásico de nanofluidos no interior de tubos. In: BRAZILIAN CONGRESS OF THERMAL ENGINEERING AND SCIENCES, 12, 2008. Belo Horizonte. P 1-10.

BARBÉS, B. et al. Thermal conductivity and specific heat capacity measurements of Al_2O_3 nanofluids. **Journal of Thermal Analysis and Calorimetry**, v. 11, n. 2, p. 1615-1625, 2012.

BARRETT, T.R.; ROBINSON, S.; FLINDERS, K.; SERGIS, A.; HARDALUPAS, Y. Investigating the use of nanofluids to improve high heat flux cooling systems. **Fusion Eng. Des.** v.88, n. 9–10, p. 2594–2597, 2013. <https://doi.org/10.1016/j.fusengdes.2013.03.058>

BASTEIA, S. Comment on ‘model for heat conduction in nanofluids. **Phys. Rev. Lett.** 95, no. 1, 2005. <https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.95.019401>

BATCHELOR, G. The effect of Brownian motion on the bulk stress in a suspension of spherical particles. **J. Fluid. Mech.** v.83, p.97–117, 1977. <https://doi.org/10.1017/S0022112077001062>

BECK, M. P., SUN, T. and TEJA, A. S. The thermal conductivity of alumina nanoparticles dispersed in ethylene glycol. **Fluid Phase Equilibr.** v. 260, n°2, p. 275–278, 2007. <https://doi.org/10.1016/j.fluid.2007.07.034>

BECK, M. **Thermal conductivity of metal oxide nanofluids**. PhD thesis. Georgia Institute of Technology; 2008.

BECK, M.P.; YUAN, Y.; WARRIER, P.; TEJA, A.S. The thermal conductivity of alumina nanofluids in water, ethylene glycol, and ethylene glycol + water mixtures. **J Nanopart Res.** v.12, p. 1469–77, 2010a. <https://doi.org/10.1007/s11051-009-9716-9>

BECK, M.P.; YUAN, Y.; WARRIER, P.; TEJA, A.S. The thermal conductivity of aqueous nanofluids containing ceria nanoparticles. **J Appl Phys.** v.107, p. 066101, 2010b. <https://doi.org/10.1063/1.3330506>

BIANCO, V.; MANCA, O.; NARDINI, S.; VAFAI, K.; **Heat Transfer Enhancement with Nanofluids**. Editor CRC Press, 481 Pages, 2015.

BOTHA, S.S.; NDUNGU, P.; BLADERGROEN, B.J. Physicochemical properties of oil-based nanofluids containing hybrid structures of silver nanoparticles supported on silica. **Ind Eng Chem Res.** v.50, p. 3071–7, 2011. <https://doi.org/10.1021/ie101088x>

BRINKMAN, H. The viscosity of concentrated suspensions and solutions. **J Chem Phys.** v.20, p. 571-571, 1952. <https://doi.org/10.1063/1.1700493>

BUCAK, S. Importance of Defining when Applying. **Journal Chemical Engineering Process Technology.** 2011. 2:e101. doi:10.4172/2157-7048.10001000e101 <http://dx.doi.org/4172/2157-7048.1000e101>

BUONGIORNO, J. Convective transport in nanofluids. **Journal of heat transfer,** v.128, n.3, p. 240–50, 2006. <https://doi.org/10.1115/1.2150834>

BUONGIORNO, J.; VENERUS, D.; PRABHAT, N.; MCKRELL, T.; et al., A benchmark study on the thermal conductivity of nanofluids, **Journal of Applied Physics,** v.106, 094312, 2009. <https://doi.org/10.1063/1.3245330>

BUONGIORNO, J.; VENERUS, D.; PRABHAT, N.; MCKRELL, T.; TOWNSEND, J.; CHRISTIANSON, R.; TOLMACHEV, Y.; KEBLINSKI, P.; HU, L.; ALVARADO, J.; BANG, I.; BISHNOI, S.; BONETTI, M.; BOTZ, F.; CECERE, A.; CHANG, Y.; CHEN, G.; CHEN, H.; CHUNG, S.; CHYU, M.; DAS, S.; DI PAOLA, R.; DING, Y.; DUBOIS, F.; DZIDO, G.; EAPEN, J.; ESCHER, W.; FUNFSCHILLING, D.; GALAND, Q.; GAO, J.; GHARAGOZLOO, P.; GOODSON, K.; GUTIERREZ, J.; HONG, H.; HORTON, M.; HWANG, K.; IORIO, C.; JANG, S.; JARZEBSKI, A.; JIANG, Y.; JIN, L.; KABELAC, S.; KAMATH, A.; KEDZIERSKI, M.; KIENG, L.; KIM, C.; KIM, J.; KIM, S.; LEE, S.; LEONG, K.; MANNA, I.; MICHEL, B.; NI, R.; PATEL, H.; PHILIP, J.; POULIKAKOS, D.; REYNAUD, C.; SAVINO, R.; SINGH, P.; SONG, P.; SUNDARARAJAN, T.; TIMOFEEVA, E.; TRITCAK, T.; TURANOV, A.; VAN VAERENBERGH, S.; WEN, D.; WITHARANA, S.; YANG, C.; YE, W.; ZHAO, X.; ZHOU, S. A benchmark study on the thermal conductivity of nanofluids, **Journal of Applied Physics,** v. 106, p. 094312, 2009. <https://doi.org/10.1063/1.3245330>

CABALEIRO, D.; COLLA, L.; BARISON, S.; LUGO, L.; FEDELE, L.; BOBBO, B. Heat Transfer Capability of (Ethylene Glycol + Water)-Based Nanofluids Containing Graphene Nanoplatelets: Design and Thermophysical Profile. **Nanoscale Research Letters,** v.12:53, p. 1-11, 2017. <https://doi.org/10.1186/s11671-016-1806-x>

CARRIÈRE, E.B.M.; MABONDZO, A. *In vitro* evidence of dysregulation of blood-brain barrier function after acute and repeated/long-term exposure to TiO₂ nanoparticles. **Biomaterials**, v. 33, n°3, p. 886-896, 2012, [DOI 10.1016/j.biomaterials.2011.10.025](https://doi.org/10.1016/j.biomaterials.2011.10.025).

CARSLAW, H.S.; JAEGER, J.C. **Conduction of heat in solids**, 2nd ed., London: Oxford; 1959.

CHA, G.; JU, Y.S.; AHURE, L.A.; WERELEY, N.M. Experimental characterization of thermal conductance switching in magnetorheological fluids. **J Appl Phys.** v.107, n.09, p. 505, 2010. <https://doi.org/10.1063/1.3350906>

CHANDRASEKAR, M., and S. SURESH. A review on the mechanisms of heat transport in nanofluids. **Heat Transf. Eng.** 30, n°. 14, p. 1136–1150, 2009. <https://doi.org/10.1080/01457630902972744>

CHEN, H.; DING, Y.; TAN, C. Rheological behavior of nanofluids. **New J Phys.** v.9, p.367, 2007. <https://doi.org/10.1088/1367-2630/9/10/367>

CHEN, Y.; PENG, D.L.; LIN, D.; LUO, X. Preparation and magnetic properties of nickel nanoparticles via the thermal decomposition of nickel organometallic precursor in alkylamines. **Nanotechnology.** v.18, p.505703, 2007. <https://doi.org/10.1088/0957-4484/18/50/505703>

CHEN, L.; XIE, H.; LI, Y.; YU, W. Nanofluids containing carbon nanotubes treated by mechanochemical reaction, **Thermochimica Acta**, vol. 477, no. 1-2, p. 21–24, 2008. <https://doi.org/10.1016/j.tca.2008.08.001>

CHEN, X. Preparation and property of TiO₂ nanoparticle dispersed polyvinyl alcohol composite materials, **J. Mater. Sci. Lett.** v.21, p.1637–1639, 2002. <https://doi.org/10.1023/A:1020871830587>

CHEN, W.; ZOU, C.; LI, X.; LI, L. Experimental investigation of SiC nanofluids for solar distillation system: stability, optical properties and thermal conductivity with saline water-based fluid. **Int J Heat Mass Transf.** v.107, p. 264–70, 2017. <https://doi.org/10.1016/j.ijheatmasstransfer.2016.11.048>

CHEN, L.; YU, W.; XIE, H. Enhanced thermal conductivity of nanofluids containing Ag/MWCNT composites. **Powder Technol.** v.231, p.18–20, 2012. <https://doi.org/10.1016/j.powtec.2012.07.028>

CHIAM, H.W.; AZMI, W.H.; USRI, N.A.; MAMAT, R.; ADAM, N.M. Thermal conductivity and viscosity of Al₂O₃ nanofluids for different based ratio of water and ethylene

glycol mixture. **Experimental Thermal and Fluid Science**, v. 81, p. 420-429, 2017.
<https://doi.org/10.1016/j.expthermflusci.2016.09.013>

CHIESA, M. and DAS, S.K. Experimental investigation of the dielectric and cooling performance of colloidal suspensions in insulating media. **Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects**, v. 335, Issues 1–3, p. 88–97, 2009.
<https://doi.org/10.1016/j.colsurfa.2008.10.044>

CHOI, S.U.S. Enhancing Thermal Conductivity of Fluids with Nanoparticles, In: DEVELOPMENTS AND APPLICATIONS OF NON-NEWTONIAN FLOWS, FED-v. 231/MD- v. 66, **ASME**, New York, p.99-105, 1995.

CHOI, S.U.S.; EASTMAN, J.A. Enhancing thermal conductivity of fluids with nanoparticles, In: ASME INTERNATIONAL MECHANICAL ENGINEERING CONGRESS & EXPOSITION, November 12-17, 1995, San Francisco, CA.

CHOI, S.U.S.; YU, W.; HULL, J.R.; ZHANG, Z.G.; LOCKWOOD, F.E. Nanofluids for vehicle thermal management, 2001-01-1706. **Society of Automotive Engineers**; p.139–144, 2001.

CHOI, S.U.S.; ZHANG, Z.G.; YU, W.; LOCKWOOD, F.E.; GRULKE, E.A. Anomalous thermal conductivity enhancement in nanotube suspensions. **Appl Phys Lett**. v.79, p. 2252–4, 2001. <https://doi.org/10.1063/1.1408272>

CHOI, C.; YOO, H.S.; OH, J.M. Preparation and heat transfer properties of nanoparticle-in-transformer oil dispersions as advanced energy-efficient coolants. **Curr Appl Phys**. v.8, n.6, p. 710–2, 2008. <https://doi.org/10.1016/j.cap.2007.04.060>

CHOI, S.U.S. In: Singer DA, Wang HP, editors. **Development and application of non-Newtonian flows**, vol. FED 231. New York: ASME; 1995. p. 99–105.

CHOI, C., JUNG, M., CHOI, Y., LEE, J., OH, J. Tribological properties of lubricating oil-based nanofluids with metal/carbon nanoparticles. **J Nanosci Nanotechnol**. v.11, n.1, p.368-71, 2011. <https://doi.org/10.1166/jnn.2011.3227>

CHO, T.; BAEK, I.; LEE, J.; PARK, S. Preparation of nanofluids containing suspended silver particles for enhancing fluid thermal conductivity of fluids. **J Ind Eng Chem**. v.11, p.400, 2005.

CHON, C.H.; KIHM, K.D.; LEE, S.P.; CHOI, S.U.S. Empirical correlation finding the role of temperature and particle size for nanofluid (Al_2O_3) thermal conductivity enhancement. **Appl Phys Lett**. v.87, 2005.

CHOPKAR, M.; KUMAR, S.; BHANDARI, D.R.; DAS, P.K.; MANNAA, I. Development and characterization of Al_2Cu and Ag_2Al nanoparticle dispersed water and ethylene glycol based nanofluid. **Materials Science and Engineering: B**, v.139, n. 2-3, p.141-148, 2007. <https://doi.org/10.1016/j.mseb.2007.01.048>

COLLA, L. **Experimental characterization of nanofluids as heat transfer media**, Tese (doutorado), Università degli Studi di Padova, Dipartimento di Ingegneria Industriale, Itália, 2014.

COSGROVE, T. **Colloid Science: Principles, methods and applications**. 1st Ed. Bristol: Blackwell Publishing, 2005. <https://doi.org/10.1002/9781444305395>

COSTA, R.G.F.; RIBEIRO, C.; MATTOSO, L.H.C. Morphological and photocatalytic properties of PVA/TiO₂ nanocomposite fibers produced by electrospinning. **Journal of nanoscience and nanotechnology, Stevenson Ranch**, v. 10, p. 5144-5152, 2010.

CRESPILO, F.N.A. Nanociência em Parceria com o Meio Ambiente. In: Rubens Pantano Filho, Derval dos Santos Rosa. (Org.). Meio Ambiente Múltiplos Olhares. 1^o ed. Companhia da Escola, 2005, v. 1, 8 p.

DAS, S.K., CHOI, S.U.S.; YU, W.; PRADEEP, T. **Nanofluids: Science and Technology**. Hoboken, NJ: John Wiley & Sons, 2007. <https://doi.org/10.1002/9780470180693>

DAS, S.K.; PUTRA, N.; ROETZEL, W. Pool boiling characteristics of nanofluids. **Int. J. Heat Mass Transfer**. v.46, p. 851–62, 2003. [https://doi.org/10.1016/S0017-9310\(02\)00348-4](https://doi.org/10.1016/S0017-9310(02)00348-4)

DANTAS, N.O.; DAMIGO, L.; QU, F.; CUNHA, J.F.R.; SILVA, R.S.; MIRANDA, K.L. et. al, Raman investigation of ZnO and $\text{Zn}_{1-x}\text{Mn}_x\text{O}$ nanocrystals synthesized by precipitation method. **Journal of Non-Crystalline Solids**. v.42, p. 4827-4829, 2008. <https://doi.org/10.1016/j.jnoncrysol.2008.04.051>

DAVAR, F.; FERESHTEH, Z.; SALAVATI-NIASARI, M. **Journal of alloys and Compounds**. v.476, p. 797-801, 2009. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2008.09.121>

DING, Y. et al., Heat transfer of aqueous suspensions of carbono nanotubes (CNT nanofluids). **International Journal of Heat and Mass Transfer**, v. 49, n. 1-2, p. 240-250, 2006. <https://doi.org/10.1016/j.ijheatmasstransfer.2005.07.009>

DINH, N.V.; QUY, T.Q.; HUY, A.-T.; LE. Decoration of Silver Nanoparticles on Multiwalled Carbon Nanotubes: Antibacterial Mechanism and Ultrastructural Analysis. **Journal of Nanomaterials**. v.2015, p.1-11, 2015. <http://dx.doi.org/10.1155/2015/814379>

DO COUTO, G.G. **Nanopartículas de níquel: síntese, caracterização, propriedades e estudo de sua utilização como catalisadores na obtenção de nanotubos de carbono.** Dissertação de mestrado. Programa de Pós-Graduação em Química, Departamento de Química, Universidade Federal do Paraná, 151 p, 2006.

DUDDA, B.; SHIN, E.D. Effect of nanoparticle dispersion on specific heat capacity of a binary nitrate salt eutectic for concentrated solar power applications. **International Journal of Thermal Sciences**, v. 69, p. 37-42, 2013. <https://doi.org/10.1016/j.ijthermalsci.2013.02.003>

DUNCAN, A.B.; PETERSON, E.G.P. Review of Microscale Heat Transfer. **Appl. Mech. Rev** v.47, n.9, p.397-428, 1994. <https://doi.org/10.1115/1.3111085>

DURÁN, N.; MATTOSO, L.H.C; MORAIS, P.C. **Nanotecnologia: introdução, preparação e caracterização de nanomateriais e exemplos de aplicações.** São Paulo: Editora Artliber, 2006.

EASTMAN, J.A.; CHOI, S. New Nanofluids Increase Heat Transfer Capability. **Tech Transfer Highlights**. v.8, n.2, 1997.

EASTMAN, J.A.; CHOI, S.U.S; LI, S.; THOMPSON, L.J.; LEE, S. Enhanced thermal conductivity through the development of nanofluids, MATERIALS RESEARCH SOCIETY SYMPOSIUM-PROCEEDINGS, MATERIALS RESEARCH SOCIETY, Pittsburgh, PA, USA, Boston, MA, USA, vol.457:pp.3-11, 1997. <https://doi.org/10.1557/PROC-457-3>

EASTMAN, J.A.; CHOI, S.U.S.; LI, S.; SOYEZ, G.; THOMPSON, L.J.; DIMELFI, R.J. Novel Thermal Properties of Nanostructured Materials, **Materials Science Forum**, v. 312-314, p. 629-634, 1999. <https://doi.org/10.4028/www.scientific.net/MSF.312-314.629>

EASTMAN, J.A.; CHOI, S.U.S.; LI, S.; YU, W.; THOMPSON, L.J. Anomalous increased effective thermal conductivities of ethylene glycolbased nanofluids containing copper nanoparticles. **Appl. Phys. Lett.** 78, no. 6, p. 718–720, 2001. <https://doi.org/10.1063/1.1341218>

EASTMAN, J.A.; PHILLPOT, S.R.; CHOI, S.U.S.; KEBLINSKI, P. Thermal transport in nanofluids. **Annu. Rev. Mater. Res.**, v. 34, p. 219-246, 2004. <https://doi.org/10.1146/annurev.matsci.34.052803.090621>

EINSTEIN, A. Eine neue bestimmung der moleküldimensionen. **Ann Phys**. v. 324, p. 289–306, 1906. <https://doi.org/10.1002/andp.19063240204>

ELLWANGER, A., FAGAN, S.B. Avaliando Tópicos de Nanociências na Física Básica Fazendo Uso de Dissertações. Em: I SIMPÓSIO DE ENSINO DE FÍSICA E DE MATEMÁTICA: PRÁTICAS DOCENTES INOVADORAS, v. 1, p. 1-9, 2010.

ELCOCK, D. Potential impacts of nanotechnology on energy transmission applications and needs (No. ANL/EVS/TM/08-3). **Argonne National Laboratory** (ANL); 2007.

ESCALA NANOMÉTRICA, 2017. Disponível em: https://78.media.tumblr.com/c846acddaae7ba3a71d27284d1f5d4fe/tumblr_oreo98x5PE1u9lj6mo1_1280.gif. Acesso em 14 de abril de 2016.

ESFE, M.H.; YAN, W.-M.; AKBARI, M.; KARIMIPOUR, A.; HASSANI, M. Experimental study on thermal conductivity of DWCNT-ZnO/water-EG nanofluids. **International Communications in Heat and Mass Transfer**, v. 68, p. 248-251, 2015. <https://doi.org/10.1016/j.icheatmasstransfer.2015.09.001>

ESFAHANI, N.N.; TOGHRAIE, D.; AFRAND, M. A new correlation for predicting the thermal conductivity of ZnO–Ag (50%–50%)/water hybrid nanofluid: An experimental study. **Powder Technology**, v. 323, p. 367–373, 2018. <https://doi.org/10.1016/j.powtec.2017.10.025>

ESUMI, K.; ISHIGAMI, M.; NAKAJIMA, A.; SAWADA, K.; HONDA, H. Chemical treatment of carbon nanotubes. **Carbon**, v.34, p. 279-281, 1996. [https://doi.org/10.1016/0008-6223\(96\)83349-5](https://doi.org/10.1016/0008-6223(96)83349-5)

EVANS, W.; FISH, J.; KEBLINSKI, P. Role of Brownian motion hydrodynamics on nanofluid thermal conductivity. **Appl. Phys. Lett.**, v.88, n° 9, p. 93116, 2006.

FAIRHURST, D.; O'HAGA, P. Zeta Potential: A Neglected Parameter in the Characterization of Nanoparticulate Suspensions. **Particle Sizing Systems**, Port Richey, FL, USA. <https://doi.org/10.1063/1.2179118>

FAKOOR, P.M.; AKHAVAN-BEHABADI, M.; RAZI, P. An experimental investigation on thermophysical properties and overall performance of MWCNT/heat transfer oil nanofluid flow inside vertical helically coiled tubes. **Exp Therm Fluid Sci**, v.40, p.103–11, 2012. <https://doi.org/10.1016/j.expthermflusci.2012.02.005>

FEDELE, L.; COLLA, L.; BOBBO, S.; BARISON, S.; AGRETI, F. Experimental stability analysis of different water-based nanofluids. **Nanoscale Research Letters**, v.6, p. 300, 2011. <https://doi.org/10.1186/1556-276X-6-300>

FLORES, M.C. **Investigação experimental das propriedades termofísicas e da convecção forçada de nanofluido de grafeno**. 2016. 158 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Mecânica) - Universidade Federal de Uberlândia, Uberlândia, 2016.

FONTES, D.H.; RIBATSKI, G.; BANDARRA FILHO, E.P. Experimental evaluation of thermal conductivity, viscosity and breakdown voltage AC of nanofluids of carbon

nanotubes and diamond in transformer oil. **Diamond and Related Materials**, v. 58, p. 115-121, 2015. <https://doi.org/10.1016/j.diamond.2015.07.007>

GANDHI, K.S.K.; VELAYUTHAM, M.; DAS, S.K.; THIRUMALACHARI, S. Measurement of thermal and electrical conductivities of graphene nanofluids. In: PROCEEDINGS OF THE 3RD MICRO AND NANO FLOWS CONFERENCE, Thessaloniki, Greece, 22–24 August 2011; 2011.

GHADIMI, A.; SAIDUR, R.; METSELAAR, H.S.C. A review of nanofluid stability properties and characterization in stationary conditions. **International Journal of heat and Mass Transfer**, v. 54, p. 4051-4068, 2011. <https://doi.org/10.1016/j.ijheatmasstransfer.2011.04.014>

GHAZVINI, M.; AKHAVAN-BEHABADI, M.A.; RASOULI, E.; RAISEE, M. Heat transfer properties of nanodiamond-engine oil nanofluid in laminar flow. **Heat Transfer Eng.** v.33, p.525–32, 2011.

GLORY, J.; BONETTI, M.; HELEZEN, M.; HERMITE, M.M.L.; REYNAUD, C. Thermal and electrical conductivities of water-based nanofluids prepared with long multiwalled carbon nanotubes. **J Appl Phys.** v.103, p.094-309, 2008. <https://doi.org/10.1080/01457632.2012.624858>

GOMEZ, A.O.C. **Experimental evaluation of thermo-hydraulic performance of nanofluids of single walled carbon nanotubes in turbulent single-phase flow.** 2015. 139 f. Dissertação (Mestrado em Engenharias) - Universidade Federal de Uberlândia, Uberlândia, 2015.

GOUDARZI, K.; NEJATI, F.; SHOJAEIZADEH, E.; ASADI YOUSEF-ABAD, S.K. Experimental study on the effect of pH variation of nanofluids on the thermal efficiency of a solar collector with helical tube. **Experimental Thermal and Fluid Science.** v.60, p. 20–27, 2015. <https://doi.org/10.1016/j.expthermflusci.2014.07.015>

GOWDA, R.; SUN, H.; WANG, P.; CHARMCHI, M.; GAO, F.; GU, Z. Effects of particle surface charge, species, concentration and dispersion method on the thermal conductivity of nanofluids, **Adv. Mech. Eng.** p. 1–10, 2010. <https://doi.org/10.1155/2010/807610>

GUINIER, A. **X-ray Diffraction in Crystals, Imperfect Crystals, and Amorphous Bodies**, W.H. Freeman, San Francisco, 1963.

GUO, Z.; MARTUCCI, N. J.; MORENO-OLIVAS, F.; TAKO, E.; MAHLER, G. J. Titanium dioxide nanoparticle ingestion alters nutrient absorption in an *in vitro* model of the

small intestine. **NanoImpact**. v. 5, p.70–82, 2017.
<https://doi.org/10.1016/j.impact.2017.01.002>

GUSTAFSSON, S. E.; KARAWACKI, E.; KHAN, M. N. Transient hot-strip method for simultaneously measuring thermal conductivity and thermal diffusivity of solids and fluids. **J. Phys. D: Appl. Phys.** v.12, p. 1411–21, 1979. <https://doi.org/10.1088/0022-3727/12/9/003>

HABIBZADEH, S.; BEYDOKHTI, A.K.; KHODADADI, A.A.; MORTAZAVI, Y.; OMANOVIC, S.; NIASSAR, M.S. Stability and thermal conductivity of nanofluids of tin dioxide synthesized via microwave-induced combustion route, **Chem. Eng. J.** v.156, p. 471–478, 2010. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2009.11.007>

HACHEY, M.A.; NGUYEN, C.T.; GALANIS, N.; POPA, C.V. Experimental investigation of Al₂O₃ nanofluids thermal properties and rheology – Effects of transient and steady-state heat exposure. **Int. J. Therm. Sci.**, v.76, p. 155–167, 2014. <https://doi.org/10.1016/j.ijthermalsci.2013.09.002>

HAJJAR, Z.; MORAD RASHIDI, A.; GHOZATLOO, A. Enhanced thermal conductivities of graphene oxide nanofluids. **Int Commun Heat Mass Transf**, v. 57, p. 128–31, 2014. <https://doi.org/10.1016/j.icheatmasstransfer.2014.07.018>

HAMMERSCHMIDT, U.; MEIER, V. New Transient Hot-Bridge Sensor to Measure Thermal Conductivity, Thermal Diffusivity, and Volumetric Specific Heat. **International Journal of Thermophysics**, v. 27, n.3, p. 840–865, 2006. <https://doi.org/10.1007/s10765-006-0061-2>

HAN, Z.H.; YANG, B.; KIM, S.H.; ZACHARIA, H.M.R. Application of hybrid sphere/carbon nanotube particles in nanofluids. **Nanotechnology**. v.18, p. 105–701, 2007. <https://doi.org/10.1088/0957-4484/18/10/105701>

HAN, D.; HE, W.F.; ASIF, F.Z. Experimental study of heat transfer enhancement using nanofluid in double tube heat exchanger. In: 9th International Conference on Applied Energy, ICAE2017, 21-24 August 2017, Cardiff, UK. **Energy Procedia**, v. 142, p. 2547–2553, 2017. <https://doi.org/10.1016/j.egypro.2017.12.090>

HEYHAT, M.M., KOWSARY, F., RASHIDI, A.M., MOMENPOUR, M.H., AMROLLAHI, A. Experimental investigation of laminar convective heat transfer and pressure drop of water-based Al₂O₃ nanofluids in fully developed flow regime, **Experimental Thermal and Fluid Science**, v. 44, p. 483–489, 2013. <https://doi.org/10.1016/j.expthermflusci.2012.08.009>

HIGANO, M.; MIYAGAWA, A.; SAIGOU, K.; MASUDA, H.; MIYASHITA, H. Measuring the specific heat capacity of magnetic fluids using a differential scanning calorimeter. **Int J Thermophys.** v.20, p. 207–215, 1999.

<https://doi.org/10.1023/A:1021498701969>

HO, C.J., LIU, W.K., CHANG, Y.S., & LIN, C.C. Natural convection heat transfer of alumina-water nanofluid in vertical square enclosures: An experimental study. **International Journal of Thermal Sciences**, v. 49, n. 8, p. 1345–1353, 2010.

<https://doi.org/10.1016/j.ijthermalsci.2010.02.013>

HORROCKS, J.K.; MCLAUGHLIN, E. Non-steady state measurements of thermal conductivities of liquids polyphenyls. **Proc R Soc Lond**; v. 273(A), p. 259–74, 1963.

<https://doi.org/10.1098/rspa.1963.0087>

HORTON M, HONG H, LI C, SHI B, PETERSON GP, JIN S. Magnetic alignment of Ni-coated single wall carbon nanotubes in heat transfer nanofluids. **J Appl Phys.** v.107, p. 1043-20, 2010. <https://doi.org/10.1063/1.3428450>

HUANG, J.; WANG, X. Influence of pH on the stability characteristics of nanofluid, **IEEE**, p.4371–4374, 2009. <https://doi.org/10.1109/SOPO.2009.5230102>

HUMINIC, G.; HUMINIC, A. Application of nanofluids in heat exchangers: A review. **Renewable and Sustainable Energy Reviews.** v.16, p. 5625–5638, 2012.

<https://doi.org/10.1016/j.rser.2012.05.023>

HUNTER, R. J. **Foundations of colloid science**. Oxford, UK: Claredon Press, 1986.

HWANG, Y.; LEE, J.K.; LEE, C.H. et al., —Stability and thermal conductivity characteristics of nanofluids, **Thermochimica Acta**, vol. 455, no. 1-2, p. 70–74, 2007.

<https://doi.org/10.1016/j.tca.2006.11.036>

HWANG, Y.J.; AHN, Y.C.; SHIN, H.S.; LEE, C.G.; KIM, G.T.; PARK, H.S. Investigation on characteristics of thermal conductivity enhancement of nanofluids. **Curr Appl Phys.** v.6, n.6, p.1068–71, 2006. <https://doi.org/10.1016/j.cap.2005.07.021>

ILYAS, S., PENDYALA, R., & MARNENI, N. Dispersion behaviour and agglomeration effects of zinc oxide nanoparticles in ethanol–water mixtures. **Materials Research Innovations**, v.18, n.6, p.176-183, 2014b.

<https://doi.org/10.1179/1432891714Z.0000000000953>

ILYAS, S.U.; PENDYALA, R.; MARNENI, N.; KORADA, V.; HISHAM, B. H. Stability of nanofluids, in: **Engineering Applications of Nanotechnology**. Topics in Mining,

Metallurgy and Materials Engineering. Springer, Cham., 2017. https://doi.org/10.1007/978-3-319-29761-3_1

IYAHRAJA, S.; RAJADURAI, J.S. Stability of Aqueous Nanofluids Containing PVP-Coated Silver Nanoparticles. **Arabian Journal for Science and Engineering**, p. 1–8, 2015. doi:10.1007/s13369-015-1707-9.

JAFELICCI JUNIOR, M.; VARANDA, L.C. **O Mundo dos Colóides**. n. 9, MAIO 1999. Disponível em: <<http://qnesc.sbq.org.br/online/qnesc09/quimsoc.pdf>>. Acesso em: 26 de agosto de 2017.

JANA, S.; KHOJIN, A.S.; ZHONG, W.H. Enhancement of fluid thermal conductivity by the addition of single and hybrid nano-additives. **Thermochim Acta**, v.462, p.45–55, 2007. <https://doi.org/10.1016/j.tca.2007.06.009>

JENA, P.K.; BROCCHI, E.A.; MOTTA, M.S. In-situ formation of Cu–Al₂O₃ nano-scale composites by chemical routes and studies on their microstructures. **Mater Sci Eng A**, v.313, p. 180–6, 2001. [https://doi.org/10.1016/S0921-5093\(00\)01998-5](https://doi.org/10.1016/S0921-5093(00)01998-5)

JHA, N.; RAMAPRABHU, S. Synthesis and thermal conductivity of copper nanoparticle decorated multiwalled carbon nanotubes based nanofluids. **J Phys Chem C**. v.112, n. 25, p.9315–9, 2008. <https://doi.org/10.1021/jp8017309>

JHA, N.; RAMAPRABHU, S. Thermal conductivity studies of metal dispersed multiwalled carbon nanotubes in water and ethylene glycol based nanofluids. **J Appl Phys**. v.106, p. 084317-6, 2009. <https://doi.org/10.1063/1.3240307>

JUNG, J.-Y.; OH, H.-S.; KWAK, H.-Y. Forced convective heat transfer of nanofluids in microchannels. **Int J Heat Mass Transfer**. v.52, n.(1–2), p. 466–72, 2009.

KAMIYA, H.; FUKUDA, Y.; SUZUKI, Y.; TSUKADA, M.; KAKUI, T.; NAITO, M. Effect of polymer dispersant structure on electrosteric interaction and dense alumina suspension behavior, **Journal of the American Ceramic Society**, vol. 82, no. 12, pp. 3407–3412, 1999. <https://doi.org/10.1111/j.1151-2916.1999.tb02258.x>

KARIMI, A.; SADATLU, M.A.A.; SABERI, B.; SHARIATMADAR, H.; ASHJAEI, M. Experimental investigation on thermal conductivity of water based nickel ferrite nanofluids. **Adv. Powder Technol.**, v. 26, p. 1529-1536, 2015. <https://doi.org/10.1016/j.appt.2015.08.015>

KAVITHA, B.; DASHARATHAM, D.; SRINIVASU, D.; SRINIVAS, C.H.; NARSIMLU, N. Synthesis and characterization of TiO₂ doped polyvinyl alcohol polymer composites, **J. Chem. Pharm. Sci.** v.4, n.(4), p. 155–157, 2011.

KEBLINSKI, P., PRASHER, R. and EAPEN, J. Thermal conductance of nanofluids: Is the controversy over? **J. Nanopart. Res.** 10, n° 7, p.1089–1097, 2008. <https://doi.org/10.1007/s11051-007-9352-1>

KEBLINSKI, P., PHILLPOT, S. R.; CHOI, S. U. S. and EASTMAN, J. A. Mechanisms of heat flow in suspensions of nanosized particles (nanofluids). **Int. J. Heat Mass Transf.**, v. 45, n° 4, p.855–863, 2002. [https://doi.org/10.1016/S0017-9310\(01\)00175-2](https://doi.org/10.1016/S0017-9310(01)00175-2)

KEBLINSKI, P.; EASTMAN, J.A.; CAHILL, D.G. Nanofluids for thermal transport. **Materials Today**, p. 36-44, 2006.

KEBLINSKI P, NAYAK SK, ZAPOL P. Charge distribution and stability of charged carbon nanotubes. **Phys Rev Lett.** v.89, n. 255503, 2002.

KHANAFER, K.; VAFAI, K. A critical synthesis of thermophysical characteristics of nanofluids. **International Journal of Heat and Mass Transfer**, v.54, n. (19–20), p. 4410–4428, 2011.

KHOLOUD, M.M.; EL-NOURA, A.; EFTAIHAB, A.; AL-WARTHANB, A.; AMMAR, R.A.A. Synthesis and applications of silver nanoparticles. **Arabian J. Chem.** v.3, n.(3), p. 135–140, 2010. <https://doi.org/10.1016/j.arabjc.2010.04.008>

KIM, D.; KWON, Y.; CHO, Y.; LI, C.; CHEONG, S.; HWANG, Y. et al. Convective heat transfer characteristics of nanofluids under laminar and turbulent flow conditions. **Curr Appl Phys**, v.9, n. 2, p. 119–23, 2009. <https://doi.org/10.1016/j.cap.2008.12.047>

KIM, H.J.; BANG, I.C.; ONOE, J. Characteristic stability of bare Au-water nanofluids fabricated by pulsed laser ablation in liquids. **Opt Lasers Eng**, v.47, p.532, 2009. <https://doi.org/10.1016/j.optlaseng.2008.10.011>

KOLE, M.; DEY, T.K. Viscosity of alumina nanoparticles dispersed in car engine coolant. **Experimental Thermal and Fluid Science**, v.34, n.(6), p.677–683, 2010. doi:10.1016/j.expthermflusci.2009. 12.009.

KOLE, M.; DEY, T.K. Enhanced thermophysical properties of copper nanoparticles dispersed in gear oil. **Appl Therm Eng.** v.56, n.(1), p.45–53, 2013.

KOLE, M.; DEY, T.K. Role of interfacial layer and clustering on the effective thermal conductivity of CuO–gear oil nanofluids. **Exp Therm Fluid Sci.** v.35, n.(7), p.1490–5, 2011.

KONAKANCHI, H., VAJJHA, R.S., CHUKWU, G.A., DAS, D.K. Measurements of pH of three nanofluids and development of new correlations. **Heat Transfer Engineering**, v.36, n.(1), p.81–90, 2014. <https://doi.org/10.1080/01457632.2014.906286>

KORAC, M. **Synthesis of ultrafine and nanocomposite powders based on copper and alumina (in Serbian)**. Belgrade: Faculty of Technology and Metallurgy; 2005.

KUMAR, S.A.; MEENAKSHI, K.S.; NARASHIMHAN, B.R.V.; SRIKANTH, S.; ARTHANAREESWARANC, G. Synthesis and characterization of copper nanofluid by a novel one-step method. **Mater Chem Phys.** v. 113, p.57–62, 2009. <https://doi.org/10.1016/j.matchemphys.2008.07.027>

KUMAR, D.S.; ELANSEZHIAN, R. Experimental Study on Al₂O₃-R134a Nano Refrigerant in Refrigeration System, **International Journal of Modern Engineering Research**, v.2, n.5, p. 3927-3929, 2012.

KUMAR, D.D.; ARASU, A.V. A comprehensive review of preparation, characterization, properties and stability of hybrid nanofluids, **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, vol. 81, Part 2, p. 1669-1689, 2018. <https://doi.org/10.1016/j.rser.2017.05.257>

KUMARESAN, V.; VELRAJ, R. Experimental investigation of the thermo-physical properties of water–ethylene glycol mixture based CNT nanofluids. **Thermochim Acta.** v.545, p.180–6, 2012. <https://doi.org/10.1016/j.tca.2012.07.017>

KUMARESAN, V., KHADER, M.A.S., KARTHIKEYAN, S., VELRAJ, R. Convective heat transfer characteristics of CNT nanofluids in a tubular heat exchanger of various lengths for energy efficient cooling/heating system, **International Journal of Heat and Mass Transfer**, v.60, p. 413-421, 2013. <https://doi.org/10.1016/j.ijheatmasstransfer.2013.01.021>

LABIB, M.N.; NINE, M.J.; AFRIANTO, H.; CHUNG, H.; JEONG, H. Numerical investigation on effect of base fluids and hybrid nanofluid in forced convective heat transfer. **Int J Therm Sci**, v.71, p.163–71, 2013. <https://doi.org/10.1016/j.jthermalsci.2013.04.003>

LAN, J.; YANG, Y.; LI, X.C. Microstructure and microhardness of SiC nanoparticles reinforced magnesium composites fabricated by ultrasonic method. **Materials Science and Engineering A**, v. 386, p. 284–290, 2004. [https://doi.org/10.1016/S0921-5093\(04\)00936-0](https://doi.org/10.1016/S0921-5093(04)00936-0)

LEE, W.-H.; RHEE, C.-K.; KOO, J.; LEE, J.; JANG, S.P.; CHOI, S.U.S.; LEE, K.-W.; BAE, H.-Y.; LEE, G.-J.; KIM, C.-K.; HONG, S.W.; KWON, Y.; KIM, D.; KIM, S.Y.; HWANG, K.S.; KIM, H.J.; HA, H.J.; LEE, S.-H.; CHOI, C.J.; LEE, J.-H. Round-robin test on thermal conductivity measurement of ZnO nanofluids and comparison of experimental results with theoretical bounds. **Nanoscale Research Letters**, v. 6, p.258, 2011. <https://doi.org/10.1186/1556-276X-6-258>

LEE, D.; KIM, J.W.; KIM, B.G. A new parameter to control heat transport in nanofluids: surface charge state of the particle in suspension, **J. Phys. Chem. B**, v. 110, p. 4323–4328, 2006. <https://doi.org/10.1021/jp057225m>

LEE, S.; CHOI, S.U.S. Application of metallic nanoparticle suspensions. ANL; 1997. Mokhatab S. Applications of nanotechnology in oil and gas E&P. JPT April 2006; 48:1–4. <https://doi.org/10.2118/0406-0048-JPT>

LEE, C.G.; CHO, S.W.; HWANG, Y.; LEE, J.K.; LEE, B.C.; PARK, J.S.; JUNG, J.S. Effects of nanolubricants on the friction and wear characteristics at thrust slide bearing of scroll compressor, in: **International Proceeding of the 22nd International Congress of Refrigeration**, Beijing (China) (2007).

LEE, K.J.; YOON, S.H.; JANG, Y. Carbon nanofibers: a novel nanofiller for nanofluid applications. **Small**, v.3, p.1209–13, 2007. <https://doi.org/10.1002/sml.200700066>

LEE SW, PARK SD, BANG IC. Critical heat flux for CuO nanofluid fabricated by pulsed laser ablation differentiating deposition characteristics. **Int J Heat Mass Transfer**, v.55, p. 6908–15, 2012. <https://doi.org/10.1016/j.ijheatmasstransfer.2012.07.004>

LEENA, M.; SRINIVASAN, S. Synthesis and ultrasonic investigations of titanium oxide nanofluids. **Journal of Molecular Liquids**, v.206, p.103–109, 2015. <https://doi.org/10.1016/j.molliq.2015.02.001>

LEI, P.; WANG, F.; GAO, X.; DING, Y.; ZHANG, S.; ZHAO, J.; LIU, S.; YANG, M. Immobilization of TiO₂ nanoparticles in polymeric substrates by chemical bonding for multicycle photodegradation of organic pollutants, **J. Hazard. Mater.** 227–228 (2012) 85–194.

LI, X.F.; ZHU, D.S.; WANG, X.J.; WANG, N.; GAO, J.W.; LI, H. Thermal conductivity enhancement dependent pH and chemical surfactant for Cu- H₂O nanofluids. **Thermochim Acta**, v.469, n.(1), p.98–103, 2008.

LI, C.H.; PETERSON, G.P. Experimental investigation of temperature and volume fraction variations on the effective thermal conductivity of nanoparticle suspensions (nanofluids). **Journal of Applied Physics**, v.99, n. (8), p. 084314–084314-8, 2006. <https://doi.org/10.1063/1.2191571>

LI, D., ZHAO, W., LIU, Z., ZHU, B. Experimental investigation of heat transfer enhancement of the heat pipe using CuO-water nanofluid. **Adv Mater Res**; v.160-162, p.507–12, 2011. <https://doi.org/10.4028/www.scientific.net/AMR.160-162.507>

LI, Y., ZHOU, J.; TUNG, S.; SCHENEIDER, E.; XI, S. A review on development of nanofluid preparation characterization. **Powder Technology**, vol. 196, n°2, p. 89-101, 2009. <https://doi.org/10.1016/j.powtec.2009.07.025>

LI, X.; ZHU, D.; WANG, X. Evaluation on dispersion behavior of the aqueous copper nanosuspensions. **Journal of Colloid and Interface Science**, vol. 310, n°2, p. 456-463, 2007. <https://doi.org/10.1016/j.jcis.2007.02.067>

LI, N.; ZENG, Y.-X.; LIU, Z.-Q.; ZHONG, X.-W.; CHEN, S. Nanofluids containing stearic acid-modified CuO nanorods and their thermal conductivity enhancements, **Nanosci. Nanotechnol. Lett.** v.7, p. 314–317, 2015. <https://doi.org/10.1166/nnl.2015.1923>

LI, D., HONG, B., FANG, W., GUO, Y., & LIN, R. Preparation of well-dispersed silver nanoparticles for oil-based nanofluids. **Industrial and Engineering Chemistry Research**, v.49, n.(4), p. 1697–1702, 2010. <https://doi.org/10.1021/ie901173h>

LI, J., ZHANG, Z., ZOU, P., GRZYBOWSKI, S., & ZAHN, M. Preparation of a vegetable oil-based nanofluid and investigation of its breakdown and dielectric properties. **Electrical Insulation Magazine**, IEEE, v.28, n.(5), p. 43–50, 2012. <https://doi.org/10.1109/MEI.2012.626844>

LIU, M.-S., LIN, M.C.-C., TSAI, C.Y., WANG, C.-C. Enhancement of thermal conductivity with Cu for nanofluids using chemical reduction method. **Int J Heat Mass Transfer**, v.49, n.(17–18), p.3028–33, 2006.

LIU, M.S., CHING-CHENG LIN, M., HUANG, I.T., WANG, C.C. Enhancement of thermal conductivity with carbon nanotube for nanofluids. **Int Commun Heat Mass Transf**, v. 32, n. (9), p.1202–10, 2005.

LO, C.H. ; TSUNG, T.T.; CHEN, L. C. Shape-controlled synthesis of Cu-based nanofluid using submerged arc nanoparticles synthesis system (SANSS), **Journal of Chystal Growth**, v. 277, n° 1-4, , p. 636-642, 2005a. <https://doi.org/10.1016/j.jcrysgro.2005.01.067>

LO, C.H. ; TSUNG, T.T.; CHEN, L. C. Fabrivation of copper oxide nanofluid using submerged arc nanoparticles synthesis system (SANSS), **Journal Nanoparticle Research**, vol.7, n° 2-3, p. 313-320, 2005B. <https://doi.org/10.1007/s11051-004-7770-x>

LO, C.H., TSUNG, T.T., LIN, H.M. Preparation of silver nanofluid by the submerged arc nanoparticle synthesis system (SANSS). **J Alloys Compd**; v.434-435, p.659–62, 2007. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2006.08.217>

LUNDGREN, T.S. Slow flow through stationary random beds and suspensions of spheres. **J Fluid Mech.** v.51, p. 273–299, 1972. <https://doi.org/10.1017/S002211207200120X>

MAHANANDIA, P., VISHWAKARMA, P.N., NANDA, K.K., PRASAD, V., BARAI, K., MONDAL, A.K., SARANGI, S., DEY G.K., SUBRAMANYAM, S.V. Synthesis of MWNTs by simple pyrolysis, **Solid State Communications**; v. 145, p 143-148, 2008.

<https://doi.org/10.1016/j.ssc.2007.10.020>

MAIGA, S.E.B.; NGUYEN, C.T.; GALANIS, N.; ROY, G. Hydrodynamic and thermal behaviours of a nanofluid in a uniformly heated tube. **Computational Studies**, WIT Press, Southampton, SO40 7AA, United Kingdom, Portugal, v. 5, p. 453-462, 2004.

MASUDA, H.; EBATA, A.; TERAMAE, K. & HISHINUMA, N. Alteration of thermal conductivity and viscosity of liquid by dispersing ultrafine particles (dispersions of γ -Al₂O₃, SiO₂, and TiO₂ ultrafine particles). **Jpn. J. Thermophys.** v. 7, n° 4, p. 227–233, 1993.

<https://doi.org/10.2963/jjtp.7.227>

MAXWELL, J. C. (1873). Art. 314. Medium in which small spheres are uniformly disseminated, Chapter IX. Conduction through heterogeneous media. A treatise on electricity and magnetism, 1, 365–366.

MEGATIF L, GHOZATLOO A, ARIMI A, SHARIATI-NIASAR M. Investigation of laminar convective heat transfer of a novel TiO₂–carbon nanotube hybrid water-based nanofluid. **Exp Heat Transf**; v.29, n.(1), p.124–38, 2016.

MENG, Z.; WU, D.; WANG, L.; ZHU, H.; LI, Q. Carbon nanotube glycol nanofluids: photo-thermal properties, thermal conductivities and rheological behavior. **Particuology**, v.10, p. 614-618, 2012. <https://doi.org/10.1016/j.partic.2012.04.001>

MEHRALI, M.; SADEGHINEZHAD, E.; LATIBARI, S.T.; KAZI, S.N.; MEHRALI, M. MOHD NASHRUL BIN MOHD ZUBIR, HENDRIK SIMON CORNELIS METSELAAR Investigation of thermal conductivity and rheological properties of nanofluids containing graphene nanoplatelets. **Nanoscale Research Letters**, v. 9, n.15, p. 1-12, 2014.

MINTSA, H.A., ROY, G., NGUYEN, C.T., DOUCET, D. Newtemperature dependent thermal conductivity data for water-based nanofluids. **Int J Therm Sci**; v. 48, p.363–71, 2009. <https://doi.org/10.1016/j.ijthermalsci.2008.03.009>

MURSHED, S.M.S.; LEONG, K.C; YANG, C. Thermophysical and Electrokinetic Properties of Nanofluids- A Critical Review, **Applied Thermal Engineering**, v. 28, p. 2109-2125, 2008. <https://doi.org/10.1016/j.applthermaleng.2008.01.005>

MURSHED, S.M.S. Simultaneous measurement of thermal conductivity, thermal diffusivity, and specific heat of nanofluids. **Heat Transfer Eng**; v.33, n. (8), p.722–31, 2011.

MURSHED, S.M.S. Determination of effective specific heat of nanofluids. **J Exp Nanosci**; v.6, n.(5), p.539–46.

MURSHED, S.M.S, LEONG, K.C., YANG, C. Investigations of thermal conductivity and viscosity of nanofluids. **Int J Therm Sci**; v.47, n.(5), p.560–8, 2008.

MURSHED, S.M.S, LEONG, K.C., YANG, C. Enhanced thermal conductivity of TiO₂—water based nanofluids. **Int J Therm Sci**; v.44, p. 367–73, 2005. <https://doi.org/10.1016/j.ijthermalsci.2004.12.005>

MUNKHBAYAR, B., TANSHEN, M.R., JEOUN, J., CHUNG, H., JEONG, H. Surfactant-free dispersion of silver nanoparticles into MWCNT- aqueous nanofluids prepared by one step technique and their thermal characteristics. **Ceram Int**; v. 39, n.(6), p. 6415–25, 2013.

MZALI, F; MEIER, V.; ABID, M.; HAMMERSCHMIDT, M. Measurement of temperature-dependent thermal conductivity of moist bricks using the transient hot-bridge sensor. **Special Topics & Reviews in Porous Media — An International Journal**, v. 1, n. 2, p. 87–94, 2010.

NAGHASH, A.; S. SATTARI, A. RASHIDI. Experimental assessment of convective heat transfer coefficient enhancement of nanofluids prepared from high surface area nanoporous graphene. **International Communications in Heat and Mass Transfer** 78 (2016) 127–134. <https://doi.org/10.1016/j.icheatmasstransfer.2016.09.004>

NAMBURU, P.; DAS, D.K.; TANGUTURI, K.M.; VAJJHA, R.S. Numerical study of turbulent flow and heat transfer characteristics of nanofluids considering variable properties. **Int. j. Thermal Sci.**, v. 48, n°, p. 290-302, 2009.

NASIRI A, NIASAR MS, RASHIDI A, AMROLLAHI A, KHODAFARIN R. Effect of disperse onmethod on thermal conductivity and stability of nanofluid. **Exp Therm Fluid Sci**; v. 35, p.717–23, 2011. <https://doi.org/10.1016/j.expthermflusci.2011.01.006>

NGUYEN, C. T.; DESGRANGES, F.; GALANIS, N.; ROY, G.; MARÉ, T.; BOUCHER, S.; ANGUE, M.H. Viscosity data for Al₂O₃-water nanofluids-hysteresis: is heat transfer enhancement using nanofluids reliable? **Int. J. Thermal Sci.** v. 47, p. 103-111, 2008. <https://doi.org/10.1016/j.ijthermalsci.2007.01.033>

NIE, C.; MARLOW, W. H. and HASSAN, Y. A. Discussion of proposed mechanisms of thermal conductivity enhancement in nanofluids. **Int. J. Heat Mass Transf.** v. 51, n°5–6, p.1342–1348, 2008. <https://doi.org/10.1016/j.jheatmasstransfer.2007.11.034>

NIIHARA, K. New design concept of structural ceramic. **Ceramic nanocomposites**.

Centen Meml Issue Ceram Soc Jpn; v.99, n.(10), p.974–82, 1991.

NINE, M.J., MUNKHBAYAR, B., RAHMAN, M.S., CHUNG, H., JEONG, H. Highly productive synthesis process of well dispersed Cu₂O and Cu/Cu₂O nanoparticles and its thermal characterization. **Mater Chem Phys**; v.141, p.636–42, 2013. <https://doi.org/10.1016/j.matchemphys.2013.05.032>

NISHA, M.R., PHILIP, J. Thermal conduction in polymeric nanofluids under mean FIELD approximation: Role of interfacial adsorption layers. **Physica Scripta**.v. 88., 2013. <https://doi.org/10.1088/0031-8949/88/01/015602>

OH, S.T., SEKINO, T., NIIHARA, K. Effect of particle size distribution and mixing homogeneity on microstructure and strength of alumina/copper composites. **Nanostruct Mater**; v.10, n.(2), p. 327–32, 1998.

OH, S.T, SEKINO, T., NIIHARA, K. Fabrication and mechanical properties of 5 vol% copper dispersed alumina nanocomposite. **J Eur Ceram Soc**; v.18, n(1), p.:31–7, 1998.

OHSAKA, T. Temperature-dependence of the Raman-spectrum in anatase TiO₂, **J. Phys. Soc. Jpn**. v. 48, p.1661–1668, 1980. <https://doi.org/10.1143/JPSJ.48.1661>

OLIVEIRA, G. A.; CONTRERAS, E. M. C.; BANDARRA FILHO, E. P. Experimental study on the heat transfer of MWCNT/water nanofluid flowing in a car radiator, **Applied Thermal Engineering**, v. 111, p. 1450-1456, 2017. ISSN 1359-4311, doi.org/10.1016/j.applthermaleng.2016.05.086.

OLIVEIRA, R.L.; SILVA, A.C.A.; DANTAS, N.O.; BANDARRA FILHO, E.P. Thermophysical properties of TiO₂-PVA/water nanofluids, **International Journal of Heat and Mass Transfer**, v.115, Part A, p. 795-808, 2017. <https://doi.org/10.1016/j.ijheatmasstransfer.2017.07.094>.

OLLIVIER E, BELLETTRE J, TAZEROUT M, ROY GC. Detection of knock occurrence in a gas SI engine from a heat transfer analysis. **Energy Convers Manag**; v.47, n.(7), p.79–93, 2006.

PAK, B.C.; CHO, Y.I. Hidrodynamic and heat transfer study of dispersed fluids with submicron metallic oxide particles. **Experimental Heat Transfer**, v. 11, n. 2, p. 151-170, 1998. <https://doi.org/10.1080/08916159808946559>

PATEL, K.; KAPOOR, S.; DAVE, D.P.; MUKHERJEE, T. Synthesis of nanosized silver colloids by microwave dielectric heating. **J Chem Sci**. v. 117, p.53–60, 2005. <https://doi.org/10.1007/BF02704361>

PATEL HE, DAS SK, SUNDARARAJAN T. Thermal conductivities of naked and

monolayer protected metal nanoparticle based nanofluids: manifestation of anomalous enhancement and chemical effects. **Appl Phys Lett**; v.83, n.14, p. 2931–3, 2003. <https://doi.org/10.1063/1.1602578>

PAUL, G.; CHOPKAR, M.; MANNA, I.; DAS, P.K. Thechiques for measuring the thermal conductivity of nanofluids: A review. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 14, p. 1913–1924, 2010. <https://doi.org/10.1016/j.rser.2010.03.017>

PAUL G, PHILIP J, RAJ B, DAS PK, MANNA I. Synthesis, characterization and thermal property measurement of nano-Al₉₅Zn₀₅ dispersed nanofluid prepared by a twostep process. **Int J Heat Mass Transf**; v.54, p. 3783–8, 2011. <https://doi.org/10.1016/j.ijheatmasstransfer.2011.02.044>

PAZ, J.G.A. **Avaliação experimental da transferência de calor e perda de pressão de nanofluidos de prata no interior de tubos horizontais**. Tese de Doutorado, Universidade Federal de Uberlândia. Uberlândia-MG, 161 f., 2014.

PENDYALA, R., CHONG, J. L., & ILYAS, S. U. CFD analysis of heat transfer performance in a car radiator with nanofluids as coolants. **Chemical Engineering Transactions**, v.45, p.1261–1266, 2015. doi:10.3303/CET1545211.

PHELAN, P. E. and BHATTACHARYA, P. Effect of Aggregation Kinetics on the Thermal Conductivity of Nanoscale Colloidal Solutions (Nanofluid). **NANO LETTERS**. v. 6, No. 7, p.1529-1534, 2006. <https://doi.org/10.1021/nl060992s>

PHILIP, J., SHIMA, P.D., RAJ, B. Enhancement of thermal conductivity in magnetite based nanofluid due to chainlike structures. **Appl Phys Lett**; v.91, p.203108, 2007. <https://doi.org/10.1063/1.2812699>

PHILIP, J., SHIMA, P.D., RAJ, B. Nanofluid with tunable thermal properties. **Appl Phys Lett**; v.92, p.43108, 2008. <https://doi.org/10.1063/1.2838304>

PHUOC, T.X., SOONG, Y., CHYU, M.K. Synthesis of Ag-deionized water nanofluids using multi-beam laser ablation in liquids. **Opt Lasers Eng**; v.45, p. 1099, 2007. <https://doi.org/10.1016/j.optlaseng.2007.06.005>

PIETSCH, W. (2005). **Agglomeration in industry**. Wiley-VCH-Verlag.

PRASHER, R.; BHATTACHARYA, P. and PHELAN, P. E. Thermal conductivity of nanoscale colloidal solutions (nanofluids). **Phys. Rev. Lett**. v. 94, n°2, p. 25901, 2005. <https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.94.025901>

PREVENSLIK, T. Nanofluids by quantum mechanics. In: ASME 2009 SECOND INTERNATIONAL CONFERENCE ON MICRO/NANOSCALE HEAT AND MASS

TRANSFER. Vol. 1. Shanghai, People's Republic of China: ASME, 2009. 387.
<https://doi.org/10.1115/MNHMT2009-18014>

RAHDAR, A.; ALIAHMAD, M.; AZIZI, Y. NiO nanoparticles: Synthesis and characterization. **Journal of Nanostructures**, 5, 145-151, 2015.

RAZI, P.; MA, A.-B.; SAEEDINIA, M. Pressure drop and thermal characteristics of CuO-base oil nanofluid laminar flow in flattened tubes under constant heat flux. **International Communications in Heat and Mass Transfer**. v.38, p.964–71, 2011.
<https://doi.org/10.1016/j.icheatmasstransfer.2011.04.010>

REINECKE BN, SHAN JW, SUABEDISSEN KK, CHERKASOVA AS. On the anisotropic thermal conductivity of magnetorheological suspensions. **J Appl Phys**; v.104, p.023507, 2008. <https://doi.org/10.1063/1.2949266>

RINALDI; R.; GARCIA, C.; MARCINIUK, L.L.; ROSSI, A.V.; SCHUCHARDT, U. Synthesis of biodiesel: a contextualized experiment proposal for the general chemistry laboratory. **Quím. Nova** vol.30 no.5 São Paulo Sept./Oct. 2007

SAEEDINIA, M.; AKHAVAN-BEHABADI, M.A.; RAZI, P. Thermal and rheological characteristics of CuO.–Base oil nanofluid flow inside a circular tube. **International Communications in Heat and Mass Transfer**. v.39, Issue 1, p. 152-159, 2012.
<https://doi.org/10.1016/j.icheatmasstransfer.2011.08.001>

SAFARI, J.; GANDOMI-RAVANDI, S. Silver decorated multi-walled carbono nanotubes as a heterogeneous catalyst in the sonication of 2-aryl-2,3-dihydroquinazolin-4(1H)-ones. **RSC Advances**, v. 4, p.11654-11660, 2014. <https://doi.org/10.1039/C3RA47811D>

SANDHYA, S.U.; NITYANANDA, S.A. A Facile One Step Solution Route to Synthesize Cuprous Oxide Nanofluid. **Nanomater Nanotechnol**; v. 3, p. 1–7, 2013.
<https://doi.org/10.5772/56626>

SARIT, K.D. Nanofluids—the cooling medium of the future. **Heat Transfer Eng**; v.27, n.(10), p. 1–2, 2006.

SARKAR, J., GHOSH, P., ADIL, A. A review on hybrid nanofluids: Recent research, development and applications. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, 43 (2015) 164–177. <https://doi.org/10.1016/j.rser.2014.11.023>

SARKAR. J.; A critical review on convective heat transfer correlations of nanofluids. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, 2011, 15 (6), 3271-3277.
<https://doi.org/10.1016/j.rser.2011.04.025>

SAIDUR, R., K. Y. LEONG, AND H. A. MOHAMMAD. A review on applications and challenges of nanofluids. **Renew. Sust. Energ. Rev.** 15, no. 3, p.1646–1668, 2011. <https://doi.org/10.1016/j.rser.2010.11.035>

SAIDUR, R., MENG, T.C., SAID, Z., HASANUZZAMAN, M., KAMYAR, A. Evaluation of the effect of nanofluid-based absorbers on direct solar collector. **Int J Heat Mass Transf**; v.55, n.(21), p. 5899–907, 2012.

SALEHI, J,M, HEYHATMM, RAJABPOUR, A. Enhancement of thermal conductivity of silver nanofluid synthesized by a one-step method with the effect of polyvinylpyrrolidone on thermal behavior. **Appl Phys Lett**; v.102, p. 231907, 2013. <https://doi.org/10.1063/1.4809998>

SANDHYA, S.U., NITYANANDA, S.A. A Facile One Step Solution Route to Synthesize Cuprous Oxide Nanofluid. **Nanomater Nanotechnol**; v. 3, p. 1–7, 2013. <https://doi.org/10.5772/56626>

SEKHAR, Y.R., SHARMA, KV. Study of viscosity and specific heat capacity characteristics of water-based Al₂O₃ nanofluids at low particle concentrations. **J Exp Nanosci**: p.1–17, 2013.

SEN, S.; GOVINDARAJAN, V.; PELLICCIONE, C.J.; WANG, J.; MILLER, D.J.; TIMOFEEVA, E.V. Surface Modification Approach to TiO₂ Nanofluids with High Particle Concentration, Low Viscosity, and Electrochemical Activity. **ACS Appl. Mater. Interfaces** v.7, n. (37), p. 20538–20547, 2015.

SHARMA, P. B.; CHO, I.-H.; PARK, T.; LEE, S.; BONG, K. Enhancement of thermal conductivity of ethylene glycol based silver nanofluids. **Powder Technology**, v. 208, p. 7-19, 2011. <https://doi.org/10.1016/j.powtec.2010.11.016>

SHARMA, K.V, SUNDAR. L.S, SARMA, PK. Estimation of heat transfer coefficient and friction factor in the transition flow with low volume concentration of Al₂O₃ nanofluid flowing in a circular tube and with twisted tape insert. **Int Commun Heat Mass Transfer**; v.36, n.(5), p. 503–7, 2009.

SHEN, B. **Minimum quantity lubrication grinding using nanofluids**. PhD thesis. USA: University of Michigan; 2006.

SHAW, D. J., **Colloid & Surface Chemistry**. 4 ed., Eastbourne, Great Britain, Elsevier Science Ltd, 1992.

SHIMA, P.D., PHILIP, J. Tuning of Thermal Conductivity and Rheology of Nanofluids Using an External Stimulus. **J Phys Chem C**; v.115, p.20097–104, 2011. <https://doi.org/10.1021/jp204827q>

SHIMA, P.D., PHILIP, J., RAJ, B. Synthesis of aqueous and nonaqueous iron oxide nanofluids and study of temperature dependence on thermal conductivity and viscosity. **J Phys Chem C**; v.114, p.18825–33, 2010. <https://doi.org/10.1021/jp107447q>

SHIN, D., BANERJEE, D. Enhancement of specific heat capacity of high-temperature silica-nanofluids synthesized in alkali chloride salt eutectics for solar thermal energy storage applications. **Int J Heat Mass Transfer**; v.54, n.(5–6), p.1064–70, 2011.

SHUKLA, R. K. and DHIR, V. K. Effect of Brownian motion on thermal conductivity of nanofluids. **J. Heat Transf.** v. 130, no. 4, 042406, 2008. <https://doi.org/10.1115/1.2818768>

SHUKLA, G.; AIYER, H. Thermal conductivity enhancement of transformer oil using functionalized nanodiamonds. **IEEE Transactions on Dielectrics and Electrical Insulation**, v.22, n. 4, p. 2185-2189, 2015. <https://doi.org/10.1109/TDEI.2015.004678>

SIDIKA, N. A. C.; JAMILB, M. M.; JAPARA, W. M. A. A.; ADAMU, I. M. A review on preparation methods, stability and applications of hybrid nanofluidos. **Renewable and Sustainable Energy Reviews** v. 80 (2017) 1112–1122. <https://doi.org/10.1016/j.rser.2017.05.221>

SIDIK, N.A.C; MOHAMMED, H.A.; ALAWI, O.A.; SAMION, S. A review on preparation methods and challenges of nanofluids. **International Communications in Heat and Mass Transfer**. v. 54, p. 115-125, 2014. <https://doi.org/10.1016/j.icheatmasstransfer.2014.03.002>

SIVASHANMUGAM, P. Application of Nanofluids in Heat Transfer. **InTech**. Chapter 14. 2012. <https://doi.org/10.5772/52496>

SKOOG, WEST, HOLLER, CROUCH. **Fundamentos da Química Analítica**, 8ª Edição, CAP. 12 Métodos Gravimétricos de Análise. Editora Thomson, 2005.

SOLTANIMEHR, S.; AFRAND, M. Thermal conductivity enhancement of COOH-functionalized MWCNTs/ethylene glycol–water nanofluid for application in heating and cooling systems. **Applied Thermal Engineering**, v.105, n. 25, p. 716-723, 2016. <https://doi.org/10.1016/j.applthermaleng.2016.03.089>

SUGANTHI, K.S., VINODHAN, V.L., RAJAN, K.S. Heat transfer performance and transport properties of ZnO–ethylene glycol and ZnO–ethylene glycol–water nanofluid

coolants. **Appl Energy**; v. 135, p.548–59, 2014.
<https://doi.org/10.1016/j.apenergy.2014.09.023>

SUN, S., MURRAY, C. B., WELLER, D., FOLBES, L., MOSER, A., Monodisperse FePt nanoparticles and ferromagnetic FePt nanocrystal superlattices, **Science**, v. 287, p. 1989–1992, 2000. <https://doi.org/10.1126/science.287.5460.1989>

SUNDAR, L. S.; SINGH, M.K.; RAMANA, E. V.; SINGH, B.; GRÁCIO, J.; SOUSA, A.C.M. Enhanced Thermal Conductivity and Viscosity of Nanodiamond-Nickel Nanocomposite Nanofluids. **Scientific Reports**. vol. 4, n° 4039, p. 1–14, 2014b.

SUNDAR, L. S.; SHUSMITHA, K.; SINGH, M. K.; SOUSA, A. C.M. Electrical conductivity enhancement of nanodiamond–nickel (ND–Ni) nanocomposite based magnetic nanofluids. **International Communications in Heat and Mass Transfer**. v.57, p. 1–7, 2014.
<https://doi.org/10.1016/j.icheatmasstransfer.2014.07.003>

SUNDAR, S., SINGH M.K., SOUSA, A.C.M., SUNDAR, L.S., SINGH, M.K. Enhanced heat transfer and friction factor of MWCNT–Fe₃O₄/water hybrid nanofluids. **Int Commun Heat Mass Transf**; v. 52, p.73–83, 2014.
<https://doi.org/10.1016/j.icheatmasstransfer.2014.01.012>

SUNDAR, L.S., HORTIGUELA, M.J., SINGH, M.K., SOUSA, A.C. Thermal conductivity and viscosity of water based nanodiamond (ND) nanofluids: an experimental study. **Int Commun Heat Mass Transf**; 2016.
<https://doi.org/10.1016/j.icheatmasstransfer.2016.05.025>

SURESH, S., VENKITARAJ, K.P., SELVAKUMAR, P., CHANDRASEKAR, M. Synthesis of Al₂O₃ – Cu/water hybrid nanofluids using two step method and its thermophysical properties. **Colloids Surf A: Phys Chem Eng Asp**; v.388, p. 41–8, 2011.
<https://doi.org/10.1016/j.colsurfa.2011.08.005>

SURESH, S., VENKITARAJ, K.P., SELVAKUMAR, P. Synthesis, characterization of Al₂O₃ – Cu nano composite powder and water based nanofluids. **Adv Mater Res**, v.328–330, p.1560–7. <https://doi.org/10.1016/j.expthermflusci.2011.11.007>

SURESH, S., VENKITARAJ, K.P., SELVAKUMAR, P., CHANDRASEKAR, M. Effect of Al₂O₃–Cu/water hybrid nanofluid in heat transfer. **Exp Therm Fluid Sci**, v.38, p.54–60, 2012.

TANG, E.; CHENG, G.; MA, X.; PANG, X.; ZHAO, Q. Surface modification of zinc oxide nanoparticle by PMAA and its dispersion in aqueous system, **Applied Surface Science**, vol. 252, no. 14, pp. 5227–5232, 2006. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2005.08.004>

TENG, T.-P.; WANG, W.-P.; HSU, Y.-C. Fabrication and Characterization of Nanocarbon-Based Nanofluids by Using an Oxygen–Acetylene Flame Synthesis System. **Nanoscale Research Letters**, v. 11, p.288, 2016. <https://doi.org/10.1186/s11671-016-1522-6>

THERES, B. T.; SUNDARA, R. Synthesis and nanofluid application of silver nanoparticles decorated graphene. **J Mater Chem.** v. 21, p.9702–9, 2011. <https://doi.org/10.1039/c0jm04106h>

TIMOFEEVA, E.V.; ROUTBORT, J.L.; SINGH, D. Particle shape effects on thermophysical properties of alumina nanofluids. **J Appl Phys.** v.106, 2009.

TIMOFEEVA EV, et al. Thermal conductivity and particle agglomeration in alumina nanofluids: Experiment and theory. **Phys Rev E**, v.76, p.061203, 2007. <https://doi.org/10.1103/PhysRevE.76.061203>

UTOMO, A.T.; POTH, H.; ROBBINS, P.T.; PACEK, A.W. Experimental and theoretical studies of thermal conductivity, viscosity and heat transfer coefficient of titania and alumina nanofluids. **International Journal of Heat and Mass Transfer**, v. 55, p.7772-7781, 2012. <https://doi.org/10.1016/j.ijheatmasstransfer.2012.08.003>

VAJJHA, R.S., DAS, D.K. Experimental determination of thermal conductivity of three nanofluids and development of new correlations. **Int J Heat Mass Transfer**, v.52, p. 4675–82, 2009. <https://doi.org/10.1016/j.ijheatmasstransfer.2009.06.027>

VIALI, W. R. **Síntese e caracterização de nanoaprtículas de maghemita revestidas com ácido oleico para obtenção de fluidos magnéticos a base de óleos isolantes.** Dissertação de mestrado. Universidade Federal de Goiás, Instituto de Química. Goiânia, 2009.

WAMKAM, C.T.; OPOKU, M.K.; HONG, H.; SMITH, P. Effects of pH on heat transfer nanofluids containing ZrO₂ and TiO₂ nanoparticles, **J. Appl. Phys.** v.109, p. 024305-1, 2011. <https://doi.org/10.1063/1.3532003>

WANG, X.J.; ZHU, D.S.; YANG, S. Investigation of pH and SDBS on enhancement of thermal conductivity in nanofluids, **Chem. Phys. Lett.** v.470, p. 107–111, 2009. <https://doi.org/10.1016/j.cplett.2009.01.035>

WANG, X.; XU, X.; CHOI, S.U.S. Thermal conductivity of nanoparticle fluid mixture. **J Thermophys Heat Transf.** v.13, p. 474–480, 1999. <https://doi.org/10.2514/2.6486>

WANG, L., and J. FAN. Nanofluids research: Key issues. **Nanoscale Res. Lett.** 5, no. 8, 2010: 1241–1252. <https://doi.org/10.1007/s11671-010-9638-6>

WANG XQ, MUJUMDAR AS. Review on nanofluids. Part II: experiments and applications. **Braz J Chem Eng.** v.25, n.04, p.631–48, 2008. <https://doi.org/10.1590/S0104-66322008000400002>

WARD, S.G. Properties of well-defined suspensions of solids in liquids. **J. Oil Colour Chem Association.** v.38, 9, 1955.

WEI, X.; WANG, L. Synthesis and thermal conductivity of microfluidic copper nanofluids. **Particuology**, vol.8, n°3, p. 262-271, 2010. <https://doi.org/10.1016/j.partic.2010.03.001>

WEN, D.; LIN, G.; VAFAEI, S.; ZHANG, K. Review of nanofluids for heat transfer applications. **Particuology**, v. 7, n.2, p.141–150, 2009. <https://doi.org/10.1016/j.partic.2009.01.007>

WEN, D.; DING, Y. Formulation of nanofluids for natural convective heat transfer applications. **International Journal of Heat Fluid Flow**, 2005, vol. 26, p. 855-864. <https://doi.org/10.1016/j.ijheatfluidflow.2005.10.005>

WEI, B.; ZOU, C.; YUAN, X.; LI, X. Thermo-physical property evaluation of diathermic oil based hybrid nanofluids for heat transfer applications. **International Journal of Heat and Mass Transfer**, v. 107, p. 281-287, 2017. <https://doi.org/10.1016/j.ijheatmasstransfer.2016.11.044>

WITHARANA, S.; PALABIYIK, I.; MUSINA, Z.; DING, Y. **Powder Technol.** v. 239, p. 72–77, 2013. <https://doi.org/10.1016/j.powtec.2013.01.039>

WITHARANA, S.; CHEN, H.; DING, Y. **Nanoscale Res. Lett.** v. 6, n. (1), p. 1–6, 2011. <https://doi.org/10.1186/1556-276X-6-231>

WITHARANA, S.; AL, E.T.; **Nanopart. Res.** v. 14, n.(5), p. 1–11, 2012. <https://doi.org/10.1007/s11051-012-0851-3>

XIE, H.Q., WANG, J.C., XI, T.G., LIU, Y. Thermal conductivity of suspensions containing nanosized SiC particles. **Int J Thermophys**, v.23, n.(2), p. 571–80, 2002a.

XIE, H., WANG, J., XI, T., LIU, Y., AI, F., WU, Q. Thermal conductivity enhancement of suspensions containing nanosized alumina particles. **J Appl Phys.** v.91, n.7, p. 4568–72, 2002b. <https://doi.org/10.1063/1.1454184>

XIE, H., LEE, H., YOU, W., CHOI, M. Nanofluids containing multiwalled carbon nanotubes and their enhanced thermal properties. **J Appl Phys**, v.94, n.(8), p.4967–71, 2003.

XUAN, Y. and LI, Q. Heat transfer enhancement of nanofluids. **Int. J. Heat Fluid Flow**, v. 21, p. 58-64, 2000. [https://doi.org/10.1016/S0142-727X\(99\)00067-3](https://doi.org/10.1016/S0142-727X(99)00067-3)

XUAN, Y.M., ROETZEL, W. Conceptions for heat transfer correlation of nanofluids. **Int J Heat Mass Transfer**, v.43, n.19, p. 3701–7, 2000. [https://doi.org/10.1016/S0017-9310\(99\)00369-5](https://doi.org/10.1016/S0017-9310(99)00369-5)

YANG, Y., GRULKE, E.A., ZHANG, Z.G., WU, G. Thermal and rheological properties of carbon nanotube-in-oil dispersions. **J Appl Phys**, v.99, p.114307, 2006. <https://doi.org/10.1063/1.2193161>

YANG Y. **Carbon nanofluids for lubricant application**. PhD thesis. University of Kentucky; 2006.

YARIV I., LIPOVSKY A., GEDANKEN A., LUBART R., FIXLER D. Enhanced pharmacological activity of Vitamin B12 and Penicillin as nanoparticles. **International Journal of Nanomedicine**. v.10, n°1, p. 3593-3601, 2015.

YARMAND, H.; GHAREHKHANI, S.; AHMADI, G.; SHIRAZI, S.F.S.; BARADARAN, S.; MONTAZER, E.; ZUBIR, M. N. M.; ALEHASHM, M. S.; KAZI, S.N.; DAHARI, M. Graphene nanoplatelets–silver hybrid nanofluids for enhanced heat transfer. **Energy Conversion and Management**, v.100, p. 419–428, 2015. <https://doi.org/10.1016/j.enconman.2015.05.023>

YEGANEH, M., SHAHTAHMASEBI, N., AHMAD, K., GOHARSHADI, E.K, YOUSSEFI, A., ŠILLER, L. Volume fraction and temperature variations of the effective thermal conductivity of nanodiamond fluids in deionized water. **Int J Heat Mass Transf.** v. 53, n.(15), p.3186–92, 2010.

YOO D-H, HONG KS, YANG H-S. Study of thermal conductivity of nanofluids for the application of heat transfer fluids. **Thermochim Acta**, v.455, n.(1–2), p. 66–9, 2007.

YOUNES, H., CHRISTENSEN, G., LUAN, X., HONG, H., SMITH, P. Effects of alignment, pH, surfactant, and solvent on heat transfer nanofluids containing Fe₂O₃ and CuO nanoparticles. **J Appl Phys**, v.111, p. 064308, 2012. <https://doi.org/10.1063/1.3694676>

YOUSEFI, T.; VEYSI, F.; SHOJAEIZADEH, E.; ZINADINI, S. An experimental investigation on the effect of pH variation of MWCNT-H₂O nanofluid on the efficiency of a flat-plate solar collector, **Solar Energy**, v. 86, p. 771–779, 2012. <https://doi.org/10.1016/j.solener.2011.12.003>

YU, W.; XIE, H. A review on nanofluids: preparation, stability mechanisms and applications. **Journal os Nanomaterial**, vol. 2012, p. 17, 2012.

YU, W.; XIE, H.; CHEN, L.; LI, Y. Investigation on the thermal transport properties of ethylene glycol-based nanofluids containing copper nanoparticles, **Powder Technol.** v.197, p. 218 – 221, 2010. <https://doi.org/10.1016/j.powtec.2009.09.016>

YU W, XIE H, WANG X, WANG X. Significant thermal conductivity enhancement for nanofluids containing graphene nanosheets. **Phys Lett A**, v.375, p. 1323–8, 2011. <https://doi.org/10.1016/j.physleta.2011.01.040>

YU, W.; XIE, H.; BAO, D. Enhanced thermal conductivities of nanofluids containing graphene oxide nanosheets. **Nanotechnology**, v.21, p. 055705, 2010. <https://doi.org/10.1088/0957-4484/21/5/055705>

YU-ZHEN, L., XIAO-XIN, L., YUE-FAN, D., FO-CHI, W., CHENG-RONG, L. (2010). Preparation and breakdown strength of TiO₂ fluids based on transformer oil. In: PROCEEDINGS OF 2010 ANNUAL REPORT CONFERENCE ON ELECTRICAL INSULATION AND DIELECTRIC PHENOMENA (CEIDP) (pp. 1–3), 17–20 Oct 2010. <https://doi.org/10.1109/CEIDP.2010.5723974>

ZARIFI E, JAHANFARNIA G. Subchannel analysis of TiO₂ nanofluid as the coolant in VVER-1000 reactor. **Prog Nucl Energy**. v.73, p.140–52, 2014.

ZEINALI HERIS, S.; NASR ESFAHANY, M.; ETEMAD, S.G. Experimental investigation of convective heat transfer of Al₂O₃/water nanofluid in circular tube. **Int J Heat Fluid Flow**, v.28, n.(2), p. 203–10, 2007. <https://doi.org/10.1016/j.pnucene.2014.02.004>

ZHANG H, CHEN HJ, DU X, WEN D. Photothermal conversion characteristics of gold nanoparticle dispersions. **Sol Energy**, v.100, p. 141–7, 2014. <https://doi.org/10.1016/j.solener.2013.12.004>

ZHANG, W.F.; HE, Y.L.; ZHANG, M.S.; YIN, Z.; CHEN, Q. Raman scattering study on anatase TiO₂ nanocrystals, **J. Phys. D. Appl. Phys.** v.33, p. 912–916, 2000. <https://doi.org/10.1088/0022-3727/33/8/305>

ZHOU L-P, WANG B-X, PENG X-F, DU X-Z, YANG Y-P. On the specific heat capacity of CuO nanofluid. **Adv Mech Eng**, v.2010, n.(172085), p.1–4, 2010.

ZHU, H.T.; LIN, Y.S.; YIN, Y.S. A novel one-step chemical method for preparation pf copper nanofluids. **Journal of colloid and Interface Science**, v.277, n°1, p. 100-103, 2004. <https://doi.org/10.1016/j.jcis.2004.04.026>

ZHU, J.; LI, D.; CHEN, H.; YANG, X.; LU, L.; Wang, X. Highly Dispersed CuO Nanoparticles, Prepared by a Novel Quick Precipitation Method. **Mater Lett**. v.58, p.3324–7, 2004a. <https://doi.org/10.1016/j.matlet.2004.06.031>

ZHU, D.; LI, X.; WANG, N.; WANG, X.; GAO, J.; LI, H. Dispersion behaviour and thermal conductivity characteristics of $\text{Al}_2\text{O}_3\text{--H}_2\text{O}$ nanofluids. **Curr Appl Phys.** v.9, n°1, p.131–9, 2009b. <https://doi.org/10.1016/j.cap.2007.12.008>

ZHU, H.; ZHANG, C.; TANG, Y.; WANG, J.; REN, B.; YIN, Y. Preparation and thermal conductivity of suspensions of graphite nanoparticles, **Carbon**, vol. 45, no. 1, p. 226–228, 2007. <https://doi.org/10.1016/j.carbon.2006.07.005>