FRANCIANE DE CAMPOS MOTTA

**Caracterização da condutividade térmica, viscosidade
dinâmica e ângulo de contato de nanofluidos baseados em
partículas de alumina-gama em água**

Dissertação apresentada à Escola de Engenharia de
São Carlos da Universidade de São Paulo, como
parte dos requisitos para a obtenção do título de
Mestre em Engenharia Mecânica.

Área de Concentração: **Térmica e Fluidos**

Orientador: **Prof. Dr. Gherhardt Ribatski**

São Carlos
2012

AUTORIZO A REPRODUÇÃO E DIVULGAÇÃO TOTAL OU PARCIAL DESTE TRABALHO, POR QUALQUER MEIO CONVENCIONAL OU ELETRÔNICO, PARA FINS DE ESTUDO E PESQUISA, DESDE QUE CITADA A FONTE.

Ficha catalográfica preparada pela Seção de Tratamento
da Informação do Serviço de Biblioteca – EESC/USP

M921c Motta, Franciane de Campos.
Caracterização da condutividade térmica, viscosidade
dinâmica e ângulo de contato para nanofluidos baseados em
partículas de alumina-gama em água. / Franciane de Campos
Motta ; orientador Gherhardt Ribatski. São Carlos, 2012.

Dissertação - Mestrado (Programa de Pós-Graduação em
Ciências em Engenharia Mecânica e Área de Concentração em
Térmicas e Fluidos)-- Escola de Engenharia de São Carlos
da Universidade de São Paulo, 2012.

1. Condutividade térmica. 2. Nanofluidos. 3.
Viscosidade . 4. Concentração volumétrica. 5. Ângulo de
contato. I. Título.

FOLHA DE JULGAMENTO

Candidata: Bacharel **FRANCIANE DE CAMPOS MOTTA**

Título da dissertação: "Caracterização da condutividade térmica, viscosidade dinâmica e ângulo de contato para nanofluidos baseados em partículas de alumina-gama em água".

Data da defesa: 26/04/2012

Comissão Julgadora:

Prof. Dr. **Gherhardt Ribatski (Orientador)**
(Escola de Engenharia de São Carlos/EESC)

Prof. Dr. **Antonio Moreira dos Santos**
(Escola de Engenharia de São Carlos/EESC)

Prof. Dr. **Enio Pedone Bandarra Filho**
(Universidade Federal de Uberlândia/UFU)

Resultado:

APROVADA

Aprovada

APROVADA

Coordenador do Programa de Pós-Graduação em Engenharia Mecânica:
Prof. Associado **Marcelo Areias Trindade**

Presidente da Comissão de Pós-Graduação:
Prof. Associado **Paulo Cesar Lima Segantine**

“A mente que se abre a uma nova ideia jamais voltará ao seu tamanho original.”

Albert Einstein

AGRADECIMENTOS

Agradeço imensamente ao meu orientador, Prof. Dr. Gherhardt Ribatski pela excelente dedicação, orientação, paciência e companheirismo.

Agradeço a todos meus colegas de trabalho do Núcleo de Estudos Térmicos e Fluidos (NETeF), Cristiano Tibiriçá, Fábio Toshio Kanizawa, Daniel Sempertéggi, Andréa Moralez, Fernando Guimarães, Gustavo de Souza, Hugo Leão, Jaqueline Diniz da Silva, Sávider Conti, Lucas Gasques e Anderson Ubices, pela alegre convivência e sugestões. Vocês foram essenciais no desenvolvimento deste trabalho. A vocês muito obrigada!

Agradeço em especial a Francismara Cabral, Francisco Nascimento, Bruno Trevisan, Daniela Mortari, pela ajuda constante, paciência e amizade. Muitas vezes um simples gesto pode mudar nossas vidas e contribuir para o nosso sucesso.

Aos amigos de infância Grace Dourado, Léa Gonçalves, Darlene da Silva, Luciana Bacheга e Daniel da Silva pelo eterno companheirismo e auxílio nas horas de maior aperto.

Em especial aos técnicos, José Roberto Bogni, Roberto C. Pratavieira e Jorge N. dos Santos pelo auxílio na construção e manutenção dos aparatos experimentais.

Ao Prof. Dr. Antônio Moreira dos Santos, Profa. Dra. Paula Manoel Crnkovic, Prof. Dr. Sérgio Rodrigues Fontes, pela formação acadêmica e contribuições técnicas que tornaram este estudo possível.

À Dra. Ivonete Ávila, pelos momentos de ajuda e amizade.

Ao José Eduardo Ferraz Corrente por todo carinho, incentivo e compreensão.

À Universidade de São Paulo, USP, e à Escola de Engenharia de São Carlos, EESC, pela oportunidade de realização do mestrado e ao Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico (CNPq) pelo auxílio pesquisa processo nº 576982/2008-3 modalidade Jovens Pesquisadores em Nanotecnologia e à Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior, CAPES, pelos auxílios relacionados às chamadas Pró-Engenharias e Nanobiotec.

RESUMO

MOTTA, F C. **Caracterização da condutividade térmica, viscosidade dinâmica e ângulo de contato de nanofluidos baseados em partículas de alumina-gama em água.** 2012. 107f. Tese (Mestrado) – Escola de Engenharia de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos, 2012.

Este trabalho trata da caracterização de propriedades termodinâmicas e de transporte de nanofluidos baseados em nanopartículas de alumina em água para diferentes concentrações. Suspensões estáveis foram elaboradas por meio de um agitador ultrassônico. As seguintes propriedades foram analisadas: i) condutividade térmica com o método da sonda-linear; ii) viscosidade dinâmica através do reômetro do tipo cone e placa e iii) ângulo de contato com base em registros fotográficos de gotas em uma superfície plana e o tratamento de imagem através de um programa elaborado em *LabVIEW*. Procedimentos foram utilizados visando validar os métodos experimentais adotados, entre eles a comparação com resultados para fluidos puros. Além do estudo experimental, foi realizada uma análise crítica da literatura sobre condutividade térmica e viscosidade dinâmica de nanofluidos. Com base nesta análise, os resultados experimentais foram comparados a dados empíricos da literatura e métodos de previsão de propriedades desenvolvidos para nanofluidos e para suspensões de particulado sólido em líquido. De uma maneira geral, os resultados levantados neste estudo para condutividade térmica e viscosidade dinâmica de nanofluidos foram significativamente superiores a maioria dos dados experimentais da literatura e aos resultados proporcionados pelos métodos de previsão. Entretanto, para nanofluidos com composições distintas de nanopartículas de alumina em água, comportamentos similares ao do presente estudo também são observados na literatura. No caso do ângulo de contato, verificou-se seu decréscimo com o incremento da concentração de nanopartículas. Tal resultado coincide com a bibliografia consultada, segundo a qual a molhabilidade do nanofluido se eleva com o incremento da concentração de nanopartículas.

Palavras-chave: nanofluidos, condutividade térmica, viscosidade, concentração volumétrica e ângulo de contato.

ABSTRACT

MOTTA, C. F. **Characterization of the thermal conductivity, dynamic viscosity and contact angle of nanofluids based on gamma-alumina nanoparticles in water.** 2012. 107f. Master Thesis - Escola de Engenharia de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos, 2012.

The present study concerns the characterization of thermodynamic and transport properties of nanofluids based on alumina nanoparticles in deionized water. Stable suspensions were obtained using an ultrasonic homogenizer (Sonicator). The following properties were measured: i) thermal conductivity using the linear probe method, ii) dynamic viscosity through a cone-plate rheometer iii) contact angle, based on photographic of nanofluid drops on a flat surface and image processing through a program based on *LabVIEW*. The methods and experimental procedures were validated by performing measurements properties of pure fluids with well known characteristics. Besides the experimental study, it was performed a comprehensive literature review on thermal conductivity and dynamic viscosity of nanofluids. Experimental results were compared against the data from the literature and the respective predictive methods developed for suspensions of nanofluids and micro solid particles in liquid. Generally speaking, the nanofluid thermal conductivity and dynamic viscosity measured in the present study were higher than the empirical values from the literature and the values given by predictive methods. However, it should be highlighted that although for different compositions of nanofluids behaviors similar to the one observed in this study are also reported in the literature. In case of contact angle, it was found that its value decreases with increasing the nanoparticle volumetric concentration. Such results is coincident with literature reports according to which the nanofluid wettability, given in terms of the contact angle, increases with increasing the nanoparticle concentration.

Keywords: nanofluids, thermal conductivity, dynamic viscosity, wettability contact angle.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1.1: Evolução do número de publicação sobre nanofluidos a partir de 2000.....	25
Figura 2.1: Imagens de nanopartículas levantadas através de microscopia eletrônica de transmissão (MET).	31
Figura 2.2: Ilustração esquemática da camada nanométrica, Kakaç e Pramuanjaroenkij (2009)	42
Figura 2.3: Comparação entre correlações e dados experimentais para a condutividade térmica efetiva para nanofluidos de Al_2O_3 -água.	43
Figura 2.4: Viscosidade efetiva de nanofluidos de Al_2O_3 -água comparados a dados experimentais e métodos de previsão existentes na literatura.	51
Figura 2.5: Ilustração do ângulo de contato para distintos graus de molhabilidade, (LUZ et al., 2008).....	52
Figura 2.6: Definição do ângulo de contato estático para uma gota de líquido sobre uma superfície plana horizontal.....	53
Figura 2.7: Medição do ângulo de contato usando o Método da Placa de Wilhelmy, Konduru (2010)	56
Figura 3.1: Agitador ultrassônico (CP 505, Cole-Parmer Instruments).	59
Figura 3.2: Ilustração do processo de agitação ultrassônica do nanofluido.	59
Figura 3.3: Soluções de nanofluidos após uma hora decorrido o processo de agitação. (Nanopartículas nacionais).	60
Figura 3.4: Soluções de nanofluidos após três semanas decorrido o processo de agitação. (nanopartículas nacionais).	60
Figura 3.5: Microscopia Eletrônica por Varredura da nanopartícula B, em pó, antes da agitação ultrassônica.....	61
Figura 3.6: Imagem obtida através de Microscopia Eletrônica por Varredura da nanopartícula B após processo de agitação ultrassônica	61
Figura 3.7: Sonda Linear Hukseflux TP-08.	62
Figura 3.8: Diagrama esquemático da sonda Hukseflux modelo TP-08.	63
Figura 3.9: Aparato experimental utilizado na determinação da condutividade térmica.	63
Figura 3.10: Diagrama das conexões do sistema desenvolvido para as medidas de condutividade térmica através da sonda TP-08.	64

Figura 3.11: Painel frontal do programa desenvolvido para o sistema de medidas de condutividade térmica.	65
Figura 3.12: Ilustração da curva de temperatura <i>versus</i> $\ln(t)$, em segundos, para glicerina a temperatura ambiente.	66
Figura 3.13: Ajuste de $\Delta T \times \ln(t)$ para glicerina.	67
Figura 3.14: Esquema da geometria cone-placa. (1 – Cone (spindle); 2 – Placa e 3 – Fluido).	69
Figura 3.15: Geometria Cone-Placa.....	69
Figura 3.16: Detalhe do spindle fixado ao Reômetro e as mangueiras fixadas ao copo.....	70
Figura 3.17: Reômetro acoplado ao banho termostatizado.....	71
Figura 3.18: Ilustração do aparato experimental.....	72
Figura 3.19: Painel frontal do programa desenvolvido para o medições do ângulo de contato de gotas depositadas sobre uma superfície plana.....	73
Figura 3.20: Ilustração do Rugosímetro de bancada.....	73
Figura 4.1: Variação da condutividade térmica em função da concentração volumétrica de alumina em água para temperatura ambiente.....	78
Figura 4.2: Comparação do aumento da condutividade térmica medida neste trabalho com a literatura em função da parcela do volume de nanopartículas.....	79
Figura 4.3: Ilustração da taxa de cisalhamento em função da tensão de cisalhamento para diferentes concentrações volumétricas. (Nanopartícula Nacional).....	81
Figura 4.4: Ilustração da taxa de cisalhamento em função da tensão de cisalhamento para diferentes concentrações volumétricas. (Nanopartícula Importada).....	81
Figura 4.5: Viscosidade em função da concentração volumétrica (Nanopartícula A).....	82
Figura 4.6: Viscosidade em função da concentração volumétrica (Nanopartícula B).....	82
Figura 4.7: Efeito da temperatura na viscosidade dinâmica para diferentes concentrações volumétricas. (Nanopartícula A).....	83
Figura 4.8: Efeito da temperatura na viscosidade dinâmica para diferentes concentrações volumétricas. (Nanopartícula B).....	83
Figura 4.9: Imagens obtida através de Microscopia Eletrônica por Varredura após processo de agitação ultrassônica. a) Nanopartícula A e b) Nanopartícula B.....	84
Figura 4.10: Comparação entre dados experimentais e modelos teóricos na determinação da viscosidade efetiva.....	85
Figura 4.11: Imagem de uma gota de nanofluido ilustrando o ângulo de contato θ entre a gota do líquido e a superfície sólida lisa.....	86

Figura 4.12: Valores dos ângulos de contato estático medidos.....	86
---	----

LISTA DE TABELAS

Tabela 1.1: Condutividade Térmica de alguns materiais sólidos e líquidos	24
Tabela 2.1: Estudos experimentais sobre a condutividade térmica de nanofluidos.	37
Tabela 2.2: Correlações para a previsão da condutividade térmica de soluções de partículas solidas em líquidos.	41
Tabela 2.3: Resumo de dados experimentais para viscosidade	47
Tabela 2.4: Correlações para a previsão da viscosidade dinâmica.....	50
Tabela 3.1: Características fornecidas pelos fabricantes das nanopartículas utilizadas.....	57
Tabela 4.1: Resultado da condutividade térmica para a glicerina	76
Tabela 4.2: Resultado dos dados realizados com nanofluidos de concentração volumétrica igual a 0,5%.	76
Tabela 4.3: Resultado dos dados realizados com nanofluidos de concentração volumétrica igual a 1%.	77
Tabela 4.4: Resultado dos dados realizados com nanofluido de concentração volumétrica igual a 1,5%.	77

LISTA DE SÍMBOLOS

A	área [m ²]
d	diâmetro [m]
Q	potência por unidade de comprimento [W/m]
K	fator de forma = $2\phi^{0.2} (l_p/d_p)$
k	condutividade térmica [W/m.K]
l	comprimento [m]
Nu	número de Nusselt [-]
Pr	número de Prandtl [-]
r	raio [m]
R	resistência térmica [K/W]
Re	número de Reynolds [-]
T	temperatura [°C]
t	tempo [s]
v	Velocidade [m/s]
EG	Etileno Glicol
C	Constante de calibração [-]

Grego

μ	viscosidade dinâmica [Pa.s]
δt	variação de temperatura [°C]
θ	ângulo de contato [°]
ν	viscosidade cinemática [m ² /s]
ρ	massa específica [kg/m ³]

σ	tensão superficial [N/m]
ϕ	fração
α	difusividade térmica [m^2/s]
γ	Relação entre a condutividade térmica da nanocamada e a condutividade térmica da partícula [-]
β	Relação entre a espessura da camada de nanopartícula e o raio original [-]

Subscritos

eff	efetivo
f	fluido base
l	líquido
lv	líquido-vapor
<i>m</i>	mássica
nf	nanofluido
np	nanopartícula
p	partícula
t	total
v	volumétrica
w	parede
em	elétrica por comprimento de sonda

SUMÁRIO

1. INTRODUÇÃO.....	23
1.2 Objetivos	26
1.3 Organização do texto.....	27
2. ESTUDO BIBLIOGRÁFICO	29
2.1 Introdução.....	29
2.2 Técnicas de preparação de nanofluidos.....	30
2.3 Condutividade térmica	32
2.3.1 Técnicas para determinação de condutividade térmica.....	32
2.3.2 Estudos experimentais.....	36
2.3.3 Métodos para a previsão da condutividade térmica	39
2.4 Viscosidade	45
2.4.1 Técnicas para avaliação da viscosidade dinâmica.....	45
2.4.2 Estudos experimentais.....	47
2.4.3 Métodos de previsão da viscosidade	49
2.5 Ângulo de contato e molhabilidade.....	52
2.5.1 Métodos experimentais para a determinação do ângulo de contato.....	54
3. PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL.....	57
3.1 Introdução.....	57
3.2 Características das nanopartículas.....	57
3.3 Preparação dos nanofluidos.....	58
3.4 Determinação da condutividade térmica	62
3.4.1 A Sonda linear	62
3.5 Determinação da viscosidade	68

3.6 Determinação do ângulo de contato.....	71
4. DESCRIÇÃO E ANÁLISE DOS RESULTADOS EXPERIMENTAIS	75
4.1 Condutividade térmica.....	75
4.1.1 Comparação dos dados experimentais com a literatura.....	79
4.2 Viscosidade.....	80
4.2.1 Comparação dos dados experimentais com a literatura.....	84
4.3 Ângulo de contato.....	85
5. CONCLUSÕES E RECOMENDAÇÕES PARA TRABALHOS FUTUROS	87
5.1 Conclusões	87
5.2 Recomendações para trabalhos futuros.....	88
6. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	89
APÊNDICE A – ANÁLISE DE INCERTEZA.....	99

1. INTRODUÇÃO

A busca por técnicas que proporcionem o aumento da taxa de transferência de calor, permitindo o desenvolvimento de sistemas com maior eficiência tem sido um tema de destaque em pesquisas efetuadas na área de termo-fluidos, tanto na indústria como na academia.

Dentro deste contexto, trocadores de calor compactos baseados em microcanais (denominação arbitrária adotada na literatura para canais com diâmetro inferior a 3,0 mm), tem se destacado como solução, pois fornecem uma área de contato com o fluido refrigerante por unidade de volume superior aos trocadores baseados em canais convencionais. Soma-se a isto o fato das características estruturais de trocadores de calor constituídos de microcanais permitirem pressões operacionais superiores. Todas estas características permitem minimizar o tamanho do trocador de calor e, portanto, a quantidade de material utilizado em sua fabricação. Outra característica positiva trata-se da quantidade de refrigerante que também pode ser reduzida através do uso de microcanais. Estes aspectos somados permitem a redução do custo de fabricação e operação do sistema além do decréscimo do seu impacto ambiental (RIBATSKI et al, 2007).

Atualmente, trocadores de calor compactos com microcanais são encontrados em um grande número de aplicações como sistemas de condicionamento de ar automotivos, sistemas de refrigeração de dispositivos eletrônicos, células de combustíveis e micro-reatores.

O uso de microcanais, citado como exemplo, trata-se de uma técnica de intensificação associada apenas a alterações nas características geométricas do trocador de calor. De forma análoga a ela, verificam-se diversas outras técnicas como a utilização de superfícies estruturadas, porosas, fitas retorcidas, micro-aletas, todas descritas por Thome e Ribatski (2007). Entretanto, recentemente, atenção foi dada também ao desenvolvimento de fluidos inovadores que proporcionam desempenhos térmicos superiores visando aplicações em processos industriais (KEBLINSKI et al., 2005).

Fluidos convencionais como água, etileno glicol e óleo, comumente utilizados como meios de transporte térmico podem apresentar restrições operacionais em determinadas aplicações. A água, por exemplo, fluido com propriedades que proporcionam coeficientes de

transferência de calor elevados, apresenta uma pressão de saturação reduzida para temperaturas de operação típica de sistemas de refrigeração, enquanto o óleo e o etileno glicol possuem condutividade térmica bastante inferior comparada à da água.

A Tabela 1.1 apresenta valores para a condutividade de líquidos utilizados como fluidos térmicos e materiais sólidos. A análise desta tabela sugere que a adição de partículas destes materiais ao líquido, de forma a produzir uma solução homogênea, resultaria no incremento da condutividade térmica de uma solução baseada no respectivo fluido.

Tabela 1.1 - Condutividade térmica de materiais sólidos e líquidos *

	Material	Condutividade Térmica (W/m.K)
Sólidos Metálicos	Prata	429
	Cobre	401
	Alumínio	237
Sólidos Não-Metálicos	Silício	148
	Alumina (Al_2O_3)	40
	Nanotubos de Carbono **	200–6000
Líquidos Não-Metálicos	Água	0,613
	Etileno Glicol	0,253
	Óleo de motor	0,145

*Fonte: Eastman et al. (1997)

** Fonte: Prakash (2005)

No passado, estudos sobre suspensões contendo partículas mili- ou micrométricas visando a intensificação da transferência de calor foram efetuados. Entretanto, partículas com dimensões desta ordem de grandeza, quando adicionadas a um líquido de forma a produzir um fluido térmico apresentavam rápida sedimentação e causavam o desgaste da superfície por erosão e em alguns casos a obstrução dos canais do trocador. A fim de solucionar estes problemas, Choi (1995) propôs a dispersão de nanopartículas metálicas e não-metálicas com dimensões características inferiores a 100 nm em um fluido base como a água, o óleo e o etileno glicol, denominados posteriormente por nanofluidos. Assim, uma solução estável poderia ser alcançada e o fluido, devido as reduzidas dimensões das partículas, não obstruiria canais e orifícios, permitindo que a solução se comporte como um líquido puro de elevada condutividade térmica.

Desta forma, o uso de nanofluidos em processos envolvendo troca térmica surgiu como opção para a intensificação da transferência de calor, redução do tamanho do trocador e incremento da eficiência de sistemas térmicos.

Nanofluido é uma mistura de duas fases, geralmente um líquido, e uma fase constituída de partículas metálicas ou não-metálicas, na ordem de 10^{-9} m, denominadas de nanopartículas. O termo “nanofluido” vem sido aplicado por diferentes pesquisadores e laboratórios há aproximadamente uma década.

O desenvolvimento e projeto de equipamentos de alta eficiência aplicados a processos envolvendo transferência de calor necessitam do conhecimento das propriedades termodinâmicas e de transporte do fluido utilizado como meio térmico. Desta forma, após o trabalho inovador de Choi (1995), inúmeros pesquisadores se dedicaram ao estudo do comportamento de nanofluidos, buscando a caracterização de suas propriedades. A Fig.1.1 ilustra a evolução do número de publicações a partir de 2000. Nela destaca-se o crescimento exponencial do número de publicações sobre este assunto, principalmente a partir de 2006. (Figura com base em pesquisa usando o tópico “Nanofluid” no ISI Web Knowledge).

Figura.1.1 – Evolução do números de publicação sobre nanofluidos a partir de 2000.

Parcela relevante dos estudos contados na Fig. 1.1 dedicou-se a caracterização da condutividade térmica e viscosidade dos nanofluidos, por tratarem-se de propriedades relevantes quando se busca a caracterização de processos de transferência de calor em condições de convecção forçada. Conforme mencionado por Namburu et al. (2007a), conhecer o valor exato da viscosidade dinâmica é essencial para estimar a queda de pressão e a taxa de transferência de calor na maioria dos sistemas térmicos, pois os números

adimensionais de Nusselt, Prandtl e Reynolds, encontrados na maioria dos métodos para previsão destes parâmetros, são função de μ e k .

A concentração mássica (ou volumétrica) afeta as propriedades de transporte dos nanofluidos e, conseqüentemente, a capacidade de transferência de calor do fluido e a potência necessária para o seu bombeamento. A elevada condutividade térmica das nanopartículas proporciona o incremento da condutividade térmica da solução podendo resultar, assim, no incremento do coeficiente de transferência de calor. Assim, avaliar com precisão tais propriedades é necessário para prever a potência de bombeamento e estimar a área total de um trocador de calor.

Recentemente, a evolução dos estudos sobre nanotecnologia e ciências de superfície, fomentou o surgimento de pesquisas voltadas a intensificação da transferência de calor relacionada à manipulação de propriedades como molhabilidade e ângulo de contato através da adição de nanopartículas a um fluido base.

Pesquisadores como Ramos et al. (2009) e Kim et al. (2007) tem indicado que o incremento da molhabilidade não está relacionado apenas a adição de nanopartículas ao fluido, mas também a sua deposição na superfície e a geração de uma nanoestrutura com reentrâncias que proporcionam, através de efeitos de capilaridade, o espalhamento do fluido. Este comportamento, no caso de processos envolvendo ebulição, parece afetar o coeficiente de transferência de calor e o fluxo crítico (condição a partir da qual aumentos adicionais do fluxo de calor podem resultar na destruição irreversível do dispositivo de troca de calor).

1.2 Objetivos

Esta dissertação tem como objetivo geral o desenvolvimento de técnicas de elaboração de nanofluidos e a determinação experimental da condutividade térmica, viscosidade dinâmica e ângulo de contato destas soluções. Como objetivos específicos encontram-se:

- Apresentação de um extenso estudo bibliográfico envolvendo técnicas de elaboração de nanofluidos, descrição de procedimentos adotados para determinação da condutividade térmica, viscosidade dinâmica e ângulo de contato e levantamentos experimentais destas propriedades;

- Levantamento e comparação de modelos e correlações da literatura para previsão da condutividade térmica, viscosidade dinâmica e ângulo de contato;
- Desenvolvimento de técnicas experimentais para fabricação de nanofluidos formados por soluções de nanopartículas de alumina em água e avaliação da sua estabilidade através da análise da decantação das partículas com a evolução do tempo;
- Levantamento experimental da condutividade térmica e viscosidade dinâmica de nanofluidos compostos por água deionizada e nanopartículas de alumina para diferentes concentrações e temperaturas;
- Levantamento empírico de resultado para o ângulo de contato de nanofluidos compostos por água deionizada e alumina em superfícies de alumínio;
- Avaliação dos métodos para a previsão da condutividade térmica, viscosidade dinâmica e ângulo de contato através de comparações com os resultados experimentais levantados neste estudo.

1.3 Organização do texto

A presente dissertação encontra-se organizada por capítulos distribuídos da seguinte forma:

O *Capítulo 2* apresenta uma análise crítica da literatura focada na preparação e determinação da condutividade térmica, viscosidade dinâmica e ângulo de contato de nanofluidos. São descritos e comparados modelos e correlações para determinação destas propriedades. Ainda neste capítulo são listados e descritos os principais métodos experimentais para determinação destas propriedades aplicados a nanofluidos.

No *Capítulo 3* encontram-se descritas as nanopartículas utilizadas para elaboração dos nanofluidos no presente estudo e suas características. São também apresentados os procedimentos utilizados na confecção dos nanofluidos e avaliações da condutividade térmica, viscosidade dinâmica e ângulo de contato.

O *Capítulo 4* apresenta os dados experimentais levantados e comparações destes com os resultados e métodos de previsão disponíveis na literatura. São analisados os efeitos da concentração de nanopartículas e da temperatura da solução nas propriedades de transporte.

O *Capítulo 5* descreve as principais conclusões deste estudo e apresenta sugestões para trabalhos futuros.

2. ESTUDO BIBLIOGRÁFICO

2.1 Introdução

As nanopartículas apresentam características que favorecem o processo de transferência de calor quando estas são adicionadas a um fluido. Segundo Choi et al. (2001), devido as nanopartículas possuírem condutividade térmica duas ordens de grandeza superiores quando comparadas aos líquidos, a adição de uma pequena fração volumétrica de nanopartículas a fluidos convencionais pode proporcionar o aumento significativo da condutividade térmica em relação ao fluido base. Entretanto, o aumento da condutividade térmica é acompanhado da elevação da viscosidade dinâmica resultando, para trocadores de calor baseados no mecanismo de convecção forçada, uma maior potência de bombeamento de forma a manter a vazão do fluido de troca térmica. Além disso, a adição de nanopartículas a um fluido base parece alterar a capacidade deste fluido molhar a superfície afetando mecanismos de transferência de calor baseados em mudanças de fase. Segundo Fonseca (2007), observações experimentais permitem afirmar que a suspensão coloidal de nanopartículas aumenta de maneira significativa a condutividade e a viscosidade do fluido base ainda que, para parcelas volumétricas reduzidas de nanopartículas.

Para o estudo das propriedades mencionadas (condutividade térmica, viscosidade dinâmica e molhabilidade) é necessária a obtenção de suspensões estáveis de nanofluidos, conforme indicado por Keblinski et al. (2005). A estabilidade destas suspensões trata-se de um desafio para pesquisadores quando suas elaborações não envolvem mudanças químicas tais como alteração do pH ou a adição de dispersantes. Wen e Ding, (2005) e Hwang, et al. (2008), indicam que a elaboração de soluções não estáveis se trata de um dos fatores responsáveis pelas discrepâncias de valores das propriedades dos nanofluidos quando medidas por laboratórios distintos.

Neste capítulo são descritas as técnicas de preparação de nanofluidos mencionadas na literatura, os métodos aplicados à medição da condutividade térmica, viscosidade dinâmica e ângulo de contato. São também comparados resultados experimentais para estas propriedades levantados em laboratórios distintos e busca-se identificar razões para a distinção de resultados entre autores através de análise das técnicas empregadas na preparação e avaliação

das propriedades. Métodos disponíveis na literatura para a previsão da condutividade térmica, viscosidade dinâmica e ângulo de contato também são criticamente descritos e comparados.

2.2 Técnicas de preparação de nanofluidos

Novas tecnologias têm permitido a fabricação de materiais inovadores em escalas nanométricas através de processos físicos e químicos conforme descrito por Yu et al. (2008). Os primeiros envolvem métodos de trituração mecânica ou condensação de um gás. Métodos químicos envolvem principalmente processos de precipitação química. Segundo a literatura aberta, dois principais métodos têm sido empregados na produção de nanofluidos denominados de *Método de Um Passo* e *Método de Dois Passos*. No primeiro método, a obtenção de nanopartículas é feita, geralmente, por sínteses químicas e a dispersão no líquido é obtida pela evaporação direta da nanopartícula, seguida da sua condensação em um fluido base. No *Método de Dois Passos*, primeiramente a nanopartícula é sintetizada e depois dispersa em um fluido base. A vantagem no uso desta técnica é a facilidade na comercialização das nanopartículas em pó (secas) preparadas por laboratórios especializados. O preparo de nanofluidos pelo *Método de Dois Passos* tem desafiado pesquisadores, já que as partículas tendem a se aglomerar rapidamente depois de uma dispersão uniforme. Uma solução para este problema é homogeneizar a mistura utilizando técnicas avançadas de agitação, tais como banho ultra-sônico (XUAN e LI, 2000), agitador magnético (XIE et al., 2002) e misturador de elevado cisalhamento (high-shear mixer), (PAK e CHO, 1999).

O tempo de processamento e a intensidade do agitador também podem influenciar significativamente o efeito de dispersão, (WEN e DING, 2005). As aglomerações podem ser dispersas com o uso das técnicas citadas anteriormente, porém as nanopartículas tem tendência a re-aglomeração devido às forças do tipo London Van der Waals. Neste caso, o uso de dispersantes/surfactantes tem sido utilizado para obter soluções estáveis.

Diferentes nanopartículas tem sido utilizadas na preparação de nanofluidos. Dentre elas estão as nanopartículas de óxidos (Al_2O_3 , CuO), metais (Ag, Au, Cu, Fe), semicondutores (TiO_2), nanotubos de carbono de paredes simples (NCPS), paredes duplas (NCPD) e nanotubos de carbono de paredes múltiplas (NCPM). A Fig. 2.1 ilustra imagens de diferentes nanopartículas obtidas por microscopia eletrônica de transmissão.

Nanopartículas octaédricas de Cu_2O ,
(FAN e WANG, 2011)

Nanotubos de carbono, (FAN e WANG, 2011)

Cobre (Cu), (KIM et al., 2007)

Óxido de cobre (CuO), (KIM et al., 2007)

Óxido de alumínio (Al_2O_3), (KIM et al., 2007)

Figura 2.1 – Imagens de nanopartículas levantadas através de microscopia eletrônica de transmissão (MET).

Wen e Ding (2005) verificaram que o tamanho médio das partículas dispersas diminuiu acentuadamente com o incremento do tempo de agitação devido a quebra das aglomerações. O resultado do equipamento utilizado por eles (Nanosizer Malvern) mostra um tamanho de partícula de aproximadamente 170 nm, resultado superior a 34 nm, dimensão característica fornecida pelo fabricante. Tempos de agitação em torno de 50 minutos resultaram na redução do tamanho médio das partículas de 190 nm (valor inicial), para 170 nm. Períodos adicionais de agitação não proporcionaram redução significativa no tamanho das partículas. Os autores justificaram tal comportamento pelo fato de existir aglomerados de partículas, resultantes do processo de síntese durante a fabricação.

No presente estudo, o nanofluido foi obtido através da dispersão de nanopartículas de alumina em água deionizada utilizando um banho ultrassônico sem a adição de dispersantes. O procedimento utilizado encontra-se detalhado no Capítulo 3.

2.3 Condutividade térmica

2.3.1 Técnicas para determinação de condutividade térmica.

A condutividade térmica está relacionada a capacidade de um material de conduzir calor e determina o gradiente de temperatura ao longo de sua geometria.

As técnicas mais comumente aplicadas à medição da condutividade térmica de nanofluidos são o método do fio quente transiente, o método da oscilação da temperatura e o método 3- ω . Segundo a literatura, a técnica do fio quente transiente é a mais utilizada. Nela a condutividade térmica é calculada a partir da variação da temperatura do fluido gerada por uma fonte de calor ideal, infinitamente longa e com diâmetro reduzido, localizada em um meio relativamente infinito.

O método do fio quente baseia-se na aplicação de uma corrente elétrica constante através de um fio, dissipando uma determinada quantidade de calor por unidade de tempo e unidade de comprimento. Consequentemente, essa propagação de calor no meio infinito do material avaliado gera um campo transiente de temperaturas. Na prática, a fonte de calor ideal (teórica) é aproximada por uma resistência elétrica delgada e o meio infinito é substituído por

uma amostra finita de dimensões elevadas em comparação a resistência elétrica. Assim, a capacidade térmica do fio, a resistência de contato entre ele e a amostra, assim como o tamanho finito da amostra são fatores que vão gerar um tempo mínimo e um tempo máximo de análise a serem utilizados no cálculo da condutividade térmica. Esses tempos mínimo e máximo são determinados experimentalmente a partir do registro da temperatura na superfície do fio quente em função do tempo. (SANTOS, 2002).

O método da oscilação da temperatura consiste em medir a variação da temperatura nas extremidades de um cilindro contendo o fluido a ser analisado. Essas variações de temperatura nas extremidades e em algum ponto no interior do cilindro dão origem ao valor da difusividade térmica. Então, conhecendo a densidade e o calor específico do material, calcula-se a condutividade térmica. (BHATTACHARYA et al., 2006).

O método $3-\omega$ baseia-se no uso de uma tira de metal fina que age tanto como termômetro como fonte aquecedora. O aquecimento resultante leva a uma variação de temperatura. Finalmente, o produto entre a corrente e a resistência elétrica leva a um valor de tensão. Esta tensão obtida é chamada de $3-\omega$, utilizada para extrair as propriedades térmicas do sistema. (RAUDZIS et al., 2003).

O método da sonda linear, baseado na técnica do fio quente transiente foi inicialmente proposto por Blackwell, (1954). Este é o método adotado para o presente estudo na determinação da condutividade térmica dos nanofluidos e deste modo é descrito em detalhes a seguir.

Segundo Boer (1980), a formulação matemática deste método considera a sonda uma fonte de calor ideal com massa nula e, portanto, capacidade térmica também nula, infinitamente longa, diâmetro nulo, circundada por um meio infinito cuja condutividade térmica deseja-se determinar.

A norma ASTM D5334-08 (2008) descreve o procedimento padrão de determinação das propriedades termofísicas e toma como base matemática, o Método Clássico da Sonda Linear também denominada como Método do Fio Quente Transiente. O desenvolvimento do método se inicia considerando as hipóteses acima e a partir da equação de difusão de calor unidimensional aplicada ao meio considerando-o uma superfície cilíndrica:

$$\frac{\partial^2 T}{\partial r^2} + \frac{1}{r} \frac{\partial T}{\partial r} = \frac{1}{\alpha} \frac{\partial T}{\partial t} \quad r > 0 \text{ e } t > 0 \quad (2.1)$$

com as seguintes condições iniciais e de contorno:

$$T = T_0 \quad \text{para} \quad r \geq 0, t = 0 \quad (2.2)$$

$$T = T_0 \quad \text{para} \quad r \rightarrow \infty, t > 0 \quad (2.3)$$

$$2\pi k r \frac{\partial T}{\partial r} = Q = \text{cte} \quad \text{para} \quad r \rightarrow 0, t > 0 \quad (2.4)$$

onde α e k são respectivamente a difusividade térmica e a condutividade térmica do material de prova. Q é a potência dissipada por unidade de comprimento da fonte linear, suposta constante. Assim, a solução da Eq. (2.1) é dada por:

$$T - T_0 = \frac{Q}{4\pi k} \int_u^\infty \frac{e^{-u}}{u} du \quad (2.5)$$

onde

$$u = \frac{r^2}{4\alpha t} \quad (2.6)$$

Fazendo o uso da função integral exponencial (OZISIK, 1990):

$$E_1(\xi) = \int_\xi^\infty \frac{e^{-u}}{u} du \quad (2.7)$$

com

$$E_1(\xi) = -\gamma - \ln \xi - \sum_{n=1}^{\infty} \frac{(-1)^n (\xi)^n}{n \cdot n!} \quad (2.8)$$

onde γ é a constante de Euler igual a 0,5772156649 e

$$\xi = \frac{r^2}{4\alpha t}$$

Substituindo a Eq. (2.8) na Eq. (2.5), obtem-se:

$$T - T_0 = \frac{Q}{4\pi k} \left[-y - \ln \frac{r^2}{4\alpha t} + \frac{r^2}{4\alpha t} - \frac{1}{4} \left(\frac{r^2}{4\alpha t} \right)^2 + 0 \left(\frac{r^2}{4\alpha t} \right)^3 - \dots \right] \quad (2.9)$$

Em seguida, utilizando a hipótese de períodos longos, isto é

$$t \gg \frac{r^2}{4\alpha t}$$

e desprezando os termos de ordem igual e superior a 1, a Eq. (2.9) resulta em:

$$T - T_0 \cong \frac{Q}{4\pi k} \left[-y - \ln \frac{r^2}{4\alpha t} \right] \quad (2.10)$$

Para a superfície da sonda onde $r = a$, pode-se escrever a Eq. (2.10) como:

$$\Delta T(a, t) = T(a, t) - T_0 \cong \frac{Q}{4\pi k} \left[\ln(t) - y - \ln \frac{r^2}{4\alpha} \right] \quad (2.11)$$

Assim, em um gráfico de $\Delta T(a, t)$ em função de $\ln(t)$, após períodos relativamente longos tem-se uma região linear cujo coeficiente angular é $m = Q/4\pi k$. Logo, a condutividade térmica do meio pode ser determinada a partir deste coeficiente como:

$$k = \frac{Q}{4\pi m} \quad (2.12)$$

A potência dissipada por unidade de comprimento da sonda, Q , considerada constante, é dada por:

$$Q = I^2 R_{em} \quad (2.13)$$

onde I é a corrente elétrica na sonda e R_{em} é a resistência elétrica por unidade de comprimento de sonda.

Atualmente quatro variações do método de fio quente são empregadas denominadas de técnicas padrão, em paralelo, de resistência e de dois termopares. O modelo teórico se mantém, sendo que a diferença básica entre elas está no procedimento de medida da temperatura. Consequentemente, a equação final obtida para o cálculo da condutividade térmica é distinta para cada uma das técnicas.

2.3.2 Estudos experimentais

Um dos primeiros trabalhos realizados com nanopartículas foi desenvolvido por Eastman et al. (1997). Eles produziram os seguintes nanofluidos: Al_2O_3 em água, CuO em água e Cu em água. Os nanofluidos compostos por CuO e Al_2O_3 em água apresentaram estabilidades satisfatórias, enquanto o nanofluido de Cu em água apresentou rápida deposição. Foi observado um aumento significativo da condutividade térmica efetiva, definida como a razão entre a condutividade térmica do nanofluido e do seu fluido base para as soluções de CuO e Al_2O_3 , com a primeira apresentando um aumento superior. Tal resultado se deve a uma condutividade térmica superior do CuO em relação a alumina.

A partir deste trabalho, um elevado número de autores se dedicou ao estudo da condutividade térmica de nanofluidos buscando verificar se o incremento da condutividade térmica seria superior ao observado em soluções envolvendo partículas com tamanhos superiores, indicando mecanismos de intensificação distintos.

A Tabela 2.1 apresenta um resumo esquemático dos estudos experimentais envolvendo o levantamento da condutividade térmica de nanofluidos. Nestes estudos, os autores analisaram efeitos na condutividade térmica do tamanho das partículas, da concentração volumétrica, da temperatura e do material constituinte. Claramente, notam-se discrepâncias entre autores e inconsistências em relação a influência destes parâmetros. O efeito do pH também foi investigado. Este pode alterar a mobilidade das nanopartículas se o valor medido se distanciar do ponto isoelétrico de cada solução. Portanto, propriedades químicas das partículas também afetam a condutividade térmica dos nanofluidos.

Tabela 2.1 – Estudos experimentais sobre a condutividade térmica de nanofluidos.

Autor (ano)	Nanofluido	Concentração (%vol)	Tamanho (nm)	Temperatura (°C)	pH	Incremento na condutividade térmica
Eastman et al. (1997)	Al_2O_3 -água	0- 5	33	---	---	60% (CuO-água) 30% (Al_2O_3 -água) ambos para $\phi = 5\%$
	CuO-água		36			
	Cu-água		18			
	Cu-óleo		35			
Pak and Cho (1998)	Al_2O_3 -água	0-4,3	13	27	3, 10	32% e 11% para $\phi = 4,3\%$
	TiO_2 -água		27			
Eastman et al. (1999)	Al_2O_3 -água	0-5	---	---	---	20% (CuO-água) para $\phi = 4\%$ 18% (Al_2O_3 -água) para $\phi = 5\%$
	CuO-água					

Tabela 2.1 (Continuação): Estudos experimentais sobre a condutividade térmica de nanofluidos.

Autor (ano)	Nanofluido	Concentração (%vol)	Tamanho (nm)	Temperatura (°C)	pH	Incremento na condutividade térmica
Lee et al. (1999)	Al ₂ O ₃ -água, EG CuO-água, EG	0-5/0-4	38,4 24,4	17-37	---	9% (Al ₂ O ₃ -água) para $\phi = 4,3\%$ 18% (Al ₂ O ₃ -EG) para $\phi = 5\%$ 20% (CuO) para $\phi = 4\%$
Wang et al. (1999)	Al ₂ O ₃ -EG CuO-água, EG	---	28 23	25	8,5-9,0	12% para $\phi = 3\%$ (Al ₂ O ₃ -água)
Das et al. (2003)	Al ₂ O ₃ -água CuO-água	1-4	38 28,6	20-50	---	13% (CuO) para $\phi = 4\%$
Assael et al. (2004)	NTC-água	0,6	15-130 (d) 50 μm (l)	---	---	38% para $\phi = 0,6\%$
Chon et al. (2005)	Al ₂ O ₃ -água	1-4	11; 47; 150	20-70	---	10% a 21°C para $\phi = 4\%$ 28% a 71°C para (47 nm)
Murshed et al. (2005)	TiO ₂ -água	0,5-5,0	15(d) 10(d) e 40 nm (l)	---	6,2-6,8	29,7% (partículas esféricas). 32,8% (partículas cilíndricas) ambos para $\phi = 5\%$
Wen e Ding (2005)	TiO ₂ -água Al ₂ O ₃	0,19; 0,36, 0,57 0-1	30-40 ---	22-27; 0-3/ 22	3	6,4% (Al ₂ O ₃)
Assael et al. (2006)	Cu-EG	0-0,6	120	---	---	3% para $\phi = 0,48\%$
Mamut (2006)	CuO	1-8	---	---	---	10% para $\phi = 1\%$ e 100% para $\phi = 8\%$
Zhang et al. (2007)	Au-tolueno Al ₂ O ₃ -água TiO ₂ -água CuO-água NTC-água	0,003 0; 10; 20; 40 0-3 --- 0,3; 0,6; 1,0	1,65 20 40 33 (d)150, (l)10 μm	5-40 550 10-40 10-30 23	---	8% (Au-Tolueno)
Lee et al. (2008)	Al ₂ O ₃ -água	0,01-0,3	30 $\pm$ 5	---	6,04	1,44% para $\phi = 0,3\%$
Murshed et al. (2008)	TiO ₂ -água Al ₂ O ₃ -EG, óleo Al-EG	1-5	80	20-60	---	40% (Al-EG) para $\phi = 5\%$

Tabela 2.1 (Continuação): Estudos experimentais sobre a condutividade térmica de nanofluidos.

Autor (ano)	Nanofluido	Concentração (%vol)	Tamanho (nm)	Temperatura (°C)	pH	Incremento na condutividade térmica
Dong-Wook et al. (2008)	Al ₂ O ₃ - água Al ₂ O ₃ -EG	1-4	45	---	---	13,3% para $\phi=4\%$
Duangthongsuk et al. (2009)	TiO ₂ -água	0,2-2	21	15; 25; 35	---	7% para $\phi= 2\%$
Vajjha e Das, (2009)	Al ₂ O ₃ - EG+água CuO-EG+água ZnO-EG+água	0-10	29;77	25-90	---	21% para $\phi=6\%$ e 69% para $\phi=10\%$; 21,4% para $\phi= 6\%$; 18% para $\phi=7\%$.
Do et al. (2010)	Al ₂ O ₃ -água	1;3	30 $\pm$ 5	---	---	4% para $\phi=1\%$ e 8% para $\phi=3\%$.

Através da Tabela 2.1 constata-se que a condutividade térmica foi avaliada geralmente para soluções baseadas em água. Destaca-se também o fato dos estudos terem sido realizados em sua maioria para nanopartículas de óxidos metálicos (Al₂O₃, CuO, TiO₂). Entretanto, também verificam-se estudos para nanotubos de carbono (NTC) e nanopartículas de ouro (Au). O efeito do incremento da concentração volumétrica (ϕ) na condutividade térmica foi analisado, sendo na maioria dos estudos para uma faixa de concentração de 0 a 5%. É possível observar uma semelhança nos resultados de Pak e Cho, (1998) e Lee et al. (1999) os quais verificaram um aumento de 20% para $\phi= 0,4\%$ para nanofluidos de CuO e água. Comportamento contrastante foi observado por Eastman et al. (1997) que observou um incremento de 60% para o mesmo nanofluido e concentração volumétrica próxima.

O tamanho e o formato da nanopartícula também interferem no incremento da condutividade térmica, porém são fatores cujo efeito entre os autores é conflitante. Murshed et al. (2005) verificaram um aumento na condutividade térmica em relação ao fluido base de 29,7% para partículas esféricas com diâmetro médio de 15 nm e 32,8% para partículas cilíndricas com diâmetro médio de 10 nm e largura de 40 nm, ambos para $\phi=5\%$. Já Pak e Cho, (1998), para partícula esférica com diâmetro médio de 27 nm, com concentração e material semelhantes, verificaram um aumento de apenas 11% na condutividade térmica.

Nota-se ainda nesta tabela que a condutividade térmica do nanofluido varia com a temperatura. Chon et al. (2005) verificaram um incremento de 10% na condutividade térmica a 21°C e 28% a 71°C.

O incremento da condutividade térmica de nanofluidos produzidos com nanotubos de carbono é superior a nanofluidos baseados em partículas metálicas ou óxido-metálicas. Para uma concentração volumétrica reduzida, 0,6%, Assael et al. (2004) verificaram um incremento na condutividade térmica da solução em relação ao fluido base de 38%. Esse incremento é justificado pelo fato dos nanotubos de carbono apresentarem condutividade térmica uma ordem de grandeza superior a nanopartículas de óxidos.

De uma maneira geral, os resultados apresentados na Tabela 2.1 indicam que a adição de nanopartículas aumenta significativamente a condutividade térmica do fluido base. Este aumento é observado ainda que para concentrações reduzidas de nanopartículas.

Finalmente, com o objetivo de avaliar o comportamento da condutividade térmica de nanofluidos, vale citar estudo realizado por McKrell et al. (2010) que analisou resultados experimentais de condutividade térmica obtidos por 13 laboratórios independentes no mundo. Estes autores enviaram aos laboratórios amostras de nanopartículas e indicaram procedimentos de preparação dos nanofluidos e de medição da condutividade térmica a serem adotados. Através da avaliação dos resultados, os autores concluíram que para nanofluidos a base de água o desvio dos dados obtidos para a condutividade foi no máximo 5% e que o acréscimo da condutividade térmica em relação ao fluido base se eleva com o incremento da concentração volumétrica de nanopartículas.

2.3.3 Métodos para a previsão da condutividade térmica

O primeiro modelo para determinação da condutividade térmica de suspensões de partículas sólidas em líquidos foi proposto por Maxwell (1873 apud CHOI, 1995). Ele é baseado na “Teoria do Potencial” onde considera-se que forças fundamentais são provenientes de potenciais que satisfazem a equação de Laplace, (KUMAR et al., 2010). O modelo de Maxwell assim é válido para concentrações reduzidas em que não se verificam interações entre as partículas. A equação de Maxwell é dada por:

$$k_{eff} = k_f \left[\frac{k_p + 2k_f + 2\phi_v(k_p - k_f)}{k_p + 2k_f - \phi_v(k_p - k_f)} \right] \quad (2.14)$$

onde k_{eff} é a condutividade térmica efetiva da solução, k_f é a condutividade térmica do fluido, k_p a condutividade térmica do material das partículas e ϕ é a fração volumétrica, dada por:

$$\phi_v = \frac{\phi_m \rho_f}{\rho_p + \phi_m \rho_f - \phi_m \rho_p} \quad (2.15)$$

onde ρ_f e ρ_p são as densidades (massas específicas) do fluido e do material das partículas, respectivamente, e ϕ_m , a fração mássica de partículas dispersas no fluido.

A Tabela 2.2 lista algumas correlações propostas posteriormente a Maxwell para a previsão da condutividade térmica de soluções contendo particulados, sendo algumas delas desenvolvidas para nanofluidos. Estas correlações se baseiam nas condutividades térmicas do material sólido e do fluido base e características geométricas e de interação entre partículas da solução.

Tabela 2.2 - Correlações para a previsão da condutividade térmica de soluções de partículas sólidas em líquidos.

Autores	Modelos (k_{eff}/k_f)	Equação n°	Comentário
Bruggeman (1935)	$\phi_v \left(\frac{k_p - K_{eff}}{k_p + 2K_{eff}} \right) + (1 - \phi_v) \left(\frac{k_b - k_{eff}}{k_b + 2k_{eff}} \right) = 0$	(2.16)	Para concentrações reduzidas, os resultados do modelo de Bruggeman equivalem aos resultados do modelo de Maxwell.
Hamilton e Crosser (1962)	$\frac{[k_p + (n - 1)k_f - (n - 1)\phi_v(k_f - k_p)]}{[k_p + (n - 1)k_f + \phi_v(k_f - k_p)]}$	(2.17)	Para partículas não-esféricas com fator de forma n ($n = 3/\psi$, ψ é a esfericidade)
Yamada e Ota (1980)	$\frac{k_p/k_b + K - K\phi_v(1 - k_p/k_b)}{k_p/k_b + K + \phi_v(1 - k_p/k_b)}$	(2.18)	Modelo que prevê a condutividade térmica efetiva para nanopartículas cilíndricas como nanotubos de carbono
Yu e Choi (2003, 2004)	$\frac{k_{pe} + 2k_b + 2(k_{pe} - k_b)(1 - \beta)^3\phi_v}{k_{pe} + 2k_b + (k_{pe} - k_b)(1 + \beta)^3\phi_v} ; \left(1 + \frac{n\phi_{eff}A}{1 - \phi_{eff}A} \right)$	(2.19)	Modelo modificado de Maxwell e Hamilton-Crosser, respectivamente com $\beta = h/r$

Bruggeman (1935) propôs um modelo baseado em Maxwell, a partir de análises de interações entre partículas consideradas esféricas em uma solução. Segundo o autor, este modelo pode prever a condutividade térmica para concentrações elevadas. A correlação resultante do modelo de Bruggeman, (1935) apresenta, para concentrações reduzidas resultados próximos a Maxwell.

Hamilton e Crosser (1962) propuseram um modelo também baseados em Maxwell. Eles incluíram efeitos da geometria da partícula que conforme observado pelos autores influi substancialmente na condutividade térmica efetiva da suspensão. Efeitos de geometria foram incorporados através de um fator de esfericidade da partícula, n , definido como $3/\psi$, onde ψ é a esfericidade da partícula dada pela relação entre a área superficial de uma esfera com volume similar ao da partícula e a área superficial da partícula. Assim, para uma partícula cilíndrica, $\psi = 0,5$ e $n = 6$ no caso de partículas esféricas $\psi = 1$ e $n = 3$. Nota-se que para partículas esféricas este modelo se torna igual ao de Maxwell.

Especificamente para partículas cilíndricas, Yamada e Ota (1980) propuseram o modelo da célula unitária para prever a condutividade térmica efetiva de uma mistura, onde K é o fator de forma dado por $K = 2\phi_v^{0.2} (l_p/d_p)$ onde l_p e d_p são o comprimento e o diâmetro das partículas cilíndricas. O conceito de célula unitária é usado para representar a simetria de uma determinada estrutura cristalina.

Yu e Choi (2003, 2004) estenderam o modelo de Maxwell e Hamilton e Crosser, respectivamente, a fim de prever a condutividade térmica efetiva de nanofluidos. Este modelo assume partículas esféricas e não-esféricas em suspensão em um líquido base. O modelo para partículas esféricas apresentado na Tabela 3 assume a presença de uma camada com espessura nanométrica em torno da partícula, denominada de nanocamadas, conforme ilustrado na Fig. 2.2. Esta camada seria responsável pelo aumento da concentração volumétrica e da condutividade térmica de nanofluidos, principalmente para diâmetros de partículas inferiores a 10 nm. Os autores sugerem que a nanocamada atue como uma ponte ligando a nanopartícula ao fluido base, justificando o incremento da condutividade térmica. Como não existem dados experimentais para condutividade térmica das nanocamadas, eles sugeriram quatro valores empíricos distintos para a espessura da nanocamada e verificaram valores de condutividade térmica efetiva maiores em nanofluidos quando assumem a nanocamada.

Figura 2.2 – Ilustração esquemática da camada nanométrica, Kakaç e Pramuanjaroenkij (2009).

A Eq. (2.19), apresentada na Tabela 2.2, resultante do modelo proposto por Yu e Choi (2003), inclui os parâmetros γ , que é a relação entre a condutividade térmica da nanocamada e a condutividade térmica da partícula e β definido como a relação entre a espessura da camada de nanopartículas e o raio original, então k_{pe} é definido como:

$$k_{pe} = \frac{[2(1 - \gamma) + (1 + \beta)^3 + (1 + 2\gamma)\gamma]}{-(1 - \gamma) + (1 + \beta)^3(1 + 2\gamma)}$$

Ainda na Eq. (2.19), resultante do modelo proposto por Yu e Choi (2004), o modelo modificado de Hamilton e Crosser (1962), inclui parâmetros para partículas não esféricas.

O valor de A é definido como:

$$A = \frac{1}{3} \sum_{j=a,b,c} \frac{(k_{pj} - k_b)}{k_{pj} + (n - 1)k_b}$$

e

$$\phi_{eff} = \frac{\phi \sqrt{(a^2+t)(b^2+t)(c^2+t)}}{\sqrt{abc}}$$

ϕ_{eff} é uma concentração volumétrica equivalente de uma estrutura elíptica, com semi-eixos a , b e c , sendo ($a \geq b \geq c$) rodeada com nanocamadas.

A Figura 2.3 ilustra uma comparação entre correlações e dados experimentais considerando nanofluidos de Al_2O_3 -água. No caso do modelo de Hamilton e Crosser (1962) ele foi implementado apenas considerando partículas não esféricas com $n = 6$, pois no caso de partículas esféricas, este modelo torna-se igual ao modelo de Maxwell. Desta figura é possível concluir que partículas cilíndricas apresentam resultados superiores quando comparadas a partículas esféricas. Além disso, o modelo de Hamilton e Crosser (1962) fornece resultados superiores aos demais.

Figura 2.3- Comparação entre correlações e dados experimentais para a condutividade térmica efetiva de para nanofluidos de Al_2O_3 -água, H-C → Hamilton e Crosser (1962).

Na Fig. 2.3 também é verificado que a condutividade térmica efetiva apresenta um aumento linear com o incremento da concentração volumétrica de nanopartículas segundo os as correlações. Já para os dados experimentais comparados nesta figura, o aumento não parece ser linear, entretanto o incremento na condutividade com o aumento da concentração volumétrica trata-se de comportamento comum a todos.

Mamut (2006) comparou seus resultados para nanopartículas de Cu em água com métodos para previsão da condutividade térmica de soluções propostos por Maxwell, Hamilton e Crosser (1962), e Wasp (1977). Ele verificou que o modelo de Hamilton e Crosser (1962), considerando partículas cilíndricas, prevê satisfatoriamente seus dados enquanto os demais apresentam resultados superiores. Seus resultados de maneira análoga aos métodos de previsão apresentam um aumento linear da condutividade térmica com a concentração de nanopartícula.

Do ponto de vista teórico, os mecanismos físicos determinantes da condutividade térmica de nanofluidos ainda são incertos. Podemos observar que na maioria dos trabalhos mencionados acima, os modelos propostos para o cálculo do aumento da condutividade térmica apresentam algumas contradições. Todos os modelos existentes podem ser classificados em dois grupos gerais, que são (i) modelos estáticos, que assumem nanopartículas estacionária no fluido base na qual as propriedades de transporte térmico são previstas através de modelos baseados em mecanismos de condução e (ii) os modelos dinâmicos, que assumem que as nanopartículas apresentam movimento lateral e aleatória no fluido (movimento Browniano).

O efeito do movimento Browniano tem sido considerado por autores que buscam o aumento da condutividade térmica do fluido base com a adição de nanopartículas.

Particularmente, o movimento Browniano se torna um assunto importante quando implementado na intensificação da transferência de calor, porém, devido a sua complexidade, não será abordado neste trabalho. Este tema necessita de uma abordagem extensa e minuciosa para entender sobre o transporte de energia levando em conta o movimento aleatório das partículas nos nanofluidos, o que foge do escopo deste estudo.

Finalmente, conclui-se que não há até o momento modelo ou correlação capaz de prever a condutividade térmica para um nanofluido específico. Tal fato está relacionado não apenas as limitações dos métodos de previsão mas também a uma elevada dispersão entre resultados experimentais levantados por laboratórios distintos.

2.4 Viscosidade

2.4.1 Técnicas para avaliação da viscosidade dinâmica.

Um fluido é definido como uma substância que se deforme continuamente quando submetido a uma tensão. A propriedade viscosidade está relacionada a taxa de deformação deste fluido, podendo ser ainda caracterizada como a resistência ao movimento de fluir (escoar) de um material. Ela é relevante em diversas aplicações na engenharia, entre as quais destacam-se processos de lubrificação, transferência de calor e a potência necessária para o bombeamento de um fluido relacionada a perda de pressão por efeitos dissipativos.

A viscosidade dinâmica (μ) pode ser definida como a razão entre a força de cisalhamento por unidade de área (tensão de cisalhamento, τ) entre dois planos paralelos de líquido em movimento relativo e o gradiente de velocidade dv/dx (taxa de cisalhamento, $\dot{\gamma}$) entre os planos. Então temos:

$$\mu = \frac{(\text{Tensão de cisalhamento})}{(\text{taxa de cisalhamento})} \quad (2.20)$$

sua unidade no Sistema Internacional (SI) é dada por:

$$[\mu] = \frac{N/m^2}{m s^{-1}} = \frac{N \cdot s}{m^2} = Pa \cdot s$$

Outra unidade frequentemente encontrada na literatura é o “poise” (P) que corresponde à dina s/cm^2 . Como a viscosidade da água a 20°C é próxima a 1 centipoise, os valores fornecidos em tabelas e manuais são geralmente dados em cP. A relação entre a unidade do SI e o poise é $1 mPa \cdot s = 1 cP$. Em algumas situações utiliza-se a viscosidade cinemática que é dada pela razão entre a viscosidade dinâmica e a densidade.

No caso de fluidos newtonianos, como é o caso dos nanofluidos em concentrações reduzidas, a viscosidade é constante, isto é, independe da taxa de deformação e do tempo de aplicação da tensão de cisalhamento. Neste caso, a viscosidade pode ser determinada a partir do coeficiente angular de uma reta em um gráfico relacionando a tensão de cisalhamento e a respectiva taxa de deformação do fluido.

Diferentes tipos de viscosímetros são encontrados na literatura, dentre eles encontram-se o tipo “pistão”, também chamado de viscosímetro oscilatório ou capilar, (NGUYEN et al., 2008 e LEE et al., 2008) e o viscosímetro do tipo “rotacional”, (DAS et al., 2003).

O viscosímetro do tipo pistão consiste de um pistão metálico que se move dentro de uma câmara preenchida com o fluido, sob a influência de um campo eletromagnético oscilante. Para uma dada intensidade do campo, o período da oscilação do pistão é proporcional à viscosidade. O dispositivo de medida mantém a temperatura do fluido constante durante a medição.

No viscosímetro do tipo “rotacional”, a viscosidade é determinada através da velocidade angular de uma parte móvel separada pelo líquido de prova de uma parte fixa. Esse tipo de viscosímetro pode apresentar as geometrias, cone-placa e placa-placa. Nos viscosímetros de geometria placa-placa ou também denominados de cilindros concêntricos, a parte fixa é, em geral, a parede do próprio recipiente cilíndrico onde está o líquido. A parte móvel pode apresentar o formato de palhetas ou de um cilindro. Nos viscosímetros de geometria cone-placa, o cone gira sobre o líquido colocado entre o cone e uma placa fixa.

A escolha do tipo de viscosímetro a ser utilizado depende do propósito da medida e do tipo de líquido a ser investigado. O viscosímetro tipo pistão não é adequado para líquidos não newtonianos, pois não permite variar a tensão de cisalhamento, entretanto é indicado para líquidos newtonianos de baixa viscosidade. O viscosímetro utilizado neste estudo foi o do tipo cone-placa, um dos instrumentos mais utilizados nas medidas de viscosidade, detalhado no próximo capítulo. Devido a seu custo reduzido quando comparado a viscosímetros de velocidade variável, encontra grande aplicação nos laboratórios de controle de qualidade das indústrias químicas, alimentícias e de cosméticos. Apesar de simples e robusto, este equipamento permite estudos reológicos avançados.

2.4.2 Estudos experimentais

Quando nanofluidos são empregados como fluidos térmicos em trocadores de calor, o conhecimento das suas características reológicas também é relevante, embora o número de estudos envolvendo este tema seja inferior as investigações sobre condutividade térmica.

A determinação da viscosidade é necessária para estimar a queda de pressão e a taxa de transferência de calor na maioria de sistemas térmicos, pois está relacionada a difusividade de quantidade de movimento sendo encontrada nos números de Prandtl e Reynolds, adimensionais presentes na maioria das correlações para a previsão do coeficiente de transferência de calor e perda de pressão por atrito, na presença do mecanismo de convecção forçada.

A Tabela 2.3 apresenta um resumo esquemático de estudos da literatura envolvendo levantamentos experimentais da viscosidade dinâmica de nanofluidos.

Tabela 2.3 – Levantamentos experimentais da viscosidade de nanofluidos.

Autor	Nanofluido	Diâmetro (nm)	Concentração (%vol)	Faixa de Temperatura	Resultados
Pak e Cho (1998)	Al ₂ O ₃ -água TiO ₂ -água	13 27	1–10	25°C	Aumento de 200% para $\phi = 10\%$
Wang et al. (1999)	Al ₂ O ₃ -água	28	5,0	25°C	Aumento de 86%
Das et al. (2003)	Al ₂ O ₃ -água	38	1 e 4	20, 40, 60°C	Comportamento Newtoniano para ϕ entre 1 e 4%
Namburu et al. (2007a)	SiO ₂ -(água+EG)	20,50,100	2, 4, 6, 8 e 10	-35 a 80°C	Comportamento Não Newtoniano para temperaturas reduzidas
Namburu et al. (2007b)	CuO-(água+EG)	29	0–6,12	-35 a 50°C	A viscosidade decresce exponencialmente com o aumento da temperatura
Chen et al. (2007)	TiO ₂ -EG	0,1-2,5	---	20 a 60°C	Comportamento Não Newtoniano e viscosidade independe da temperatura
Nguyen et al. (2008)	Al ₂ O ₃ -água CuO-água	36, 47 29	1–9,4	22 a 75°C	Temperatura crítica encontrada devido ao fenômeno de Histerese

Tabela 2.3 (Continuação): Levantamentos experimentais da viscosidade de nanofluidos.

Autor	Nanofluido	Diâmetro (nm)	Concentração (%vol)	Faixa de Temperatura	Resultados
Lee et al. (2008)	Al ₂ O ₃ -água	(30 ± 5)	0,01–0,3	21 a 39°C	Aumento de 2,9% para $\phi=0,3\%$
Murshed et al. (2008)	Al ₂ O ₃ -água	80	4,3 e 5,0	20 a 60°C	Aumento de 60%
Anoop et al. (2009)	Al ₂ O ₃ -água Al ₂ O ₃ - EG CuO- EG	100 152	0,5–6	20 a 50°C	O valor de pH causa variações nos valores de viscosidade o comportamento se mantém Newtoniano
Chandrasekar et al. (2009)	Al ₂ O ₃ -água	43	0,33–5	25°C	A viscosidade se eleva linearmente com o incremento da concentração de nanopartículas
Kole e Dey (2010)	CuO-óleo lubrificante	40	0,5–2,5	10-80°C	Aumento de 3 vezes em relação ao fluido base
Karimi et al. (2011)	Al ₂ O ₃ -água CuO-água	13-47 29	0,5–10 5–15	5-70°C	A viscosidade efetiva é função da temperatura, concentração volumétrica e tamanho da nanopartícula.

Nota-se na Tabela 2.3 que além de resultados para a água, estudos reológicos foram também realizados tendo como fluido base o etileno glicol puro e soluções deste com a água. A maioria dos estudos foi realizada para nanopartículas de alumina, porém de forma análoga a condutividade térmica, os autores não mencionam qual o posicionamento estrutural em que se encontram as partículas, ou seja, γ , δ , η , θ , e α -aluminas. Cada uma tem uma estrutura cristalina e propriedades únicas. Resultados para CuO, TiO₂ e SiO₂ também se verificam. A Tabela 2.3 não apresenta estudos envolvendo nanopartículas exclusivamente metálicas e nanotubos de carbono.

A maioria dos autores observou o incremento da viscosidade dinâmica com o aumento da concentração volumétrica da solução. De forma análoga a fluidos puros, nanofluidos apresentam um incremento da viscosidade com a redução da temperatura da solução. A tabela indica também o efeito da temperatura no comportamento Newtoniano do fluido. Namburu et al. (2007a) identificaram um comportamento não Newtoniano em temperaturas inferiores a zero grau centígrado.

Ainda na Tabela 2.3 podemos notar que para um mesmo nanofluido (Al_2O_3 -água), nanopartículas de dimensões distintas e concentrações volumétricas semelhantes, os autores Wang et al. (1999) e Murshed et al. (2008) verificaram aumentos significativos na viscosidade efetiva.

Nguyen et al (2008) verificaram que a viscosidade dinâmica do nanofluido se eleva drasticamente com o incremento da fração volumétrica de nanopartículas e decresce com o aumento da temperatura. Seus resultados revelaram a existência de uma temperatura crítica a partir da qual ocorre um fenômeno de histerese, caracterizado pela não coincidência das curvas ascendente e descendente da tensão de cisalhamento com a variação da taxa de deformação aplicada ao fluido. Este comportamento distinto entre as curvas pode resultar em um fluido não Newtoniano.

Wang e Mujundar (2007) recomendam estudos experimentais mais detalhados para o desenvolvimento de modelos para estimar a viscosidade de nanofluidos, os quais possam ser incorporados a programas de simulação de equipamentos e sistemas térmicos.

2.4.3 Métodos de previsão da viscosidade

A maioria dos métodos propostos para estimar a viscosidade de soluções contendo partículas são derivados do modelo de Einstein (1956). Este modelo se baseia em análises do fenômeno de difusão de partículas de um soluto em uma solução diluída com o objetivo de obter estimativas para o diâmetro das partículas do soluto. Einstein adotou um cálculo hidrodinâmico para o escoamento de um fluido incompressível, com base nas equações de Navier-Stokes, a fim de obter a viscosidade efetiva do fluido. No modelo adotado, as moléculas do soluto (partículas) são esferas rígidas, não interagentes, e bem maiores do que as moléculas do solvente, (SALINAS, 2005). O resultado final é dado pela Eq. (2.21) apresentada na Tabela 2.4. Este modelo é indicado para concentrações inferiores a 2%.

A Tabela 2.4 apresenta esquematicamente alguns métodos para a previsão da viscosidade dinâmica de soluções com os mais recentes desenvolvidos para nanofluidos, (WANG et al., (1999), MAIGA et al., (2004), CORCIONE, (2011)).

Tabela 2.4 – Métodos de previsão da viscosidade dinâmica.

Autores	Modelo	Equação n°
Einstein (1956)	$\mu_{nf} = (1 + 2,5\phi_v)\mu_f$	(2.21)
Brinkman (1952)	$\mu_{nf} = \frac{1}{(1 - \phi_v)^{2,5}} \mu_f$	(2.22)
Batchelor (1977)	$\mu_{nf} = (1 + 2,5\phi_v + 6,5\phi_v^2)\mu_f$	(2.23)
Wang et al. (1999)	$\mu_{nf} = (1 + 7,3\phi_v + 123\phi_v^2)\mu_f$	(2.24)
Maiga et al. (2004)	$\mu_{nf} = (1 - 0,19\phi_v + 306\phi_v^2)\mu_f$	(2.25)
Corcione (2011)	$\mu_{nf} = \left(\frac{1}{1 - 34,87(d_p/d_f)^{-0,3}\phi_v^{1,03}} \right) \mu_f$	(2.26)

Com base no método de Einstein, Brinkman, (1952) propôs uma correlação para a viscosidade dinâmica de soluções compostas por um fluido-base e concentrações reduzidas ou moderadas de partículas sólidas, dada pela Eq. (2.22).

Posteriormente, Batchelor, (1977) considerou o efeito do movimento browniano de uma solução contendo partículas em suspensão em seu modelo. O autor analisa interações entre partículas esféricas rígidas presentes em concentrações volumétricas reduzidas e propõe o modelo representado pela Eq. (2.23).

Wang et al. (1999) verificaram que os métodos disponíveis na literatura para a previsão da viscosidade de soluções de particulados não forneciam previsões razoáveis de seus dados para nanofluidos. Desta forma, baseado em seus dados experimentais para nanofluidos e na correlação proposta por Batchelor (1997) ajustaram um novo método para a previsão da viscosidade dinâmica dado pela Eq. (2.24).

Maiga et al. (2004) propuseram um modelo baseado em investigações numéricas das características hidrodinâmicas e térmicas de nanofluidos escoando em um tubo uniformemente aquecido, Eq. (2.25).

Recentemente, Corcione (2011), propôs um método empírico para previsão da viscosidade dinâmica baseado em resultados para nanofluidos. Este método é dado pela Eq.

(2.26), onde $d_f = 0,1 \left(\frac{6M}{N \pi \rho_{f0}} \right)^{1/3}$, M é o peso molecular do fluido-base, N é o número de Avogadro e ρ_{f0} é a densidade do fluido-base calculada à temperatura de 293K.

A Fig. 2.4 ilustra a variação da viscosidade dinâmica com o incremento da concentração volumétrica de nanopartículas de alumina em água, segundo os métodos propostos por Einstein (1956), Brinkman (1952), Batchelor (1997), Wang (1999) e Maiga et al. (2004). A figura também inclui dados experimentais de Murshed et al. (2008), Anoop et al. (2009), Masoumi e Behzadmehr (2009) e Kole e Dey (2010) para nanofluidos de alumina em água. Nota-se que os métodos de Wang et al. (1999) e Maiga et al. (2004) são os únicos a prever razoavelmente os dados de Masoumi e Behzadmehr (2009) para partículas com diâmetro médio de 28 nm. Deve-se ressaltar que os modelos propostos por Einstein (1956), Brinkman (1952) e Batchelor (1997) não preveem razoavelmente os dados experimentais comparados na Fig. 2.4.

Figura 2.4 - Viscosidade efetiva de nanofluidos de Al₂O₃-água comparados com dados experimentais e métodos de previsão disponíveis na literatura.

Na Fig. 2.4, o efeito da variação do tamanho da nanopartícula no incremento da viscosidade dinâmica também encontra-se ilustrado. Nota-se segundo Masoumi e

Behzadmehr (2009) que nanofluidos baseados em partículas de diâmetro médio de 13 nm e 28 nm apresentam valores distintos de viscosidade para uma mesma concentração, sendo que para tamanhos de partículas de 13 nm, o incremento da viscosidade em relação ao fluido base é superior. Isto contrasta com os resultados de Kole e Dey (2010). Estes autores verificaram incrementos para partículas com diâmetro médio de 50 nm similares aos obtidos por Masoumi e Behzadmehr (2009) para partículas de 13 nm.

2.5 Ângulo de contato e molhabilidade

O ângulo de contato é definido como o ângulo formado entre um plano tangente à interface líquido-vapor traçado a partir da linha de contato triplo (líquido-gás-sólido) e o plano líquido-sólido medido na fase líquida. Através do ângulo de contato é possível mensurar o grau de molhabilidade de uma superfície por um determinado líquido.

Por definição tem-se que para $\theta > 90^\circ$, não há o molhamento do sólido pelo líquido. Já para $\theta < 90^\circ$, há o molhamento, com o líquido se espalhando espontaneamente sobre a superfície e quando $\theta \approx 0^\circ$, o líquido se espalha indefinidamente sobre a superfície sólida e o molhamento é total. Estas situações encontra-se ilustradas na Fig. 2.5.

Figura 2.5 - Ilustração do ângulo de contato para distintos graus de molhabilidade, (LUZ et al., 2008).

O valor do ângulo de contato, θ , indica se a superfície é hidrofóbica ou hidrofílica: um ângulo de contato elevado corresponde a uma superfície hidrofóbica, enquanto que um ângulo de contato reduzido implica uma superfície hidrofílica.

A molhabilidade de uma superfície está relacionada ao balanço de energia interfacial sólido-líquido-vapor. O balanço de energia é baseado na equação de forças de Young (YOUNG, 1805) e na equação de energia de Dupré (DUPRÉ, 1869). A equação de Young relaciona as tensões superficiais do sólido γ_s do líquido γ_L , a tensão interfacial sólido-líquido γ_{SL} e o ângulo de contato do líquido na linha tripla sólido/líquido/ar. A equação é definida como:

$$\gamma_s = \gamma_{SL} + \gamma_{LV} \cos \theta \quad (2.27)$$

onde γ_s é a energia de superfície do sólido e γ_L é a tensão superficial do líquido em equilíbrio com o vapor e γ_{SL} é a energia da interface sólido-líquido, conforme ilustrado na Fig. 2.6.

Figura 2.6 - Definição de ângulo de contato estático para uma gota de líquido sobre uma superfície plana horizontal.

A Equação de Dupré relaciona as tensões superficiais do sólido γ_s , do líquido γ_L , a tensão interfacial sólido-líquido γ_{SL} e introduz o conceito de trabalho de adesão W_a , ou seja, o trabalho necessário para separar o líquido do sólido, onde:

$$W_a = \gamma_s + \gamma_{LV} - \gamma_{SL} \quad (2.28)$$

Combinando a equação de Young com a equação de Dupré a equação de Young-Dupré é obtida:

$$W_a = \gamma_{LV}(1 + \cos \theta) \quad (2.29)$$

em que o trabalho de adesão W_a é dado apenas em função da tensão superficial do líquido e do ângulo de contato e pode ser interpretado como o trabalho por unidade de área necessário para romper as ligações interfaciais.

Os principais fatores que influenciam a molhabilidade são:

- rugosidade e heterogeneidade da superfície do substrato;
- reações físicas ou químicas entre o líquido e o sólido;
- atmosfera do ensaio;
- tempo de contato entre o líquido e a superfície do substrato;
- temperatura.

Segundo Ramos et al. (2009), a molhabilidade de superfícies reais sólidas são afetados por sua aspereza e heterogeneidades químicas. Estes autores realizaram um estudo experimental sobre a histerese do ângulo de contato em superfícies sólidas de cavidades nanométricas artificiais aleatórias. Essa histerese do ângulo de contato é definida como sendo a diferença entre o maior e o menor valor de θ para uma determinada condição experimental. Eles concluíram que a densidade do líquido e o diâmetro e volume da gota, afetam o ângulo de contato.

Kim et al. (2007) afirmaram que a deposição de uma camada porosa de nanopartículas junto a uma superfície aquecida submetida a ebulição, intensifica a molhabilidade. Esse resultado é mostrado por uma redução do ângulo de contato estático em uma superfície contendo gotas de nanofluidos.

2.5.1 Métodos experimentais para a determinação do ângulo de contato

Segundo Luz et al. (2008), a molhabilidade de uma superfície pode ser estudada a partir de diferentes técnicas experimentais. Os autores enumeraram os seguintes métodos de

caracterização: método da gota séssil (sessile drop - SD), gota distribuída (dispensed drop - DP), gota transferida (transferred drop - TD), gota pendente (pendant drop - PD) e peso da gota (drop weight - DW).

O método mais utilizado para quantificar a molhabilidade é o método da gota séssil, (LONG et al., 2005). Este consiste em colocar o material de menor ponto de fusão sobre a superfície sólida. A partir daí, o ângulo de contato pode ser determinado através de medidas diretas do ângulo entre a superfície sólida e uma reta tangente à interface da gota traçada, a partir do ponto de contato triplo (sólido-líquido-gás) na base da gota.

Konduru (2010) descreve o método da Placa de Wilhelmy, usado para determinar o ângulo de contato para condições em que a tensão superficial do líquido é conhecida. Do mesmo modo, se o ângulo de contato é conhecido, a tensão superficial do líquido pode ser obtida. O método da Placa de Wilhelmy consiste basicamente em uma placa retangular e um reservatório de fluido, onde os valores de ângulo de contato são determinados em função da profundidade de imersão do líquido, conforme ilustrado na Fig. 2.7. Vale ressaltar o fato deste método não ser adequado para superfícies ásperas e porosas, podendo acarretar em pesagens incorretas quando a placa é introduzida no fluido.

Figura 2.7 – Medição do ângulo de contato usando o Método da Placa de Wilhelmy, (KONDURU, 2010).

ElSherbini e Jacobi (2006) investigaram as forças de retenção presentes no molhamento de uma superfície através do método de duas elipses. Os autores observaram o

comportamento de uma gota, geralmente na eminência de deslizamento em superfícies verticais e inclinadas e verificaram que o tamanho máximo da gota pode ser calculado com precisão. Este método permite identificar o tamanho das gotas por aproximação de suas formas geométricas.

3. PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL

3.1 Introdução

Conforme descrito na revisão bibliográfica, a preparação adequada do nanofluido e a utilização de métodos apropriados para a determinação de suas propriedades e características são fundamentais para que na avaliação do desempenho termo-hidráulico destas soluções, resultados experimentais confiáveis sejam alcançados e que estes possam ser repetidos. No presente capítulo são descritos em detalhes o processo de fabricação dos nanofluidos, as nanopartículas utilizadas e os equipamentos e procedimentos utilizados na elaboração dos nanofluidos e caracterização de suas propriedades.

3.2 Características das nanopartículas

Nanopartículas de alumina-gama ($\text{Al}_2\text{O}_3\text{-}\gamma$), com procedências distintas e dimensões próximas foram utilizadas no presente estudo. Suas características encontram-se listadas na Tabela 3.1.

Tabela 3.1 - Características das nanopartículas utilizadas conforme dados dos fabricantes.

Denominação Adotada	Pureza (%)	Diâmetro (nm)	Densidade (g/cm^3)	Área Superficial Específica (m^2/g)	Morfologia
Nanopartícula “A”*	99,82	15	3,5	163	Esférica
Nanopartícula “B”**	99,99	20-30	3,7	180	Esférica

*Nanum Nanotecnologia S.A, nanopartícula nacional.

**Nanostructured & Amorphous Materials, nanopartícula importada.

3.3 Preparação dos nanofluidos

A partir dos valores das densidades das nanopartículas fornecidas pelos fabricantes, foram determinados os valores em massa necessários para cada solução, estimados conforme Eq. (2.15). A massa das nanopartículas foi avaliada através de uma balança de precisão (0,0001g). A execução deste procedimento se deu sobre uma superfície plana horizontal recoberta com papel descartável e localizada sob uma capela. Tal procedimento foi utilizado visando minimizar a contaminação do ambiente do laboratório com nanopartículas. O operador utilizou luvas e máscara para sua segurança. Depois de adicionada a massa desejada em um recipiente apropriado, adiciona-se a este volume água deionizada mili-Q de forma a obter a concentração desejada. A partir daí, tem-se uma solução não estável de nanopartículas e água (nanofluido) com a concentração desejada.

No início, para estabelecer uma solução estável, foi utilizado um banho ultrassônico de frequência e potência de 25 kHz e 308 W, respectivamente, resultando em soluções que apresentavam rápida decantação das nanopartículas. Após uma análise detalhada da literatura sobre preparação de nanofluidos e as diversas dificuldades decorrentes do processo de homogeneização do nanofluido através de agitação ultrassônica concluiu-se a necessidade de utilização de um agitador de maior potência para obtenção de soluções estáveis por períodos prolongados. Outro fato observado com o primeiro agitador foi o levantamento de valores para a viscosidade dinâmica, razoavelmente distintos dos valores apresentados na literatura e com comportamento de fluido não Newtoniano, ainda que em concentrações reduzidas. Assim, um agitador de maior potência, ilustrado na Fig. 3.1 foi adquirido da Cole-Parmer Instruments, modelo CP 505, com frequência e potência máximas de 20 kHz e 500 W. A Fig. 3.2 ilustra o processo de agitação ultrassônica e nela visualiza-se a ponteira do agitador introduzida no recipiente contendo o nanofluido.

O processo de homogeneização do nanofluido através de agitação ultrassônica foi realizado em um béquer contendo o nanofluido imerso em um banho contendo água e gelo. Assim, a dissipação de calor resultante do processo de agitação, proporcionou a mudança de fase da solução de gelo e água do banho e não o aquecimento do nanofluido contido no béquer. Na preparação, a ponteira do agitador foi introduzida na solução com uma profundidade de aproximadamente 10 cm. A partir daí, o agitador foi acionado com uma amplitude de 30%. O processo de agitação foi realizado continuamente por um período de 30 minutos.

Figura 3.1 - Agitador ultrassônico (CP 505, Cole-Parmer Instruments).

Figura 3.2 – Ilustração do processo de agitação ultrassônica do nanofluido.

A Fig. 3.3 ilustra soluções elaboradas com a nanopartícula A para concentrações volumétricas de 0,1%, 0,3%, 0,5%, 0,7%, e 1%, após decorrido um período de 1 hora do

processo de agitação. A Fig. 3.4 ilustra as mesmas soluções, porém após três semanas do processo de agitação.

Figura 3.3 – Soluções de nanofluidos decorridos uma hora do processo de agitação. (Nanopartículas nacionais).

Figura 3.4 – Soluções de nanofluidos decorridas três semanas do processo de agitação. (Nanopartículas nacionais).

Para algumas amostras com reduzidas concentrações volumétricas verificou-se uma coloração acinzentada. Acredita-se que tal fato está relacionado ao desgaste da ponteira e o desprendimento de micropartículas de sua superfície, já que a alumina apresenta elevado grau de dureza.

As Figuras 3.5 e 3.6 ilustram imagens das nanopartículas utilizadas neste estudo levantadas no Instituto de Química de São Carlos (IQSC) da Universidade de São Paulo através da Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV).

Figura 3.5 - Microscopia Eletrônica por Varredura da nanopartícula B, em pó, antes da agitação ultrassônica.

Figura 3.6 – Imagem obtida através de Microscopia Eletrônica por Varredura da nanopartícula B após processo de agitação ultrassônica.

A Fig. 3.5 ilustra imagens das nanopartículas secas antes do processo de agitação. As nanopartículas apresentam-se na forma de aglomerados amorfos, facilmente identificados. Na figura seguinte, após o processo de agitação ultrassônica, pode-se visualizar o tamanho aproximado das partículas bem como sua morfologia esférica.

3.4 Determinação da condutividade térmica

3.4.1 A Sonda linear

No presente estudo foi utilizada para determinação da condutividade térmica uma sonda da Hukseflux modelo TP-08. Trata-se de um instrumento portátil ilustrado na Fig. 3.7. A sonda consiste de uma agulha de aço-inoxidável com 50 mm de comprimento e 10 mm de diâmetro externo. A agulha encontra-se conectada a uma base cilíndrica constituído do mesmo material. Internamente ela possui uma resistência elétrica aquecedora, um termopar e um termistor. Seu diagrama esquemático encontra-se ilustrado na Fig. 3.8.

Figura 3.7 - Sonda Linear Hukseflux TP-08.

Figura 3.8 – Diagrama esquemático da sonda Hukseflux modelo TP-08.

Segundo o fabricante, a sonda TP-08 é indicada para a determinação da condutividade térmica de materiais granulares, solos, pastas e fluidos viscosos com condutividade térmica entre 0,1 e 6 W/m.K. A sonda deve ser imersa no meio de modo que o mesmo envolva completamente sua região aquecida. O procedimento padrão de identificação da condutividade térmica com a sonda encontra-se descrito nas normas D5930-09 (2009) e D5334-08 (2008) da *American Society for Testing and Materials (ASTM)*, órgão de normalização que desenvolve e publica normas técnicas para uma ampla gama de materiais, produtos, sistemas e serviços.

A aquisição dos resultados para a condutividade térmica e o controle do sistema de medida foram efetuados utilizando placas de aquisição da *National Instruments* e programação em Labview, conforme montagem ilustrada na Fig. 3.9.

Figura 3.9 - Aparato experimental utilizado na determinação da condutividade térmica.

O sistema de aquisição utilizado compõe-se de um chassi NI PXI-1000B, um controlador embutido NI PXI-8170 e uma placa de aquisição de 24 bits NI PXI-4351 para aquisição de temperatura. Esta placa é capaz de realizar a leitura do termopar com precisão de nanovolts e de prover a excitação necessária para o funcionamento do termistor. Através dela também foi determinado simultaneamente a tensão e a corrente aplicada (fonte de tensão DC ajustável Agilent modelo E3631A).

Com o objetivo de minimizar os erros introduzidos por ruídos, o termopar foi aterrado virtualmente através de uma resistência de 10 ohms e o filtro de notch da placa NI PXI-4351 foi habilitado em 60 Hz. Um diagrama das conexões do sistema desenvolvido pode ser visualizado na Fig. 3.10.

O painel frontal do programa de aquisição do sistema de medida de condutividade térmica pode ser visualizado na Fig. 3.11.

O programa utilizado fornece os parâmetros coletados assim como uma curva ilustrando a variação da temperatura como função do logaritmo do tempo, permitindo observar sua inclinação.

Figura 3.10 - Diagrama das conexões do sistema desenvolvido para as medidas de condutividade térmica através da sonda TP-08.

Figura 3.11 - Painel frontal do programa desenvolvido para o sistema de medidas de condutividade térmica.

O cálculo da condutividade térmica para esta sonda é dado pela inclinação da curva de temperatura com o tempo, sendo a abscissa dada em escala logarítmica. Tomando dois tempos t_1 e t_2 , e a variação de temperatura (ΔT), a condutividade térmica k é dada por:

$$k = \frac{Q}{4 \cdot \pi \cdot \Delta T} \cdot \ln(t_2 - t_1) \quad (3.1)$$

Essa equação pode ser relacionada à Equação (2.12) mencionada no Capítulo 2, onde o valor de m é a inclinação da reta levantada a partir da curva de ΔT em função de $\ln(t)$.

O fabricante sugere para a sonda TP-08 intervalos de tempo superiores a 30s. Assim, um período de 50s, valor adotado no presente estudo, é suficiente para um resultado satisfatório no cálculo da condutividade térmica. Uma curva levantada segundo o procedimento adotado encontra-se ilustrada na Fig. 3.12. Nela encontra-se a região linear da curva a partir da qual os valores de condutividade térmica são determinados.

Figura 3.12 – Ilustração da curva de temperatura *versus* $\ln(t)$, em segundos, para glicerina a temperatura ambiente.

Os experimentos foram realizados a temperatura ambiente e a tensão escolhida aplicada à sonda foi de aproximadamente 2,7 V para todas as medições, sendo que a sonda suporta uma tensão máxima de 3 V.

As medidas foram realizadas seguindo as instruções do fabricante, de modo que a agulha ficasse completamente imersa na solução. Depois de imersa a agulha na solução, a fonte era ligada com um valor já estipulado de corrente e tensão. Após cada experimento, a sonda era limpa com papel descartável e armazenada adequadamente.

A Fig. 3.13 ilustra a curva ajustada aos dados de ΔT *versus* $\ln(t)$ na região linear, onde observa-se que os dados se ajustam a equação de uma reta a partir da qual determina-se o coeficiente angular da reta.

Figura 3.13 - Ajuste de $\Delta T \times \ln(t)$ para glicerina.

As normas D5930-09 (2009) e D5334-08 (2008) da ASTM propõem a calibração da sonda a partir de um material de referência. O material de referência deve ser líquido e apresentar viscosidade elevada de forma que efeitos de convecção sejam irrelevantes. A partir do valor medido e o valor de referência conhecido, uma constante multiplicativa de correção é determinada empiricamente adotando-se os procedimentos apresentados nas normas mencionadas. O valor ideal da constante é 1,0, porém seus valores podem variar entre 0,8 e 0,9.

Tanto a água como a glicerina são fluidos geralmente utilizados para a calibração da sonda linear TP-08. No caso da água, a norma prevê a calibração da sonda usando uma mistura de água e Ágar. O Ágar é um polímero normalmente usado como meio de cultura microbiológica. Dissolvido em água aquecida na concentração de 5 g de ágar por litro de água, esta solução quando resfriada forma um gel com propriedades idênticas as da água, (HUKSEFLUX, 2001). Porém, a calibração realizada com gel de ágar, conforme proposto pelo fabricante, não apresentou resultados satisfatórios, uma vez que as medidas realizadas apresentavam curvas imprecisas, dificultando o cálculo da condutividade térmica. Neste caso,

o material de referência usado na calibração foi a glicerina, com valor de condutividade térmica disponível na literatura de 0,286 W/m·K a 27°C (INCROPERA, 2001). O procedimento de calibração iniciou-se introduzindo a sonda no material de referência adotado, com condutividade térmica conhecida λ_{ref} . Foram realizadas dez medidas a fim de se obter maior confiabilidade nos dados. A média destas medidas realizadas com glicerina através da sonda, λ_m , são utilizadas na determinação da constante de calibração de forma que:

$$C = \lambda_{ref} / \lambda_m \quad (3.2)$$

Assim, o valor da condutividade é dado pelo produto entre a constante de correção e o valor da condutividade fornecido pela sonda.

3.5 Determinação da viscosidade

Neste estudo foi utilizado um Reômetro modelo LVDV-IIIU da Brookfield, do tipo cone-placa cujo princípio de funcionamento encontra-se descrito no Capítulo 2. Ele mede a tensão de cisalhamento e a viscosidade para amostras reduzidas de fluidos a partir de uma taxa de deformação imposta. Ele determina também o torque necessário para girar um elemento cônico (o spindle) contra uma placa (o copo), contendo um fluido no espaço entre eles, conforme ilustrado na Fig. 3.14. O spindle é conduzido por um motor através de uma mola calibrada. O arrasto viscoso do fluido contra o spindle é estimado através da deflexão da mola. Para uma dada geometria e velocidade do spindle, um aumento da viscosidade será indicado por um aumento na deflexão da mola. A faixa de medida de viscosidade é determinada pela velocidade de rotação do spindle, seu tamanho e formato, o recipiente na qual o spindle rotaciona e a escala de torque da mola calibrada.

A geometria escolhida para os testes com nanofluidos foi a cone-placa (spindle CPE-40), para faixa de viscosidade que varia entre 0,1 e 3000 (mPa · s) e configuração que requer uma quantidade de amostra de aproximadamente 0.5 ml. Nesta geometria, o spindle opera como o cone e o copo como a placa. Dependendo do modelo e do spindle usado, o LVDV-

IIIU é capaz de medir viscosidade de 0,1 a 2,6 milhões ($\text{mPa} \cdot \text{s}$) (entretanto esta faixa só é alcançada através da utilização de diferentes spindles).

Figura 3.14 - Esquema da geometria cone-placa. (1 – Cone (spindle); 2 – Placa e 3 – Fluido).

Existem diversas geometrias de spindles para a determinação da viscosidade. Além da geometria cone-placa, existem os spindles em disco, os cilíndricos, em forma de pá ou em barra-T. O sistema de cone-placa consiste essencialmente em um cone invertido que rotaciona a medida que se aplica o torque no próprio cone, Fig. 3.15.

Figura 3.15 - Geometria Cone-Placa

A Fig. 3.16 apresenta em detalhes, o spindle (cone) fixado ao reômetro e o copo do reômetro preparado para ser fixado. Nota-se nesta figura, as conexões entre o “copo” e tubos plásticos nos quais a água circula, a partir de um banho termostático tendo como função manter a amostra em uma temperatura uniforme.

Figura 3.16 – Detalhe do spindle fixado ao Reômetro e as mangueiras fixadas ao copo.

Para medidas onde a variação da viscosidade em função da temperatura era avaliada, foi usado um banho termostático (modelo TE-2000 da Tecnal), mantendo a temperatura da amostra uniforme. A Fig. 3.17 ilustra o reômetro juntamente com o banho termostático.

As medidas reológicas dos nanofluidos foram realizadas para temperaturas de 20°C, 30°C e 40°C.

O reômetro foi conectado a um computador, registrando a cada 20s os dados de temperatura, tensão de cisalhamento, taxa de deformação e viscosidade dinâmica. As séries de medidas experimentais foram realizadas tomando-se 11 pontos na taxa de deformação, sendo, primeiramente, 6 pontos para velocidades crescentes (adicionando-se uma medida de 10 RPM a cada medição), em seguida 6 pontos para velocidade de rotação decrescentes, a fim de comparar as medidas de viscosidade nas respectivas taxas de deformação. Os experimentos foram realizados em triplicata e as curvas com os resultados foram levantados através do software Origin 7.5 (OriginLab Corporation).

Figura 3.17 – Reômetro acoplado ao banho termostatzado.

O reômetro foi calibrado com água deionizada e apresentou um valor médio de $(1,01 \pm 0,03)$ mPa.s a 20°C. Este resultado apresenta excelente concordância com o valor da literatura de 1,008 mPa.s (Bejan, 1993) e 1,01 mPa.s (Ozisik, 1990).

3.6 Determinação do ângulo de contato.

O procedimento para a determinação do ângulo de contato foi realizado depositando-se um volume da gota fixo de aproximadamente 1 ml de nanofluido em uma superfície de alumínio fixada ao aparato experimental ilustrado na Fig. 3.18. Este aparato experimental foi inteiramente desenvolvido pelo Grupo de Transferência de calor e Microfluídica do Departamento de Engenharia Mecânica da EESC-USP. Nele a gota foi depositada na superfície com o auxílio de uma pipeta graduada e um pipetador. O aparato experimental foi constituído de forma que a superfície de alumínio fosse fixada no mesmo plano de uma câmera fotográfica digital (Sony Cyber-shot modelo F707), podendo variar a inclinação deste plano quando necessário.

A iluminação da gota para captação da imagem foi efetuada através de uma lâmpada colocada atrás de uma folha de papel vegetal, de forma a proporcionar o contraste entre a gota, o meio e a superfície.

Figura 3.18 – Ilustração do aparato experimental.

A superfície pode vir a apresentar alterações durante o tempo de contato com o nanofluido, ou seja, podem ocorrer reações químicas que afetariam sua molhabilidade. A análise do ângulo de contato foi então realizada em regiões da superfície de testes de forma que a deposição de gotas sobre elas se desse uma única vez. Os registros fotográficos foram realizados logo após a deposição da gota, pois a luz a aquece e o líquido evapora podendo alterar a concentração volumétrica inicial. Posteriormente, as imagens obtidas foram analisadas com um programa desenvolvido em LabVIEW da National Instruments com o auxílio de ferramentas do NI-vision para obtenção do ângulo de contato estático, cuja interface com o operador encontra-se ilustrada na Fig. 3.19.

Figura 3.19 - Painel frontal do programa desenvolvido para as medições do ângulo de contato de uma gota depositada em uma superfície plana.

A superfície de análise foi usada após ser submetida a processo de polimento, a fim de torná-la lisa e homogênea. A rugosidade do bloco também foi determinada através de um rugosímetro de bancada produzido pela Taylor-Hobson (modelo Talysurf 10), no laboratório de metrologia do LAMAFE-SEM, Fig. 3.20. O rugosímetro forneceu uma rugosidade média (R_a) de $(0,02 \pm 0,005) \mu\text{m}$.

Figura 3.20 - Ilustração do Rugosímetro de bancada.

4. DESCRIÇÃO E ANÁLISE DOS RESULTADOS EXPERIMENTAIS

Neste capítulo são apresentados os resultados de condutividade térmica, viscosidade e ângulo de contato para nanopartículas de alumina- γ utilizando água como fluido base. Com o objetivo de validar o procedimento, medidas iniciais para condutividade térmica e viscosidade foram realizadas para fluidos comumente utilizados como a água e a glicerina (grau de pureza 99%). As propriedades foram avaliadas variando as condições de concentrações volumétricas e temperaturas. No caso do ângulo de contato, variou-se apenas a concentração de nanopartículas e os ensaios foram realizados a temperatura ambiente, em sala com condicionamento de ar. Os cálculos dos modelos teóricos, usados na comparação com os resultados experimentais obtidos neste trabalho, foram realizados através do programa Engineering Equation Solver (EES).

4.1 Condutividade térmica

Medições da condutividade térmica foram realizadas através da sonda linear, descrita no Capítulo 3, para nanopartículas de alumina em água com concentrações volumétricas de 0,5%, 1% e 1,5%. Segundo procedimento adotado, apenas a região linear da curva referente a variação de temperatura versus $\ln(t)$ foi considerada para a determinação da condutividade térmica, estimada a partir do coeficiente angular da reta resultante.

Conforme indicado no capítulo anterior, o fluido escolhido para a calibração da sonda foi a glicerina, cujo valor da condutividade térmica inicialmente medida foi $0,30 \pm 0,02$ W/m·K a uma temperatura média de 26,8 °C. Para a calibração da sonda e determinação da constante multiplicativa, foi usado o valor fornecido por Incropera, (2001), isto é, 0,286 à 27°C. Vale destacar que o valor obtido, ainda que sem correção é próximo a outros da literatura como 0,286 W/m·K à 20°C, (OZISIK, 1990) e 0,29 W/m·K a 20°C (HUKSEFLUX, 2001). Isto valida o resultado obtido neste trabalho, considerando que aspectos como a temperatura e pureza foram desprezados.

As incertezas das medidas com a sonda-linear foram calculadas de acordo com uma distribuição t Student, assumindo-se grau de confiança de 95%. O resultado dessa análise,

incluindo as incertezas fornecidas pelo fabricante, ou seja, $\pm (3\% + 0,02)$ W/m·K, são apresentados no Apêndice A.

Na Tabela 4.1 são apresentados os resultados dos testes consecutivos realizados para 10 amostras de glicerina.

Tabela 4.1 – Resultados da condutividade térmica para a glicerina

Glicerina	Temperatura (°C)	Condutividade Térmica (W/m·K)
Amostra 1	26,5	0,31
Amostra 2	26,6	0,33
Amostra 3	27,6	0,31
Amostra 4	26,1	0,29
Amostra 5	23,4	0,31
Amostra 6	23,5	0,28
Amostra 7	23,9	0,30
Amostra 8	24,0	0,30
Amostra 9	24,7	0,31
Amostra 10	27,1	0,29
Valor médio	26,8	0,30

Após as medidas para glicerina, dez testes consecutivos foram realizados para dez amostras distintas para cada concentração volumétrica de nanofluido (0,5%, 1%, e 1,5%) produzidas com as nanopartículas B (importadas), a temperatura ambiente. As Tabelas 4.2, 4.3 e 4.4 apresentam estes resultados.

Tabela 4.2 – Condutividade térmica medida para nanofluidos com concentração volumétrica igual a 0,5%.

Nanofluido 0,5%	Temperatura (°C)	Condutividade Térmica (W/m·K)
Amostra 1	25,8	0,62
Amostra 2	21,4	0,65
Amostra 3	24,9	0,65
Amostra 4	23,7	0,62
Amostra 5	23,5	0,66
Amostra 6	23,7	0,67
Amostra 7	23,6	0,59

Tabela 4.2 (Continuação): Condutividade térmica medida para nanofluidos com concentração volumétrica igual a 0,5%.

Nanofluido 0,5%	Temperatura (°C)	Condutividade Térmica (W/m·K)
Amostra 8	23,8	0,63
Amostra 9	24,0	0,67
Amostra 10	25,4	0,66
Valor médio	25,6	0,64

Tabela 4.3 - Condutividade térmica medida para nanofluidos com concentração volumétrica igual a 1%.

Nanofluido 1%	Temperatura (°C)	Condutividade Térmica (W/m·K)
Amostra 1	22,9	0,69
Amostra 2	23,3	0,69
Amostra 3	26,6	0,67
Amostra 4	24,8	0,72
Amostra 5	24,8	0,71
Amostra 6	23,0	0,72
Amostra 7	21,6	0,72
Amostra 8	21,3	0,72
Amostra 9	24,8	0,68
Amostra 10	21,9	0,71
Média	22,4	0,71

Tabela 4.4 - Condutividade térmica medida para nanofluidos com concentração volumétrica igual a 1,5%.

Nanofluido 1,5%	Temperatura (°C)	Condutividade Térmica (W/m·K)
Amostra 1	21,4	0,86
Amostra 2	21,7	0,88
Amostra 3	23,4	0,82
Amostra 4	23,4	0,80
Amostra 5	21,9	0,82
Amostra 6	21,9	0,87

Tabela 4.4 (Continuação): Condutividade térmica medida para nanofluidos com concentração volumétrica igual a 1,5%.

Nanofluido 1,5%	Temperatura (°C)	Condutividade Térmica (W/m·K)
Amostra 7	19,8	0,82
Amostra 8	19,9	0,88
Amostra 9	21,6	0,84
Amostra 10	21,1	0,87
Média	21,2	0,85

A Fig 4.1 ilustra os valores de condutividade térmica dos nanofluidos medidos para concentrações volumétricas de 0,5%, 1% e 1,5%, juntamente com o valor da condutividade térmica da água, reportado na literatura igual a 0,607 W/m·K e 25°C (HUKSEFLUX, 2001). Nesta figura, nota-se que a condutividade térmica se eleva com o incremento da concentração de nanopartículas. As barras de incerteza referem-se aos valores do desvio padrão calculados através das dez amostras de nanofluidos realizadas para as concentrações volumétricas estipuladas.

Figura 4.1 – Variação da condutividade térmica com a concentração volumétrica do nanofluido de alumina em água a temperatura ambiente ($\approx 25^\circ\text{C}$).

4.1.1 Comparação dos dados experimentais com a literatura.

Nesta seção é apresentada uma comparação dos resultados experimentais para a condutividade térmica obtidos neste estudo com resultados e modelos disponíveis na literatura.

A Fig. 4.2 ilustra tal comparação em termos de condutividade térmica efetiva dada pela razão entre a condutividade térmica do nanofluido e a do líquido base. O aumento da condutividade térmica foi calculado segundo os modelos de Maxwell (1873 apud Choi, 1995), Hamilton-Crosser (1962) para $n = 6$ e Yu e Choi, (2003). Além disso, a figura inclui os resultados experimentais de Lee et al. (1999), Das et al. (2003), Chon et al. (2005), e Dong-Wook, (2008). Os dados experimentais levantados nos estudos mencionados foram determinados para faixas de concentração volumétrica de 1 a 5% para nanofluidos de Al_2O_3 em água e nanopartículas com dimensões características entre 20 e 30 nm.

Figura 4.2 - Comparação do aumento da condutividade térmica efetiva com a adição de nanopartículas a um fluido base segundo dados levantados no presente estudo, na literatura e métodos de previsão.

Conforme observado na Fig. 4.2, os resultados experimentais deste trabalho, assim como Chopkar (2008), neste caso para nanofluidos de Al_2Cu em água, apresentam valores significativamente superiores aos demais observados na literatura e aos estimados através dos métodos de previsão.

4.2 Viscosidade

Os ensaios para determinação da viscosidade foram realizados segundo às recomendações do fabricante do reômetro quanto à porcentagem de torque, que deve estar dentro da faixa de 10 e 100%, conforme indicado no Capítulo 3. Os testes foram realizados para temperaturas de 20, 30 e 40°C. Para temperaturas superiores obteve-se resultados insatisfatórios. Tal fato decorre das medições tornarem-se imprecisas para temperaturas acima de 40°C devido às variações dimensionais do copo do reômetro relacionadas a dilatação térmica, (FONSECA, 2007). Além disso, para temperaturas elevadas, efeitos de evaporação da água do nanofluido se intensificam. Logo a concentração volumétrica se eleva causando o incremento da viscosidade.

As médias das medidas de viscosidade foram calculadas levando em consideração três medidas consecutivas realizadas para condições de temperatura similares e amostras distintas elaboradas com as mesmas concentrações. As incertezas das medidas de viscosidade foram calculadas de acordo com as instruções do fabricante, dada como sendo 1% do fundo de escala. O manual do instrumento apresenta detalhadamente o cálculo dessa incerteza que depende diretamente do *spindle* utilizado nas medidas e da velocidade de rotação do mesmo. O procedimento adotado encontra-se descrito no Apêndice A.2.

Nas Fig. 4.3 e 4.4 são apresentadas curvas ilustrando a taxa de cisalhamento em função da tensão de cisalhamento para várias concentrações volumétricas. Nestas figuras, o coeficiente angular da curva é constante, o que implica em uma viscosidade dinâmica constante e, consequentemente, um comportamento Newtoniano do fluido. Nota-se também um comportamento distinto em relação aos valores de tensão de cisalhamento quando comparados os nanofluidos produzidos com as nanopartículas A e nanopartículas B. Além disso, como esperado, a viscosidade aumenta com o incremento da concentração de nanopartículas.

Figura 4.3 - Ilustração da taxa de cisalhamento em função da tensão de cisalhamento para diferentes concentrações volumétricas. (Nanopartícula A)

Figura 4.4 - Ilustração da taxa de cisalhamento em função da tensão de cisalhamento para diferentes concentrações volumétricas. (Nanopartícula B)

Nas Fig. 4.5 e 4.6, pode-se notar que a viscosidade cresce linearmente com o aumento da concentração, para ambas nanopartículas utilizadas. Além disso, os dados experimentais para água pura foram similares para ambas figuras e coincide com os valores fornecidos na

literatura. Para a temperatura de 20°C, o valor encontrado para a viscosidade foi de $(1,01 \pm 0,03)$ mPa.s, e o valor da literatura é 1,01 mPa.s (OZISIK, 1990).

Figura 4.5 - Viscosidade em função da concentração volumétrica. (Nanopartícula A).

Figura 4.6 - Viscosidade em função da concentração volumétrica. (Nanopartícula B)

As Fig. 4.7 e 4.8 ilustram o efeito da temperatura na viscosidade do nanofluido para diferentes concentrações volumétricas. De acordo com essas figuras, nota-se que a

viscosidade decresce com o aumento da temperatura. Também é possível observar um maior decréscimo na viscosidade com o incremento da temperatura para os nanofluidos produzidos com nanopartículas A.

Figura 4.7 – Efeito da temperatura na viscosidade dinâmica para diferentes concentrações volumétricas. (Nanopartícula A)

Figura 4.8 – Efeito da temperatura na viscosidade dinâmica em diferentes concentrações volumétricas. (Nanopartícula B).

Especula-se que tais comportamentos possam estar relacionados às diferenças de morfologia e tamanhos das nanopartículas A e B. Na Fig. 4.9, nota-se que embora ambos os

fabricantes indiquem formatos de partículas esféricas, as nanopartículas A apresentam-se nas formas cilíndricas com características distintas da nanopartícula B.

Figura 4.9 – Imagens obtida através de Microscopia Eletrônica por Varredura após processo de agitação ultrassônica. **a)** Nanopartícula A e **b)** Nanopartícula B.

4.2.1 Comparação dos dados experimentais com a literatura

Uma comparação dos resultados experimentais obtidos neste trabalho com resultados experimentais disponíveis na literatura foi realizada. Ainda nesta seção, uma comparação com modelos teóricos propostos para estimar a viscosidade dinâmica é apresentada.

A Fig. 4.10 apresenta uma comparação do aumento da viscosidade dinâmica determinada experimentalmente com o resultado teórico determinado por meio de métodos de previsão disponíveis na literatura.

A viscosidade efetiva foi estimada segundo o modelo clássico de Einstein (1956) e os métodos propostos por Brinkman (1952), Batchelor (1997), Wang (1999) e Maiga et al. (2004). Esta figura assemelha-se a Fig 2.4 apresentada no Capítulo 2 deste trabalho, exceto pela inclusão dos dados experimentais levantados no presente estudo. Como mencionado anteriormente, os modelos propostos por Einstein (1956), Brinkman (1952) e Batchelor (1997) não preveem adequadamente os dados experimentais exibidos nesta figura.

Figura 4.10 - Comparação entre dados experimentais e modelos teóricos na determinação da viscosidade efetiva para temperaturas que variam entre 20 e 30°C.

Nota-se que segundo os resultados levantados neste estudo para as nanopartículas A e B, o incremento na viscosidade se assemelha aos dados experimentais de Koley e Dey (2010) para nanopartículas de diâmetro médio de 50 nm e aos dados de Masoumi e Behzadmehr (2009) para nanopartículas com diâmetro médio de 13 nm.

4.3 Ângulo de contato

Este item descreve os valores obtidos para ângulos de contato estáticos determinados a partir de registros fotográficos. Um exemplo de uma fotografia utilizada na análise do ângulo de contato em relação à superfície de alumínio encontra-se ilustrada na Fig. 4.11.

Figura 4.11 - Imagem de uma gota de nanofluido ilustrando o ângulo de contato θ entre a gota do líquido e a superfície sólida lisa.

A Fig. 4.12 apresenta a variação do ângulo de contato estático com o incremento da concentração de nanopartículas de alumina em água para temperatura ambiente.

Figura 4.12 – Valores dos ângulos de contato estático medidos. ($T \approx 25^\circ\text{C}$).

Segundo a Fig. 4.12, o ângulo de contato decresce com o incremento da concentração, resultando no aumento da molhabilidade do fluido base. Este resultado é similar ao observado na literatura (COURSEY e KIM, 2008). As barras de incerteza apresentadas na Fig. 4.12 estão relacionadas ao desvios-padrão das medidas para diferentes amostras em cada concentração volumétrica. No Apêndice A, encontra-se descrito em detalhes o procedimento utilizado para estimativa da incerteza das medidas do ângulo de contato.

5. CONCLUSÕES E RECOMENDAÇÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

Nesta dissertação, inicialmente, foi realizada uma extensa análise da literatura envolvendo a determinação da condutividade térmica, viscosidade dinâmica e ângulo de contato de nanofluidos. Foram levantados estudos experimentais e métodos para previsão destas propriedades. De uma maneira geral, verificou-se que estudos para condições similares apresentam resultados distintos e que os métodos de previsão, geralmente, não proporcionam resultados próximos aos dados empíricos. Segue neste item uma descrição das principais conclusões levantadas neste estudo e sugestões para trabalhos futuros.

5.1 Conclusões

A partir dos resultados levantados neste estudo, verificou-se que a adição de nanopartículas a água ocasiona um incremento elevado da condutividade térmica e da viscosidade dinâmica em relação ao fluido base. Tal incremento se eleva com o aumento da concentração de nanopartículas. Para ilustrar, cita-se o fato de um nanofluido com concentração volumétrica de 1,5% apresentar um incremento na condutividade térmica na ordem de 40%. Já para a viscosidade, obteve-se um incremento de 75% a temperatura de 20°C para concentração volumétrica de 1,5%.

Conclui-se também que, embora ambas nanopartículas A e B apresentem incremento significativo na viscosidade dinâmica, comportamentos distintos foram observados com a variação da temperatura. Embora os dados dos fabricantes indiquem características similares, acredita-se que tais diferenças estejam relacionadas a morfologia e tamanho distintos das nanopartículas conforme observado através de imagem de MEV. Além disso, observou-se que os nanofluidos produzidos apresentam comportamento de fluidos Newtonianos.

Os valores de ângulo de contato estático apresentaram comportamento esperado, isto é, obteve-se uma redução no ângulo de contato, ou seja, um incremento na molhabilidade da superfície com o aumento da concentração volumétrica de nanopartículas.

Os modelos para previsão da viscosidade de soluções de particulados em um líquido base propostos por Einstein (1956), Brinkman (1952) e Batchelor (1997) não apresentam

previsões razoáveis dos dados experimentais levantados neste estudo. Estes apresentaram valores superiores aos modelos e a alguns estudos da literatura. Entretanto, vale ressaltar que autores também verificaram incrementos na viscosidade e na condutividade térmica superiores aos observados neste estudo.

5.2 Recomendações para trabalhos futuros

Como sugestões de trabalhos futuros, torna-se importante a verificação das propriedades fornecidas pelo fabricante quanto ao valor de densidade e tamanho da partícula. Analisar a influência do tempo de agitação na caracterização do nanofluido seria uma excelente oportunidade de aperfeiçoar o preparo de soluções. Sugere-se também a proposição de novos modelos para previsão da condutividade térmica e viscosidade de nanofluidos baseados em banco de dados amplos, caso os existentes não forneçam resultados razoáveis. Além disso, um estudo aprofundado do ângulo de contato estático e dinâmico (reco e avanço) para diferentes rugosidades auxiliaria na compreensão da influência da molhabilidade quando relacionada aos processos envolvendo transferência de calor com mudança de fase.

6. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ANOOP K. B.; KABELAC S.; SUNDARARAJAN T.; DAS SARIT K. (2009). Rheological and flow characteristics of nanofluids: Influence of electroviscous effects and particle agglomeration. **Journal of Applied Physics**. vol. 106.

ASSAEL, M. J.; CHEN, C. F.; METAXA, I.; WAKEHAM, W. A. (2004). Thermal Conductivity of Suspensions of Carbon Nanotubes in Water. **International Journal of Thermophysics**, vol.25, p. 971–985.

ASSAEL, M. J.; METAXA, I. N.; KAKOSIMOS, K.; CONSTANTINOU, D. (2006). Thermal Conductivity of Nanofluids – Experimental and Theoretical. **International Journal of Thermophysics**, vol. 27, p. 999-1017.

ASTM, C177-10 Standard test method for steady-state heat flux measurements an thermal transmission properties by means of guarded hot plate apparatus, In: Annual Book of ASTM Standards.

ASTM, D 5334-08 Standard Test Method for Determination of Thermal Conductivity of Soil and Soft Rock by Thermal Needle Probe Procedure, In: Annual Book of ASTM Standards.

ASTM, D 5930-09 Standard Test Method for Determination of Thermal Conductivity of Plastic By Means of a Transient Line Source Technique, In: Annual Book of ASTM Standards.

BATCHELOR, G.K. (1977). The effect of Brownian motion on the bulk stress in a suspension of spherical particles. **Jornal of Fluid Mechanics**, vol. 83, p. 97–117.

BEJAN, A., Heat Transfer, Wiley, New York, 1993

BHATTACHARYA, P.; NARA, S.; VIJAYAN, P.; TANG, T.; LAI, W.; PHELAN, P. E.; PRASHER, R. S.; SONG, D. W.; WANG, J. (2006). Characterization of the temperature oscillation technique to measure the thermal conductivity of fluids. **International Journal of Heat and Mass Transfer**, vol. 49 p. 2950-2956.

BLACKWELL, J. H. (1954). A transient-flow method for determination of thermal constants of insulating materials in bulk. **Journal of Applied Physics**, vol. 25, n. 2, p. 137-144.

BOER, J.; BUTTER, J.; GROSSKOPF, B.; JESCHKE, P. (1980). **Refractories Journal**, vol. 55, p. 22.

BRINKMAN, H. C., (1952). The viscosity of concentrated suspensions and solution. **Jornal of Chemical Physics**, vol. 20, p. 571–581.

BRUGGEMAN, D. A. G. (1935). Berechnung verschiedener physikalischer konstanten von heterogenen substanzen, I. Dielektrizitatskonstanten und leitfahigkeiten der mischkorper aus isotropen substanzen. **Annalen der Physik**, vol. 24, p. 636–679.

CHANDRASEKAR, M.; SURESH, S. (2009). A Review on the Mechanisms of Heat Transport in Nanofluids. **Heat Transfer Engineering**, vol. 30, p. 1136–1150.

CHANDRASEKAR, M.; SURESH, S.; BOSE, A.C. (2010). Experimental investigations and Theoretical Determination of Thermal Conductivity and Viscosity of Al_2O_3 /water nanofluid. **Experimental Thermal and Fluid Science**, vol. 34, p. 210–216.

CHEN H.; DING Y.; TAN C. (2007). Rheological behaviour of nanofluids. **New Journal of Physics**, vol. 9, p. 367.

CHOI, S. U. S. (1995). Developments and Applications of non-Newtonian Flows”, **ASME FED**, vol.66, p. 99–105.

CHOI, S. U. S. (2001). Anomalous Thermal Conductivity Enhancement in Nanotube Suspensions. **Applied Physics Letters**, v. 79, p. 2252-2254.

CHON, C. H.; KIHM, K.; LEE, S. P.; CHOI, S. U. (2005). Empirical Correlation Finding the Role of Temperature and Particle Size for Nanofluid (Al_2O_3) Thermal Conductivity Enhancement. **Applied Physics Letters**, vol. 87, 153107.

CHOPKAR, M.; SUDARSHAN, S.; DAS, PK.; MANNA, I. (2008). Effect of particle size on thermal conductivity of nanofluid. **Metallurgical and Materials Transactions A**, vol. 39, p. 1535-1542.

CIENFUEGOS, F. **Estatística aplicada ao laboratório**. Rio de Janeiro: Interciência, 2005.

CORCIONE, M. (2011). Empirical correlating equations for predicting the effective thermal conductivity and dynamic viscosity of nanofluids. **Energy Conversion and Management**, vol. 52, p. 789–793.

COURSEY, J.S.; KIM, J. (2008). Nanofluid boiling: The effect of surface wettability. **International Journal of Heat and Fluid Flow**, p. 1577.

DAS, S.K.; PUTRA, N.; THIESEN, P.; ROETZEL, W. (2003). Temperature dependence of thermal conductivity enhancement for nanofluids. **ASME Trans. J. Heat Transfer**, vol. 125, pp. 567–574.

DO, K. H.; HA, H. J.; JANG, S. P., (2010). Thermal resistance of screen mesh wick heat pipes using the water-based Al_2O_3 nanofluids, **International Journal of Heat and Mass Transfer**, vol. 53 p. 5888–5894.

DONG-WOOK, OH.; JAIN, A.; EATON, J. K.; GOODSON, K. E.; LEE, J. S. (2008). Thermal conductivity measurement and sedimentation detection of aluminum oxide nanofluids by using the 3x method. **International Journal of Heat and Fluid Flow**, vol. 29, p. 1456–1461.

DUANGTHONGSUK, W.; WONGWISES, S. (2008). Effect of thermophysical properties models on the predicting of the convective heat transfer coefficient for low concentration nanofluid, **International Communications in Heat and Mass Transfer**, vol. 35, p. 1320–1326.

DUANGTHONGSUK, W.; WONGWISES, S. (2009). Measurement of Temperature-Dependent Thermal Conductivity and Viscosity of TiO_2 -Water Nanofluids. **Experimental Thermal and Fluid Science**, vol. 33, p. 706–714.

EASTMAN, J. A. ; CHOI, S. U. S. ; LI, S. ; SOYEZ, G. ; DIMELFI, R. J. ; THOMPSON, L. J. (1999). Novel Thermal Properties of Nanostructured Materials. **Materials Science Forum**, vol. 312-314, p. 629-634.

EASTMAN, J. A.; CHOI, S. U. S.; LI, S.; THOMPSON, L. J.; SHINPYO, L. (1997). Enhanced Thermal Conductivity Through the Development of Nanofluids. Materials Research Society Symposium - Proceedings, **Nanophase and Nanocomposite Materials II**, vol. 457, p 3-11.

EINSTEIN, A. (1956). **Investigations on the Theory of the Brownian Movement**. Dover Publications, New York.

ELSHERBINI, A.I.; JACOBI, A.M. (2006). Retention forces and contact angles for critical liquid drops on non-horizontal surfaces. **Journal of Colloid and Interface Science**, vol. 299, p. 841–849

FAN, J.; WANG, L. (2011). Review of Heat Conduction in Nanofluids. **Journal of Heat Transfer**, vol.133, 040801/1-040801/14.

FONSECA, H.M. (2007). **Caracterização Termofísica de Nanofluidos**. 121f. Dissertação (Mestrado) – Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2007.

HAMILTON, R. L.; CROSSER, O. K. (1962). Thermal Conductivity of Heterogeneous Two Component Systems. **Industrial and Engineering Chemistry Fundamentals**, p. 187-191.

HUKSEFLUX. (2001). TP08 small size non-steady-state probe for thermal conductivity measurement. **Hukseflux Thermal Sensors**. Delft, The Netherlands.

HWANG Y.; LEE, J.-K. , LEE, J-K; JEONG, Y-M; CHEONG, S; AHN Y-C ; KIM S. H.; (2008). Production and dispersion stability of nanoparticles in nanofluids. **Powder Technology**, vol. 186, p. 145–153.

INCERPI, P.A. (2008). **Incerteza de medição – método proposto para a análise da conformidade do produto**. 139f. Dissertação (Mestrado) – Universidade Federal de Itajubá, Itajubá, 2008.

INCROPERA, F.P., DEWITT, D. P., 2001. **Fundamentals of Heat and Mass Transfer**. John Wiley & Sons, New York.

KAKAÇ, S.; PRAMUANJAROENKIJ, A. (2009). Review of convective heat transfer enhancement with nanofluids. **International Journal of Heat and Mass Transfer**, vol. 52, p. 3187-3196.

KARIMI, H.; YOUSEFI, F.; RAHIMI, M. R. (2011). Correlation of Viscosity in Nanofluids using Genetic Algorithm-neural Network (GA-NN). **World Academy of Science, Engineering and Technology**, vol. 73.

KEBLINSKI, P.; EASTMAN, J. A.; CAHILL, D. G. (2005). Nanofluids for Thermal Transport. **Materials Today**, p. 36-44.

KIM, J-K.; JUNG, J. Y.; KANG, Y. T. (2007). Absorption performance enhancement by nano-particles and chemical surfactants in binary nanofluids, vol. 30, p. 50-57.

KLEIN, S.A. (2003). Engineering Equation Solver (EES). Academic Version.

KOLE, M.; DEY, T. K. (2010). Viscosity of alumina nanoparticles dispersed in car engine coolant. **Experimental Thermal and Fluid Science**, vol. 34, p. 677–683.

KOLE, M.; DEY, T. K. (2011). Effect of aggregation on the viscosity of copper oxide-gear oil nanofluids. **International Journal of Thermal Sciences**, vol. 50, p.1741-1747.

KONDURU, V. (2010). **Static and Dynamic Contact Angle Measurement on Rough Surfaces Using Sessile Drop Profile Analysis with Application to Water Management in Low Temperature Fuel Cells**, 95f. Dissertação (Mestrado) - Michigan Technological University, Michigan. 2010.

KUMAR, P C M.; KUMAR J., SENDHILNATHAN, S.; (2010). Theoretical model to determine the thermal conductivity of nanofluids. **International Journal of Engineering Science and technology**, vol. 2, p. 2846-2852.

LEE, J. H.; HWANG, K. S.; JANG, S. P.; LEE, B. H.; KIM J. H.; CHOI, S. U. S.; CHOI, C. J. (2008). Effective viscosities and thermal conductivities of aqueous nanofluids containing low volume concentrations of Al_2O_3 nanoparticles. **International Journal of Heat and Mass Transfer**, vol. 51, p. 2651–2656.

LEE, S. P., CHOI, S. U. S., LI, S., E EASTMAN, J. A. (1999). Measuring Thermal Conductivity of Fluids Containing Oxide Nanoparticles, **ASME J. Heat Transfer**, vol. 121, p. 280–289.

LONG, J.; HYDER, M. N.; HUANG, R. Y. M.; CHEN, P. (2005). Thermodynamic modeling of contact angles on rough, heterogeneous surfaces. **Advances in Colloid and Interface Science.**, vol. 118, p. 173-190.

LUZ, A. P.; RIBEIRO, S.; PANDOLFELLI, V. C. (2008). Use of the wettability in the investigation of the corrosion behaviour of the refractory materials. **Cerâmica**, vol. 54, p. 174-183.

LUZ, A.P.; RIBEIRO, S.; PANDOLFELLI, V.C. (2008). Review article: Use of the wettability in the investigation of the corrosion behaviour of the refractory materials. **Cerâmica**, vol. 54 p. 174-183.

MAIGA, S. E. B.; NGUYEN, C. T.; GALANIS, N.; ROY, G. (2004). Hydrodynamic and thermal behaviours of a nanofluid in a uniformly heated tube. *Computational Studies*, **WIT Press**, Southampton, SO40 7AA, United Kingdom, Portugal, vol. 5, p. 453–462.

MAMUT, E. (2006). Characterization of Heat and Mass Transfer Properties of Nanofluids”, **Romanian Journal of Physics**, vol. 51, n. 1–2, p. 5–12.

MASOUMI, N. S. E BEHZADMEHR, A. (2009). A new model for calculating the effective viscosity of nanofluids. **Jornal of Physics D: Applied Physics**, vol. 42, 055501.

MCKRELL, T.; BUONGIORNO, J.; HU, L. W. (2010). Heat Transfer of Nanofluids – Boom Or Bust. **7th International Conference on Heat Transfer**, Fluid Mechanics and Thermodynamics (HEFAT 2010), 19-21 July 2010, Antalya, Turkey.

MURSHED, S. M. S.; LEONG, K. C.; YANG, C. (2005). Enhanced Thermal Conductivity of TiO₂-water Based Nanofluids. **International Journal of Thermal Sciences**, vol. 44, p. 367-373.

MURSHED, S. M. S.; LEONG, K. C.; YANG, C. (2008). Investigations of thermal conductivity and viscosity of nanofluids. **International Journal of Thermal Sciences**, vol. 47, p. 560–568.

MURSHED, S.M.S.; LEONG, K.C.; YANG C. (2005). Enhanced thermal conductivity of TiO₂—water based nanofluids. **International Journal of Thermal Sciences**, vol. 44 p. 367–373.

NAMBURU, P. K.; KULKARNI, D. P.; MISRA, D.; DAS, D. K. (2007a). Viscosity of copper oxide nanoparticles dispersed in ethylene glycol and water mixture. **Experimental Thermal and Fluid Science**, vol. 32, p. 397–402.

NAMBURU, P.K., KULKARNI, D.P., DANDEKAR, A. AND DAS, D.K. (2007b). Experimental investigation of viscosity and specific heat of silicon dioxide nanofluids. **Micro & Nano Letters**, vol. 2, p. 67–71.

Nanum Nanotecnologia S.A, Belo Horizonte, MG, Brazil, <http://www.nanum.com.br>

NGUYEN, C. T., DESGRANGES, F., GALANIS, N., ROY, G., MARÉ, T., BOUCHER, S. e MINTSA, H. A. (2008). Viscosity data for Al_2O_3 –water nanofluid—hysteresis: is heat transfer enhancement using nanofluids reliable?. **International Journal of Thermal Sciences**, vol. 47, p. 103–111.

ORIGINLAB. **Origin**. Version 7.5. Northampton: OriginLab Corporation, 2008.

ÖZISIK, M. N. (1990). **Heat Transfer – A Basic Approach**, McGraw-Hill, Inc., New York, USA.

ÖZISIK, M. N.; ORLANDE, H. R. B. (2000). **Inverse heat transfer – fundamentals and application**. Taylor & Francis, New York, USA.

PAK, B. C.; CHO, Y. I. (1998). Hydrodynamic and Heat Transfer Study of Dispersed Fluids with Submicron Metallic Oxide Particles. **Experimental Heat Transfer**, vol. 11, p. 151–170.

PRAKASH, N. M. (2005). **Determination of coefficient of thermal expansion of single-walled carbon nanotubes using molecular dynamics simulation**. 64.f. Dissertation Master of Science - The Florida State University, 2005.

RAMOS, S. M. M.; BENYAGOUR, A.; CANUT, B.; JAMOIS, C. (2009). Superoleophobic Behavior Induced by Nanofeatures on Oleophilic Surfaces. **Langmuir**, vol. 26, p. 5141–5146.

RAUDZIS C.E.; SCHATZ, F. E WHARAM, D. (2003). Adoption of the 3w-Method for testing of MEMS, **Nanotech**.

RIBATSKI, G.; CABEZAS-GÓMEZ, L.; NAVARRO, H. A.; SAIJ-JABARDO, J.M., (2007) **The Advantages of Evaporation in Micro- Scale channels to Cool Microeletronic Devices**. Reterm - Thermal Engineering.

SALINAS, S. R. A. (2005). Einstein e a teoria do movimento browniano (Einstein and the theory of the Brownian movement). **Revista Brasileira de Ensino de Física**, v. 27, p. 263 – 269.

SANTOS, W. N. (2002). O método de fio quente: técnica em paralelo e técnica de superfície. **Cerâmica**, vol. 48, p. 86.

THOME, J. R.; RIBATSKI, G. (2007). Boiling and two-phase flow in micro-channels. In: Albert Renken; Volker Hessel; Yong Wang; Jaap Schouten; Jun-ichi Yoshida. **Handbook of Micro Process Engineering**.

VAJJHA, R. S.; DAS, D. K. (2009). Experimental determination of thermal conductivity of three nanofluids and development of new correlations. **International Journal of Heat and Mass Transfer**, vol. 52, p. 4675–4682.

WANG, X. Q.; MUJUMDAR A. S. (2007). Heat transfer characteristics of nanofluids: a review. **International Journal of Thermal Sciences**, vol. 46, p. 1–19.

WANG, X. Q.; MUJUMDAR, A. S. (2007). Heat Transfer Characteristics of Nanofluids: A Review. **International Journal of Thermal Sciences**, vol. 46, p. 1–19.

WANG, X.; XU, X.; CHOI, S. U. S. (1999). Thermal conductivity of nanoparticles–fluid mixture. **Jornal of Thermophysics and Heat Transfer**, vol. 13, p. 474–480.

WASP, E. J.; KENNY, J.P.; GANDHI, R.L. (1999). **Solid–liquid Slurry Pipeline Transportation**, Bulk Materials Handling, Trans Tech Publications, Germany.

WEN, D. S.; DING, Y. L. (2004). Experimental investigation into convective heat transfer of nanofluids at entrance area under laminar flow region. **International Journal of Heat and Mass Transfer**, vol. 47, p. 5181–5188.

WEN, D.; DING, Y. (2005). Formulation of nanofluids for natural convective heat transfer applications, **International Journal of Heat and Fluid Flow**, vol. 26, p. 855–864.

WEN, D.; LIN, G.; VAFAEI, S.; ZHANG, K. (2009). Review of nanofluids for heat transfer applications. **Particuology**, vol. 7, p. 141–150.

XIE, H.; WANG, J.; XI, T. G.; LIU, Y.; AI, F. (2002). Thermal conductivity enhancement of suspensions containing nanosized alumina particles. **Journal of Applied Physics**, vol. 91, p. 4568–4572.

XUAN, Y. M.; LI, Q. (2000). Heat transfer enhancement of nanofluids. **International Journal of Heat and Fluid Flow**, vol. 21, p. 58–64.

YAMADA, E.; OTA, T. (1980). Effective thermal conductivity of dispersed materials, *Wa'rme- und Stoffu'bertragung*. vol. 13 p. 27–37.

YU, W.; CHOI, S. U. S. (2003). The Role of Interfacial Layers in the Enhanced Thermal Conductivity of Nanofluids: A Renovated Maxwell Model. **Journal of Nanoparticle Research**, vol. 5, p. 167–171.

YU, W.; CHOI, S. U. S. (2004). The Role of Interfacial Layers in the Enhanced Thermal Conductivity of Nanofluids: A Renovated Hamilton–Crosser Model. **Journal of Nanoparticle Research**, vol. 6, p. 355–361.

YU, W.; FRANCE, D. M.; ROUTBORT, J. L.; CHOI, S. U. S. (2008). Review and Comparison of Nanofluid Thermal Conductivity and Heat Transfer Enhancements. **Heat Transfer Engineering**, vol. 29, p. 432–460.

ZHANG, X.; GU, H.; FUJII, M. (2007). Effective Thermal Conductivity and Thermal Diffusivity of Nanofluids Containing Spherical and Cylindrical Nanoparticles. **Experimental Thermal and Fluid Science**, vol. 31, p. 593–599.

APÊNDICE A – ANÁLISE DE INCERTEZA

Neste item são apresentados os cálculos para a estimativa das incertezas nas medições realizadas para condutividade térmica, através do método da sonda linear TP-08 e para viscosidade dinâmica, realizadas com o reômetro LVDV-IIIU da Brookfield.

A.1 Condutividade térmica e ângulo de contato estático

A validação dos resultados tem como objetivo verificar a coerência dos dados medidos baseando-se em métodos considerados precisos segundo a literatura. A norma ISO 17025 recomenda que cada resultado deva vir acompanhado de dois parâmetros de qualidade básicos: valor e incerteza. As incertezas usadas nas medidas de condutividade térmica e nas medidas de ângulo de contato foram determinadas a partir de uma distribuição de t student.

A distribuição usada para amostras reduzidas, em geral inferiores a 30 elementos, é conhecida como distribuição de Student ou grau de confiança de Student e é dado pela seguinte equação:

$$t = \frac{\bar{X} - \mu}{\frac{S}{\sqrt{N}}} \quad (\text{A.1})$$

Através dos valores tabelados de t determina-se o intervalo de confiança em que se encontra a média da população, dada pela seguinte equação:

$$\mu = \bar{X} \pm \frac{t \cdot S}{\sqrt{N}} \quad (\text{A.2})$$

onde:

μ = média verdadeira (intervalo na média da população);

$\bar{X}$ = média aritmética (média da população);

N = número de elementos;

S = desvio-padrão;

t = função distribuição t de Student;

GL = grau de liberdade ($n-1$).

O t tabelado é determinado através do conhecimento do número de elementos (N) e do nível de confiança com que se deseja determinar o intervalo em que se encontra a média da população (μ). O nível usado neste trabalho é de 95% de confiança.

Os desvios-padrão foram calculados pela Eq. (A.3) representada abaixo:

$$S = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n (X_i - \bar{X})^2}{N - 1}} \quad (\text{A.3})$$

Para os valores de condutividade térmica, o cálculo da incerteza da média, realizado a partir da incerteza gerada por cada medida, segundo o fabricante ($\pm 3\% + 0.02$) W/m·K foi retirado de um trabalho realizado por Incerpi, (2008), onde o autor calcula essa incerteza através da Eq. (A.4):

$$U = \frac{\sigma}{\sqrt{n}} \quad (\text{A.4})$$

sendo U a incerteza desejada, chamada de incerteza do tipo A, σ a média avaliada, no caso a média das incertezas fornecidas pelo fabricante e n o número de amostras ou repetições.

Na Tabela A.1 são apresentados os valores da incerteza das medidas de condutividade térmica segundo o fabricante, somada a incerteza calculada através da distribuição de t Student.

Tabela A.1 - Incertezas das medidas de condutividade térmica.

Fluido	Incerteza (W/m.K)
Glicerina	0,02
Nanofluido com $\phi = 0,5\%$	0,03
Nanofluido com $\phi = 1\%$	0,02
Nanofluido com $\phi = 1,5\%$	0,03

Na Tabela A.2 são apresentados os valores da incerteza segundo uma distribuição de t Student, levando em consideração 5 medidas para cada concentração volumétrica estipulada. As medidas são baseadas em 5 registros fotográficos consecutivos para cada concentração volumétrica, realizados logo após a deposição da gota na superfície.

Tabela A.2 - Incertezas das medidas de ângulo de contato.

Fluido	Incerteza (Graus)
Água	1,02
Nanofluido com $\phi = 0,5\%$	0,24
Nanofluido com $\phi = 1\%$	1,84
Nanofluido com $\phi = 1,5\%$	2,05

A.2 Viscosidade dinâmica

As incertezas nas medidas de viscosidade foram calculadas seguindo as instruções contidas no manual do reômetro LVDV-IIIU da Brookfield, ou seja, 1% do fundo de escala.

O cálculo do fundo de escala (1%) foi realizado obedecendo a equação abaixo:

$$\text{Incerteza [cP]} = \text{TK} * \text{SMC} * \frac{10.000}{\text{RPM}} \quad (\text{A.5})$$

onde os valores de TK e SMC são tabelados em função do spindle (cone) e do modelo do reômetro.

Para o spindle CPE-40 o valor de SMC é 0,327 e para o modelo LVDV-III o valor de TK é 0,09373. Em seguida é avaliada a velocidade de rotação utilizada. Neste trabalho, a velocidade de rotação variou entre 100 e 150 rpm. Com isso, assumindo-se a menor velocidade, a incerteza calculada pelo fundo de escala é máxima, já que o fator RPM é inversamente proporcional a incerteza. Então, para o cálculo da incerteza usou-se RPM igual a 100. Aplicando-se 1% ao valor final, tem-se uma incerteza no valor de ($\pm 0,03$) cP ou (mPa.s). Este valor de incerteza, calculado através da equação contida no manual do aparelho é utilizado em todas as medida realizadas, já que as condições de operação foram as mesmas, isto é, mesmo spindle, e mesma velocidade de rotação (RPM).

Abaixo encontram-se as tabelas usadas no cálculo de incerteza, presentes no manual do equipamento.

Tabela A.3 – Tabela onde encontram-se os valores para SMC, na Eq.(A.5).

Table D1

SPINDLE	ENTRY CODE	SMC	SRC
RV1	01	1	0
RV2	02	4	0
RV3	03	10	0
RV4	04	20	0
RV5	05	40	0
RV6	06	100	0
RV7	07	400	0
HA1	01	1	0
HA2	02	4	0
HA3	03	10	0
HA4	04	20	0
HA5	05	40	0
HA6	06	100	0
HA7	07	400	0
HB1	01	1	0
HB2	02	4	0
HB3	03	10	0
HB4	04	20	0
HB5	05	40	0
HB6	06	100	0
HB7	07	400	0
LV1	61	6.4	0
LV2	62	32	0
LV3	63	128	0
LV4	64	640	0
LV5	65	1280	0
T-A	91	20	0
T-B	92	40	0
T-C	93	100	0
T-D	94	200	0
T-E	95	500	0
T-F	96	1000	0
ULA	00	0.64	1.223
SC4-14	14	125	0.4
SC4-15	15	50	0.48
SC4-16	16	128	0.2929
SC4-18	18	3.2	1.32
SC4-21	21	5	0.93
SC4-25	25	512	0.22

Continuação da Tabela A.3.

Table D1 (continued)

SPINDLE	ENTRY CODE	SMC	SRC
SC4-27	27	25	0.34
SC4-28	28	50	0.28
SC4-29	29	100	0.25
SC4-31	31	32	0.34
SC4-34	34	64	0.28
SC4-37	37	25	0.36
CP40	40	0.327	7.5
CP41	41	1.228	2
CP42	42	0.64	3.8
CP51	51	5.12	3.84
CP52	52	9.83	2
Spiral Adapter	70	105	0.677
Thermosel DIN spindle	81	3.7	1.29
SSA DIN spindle for 13R or 13RP chamber	82	3.75	1.29
SSA DIN spindle for 7R or 7RP chamber	83	12.09	1.29
ULA DIN spindle	85	1.22	1.29
ULA DIN spindle	86	3.65	1.29
ULA DIN spindle	87	12.13	1.29

Tabela A.4 – Tabela onde encontram-se os valores para TK, na Equação (A.5).

Table D2

MODEL	TK	MODEL CODE ON DV-III SCREEN
LVDV-III+	0.09373	LV
2.5xLVDV-III+	0.2343	4L
5xLVDV-III+	0.4686	5L
1/4 RVDV-III+	0.25	1R
1/2 RVDV-III+	0.5	2R
RVDV-III+	1	RV
HADV-III+	2	HA
2xHADV-III+	4	3A
2.5xHADV-III+	5	4A
HBDV-III+	8	HB
2xHBDV-III+	16	3B
2.5xHBDV-III+	20	4B
5xHBDV-III+	40	5B