



Hugo Daniel de Sousa Marques **Desenvolvimento e caracterização de suspensões com potencial eletroreológico**



**Hugo Daniel de Sousa
Marques**

**Desenvolvimento e caracterização de suspensões
com potencial eletroreológico**

Dissertação apresentada à Universidade de Aveiro para cumprimento dos requisitos necessários à obtenção do grau de Mestre em Engenharia Mecânica, realizada sob a orientação científica da Doutora Mónica Sandra Abrantes de Oliveira Correia, Professora Auxiliar do Departamento de Engenharia Mecânica da Universidade de Aveiro

Dedico este trabalho aos meus pais, Manuel e Maria e, ao meu irmão João como forma de gratidão.

O júri

Presidente	Prof. Doutor João Alexandre Dias de Oliveira Professor Auxiliar do Departamento de Engenharia Mecânica – Universidade de Aveiro
Arguente	Doutor Bruno Cardoso Lamas Engenheiro de Petróleo, Exploração & Produção, Galp Energia S.A.
Orientador	Prof. Doutora Mónica Sandra Abrantes de Oliveira Correia Professora Auxiliar do Departamento de Engenharia Mecânica – Universidade de Aveiro

agradecimentos

A presente dissertação de mestrado marca uma mudança de paradigma na minha vida pessoal e académica, pelo que gostaria de agradecer a todas as pessoas que contribuíram de forma construtiva para a sua concretização.

Quero agradecer à Doutora Mónica Sandra Abrantes de Oliveira Correia, orientadora da tese em causa, pela sua orientação e capacidade motivadora ao longo de todos estes meses.

Quero igualmente agradecer ao Engenheiro Bruno Abreu por todo o auxílio prestado em ambiente laboratorial e pela disponibilidade apresentada para o debate de ideias.

Por fim, o meu profundo agradecimento aos meus pais e irmão pelo incentivo, sacrifícios e apoio dado ao longo dos anos.

palavras-chave

Nanofluidos, nanotubos de carbono, densidade, viscosidade, condutividade térmica, fluidos eletroreológicos

resumo

Em virtude das exigências do mercado, a inovação e progresso, nas mais variadas áreas, são imposições que visam a obtenção de resultados práticos e tangíveis. Neste sentido, para dar resposta aos desafios atuais, no âmbito da nanotecnologia, surge uma alternativa aos fluidos convencionais, denominados de nanofluidos, que se caracterizam pela suspensão de nanopartículas num fluido base. Estes, quando em base aquosa, apresentam um elevado potencial enquanto fluidos de permuta devido à melhoria das suas propriedades comparativamente aos fluidos convencionais, facto que é consensual entre a comunidade científica. Contrariamente, a eficiência da transferência de calor a elevadas temperaturas através de nanofluidos em solventes orgânicos é ainda um assunto de enorme desconhecimento. Aliado a este facto emergem os fluidos eletroreológicos que possuem, também eles, um grande potencial em aplicações de controlo inteligente em diferentes áreas de relevo, como a indústria automóvel e eletrotécnica. No entanto, devido à dificuldade de desenvolver nanofluidos estáveis sem precipitação de sedimentos, a escassez de estudos experimentais em torno de fluidos ER é uma inevitabilidade.

Como forma de contribuir para um maior conhecimento dos referidos assuntos surge a presente tese com o objetivo de desenvolver e caracterizar suspensões de nanotubos de carbono de múltipla parede em óleo de silicone. Após se conseguir um nanofluido com condições de estabilidade coloidal satisfatórias, nomeadamente, um nanofluido com concentração de 0.01% de *MWCNT*, procedeu-se à caracterização termofísica do mesmo, em que foram medidas a densidade, viscosidade e condutividade térmica.

Com este trabalho foi possível perceber, ainda que com concentrações reduzidas, que é possível dispersar nanotubos de carbono em óleo de silicone com recurso à funcionalização covalente e não-covalente. Além disso, concluiu-se também que estes nanofluidos não se classificam como bons fluidos de permuta, visto que não apresentaram melhorias na condutividade térmica em relação aos fluidos base. Ainda assim, é evidente a necessidade de realizar novos trabalhos de investigação tendo em vista a ratificação dos resultados obtidos.

keywords

Nanofluids, carbon nanotubes, density, viscosity, thermal conductivity, electrorheological fluids.

abstract

By virtue of the market demands, innovation and progress are the factors which require practical and tangible results in the most diverse areas. In this sense, in order to respond to the current challenges in the nanotechnology field, an alternative to the conventional fluids arise, the so called nanofluids, characterized by nanoparticles suspension in the base fluid. These, when in an aqueous base, present a great potential as exchange fluids, due to the improvement of its properties in comparison with the conventional fluids. This fact is consensual among the scientific community. On the other hand, the heat transfer efficiency at high temperatures through nanofluids in organic solvents is still ill-understood. Together with this fact emerge the electrorheological fluids, which have a great potential regarding intelligent control applications in several relevant areas, as the automotive and electro technical industries. However, due to the difficulty in the development of stable nanofluids without precipitation of sediments, there is shortage of experimental studies focused on the ER fluids. So as to contribute with new insights regarding the previously cited topics, this thesis aims to develop and characterize multi-walled carbon nanotubes suspension in silicon oil. After the development of a nanofluid with satisfactory colloidal stability conditions, in particular a nanofluid with 0.01% MWCNT concentration, the thermophysical properties were characterized via density, viscosity and thermal conductivity measurements. This work allowed to understand, although in small concentrations, that it is possible to disperse carbon nanotubes in silicon oil through covalent and non-covalent interactions. Furthermore, it can also be concluded that these nanofluids do not classify as good exchange fluids, since they did not present improvements in what concerns thermal conductivity when compared with the base fluids. Even so, it is evident the necessity of performing new studies to validate the obtained results.

ÍNDICE

ÍNDICE DE FIGURAS	III
ÍNDICE DE TABELAS	V
NOMENCLATURA	VII
1 INTRODUÇÃO	1
1.1 MOTIVAÇÃO.....	1
1.2 NANOFLUIDOS DE <i>MWCNT</i>	1
1.3 OBJETIVOS.....	3
1.4 GUIA DE LEITURA.....	3
2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	5
2.1 NANOFLUIDOS.....	5
2.2 FLUIDOS ELETROREOLÓGICOS.....	5
2.2.1 Fase dispersa.....	6
2.2.2 Fase contínua.....	8
2.3 PREPARAÇÃO DE NANOFLUIDOS.....	8
2.3.1 Métodos de passo único.....	8
2.3.2 Métodos de dois passos.....	9
2.4 ESTABILIDADE DOS NANOFLUIDOS.....	10
2.4.1 Estabilização química.....	10
2.4.2 Estabilização mecânica.....	12
2.4.3 Métodos de avaliação da estabilidade dos nanofluidos.....	14
2.5 PROPRIEDADES TERMOFÍSICAS DOS NANOFLUIDOS.....	15
2.5.1 Densidade.....	15
2.5.2 Viscosidade.....	16
2.5.3 Condutividade térmica.....	19
3 PREPARAÇÃO DE NANOFLUIDOS	23
3.1 PRIMEIRA ABORDAGEM EXPERIMENTAL.....	23
3.2 SEGUNDA ABORDAGEM EXPERIMENTAL.....	25
3.3 TERCEIRA ABORDAGEM EXPERIMENTAL.....	27

3.4	FUNCIONALIZAÇÃO DE <i>MWCNT</i>	29
3.5	INFLUÊNCIA DO DISPERSANTE NOS <i>MWCNT</i>	31
4	CARACTERIZAÇÃO DO NANOFLUIDO	35
4.1	FUNCIONALIZAÇÃO DE <i>MWCNT</i>	35
4.2	QUALIDADE DA FUNCIONALIZAÇÃO DE <i>MWCNT</i>	36
4.2.1	Identificação dos grupos produzidos	36
4.2.2	Avaliação do comportamento térmico	38
4.2.3	Avaliação da distribuição de tamanhos das nanopartículas	39
4.3	DISPERSÃO DE <i>MWCNT</i>	40
4.4	ESTABILIDADE COLOIDAL	42
4.5	METODOLOGIAS DE MEDIÇÃO	44
4.5.1	Densidade	44
4.5.2	Viscosidade	45
4.5.3	Condutividade Térmica	46
4.6	ANÁLISE GLOBAL DE ERROS	46
5	ANÁLISE DE RESULTADOS	49
5.1	DENSIDADE	49
5.1.1	Análise paramétrica	49
5.1.2	Comparação do modelo teórico com dados experimentais	52
5.2	VISCOSIDADE	53
5.2.1	Análise paramétrica	53
5.3	CONDUTIVIDADE TÉRMICA.....	57
5.3.1	Análise paramétrica	57
6	CONCLUSÕES E TRABALHOS FUTUROS.....	61
7	REFERÊNCIAS	63
8	ANEXOS	73
8.1	ANÁLISE DE ERROS	73
8.2	TABELAS DE RESULTADOS	74
8.2.1	Densidade	74
8.2.2	Viscosidade	76
8.2.3	Condutividade térmica	82
8.3	GRÁFICOS	83

ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 1.1 - Número de publicações por ano sobre nanofluidos de CNT (pesquisa por assunto "nanofluids" e refinado por "carbon nanotubes" no Web of Science a 20 de setembro de 2016)	3
Figura 2.1 - Nanotubos de carbono de parede simples (esquerda) e de parede múltipla (direita) (Lamas, 2013)	7
Figura 3.1 - Rácios CNT-dispersante.....	24
Figura 3.2 - Nanofluidos após 24 horas.....	25
Figura 3.3 - Nanofluidos após 24 horas.....	27
Figura 3.4 - Sedimentação nanofluidos após 24 horas	29
Figura 3.5 – Mecanismo de floculação de CNT através de moléculas de dispersante (Rastogi <i>et al.</i> , 2008).	32
Figura 3.6 – a) SWCNT encapsulado numa micela de dispersante cilíndrica; b) adsorção semi-esférica de moléculas de dispersante em SWCNT; c) adsorção aleatória de moléculas de dispersante em SWCNT (Xin, Xu e Li, 2013).	33
Figura 4.1 – Imagem SEM de MWCNT prístinos (esquerda) e funcionalizados (direita) (Lamas, 2013).	36
Figura 4.2 - Espectro FTIR para MWCNT prístinos e funcionalizados (Lamas, 2013).....	37
Figura 4.3 - Gráfico da análise TGA e conseqüente comparação entre MWCNT prístinos e funcionalizados (d20-40 I5-15) (Lamas, 2013).	39
Figura 4.4 – Imagem SEM de dispersão de MWCNT com energia de ativação de alta intensidade (esquerda) e baixa intensidade (direita).	40
Figura 4.5 –Curva de absorvância do nanofluido para 1000 nm.	43
Figura 5.1 – Variação da densidade do fluido base em função da temperatura.	50
Figura 5.2 – Comparação entre os valores de densidade obtidos experimentalmente e os disponibilizados pelo fornecedor.....	50
Figura 5.3 – Variação da densidade da amostra 2 em função da temperatura.....	51

Figura 5.4 – Comparação entre os valores obtidos para o fluido base e para o nanofluido.	51
Figura 5.5 - Comparação dos valores de densidade entre os dados experimentais e o modelo de Pak e Cho.	53
Figura 5.6 – Comparação da viscosidade medida experimentalmente com os valores do fornecedor.	54
Figura 5.7 – Gráfico da taxa de corte em função da tensão de corte para movimento ascendente e descendente de taxas de corte a 333,15 K.	55
Figura 5.8 – Gráfico da tensão em função da taxa de corte para diferentes temperaturas.	55
Figura 5.9 – Viscosidade do nanofluido em função da temperatura.	56
Figura 5.10 – Comparação da viscosidade em função da temperatura entre o fluido base e o nanofluido.	57
Figura 5.11 – Comparação da condutividade térmica entre dados experimentais obtidos e os valores do fornecedor.	58
Figura 5.12 – Comparação da condutividade térmica entre o fluido base e o nanofluido.	59
Figura 8.1 – Gráfico da viscosidade em função da temperatura referente aos dados do fornecedor.	82
Figura 8.2 - Gráfico da taxa de corte em função da tensão de corte para movimento ascendente e descendente de taxas de corte a 283,15 K.	83
Figura 8.3 - Gráfico da taxa de corte em função da tensão de corte para movimento ascendente e descendente de taxas de corte a 293,15 K.	84
Figura 8.4 - Gráfico da taxa de corte em função da tensão de corte para movimento ascendente e descendente de taxas de corte a 303,15 K.	84
Figura 8.5 - Gráfico da taxa de corte em função da tensão de corte para movimento ascendente e descendente de taxas de corte a 313,15 K.	85
Figura 8.6 - Gráfico da taxa de corte em função da tensão de corte para movimento ascendente e descendente de taxas de corte a 323,15 K.	85

ÍNDICE DE TABELAS

Tabela 2.1: Métodos de produção utilizados na literatura envolvendo nanofluidos com partículas de CNT	13
Tabela 3.1 - Parâmetros referentes à preparação dos primeiros nanofluidos.	23
Tabela 3.2 – Parâmetros referentes à preparação da segunda abordagem experimental	26
Tabela 3.3 - Parâmetros referentes à terceira abordagem experimental	28
Tabela 4.1 – Quantidades necessárias na preparação da amostra medida antes da centrifugação	41
Tabela 4.2 - Quantidades necessárias na preparação da amostra medida após a centrifugação...	41
Tabela 4.3 - Lista de erros associados a cada instrumento.....	47
Tabela 8.1 – Distribuição de T-student.	73
Tabela 8.2 – Dados experimentais obtidos da densidade obtidos para o fluido base.	74
Tabela 8.3 – Dados experimentais obtidos da densidade obtidos para o nanofluido.....	74
Tabela 8.4 - – Dados obtidos para o cálculo da densidade pelo modelo de Pak e Cho.	75
Tabela 8.5 – Valores da densidade disponibilizados pelo fornecedor.....	76
Tabela 8.6 – Resultados e respectivos erros da viscosidade do óleo de silicone para sentido ascendente de taxa de corte.....	76
Tabela 8.7 - Resultados e respectivos erros da viscosidade do óleo de silicone para sentido descendente de taxa de corte.....	77
Tabela 8.8 - Resultados e respectivos erros da tensão de corte do óleo de silicone para sentido ascendente de taxa de corte.....	77
Tabela 8.9 - Resultados e respectivos erros da tensão de corte do óleo de silicone para sentido descendente de taxa de corte.....	78
Tabela 8.10 - Resultados e respectivos erros da viscosidade do nanofluido para sentido ascendente de taxa de corte.	79
Tabela 8.11 - Resultados e respectivos erros da viscosidade do nanofluido para sentido descendente de taxa de corte.....	79

Tabela 8.12 - Resultados e respetivos erros da tensão de corte do nanofluido para sentido ascendente de taxa de corte.	80
Tabela 8.13 - Resultados e respetivos erros da tensão de corte do nanofluido para sentido descendente de taxa de corte.	81
Tabela 8.14 – Valores da condutividade térmica e respectivas temperaturas para o óleo de silicone e nanofluido.	82
Tabela 8.15 – Valores da condutividade térmica disponibilizados pelo fornecedor.	83

NOMENCLATURA

CNT	Nanotubo de carbono
SWCNT	Nanotubo de carbono de parede simples
MWCNT	Nanotubo de carbono de parede múltipla
<i>ER</i>	Eletroreológico
CCVD	Deposição catalítica de vapor químico
VEROS	Evaporação a vácuo sobre substrato de óleo
SANSS	Sistema de síntese de nanopartículas com arco submerso em vácuo
HLB	Equilíbrio hidrofílico-lipofílico
ρ	Densidade
\emptyset	Fração Volúmica
<i>nf</i>	Nanofluido
<i>fb</i>	Fluido base
<i>p</i>	Partícula
φ	Concentração volúmica
<i>V</i>	Volume
<i>m</i>	Massa
<i>A</i>	Absorvância
α	Absortividade molar
<i>l</i>	Distância que a luz atravessa pelo meio
<i>c</i>	Concentração de partículas no meio
μ	Viscosidade
<i>k</i>	Condutividade térmica
σ	Desvio padrão
<i>N</i>	Tamanho da amostra
TGA	Análise termo-gravimétrica
SEM	Microscopia eletrónica de varrimento
FTIR	Espectroscopia infravermelha da transformada de Fourier

1 INTRODUÇÃO

1.1 MOTIVAÇÃO

Na atualidade em que vivemos entre todas as formas de energia produzida, mais de 70 % ocorrem sob a forma de calor. Considerando o rápido aumento da procura mundial de energia, a intensificação do processo de transferência de calor e a redução do desperdício de energia são tarefas cada vez mais importantes à escala global (Wen *et al.*, 2009).

Tendo em consideração que as necessidades dos mercados atuais é um objetivo conjunto da comunidade científica e industrial, é forçoso desenvolver soluções que permitam conciliar a redução dos consumos energéticos com a miniaturização dos equipamentos, aumentando a eficiência dos sistemas de transferência de calor atuais (Gupta *et al.*, 2014).

Os fluidos eletroreológicos (ER) possuem também eles, um grande potencial em aplicações de dispositivos de controlo inteligente em diferentes áreas de relevo, sendo elas a indústria automóvel e eletrotécnica. No entanto, a falta de compreensão clara do seu mecanismo a nível microscópico restringe severamente o desenvolvimento esperado (Gozdalik, Wycislik e Płocharski, 2000). O principal desafio dos fluidos ER heterogéneos prende-se com evitar a sedimentação das partículas de modo a melhorar as suas propriedades (Hao, 2002).

Este trabalho surge no sentido de obter nanofluidos estáveis e homogéneos, combatendo assim o problema da sedimentação, com particular atenção para o uso de óleo de silicone que, dada a sua não polaridade, tem aplicabilidade tanto como fluido ER como fluido de permuta.

1.2 NANOFUIDOS DE *MWCNT*

Ao longo dos últimos vinte anos, muitas investigações têm sido desenvolvidas no sentido de produzir nanofluidos estáveis e compreender o contributo da adição de nanopartículas em diferentes fluidos base. Os resultados presentes na literatura revelam o grande potencial dos nanofluidos de *CNT* enquanto fluidos de transferência de calor, em virtude da grande condutividade térmica que os nanotubos apresentam. Além disso, estas nanopartículas possuem um comportamento semicondutor, apresentando uma melhor condução da eletricidade quando comparadas com diamante ou cobre (Murshed e Castro, 2014).

A rara combinação de propriedades elétricas e mecânicas notáveis dotam os nanotubos com interessantes características eletromecânicas. Estas propriedades tornam-os materiais com excelente potencial para desenvolver fluidos eletroreológicos “não convencionais” que poderiam operar a voltagens consideravelmente baixas para microatuadores e comutadores. Estudos recentes têm demonstrado que os nanotubos de carbono possuem um potencial significativo como atuadores de estado sólido com resposta mecânica aos campos elétricos aplicados (Korotkar *et al.*, 2004; Lozano *et al.*, 2006).

O óleo de silicone surge como fluido preferencial na transferência de calor a elevadas temperaturas. Este facto advém das propriedades deste óleo se manterem praticamente constantes, ou seja, com reduzidas alterações a essas temperaturas. A estabilidade da condutividade térmica numa ampla região de temperaturas resulta da não reatividade química do óleo de silicone, o que equivale dizer que este é quimicamente estável, não apresentando tendência no desencadear de reações químicas. Por conseguinte, o óleo de silicone apenas satisfaz as elevadas transferências de calor, nas condições referidas, quando aditivado com nanopartículas *MWCNT* (Chen *et al.*, 2014). A referida propriedade do óleo aliada à baixa volatilidade e constante dielétrica deste tornam-o um óleo isolante, característicos de fluidos ER (Hao, 2001).

O potencial desta nova alternativa aos fluidos base convencionais têm-se traduzido num crescente número de publicações por parte da comunidade científica, como se pode visualizar na Figura 1.1. Apesar deste facto, a literatura é ainda bastante escassa no que diz respeito à preparação de nanofluidos com óleo de silicone como fluido base, devido à pobre dispersão de *CNT* neste óleo. A dispersão de nanopartículas e a obtenção de um nanofluido estável permanecem como o maior desafio nesta área de investigação (Chen *et al.*, 2014).

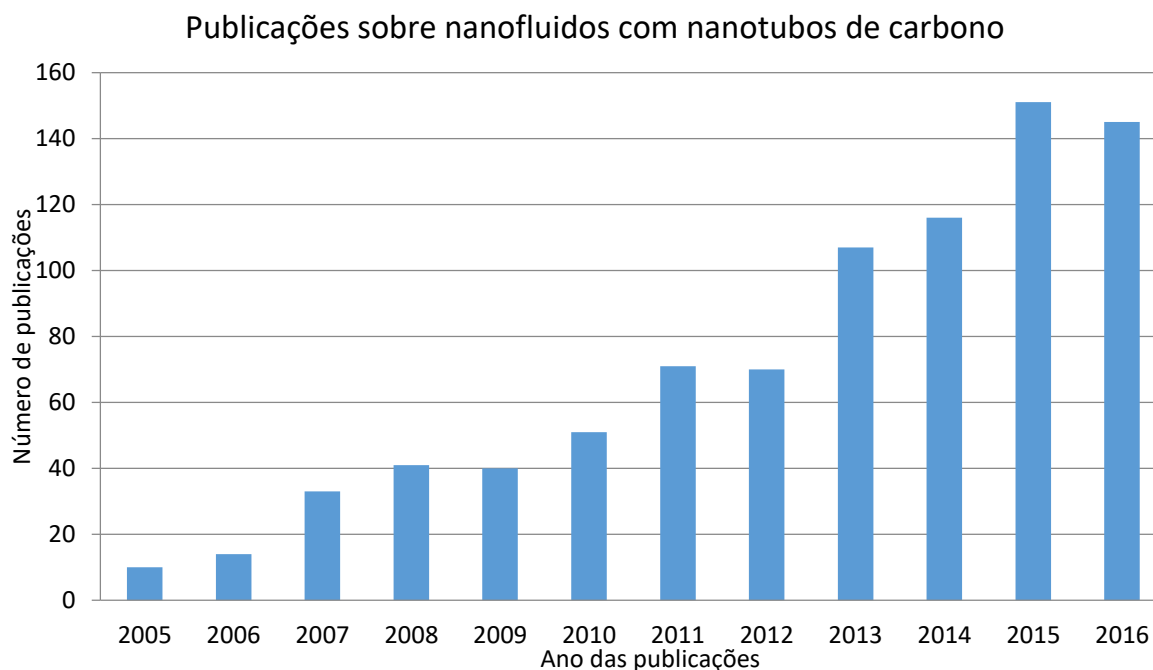


Figura 1.1 - Número de publicações por ano sobre nanofluidos de CNT (pesquisa por assunto "nanofluids" e refinado por "carbon nanotubes" no Web of Science a 20 de setembro de 2016)

1.3 OBJETIVOS

A elaboração da presente dissertação tem como propósito o desenvolvimento de nanofluidos com potencial eletroreológico e a caracterização das suas propriedades termofísicas. Desta forma, propõe-se a adição de nanopartículas de nanotubos de carbono de parede múltipla (*MWCNT*) em óleo de silicone a fim de obter suspensões estáveis. A dispersão das nanopartículas num solvente apolar constitui-se como a principal meta a atingir devido às condicionantes associadas ao processo. Após avaliação da estabilidade coloidal têm-se como objetivo a medição da densidade, viscosidade e condutividade térmica do nanofluido e comparação das suas propriedades relativamente ao fluido base.

1.4 GUIA DE LEITURA

A presente dissertação encontra-se organizada em seis capítulos distintos, subdivididos em diferentes subcapítulos. No capítulo um é proposto o estudo dos nanofluidos de *MWCNT* como forma de colmatar as limitações dos fluidos convencionais. Além disso, são ainda estabelecidos os objetivos e contributos a alcançar com o desenvolvimento desta investigação, assim como o guia da dissertação agora exposto.

No capítulo dois expõe-se uma revisão bibliográfica acerca de nanofluidos de *MWCNT* onde são abordadas as metodologias existentes para a sua produção e estabilização. Por fim, são caracterizadas as propriedades termofísicas dos nanofluidos mencionando o contributo das investigações presentes na literatura.

No capítulo três apresenta-se, em detalhe, todo o desenvolvimento adoptado na preparação de um nanofluido de *MWCNT* em óleo de silicone, bem como a fundamentação associada a fenómenos inerentes à utilização de dispersante como meio de dispersão.

O capítulo quatro consiste na caracterização do nanofluido, preparado no capítulo anterior que apresentou maior estabilidade. Descrevem-se os procedimentos a utilizar na funcionalização de *MWCNT*, assim como a averiguação da qualidade da funcionalização e dispersão de *MWCNT*. É, ainda, apresentado o método de avaliação da estabilidade coloidal da mistura e as metodologias de medição seguidas a caracterização das propriedades termofísicas. Finalmente procede-se a uma análise global de erros relativa aos equipamentos e medições efetuadas.

O quinto capítulo apresenta os resultados experimentais obtidos, assim como a fundamentação teórica a que se recorreu para avaliar o comportamento do nanofluido para as diferentes propriedades termofísicas.

No capítulo seis são relatadas as principais conclusões resultantes da realização do presente estudo, tal como a sugestão de possíveis trabalhos futuros.

2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1 NANOFUIDOS

Os nanofluidos são uma nova classe da engenharia de fluidos que se caracterizam pela dispersão de materiais nanométricos, nomeadamente, nanopartículas, nanofibras, nanotubos, em fluidos base formando suspensões coloidais. Estes, surgem como motivo de interesse com vista a possuírem as suas propriedades termofísicas, tais como condutividade térmica, viscosidade, melhoradas comparativamente ao fluido base. Os nanofluidos possuem ainda propriedades mecânicas, magnéticas e elétricas superiores às do fluido base. Os fluidos base mais utilizados são a água e o óleo (Yu e Xie, 2012).

Estes factos têm demonstrado que os nanofluidos apresentam um grande potencial para diferentes áreas, como por exemplo, a transferência e armazenamento de energia, transferência de massa e biomecânica. Em sistemas de duas fases existem alguns problemas associados, em que o grande desafio se prende essencialmente com o garantir a estabilidade desejada para o nanofluido (Yu e Xie, 2012).

2.2 FLUIDOS ELETROREOLÓGICOS

Os fluidos electroreológicos consistem numa suspensão coloidal de partículas dieléctricas dispersas num fluido não condutor (Huang *et al.*, 2006). Estes fluidos designam-se de “smart materials” em virtude da capacidade que apresentam em alterar as suas propriedades reológicas, como a viscosidade, taxa de deformação e tensão de corte quando sujeitos a aplicação de um campo elétrico. As alterações das propriedades do fluido, quando este passa do estado líquido para o estado sólido ocorre em intervalos de tempo de milissegundos. A este fenómeno dá-se o nome de efeito eletroreológico (Yin e Zhao, 2008).

A reversibilidade do efeito eletroreológico é uma característica única, do ponto de vista da aplicabilidade dos fluidos ER, visto que permite alterar continuamente um fluido do estado líquido para o estado sólido dependendo apenas do controlo do campo elétrico (Matter, Liu e Choi, 2012). Assim, os fluidos em causa têm um potencial de utilização em interfaces electrónica-mecânica para transferir e controlar movimento mecânico. Os dispositivos ER mencionados na literatura são sistemas de amortecimento, válvulas de injeção de combustível, válvulas hidráulicas e sistemas de controlo robótico (Hao, 2002).

Kumar *et al.*, estudaram o alinhamento dos *SWCNT* entre eletrodos metálicos quando sujeitos a corrente contínua e a influência de campos elétricos na concentração e comportamento no alinhamento de *CNT*, onde concluíram que a densidade dos nanotubos alinhados é grandemente influenciada pela magnitude do campo e aumenta com o aumento da densidade do campo elétrico. Além disso, verificaram que a redução da concentração de *CNT* na suspensão diminui a densidade de nanotubos alinhados sobre os elétrodos (Kumar *et al.*, 2003).

2.2.1 FASE DISPERSA

A fase dispersa de um fluido é composta por partículas sólidas, com dimensões de 0.1-100 μm , ou materiais líquidos. As principais partículas utilizadas na preparação de fluidos electrorreológicos classificam-se como orgânicas e poliméricas e em inorgânicas. Estas últimas subdividem-se em óxidos e não-óxidos. As partículas orgânicas e poliméricas mais comuns são compostas por polianilinas, polipirrole e poliactilonitrila oxidado. Os óxidos de alumínio (Al_2O_3), óxido de cobre (Cu_2O), óxido de magnésio (MgO) e dióxido de titânio são os óxidos utilizados na categoria dos inorgânicos. Quanto aos não-óxidos inorgânicos as partículas comuns são os aluminossilicatos, zeólitos e sílica alumina (Hao, 2002).

A composição química, a geometria e as dimensões das partículas dispersas são fatores que influenciam consideravelmente as propriedades dielétricas do fluido, visto afetarem a formação das estruturas fibrosas (Hao, 2001, 2002).

Os materiais líquidos têm como função evitar problemas de sedimentação, frequentemente, associados à dispersão de partículas sólidas. Deste modo, são de comum utilização polissiloxanos LC, poli(γ -glutamate) e poli(n -hexyl isocyanate). É ainda possível encontrar na literatura, estudos com partículas ou materiais líquidos diferentes dos referidos (Hao, 2002).

2.2.1.1 NANOTUBOS DE CARBONO

Um nanotubo de carbono (*CNT*) é um arranjo hexagonal de átomos de carbono enrolado, formando um cilindro oco, longo e fino. O seu comprimento é variável relativamente à ordem de grandeza, podendo ser de algumas centenas de nanómetros ou até atingir dezenas de micrómetros (Wepasnick *et al.*, 2010). Os *CNT* podem possuir duas formas estruturais, os nanotubos de parede única (*single-walled carbon nanotubes - SWCNT*) e os nanotubos de parede múltipla (*multi-walled carbon nanotubes – MWCNT*), representados na Figura 2.1.

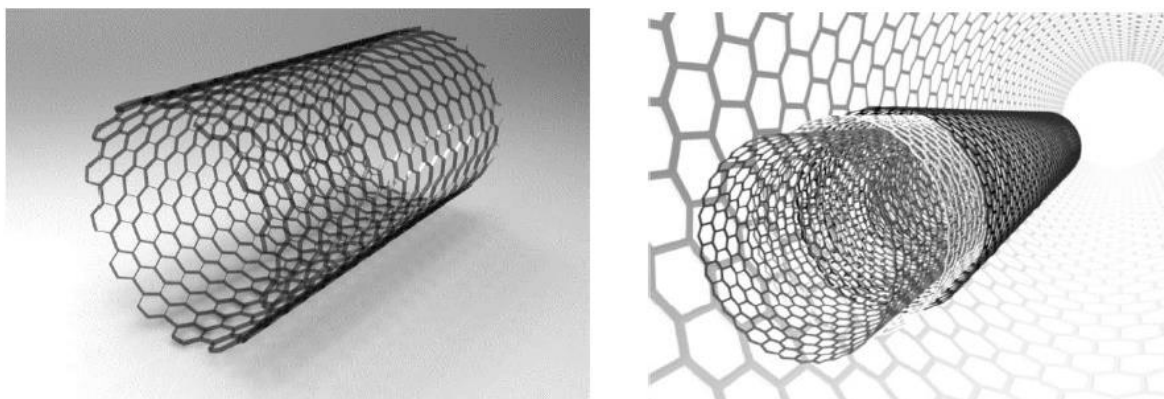


Figura 2.1 - Nanotubos de carbono de parede simples (esquerda) e de parede múltipla (direita) (Lamas, 2013)

Os *SWCNT* possuem diâmetros compreendidos entre 1 e 10 nanómetros e, são geralmente tapados nas extremidades. Por oposição, os diâmetros dos *MWCNT* são superiores, variando entre 5 e algumas centenas de nanómetros, visto que na sua constituição é formado por diversos cilindros concêntricos, unidos pelas forças de *van der Waals*. Assim, os *CNT* dispõem de uma elevada razão entre o comprimento e o diâmetro das nanopartículas que, usualmente, se designa de razão de aspeto. (Wepasnick *et al.*, 2010).

Os *CNT* apresentam um comportamento idêntico ao de metais e semicondutores, exibindo uma condutividade elétrica e térmica superior à do cobre e diamante (Murshed e Castro, 2014).

A síntese e fabricação de *CNT* podem ser obtidas por recurso a técnicas de *bottom-up* ou *top-down*. A abordagem *bottom-up* tem como ponto de partida os átomos e moléculas para construir as nanoestruturas, enquanto que as técnicas *top-down* usam materiais macroscópicos que são sucessivamente miniaturizados até se conseguirem estruturas nanométricas (Murshed e Castro, 2014).

Existem diferentes técnicas de sinterização de *CNT*, sendo a *CCVD* (*catalytic chemical vapor deposition*) uma das mais utilizadas na produção de *CNT*, incluindo-se nas técnicas de *bottom-up*. Esta permite a síntese de *CNT* com comprimentos e diâmetros controlados pela manipulação do tempo da reação química e da entidade molecular utilizada (Murshed e Castro, 2014).

A descarga elétrica (*arc-discharge*) é também um método comum na produção de *CNT* por abordagem *bottom-up*. A referida técnica é aplicada quando se pretende produzir *SWCNT* e *CNT* com diâmetro reduzido. A produção em pequena escala é uma condicionante desta técnica que, por esse motivo, acarreta custos elevados (Murshed e Castro, 2014).

2.2.2 FASE CONTÍNUA

A fase contínua de um fluido ER é a líquida, tratando-se de um fluido não condutor com elevada estabilidade química e baixa volatilidade, sendo um óleo isolante o mais utilizado. Aliado a estas características o fluido deve ter ainda uma viscosidade baixa e uma densidade, resistividade dielétrica e estabilidade química elevadas. Em virtude das propriedades dielétricas e da viscosidade, a fase contínua influencia o tempo de resposta do fluido ER, no entanto, não tem qualquer impacto na atividade ER devido à reduzida constante dielétrica. Assim, determinadas partículas, quando dispersas em óleos distintos, não apresentam alteração no seu comportamento eletreológico. Quanto à densidade esta deve ser elevada para melhorar as propriedades de sedimentação das partículas (Hao, 2001, 2002).

Atualmente, os fluidos usados são o óleo de silicone, óleo vegetal, óleo mineral e parafina (Hao, 2002).

2.3 PREPARAÇÃO DE NANOFUIDOS

Na produção de nanofluidos os principais fatores a ter em conta são os materiais das nanopartículas e o fluido base, apesar de este processo exigir o controlo rigoroso de um conjunto de parâmetros importantes de modo a obter fluidos funcionais (Gupta *et al.*, 2014). É determinante que as nanopartículas apresentem elevada dispersão e compatibilidade química com o fluido base, por forma a atingir uma suspensão estável, uniforme, sem a presença de aglomerados e sedimentação das partículas (Fonseca *et al.*, 2013; Yu e Xie, 2012).

O método de passo único e o método de dois passos são as diferentes técnicas existentes para a produção de nanofluidos.

2.3.1 MÉTODOS DE PASSO ÚNICO

O processo de passo único, de um ponto de vista geral, consiste, simultaneamente, na síntese de nanopartículas diretamente no fluido base e consequente dispersão (Yu e Xie, 2012).

Akoh *et al.*, em 1978, propuseram uma técnica de passo único denominada evaporação direta a vácuo (*VEROS* – vacuum evaporation onto a running oil substrate), que se baseia na evaporação das nanopartículas em vácuo sobre um substrato de óleo, pela incidência de um feixe de eletrões com recurso a um disco rotacional (Akoh *et al.*, 1978).

Em 1997, Wagener *et al.* propuseram o processo *VEROS* modificado para a preparação de suspensões com partículas metálicas. Para o efeito, esta técnica recorre à pulverização catódica a elevada pressão (Wagener *et al.*, 1997).

Lo *et al.*, em 2005, prepararam nanofluidos com partículas de cobre e diferentes fluidos dielétricos pelo método *SANSS* (vacuum-submerged arc nanoparticles synthesis system) que consiste na síntese de nanopartículas com arco submerso a vácuo. Como resultado surge a diminuição do aglomerado de partículas e o aumento da estabilidade do nanofluido (Li *et al.*, 2009; Yu e Xie, 2012).

Embora o método de passo único permita a optimização da estabilidade da mistura, este não é o método mais utilizado na preparação de nanofluidos devido à sua complexidade na síntese de suspensões *CNT's* (Murshed e Castro, 2014). A secagem, transporte e armazenamento das nanopartículas são evitados por forma a aumentar a estabilidade do fluido (Yu e Xie, 2012).

Para além disso, este método tem como importante desvantagens o elevado custo associado às transformações físicas exigidas e a presença de resíduos de reagentes derivado das reações incompletas que ocorrem no processo. As impurezas deixadas dificultam a avaliação do contributo das nanopartículas no desempenho dos nanofluidos (Gupta *et al.*, 2014; Yu e Xie, 2012).

2.3.2 MÉTODOS DE DOIS PASSOS

O método de dois passos é amplamente utilizado na síntese de nanopartículas, visto que os processos de produção foram ampliados a níveis de produção industrial, tendo como resultado a produção em massa e de forma económica. Desta forma, este método consiste, primeiramente, em produzir as partículas sob a forma de pós-secos e posterior dispersão no fluido (Yu e Xie, 2012). Na dispersão das partículas recorre-se a agitação por ultrasons ou indução por forças magnéticas (Gupta *et al.*, 2014).

O segundo passo deste processo revela-se como o mais importante, pois apenas com uma mistura uniforme e estável conseguimos obter nanofluidos funcionais. Ainda assim, este facto constitui-se no maior desafio na preparação de nanofluidos.

2.4 ESTABILIDADE DOS NANOFUIDOS

Os nanofluidos não são uma simples mistura entre partículas sólidas e um fluido. Na verdade, este processo de mistura é, relativamente, complexo devido à formação de agregados de partículas. Da aglomeração das nanopartículas resulta não só o entupimento dos canais de escoamento, mas também a criação de sedimentos, alterando deste modo as propriedades do nanofluido. Neste sentido, foram desenvolvidos métodos para evitar os aglomerados e aferir a estabilidade da mistura (Gupta *et al.*, 2014).

A teoria *DLVO* (Derjaguin, Verway, Landau, e Overbeek) sugere que a estabilidade de uma partícula em suspensão é determinada pela soma das forças de *Van der Waals*. Estas forças resultam do movimento browniano das partículas e intensificam-se para razões de aspeto mais elevadas (Missana e Adell, 2000; Yu e Xie, 2012). Desta forma, se as forças atrativas forem superiores às repulsivas as partículas colidem e não se consegue uma solução estável (Yu e Xie, 2012).

Para além das forças referidas, o facto de os *CNT* apresentarem superfícies hidrofóbicas intensifica a propensão para a formação de aglomerados. Deste modo, os métodos de estabilização focam-se no aumento das forças de repulsão entre as partículas e na alteração das superfícies hidrofóbicas em hidrofílicas (Yu e Xie, 2012).

2.4.1 ESTABILIZAÇÃO QUÍMICA

A estabilização química dos nanofluidos divide-se em estabilização esteroquímica e eletroestática. A estabilização estereoquímica baseia-se na reorganização espacial dos átomos numa molécula. A estabilização eletroestática, onde se inclui a funcionalização covalente, corresponde ao acréscimo de grupos iónicos às superfícies das nanopartículas (Ilyas, Pendyala e Marneni, 2014; Yu e Xie, 2012).

2.4.1.1 ESTABILIZAÇÃO ESTEREOQUÍMICA

A técnica de estabilização estereoquímica dos nanofluidos refere-se à adição de agentes de ativação de superfícies, comumente designados de dispersantes (Gupta *et al.*, 2014). Os dispersantes são formados por uma cauda hidrofóbica e uma cabeça hidrofílica que diminuem as forças de atração de *van der Waals* (Gupta *et al.*, 2014; Yu e Xie, 2012).

Em sistemas de duas fases, como é o caso dos nanofluidos, o dispersante localiza-se na zona de contato entre as fases, estabelecendo um grau de continuidade entre as nanopartículas e o fluido pela formação de uma barreira estérica que permite a prevenção do aglomerado (Fonseca *et al.*, 2013; Yu e Xie, 2012). Contudo, os dispersantes apresentam um nível de concentração ótimo, acima da qual começam a formar micelas com as suas próprias moléculas. Acima da concentração crítica referida, o dispersante torna-se um fator perturbador na estabilidade da dispersão (Choi, Yoo e Oh, 2008).

A selecção de um dispersante adequado é especialmente importante para a obtenção de um elevado grau de estabilidade da mistura (Ilyas, Pendyala e Marneni, 2014). Desta forma, quando o fluido base é um solvente polar deve-se escolher um dispersante solúvel em água, caso contrário, deve-se adoptar por um dispersante solúvel em óleo (Yu e Xie, 2012).

Os dispersantes podem ser categorizados em iónicos ou não iónicos. Para os não iónicos deve-se avaliar a solubilidade pelo valor de balanço hidrófilico/lipofílico, denominado *HLB* (*Hydrophilic-Lipophilic Balance*). Assim, para um baixo valor de *HLB* o dispersante tem maior solubilidade em óleo, ao passo que para um elevado valor de *HLB* o dispersante apresenta maior solubilidade em água (Yu e Xie, 2012).

De acordo com diferentes trabalhos experimentais presentes na literatura têm sido utilizados diversos dispersantes na produção de nanofluidos, nomeadamente dodecilsulfato de sódio (*SDS*, $\text{NaC}_{12}\text{H}_{25}\text{SO}_4$), brometo de cetrimónio (*CTAB*, $\text{C}_{19}\text{H}_{42}\text{BrN}$), hexametildissiloxano (*HMDS*, $\text{O}[\text{Si}(\text{CH}_3)_2]_2$), N-hidroxissuccinimida (*NHS*, $\text{C}_4\text{H}_5\text{NO}_3$), dodecilbenzenossulfonato de sódio (*SDBS*, $\text{C}_{18}\text{H}_{29}\text{NaO}_3\text{S}$), polivinilpirrolidona (*PVP*, $(\text{C}_6\text{H}_9\text{NO})_n$) e goma arábica (*GA*) (Garg *et al.*, 2009; Ilyas, Pendyala e Marneni, 2014).

Em 2009, Chen e Xie, utilizaram hexametildissiloxano como dispersante no estudo da optimização da condutividade térmica com nanopartículas *MWCNT* dispersas em óleo de silicone. Além disso, constataram que o dispersante tem uma afetação mínima nas propriedades reológicas do fluido (Chen e Xie, 2009). Liu *et al.*, em 2005, adicionaram o dispersante *NHS* durante a preparação de nanofluidos de *MWCNT* em óleo de motor e verificaram que a presença do dispersante tem um efeito positivo na suspensão em causa, visto a condutividade térmica ser mais alta quando comparado com a mesma suspensão sem dispersante (Liu *et al.*, 2005).

Numa abordagem geral, a alteração das propriedades das superfícies das nanopartículas, em resultado da adição de dispersantes é uma solução válida, na medida em que reduzem os

aglomerados proporcionando suspensões estáveis (Gupta *et al.*, 2014). Não obstante à eficiência dos dispersantes no melhoramento da dispersão das nanopartículas, estes apresentam contrariedades relativas à contaminação na transferência de calor e formação de espumas quando aquecidos. O uso de dispersantes contribui para o aumento da resistência térmica entre as nanopartículas e o fluido (Yu e Xie, 2012).

2.4.1.2 ESTABILIZAÇÃO ELETROESTÁTICA

As técnicas de estabilização eletroestática traduzem-se na utilização de nanopartículas funcionalizadas, apresentando-se como uma alternativa promissora aos dispersantes visto que contorna as contrariedades apresentadas por estes.

A funcionalização covalente é um método comum para garantir a estabilidade dos *CNT*. Este método consiste na modificação de superfície, com a inclusão de novos elementos, convertendo a superfície das nanopartículas em hidrofílicas. A incorporação de grupos funcionais como os grupos carboxílicos e álcoois leva a alteração do pH do nanofluido (Esumi *et al.*, 1996; Xie e Chen, 2011).

Ettefaghi *et al.*, em 2013, constatou que a interação entre o fluido base e as nanopartículas era fraca, o que resultava na coesão dos nanotubos e consequente precipitação da mistura. Como forma de solucionar o problema usou nanopartículas funcionalizadas, com grupos de elevadas cadeias carbónicas, obtendo assim suspensões estáveis (Ettefaghi *et al.*, 2013). Nasiri *et al.*, concluiu experimentalmente que suspensões funcionalizadas apresentam melhor estabilidade, dispersão e condutividade térmica quando comparadas com suspensões obtidas por ultrasons, resultando numa menor propensão para precipitação e formação de aglomerados (Nasiri *et al.*, 2011).

Independentemente da eficácia da funcionalização covalente na alternativa ao uso de dispersantes, este tratamento, em função da intensidade da reação química pode encurtar o *CNT* (Gupta *et al.*, 2014).

2.4.2 ESTABILIZAÇÃO MECÂNICA

A estabilização mecânica baseia-se, usualmente, na aplicação de ultrasons que pela onda de pressão gerada induz cavitação e consequente desaglomeração das partículas. Este fenómeno advém da geração de cargas eletroestáticas na superfície das nanopartículas, que se traduz em forças de repulsão com o fim de promover a estabilidade cinética. No entanto, estes métodos são

sensíveis ao pH da mistura e, por isso, de uso limitado (Fonseca *et al.*, 2013). Outra desvantagem destes processos é a degradação do comprimento dos *CNT*, em cerca de 65% (Hilding *et al.*, 2007).

O excesso de tempo na aplicação de ultrassons também não é benéfico quando se pretende obter soluções estáveis, pois a coalescência nas partículas resulta na formação de agregados. Este facto explica-se pelo aumento na temperatura do nanofluido que, por conseguinte, provoca um aumento do movimento das nanopartículas (Ilyas, Pendyala e Marneni, 2014).

Embora a estabilização química seja o método de estabilização de mistura mais comum, é frequente o uso de ultrassons na dispersão das nanopartículas, por forma a garantir a ruptura dos aglomerados no seio do fluido base (Lamas, 2013).

O tempo e quantidade de energia de ultrassons dependem de fatores como a concentração de nanopartículas e o tipo de fluido base, assim como a potência, frequência ou outras especificações do aparelho de ultrassons (Das, Choi e Patel, 2006; Murshed, Leong e Yang, 2008; Xie e Chen, 2011).

A tabela 2.1 apresenta pesquisas bibliográficas de algumas características relativas à produção de nanofluidos de *CNT*, em concretamente, o tipo de nanopartículas, fluido base, método de produção e modo de estabilização. Como se pode verificar, em todas as investigações os nanofluidos foram produzidos pelo método de dois passos, utilizando óleo como fluido base e *MWCNT* como fase dispersa. Quanto ao modo de estabilização o mais adoptado é o dispersante.

Tabela 2.1: Métodos de produção utilizados na literatura envolvendo nanofluidos com partículas de *CNT*

Investigação	Nanopartícula	Fluido base	Método de produção	Estabilização
(Ashtiani <i>et al.</i> , 2012)	<i>MWCNT</i>	Óleo de transferência	Dois passos	Nenhum
(Zare <i>et al.</i> , 2013)	<i>MWCNT</i>	Óleo de motor	Dois passos	TA/Dispersante
(Vakili <i>et al.</i> , 2012)	<i>SWCNT</i>	Óleo Poly(α -olefin)	Dois passos	Nenhum
(Behesti <i>et al.</i> , 2014)	<i>MWCNT</i>	Óleo Transformador	Dois passos	TA
(Tagmouti <i>et al.</i> , 2015)	<i>MWCNT</i>	Óleo Transformador	Dois passos	Nenhum

(Kasaeian <i>et al.</i> , 2015)	<i>MWCNT</i>	Óleo Mineral	Dois passos	Nenhum
(Chen <i>et al.</i> , 2011)	<i>MWCNT</i>	Óleo de silicone	Dois passos	TA/Dispersante
(Derakhan <i>et al.</i> , 2015)	<i>MWCNT</i>	Óleo de transferência	Dois passos	Nenhum
(Chen <i>et al.</i> , 2009)	<i>MWCNT</i>	Óleo de silicone	Dois passos	TA/Dispersante
(Ettfaghi <i>et al.</i> , 2013)	<i>MWCNT</i>	Óleo de motor	Dois passos	TA
(Yang <i>et al.</i> , 2006)	<i>MWCNT</i>	Óleo Poly(α -olefin)	Dois passos	Dispersante
(Liu <i>et al.</i> , 2005)	<i>MWCNT</i>	Óleo de motor	Dois passos	Dispersante
(Shaikh <i>et al.</i> , 2007)	<i>CNT</i>	Óleo (Poly-alpha-olefin)	Dois passos	TA
(Vakili <i>et al.</i> , 2009)	<i>MWCNT</i>	Óleo lubrificante	Dois passos	Nenhum

T.A – Tratamento ácido

2.4.3 MÉTODOS DE AVALIAÇÃO DA ESTABILIDADE DOS NANOFLUIDOS

Os métodos de avaliação da estabilidade dos nanofluidos são utilizados com o intuito de verificar a qualidade da mistura após a sua estabilização. Os processos aplicados para tal verificação são: o método de sedimentação, a análise do potencial zeta, a análise da absorção espectral e o método com recurso ao analisador *LUMiSizer*.

O método da sedimentação é o mais simples para averiguação da estabilidade dos nanofluidos. Neste método os nanofluidos são classificados como estáveis quando a concentração ou o tamanho das partículas permanece constante ao longo do tempo (Yu e Xie, 2012). A variação de concentração de nanopartículas é obtida por comparação entre diferentes medições, com recurso a um dispositivo experimental (Li *et al.*, 2009).

A concentração de nanopartículas também pode ser medida por espectrofotometria UV-Visível, através da percentagem de absorção de uma dispersão. Este procedimento baseia-se no princípio da análise de absorção espectral e permite conhecer a concentração do nanofluido, por intermédio de uma relação linear entre a intensidade de absorção da radiação e a concentração de partículas no fluido. Este método permite quantificar a concentração dos nanofluidos (Yu e Xie, 2012).

O potencial zeta é uma alternativa aos métodos anteriormente apresentados. Este avalia a estabilidade do nanofluido pela diferença de potencial entre o meio de dispersão e a camada

estacionária de fluido adjacente às partículas. Deste modo, uma mistura coloidal considera-se estável quando o valor de potencial zeta é superior a 25 mV, uma vez que, as forças de repulsão superam as de atração. Em contrapartida, para um valor de potencial zeta inferior a 25 mV o coloide tende a sedimentar (Yu e Xie, 2012).

O *LUMiSizer* averigua a dispersão coloidal por intermédio de um campo centrífugo. Neste método, ao invés dos anteriores, as suspensões não são diluídas. Além disso, também o tempo de análise exigido é bastante inferior comparativamente aos métodos anteriores. Assim, as amostras são submetidas a três campos de centrifugação (RCFs), gerando uma aceleração nos sedimentos a diferentes taxas. A aplicação dos diferentes RCFs permite o cálculo de uma constante de proporcionalidade entre os campos e a velocidade de sedimentação, e deste modo, determinar o tempo útil de estabilidade do nanofluido (Lamas *et al.*, 2012).

2.5 PROPRIEDADES TERMOFÍSICAS DOS NANOFLUIDOS

As propriedades dos fluidos com maior revelância são: a densidade, a condutividade térmica, a viscosidade. Como tal, estas propriedades são conhecidas e tabeladas, mas apenas para os fluidos convencionais. No entanto, o mesmo não acontece para os nanofluidos sendo, por isso, essencial conhecer estas propriedades para fluidos ER.

2.5.1 DENSIDADE

A densidade define-se como o quociente entre a massa e o volume de uma substância. Apresenta-se como uma propriedade termofísica importante, na medida em que influencia as necessidades de bombagem dos sistemas de permuta de calor (Incropera *et al.*, 2007).

A densidade é proporcional à fração volúmica de nanopartículas e de fluido base no sistema. Tendo em conta que a densidade dos sólidos é superior à dos líquidos, no geral, a densidade é tanto maior quanto maior for a concentração de nanopartículas (Chandrasekar, Suresh e Senthilkumar, 2012).

Desde que não existam dados na literatura a densidade dos nanofluidos (ρ_{nf}) calcula-se de acordo com a teoria de mistura através da correlação proposta por Pak e Cho:

$$\rho_{nf} = \phi\rho_p + (1 - \phi)\rho_{fb} \quad 2.1$$

em que ϕ é a fração volúmica das nanopartículas, ρ_p é a densidade das nanopartículas e ρ_{fb} é a densidade do fluido base. De acordo com a correlação anterior verifica-se que a densidade de um nanofluido é uma função linear da fração volúmica (Pak e Cho, 1998).

Sommers e Yerkes adotaram duas metodologias distintas para medirem a densidade do nanofluido de Al_2O_3 em propanol à temperatura ambiente. Na primeira utilizaram um hidrómetro para medir a densidade específica de uma amostra de fluido. Na segunda foi produzida uma amostra de fluido de volume conhecido e em seguida a sua massa foi pesada com uma balança de elevada precisão. Os dados obtidos por ambos os métodos foram comparados, tendo-se observado uma relação quase linear entre a densidade e a concentração das partículas (Sommers e Yerkes, 2010).

Eastman *et al.* aferiram que para nanofluidos com frações volúmicas inferiores a 1% é esperado uma variação inferior a 5 % entre a previsão da densidade e o resultado experimental, apresentando-se válida a previsão teórica para estas condições (Eastman *et al.*, 2004). Pakdaman *et al.* reitera esta conclusão ao obter um erro de 1% para uma fração volúmica de 0.4% de *MWCNT* (Pakdaman, Akhavan-behabadi e Razi, 2012).

A densidade é uma propriedade que, quando comparada com as restantes, carece de atenção por parte da comunidade científica, visto que existem poucos estudos sobre a mesma. Neste sentido, são necessárias novas investigações com o propósito de compreender as limitações desta correlação.

2.5.2 VISCOSIDADE

A viscosidade descreve a resistência interna de um fluido ao escoamento quando sujeito a uma taxa de corte, medindo indiretamente a relação entre a tensão-deformação de um fluido (Nguyen, Boucher e Mintsa, 2007). Esta propriedade termofísica desempenha um papel importante em sistemas de transferência de calor, particularmente, no que diz respeito às necessidades de potência de bombagem e sistemas de arrefecimento (Beheshti, Shanbedi e Zeinali, 2014).

Os fluidos podem apresentar diferentes comportamentos reológicos, sendo eles Newtoniano ou não Newtoniano. Um fluido apresenta um comportamento Newtoniano quando a tensão de corte a que está sujeito aumenta linearmente com o aumento da taxa de deformação, ou seja, quando

a viscosidade se mantém constante independente da taxa de corte. Por oposição, os fluidos não Newtonianos não apresentam a relação linear referida (Beheshti, Shanbedi e Zeinali, 2014).

2.5.2.1 INVESTIGAÇÕES EXPERIMENTAIS

Apesar de as propriedades reológicas se revelarem importantes parâmetros nas aplicações dos nanofluidos, poucas investigações foram realizadas tendo em conta o comportamento reológico de *CNT* (Chen *et al.*, 2011). Contudo, existem estudos na literatura que procuram retratar o comportamento reológico de outros nanofluidos, cujo contributo é importante.

De acordo com a literatura, é possível comprovar que o comportamento reológico dos nanofluidos, em particular a viscosidade, pode ser afectada pela geometria, concentração e dimensões da partícula, pelo fluido base e pela temperatura (Beheshti, Shanbedi e Zeinali, 2014). Porém, verificam-se algumas incoerências entre os resultados dos estudos publicados.

Kole e Dey estudaram a viscosidade em nanofluidos de partículas de cobre em óleo de motor como função da concentração e temperatura e, observaram um comportamento não Newtoniano, em que a pseudoplasticidade se torna relevante com o aumento da concentração de partículas (Kole e Dey, 2013).

Chen *et al.* investigaram os efeitos do fluido base, da concentração e da temperatura no comportamento reológico de *MWCNT*, em diferentes fluidos, nomeadamente, em óleo de silicone, água e glicerol. Estes, observaram um comportamento Newtoniano para todas as concentrações e temperaturas. Além disso, concluíram ainda que a viscosidade dos nanofluidos diminui com o aumento da temperatura (Chen *et al.*, 2011). O comportamento Newtoniano de nanofluidos de *MWCNT* em óleo foi também verificado em outros estudos (Beheshti, Shanbedi e Zeinali, 2014; Chen e Xie, 2009; Derakhshan e Akhavan-behabadi, 2015; Pakdaman, Akhavan-behabadi e Razi, 2012). Esta tendência foi ainda verificada para nanofluidos com nanopartículas de óxido de cobre em óleo de motor (Saeedinia e Razi, 2012).

Segundo investigações referentes a nanofluidos com óleo como fluido base relatam que a viscosidade do nanofluido diminui não linearmente, ou exponencialmente com o aumento da temperatura (Anoop *et al.*, 2014; Chen *et al.*, 2011; Derakhshan e Akhavan-behabadi, 2015; Kole e Dey, 2013; Pakdaman, Akhavan-behabadi e Razi, 2012; Saeedinia e Razi, 2012).

O efeito das dimensões da partícula na viscosidade dos nanofluidos não é ainda consensual entre a comunidade científica. (Prasher *et al.*, 2006) afirmam que as dimensões das partículas não têm

efeito significativo na viscosidade. Contudo, a generalidade dos investigadores evidenciaram que o tamanho e forma das partículas influenciam a viscosidade dos nanofluidos. Em alguns estudos aferiu-se o aumento da viscosidade com a diminuição do tamanho das partículas (Anoop *et al.*, 2014; Lu e Fan, 2008; Namburu *et al.*, 2007), enquanto outras investigações apontaram um tendência inversa (He *et al.*, 2007; Nguyen, Boucher e Mintsá, 2007). Relativamente ao efeito da geometria na viscosidade de um nanofluido, (Timofeeva *et al.*, 2009) demonstraram que partículas longas, como placas ou cilindros, conferem maior viscosidade para a mesma fração de volume quando comparadas com partículas esféricas.

Atualmente, em relação à informação presente na literatura referente à viscosidade dos nanofluidos esta é coerente, visto que a viscosidade aumenta, de forma não linear, com o aumento da concentração volúmica das nanopartículas (Anoop *et al.*, 2014; Chen e Xie, 2009; Chen *et al.*, 2011; Derakhshan e Akhavan-behabadi, 2015; Etefaghi *et al.*, 2013; Kole e Dey, 2013; Pakdaman, Akhavan-behabadi e Razi, 2012; Saeedinia e Razi, 2012).

A viscosidade dos nanofluidos pode ser medida experimentalmente recorrendo a viscosímetros rotacionais. Estes utilizam um recipiente de amostragem cilíndrico de fuso concêntrico e um banho térmico para controlo de temperatura da amostra possibilitando efetuar medições de viscosidade a diferentes taxas de corte e temperaturas (Garg *et al.*, 2009).

2.5.2.2 MODELOS TEÓRICOS

O modelo de Einstein é uma teoria pioneira para prever a viscosidade em nanofluidos em que relaciona a viscosidade do fluido base com a fração volúmica das partículas (Bashirnezhad *et al.*, 2016).

Os modelos atuais partem dos pressupostos do modelo de Einstein, baseando-se na variação da viscosidade para pequenas concentrações volúmicas, todavia, falham por não abordar a influência de fatores de controlo, tais como estágios de temperatura (Khanafar e Vafai, 2011).

Atualmente, recorrendo à literatura, não existem modelos desenvolvidos com o objetivo de descrever nanofluidos com partículas com geometria tubular, exceptuando o modelo de Yiamsawas, que preve erros inferiores a 20% na viscosidade de nanofluidos de MWCNT em diluições de etilenoglicol e água, para concentrações inferiores a 1% e temperaturas até 50°C (Afonso, 2015). Neste modelo, a viscosidade do nanofluido depende da concentração das nanopartículas e da viscosidade do fluido base, considerando ainda a temperatura como variável (Yiamsawas *et al.*, 2013).

Presentemente, nenhum modelo, num abrangente intervalo de concentrações de nanopartículas, tem a capacidade de estimar com precisão a viscosidade de um nanofluido genérico, isto é, não é conhecido um modelo capaz de relacionar com precisão o comportamento da viscosidade com a temperatura (Afonso, 2015). Neste sentido, é ainda necessário continuar a estudar e compreender o comportamento reológico dos nanofluidos.

2.5.3 CONDUTIVIDADE TÉRMICA

A condutividade térmica define-se com a taxa temporal de transmissão de energia sob a forma de calor através de uma substância (Incropera *et al.*, 2007)

2.5.3.1 INVESTIGAÇÕES EXPERIMENTAIS

Ao longo dos anos, diversas investigações foram realizadas no âmbito da condutividade térmica dos nanofluidos. Estas apresentam resultados que evidenciam uma significativa melhoria face aos fluidos base (Beheshti, Shanbedi e Zeinali, 2014; Chen e Xie, 2009). A condutividade térmica, que se apresenta como fator importante na transferência de calor dos nanofluidos, está dependente de diferentes parâmetros, nomeadamente a geometria e tamanho das partículas, a concentração, a temperatura e o valor de pH da mistura. Além disso, efeitos adicionais podem ser gerados como o movimento Browniano devido ao mecanismo das partículas intensificado pelo aumento de temperatura (Beheshti, Shanbedi e Zeinali, 2014; Chandrasekar, Suresh e Bose, 2010; Chen e Xie, 2009; Hwang *et al.*, 2006).

A informação presente na literatura referente ao aumento da condutividade térmica dos nanofluidos com o aumento da fração volúmica é consistente. Contudo, alguns autores afirmam que o aumento da condutividade térmica ocorre de forma linear (Derakhshan e Akhavan-behabadi, 2015) ao passo que outros mostram que a tendência é não linear (Beheshti, Shanbedi e Zeinali, 2014; Ettefaghi *et al.*, 2013; Kole e Dey, 2013; Saeedinia e Razi, 2012). Quanto aos resultados relativos à influência da temperatura na condutividade térmica dos nanofluidos estes também não são consensuais, visto que, existem autores que referem que a condutividade térmica diminui com a temperatura (Chen e Xie, 2009), enquanto que outros citam o inverso (Beheshti, Shanbedi e Zeinali, 2014; Pakdaman, Akhavan-behabadi e Razi, 2012; Saeedinia e Razi, 2012). Xie *et al.* verificaram que a condutividade térmica aumenta com a diminuição das dimensões das partículas (Xie *et al.*, 2003). Os aditivos químicos, como dispersantes, que promovem a estabilização da mistura acabam por influenciar a condutividade térmica dos

nanofluidos (Beheshti, Shanbedi e Zeinali, 2014; Choi, Yoo e Oh, 2008; Derakhshan e Akhavan-behabadi, 2015; Pakdaman, Akhavan-behabadi e Razi, 2012; Saeedinia e Razi, 2012).

Choi *et al.*, em 2001, mediu a condutividade térmica de nanofluidos de MWCNT dispersos em óleo e concluiu que a fração volúmica das nanopartículas é um parâmetro determinante no aumento da condutividade térmica. O autor registou um aumento anormal de 150% da condutividade para uma fração volúmica de 1,5%, quando comparado com o fluido base (Choi *et al.*, 2001). Lamas, pelo estudo da condutividade térmica de nanofluidos de MWCNT em diluições de etilenoglicol em água, aferiu que a geometria, a fração volúmica e as dimensões das nanopartículas são os fatores que contribuem para o aumento da condutividade térmica dos nanofluidos. Este registou um aumento máximo de 18,5% na condutividade térmica para um nanofluido com fração volúmica de 1,5% (Lamas, 2013).

A medição da condutividade térmica em líquidos é uma tarefa difícil, na medida em que é necessário estabelecer um campo de temperaturas unidimensional uniforme e as medições devem ser efetuadas durante um intervalo de tempo reduzido. Assim, consegue garantir-se que não se formam correntes de convecção ao mesmo tempo em que o aquecimento do líquido deve ocorrer, a partir de cima, de modo a facilitar a condução de calor por camadas (Fonseca *et al.*, 2013).

Existem diferentes métodos para a medição da condutividade térmica dos nanofluidos, nomeadamente, o método de prato paralelo em estado estacionário, o método de oscilação da temperatura, o método $3-\omega$ e o método de fio quente transiente (FQT), sendo este último o mais utilizado (Fonseca *et al.*, 2013; Paul *et al.*, 2010).

O método de fio quente transiente baseia-se na medição da temperatura e tempo de resposta de um fio de platina, que quando sujeito a uma descarga elétrica, atua como sonda. Porém, o facto de os nanofluidos serem condutores elétricos dificulta a aplicação direta deste método (Paul *et al.*, 2010).

De modo a combater esta lacuna surgiu o método FQT revestido por Eastman *et al* para medir a condutividade térmica de nanofluidos de Cu em etilenoglicol (Eastman *et al.*, 2001). Este método é amplamente utilizado pela comunidade científica para caracterizar nanofluidos, através dos dispositivos comerciais KD2 e KD2 Pro (Lamas, 2013). Ju *et al.* evidenciaram que as medições obtidas pelo referido método apresentam valores erróneos quando realizadas imediatamente após aplicação de ultrassons (Ju, Kim e Hung, 2016).

2.5.3.2 MODELOS TEÓRICOS

Os modelos para calcular a condutividade térmica de misturas surgem da *Effective Medium Theory (EMT)* de Maxwell, que as considera sistemas heterogêneos constituídos por meio líquido com partículas esféricas em suspensão sem interação térmica (Maxwell, 1881).

Os modelos clássicos que descrevem o comportamento desta propriedade termofísica têm como ponto de partida a *EMT* e têm em conta fatores como a forma das partículas, fração volúmica, condutividade dos materiais que compõem a mistura e a resistência de *Kapitza*, ou seja, a resistência térmica presente nas interações sólido-sólido (Jeffrey e A, 1973).

Estes modelos preveem a condutividade térmica de misturas com partículas à escala micrométrica com relativa precisão, no entanto, não permitem a previsão do comportamento de misturas com partículas nanométricas (Lamas, 2013).

Keblinski *et al.* propuseram mecanismos teóricos responsáveis pelo aumento da condutividade térmica dos nanofluidos sendo eles o movimento Browniano das nanopartículas, a percolação através dos aglomerados e a existência de estruturas em nano-camadas (Keblinski *et al.*, 2002).

O movimento Browniano caracteriza-se pelo movimento aleatório das nanopartículas no fluido que, pelas colisões que resultam do próprio movimento, possibilita a transferência de calor direto quando ocorre o contacto entre partículas (Keblinski *et al.*, 2002; Murshed, 2011).

A teoria da percolação defende a existência de um valor mínimo de concentração de nanopartículas que caracteriza a formação de uma cadeia contínua de partículas, que resultaria num aumento significativo na condutividade térmica do nanofluido. Este mecanismo evidencia-se em partículas de geometria não esférica, como os *CNT* (Lamas *et al.*, 2014).

A presença de camadas intermédias (sólido-líquido) é criada pela estratificação das moléculas de líquido quando em proximidade com as partículas sólidas. Estas nanocamadas atuam como uma ponte térmica entre nanopartículas sólidas e o fluido base, aumentando a condutividade da camada (Trisaksri e Wongwises, 2007).

Os mecanismos apresentados estão associados ao grau de distribuição espacial e à contribuição da interação interparticular térmica (Lamas, 2013). Com o intuito de perceber a influência destes mecanismos no aumento da condutividade térmica diferentes modelos teóricos foram desenvolvidos tendo por base o efeito Browniano (Prasher, Bhattacharya e Phelan, 2005),

formação de agregados (Prasher *et al.*, 2006; Wang, Zhou e Peng, 2003) e as estruturas nanocamada (Yu e Choi, 2003).

Nan *et al.* apresentaram um modelo preditivo para compósitos de *CNT* (Nan, Shi e Lin, 2003). Este, retratado como uma *EMT* mais generalista verificou uma previsão excessiva da condutividade térmica explicado pela não representação da influência das resistências térmicas interfaciais. Estas conclusões levaram os autores a melhorar o modelo no ano seguinte, tendo em consideração a resistência de *Kapitza* (Fonseca *et al.*, 2013). No entanto, o modelo foi desenvolvido tendo em conta que as nanopartículas dispersas apresentam uma distribuição espacial classificada com uma estrutura diluída (Nan *et al.*, 2004).

Em 2013, Lamas, propôs um modelo preditivo denominado *Extended Differential Effective Medium Theory (EDEM-T)*, em que considerou as interações interparticulares e as partículas não esféricas (Lamas, 2013). Este modelo tem por base o modelo de Nan *et al.*, e surge de uma variação da *Differential Effective Medium Theory* de Bruggeman. O modelo considera a condutividade térmica das nanopartículas e do meio, a geometria das nanopartículas, a fração volúmica e a resistência de *Kapitza* como variáveis independentes e pode ser aplicado a dispersões homogêneas de *MWCNT*. Contudo, o modelo *EDEM-T* não contempla a aglomeração de nanopartículas. O autor sugere ainda a inexistência de um comportamento anormal dos nanofluidos ou a presença de mecanismos anteriormente referidos, como o movimento Browniano, percolação através de aglomerados e existência de estruturas nanocamada (Lamas, 2013).

3 PREPARAÇÃO DE NANOFLUIDOS

3.1 PRIMEIRA ABORDAGEM EXPERIMENTAL

Neste capítulo serão apresentados os nanofluidos preparados em laboratório bem como explicações inerentes ao desenvolvimento destes. Os nanofluidos desenvolvidos consistem em uma dispersão de nanotubos de carbono de parede múltipla em óleo de silicone. De notar que a presente dissertação debruça-se sobre a preparação de nanofluidos em solvente de óleo que até ao momento não tinham sido alvo de estudo por parte do grupo de investigação de nanofluidos do departamento de engenharia mecânica da Universidade de Aveiro, GRIDS.

Numa primeira abordagem experimental foram preparados cinco nanofluidos. Em quatro destes nanofluidos todos os parâmetros se mantiveram constantes entre eles, variando-se apenas o rácio *CNT*-dispersante. Relativamente ao quinto nanofluido fixou-se o rácio *CNT*-dispersante em relação a outra amostra e, ao contrário dos restantes nanofluidos, utilizaram-se partículas sem funcionalização covalente. A Tabela 3.1 resume toda a informação conducente às variáveis controladas na preparação dos primeiros nanofluidos de forma a auxiliar a percepção e compreensão do trabalho realizado.

Tabela 3.1 - Parâmetros referentes à preparação dos primeiros nanofluidos.

Amostra	Funcionalização covalente	Funcionalização não covalente	Concentração <i>MWCNT</i> [%]	Rácio <i>CNT</i>-Dispersante	Energia ativação [J]
1	Sim	Sim	0.1	1 : 0,2	12500 (x4)
2	Sim	Sim	0.1	1 : 2	12500 (x4)
3	Sim	Sim	0.1	1 : 50	12500 (x4)
4	Sim	Sim	0.1	1 : 100	12500 (x4)
5	Não	Sim	0.1	1 : 100	12500 (x4)

No que à definição das variáveis diz respeito estas têm como base de fundamentação as investigações presentes na literatura. Assim, explica-se a utilização de *MWCNT* com recurso à funcionalização covalente e não covalente com base no estudo desenvolvido por Chen *et al.* em que para a dispersão de *MWCNT* em óleo de silicone os autores recorrem, também eles, a ambos os tipos de funcionalização (Chen *et al.*, 2014). No entanto, para a amostra cinco apenas a

funcionalização não covalente foi usada. Este facto deve-se aos estudos de suspensões de *MWCNT* em soluções aquosas em que os autores apenas optam por uma forma de funcionalização, ou a funcionalização covalente ou a funcionalização não covalente (Ding *et al.*, 2006; Phuoc, Massoudi e Chen, 2011; Walvekar *et al.*, 2012). O valor da energia de ativação foi escolhido com base no valor utilizado, pelos investigadores do GRIDS, para nanofluidos de base aquosa e justificado no pedido de patente do investigador Bruno Abreu, pertencente ao mesmo grupo de investigação, no qual está também inserida a presente dissertação. A energia ultrasónica de 12500 Joule foi aplicada até prefazer um total de 50000 Joule. Por fim, os rácios utilizados foram o resultado de uma pesquisa realizada a vinte artigos científicos em que os autores apenas recorreram à funcionalização não covalente para dispersar nanotubos de carbono. As investigações referidas tinham como solventes óleo e bases aquosas. A Figura 3.1 resume a informação adquirida.

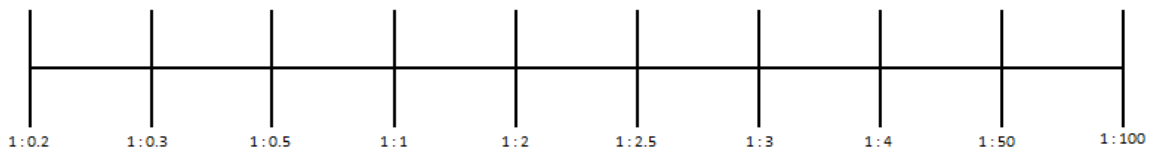


Figura 3.1 - Rácios *CNT*-dispersante

Com o intuito de perceber a influência do dispersante na dispersão dos *CNT*, os valores efetivos de rácios utilizados foram o valor máximo e o mínimo. Com esta opção pretende-se estabelecer os limites do intervalo disponível e após analisar os resultados, restringir o intervalo até se obter o valor ótimo. Ao analisar-se primeiro o maior e menor valor esperaram-se resultados com maior contraste entre si, facilitando a escolha do valor seguinte. Assim, explicam-se também os valores intermédios testados.

Os nanofluidos obtidos pelo método anteriormente enunciado apresentaram uma reduzida estabilidade coloidal tendo as nanopartículas sedimentado em 24 horas. Ao contrário do esperado a globalidade das amostras apresentaram um comportamento semelhante impossibilitando por isso uma análise conclusiva aos resultados obtidos. A classificação de uma baixa estabilidade coloidal, tem por base a incapacidade de obtenção de uma precisa caracterização do nanofluido sob pena de, em determinado momento, as propriedades termofísicas medidas corresponderem ao fluido base e não ao nanofluido.

O método adotado para avaliação da estabilidade coloidal foi a observação a olho nú. Apesar de existirem métodos de avaliação de maior precisão, como análise através de um

espectrofotómetro, numa primeira abordagem o recurso à observação é plausível, uma vez que apenas se pretende uma percepção geral da estabilidade do nanofluido obtido. Na Figura 3.2 é possível observar-se a sedimentação dos *MWCNT*.



Figura 3.2 - Nanofluidos após 24 horas

3.2 SEGUNDA ABORDAGEM EXPERIMENTAL

Nesta segunda abordagem laboratorial houve uma mudança de paradigma em relação à abordagem anterior. Tendo em conta o facto de os resultados anteriores terem sido pouco conclusivos, novas pesquisas foram feitas no sentido de compreender a real influência da quantidade de dispersante para uma mesma massa de nanotubos de carbono. Como resultado da referida pesquisa percebeu-se que a dispersão ideal implica dispersar a maior quantidade de *CNT* na menor quantidade de dispersante, ou seja, a quantidade ideal de dispersante deve ser a suficiente e necessária para formar apenas uma camada envolvente em cada nanopartícula (Li e Church, 2014).

Com base na premissa anterior, no decorrer do procedimento experimental, recorreu-se à centrifugação, após a aplicação do sonicador, de modo a eliminar o dispersante excedente (Li e Church, 2014). No entanto, no capítulo quatro será abordado o procedimento experimental com maior detalhe.

A Tabela 3.2 apresenta, de forma resumida, a informação relevante relativa à preparação dos novos nanofluidos. Comparativamente aos fluidos preparados previamente houve variáveis que se mantiveram inalteradas, seguindo a mesma linha de raciocínio já apresentada, como é o caso da funcionalização covalente e não covalente. Quanto à concentração de *MWCNT* esta foi reduzida, pois quanto menor a quantidade de nanopartículas dispersas numa solução, menores são as forças de atração entre elas e, maior é a probabilidade de se conseguir suspensões estáveis. Além disso, o objetivo primordial da atividade experimental é adquirir o conhecimento para produzir nanofluidos estáveis. Aumentar a concentração de *MWCNT* surge apenas como uma sugestão para trabalhos futuros.

Tabela 3.2 – Parâmetros referentes à preparação da segunda abordagem experimental

Amostra	Funcionalização covalente	Funcionalização não covalente	Concentração <i>MWCNT</i> [%]	Ponta de ultrassons	Energia de ativação [J]
1	Sim	Sim	0.01	Baixa intensidade	6250 (x8)
2	Sim	Sim	0.01	Alta intensidade	6250 (x8)
3	Não	Sim	0.01	Baixa intensidade	6250 (x8)

A energia de ativação, em valor absoluto, não sofreu alterações em relação às amostras anteriores, ou seja, a energia aplicada final foi de 50000 Joule. Contudo, a energia fornecida foi dividida em intervalos de 6250 Joule ao longo de oito vezes. A diminuição da energia fornecida a cada vez e o aumento do número de intervalos tem que ver com o sistema de arrefecimento do nanofluido durante a aplicação do sonicador. Assim sendo, com o objetivo de diminuir a temperatura do nanofluido este é colocado no interior de um recipiente com água. Ao se dividir o total de energia fornecida em intervalos menores, neste caso de oito vezes, é possível renovar a água, que controla o arrefecimento, um maior número de vezes e, desta forma, garantir uma refrigeração mais eficiente do nanofluido.

Os nanofluidos obtidos pelo método descrito estão representados na Figura 3.3. Para o mesmo intervalo de tempo as amostras um e três apresentam estabilidades coloidais distintas, relativamente à amostra dois. Pelo método de observação é possível concluir que a amostra dois apresenta uma alta estabilidade coloidal, uma vez que constitui uma solução homogénea e

uniforme onde apenas é perceptível uma fase da mistura, quando contrastada com as amostras um e três. O facto de o segundo nanofluido ter-se mantido estável cerca de sete dias, tornou-se uma condição suficiente para posterior caracterização do ponto de vista termofísico.

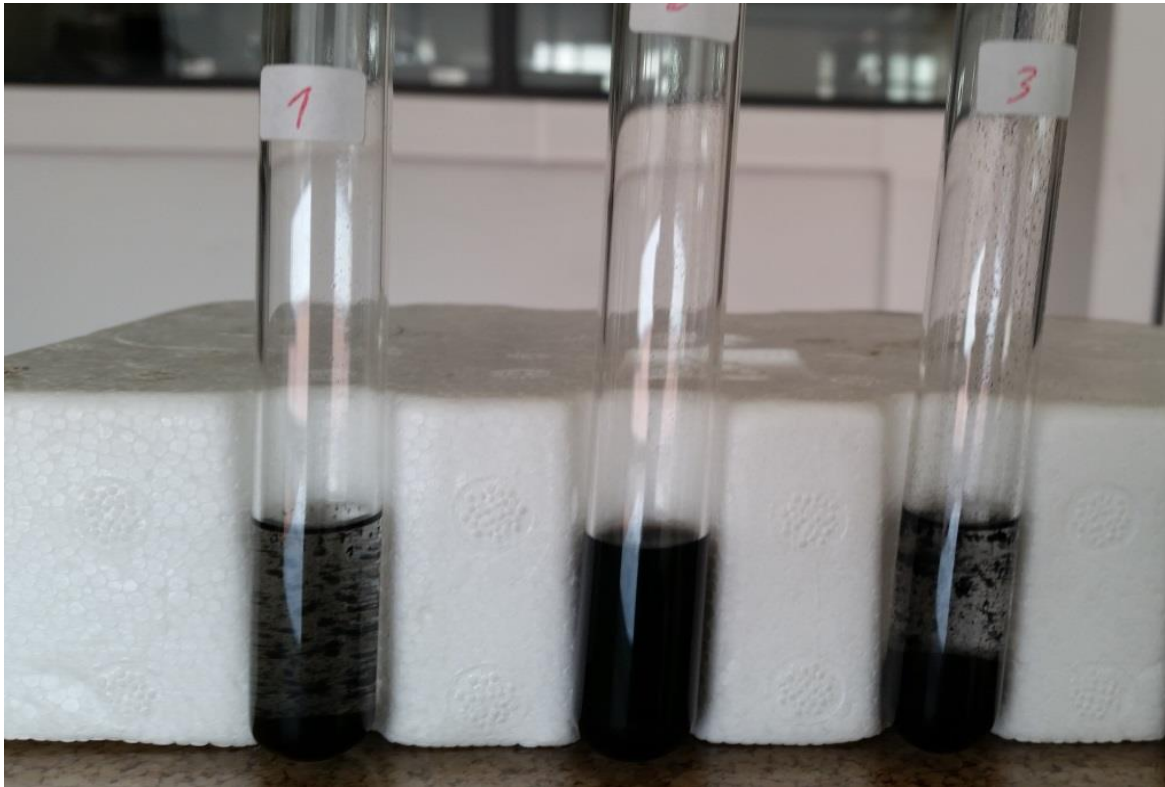


Figura 3.3 - Nanofluidos após 24 horas

3.3 TERCEIRA ABORDAGEM EXPERIMENTAL

A terceira abordagem experimental surge na tentativa de obter nanofluidos com maior estabilidade coloidal comparativamente com os nanofluidos produzidos até ao momento, ou seja, conseguir preparar uma solução estável por um período de tempo superior a sete dias. Assim sendo, o foco neste sub capítulo recai sobre a lavagem superficial dada aos *MWCNT* após a funcionalização covalente.

Atendendo ao facto de a amostra número dois dos nanofluidos preparados anteriormente ser a que apresentou maior estabilidade, as variáveis de controlo dos novos nanofluidos tiveram como ponto de partida as utilizadas na amostra referida. Assim, tendo em vista o assunto que se pretendia estudar apenas se variaram as concentrações das soluções mantendo-se todos os

restantes parâmetros inalterados. A Tabela 3.3 apresenta a informação inerente à preparação dos nanofluidos em causa neste sub capítulo.

Tabela 3.3 - Parâmetros referentes à terceira abordagem experimental

Amostra	Funcionalização covalente	Funcionalização não covalente	Concentração MWCNT [%]	Ponta de ultrassons	Energia de ativação [J]	Acidez da solução [Molar]
1	Sim	Sim	0.01	Alta intensidade	6250 (x8)	0.1
2	Sim	Sim	0.01	Alta intensidade	6250 (x8)	1
3	Sim	Sim	0.01	Alta intensidade	6250 (x8)	10

Efectivamente, a atividade laboratorial consistiu em preparar três soluções de HCl com diferentes concentrações de ácido. Posto isto, os *MWCNT* foram mergulhados nas soluções preparadas durante 24 horas com o intuito de se obterem nanotubos de carbono com diferentes níveis de acidez superficial. De seguida os nanotubos foram secos num forno a 373.15 K tornando-se partículas duras. O restante procedimento foi realizado do mesmo modo que na segunda abordagem. De notar que as dimensões dos *MWCNT* usados é em, todas as abordagens laboratoriais, de 20-40 nm de diâmetro e de 5-15 μm de comprimento.

As diferentes concentrações de ácido presentes nas soluções preparadas levam a que a superfície dos *MWCNT* se encontre carregada com iões de polaridades opostas. Isto significa que as partículas banhadas pela solução mais ácida, na sua superfície, irão apresentar uma maior percentagem de iões com cargas positivas e uma menor percentagem de iões com carga negativa. O recíproco também se verifica para as partículas lavadas com a solução menos ácida. Com isto, pretendia-se perceber que influência as referidas cargas representam na interação que ocorre entre o dispersante e os *MWCNT*.

O resultado obtido nos nanofluidos está presente na Figura 3.4. A estabilidade das suspensões obtidas é em tudo semelhante à dos nanofluidos referentes à primeira abordagem, uma vez que também estes apresentam uma elevada aglomeração dos *MWCNT* tendo como consequência uma sedimentação num curto período de tempo, em concreto 24 horas.



Figura 3.4 - Sedimentação nanofluidos após 24 horas

Em virtude de apresentar uma maior estabilidade coloidal, quando comparados com outras amostras, para o mesmo período de tempo, a amostra dois da segunda abordagem laboratorial será caracterizada, do ponto de vista termofísico, no capítulo seguinte.

3.4 FUNCIONALIZAÇÃO DE *MWCNT*

A preparação de suspensões homogêneas de nanotubos de carbono permanece como um grande desafio técnico no seio da investigação de nanofluidos devido à formação de aglomerados das nanopartículas. Desta forma, a preparação de nanofluidos estáveis assume uma enorme importância na otimização das características reológicas dos mesmos, visto que todas as propriedades dependem da homogeneidade do nanofluido produzido.

Com vista a evitar a aglomeração dos *CNT* recorreu-se à funcionalização covalente e não covalente. Tendo em conta que ambas as metodologias têm a mesma função e apenas constituem diferentes formas de funcionalizar nanotubos de carbono a utilização de uma e outra, em simultâneo, pode de certo modo suscitar algum tipo de conflito intelectual. Contudo e, referindo ainda que para estudos de óleo de silicone a literatura é bastante limitada, a escolha tanto de ambas as funcionalizações como do hexametildissiloxano como dispersante teve por base a investigação realizada por Chen *et al.*, em que para a dispersão de *MWCNT* em óleo de

silicone o autor recorre à funcionalização covalente, nomeadamente, à adição de grupos carboxílicos e utilização de hexametildissiloxano como dispersante (Chen *et al.*, 2014).

A funcionalização covalente consiste na inversão da polaridade dos nanotubos de carbono com a transformação da superfície das partículas de hidrofóbicas em hidrofílicas. Esta técnica tem a particularidade de introduzir ligações covalentes às paredes dos nanotubos, tais como grupos carboxílicos e álcoois (COOH), dependendo o seu sucesso da elevada reatividade do reagente usado. Contudo, o reagente é escolhido em função da aplicação final dos CNT, uma vez que diferentes rácios de reagente modificam as propriedades dos nanotubos de formas distintas. Portanto, para fluidos polares o método mais comum é o refluxo de CNT em ácidos fortes, como ácido nítrico e sulfúrico. O tratamento oxidante referido tem a capacidade de remover impurezas originadas na produção dos CNT (Lamas *et al.*, 2012).

No caso da funcionalização não covalente, o grau de continuidade entre o fluido base e as nanopartículas é dado pelo uso de dispersante. O contacto entre estas duas substâncias é denominado de molhabilidade. Assim, a molhabilidade dos nanotubos de carbono é aumentada pela envolvimento do dispersante em torno destes, ou seja, o dispersante produz um eficiente revestimento em torno dos CNT e com isso aumenta a distância entre partículas que conduz a um aumento das forças de repulsão de van der Waals. Os dispersantes caracterizam-se por moléculas anfifílicas em virtude das distintas características estruturais que apresentam, sendo elas uma região hidrofóbica ou apolar e uma região hidrofílica ou polar. A região polar define-se como cabeça e a região apolar como cauda (Hilding *et al.*, 2003; Vaisman, Wagner e Marom, 2007).

Segundo as leis da química, as substâncias polares apenas se ligam com outras substâncias polares, sendo a afirmação também verdadeira para as substâncias apolares. Como corolário tem-se que substâncias apolares não interagem com substâncias polares. Tendo por base esta premissa e, sabendo que o óleo de silicone é um solvente apolar e que os grupos funcionais adicionados à superfície dos MWCNT os tornam polares não é possível dispersar nem estabelecer qualquer tipo de interação entre o óleo e os nanotubos de carbono. Desta forma e, lembrando as características anfifílicas do dispersante, este tem a capacidade de estabelecer a ligação entre o fluido base e os MWCNT, em que a região hidrofóbica interage com o óleo de silicone e a região hidrofílica interage com os nanotubos de carbono funcionalizados.

3.5 INFLUÊNCIA DO DISPERSANTE NOS *MWCNT*

A utilização de dispersante como forma de melhorar a dispersão dos *CNT* e aumentar a estabilidade coloidal é uma abordagem, não tão simples quanto se possa pensar, uma vez que a obtenção da quantidade ótima de dispersante é um fator decisivo para o sucesso deste método. Estabelecer uma proporção particular de dispersante e *MWCNT* é de tal modo importante que pode ser considerado como uma relativa nova descoberta nesta área de investigação (Rastogi *et al.*, 2008). Além disso, o excesso de dispersante apresenta um efeito prejudicial sobre a viscosidade e propriedades térmicas do nanofluido (Choi, Yoo e Oh, 2008). Desta forma a razão ótima entre o dispersante e os nanotubos de carbono acaba por ser o parâmetro mais importante na estabilidade química de um coloide quando se recorre a uma funcionalização não covalente (Rastogi *et al.*, 2008).

Tendo em vista a explicação para a formação de agregados de *MWCNT* numa suspensão quando a quantidade de dispersante é em excesso surge a teoria de formação de micelas. A Figura 3.5 representa uma ilustração esquemática de um mecanismo plausível para a floculação de nanotubos de carbono por intermédio de moléculas de dispersante. Em concentrações elevadas as moléculas de dispersante formam micelas em solução. A dimensão destas micelas continua a aumentar com o aumento da concentração de dispersante devido à interação entre grupos com a mesma polaridade. Do mesmo modo, as moléculas de dispersante formam multicamadas na superfície dos nanotubos quando a concentração de dispersante é aumentada para uma concentração constante de *MWCNT*. Como consequência forma-se uma cobertura, demasiado alta, de moléculas de dispersante à superfície dos nanotubos que as porções de moléculas de dispersante se estendem para a fase líquida e começam a interagir com os nanotubos vizinhos. Esta ponte de nanotubos de carbono através de moléculas de dispersante excedentes faz com que ocorra a floculação. À concentração acima da qual as moléculas de dispersante formam micelas dá-se o nome de concentração crítica micelar (CMC) (Rastogi *et al.*, 2008).

Assim, os dispersantes devem ser usados em concentrações suficientes de modo a revestir a superfície do nanotubo, uma vez que quantidades insuficientes de dispersante também conduzem à floculação. Um problema inerente à quantidade de dispersante ideal a ser utilizada é encontrar uma forma viável de remover o excedente de dispersante do produto final (Hilding *et al.*, 2007).

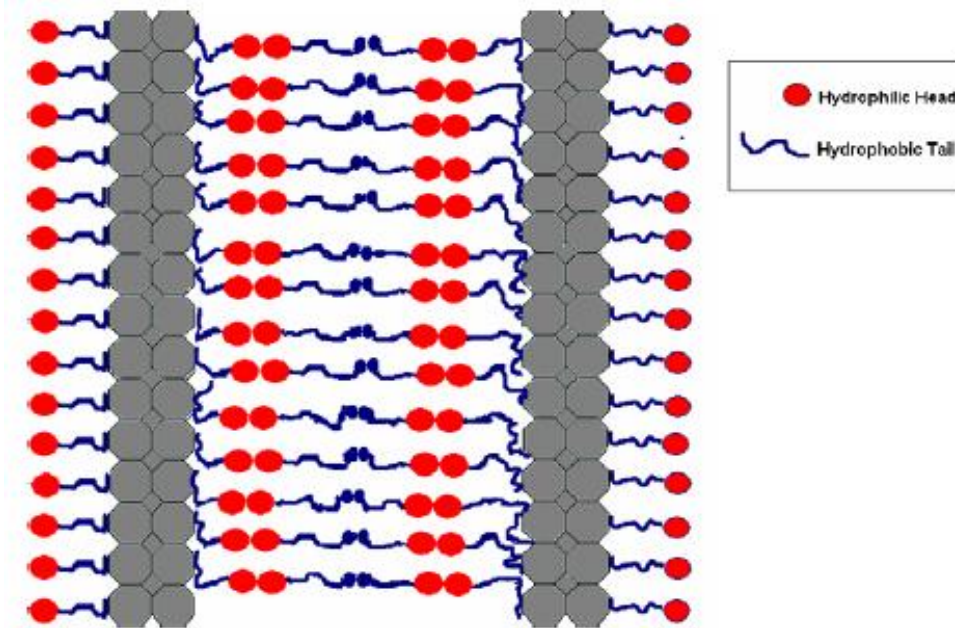


Figura 3.5 – Mecanismo de flocação de CNT através de moléculas de dispersante (Rastogi *et al.*, 2008).

Outra preocupação na dispersão de nanotubos de carbono é o modo de adsorção de dispersante sobre a superfície do nanotubo. Compreender este fenómeno pode não só ajudar a melhorar a percepção do mecanismo de interação entre as moléculas de dispersante e os nanotubos, mas também fornecer orientações para selecionar o dispersante e assim aumentar a qualidade das dispersões dos nanotubos de carbono. No entanto, resolver este problema experimental constitui uma tarefa difícil. Até à data, três modelos de adsorção diferentes foram propostos, sendo eles o modelo das micelas cilíndricas, o modelo semi-esfera e o modelo de adsorção aleatória. A Figura 3.6 apresenta representações esquemáticas do mecanismo pelo qual os agentes de dispersão ajudam a dispersar SWCNT. Embora cada um deles tenha alguma evidência experimental, a imagem real na escala de comprimento microscópico é ainda a ser esclarecido (Xin, Xu e Li, 2013).

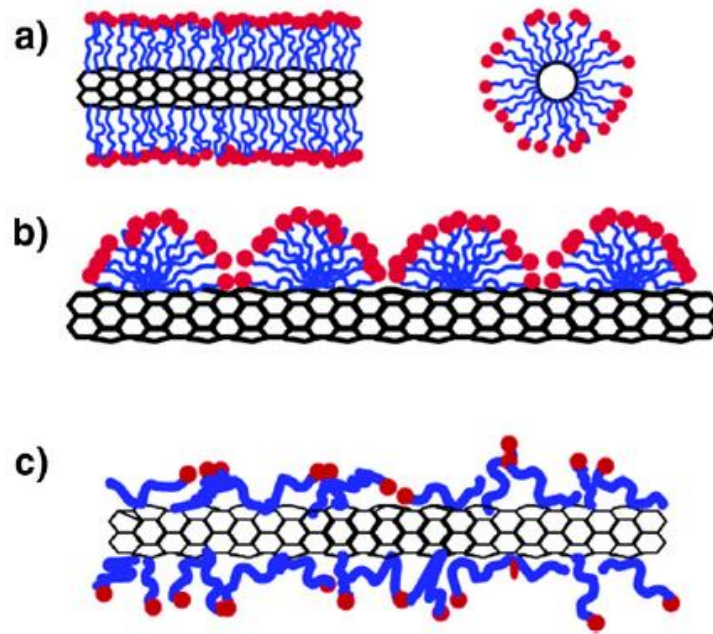


Figura 3.6 – a) *SWCNT* encapsulado numa micela de dispersante cilíndrica; b) adsorção semi-esférica de moléculas de dispersante em *SWCNT*; c) adsorção aleatória de moléculas de dispersante em *SWCNT* (Xin, Xu e Li, 2013).

4 CARACTERIZAÇÃO DO NANOFUIDO

4.1 FUNCIONALIZAÇÃO DE *MWCNT*

Como já mencionado no capítulo anterior, a superfície dos nanotubos de carbono (*MWCNT* prístinos) sofreram uma transformação de hidrofóbicas para hidrofílicas com vista a estabelecer uma interação com o dispersante. O melhor método para esta inversão de polaridade é a funcionalização covalente na qual são utilizados tratamentos oxidativos que possibilitam a adição de grupos oxigenados funcionais aos *MWCNT* como grupos carboxílicos e álcoois.

Na presente dissertação, a funcionalização dos *MWCNT* prístinos foi realizada pelo grupo GRIDS, seguindo a metodologia proposta por (Esumi *et al.*, 1996; Lamas, 2013). De seguida apresenta-se o procedimento detalhado:

- Com uma balança de precisão, $\Delta m = 0.001g$ e, com recurso a um vidro de relógio foram medidas 20 gramas de *MWCNT* prístinos;
- Posteriormente, de acordo com diferentes autores, transferiram-se as nanopartículas para uma proveta de 5 litros na qual se misturaram 200ml de ácido nítrico (HNO_3) e 600 ml de ácido sulfúrico (H_2SO_4), representando uma razão de volume de 1:3 (Esumi *et al.*, 1996; Kanagaraj, Ponmozhi e Varanda, 2008; Ponmozhi *et al.*, 2010; Veingnon *et al.*, 2011; Xie *et al.*, 2003; Xie e Chen, 2011; Zhou, Xu e Shi, 2008);
- A mistura foi mantida em ebulição durante 30 minutos à temperatura de 413,15 K através de uma placa eléctrica com agitador magnético;
- Após a reacção química a mistura é deixada em repouso durante 24 horas e, em seguida, diluída com água destilada;
- Terminado o período de repouso, as partículas foram sujeitas a uma lavagem intensa com água destilada até não possuírem sinais de acidez. Quando necessário, recorreu-se a ciclos de centrifugação. Nesta fase, é impossível alcançar o pH da água (≈ 7), visto que os grupos carboxílicos já se encontram ligados à superfície dos *MWCNT* (Shim, Park e Ryu, 2001; Xie *et al.*, 2003);
- Os *MWCNT* foram secos num forno a 373,15K, tornando-se assim partículas sólidas;
- Por fim, com recurso a uma *analytical miller* as partículas foram transformadas de novo em pós.

Na Figura 4.1 são apresentadas imagens obtidas por microscopia eletrónica de *MWCNT* primitivos e de *MWCNT* funcionalizados segundo o método descrito. É possível observar ainda que os *MWCNT* funcionalizados não apresentam a aglomeração e o emaranhado presente nos *MWCNT* prístinos.

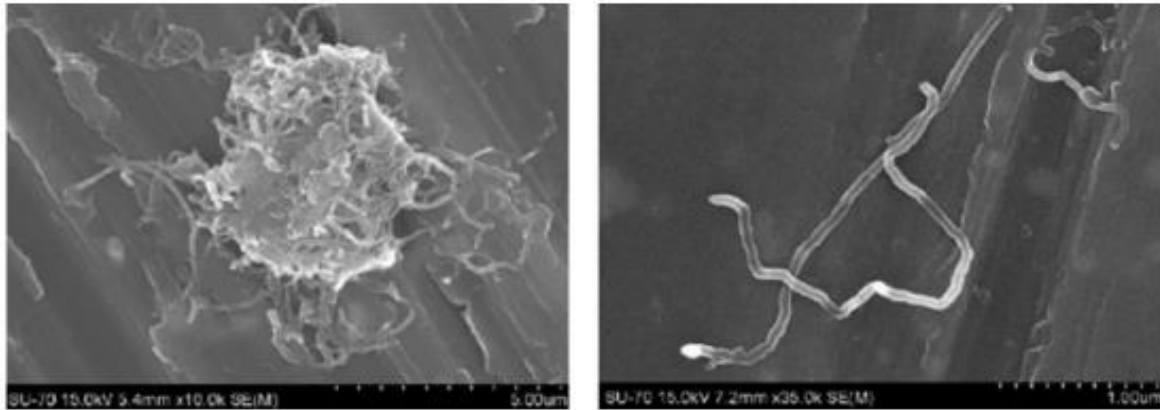


Figura 4.1 – Imagem SEM de *MWCNT* prístinos (esquerda) e funcionalizados (direita) (Lamas, 2013).

4.2 QUALIDADE DA FUNCIONALIZAÇÃO DE *MWCNT*

Com o intuito de analisar a qualidade da funcionalização covalente realizada é imperativo sujeitar os *MWCNT* a uma avaliação rigorosa. Uma vez mais estes procedimentos foram realizados pelo grupo de investigação GRIDS (Lamas, 2013). No entanto, a apresentação de tais procedimentos nesta dissertação resume-se à importância que assumem na preparação de nanofluidos funcionais.

4.2.1 IDENTIFICAÇÃO DOS GRUPOS PRODUZIDOS

Para identificar os grupos funcionais presentes na superfície das nanopartículas após funcionalização recorreu-se à técnica de espectroscopia infravermelha da transformada de Fourier (FTIR) em *MWCNT* prístinos e funcionalizados. Este método de análise caracteriza-se pela emissão de radiação infravermelha sobre as amostras e registo do espectro de absorção de radiação. A identificação dos componentes químicos é feita pela relação direta existente entre a estrutura química e molecular e o espectro de absorção.

A análise FTIR foi efetuada com recurso a um espectrómetro num intervalo de 400 a 4000 cm^{-1} . Os espectros resultantes das medições executadas aos *MWCNT* prístinos e funcionalizados estão representados na Figura 4.2. Como retratado, ambas as amostras apresentam um pico próximo

de 1630 cm^{-1} que evidencia a presença de ligações de carbono (C=C) (Rahimpour *et al.*, 2012), mostrando que a integridade das nanopartículas não foi afetada pelo tratamento químico. O pico dentro do intervalo de 1150 e 1210 cm^{-1} está associado à ligação carbono-oxigênio (C-O), característica dos grupos carboxílicos. O pico de 1710 cm^{-1} corresponde ao alongamento da ligação carbono oxigênio (C=O), enquanto que a ligação O-H é representada pelo pico junto de 1150 cm^{-1} (Kim, Han e Hong, 2008; Peng *et al.*, 2003; Rahimpour *et al.*, 2012; Shaffer, Fan e Windle, 1998; Xie *et al.*, 2003; Zhang, Gu e Fujii, 2007). Estes resultados revelam a boa qualidade da funcionalização realizada, pois confirmam a presença de grupos carboxílicos.

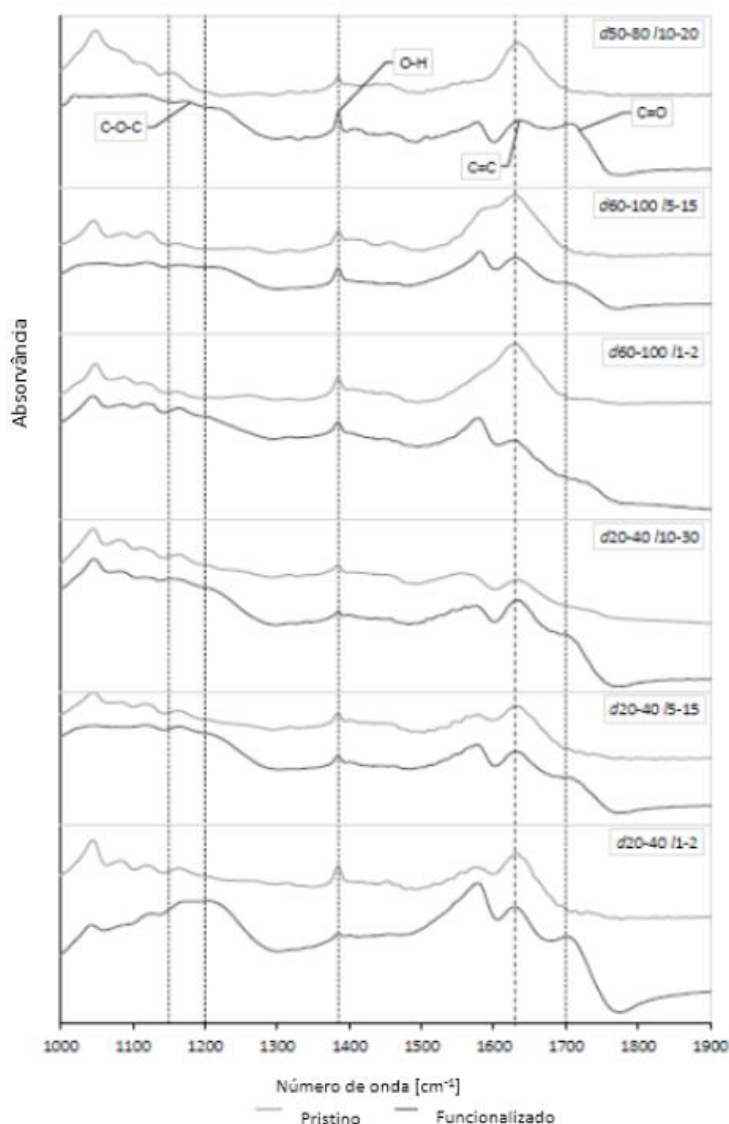


Figura 4.2 - Espectro FTIR para MWCNT prístinos e funcionalizados (Lamas, 2013).

4.2.2 AVALIAÇÃO DO COMPORTAMENTO TÉRMICO

A avaliação do comportamento térmico dos *MWCNT* funcionais é feita recorrendo a uma análise termo-gravimétrica (TGA). Esta quantifica a perda de massa de uma amostra em função da temperatura por indicação da taxa de decomposição das amostras. Deste modo, compararam-se as curvas de perda mássica dos *MWCNT* prístinos e dos *MWCNT* funcionalizados, utilizando para o efeito o dispositivo SETSYS Setaram DSC-TG. No desenrolar deste processo definiu-se uma taxa média de aquecimento de, aproximadamente, 10k/min, de forma a evitar que a taxa de temperatura imposta influencie a temperatura de degradação da amostra, uma vez que a taxa de aquecimento influencia a temperatura de decomposição da amostra (Hsieh *et al.*, 2010; Talaei *et al.*, 2011).

Os resultados procedentes da análise TGA são altamente suscetíveis à atmosfera a que estão sujeitos. Assim, quando submetidos a uma atmosfera com elevadas percentagens de oxigénio, este reage com os grupos funcionais e, conseqüentemente, conduz à oxidação dos *MWCNT*, decompondo-os rapidamente. Com a utilização de azoto é possível obter-se uma atmosfera inerte e, deste modo, garantir que eventuais fenómenos de degradação dos *MWCNT* se devem apenas ao efeito da temperatura.

A Figura 4.3 apresenta a degradação das partículas com o aumento da temperatura, em que a perda de massa máxima para os *MWCNT* funcionalizados é de cerca 10%. Esta perda é inerente à presença de algumas impurezas ou fragmentos que não foram removidos no decorrer da funcionalização e que são facilmente degradados a elevadas temperaturas, sendo evaporados a posteriori.

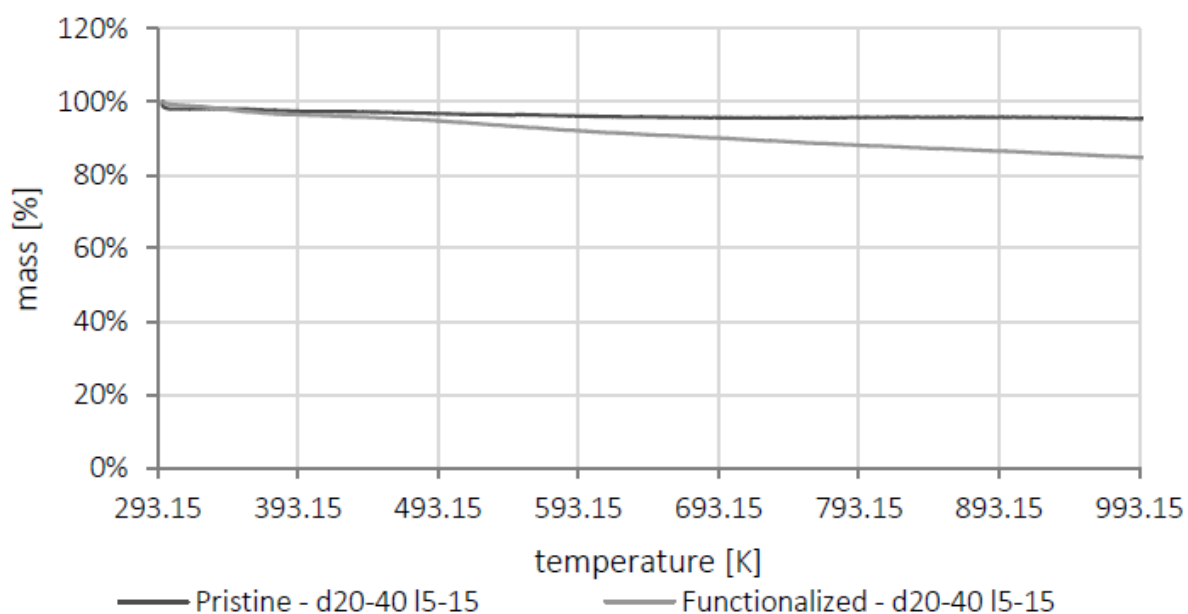


Figura 4.3 - Gráfico da análise TGA e consequente comparação entre *MWCNT* prístinos e funcionalizados (d20-40 I5-15) (Lamas, 2013).

4.2.3 AVALIAÇÃO DA DISTRIBUIÇÃO DE TAMANHOS DAS NANOPARTÍCULAS

Apesar de a funcionalização covalente ser um método eficaz na conversão das superfícies hidrofóbicas em hidrofílicas, este tratamento está associado a uma degradação geométrica das partíulas, nomeadamente o comprimento. Também a utilização de ultrassons na dispersão dos *MWCNT* contribui para uma alteração da geometria das nanopartículas (Hilding *et al.*, 2007). Por consequência é plausível considerar que a distribuição do tamanho dos nanotubos de carbono difere da anunciada pelo fabricante.

Na presente investigação, a técnica utilizada para avaliar as dimensões das nanopartículas foi a análise por microscopia eletrónica de varrimento (SEM), uma vez que esta tecnologia, pelo varrimento de eletrões de alta energia, possibilita a aquisição de imagens da estrutura e dimensões das nanopartículas. Para este processo recorreu-se à utilização do equipamento Hitachi SU-70. O dispositivo utilizado opera em vácuo necessitando, por isso, que os nanotubos se apresentem completamente secos. Com este objetivo colocaram-se as amostras no forno. Posteriormente, estas são pulverizadas com carbono de modo a assegurar a condutividade dos eletrões.

As amostras preparadas correspondem aos nanofluidos cuja preparação já foi descrita anteriormente com diferentes abordagens. Prepararam-se, pois, duas amostras diferentes com o intuito de estabelecer a comparação entre ambos de modo a perceber a influência da intensidade da energia de ativação na dimensão final das partículas, visto que entre eles apenas varia a intensidade aplicada na energia de ultrassons. A Figura 4.4 apresenta as imagens SEM obtidas para os nanofluidos em causa. Estas apresentam-se com reduzida qualidade devido à impossibilidade de evaporação do óleo de silicone (Dow Corning, 1997) durante a secagem. Assim, os nanotubos ficaram revestidos por uma camada de silicone ao invés de ficarem isolados, como se pretendia.

Em virtude da baixa definição dos *MWCNT* e eventuais diferentes perspectivas das imagens, a comparação entre elas pode conduzir a ambiguidades e a erros de análise quanto às dimensões das nanopartículas. As imagens revelam-se, assim, inconclusivas uma vez que, a partir delas não é possível estabelecer a diferença de tamanhos dos *MWCNT* ao comparar os nanofluidos dispersos com alta e baixa intensidade de energia de ultrassons.

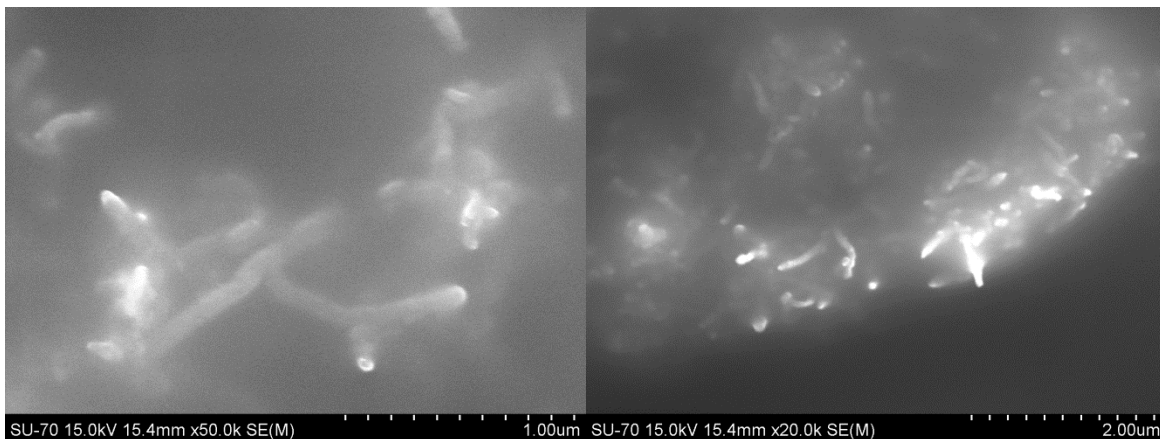


Figura 4.4 – Imagem SEM de dispersão de *MWCNT* com energia de ativação de alta intensidade (esquerda) e baixa intensidade (direita).

4.3 DISPERSÃO DE *MWCNT*

Os *MWCNT* depois de funcionalizados são armazenados num dissecador, pois permite que estes permaneçam num ambiente com baixa humidade. A humidade é um fator de ruído para os nanotubos visto que altera a densidade relativa destes.

Após funcionalização dos *MWCNT* estão reunidas as condições para dispersá-los no dispersante e fluido base alcançando uma suspensão estável. O nanofluido produzido tem um volume de 50 ml. O cálculo da concentração volúmica das nanopartículas advém da utilização da equação 4.1:

$$\varphi = \frac{\frac{m_{CNT}}{\rho_{CNT}}}{\frac{m_{CNT}}{\rho_{CNT}} + V_{fb}} \times 100\% \quad 4.1$$

De acordo com a equação anterior, a concentração volúmica de *MWCNT* (φ) é determinada através da massa (m_{CNT}) e densidade (ρ_{CNT}) das partículas e do volume do fluido (V_{fb}). Visto que a ordem de grandeza do volume das nanopartículas e do dispersante são demasiado pequenos quando comparado com o volume total, o volume do fluido base foi aproximado ao volume do nanofluido, como representado na equação 4.2.

$$V_{nf} = V_{fb} + V_{CNT} + V_{dispersante} \cong V_{fb} \quad 4.2$$

Na Tabela 4.1 e Tabela 4.2 são apresentadas as quantidades de nanopartículas, volume de óleo e dispersante indispensável à produção do nanofluido.

Tabela 4.1 – Quantidades necessárias na preparação da amostra medida antes da centrifugação

Fluido base	φ [%]	$V_{dispersante}$ [ml]	$V_{\text{óleo}}$ [ml]	m_{CNT} [g]
Óleo de silicone	0.05	0.021	13.979	0.015

Tabela 4.2 - Quantidades necessárias na preparação da amostra medida após a centrifugação

Fluido base	φ [%]	$V_{dispersante}$ [ml]	$V_{\text{óleo}}$ [ml]	m_{CNT} [g]
Óleo de silicone	0.014	-	50	0.015

A dispersão de *MWCNT* foi realizada de acordo com a seguinte metodologia (Lamas, 2013; Li e Church, 2014):

- Numa balança de precisão ($\Delta m = 0.001\text{g}$) mediu-se a massa total de partículas pretendidas (Tabela 4.1);
- Com uma pipeta graduada ($\Delta V = 0.1\text{ml}$) e com uma micropipeta ($\Delta V = 0.1\mu\text{L}$) mediu-se o volume de óleo e de dispersante (Tabela 4.2);

- Com o “sonicador” Bioblock Scientific Vibra-Cell 75043 com $20\text{kHz}\pm 50\text{Hz}$, a uma amplitude de 20% e com uma sonda de cavitação de alta intensidade aplicou-se uma energia ultrassónica de 6250 kJ;
- A mistura foi deixada em repouso por um período de 5 minutos, a arrefecer naturalmente
- Os passos 3 e 4 são repetidos até a energia de ultrassons totalizar 50 kJ;
- A mistura foi sujeita a centrifugação, com auxílio da centrifugadora Thermo Scientific Heraeus Multifuge Centrifuge, durante 5 min a 5000rpm;
- O excedente resultante da centrifugação foi decantado;
- Com uma pipeta graduada ($\Delta V=0.1\text{ml}$) mediu-se o volume de óleo de silicone (Tabela 4.2). Aproveitou-se parte do fluido medido para passar os *MWCNT* do recipiente da centrifugação para o novo recipiente;
- O passo 3, 4 e 5 foram repetidos novamente.

O volume de dispersante após a centrifugação é desconhecido, no decorrer da centrifugação ocorre a separação entre as substâncias sólidas e líquidas, ou seja, ocorre a separação entre os *MWCNT* e o óleo e o dispersante em excesso, ficando apenas a quantidade de dispersante necessária a revestir cada nanotubo, não sendo a mesma quantificável. Na Tabela 4.1 e Tabela 4.2 são apresentadas as quantidades de nanopartículas, volume de óleo e dispersante indispensável à produção do nanofluido. Quanto à diferença de volume preparado antes e após a centrifugação este deve-se a limitações laboratoriais, uma vez que não existiam recipientes de maior volume passíveis de serem colocados na centrifugadora.

4.4 ESTABILIDADE COLOIDAL

Como referido na seção 2.4.3, a espectrofotometria com raios ultravioleta (UV) é um método de comum utilização na análise da estabilidade coloidal de um nanofluido, tendo sido a razão pelo qual foi utilizado na presente investigação. Para o efeito usou-se o UV-mini-1240 adquirido à Shimadzu corporation, que recorre a duas fontes de luz para medir a absorvância da amostra, uma fonte de deutério para os raios UV e outra de tungsténio de 20 W para a luz visível. O feixe de luz atravessa a amostra atingindo uma rede de difracção, que permite escolher o comprimento de onda em análise.

Quanto à metodologia utilizada esta consistiu, inicialmente, na calibração automática do espectrofotómetro, sem a amostra, para o comprimento de onda pretendido, que neste caso foi

de 1000 nm. Posto isto, coloca-se a amostra numa célula específica e dá-se início à medição. A medição para o nanofluido em causa demorou cerca de duzentas horas.

A espectrofotometria mede a percentagem de absorção ou transmitância de uma dispersão. A absorção é o rácio de fluxo radiante absorvido pelas nanopartículas (Lamas, 2013). A partir da lei de Beer-Lambert verifica-se que a intensidade de um espectro de absorvância, para um dado comprimento de onda λ , sob condições adequadas é proporcional à concentração de partículas do nanofluido, como é descrito pela equação 4.3 (Li e Church, 2014).

$$A = \alpha lc \quad 4.3$$

Pela equação anterior tem-se que A descreve a absorvância, α a absorvidade molar, l a distância que a luz atravessa pelo meio e c a concentração de partículas presentes no meio. Na Figura 4.5 apresentam-se os dados obtidos para um tempo de aquisição de, aproximadamente, duzentas horas para o segundo nanofluido preparado na segunda abordagem com uma concentração de 0.01 % CNT.

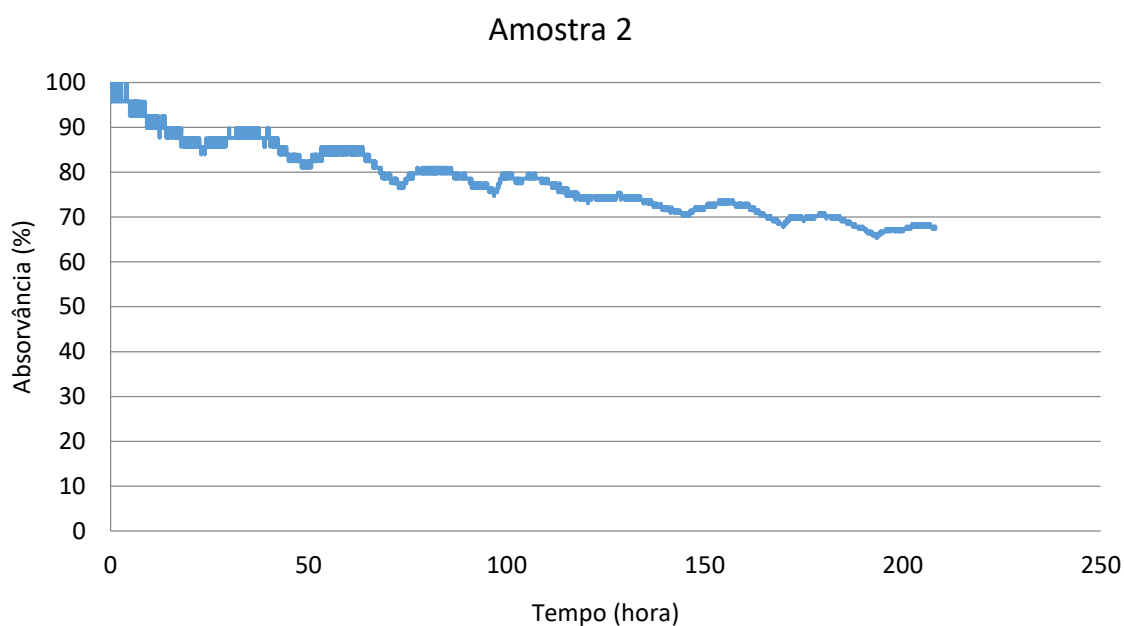


Figura 4.5 –Curva de absorvância do nanofluido para 1000 nm.

Da observação da Figura 4.5 é possível aferir que a absorvância diminui ao longo do tempo, mais precisamente cerca de 35% em 200 horas. Baseado na lei de Beer-Lambert pode afirmar-se que o nanofluido reduz a sua concentração inicial em 35% ao fim de duzentas horas, apresentando-se completamente sedimentado em sensivelmente seiscentas horas.

4.5 METODOLOGIAS DE MEDIÇÃO

4.5.1 DENSIDADE

Para medir a densidade foi utilizado um densímetro Rudolph Research Analytical DDM 2910 particularizado por um tubo em “U” vibrante, no qual é preenchido pelo fluido que se pretende medir. O princípio de funcionamento deste densímetro é baseado na lei da oscilação harmónica, em que ao tubo em “U” é adicionada a amostra que se pretende medir e aplicada uma força de excitação eletromagnética. A determinação da densidade da amostra é feita a partir da medição da frequência e da duração de vibração do tubo.

A utilização do densímetro consiste em retirar uma amostra de um copo com uma pipeta de 3 ml e injetar o nanofluido no dispositivo de medição cuidadosamente de modo a evitar a entrada de ar para o provete de medição. Caso aconteça esta-se perante uma mistura bifásica ar-nanofluido em que se torna impossível aferir a densidade real do fluido em causa.

No equipamento são efetuadas cinco medições para cada temperatura pré-selecionada do varrimento de 333.15K a 273.15K. Este varrimento é feito em arrefecimentos de 5 em 5 K, dentro do intervalo referido, visto que com o densímetro à temperatura inicial de 333.15K a possibilidade de aparecimento de bolhas de ar é menor quando se injeta o fluido. (Bento, 2015). Concluído o ciclo de medição é necessário remover o nanofluido com auxílio de uma bomba peristáltica que bombeia uma mistura, na razão de 1:10, de água e desengordurante de modo a limpar os vestígios de óleo deixados no tubo do equipamento. Este processo deve ser feito com o densímetro a 323.15 K. A limpeza está concluída quando ao medir-se a densidade do ar este valor seja igual aos valores fornecidos pelo fornecedor, ou seja, 0.0012 g/cm^3 , a 298.15 K. Neste caso em específico, o valor obtido para a densidade do ar foi de 0.0014 g/cm^3 uma vez que, se encontram alguns vestígios de nanotubos irremovíveis nas paredes do tubo, sendo por isso impossível alcançar o valor de calibração.

Todo o processo implicado na medição da densidade do nanofluido perfaz um tempo total de três horas.

4.5.2 VISCOSIDADE

A viscosidade foi medida com recurso a um viscosímetro rotacional Brookfield DV-III Ultra LV Rheometer. O princípio de funcionamento assenta na medição do momento necessário para rodar um elemento (veio) no fluido. Este veio é acionado por um motor elétrico através de uma mola calibrada. A viscosidade de arrasto ou resistência ao escoamento é dada pela deflexão máxima da mola, que é proporcional à velocidade de rotação do veio. Além disso, está também relacionada com a dimensão e geometria do veio. Assim, o arrasto aumenta quando o tamanho e/ou velocidade do veio aumenta.

Na presente investigação usou-se um veio de medição cilíndrico e um banho térmico externo com a função de controlar a temperatura. A metodologia seguida na medição da viscosidade está descrita nos seguintes passos:

- Aferiu-se se o reómetro se encontrava nivelado e de seguida selecionou-se no display o controlo de temperatura externo;
- Iniciou-se o software específico do viscosímetro, RHEOCAL32 e calibrou-se o dispositivo, colocando todos os parâmetros a zero;
- Colocou-se o copo cilíndrico na posição de teste e posterior deposição da amostra com um volume de 6.7 ml com auxílio de uma pipeta graduada;
- Seguidamente introduziu-se o veio de medição no interior do copo cilíndrico, o anel de fixação e uniu-se o veio ao eixo de rotação;
- Por fim, após programação da medição pretendida, iniciou-se o ensaio por intermédio do software.

A programação de medição da viscosidade do nanofluido utilizada consistiu-se numa análise de seis temperaturas distintas, no intervalo de 283.15 K a 333.15 K, com incrementos de 10 K, para sete velocidades de rotação diferentes, sendo elas 21, 31, 51, 71, 91, 111 e 121 RPM. Além disso, as medições de viscosidade para cada temperatura foram realizadas em sentido ascendente e descendente de velocidades, ou seja, foram retirados valores de viscosidade para velocidades entre 21 a 121 RPM e entre 120 e 20 RPM. A análise em sentido descendente teve como objetivo verificar se, em determinado instante, com o aumento da velocidade de rotação do veio, as partículas do nanofluido sedimentavam nas paredes no copo do viscosímetro. Para cada temperatura o viscosímetro faz vinte medições de viscosidade, que posteriormente sofrem

tratamento estatístico. O programa referido foi desenvolvido pelo investigador Bruno Abreu no âmbito do seu doutoramento, ainda em curso.

A metodologia seguida para a medição da viscosidade do nanofluido, executada pelo reómetro, Brookfield DV III Ultra LV Rheometer demora cerca de 18 horas.

4.5.3 CONDUTIVIDADE TÉRMICA

A condutividade térmica do nanofluido analisado foi medida com um analisador térmico, nomeadamente, através do Decagon KD2 Pro. O princípio de funcionamento baseia-se no método de fio quente transiente descrito na secção 2.5.3.1. A temperatura à qual é medida a condutividade térmica é assegurada pelo banho térmico, Polyscience Model 1187P. Esta técnica assume que as propriedades medidas são isotrópicas.

A metodologia de medição consiste em definir, no banho térmico, a temperatura a que se pretende medir a condutividade, após preenchimento do recipiente de dupla casca com a amostra. Este recipiente encontra-se revestido com uma espuma de poliuretano de modo a minimizar as perdas de calor. Para preencher completamente o recipiente de dupla casca e a respetiva imersão do sensor de medição são necessários cerca de 13 ml de nanofluido. Uma recomendação para o uso deste dispositivo é a realização de leituras com a agulha de sonda na vertical e, totalmente imersa pelo fluido.

A medição da condutividade térmica do nanofluido em causa foi realizada apenas para a temperatura de 313.15 K. O KD2 Pro realiza, pelo menos, cinco medições para cada temperatura para posterior obtenção da média e desvio padrão. Além disso, para cada leitura de condutividade o analisador térmico demora cerca de 15 min. Com o objectivo de evitar formação de aglomerados e sedimentação das nanopartículas apenas foi efetuada a medição para uma temperatura sob pena de, em determinado momento, a medição feita seja relativa às propriedades do fluido base. O programa de medição utilizado foi elaborado pelo o grupo de investigação (Lamas, 2013).

4.6 ANÁLISE GLOBAL DE ERROS

No decorrer da preparação dos nanofluidos e na medição das propriedades termofísicas foram utilizados instrumentos de medida e equipamentos que têm como limitação comum os erros de medição associados a todos eles. A presente secção destina-se a quantificar os erros

experimentais associados às técnicas e métodos aplicados ao longo da investigação. A Tabela 4.3 apresenta de forma resumida os instrumentos utilizados e o respetivo erro associado.

Tabela 4.3 - Lista de erros associados a cada instrumento

Instrumentos	Erro associado
Balança digital	$\Delta m = 0.001 \text{ g}$
Pipeta graduada	$\Delta V = 0.05 \text{ ml}$
Micropipeta automática	$\Delta V = 0.1 \text{ }\mu\text{L}$
Densímetro	$\Delta \rho = 0.0001 \text{ g/cm}^3$
Viscosímetro	$\Delta \mu = 0.32 \text{ cP}$
KD2 Pro	$\Delta k = 0.002 \text{ W/mk}$

No que diz respeito ao erro da pipeta graduada esta tem associado o erro de leitura que corresponde a metade da menor divisão da escala, pois trata-se de um aparelho analógico e, o erro de paralaxe, que surge da falha humana na observação errada na escala de graduação causada por um desvio óptico resultante do ângulo de visão do observador. O densímetro e a balança digital tratando-se de dispositivos digitais têm um erro máximo correspondente à menor divisão da escala do aparelho.

Quanto ao viscosímetro e, de acordo com o fornecedor, o erro do equipamento corresponde a 1% da “full scale”, sendo que esta depende das características do reómetro e da velocidade máxima utilizada nos ensaios. Por fim, o erro do analisador térmico é definido por 1.5% do valor máximo da condutividade térmica, obtido nas medições realizadas.

Após o cálculo do erro associado aos equipamentos é imperativo calcular os erros relativos às medições das amostras de modo a verificar a sua repetibilidade e a precisão. Para isso, determinou-se o desvio padrão da amostra e com um grau de confiança de 95%, numa distribuição de *T-Student*. O erro da amostra é dado pela expressão seguinte:

$$\Delta x = t_{0.975} \times \frac{\sigma}{\sqrt{N}} \quad 4.4$$

onde $t_{0.975}$ é o valor de *T-Student* tabelado em função da dimensão da amostra (Tabela 8.1 em anexo), N é o tamanho da amostra e σ é o desvio padrão da amostra. O desvio padrão é calculado pela equação seguinte:

$$\sigma = \sqrt{\frac{1}{N-1} \times \sum_{i=1}^N (x_i - \bar{x})^2} \quad 4.5$$

onde \bar{x} corresponde ao valor médio da propriedade da amostra em causa. Os valores dos erros calculados encontram-se em anexo 8.2.

5 ANÁLISE DE RESULTADOS

5.1 DENSIDADE

5.1.1 ANÁLISE PARAMÉTRICA

Este subcapítulo tem como propósito apresentar todos os dados medidos no decorrer da presente investigação relativos à densidade. Inicialmente, em virtude de um modesto conhecimento das propriedades termofísicas do óleo de silicone, nomeadamente a densidade, e com o intuito de complementar esse mesmo entendimento procedeu-se à caracterização do fluido base e posterior comparação de resultados entre os dados experimentais obtidos e os facultados pelo fornecedor. Posteriormente mediu-se a densidade para o nanofluido que apresentou maior estabilidade e comparou-se com o fluido base na tentativa de perceber a influência da presença dos *MWCNT* quando em suspensão com o óleo de silicone.

Desta forma, a Figura 5.1 representa a tendência comportamental da densidade do fluido base em função da temperatura, enquanto que a Figura 5.2 compara os valores de densidade obtidos experimentalmente com os disponibilizados pelo fornecedor. Tendo em atenção o primeiro gráfico aferiu-se que a densidade diminui com o aumento de temperatura. Partindo do pressuposto que a amostra diz apenas respeito ao óleo de silicone, sem aditivação de partículas, estes resultados correspondem aos resultados esperados, na medida em que, quando se aumenta a temperatura do fluido, a energia cinética aumenta e o número de partículas por unidade de volume diminui, visto que a distância entre átomos aumenta. Complementarmente esta tendência é também ratificada pelos valores do fornecedor. Relativamente ao gráfico representado na Figura 5.2 é possível observar que existem disparidades entre os resultados do fornecedor e os medidos experimentalmente. No entanto, a diferença entre eles não é significativa, uma vez que a maior discrepância significa um erro relativo em relação à densidade do fornecedor de 0.84 %.

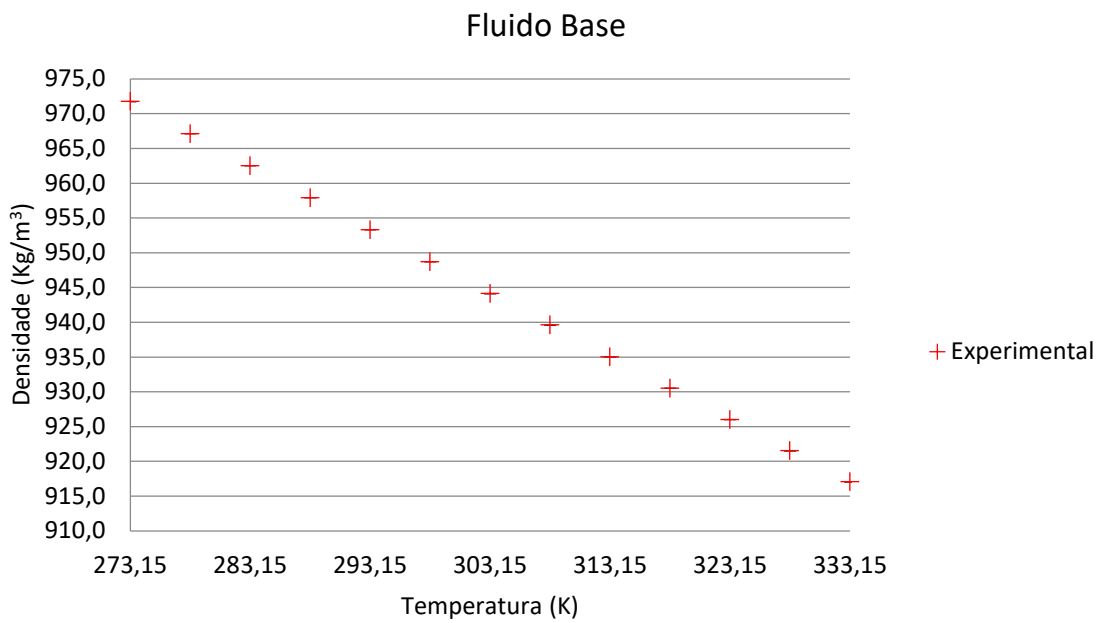


Figura 5.1 – Variação da densidade do fluido base em função da temperatura.

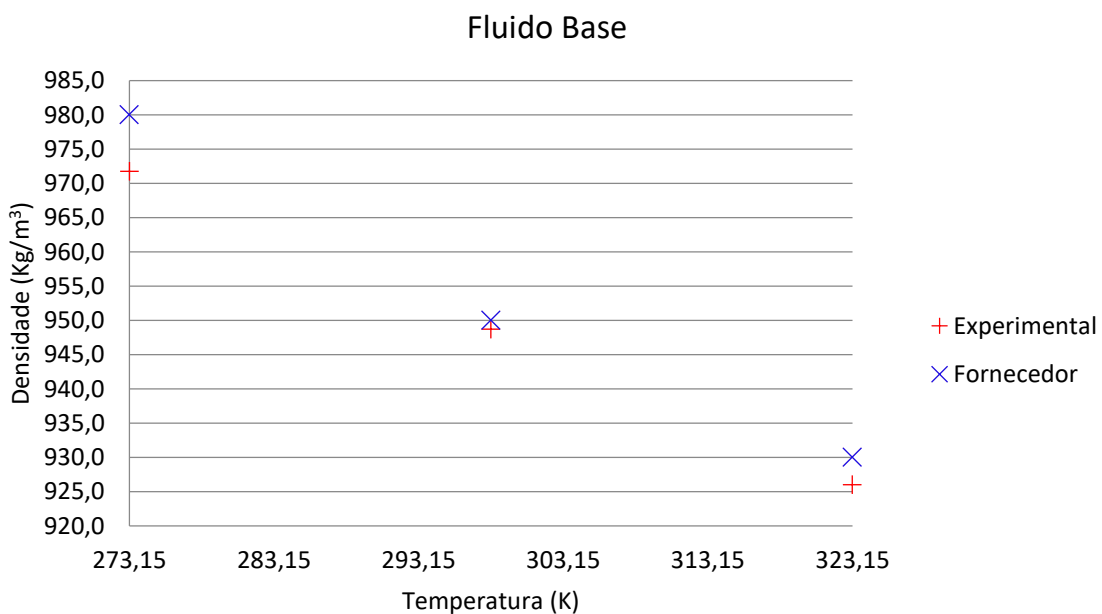


Figura 5.2 – Comparação entre os valores de densidade obtidos experimentalmente e os disponibilizados pelo fornecedor.

Como se pode observar pela Figura 5.3 e Figura 5.4, o nanofluido apresenta um comportamento para a densidade igual ao do fluido base. Além disso, os valores medidos para cada temperatura são em tudo semelhantes quando comparados com o fluido base. Esta percepção é clarificada quando se analisa exclusivamente o gráfico da Figura 5.4. Os referidos factos explicam-se pela

reduzida fracção volúmica de *MWCNT* utilizada no nanofluido, ou seja, a massa de *MWCNT* dispersa no óleo de silicone é tão baixa que a variação das moléculas presentes por unidade de volume revela-se insignificante, conduzindo assim a valores de densidade com variações ínfimas.

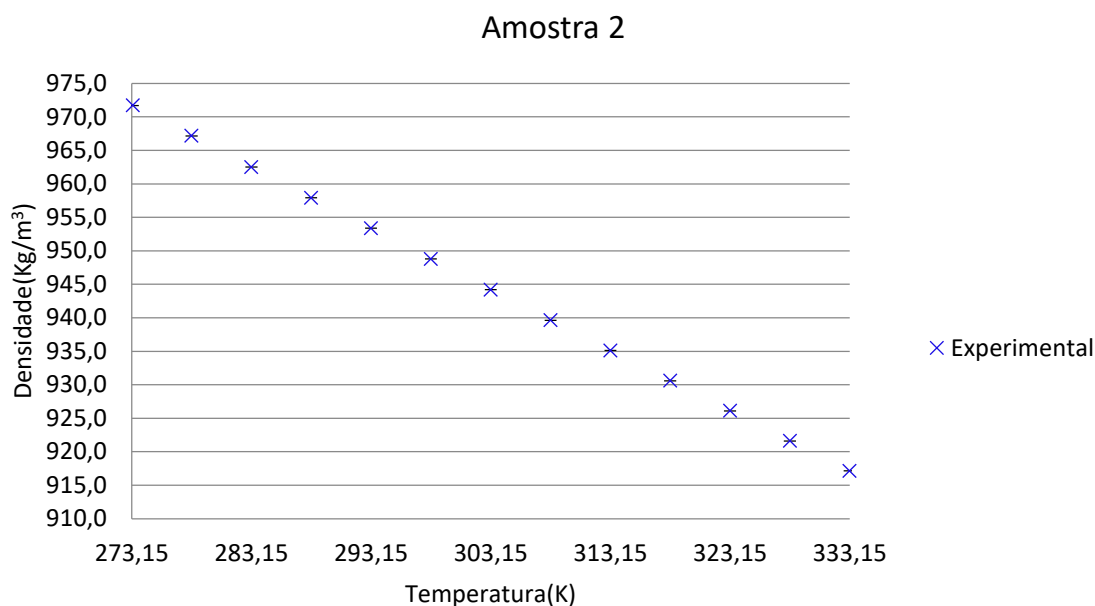


Figura 5.3 – Variação da densidade da amostra 2 em função da temperatura.

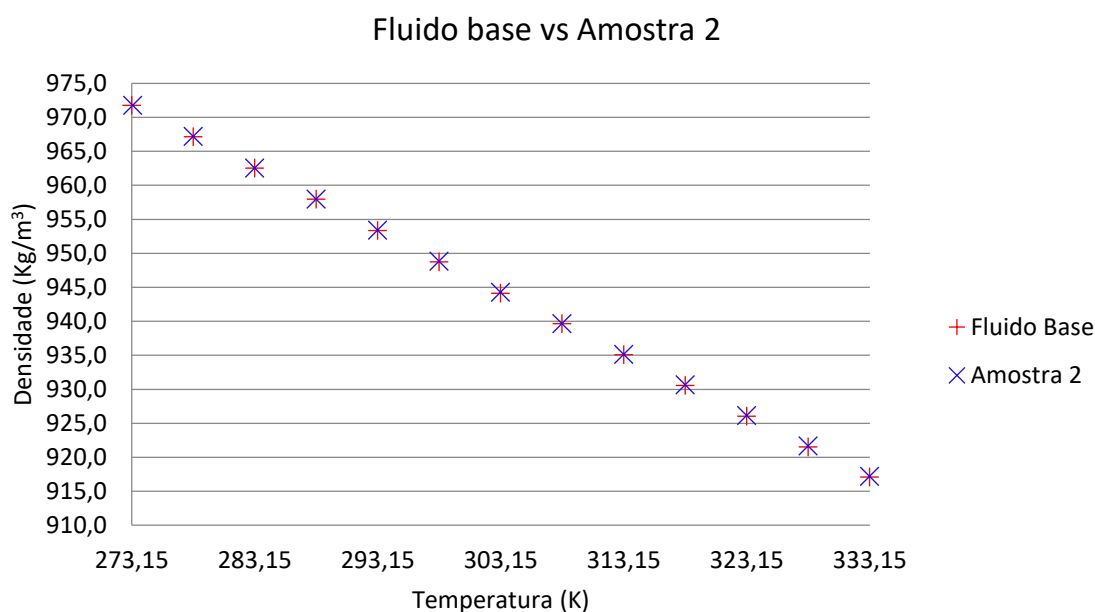


Figura 5.4 – Comparação entre os valores obtidos para o fluido base e para o nanofluido.

5.1.2 COMPARAÇÃO DO MODELO TEÓRICO COM DADOS EXPERIMENTAIS

De acordo com a literatura, a equação de Pak e Cho é um modelo preditivo que surge na tentativa de descrever o comportamento da densidade de um nanofluido através de relações matemáticas. Seguindo a mesma linha de raciocínio pretende-se, pela comparação dos resultados experimentais obtidos e os valores calculados segundo equação 2.1 referente ao modelo de Pak e Cho, perceber se o modelo é válido para o nanofluido em análise. Para tal avaliação recorreu-se ao gráfico presente na Figura 5.5.

Numa primeira apreciação verificou-se que os dados experimentais apresentam o mesmo declive e uma tendência linear assim como o modelo de Pak e Cho prevê. Contudo, apesar da tendência comportamental ser semelhante, os valores adquiridos diferenciam-se por um fator de escala. Esta discrepância está associada a um erro máximo relativo entre o modelo preditivo e a densidade do nanofluido de 1.3 %, o que leva a concluir, numa primeira instância, que o modelo de cálculo pode ser entendido como um modelo generalista representativo da densidade de nanofluidos em solventes orgânicos, visto que, na percepção do autor, o erro não é significativo.

Todavia, a referida ilação pode ser errónea, condicionada pela reduzida concentração de *MWCNT* utilizada na preparação do nanofluido. Com base em investigações presentes na literatura constata-se que a correlação de Pak e Cho é apenas válida para nanofluidos com nanopartículas quase esféricas (Saeedinia e Razi, 2012). Este facto pode, em certa medida, justificar a diferença entre os valores experimentais e os valores teóricos, dado que os *MWCNT* usados apresentam uma elevada razão de aspecto, assemelhando-se a sua forma a um cilindro. Tendo em consideração a geometria das partículas utilizadas é plausível assumir que se aumentar a concentração de *MWCNT*, o erro do modelo preditivo em relação à densidade do nanofluido também ele aumente, afastando-se, assim, a ideia de que o modelo de Pak e Cho prevê o comportamento da densidade de nanofluidos de uma forma assertiva. Além disso, também a quantidade de dispersante não é quantificada no modelo teórico.

Conclui-se então que são necessários mais estudos, nomeadamente, em torno da concentração e da razão de aspecto de *MWCNT* em solventes orgânicos para uma validação do modelo de Pak e Cho.

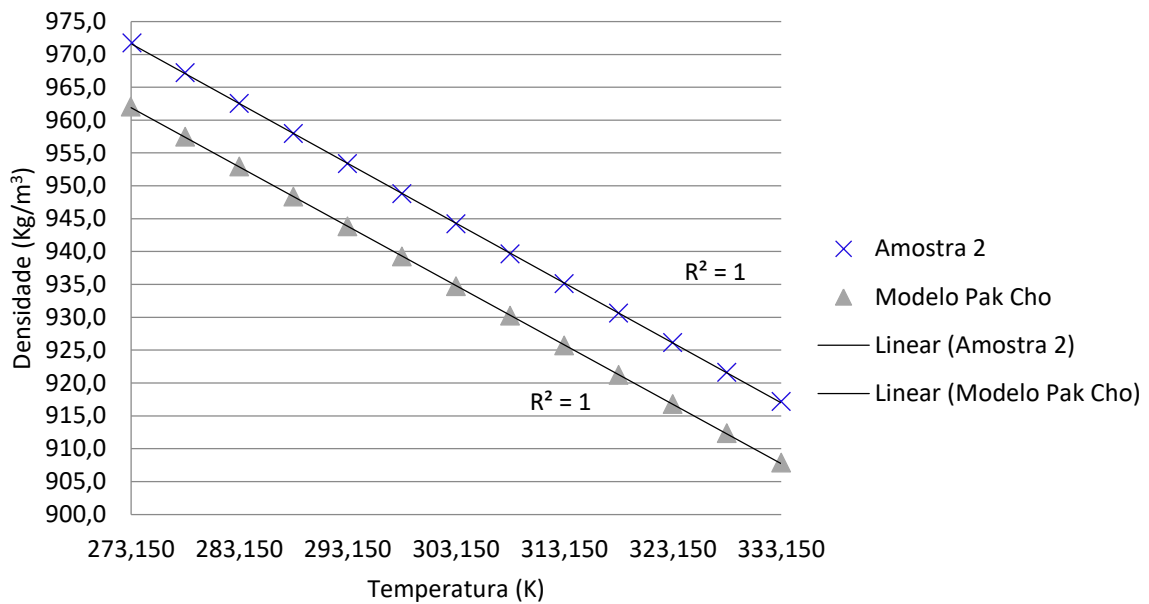


Figura 5.5 - Comparação dos valores de densidade entre os dados experimentais e o modelo de Pak e Cho.

5.2 VISCOSIDADE

5.2.1 ANÁLISE PARAMÉTRICA

No seguimento da abordagem tomada para a densidade também para a viscosidade se iniciou o estudo desta propriedade termofísica com a comparação dos dados experimentais com os do fornecedor.

Com base na Figura 5.6 comprovou-se que a tendência comportamental da viscosidade em função da temperatura referente aos dados experimentais é semelhante à apresentada pelo fornecedor. Contudo esta diferença de comportamento para valores de viscosidade é evidenciada à medida que a temperatura diminui, estando associada a um erro relativo máximo para a menor temperatura de aproximadamente 6 %, enquanto que para a máxima temperatura o erro é apenas de 1 %.

De notar que numa apreciação global os resultados experimentais estão de acordo com o esperado visto que a viscosidade diminui com o aumento da temperatura.

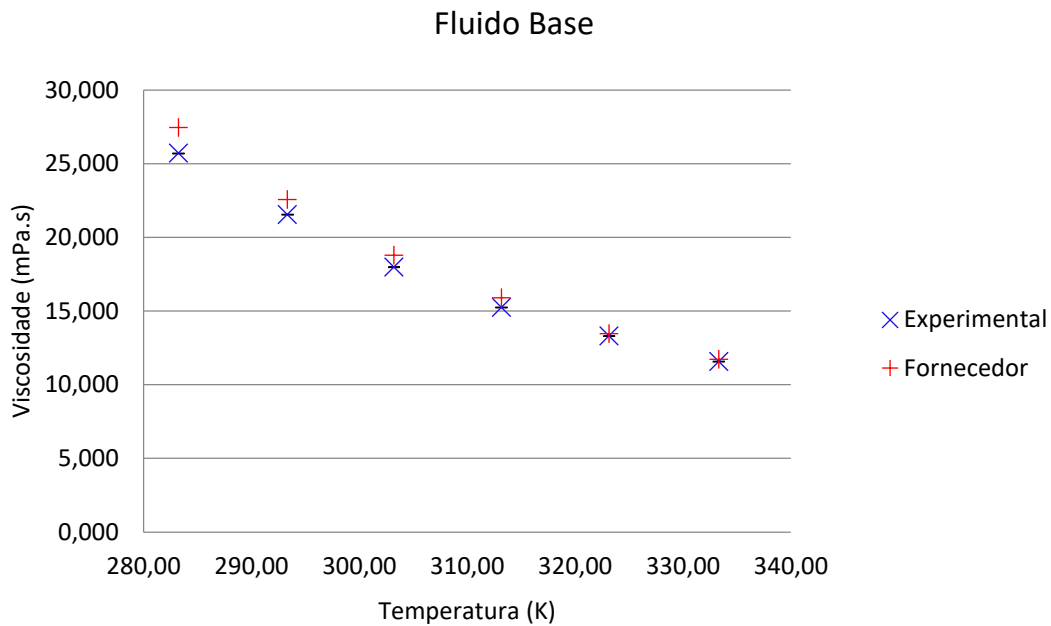


Figura 5.6 – Comparação da viscosidade medida experimentalmente com os valores do fornecedor.

Após a caracterização do fluido base iniciou-se o estudo da viscosidade no nanofluido preparado. A primeira abordagem realizada teve como objetivo perceber a natureza reológica do nanofluido. De acordo com a Figura 5.7 verificou-se que o nanofluido apresenta um comportamento newtoniano, uma vez que a tensão de corte aumenta linearmente com o aumento da taxa de corte (Chen e Xie, 2009). Além disso, foi ainda possível comprovar que as nanopartículas não sedimentaram nas paredes laterais do copo do viscosímetro, visto que os valores da taxa de corte e tensão de corte são bastante próximos, tanto para a velocidade ascendente de rotação como para a descendente. A Figura 5.7 apenas confirma este facto para a temperatura de 333.15 K, no entanto, recorrendo aos gráficos em anexo 8.3, constata-se que o comportamento se mantém, independentemente da temperatura.

Depois de averiguado que não ocorre sedimentação das partículas no viscosímetro esta-se em condições de garantir que as medições efetuadas ao nanofluido são características inerentes à suspensão de *MWCNT* em óleo de silicone. A fim de verificar o comportamento reológico do nanofluido em causa foi estudada a relação entre a tensão de corte e a taxa de corte para diferentes temperaturas. Os resultados são mostrados na Figura 5.8. Pela observação da mesma pode aferir-se, através do valor do R^2 , que a amostra segue um comportamento linear, dado que este valor é uma medida de ajuste da regressão linear aos resultados observados. Este comportamento repete-se para as diferentes temperaturas. Assim, pode afirmar-se que o nanofluido tem um comportamento newtoniano para as diferentes temperaturas, pois a tensão

de corte aumenta linearmente com o aumento da taxa de corte (Beheshti, Shanbedi e Zeinali, 2014; Chen e Xie, 2009).

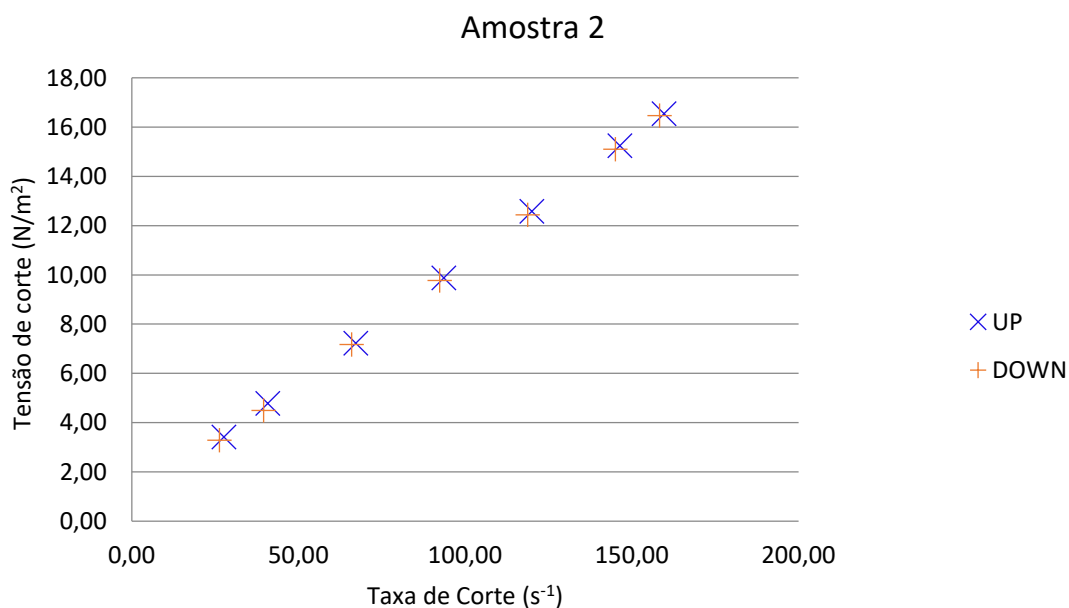


Figura 5.7 – Gráfico da taxa de corte em função da tensão de corte para movimento ascendente e descendente de taxas de corte a 333,15 K.

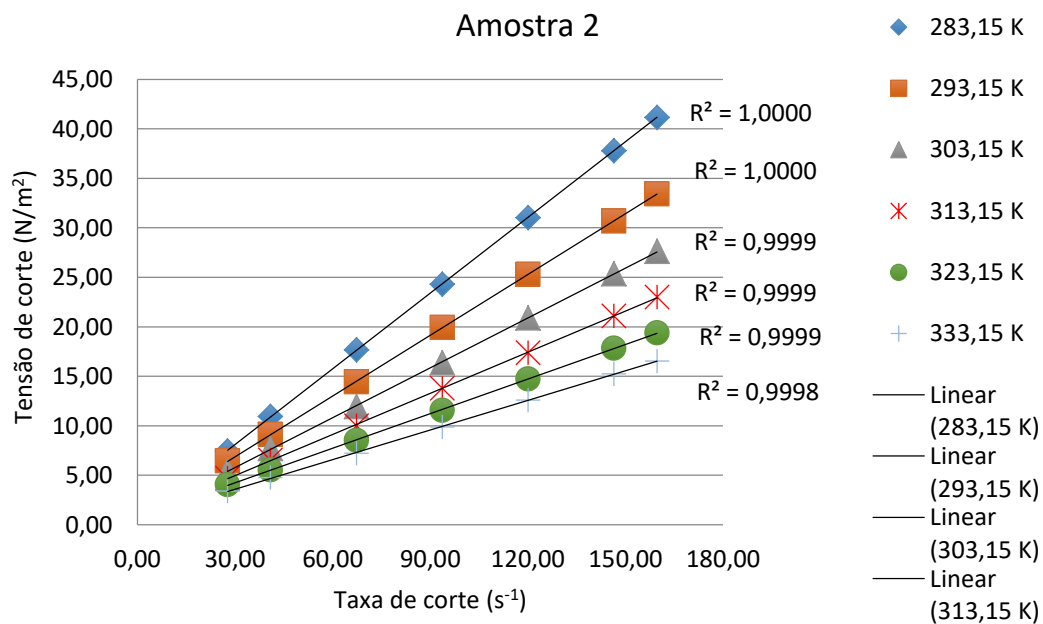


Figura 5.8 – Gráfico da tensão em função da taxa de corte para diferentes temperaturas.

Proseguindo com a investigação ao nanofluido avaliou-se a viscosidade deste em função da temperatura, como representado na Figura 5.9. A partir da mesma verifica-se que a viscosidade diminui com o aumento da temperatura, comportamento que era o previsto tendo por base os resultados consensuais das investigações presentes na literatura (Chen *et al.*, 2014; Saedinia e Razi, 2012). Pela comparação representada na Figura 5.10, entre o fluido base e o nanofluido, pode comprovar-se que a viscosidade de ambos apresenta uma tendência semelhante com o aumento da temperatura. Além disso, é possível aferir também que o nanofluido denota uma maior viscosidade quando comparado com o óleo de silicone. As maiores diferenças de viscosidade são notadas para temperaturas mais baixas, sendo que com o aumento da temperatura, essas diferenças dissipam-se e os valores de viscosidade aproximam-se. Como corolário tem-se que a presença de *MWCNT* em óleo de silicone aumenta a viscosidade, demonstrando a influência direta das nanopartículas na tensão de corte interna do fluido. (Chen *et al.*, 2014). Todavia, Chen *et al.* afirmam que o hexametildissiloxano diminui a viscosidade do óleo de silicone, o que demonstra que o aumento da viscosidade pode estar condicionado por este motivo (Chen *et al.*, 2014).

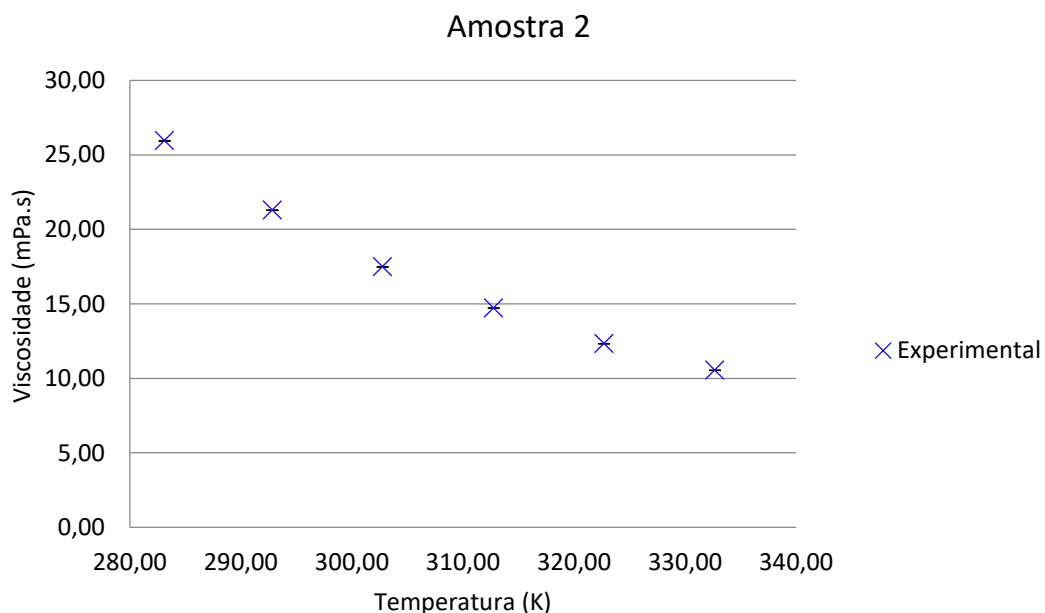


Figura 5.9 – Viscosidade do nanofluido em função da temperatura.

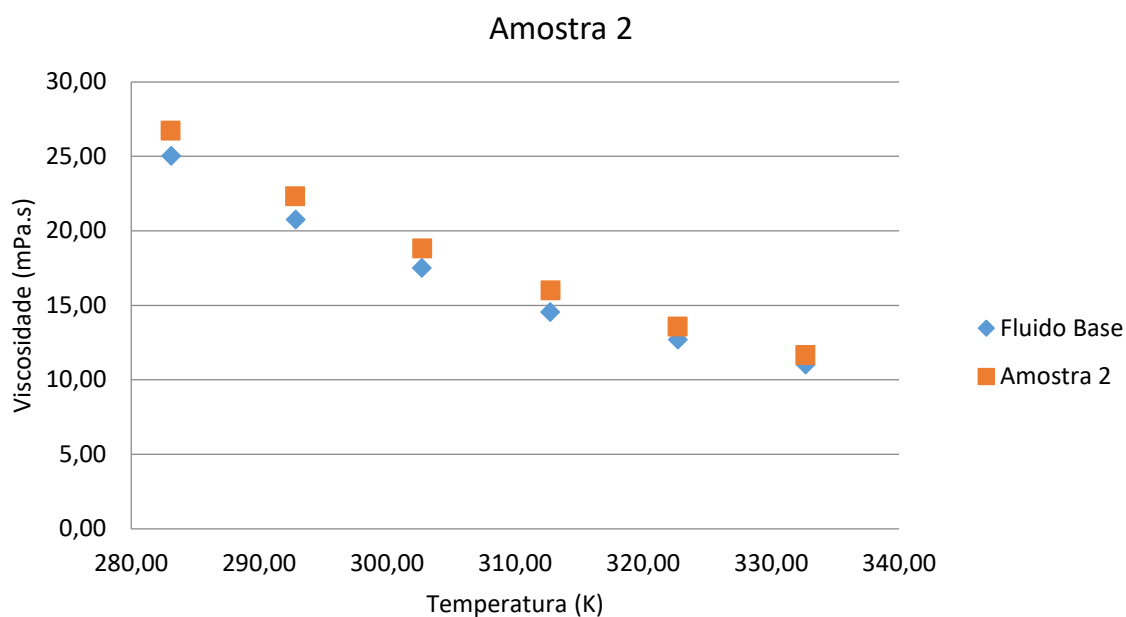


Figura 5.10 – Comparação da viscosidade em função da temperatura entre o fluido base e o nanofluido.

5.3 CONDUTIVIDADE TÉRMICA

5.3.1 ANÁLISE PARAMÉTRICA

Como forma de terminar a análise das propriedades termofísicas do nanofluido avaliou-se a condutividade térmica deste. Pelos razões apresentadas na secção 4.5.3 esta propriedade foi apenas medida para uma temperatura. Em virtude desta mesma medição torna-se impossível ter qualquer percepção do comportamento da condutividade térmica em função da temperatura, procedendo-se, por isso, somente à apreciação dos valores efectivos da propriedade em causa.

A Figura 5.11 representa a comparação dos valores da condutividade térmica medidos experimentalmente e os disponibilizados pelo fornecedor, onde é possível notar uma diferença entre resultados de 0.015 W/mK correspondente a um erro relativo de sensivelmente 13 %. Tendo em conta que se trata unicamente de fluido base e não existindo, por esse motivo, problemas de sedimentação associados atribui-se a disparidade de valores a uma eventual metodologia, de maior precisão, utilizada para a medição da condutividade térmica por parte do fornecedor.

Na Figura 5.12 está presente a comparação entre o nanofluido e o fluido base. Para valores de temperatura semelhantes, o nanofluido bem como o fluido base apresentam valores iguais de

condutividade térmica. Em conformidade com a literatura a presença de *MWCNT* em nanofluidos apresentam propriedades de transferência de calor, nomeadamente condutividade térmica, superiores às do fluido base devido à presença de *MWCNT*, já que estes revelam elevados valores de condução térmica (Beheshti, Shanbedi e Zeinali, 2014; Gupta *et al.*, 2014). Face a esta evidência era expectável o nanofluido apresentasse uma condutividade térmica superior à do fluido base. No entanto, diversos autores afirmam que a presença de aditivos químicos nas suspensões influencia a condutividade térmica (Pakdaman, Akhavan-behabadi e Razi, 2012; Saeedinia e Razi, 2012). Assim, é plausível admitir o condicionamento dos resultados uma vez que se recorreu à utilização de dispersante com vista a estabilizar a suspensão.

Em última análise a concentração de *MWCNT* utilizada revela-se insignificante e insuficiente, ao ponto de, demonstrar incapacidade na melhoria da propriedade termofísica em causa, comprometendo a melhoria da eficiência de transferência de calor do nanofluido comparativamente ao óleo de silicone.

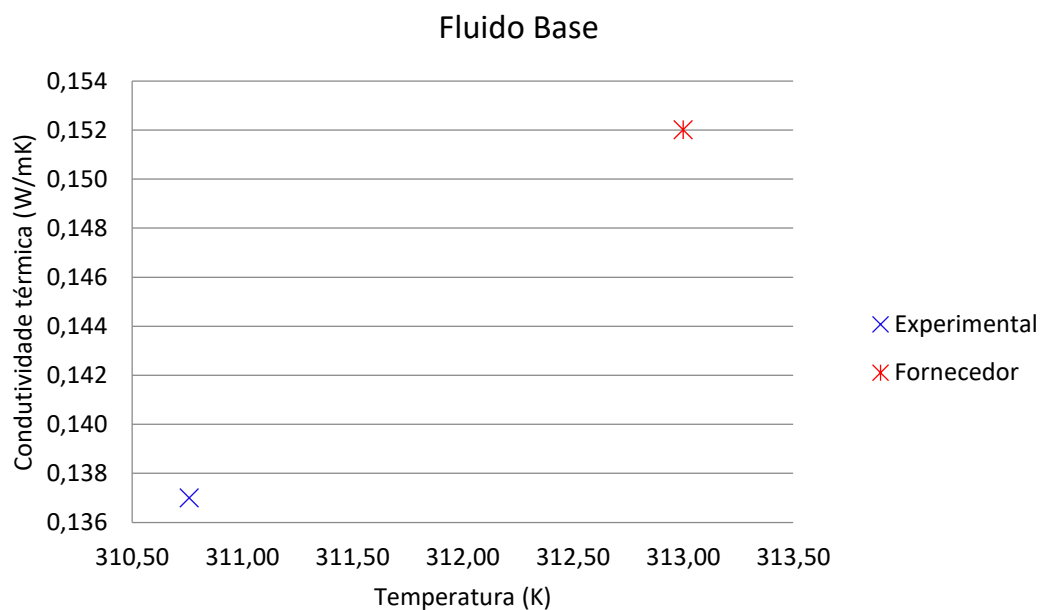


Figura 5.11 – Comparação da condutividade térmica entre dados experimentais obtidos e os valores do fornecedor.

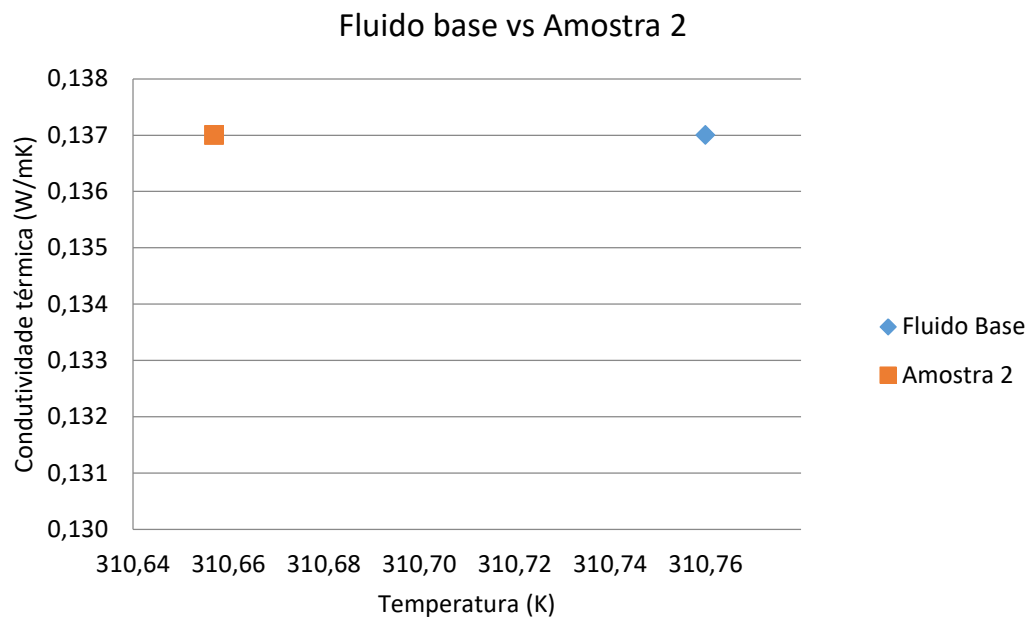


Figura 5.12 – Comparação da condutividade térmica entre o fluido base e o nanofluido.

6 CONCLUSÕES E TRABALHOS FUTUROS

A presente dissertação tem como foco principal o desenvolvimento de um nanofluido estável com partículas de *MWCNT* dispersas em óleo de silicone e posterior caracterização das suas propriedades termofísicas, por forma, a estabelecer uma comparação relativamente ao fluido base. Num cômputo geral conclui-se que, apesar de algumas limitações como o tempo de estabilidade obtido e a reduzida concentração de nanotubos de carbono utilizados (0.01%), com recurso a agentes de dispersão, é possível obter uma suspensão estável de *MWCNT* em óleo de silicone.

Não obstante, ao dissecar-se a caracterização das propriedades termofísicas, no sentido de perceber a influência da adição de nanotubos de carbono ao fluido base constata-se que outras ilações devem ser tidas em conta. No que diz respeito à densidade do nanofluido verifica-se que esta assume variações insignificantes quando comparada com o fluido base, o que demonstra, do ponto vista prático, um influxo nulo das nanopartículas face ao óleo de silicone. Quanto ao estudo do modelo convencional de Pak e Cho o estudo realizado apenas permite afirmar que para concentrações diminutas este modelo é capaz de prever o comportamento da densidade com um erro admissível. É impossível admitir uma conclusão mais generalista visto que este modelo não contabiliza a quantidade de dispersante e a sua aplicabilidade é referente a nanopartículas esféricas. Neste caso, ambos os parâmetros podem assumir influências pouco relevantes face às quantidades usadas, no entanto o mesmo pode não acontecer quando utilizadas grandes concentrações de nanopartículas.

Ao analisar a viscosidade é exequível afirmar que o nanofluido preparado assume o comportamento de um fluido Newtoniano, para todas as temperaturas testadas, o que significa que para diferentes taxas de corte a viscosidade mantém-se constante. Além disso, estes fluidos têm como característica a taxa de deformação ser diretamente proporcional à tensão de corte. Ainda relativamente ao nanofluido observou-se um aumento da viscosidade, em 6.8%, quando comparado com o fluido base. Este aumento é mais significativo para temperaturas entre 283.15 K e 313.15K. Como conclusão tem-se que os *MWCNT* exercem uma influência direta na tensão de corte gerada entre as diversas partículas constituintes do fluido.

A condutividade térmica foi a propriedade que sofreu um estudo menos exaustivo pelas razões anteriormente enunciadas. No entanto, após comparação entre o fluido base e o nanofluido

observam-se resultados iguais para a condutividade térmica. Este facto permite assumir que o nanofluido não apresenta melhorias significativas refutando a ideia de ser uma boa opção quando utilizado como fluidos de permuta para otimizar transferências de calor, nestas condições.

Tendo em conta investigações futuras é de todo o interesse a continuidade dos estudos de *MWCNT* em óleo de silicone, dado que existe ainda um grande desconhecimento por parte da comunidade científica, desconhecendo-se por isso ainda potencial dos fluidos em causa refletindo-se esse facto nas publicações existentes. Neste sentido, as investigações futuras devem, num primeiro momento, debruçar-se na otimização e profundo conhecimento na metodologia adoptada para a dispersão de nanotubos de carbono em óleo de silicone. Uma posterior abordagem deve passar pela caracterização das propriedades para diferentes concentrações volumétricas, geometrias, diâmetros e comprimentos, no sentido de perceber, efetivamente, a influência dos *MWCNT* no óleo de silicone e o comportamento destes nanofluidos. Por fim, sugere-se ainda a aferição da viscosidade do nanofluido enquanto fluido eletroreológico.

7 REFERÊNCIAS

AFONSO, Luís - **Modelos Reológicos de Nanofluidos**. [S.l.] : Departamento de Engenharia Mecânica da Universidade de Aveiro, 2015. <https://ria.ua.pt/handle/10773/15382>

AKOH, Hiroshi *et al.* - MAGNETIC PROPERTIES OF FERROMAGNETIC ULTRAFINE PARTICLES PREPARED BY VACUUM. **Journal of Crystal Growth**. 45:1978) 495–500.

ANOOP, Kanjirakat *et al.* - Rheology of mineral oil-SiO₂ nanofluids at high pressure and high temperatures. **International Journal of Thermal Sciences**. 77:2014) 108–115. doi: 10.1016/j.ijthermalsci.2013.10.016.

BASHIRNEZHAD, Kazem *et al.* - Viscosity of nanofluids : A review of recent experimental studies. **International Communications in Heat and Mass Transfer**. 73:2016) 114–123. doi: 10.1016/j.icheatmasstransfer.2016.02.005.

BEHESHTI, Amir; SHANBEDI, Mehdi; ZEINALI, Saeed - Heat transfer and rheological properties of transformer oil-oxidized MWCNT nanofluid. **Journal of Thermal Analysis and Calorimetry**. 118:3 (2014) 1451–1460. doi: 10.1007/s10973-014-4048-0.

BEHESHTI, Amir; SHANBEDI, Mehdi; ZEINALI, Saeed - Heat transfer and rheological properties of transformer oil-oxidized MWCNT nanofluid. 2014) 1451–1460. doi: 10.1007/s10973-014-4048-0.

BENTO, André - **Caraterização Termofísica de Nanofluidos**. [S.l.] : Departamento de Engenharia Mecânica da Universidade de Aveiro, 2015. <https://ria.ua.pt/>

CHANDRASEKAR, M.; SURESH, S.; BOSE, A. Chandra - Experimental investigations and theoretical determination of thermal conductivity and viscosity of Al₂O₃ / water nanofluid. **Experimental Thermal and Fluid Science**. . ISSN 0894-1777. 34:2 (2010) 210–216. doi: 10.1016/j.expthermflusci.2009.10.022.

CHANDRASEKAR, M.; SURESH, S.; SENTHILKUMAR, T. - Mechanisms proposed through experimental investigations on thermophysical properties and forced convective heat transfer characteristics of various nanofluids – A review. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**. . ISSN 1364-0321. 16:6 (2012) 3917–3938. doi: 10.1016/j.rser.2012.03.013.

CHEN, Lifei *et al.* - Rheological Behaviors of Nanofluids Containing Multi-Walled Carbon Nanotube
Rheological Behaviors of Nanofluids Containing Multi-Walled Carbon Nanotube. **Journal of**

Dispersion Science and Technology. 32:4 (2011) 550–554. doi: 10.1080/01932691003757223.

CHEN, Lifei *et al.* - **Preparation of stable silicone oil based nanofluid containing multi-walled carbon nanotube by using hexamethyldisiloxane as dispersant**. Shanghai : [s.n.] (Relatório n.FEDSM/ICNMM2010-30402).

CHEN, Lifei; XIE, Huaqing - Silicon oil based multiwalled carbon nanotubes nanofluid with optimized thermal conductivity enhancement. **Colloids and Surfaces A : Physicochemical and Engineering Aspects**. 352:2009) 136–140. doi: 10.1016/j.colsurfa.2009.10.015.

CHOI, C.; YOO, H. S.; OH, J. M. - Preparation and heat transfer properties of nanoparticle-in-transformer oil dispersions as advanced energy-efficient coolants. 8:2008) 710–712. doi: 10.1016/j.cap.2007.04.060.

CHOI, C.; YOO, H. S.; OH, J. M. - Preparation and heat transfer properties of nanoparticle-in-transformer oil dispersions as advanced energy-efficient coolants. **Current Applied Physycs**. 8:2008) 710–712. doi: 10.1016/j.cap.2007.04.060.

CHOI, S. U. S. *et al.* - Anomalous thermal conductivity enhancement in nanotube suspensions Anomalous thermal conductivity enhancement in nanotube suspensions. **Applied Physics Letters**. 79:2252 (2001) 14–17. doi: 10.1063/1.1408272.

DAS, Sarit Kumar; CHOI, Stephen U. S.; PATEL, Hrishikesh E. - Heat Transfer in Nanofluids — A Review. **Heat transfer Engineering**. 27:10 (2006) 3–19. doi: 10.1080/01457630600904593.

DERAKHSHAN, Mohammad Moil Nanofluid Flow Inside An I.; AKHAVAN-BEHABADI, Mohammad A. - Rheological Characteristics , Pressure Drop , and Skin Friction Coefficient of MWCNT – Oil Nanofluid Flow Inside an Inclined Microfin Tube. **Heat transfer Engineering**. 36:17 (2015) 1436–1446. doi: 10.1080/01457632.2015.1010915.

DING, Yulong *et al.* - Heat transfer of aqueous suspensions of carbon nanotubes (CNT nanofluids). **International Journal of Heat and Mass Transfer**. 49:2006) 240–250. doi: 10.1016/j.ijheatmasstransfer.2005.07.009.

DOW CORNING - An Overview of Polydimethylsiloxane (PDMS) Fluids in the Environment Summary of Use : Environmental Entry : An Overview of Environmental Fate and Effects : 1997) 1–4.

EASTMAN, J. A. *et al.* - Anomalous increased effective thermal conductivities of ethylene glycol-

based nanofluids containing copper nanoparticles. **Applied Physics Letters**. 718:78 (2001) 6. doi: 10.1063/1.1341218.

EASTMAN, J. A. *et al.* - THERMAL TRANSPORT IN NANOFUIDS. **Annual Review of Materials**. 34:2004) 219–247. doi: 10.1146/annurev.matsci.34.052803.090621.

ESUMI, K. *et al.* - Chemical treatment of carbon nanotubes. **Carbon**. 1996).

ETTEFAGHI, Ehsan-o-llah *et al.* - Preparation and thermal properties of oil-based nanofluid from multi-walled carbon nanotubes and engine oil as nano-lubricant. **International Communications in Heat and Mass Transfer**. . ISSN 0735-1933. 46:2013) 142–147. doi: 10.1016/j.icheatmasstransfer.2013.05.003.

FONSECA, Maria Alexandra *et al.* - Carbon Nanotubes in a Fluidic Medium : Critical Analysis. Em **Physical and Chemical Properties of Carbon Nanotubes**. p. 3–30.

GARG, Paritosh *et al.* - An experimental study on the effect of ultrasonication on viscosity and heat transfer performance of multi-wall carbon nanotube-based aqueous nanofluids. **International Journal of Heat and Mass Transfer**. . ISSN 0017-9310. 52:21-22 (2009) 5090–5101. doi: 10.1016/j.ijheatmasstransfer.2009.04.029.

GOZDALIK, Anna; WYCISLIK, Henryk; PŁOCHARSKI, Janusz - Electrorheological effect in suspensions of polyaniline. **Synthetic Metals**. 109:2000) 147–150.

GUPTA, Munish *et al.* - A comprehensive review of experimental investigations of forced convective heat transfer characteristics for various nanofluids. **International Journal of Mechanical and Materials Engineering**. 9:11 (2014) 1–21.

HAO, Tian - Electrorheological Fluids. **Advanced Materials**. 13:24 (2001) 1847–1857.

HAO, Tian - Electrorheological suspensions. **Advances in Colloid and interface Science**. 97:2002) 1–35.

HE, Yurong *et al.* - Heat transfer and flow behaviour of aqueous suspensions of TiO₂ nanoparticles (nanofluids) flowing upward through a vertical pipe. **International Journal of Heat and Mass Transfer**. 50:2007) 2272–2281. doi: 10.1016/j.ijheatmasstransfer.2006.10.024.

HILDING, Jenny *et al.* - Dispersion of Carbon Nanotubes in Liquids. **Journal of Dispersion Science and Technology**. . ISSN 0193-2691. 24:1 (2003) 1–41. doi: 10.1081/DIS-120017941.

HILDING, Jenny *et al.* - Dispersion of Carbon Nanotubes in Liquids. **Journal of Dispersion Science and Technology**. 2012 (2007) 37–41.

HSIEH, Yu-chen *et al.* - Thermal Analysis of Multi-walled Carbon Nanotubes by Kissinger ' s Corrected Kinetic Equation. **Aerosol and Air Quality Research**. . ISSN 16808584. 10:2010) 212–218. doi: 10.4209/aaqr.2009.08.0053.

HUANG, Xianxiang *et al.* - Mechanisms of the giant electrorheological effect. **Solid State Communications**. 139:2006) 581–588. doi: 10.1016/j.ssc.2006.04.042.

HWANG, Y. *et al.* - Thermal conductivity and lubrication characteristics of nanofluids. **Current Applied Physycs**. 1:2006) 67–71. doi: 10.1016/j.cap.2006.01.014.

ILYAS, Suhaib Umer; PENDYALA, Rajashekhar; MARNENI, Narahari - Preparation , Sedimentation , and Agglomeration of Nanofluids. **Chemical Engineering & Technology**. 12 (2014) 2011–2021. doi: 10.1002/ceat.201400268.

JEFFREY, D. J.; A, Proc R. Soc Lond - Conduction Through a Random Suspension of Spheres. **The Royal Society**. 335:1973) 355–367. doi: 10.1098/rspa.1973.0130.

JU, Y. Sungtaek; KIM, Jichul; HUNG, Ming-Tsung - Experimental Study of Heat Conduction in Aqueous Suspensions of Aluminum Oxide. **Journal of Heat Transfer**. 130:2016) 1–6. doi: 10.1115/1.2945886.

KANAGARAJ, S.; PONMOZHI, J.; VARANDA, FR - Rheological study of nanofluids at different concentration of carbon nanotubes. **19th national & 8th ISHMT-ASME heat mass transfer conf January**. 2008) 3–5.

KEBLINSKI, P. *et al.* - Mechanisms of heat flow in suspensions of nano-sized particles (nanofluids). **International Journal of Heat and Mass Transfer**. 45:2002) 855–863.

KHANAFER, Khalil; VAFAI, Kambiz - A critical synthesis of thermophysical characteristics of nanofluids. **International Journal of Heat and Mass Transfer**. . ISSN 0017-9310. 54:19-20 (2011) 4410–4428. doi: 10.1016/j.ijheatmasstransfer.2011.04.048.

KIM, JY; HAN, SI; HONG, S. - Effect of modified carbon nanotube on the properties of aromatic polyester nanocomposites. **Polymer**. 2008).

KOLE, Madhusree; DEY, T. K. - Enhanced thermophysical properties of copper nanoparticles dispersed in gear oil. **Applied Thermal Engineering**. . ISSN 1359-4311. 56:1-2 (2013) 45–53. doi:

10.1016/j.applthermaleng.2013.03.022.

KORATKAR, N. *et al.* - Mobility of Carbon Nanotubes in High Electric Fields. **Journal of Nanoscience and Nanotechnology**. 4:1 (2004) 69–71. doi: 10.1166/jnn.2004.051.

KUMAR, M. Senthil *et al.* - DC electric field assisted alignment of carbon nanotubes on metal electrodes. **Solid State Electronics**. 47:2003) 2075–2080. doi: 10.1016/S0038-1101(03)00258-2.

LAMAS, Bruno *et al.* - Assessing colloidal stability of long term MWCNTs based nanofluids. **Journal of Colloid And Interface Science**. . ISSN 0021-9797. 381:1 (2012) 17–23. doi: 10.1016/j.jcis.2012.05.014.

LAMAS, Bruno *et al.* - Critical analysis of the thermal conductivity models for CNT based nanofluids. **International Journal of Thermal Sciences**. . ISSN 1290-0729. 78:2014) 65–76. doi: 10.1016/j.ijthermalsci.2013.11.017.

LAMAS, Bruno Cardoso - **Nanofluids development and characterization for heat exchanging intensification**. [S.l.] : Universidade de Aveiro, 2013

LI, Quanxiang; CHURCH, Jeffrey S. - An improved understanding of the dispersion of multi-walled carbon nanotubes in non-aqueous solvents. **Journal of Nanoparticle Research**. 16:2513 (2014) 1–12. doi: 10.1007/s11051-014-2513-0.

LI, Yanjiao *et al.* - A review on development of nanofluid preparation and characterization. **Powder Technology**. 196:2009) 89–101. doi: 10.1016/j.powtec.2009.07.025.

LIU, Min-sheng *et al.* - Enhancement of thermal conductivity with carbon nanotube for nanofluids B. **International Communications in Heat and Mass Transfer**. 32:2005) 1202–1210. doi: 10.1016/j.icheatmasstransfer.2005.05.005.

LOZANO, Karen *et al.* - Electrorheological analysis of nano laden suspensions. **Journal of Colloid And Interface Science**. 297:2006) 618–624. doi: 10.1016/j.jcis.2005.10.063.

LU, Wen-qiang; FAN, Qing-mei - Study for the particle's scale effect on some thermophysical properties of nanofluids by a simplified molecular dynamics method. **Engineering Analysis with Boundary Elements**. 32:2008) 282–289. doi: 10.1016/j.enganabound.2007.10.006.

MATTER, Soft; LIU, Ying Dan; CHOI, Hyung Jin - Electrorheological fluids : smart soft matter and characteristics. **Soft Matter**. 8:2012) 11961–11978. doi: 10.1039/c2sm26179k.

MISSANA, Tiziana; ADELL, Andrés - On the Applicability of DLVO Theory to the Prediction of Clay Colloids Stability. **Journal of Colloid And Interface Science**. 156:2000) 150–156. doi: 10.1006/jcis.2000.7003.

MURSHED, S. M. S.; LEONG, K. C.; YANG, C. - Thermophysical and electrokinetic properties of nanofluids – A critical review. **Applied Thermal Engineering**. 28:2008) 2109–2125. doi: 10.1016/j.applthermaleng.2008.01.005.

MURSHED, S. M. Sohel - Determination of effective specific heat of nanofluids. **Journal of Experimental Nanoscience**. 6:5 (2011) 539–549. doi: 10.1080/17458080.2010.498838.

MURSHED, S. M. Sohel; CASTRO, C. A. Nieto De - Superior thermal features of carbon nanotubes-based nano fluids – A review. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**. . ISSN 1364-0321. 37:2014) 155–167. doi: 10.1016/j.rser.2014.05.017.

NAMBURU, P. K. *et al.* - Experimental investigation of viscosity and specific heat of silicon dioxide nanofluids. **The Institution of Engineering and Technology**. 9 (2007) 67–71. doi: 10.1049/mnl.

NAN, C.; SHI, Z.; LIN, Y. - A simple model for thermal conductivity of carbon nanotube-based composites. **Chemical Physics Letters**. 375:2003) 666–669. doi: 10.1016/S0009-2614(03)00956-4.

NAN, Ce-wen *et al.* - Interface effect on thermal conductivity of carbon nanotube composites Interface effect on thermal conductivity of carbon nanotube composites. **Applied Physics Letters**. 85:3549 (2004) 16–19. doi: 10.1063/1.1808874.

NASIRI, Aida *et al.* - Effect of dispersion method on thermal conductivity and stability of nanofluid. **Experimental Thermal and Fluid Science**. . ISSN 0894-1777. 35:4 (2011) 717–723. doi: 10.1016/j.expthermflusci.2011.01.006.

NGUYEN, C. T.; BOUCHER, S.; MINTSA, H. Angue - Temperature and particle-size dependent viscosity data for water-based nanofluids – Hysteresis phenomenon. **International Journal of Heat and Fluid Flow**. 28:2007) 1492–1506. doi: 10.1016/j.ijheatfluidflow.2007.02.004.

PAK, Bock Choon; CHO, Young I. - HYDRODYNAMIC AND HEAT TRANSFER STUDY OF DISPERSED FLUIDS WITH SUBMICRON METALLIC OXIDE PARTICLES. **Experimental Heat Transfer**. 6152:July (1998) 150–169. doi: 10.1080/08916159808946559.

PAKDAMAN, M. Fakoor; AKHAVAN-BEHABADI, M. A.; RAZI, P. - An experimental investigation on thermo-physical properties and overall performance of MWCNT / heat transfer oil nanofluid flow

inside vertical helically coiled tubes. **Experimental Thermal and Fluid Science**. . ISSN 0894-1777. 40:2012) 103–111. doi: 10.1016/j.expthermflusci.2012.02.005.

PAUL, G. *et al.* - Techniques for measuring the thermal conductivity of nanofluids : A review. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**. . ISSN 1364-0321. 14:7 (2010) 1913–1924. doi: 10.1016/j.rser.2010.03.017.

PENG, Haiqing *et al.* - Sidewall carboxylic acid functionalization of single-walled carbon nanotubes. **Journal of the American Chemical Society**. . ISSN 0002-7863. 125:49 (2003) 15174–82. doi: 10.1021/ja037746s.

PHUOC, Tran X.; MASSOUDI, Mehrdad; CHEN, Ruey-hung - Viscosity and thermal conductivity of nano fluids containing multi-walled carbon nanotubes stabilized by chitosan. **International Journal of Thermal Sciences**. . ISSN 1290-0729. 50:1 (2011) 12–18. doi: 10.1016/j.ijthermalsci.2010.09.008.

PONMOZHI, J. *et al.* - Thermodynamic and Transport Properties of CNT-Water Based Nanofluids. Em **Journal of Nano Research**. ISBN 978-3-03835-831-2

PRASHER, Ravi *et al.* - Measurements of nanofluid viscosity and its implications for thermal applications Measurements of nanofluid viscosity and its implications. **Applied Physics Letters**. 133108:89 (2006) 67–70. doi: 10.1063/1.2356113.

PRASHER, Ravi; BHATTACHARYA, Prajesh; PHELAN, Patrick E. - Thermal Conductivity of Nanoscale Colloidal Solutions (Nanofluids). **Physical Review Letters**. 94:2005) 3–6. doi: 10.1103/PhysRevLett.94.025901.

RAHIMPOUR, Ahmad *et al.* - Novel functionalized carbon nanotubes for improving the surface properties and performance of polyethersulfone (PES) membrane. **Desalination**. . ISSN 00119164. 286:2012) 99–107. doi: 10.1016/j.desal.2011.10.039.

RASTOGI, Richa *et al.* - Comparative study of carbon nanotube dispersion using surfactants. **Journal of Colloid and Interface Science**. . ISSN 0021-9797. 328:2 (2008) 421–428. doi: 10.1016/j.jcis.2008.09.015.

SAEEDINIA, M.; RAZI, P. - Thermal and rheological characteristics of CuO – Base oil nanofluid flow inside a circular tube. **International Communications in Heat and Mass Transfer**. 39:2012) 152–159. doi: 10.1016/j.icheatmasstransfer.2011.08.001.

SHAFFER, MSP; FAN, X.; WINDLE, AH - Dispersion and packing of carbon nanotubes. **Carbon**. 1998).

SHIM, JW; PARK, SJ; RYU, SK - Effect of modification with HNO₃ and NaOH on metal adsorption by pitch-based activated carbon fibers. **Carbon**. 2001).

SOMMERS, Andrew D.; YERKES, Æ. Kirk L. - Experimental investigation into the convective heat transfer and system-level effects of Al₂O₃-propanol nanofluid. **Journal of Nanoparticle Research**. 12:2010) 1003–1014. doi: 10.1007/s11051-009-9657-3.

TALAEI, Zeinab *et al.* - The effect of functionalized group concentration on the stability and thermal conductivity of carbon nanotube fluid as heat transfer media. **International Communications in Heat and Mass Transfer**. . ISSN 07351933. 38:4 (2011) 513–517. doi: 10.1016/j.icheatmasstransfer.2010.12.035.

TIMOFEEVA, Elena V *et al.* - Particle shape effects on thermophysical properties of alumina nanofluids. **Journal of Applied Physics**. 014304:106 (2009) 1–10.

TRISAKSRI, Visinee; WONGWISES, Somchai - Critical review of heat transfer characteristics of nanofluids. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**. 11:2007) 512–523. doi: 10.1016/j.rser.2005.01.010.

VAISMAN, Linda; WAGNER, H. Daniel; MAROM, Gad - The role of surfactants in dispersion of carbon nanotubes. **Advances in Colloid and interface Science**. 130:128 (2007) 37–46. doi: 10.1016/j.cis.2006.11.007.

VEINGNON, Somjate *et al.* - Development of Carbon Nanotube - Reinforced Silk and Cannabis Fibers by an Electrophoretic Deposition Method. **Materials Science Forum**. . ISSN 02555476. 695:2011) 377–380. doi: 10.4028/www.scientific.net/MSF.695.377.

WALVEKAR, Rashmi *et al.* - Thermal Conductivity of Carbon Nanotube Nanofluid — Experimental and Theoretical Study. **Heat transfer**. 41:2 (2012) 145–163. doi: 10.1002/htj.20405.

WANG, Bu-xuan; ZHOU, Le-ping; PENG, Xiao-feng - A fractal model for predicting the effective thermal conductivity of liquid with suspension of nanoparticles. **International Journal of Heat and Mass Transfer**. 46:2003) 2665–2672. doi: 10.1016/S0017-9310(03)00016-4.

WEN, Dongsheng *et al.* - Review of nanofluids for heat transfer applications. **Elsevier**. 7:2009) 141–150. doi: 10.1016/j.partic.2009.01.007.

WEPASNICK, Kevin A. *et al.* - Chemical and structural characterization of carbon nanotube surfaces. **Analytical Bioanalytical Chemical**. 396:2010) 1003–1014. doi: 10.1007/s00216-009-3332-5.

XIE, H. *et al.* - Nanofluids containing multiwalled carbon nanotubes and their enhanced thermal conductivities. **Journal of Applied Physics**. 94:8 (2003) 4967–4971.

XIE, Huaqing; CHEN, Lifei - Review on the Preparation and Thermal Performances of Carbon Nanotube Contained Nanofluids. 2011) 1030–1041.

XIE, Huaqing; CHEN, Lifei - Review on the Preparation and Thermal Performances of Carbon Nanotube Contained Nanofluids. **Journal of Chemical & Engineering Data**. 2011) 1030–1041.

XIN, Xia; XU, Guiying; LI, Hongguang - Dispersion and Property Manipulation of Carbon Nanotubes by Self-Assemblies of Amphiphilic Molecules. Em **Physical and Chemical Properties of Carbon Nanotubes**. p. 255–273.

YIAMSAWAS, Thaklaew *et al.* - Measurement and Correlation of the Viscosity of Water- Based Al₂O₃ and TiO₂ Nanofluids in High Temperatures and Comparisons with Literature Reports. **Journal of Dispersion Science and Technology**. 2013) 37–41. doi: 10.1080/01932691.2013.764483.

YIN, Jianbo; ZHAO, Xiaopeng - Electrorheological properties of titanate nanotube suspensions. **Colloids and Surfaces A : Physicochemical and Engineering Aspects**. 329:2008) 153–160. doi: 10.1016/j.colsurfa.2008.07.006.

YU, W.; CHOI, S. U. S. - The role of interfacial layers in the enhanced thermal conductivity of nanofluids : A renovated Maxwell model. **Journal of Nanoparticle Research**. 5:2003) 167–171.

YU, Wei; XIE, Huaqing - A Review on Nanofluids : Preparation , Stability Mechanisms , and Applications. **Journal of nanomaterials**. 2012) 1–17. doi: 10.1155/2012/435873.

YU, Wei; XIE, Huaqing - A Review on Nanofluids : Preparation , Stability Mechanisms , and Applications. **Journal of nanomaterials**. 2012:2012) 1–17. doi: 10.1155/2012/435873.

ZHANG, X.; GU, H.; FUJII, M. - Effective thermal conductivity and thermal diffusivity of nanofluids containing spherical and cylindrical nanoparticles. **Experimental Thermal and Fluid Science**. 2007).

ZHOU, W.; XU, J.; SHI, W. - Surface modification of multi-wall carbon nanotube with ultraviolet-curable hyperbranched polymer. **Thin Solid Films**. 2008).

8 ANEXOS

8.1 ANÁLISE DE ERROS

A repetibilidade e a precisão das medições da amostra foram calculadas segundo o método descrito na secção 4.6. O equação através do qual se calcula o erro da amostra depende de três factores, em que um deles é obtido a partir de uma tabela de distribuição de T-Student. O presente subcapítulo pretende expor a tabela de distribuição de T-student.

Tabela 8.1 – Distribuição de T-student.

Tabela da distribuição de T-Student												
Probabilidade	t.75	t.80	t.85	t.90	t.95	t.975	t.99	t.995	t.9975	t.999	t.9995	
Tamanho da População	1	1	1,376	1,963	3,078	6,314	12,71	31,82	63,66	127,3	318,31	636,62
	2	0,816	1,061	1,386	1,886	2,92	4,303	6,965	9,925	14,09	22,33	31,6
	3	0,765	0,978	1,25	1,638	2,353	3,182	4,541	5,841	7,453	10,21	12,92
	4	0,741	0,941	1,19	1,533	2,132	2,776	3,747	4,604	5,598	7,173	8,61
	5	0,727	0,92	1,156	1,476	2,015	2,571	3,365	4,032	4,773	5,893	6,869
	6	0,718	0,906	1,134	1,44	1,943	2,447	3,143	3,707	4,317	5,208	5,959
	7	0,711	0,896	1,119	1,415	1,895	2,365	2,998	3,499	4,029	4,785	5,408
	8	0,706	0,889	1,108	1,397	1,86	2,306	2,896	3,355	3,833	4,501	5,041
	9	0,703	0,883	1,1	1,383	1,833	2,262	2,821	3,25	3,69	4,297	4,781
	10	0,7	0,879	1,093	1,372	1,812	2,228	2,764	3,169	3,581	4,144	4,587
	11	0,697	0,876	1,088	1,363	1,796	2,201	2,718	3,106	3,497	4,025	4,437
	12	0,695	0,873	1,083	1,356	1,782	2,179	2,681	3,055	3,428	3,93	4,318
13	0,694	0,87	1,079	1,35	1,771	2,16	2,65	3,012	3,372	3,852	4,221	
14	0,692	0,868	1,076	1,345	1,761	2,145	2,624	2,977	3,326	3,787	4,14	
15	0,691	0,866	1,074	1,341	1,753	2,131	2,602	2,947	3,286	3,733	4,073	
16	0,69	0,865	1,071	1,337	1,746	2,12	2,583	2,921	3,252	3,686	4,015	
17	0,689	0,863	1,069	1,333	1,74	2,11	2,567	2,898	3,222	3,646	3,965	
18	0,688	0,862	1,067	1,33	1,734	2,101	2,552	2,878	3,197	3,61	3,922	
19	0,688	0,861	1,066	1,328	1,729	2,093	2,539	2,861	3,174	3,579	3,883	
20	0,687	0,86	1,064	1,325	1,725	2,086	2,528	2,845	3,153	3,552	3,85	
21	0,686	0,859	1,063	1,323	1,721	2,08	2,518	2,831	3,135	3,527	3,819	
22	0,686	0,858	1,061	1,321	1,717	2,074	2,508	2,819	3,119	3,505	3,792	
23	0,685	0,858	1,06	1,319	1,714	2,069	2,5	2,807	3,104	3,485	3,767	
24	0,685	0,857	1,059	1,318	1,711	2,064	2,492	2,797	3,091	3,467	3,745	
25	0,684	0,856	1,058	1,316	1,708	2,06	2,485	2,787	3,078	3,45	3,725	
26	0,684	0,856	1,058	1,315	1,706	2,056	2,479	2,779	3,067	3,435	3,707	
27	0,684	0,855	1,057	1,314	1,703	2,052	2,473	2,771	3,057	3,421	3,69	
28	0,683	0,855	1,056	1,313	1,701	2,048	2,467	2,763	3,047	3,408	3,674	
29	0,683	0,854	1,055	1,311	1,699	2,045	2,462	2,756	3,038	3,396	3,659	
30	0,683	0,854	1,055	1,31	1,697	2,042	2,457	2,75	3,03	3,385	3,646	
40	0,681	0,851	1,05	1,303	1,684	2,021	2,423	2,704	2,971	3,307	3,551	
50	0,679	0,849	1,047	1,299	1,676	2,009	2,403	2,678	2,937	3,261	3,496	
60	0,679	0,848	1,045	1,296	1,671	2	2,39	2,66	2,915	3,232	3,46	
80	0,678	0,846	1,043	1,292	1,664	1,99	2,374	2,639	2,887	3,195	3,416	
100	0,677	0,845	1,042	1,29	1,66	1,984	2,364	2,626	2,871	3,174	3,39	
120	0,677	0,845	1,041	1,289	1,658	1,98	2,358	2,617	2,86	3,16	3,373	
∞	0,674	0,842	1,036	1,282	1,645	1,96	2,326	2,576	2,807	3,09	3,291	
Distribuição normal	50%	60%	70%	80%	90%	95%	98%	99%	99,50%	99,80%	99,90%	

8.2 TABELAS DE RESULTADOS

Na presente secção apresentam-se os resultados e os respectivos erros associados às medições para as diferentes propriedades termofísicas.

8.2.1 DENSIDADE

Tabela 8.2 – Dados experimentais obtidos da densidade obtidos para o fluido base.

Fluido Base	
Temperatura [K]	Densidade [Kg/m³]
273.15	971.74 ± 0.06
278.15	967.10 ± 0.00
283.15	962.50 ± 0.00
288.15	957.90 ± 0.00
293.15	953.30 ± 0.00
298.15	948.70 ± 0.00
303.15	944.10 ± 0.00
308.15	939.60 ± 0.00
313.15	935.02 ± 0.05
318.15	930.50 ± 0.00
323.15	926.00 ± 0.00
328.15	921.50 ± 0.00
333.15	971.74 ± 0.06

Tabela 8.3 – Dados experimentais obtidos da densidade obtidos para o nanofluido.

Amostra 2	
Temperatura [K]	Densidade [Kg/m³]
273.25	971.70 ± 0.00
278.15	967.16 ± 0.06
283.15	962.50 ± 0.00
288.15	957.90 ± 0.00
293.15	953.36 ± 0.06
298.15	948.78 ± 0.05

303.15	944.20 ± 0.00
308.15	939.62 ± 0.05
313.15	935.10 ± 0.00
318.15	930.60 ± 0.00
323.15	926.10 ± 0.00
328.15	921.60 ± 0.00
333.15	971.14 ± 0.06

Tabela 8.4 - -- Dados obtidos para o cálculo da densidade pelo modelo de Pak e Cho.

Modelo Pak e Cho	
Temperatura [K]	Densidade [Kg/m³]
273.15	962.00 ± 0.00
278.15	957.45 ± 0.00
283.15	952.90 ± 0.00
288.15	948.34 ± 0.00
293.15	943.79 ± 0.00
298.15	939.23 ± 0.00
303.15	934.68 ± 0.00
308.15	930.23 ± 0.00
313.15	925.67 ± 0.00
318.15	921.22 ± 0.00
323.15	916.76 ± 0.00
328.15	912.31 ± 0.00
333.15	907.85 ± 0.00

Tabela 8.5 – Valores da densidade disponibilizados pelo fornecedor.

PSF Silicone Fluids	Density in g* cm ⁻³					
	-40°C	0°C	25°C	50°C	100°C	175°C
5	0.99	0.95	0.92	0.90		
10	1.02	0.97	0.94	0.92		
20	1.02	0.98	0.95	0.93		
50	1.03	0.99	0.96	0.94	0.90	0.84
100	1.04	1.00	0.97	0.95	0.91	0.85
350	1.04	1.00	0.97	0.95	0.91	0.85
500	1.04	1.00	0.97	0.95	0.91	0.85
1,000	1.04	1.00	0.97	0.95	0.91	0.85
5,000	1.04	1.00	0.97	0.95	0.91	0.85
12,500	1.04	1.00	0.97	0.95	0.91	0.85
30,000			0.97	0.95	0.91	0.85
60,000			0.97	0.95	0.91	0.85
100,000			0.97	0.95	0.91	0.85
300,000			0.97	0.95	0.91	0.85
1,000,000			0.97	0.95	0.91	0.85

8.2.2 VISCOSIDADE

Tabela 8.6 – Resultados e respetivos erros da viscosidade do óleo de silicone para sentido ascendente de taxa de corte.

Fluido Base						
Temperatura [K]	283.15	293.15	303.15	313.15	323.15	333.15
Taxa de corte [s ⁻¹]						
27.72	25.287 ±	21.538 ±	18.289 ±	15.540 ±	13.497 ±	11.969 ±
	0.013	0.009	0.014	0.011	0.020	0.021
40.92	25.030 ±	20.744 ±	17.488 ±	14.542 ±	12.689 ±	11.015 ±
	0.005	0.005	0.006	0.007	0.009	0.009
67.32	24.642 ±	20.366 ±	16.899 ±	14.076 ±	12.036 ±	10.442 ±
	0.000	0.003	0.003	0.003	0.004	0.004
93.72	24.479 ±	20.233 ±	16.712 ±	13.949 ±	11.881 ±	10.141 ±
	0.002	0.001	0.002	0.002	0.002	0.003
120.12	24.448 ±	20.139 ±	16.623 ±	13.878 ±	11.744 ±	10.079 ±
	0.001	0.000	0.002	0.001	0.002	0.001
146.52	24.456 ±	20.077 ±	16.592 ±	13.863 ±	11.754 ±	10.025 ±
	0.001	0.000	0.001	0.001	0.000	0.000
159.72	24.441 ±	20.078 ±	16.608 ±	13.855 ±	11.722 ±	10.009 ±
	0.000	0.000	0.000	0.001	0.001	0.001

Tabela 8.7 - Resultados e respetivos erros da viscosidade do óleo de silicone para sentido descendente de taxa de corte.

Fluido Base						
Temperatura [K]	283.15	293.15	303.15	313.15	323.15	333.15
Taxa de corte [s⁻¹]						
158.40	24.420 ±	20.021 ±	16.540 ±	13.936 ±	11.822 ±	10.123 ±
	0.000	0.000	0.001	0.001	0.000	0.000
145.20	24.430 ±	20.034 ±	16.578 ±	13.961 ±	11.834 ±	10.143 ±
	0.001	0.001	0.000	0.002	0.000	0.000
118.80	24.428 ±	20.054 ±	16.630 ±	14.000 ±	11.902 ±	10.171 ±
	0.000	0.002	0.000	0.001	0.001	0.001
92.40	24.498 ±	20.109 ±	16.711 ±	14.140 ±	11.993 ±	10.258 ±
	0.003	0.002	0.000	0.003	0.003	0.002
66.00	24.568 ±	20.207 ±	16.868 ±	14.301 ±	12.141 ±	10.528 ±
	0.002	0.004	0.003	0.003	0.003	0.003
39.60	25.275 ±	20.776 ±	17.241 ±	14.922 ±	12.432 ±	11.103 ±
	0.005	0.004	0.006	0.005	0.007	0.009
26.40	25.809 ±	21.041 ±	17.681 ±	15.289 ±	13.572 ±	11.555 ±
	0.014	0.010	0.013	0.015	0.017	0.067

Tabela 8.8 - Resultados e respetivos erros da tensão de corte do óleo de silicone para sentido ascendente de taxa de corte.

Fluido Base						
Temperatura [K]	283.15	293.15	303.15	313.15	323.15	333.15
Taxa de corte [s⁻¹]						
27.72	7.010 ±	5.970 ±	5.070 ±	4.308 ±	3.741 ±	3.318 ±
	0.004	0.003	0.004	0.003	0.006	0.006
40.92	10.242 ±	8.488 ±	7.156 ±	5.951 ±	5.192 ±	4.507 ±
	0.002	0.002	0.002	0.003	0.004	0.004
67.32	16.589 ±	13.711 ±	11.377 ±	9.476 ±	8.102 ±	7.029 ±
	0.000	0.002	0.002	0.002	0.002	0.002
93.72	22.941 ±	18.962 ±	15.662 ±	13.073 ±	11.135 ±	9.504 ±
	0.002	0.001	0.002	0.002	0.002	0.003

120.12	29.367 ±	24.190 ±	19.968 ±	16.670 ±	14.106 ±	12.107 ±
	0.002	0.000	0.002	0.001	0.002	0.002
146.52	35.832 ±	29.417 ±	24.311 ±	20.312 ±	17.222 ±	14.688 ±
	0.001	0.000	0.001	0.001	0.000	0.000
159.72	39.037 ±	32.069 ±	26.526 ±	22.130 ±	18.723 ±	15.987 ±
	0.000	0.000	0.000	0.001	0.001	0.001

Tabela 8.9 - Resultados e respetivos erros da tensão de corte do óleo de silicone para sentido descendente de taxa de corte.

Fluido Base						
Temperatura [K]	283.15	293.15	303.15	313.15	323.15	333.15
Taxa de corte [s ⁻¹]						
158.40	38.681 ±	31.713 ±	26.200 ±	22.074 ±	18.727 ±	16.035 ±
	0.000	0.000	0.002	0.002	0.000	0.000
145.20	35.472 ±	29.090 ±	24.072 ±	20.271 ±	17.183 ±	14.728 ±
	0.001	0.002	0.000	0.003	0.000	0.000
118.80	29.021 ±	23.824 ±	19.756 ±	16.632 ±	14.140 ±	12.083 ±
	0.000	0.002	0.000	0.001	0.002	0.002
92.40	22.636 ±	18.580 ±	15.441 ±	13.065 ±	11.082 ±	9.478 ±
	0.002	0.002	0.000	0.003	0.003	0.002
66.00	16.215 ±	13.336 ±	11.133 ±	9.439 ±	8.013 ±	6.948 ±
	0.002	0.002	0.002	0.002	0.002	0.003
39.60	10.009 ±	8.227 ±	6.828 ±	5.909 ±	4.923 ±	4.397 ±
	0.002	0.002	0.002	0.002	0.003	0.004
26.40	6.814 ±	5.555 ±	4.668 ±	4.036 ±	3.583 ±	3.051 ±
	0.004	0.003	0.004	0.004	0.005	0.005

Tabela 8.10 - Resultados e respetivos erros da viscosidade do nanofluido para sentido ascendente de taxa de corte.

Amostra 2						
Temperatura [K]	283.15	293.15	303.15	313.15	323.15	333.15
Taxa de corte [s⁻¹]						
27.72	26.894 ±	23.231 ±	19.696 ±	16.925 ±	14.590 ±	12.276 ±
	0.008	0.010	0.008	0.012	0.014	0.016
40.92	26.728 ±	22.307 ±	18.799 ±	15.993 ±	13.560 ±	11.654 ±
	0.006	0.009	0.006	0.005	0.008	0.008
67.32	26.233 ±	21.437 ±	17.734 ±	14.870 ±	12.638 ±	10.715 ±
	0.004	0.003	0.003	0.002	0.004	0.004
93.72	25.936 ±	21.287 ±	17.483 ±	14.710 ±	12.318 ±	10.540 ±
	0.002	0.001	0.002	0.002	0.002	0.002
120.12	25.841 ±	21.061 ±	17.403 ±	14.473 ±	12.263 ±	10.475 ±
	0.000	0.000	0.000	0.001	0.001	0.001
146.52	25.805 ±	20.941 ±	17.321 ±	14.412 ±	12.166 ±	10.403 ±
	0.000	0.000	0.000	0.001	0.001	0.000
159.72	25.780 ±	20.934 ±	17.302 ±	14.402 ±	12.146 ±	10.361 ±
	0.000	0.001	0.000	0.000	0.000	0.000

Tabela 8.11 - Resultados e respetivos erros da viscosidade do nanofluido para sentido descendente de taxa de corte.

Amostra 2						
Temperatura [K]	283.15	293.15	303.15	313.15	323.15	333.15
Taxa de corte [s⁻¹]						
158.40	25.370 ±	20.589 ±	17.046 ±	14.322 ±	12.147 ±	10.395 ±
	0.000	0.001	0.000	0.000	0.000	0.001
145.20	25.396 ±	20.587 ±	17.069 ±	14.370 ±	12.161 ±	10.404 ±
	0.001	0.000	0.000	0.000	0.000	0.001
118.80	25.393 ±	20.627 ±	17.128 ±	14.429 ±	12.204 ±	10.466 ±
	0.001	0.001	0.001	0.001	0.001	0.001
92.40	25.450 ±	20.711 ±	17.244 ±	14.523 ±	12.379 ±	10.571 ±
	0.001	0.002	0.002	0.001	0.002	0.002

66.00	25.576 ±	20.924 ±	17.309 ±	14.640 ±	12.537 ±	10.852 ±
	0.003	0.003	0.003	0.001	0.000	0.004
39.60	26.254 ±	21.560 ±	18.146 ±	15.457 ±	13.217 ±	11.348 ±
	0.010	0.005	0.005	0.005	0.004	0.005
26.40	26.867 ±	22.120 ±	18.484 ±	15.739 ±	14.060 ±	12.410 ±
	0.007	0.008	0.010	0.013	0.012	0.012

Tabela 8.12 - Resultados e respetivos erros da tensão de corte do nanofluido para sentido ascendente de taxa de corte.

Amostra 2						
Temperatura [K]	283.15	293.15	303.15	313.15	323.15	333.15
Taxa de corte [s⁻¹]						
27.72	7.455 ±	6.440 ±	5.460 ±	4.692 ±	4.044 ±	3.403 ±
	0.002	0.003	0.002	0.003	0.004	0.005
40.92	10.937 ±	9.128 ±	7.693 ±	6.544 ±	5.549 ±	4.769 ±
	0.003	0.004	0.002	0.002	0.003	0.003
67.32	17.660 ±	14.431 ±	11.939 ±	10.011 ±	8.508 ±	7.214 ±
	0.003	0.002	0.002	0.002	0.003	0.003
93.72	24.307 ±	19.950 ±	16.385 ±	13.786 ±	11.545 ±	9.878 ±
	0.002	0.001	0.002	0.002	0.002	0.002
120.12	31.040 ±	25.299 ±	20.904 ±	17.385 ±	14.730 ±	12.582 ±
	0.000	0.000	0.000	0.001	0.001	0.002
146.52	37.810 ±	30.683 ±	25.378 ±	21.116 ±	17.826 ±	15.243 ±
	0.000	0.000	0.000	0.002	0.002	0.000
159.72	41.175 ±	33.435 ±	27.635 ±	23.003 ±	19.400 ±	16.549 ±
	0.000	0.002	0.000	0.000	0.000	0.000

Tabela 8.13 - Resultados e respetivos erros da tensão de corte do nanofluido para sentido descendente de taxa de corte.

Amostra 2						
Temperatura [K]	283.15	293.15	303.15	313.15	323.15	333.15
Taxa de corte [s^{-1}]						
158.40	40.185 ± 0.000	32.614 ± 0.002	27.001 ± 0.000	22.686 ± 0.000	19.241 ± 0.000	16.466 ± 0.001
145.20	36.876 ± 0.002	29.892 ± 0.000	24.784 ± 0.000	20.865 ± 0.000	17.658 ± 0.000	15.106 ± 0.002
118.80	30.167 ± 0.001	24.505 ± 0.001	20.348 ± 0.002	17.141 ± 0.001	14.498 ± 0.002	12.434 ± 0.001
92.40	23.515 ± 0.001	19.137 ± 0.002	15.934 ± 0.002	13.420 ± 0.001	11.438 ± 0.002	9.767 ± 0.002
66.00	16.880 ± 0.002	13.810 ± 0.002	11.424 ± 0.002	9.662 ± 0.001	8.275 ± 0.000	7.162 ± 0.003
39.60	10.397 ± 0.004	8.538 ± 0.002	7.186 ± 0.002	6.121 ± 0.002	5.234 ± 0.002	4.494 ± 0.002
26.40	7.093 ± 0.002	5.840 ± 0.002	4.880 ± 0.003	4.155 ± 0.003	3.712 ± 0.003	3.276 ± 0.003

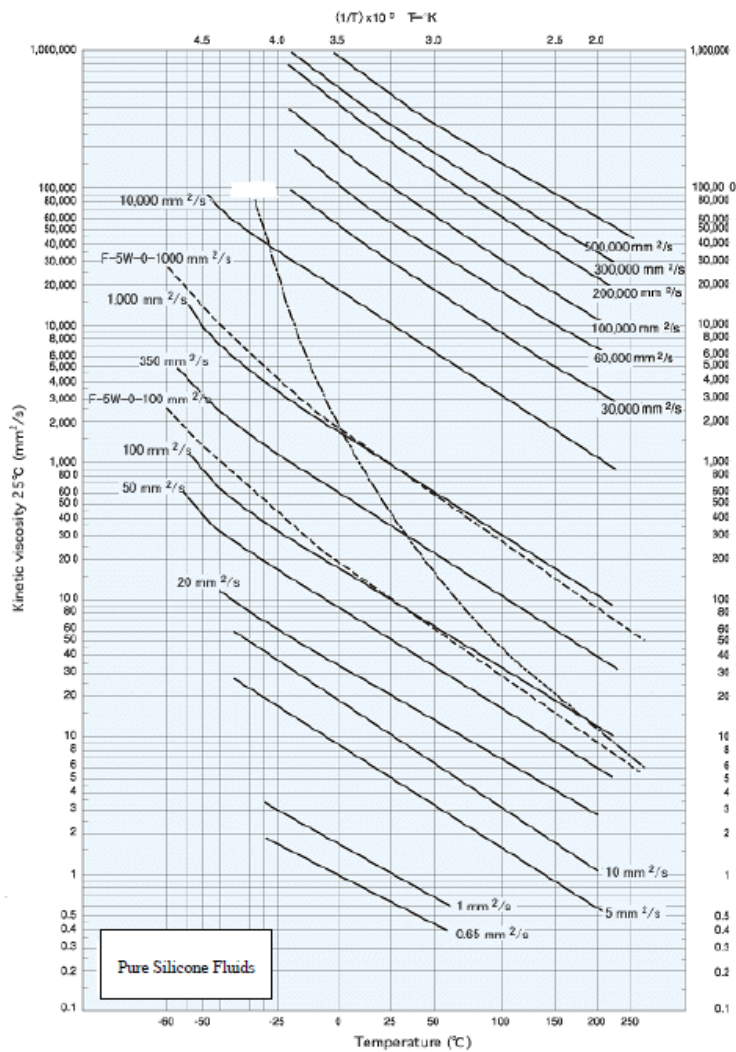


Figura 8.1 – Gráfico da viscosidade em função da temperatura referente aos dados do fornecedor.

8.2.3 CONDUTIVIDADE TÉRMICA

Tabela 8.14 – Valores da condutividade térmica e respectivas temperaturas para o óleo de silicone e nanofluido.

Fluido Base	
Condutividade térmica [w/mK]	Temperatura [K]
0.137 ± 0.005	310.76 ± 3.75
Amostra2	
0.137 ± 0.005	310.66 ± 3.75

Tabela 8.15 – Valores da condutividade térmica disponibilizados pelo fornecedor.

Thermal Conductivity (W/m °C) @ temperature

Temp	PSF-5cSt	PSF-10cSt	PSF-20cSt
-60°C	0.15		
-40°C	0.14	0.15	0.167
-20°C	0.13		
0°C	0.12	0.14	0.159
25°C	0.12		
40°C	0.12	0.13	0.152
60°C	0.11		
80°C	0.11	0.12	0.144
120°C		0.12	0.137
160°C		0.11	
200°C		0.10	
240°C		0.09	

8.3 GRÁFICOS

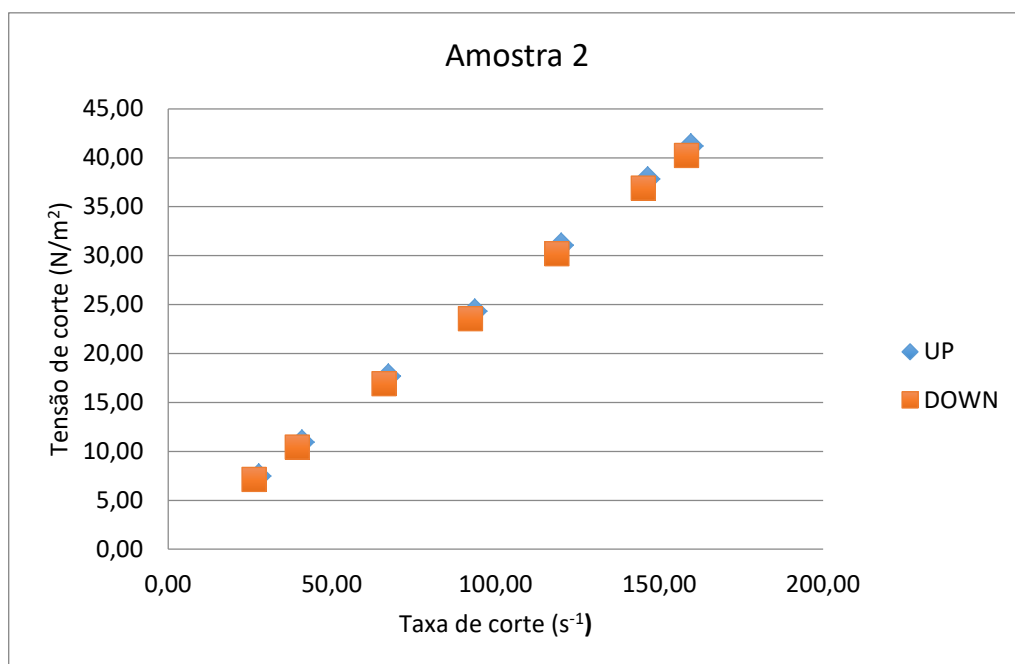


Figura 8.2 - Gráfico da taxa de corte em função da tensão de corte para movimento ascendente e descendente de taxas de corte a 283,15 K.

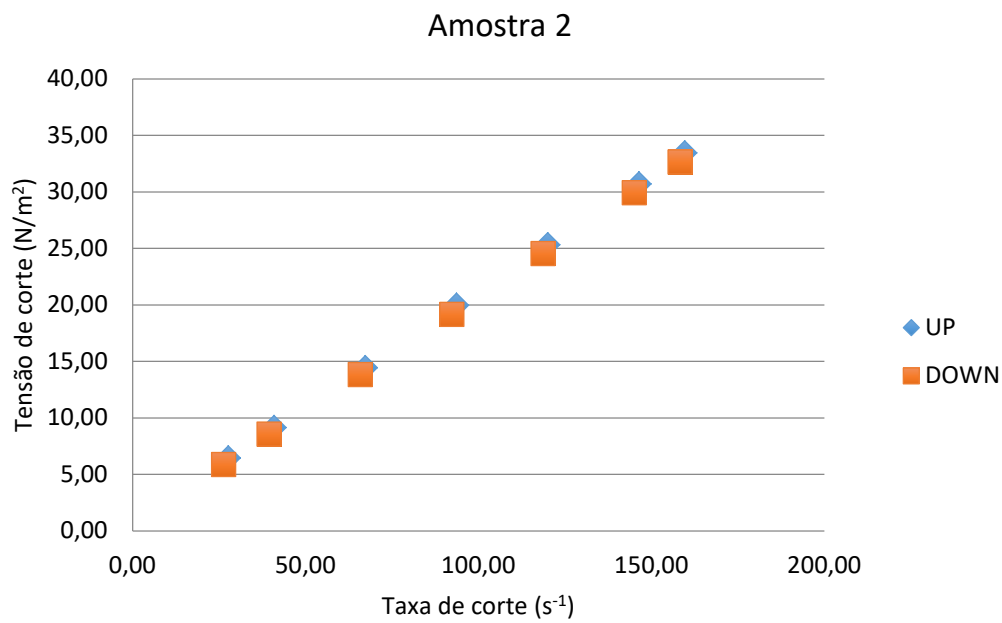


Figura 8.3 - Gráfico da taxa de corte em função da tensão de corte para movimento ascendente e descendente de taxas de corte a 293,15 K.

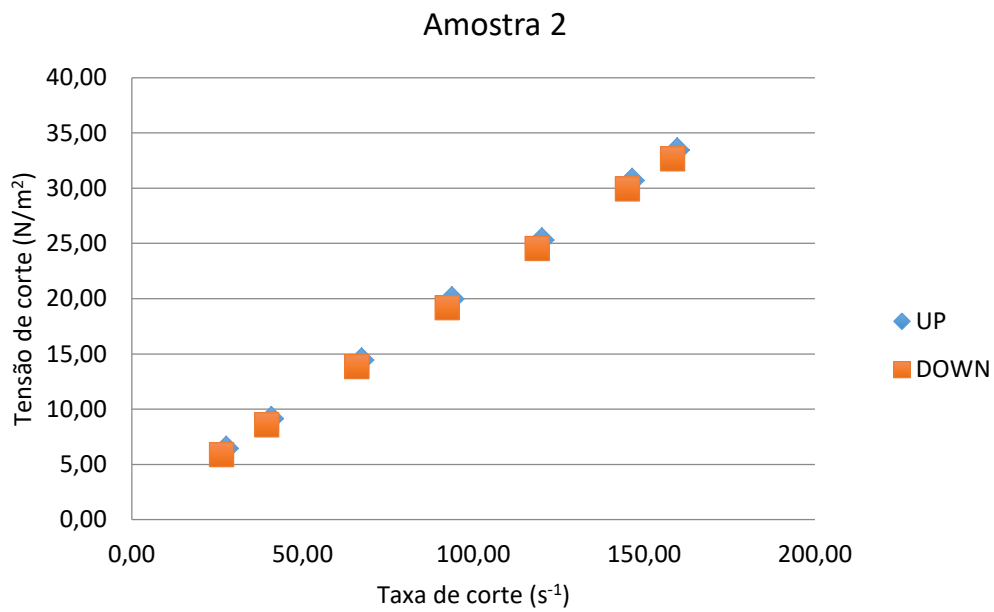


Figura 8.4 - Gráfico da taxa de corte em função da tensão de corte para movimento ascendente e descendente de taxas de corte a 303,15 K.

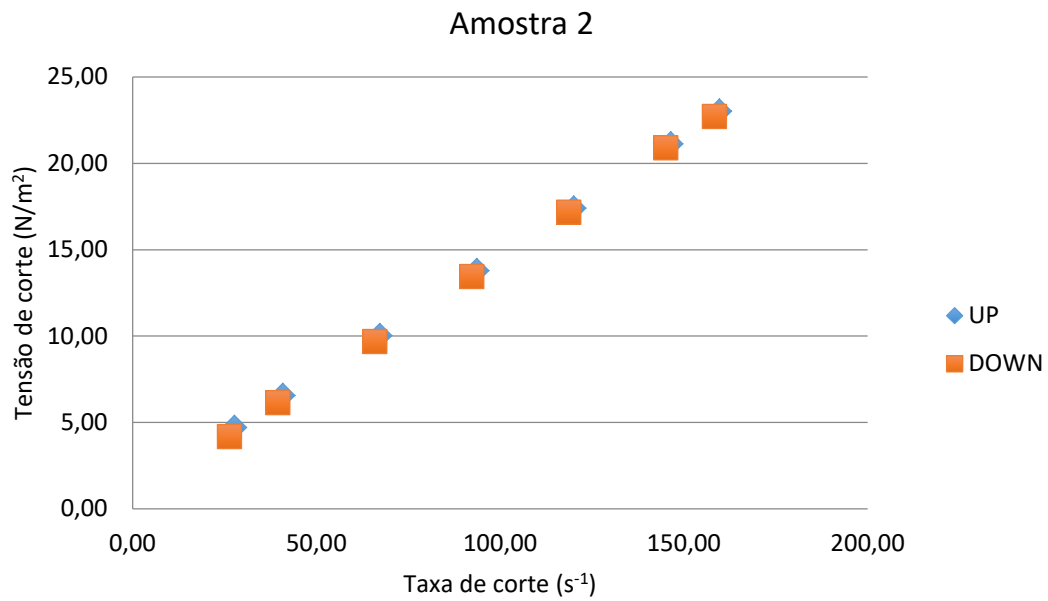


Figura 8.5 - Gráfico da taxa de corte em função da tensão de corte para movimento ascendente e descendente de taxas de corte a 313,15 K.

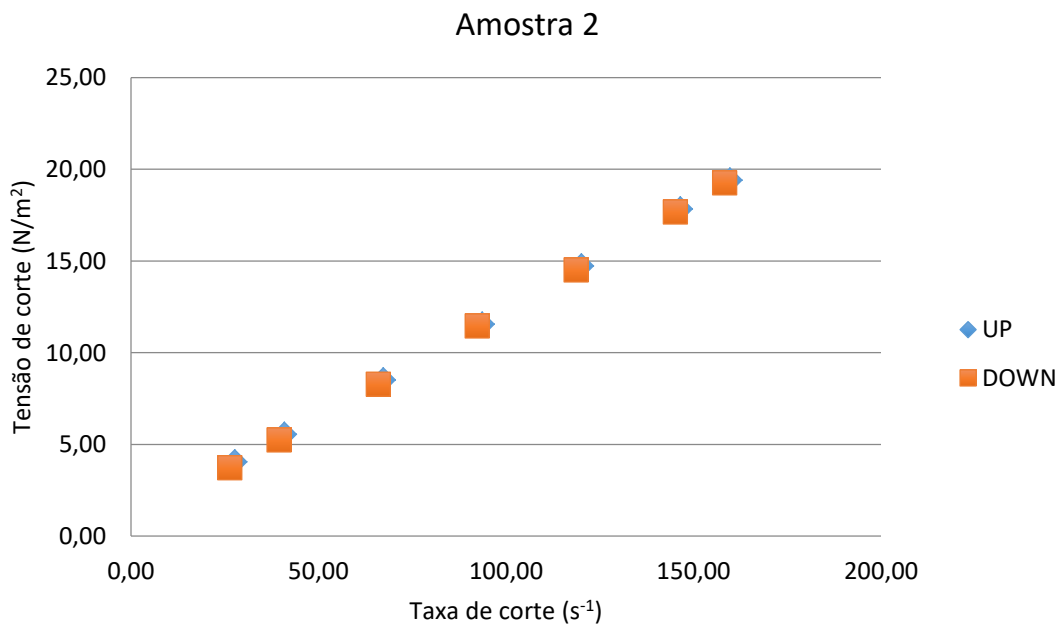


Figura 8.6 - Gráfico da taxa de corte em função da tensão de corte para movimento ascendente e descendente de taxas de corte a 323,15 K.