



**André Ricardo  
Alves da Fonseca  
Bento**

**Caraterização Termofísica de Nanofluidos**





**André Ricardo  
Alves da Fonseca  
Bento**

## **Caraterização Termofísica de Nanofluidos**

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



Dedico este trabalho aos meus Pais, Irmão e Avós pelo enorme apoio, assim como a todos os que contribuíram construtivamente na minha formação acadêmica.



## **o júri**

presidente

**Professor Doutor Nelson Amadeu Dias Martins**  
Professor Auxiliar, Universidade de Aveiro

vogal

**Professor Doutor Luís António da Cruz Tarelho**  
Professor Auxiliar, Universidade de Aveiro

orientadora

**Professora Doutora Mónica Sandra Abrantes de Oliveira Correia**  
Professora Auxiliar, Universidade de Aveiro



## **agradecimentos**

Um especial obrigado à minha orientadora Doutora Mónica Oliveira, Professora Auxiliar do Departamento de Engenharia Mecânica da Universidade de Aveiro, pela oportunidade de realização desta dissertação e por todo o valioso acompanhamento ao longo da mesma.

Fica também um sentimento de gratidão para com o grupo de investigação que todo o apoio me prestou, nomeadamente para com o Mestre Bruno Abreu, Mestre André Válega, Mestre Luis Afonso e Inês Matos.



**palavras-chave**

nanofluidos, densidade, massa volúmica, nanotubos de carbono, modelo densidade de nanofluidos

**resumo**

Em resposta à carência social de soluções sustentáveis, a comunidade científica iniciou o estudo acerca dos nanofluidos devido ao seu potencial em sistemas de transferência de calor, relacionada com o aumento da condutividade térmica dos mesmos, quando comparada com a dos fluidos base, que resultará na miniaturização das soluções tornando-as mais eficientes e menos carentes de recursos naturais.

As propriedades de transferência de calor destes fluidos, como a condutividade térmica tem sido alvo de inúmeros estudos ao invés de outras propriedades termofísicas, como por exemplo a densidade, que têm ficado por estudar e assim, possivelmente uma das razões que podem explicar a baixa aplicação dos nanofluidos na indústria.

No âmbito deste trabalho, estudou-se empiricamente o comportamento da densidade de nanofluidos de base aquosa com nanotubos de carbono de parede múltipla e assim avaliar as previsões resultantes do único modelo físico para o efeito, o modelo de Pak e Cho.

Para a concretização deste estudo, são apresentadas metodologias rigorosas e reprodutíveis para a produção deste tipo de nanofluidos, bem como os métodos mais importantes para a aferição da sua estabilidade coloidal, assegurando assim o rigor da sua produção.

Após a obtenção dos nanofluidos estáveis, realizou-se uma análise comparativa conducente a uma base de dados obtida experimentalmente que visa quantificar a influência relativa dos distintos fatores de controlo no modelo preditivo para a densidade existente. Os fatores de controlo alvo de análise são: temperatura, fluido base, geometria da nanopartícula (relação diâmetro - comprimento) e concentração volúmica das nanopartículas.

Assim, após a aquisição de uma base de dados de confiança e da quantificação do desvio em relação à literatura, induzido por combinações de fatores de controlo, desenvolveu-se e validou-se um modelo físico-matemático, que possibilitará a previsão mais acertada da densidade para este tipo de nanofluidos.



**keywords**

nanofluids, density, volumic mass, carbon nanotubes, density model of nanofluids

**abstract**

Looking forward for social needs and environmentally sustainable solutions, the scientific community began the study of nanofluid properties, mainly due to its high potential in heat transfer systems, as the carbon tubes present high thermal conductivity that will pave the road to device miniaturization, with concomitant gain of efficiency and less demanding in terms of consumption of natural resources.

The heat transfer properties of the carbon nanotubes based nanofluids, in parallel with its thermal conductivity was been studied in detail, however, other thermophysical properties, such as density lacks for a detailed analysis that precludes the dissemination of the nanofluids in the industrial context.

In this work, one makes the empirical study of water-based multi-walled carbon nanofluids' density, that were compared using the single physical model to the effect, the Pak and Cho model.

To implement the study, rigorous and reproducible methodologies to produce and test the colloidal stability, thus ensuring its rigorous production, are presented.

After the production of stable nanofluids, a comparative analysis was made looking ahead to the construction of an experimental database that intends to quantify the relative role of distinct control factors according to the existing predictive model such as temperature, base fluid, nanoparticle's geometry and concentration.

Thus, after the acquisition of a reliable database and quantification of deviations in comparison to the literature results, induced by the control factors combination, a physic and mathematical model was developed and validated, that will ensure the future determination of the density of the kind of nanofluids studied with improved accuracy.



## 1. Índice Geral

Índice de Figuras .....	iii
Índice de Tabelas.....	v
Nomenclatura .....	vi
1. Introdução .....	1
1.1. Síntese do Capítulo .....	1
1.2. Motivação e Questão-chave do Problema.....	2
1.3. Revisão Bibliográfica.....	5
1.3.1. Preparação de Nanofluidos.....	6
1.3.2. Estabilidade de Nanofluidos.....	7
1.3.3. Densidade dos Nanofluidos.....	10
1.3.3.1. Técnicas de Aferição de Densidade em Fluidos .....	10
1.3.3.2. Densímetro do Tipo Oscilador.....	12
1.3.3.3. Conclusões de Simulações de Dinâmica Molecular .....	14
1.3.3.4. Estado da Investigação Experimental .....	15
2. Materiais e Métodos.....	19
2.1. Síntese do Capítulo .....	19
2.2. Nanofluidos com <i>MWCNTs</i> .....	19
2.3. Desenho de Experiências .....	19
2.4. Funcionalização das Nanopartículas .....	22
2.4.1. Qualidade da Funcionalização dos <i>MWCNTs</i> .....	24
2.4.1.1. Identificação dos Grupos Funcionais Produzidos.....	24
2.4.1.2. Avaliação do Comportamento Térmico .....	26
2.4.1.3. Avaliação da Distribuição de Tamanhos das Nanopartículas .....	28
2.5. Metodologia da Dispersão .....	30
2.6. Metodologia da Medição da Densidade .....	31
2.7. Análise Global de Erros.....	31
3. Calibração do Procedimento Experimental.....	33
3.1. Síntese do Capítulo .....	33
3.2. Calibração Térmica .....	33
4. Análise dos Resultados e Modelação Comportamental .....	36

## Índices

4.1. Síntese do Capítulo .....	36
4.2. Validação dos Resultados .....	36
4.3. Análise Paramétrica .....	37
4.3.1. Influência da Geometria dos <i>MWCNTs</i> e sua Concentração Volúmica....	38
4.4. Comparação do Modelo Teórico com os Dados Experimentais .....	40
4.5. Análise de Efeito Global .....	44
4.6. Proposta de um Modelo e sua Incerteza .....	46
5. Conclusões e Trabalhos Futuros .....	52
6. Referências.....	54
Anexos .....	62

## Índice de Figuras

Figura 1.1 Condutividade Térmica de Sólidos e Líquidos Comuns.....	4
Figura 1.2 Nanotubos de carbono de parede simples (a) e parede múltipla (b).....	5
Figura 1.3 Representação esquemática do aparato de medição com um densímetro.....	12
Figura 2.1 Imagem SEM de <i>MWCNTs</i> prístinos (a) e funcionalizados (b) .....	24
Figura 2.2 Espectro de FTIR comparando <i>MWCNTs</i> prístinos e funcionalizados.....	26
Figura 2.3 Gráfico da análise TGA e conseqüente comparação entre <i>MWCNTs</i> prístinos e funcionalizados (d50-80 110-20) (adaptado de Lamas, 2013).....	28
Figura 2.4 Ilustração de uma imagem SEM de uma dispersão de <i>MWCNTs</i> (a) e representação esquemática do procedimento de medida usado (b) (adaptado de Lamas, 2013) .....	30
Figura 3.1 Imagem representativa das bolhas de ar presentes na amostra durante os primeiros ensaios experimentais com água destilada. ....	33
Figura 3.2 Gráfico resultante da calibração experimental com água destilada, na qual o erro relativo é constante e admissível ao longo da temperatura.....	35
Figura 4.1 Imagem ilustrativa da agregação dos <i>MWCNTs</i> às paredes do tudo após medição e consecutiva limpeza de todos os nanofluidos. ....	36
Figura 4.2 Gráfico comparativo da água destilada medida com o tubo afetado pelas medições de nanofluidos com partículas agregadas nas paredes, relativamente aos dados da água ultra pura fornecidos e aconselhados pelo fabricante para a calibração do dispositivo.....	37
Figura 4.3 Gráfico representativo das densidades dos nanofluidos com 0,25% de concentração volúmica de <i>MWCNTs</i> com razões de aspeto distintas, num fluido base caraterizado por uma solução aquosa com 30% de etilenoglicol. ....	39

## Índices

- Figura 4.4 Gráfico representativo das densidades dos nanofluidos com 0,75% de concentração volúmica de *MWCNTs* com razões de aspeto distintas, num fluido base caracterizado por uma solução aquosa com 30% de etilenoglicol..... 39
- Figura 4.5 Gráfico representativo das densidades dos nanofluidos com 1,5% de concentração volúmica de *MWCNTs* com razões de aspeto distintas, num fluido base caracterizado por uma solução aquosa com 30% de etilenoglicol..... 40
- Figura 4.6 Gráfico representativo das densidades dos fluidos base utilizados na preparação dos nanofluidos e da água destilada. .... 41
- Figura 4.7 Gráfico representativo das densidades dos nanofluidos com *MWCNTs* d60-100 11-2 tendo como fluido base uma solução aquosa com 60% de etilenoglicol e respetivas previsões teóricas segundo Pak e Cho..... 42
- Figura 4.8 Gráfico representativo das densidades dos nanofluidos com *MWCNTs* d20-40 11-2 tendo como fluido base uma solução aquosa com 30% de etilenoglicol e respetivas previsões teóricas segundo Pak e Cho..... 43
- Figura 4.9 Gráfico representativo das densidades dos nanofluidos com *MWCNTs* d20-40 110-30 tendo como fluido base uma solução aquosa com 30% de etilenoglicol e respetivas previsões teóricas segundo Pak e Cho..... 43
- Figura 4.10 Gráfico ilustrativo das diferenças entre os resultados obtidos e o modelo preditivo dos nanofluidos com *MWCNTs* numa solução aquosa com 30% de etilenoglicol. .... 45
- Figura 4.11 Gráfico ilustrativo das diferenças entre os resultados obtidos e o modelo preditivo dos nanofluidos com *MWCNTs* numa solução aquosa com 60% de etilenoglicol. .... 46

## Índice de Tabelas

Tabela 1.1 Propriedades termofísicas da água e do etilenoglicol à temperatura ambiente (Incropera, 2006).....	3
Tabela 1.2 Resumo do estado da arte da medição experimental de densidades de nanofluidos. ....	17
Tabela 2.1 Designação dos vários tipos de nanopartículas e suas principais caraterísticas (adaptado de (Lamas, 2013))......	20
Tabela 2.2 Resumo do Desenho de Experiências .....	21
Tabela 2.3 Substâncias e suas quantidades na preparação das amostras medidas.....	23
Tabela 2.4 Perda de massa medida por TGA a 323,15 K e 1023,15 K, para <i>MWCNTs</i> funcionalizados (adaptado de Lamas, 2013) .....	28
Tabela 2.5 Lista dos instrumentos utilizados e respetivas precisões. ....	32
Tabela 4.1 Resumo dos nanofluidos alvo para análise paramétrica e respetiva densidade e razão de aspeto. ....	38
Tabela 4.2 Fatores de correção para o cálculo da densidade de todos os nanofluidos alvo de análise.....	47
Tabela 4.3 Análise da incerteza do modelo proposto, caraterizada pelo erro relativo entre este e os dados experimentais para nanofluidos com <i>MWCNTs</i> d20-40 /10-30.....	48
Tabela 4.4 Análise da incerteza do modelo proposto, caraterizada pelo erro relativo entre este e os dados experimentais para nanofluidos com <i>MWCNTs</i> d60- 100 /1-2.....	49
Tabela 4.5 Análise da incerteza do modelo proposto, caraterizada pelo erro relativo entre este e os dados experimentais para nanofluidos com <i>MWCNTs</i> d50-80 /10-20.....	50

**Nomenclatura**

$\rho$	Densidade	[kg/m <sup>3</sup> ]
$\varphi$	Fração volúmica	[%]
$\eta$	Viscosidade intrínseca	[Pa.s]
$k$	Condutividade térmica	[W.m <sup>-1</sup> .K <sup>-1</sup> ]
$h$	Coefficiente de transferência de calor por convecção	[W.m <sup>-2</sup> .K <sup>-1</sup> ]
$Nu$	Número de Nusselt	
$T$	Temperatura	[K]
$D$	Diâmetro do tubo	[m]
$L$	Comprimento do tubo	[m]
$EG$	Etilenoglicol	
$AD$	Água destilada	
CNT	Nanotubo de carbono ( <i>Carbon Nanotube</i> )	
SWCNT	Nanotubo de carbono de parede simples	
MWCNT	Nanotubo de carbono de parede múltipla	
$nf$	Nanofluido	
$fb$	Fluido base	
$p$	Partícula	
$v$	Volume específico da substância	[m <sup>3</sup> .kg <sup>-1</sup> ]
$V$	Volume	[m <sup>3</sup> ]
$m$	Massa	[kg]
$c$	Velocidade do som	[m.s <sup>-1</sup> ]
$\tau$	Período de oscilação	[s]
SEM	Microscopia eletrónica de varrimento	
FTIR	Espectroscopia infravermelha da transformada de Fourier	
TGA	Análise termo-gravimétrica	
$F_c$	Fator de correção	
$E_r$	Erro relativo	
$E_g$	Efeito global	

# 1. Introdução

## 1.1. Síntese do Capítulo

A suspensão de nanopartículas dispersas em qualquer fluido base denominam-se de nanofluidos. Estas nanopartículas possuem dimensões superiores a 1 nm e pelo menos uma dimensão inferior a 100 nm, em que, após a formação de uma mistura coloidal entre estas e os fluidos base convencionais, revelam um papel importante na otimização dos sistemas de transferência de calor.

Tendo em vista o correto dimensionamento de sistemas de transferência de calor com nanofluidos, é fundamental que se proceda a uma boa caraterização termofísica dos mesmos.

Deste modo, esta dissertação prende-se com o estudo, medição e análise da densidade de nanofluidos. Assim, a análise incide sobre uma base de dados de nanofluidos onde serão analisados dois fluidos base, várias geometrias e frações volúmicas de nanotubos de carbono (*multi-walled carbon nanotubes - MWCNTs*), bem como um intervalo algo amplo de temperatura. A caraterização desta propriedade visa estabelecer relações que possam constituir as premissas conducentes á modelação da densidade de nanofluidos, contribuindo para a utilização destes nas diversas aplicações em engenharia para os quais apresentam potencial.

Com este capítulo pretende-se apresentar o estado da arte sobre esta temática, ou seja, a contextualização necessária desta tecnologia, para uma correta perceção da problemática existente e do desenvolvimento necessário.

## 1.2. Motivação e Questão-chave do Problema

Tendo em conta a necessidade crescente de otimização de processos e recursos para um desenvolvimento sustentável, a carência insaciável de soluções com rendimentos superiores aos convencionais é evidente.

No que diz respeito aos sistemas de transferência de calor, a tendência é a miniaturização com vista à obtenção de soluções mais compactas e mais eficientes tendo como consequências óbvias a redução da área de permuta e a quantidade de fluido de trabalho. Sendo assim, o desenvolvimento científico e tecnológico neste sentido é certamente uma contribuição para uma sociedade mais sustentável.

Para a transferência de calor por convecção, a lei de Newton, relaciona o fluxo de calor ( $Q$ ) com o coeficiente de convecção ( $h$ ), a área relativa à transferência ( $A$ ) e do diferencial de temperatura entre os dois meios ( $\Delta T$ ), sendo expressa pela seguinte equação:

$$Q = h \cdot A \cdot \Delta T \quad (1.1)$$

com

$$h = Nu \cdot \frac{k}{L}, \quad (1.2)$$

onde  $Nu$  é o número de Nusselt,  $L$  é a dimensão característica do sistema e  $k$  é a condutividade térmica do sistema (Incropera, 2006).

Da análise da equação acima apresentada a transferência de calor pode ser melhorada aumentando qualquer um dos seus parâmetros, mas o que se verifica é que ambos têm as suas limitações. O aumento da área da superfície tem como limitação a sucessiva miniaturização dos equipamentos pelo que têm vindo a ser desenvolvidas novas tecnologias como microcanais de transferência de calor com relação área-superfície melhorada (Khan e Fartaj, 2011; Mohamed *et al.*, 2011; Siddique e Khaled, 2010).

Por outro lado, pode-se aumentar o coeficiente de transferência de calor por convecção, que normalmente é consequência do aumento significativo da velocidade do escoamento. Isto provoca um aumento do número de Nusselt, no entanto haverá uma consequente necessidade de maior potência de bombagem. Posto isto, os fluidos base convencionais apresentam más propriedades térmicas, impedindo assim a inovação na geometria e no tamanho dos permutadores de calor.

Surge, assim, a necessidade de aumentar o desempenho térmico dos fluidos convencionais (ver Tabela 1.1), com o intuito de aumentar o coeficiente de transferência de calor por convecção. Isto levou à adição de partículas ao fluido convencional, devido às partículas sólidas apresentarem uma condutividade térmica superior, como ilustra a Figura 1.1. Assim, Maxwell em 1873, provou que a adição de partículas com dimensões superiores ao micrómetro e inferiores ao milímetro a um fluido convencional melhorava as propriedades de transferência de calor, em uma teoria denominada de *Effective Medium Theory (EMT)* que tem como limitação as elevadas dimensões das partículas que pode levar a ocorrência de fenómenos de deposição e a consequente sedimentação das partículas no fluido, desgaste nas tubagens, obstrução de canais e perdas de carga acentuadas (Hamilton e Crosser, 1962; Maxwell, 1881). Perante isto, Choi em 1995, abriu assim uma nova classe de fluidos de permuta, em que estes são constituídos por nanopartículas em fluidos base convencionais, pelo que foram denominados de nanofluidos. Relativamente aos fluidos de Maxwell, as nanopartículas dos nanofluidos apresentam um rácio elevado de superfície-volume, tornando-se significativa a elevada presença de átomos na superfície das partículas para os fenómenos de transferência de calor. Esta propriedade só se manifesta aquando da existência de partículas à nanoescala ao invés das micropartículas ou mesmo dos sólidos maciços. Com isto, apresentam ainda melhores propriedades elétricas, mecânicas, óticas, magnéticas e térmicas relativamente às partículas de maiores dimensões, mas da mesma matéria constituinte (Duncan e Rouvray, 1989; Xuan e Li, 2000).

**Tabela 1.1 Propriedades termofísicas da água e do etilenoglicol a 300 K (Incropera, 2006).**

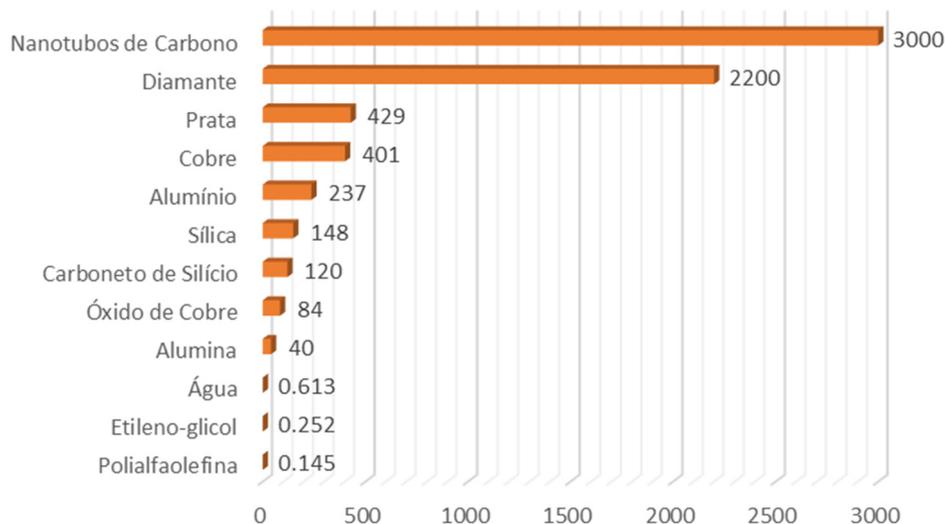
Propriedade Termofísica	Símbolo	Unidade	Água	Etilenoglicol
Condutividade Térmica	$\kappa$	W/(m.K)	0.613	0.252
Viscosidade Dinâmica	$\eta$	Pa.s	0.001	0.016
Densidade	$\rho$	g/cm <sup>3</sup>	0.997	1.114
Calor Específico	$c_p$	kJ/(kg.K)	4.178	2.415

## Introdução

Assim, resumidamente, têm-se como principais vantagens do uso de nanofluidos perante o uso de fluidos com micropartículas (Ding *et al.*, 2006):

- Aumento da condutividade térmica;
- Menores perdas de carga;
- Melhor estabilidade;
- Menor desgaste das superfícies de permuta;
- Possibilidade de introdução nas tecnologias atuais.

Os nanofluidos podem ser constituídos por dois tipos de nanopartículas, metálicas, em que o ferro, o cobre e o alumínio são usados frequentemente, e por outro lado, as não-metálicas, como é o caso da sílica, óxido de cobre e nanotubos de carbono (*carbon nanotubes* - CNTs). Como fluidos base, são geralmente utilizadas misturas de água destilada com etilenoglicol.



**Figura 1.1 Condutividade térmica (W.m<sup>-1</sup>.K<sup>-1</sup>) de sólidos e líquidos comuns, à temperatura ambiente (Incropera, 2006)**

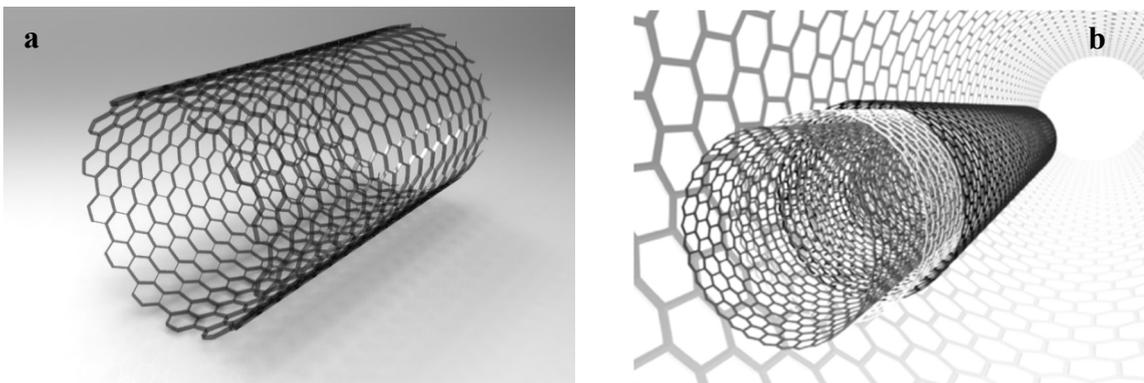
Na literatura é claramente identificada a aceitação global do potencial dos nanofluidos para a melhoria de rendimento de sistemas de permuta de calor, contudo a falta de rigor relativa às técnicas de preparação destes, bem como a inexistência de um conhecimento sistemático das suas propriedades físicas suportado por modelos físico-matemáticos devidamente validados estão a dificultar a entrada dos nanofluidos na indústria. Assim sendo, este trabalho tem como objetivo a caracterização da densidade de nanofluidos com

nanotubos de carbono de parede múltipla (*MWCNTs*) numa base aquosa com etilenoglicol. Estas nanopartículas apresentam uma condutividade térmica elevadíssima, como se pode observar na Figura 1.1, a sua aplicação está perto do máximo potencial das nanopartículas, maximizando assim o comportamento térmico do nanofluido.

### 1.3. Revisão Bibliográfica

Como foi anteriormente evidenciado, a proposta deste trabalho inclui a preparação e a caraterização de nanofluidos com nanotubos de carbono para posterior aplicação destes em sistemas energéticos.

Os nanotubos de carbono são alótropos de carbono com uma estrutura cilíndrica à escala nanométrica e com um comprimento muito maior que o seu diâmetro (Iijima, 1991). Estas moléculas de carbono possuem propriedades térmicas, mecânicas e elétricas que as tornam únicas nas suas aplicações. Estes podem ser classificado em duas categorias consoante a sua estrutura: nanotubos e parede única (*single walled carbon nanotubes - SWCNTs*) (ver Figura 1.2 a) e nanotubos de paredes múltiplas (*multi-walled carbon nanotubes - MWCNTs*) (ver Figura 1.2 b). Após terem sido apresentadas, em 1991, estas nanopartículas têm sido alvo de inúmeras investigações (Meyyappan, 2004).



**Figura 1.2** Nanotubos de carbono de parede simples (a) e parede múltipla (b)

É do conhecimento geral a existência de várias técnicas para a sinterização destas nanopartículas, sendo a *CCVD* (*catalytic chemical vapour deposition*) uma das mais conhecidas e usadas, uma vez que é possível sinterizar *CNTs* com comprimento e diâmetro controlados, através da manipulação do tempo da reação química, e pela entidade molecular usada no processo de sinterização.

Este processo pode dar azo a uma grande produção de CNTs puros (José-Yacamán *et al.*, 1993). Outras técnicas como remoção por laser, pirólise, descarga elétrica (*arc-discharge*) e deposição de vapor de plasma reforçado produzem CNTs, sendo a descarga elétrica mais utilizada para a obtenção dos CNTs com menores diâmetros, apesar de este ser um processo dispendioso, devido à fraca produção (Hernadi *et al.*, 1996; Keidar e Waas, 2004; Merchan-Merchan *et al.*, 2010; Schnitzler e Zarbin, 2008).

### 1.3.1. Preparação de Nanofluidos

A preparação dos nanofluidos é um processo de grande relevância na obtenção da mistura coloidal desejada, uma vez que é necessário garantir a suspensão das nanopartículas para a qualidade final do fluido de permuta de calor. Esta fase de preparação tem de ter em conta os fatores que influenciam a qualidade final, não comprometendo a principal função para o qual foi dimensionado. No final do processo são exigidas suspensões uniformes, estáveis, com durabilidade e baixa aglomeração de partículas. Com este objetivo podem ser utilizados dois métodos, o de passo único (*single-step method*) e o de dois passos (*two-step method*).

- Método de passo único (*Single-step method*)

Através deste método as partículas são produzidas diretamente dentro do fluido base, em que a produção e a dispersão das nanopartículas ocorre no mesmo instante, evitando assim o processo de secagem, armazenamento e transporte, e deste modo reduzir a aglomeração de nanopartículas (Li *et al.*, 2009). Esta é a melhor vantagem do processo, visto ser um fator essencial para a estabilidade do fluido. A sua principal limitação é o custo elevado para uma produção em massa aliado ao difícil controlo do tamanho das partículas. Além disso, resultado de reações químicas incompletas, permanecem resíduos de reagentes no nanofluido, o que limita a utilidade e aplicabilidade do fluido (Lee *et al.*, 2011).

- Método de dois passos (*Two-step method*)

O método de dois passos é certamente o mais utilizado na preparação de nanofluidos. Numa fase inicial, são produzidas/sinterizadas as nanopartículas

isoladas que numa fase posterior são dispersas no fluido base convencional através de técnicas físicas e químicas (Das *et al.*, 2007). Geralmente o primeiro passo é designado por funcionalização de nanopartículas, e o segundo por dispersão de nanopartículas. A primeira fase será descrita no subcapítulo seguinte da dissertação devido à especificidade das técnicas em questão. Para a concretização da dispersão das nanopartículas são normalmente utilizados equipamentos de ultrasons e agitadores magnéticos de forma a reduzir a aglomeração das partículas (Lamas *et al.*, 2011).

Relativamente aos dois métodos, constata-se que o método de dois passos é o mais implementado nos laboratórios de nanofluidos (Nasiri *et al.*, 2011). Este, é ainda, o processo mais economicamente fiável para industrialização, mas possui como limitação a necessidade de adição de dispersantes ou estabilizadores para melhorar a estabilidade do nanofluido, que podem alterar a condutividade térmica deste.

### **1.3.2. Estabilidade de Nanofluidos**

Os nanofluidos revelam-se fluidos complexos na medida em que a estabilidade da suspensão é difícil de conseguir devido à grande tendência de agregação de partículas ao longo do tempo, isto porque existe um número elevado de átomos na superfície, em comparação com o volume das nanopartículas e isto induz interações de van der Waals fortes entre as partículas, que associadas ao movimento Browniano (movimento aleatório das partículas suspensas num fluido, devido à sua colisão com átomos ou moléculas do meio circundante, gás ou líquido), podem provocar agregação das nanopartículas (Nasiri *et al.*, 2011; Vaisman, Wagner e Marom, 2006). O resultado da agregação leva a que os aglomerados de nanopartículas se comportem como micropartículas e o fluido manifesta características semelhantes a este tipo de fluidos e todos os problemas a eles referentes. Posto isto, é de notar a importância da estabilidade do nanofluido para a aferição de propriedades físicas, bem como na aplicação em sistemas de engenharia. É esperado que as interações entre nanotubos de carbono sejam superiores que as interações entre partículas esféricas, mesmo para baixas concentrações. Crê-se que a razão de aspeto desempenhe aqui um papel importante, pois é o fator geométrico que possibilita a formação de cadeias, como previsto pela teoria do volume excluído (*EVT*).

## Introdução

Num estudo acerca de nanofluidos desta natureza, Lamas *et al.*, 2012, determinaram que para se considerar um nanofluido estável, este teria uma aglomeração e sedimentação reduzidas e integridade estrutural para as condições em estudo.

Pode-se prevenir a aglomeração de partículas através de um balanceamento de forças atrativas entre partículas por repulsão estática ou estereoquímica (Botha, 2006; Missana e Adell, 2000; Popa *et al.*, 2010).

A repulsão eletrostática pode ser induzida através de meios físicos, como ultrassónicos, moagem de esferas ou corte de alta velocidade (Das, Putra e Roetzel, 2003; Das *et al.*, 2003; Eastman *et al.*, 1996; Xuan e Li, 2000). Estes métodos induzem cargas elétricas na superfície da nanopartícula, garantindo estabilidade cinética. Contudo, existe destruição de nanopartículas durante estes processos. A título de exemplo, ao expor um nanotubo de carbono a radiação ultrassónica periódica, o seu comprimento pode ser reduzido até 65% enquanto que os restantes métodos podem criar aberturas nas paredes dos *CNTs*, de notar que quanto menores os *CNTs*, menor será a sua capacidade para a formação de cadeias entre eles (Hilding *et al.*, 2003);

A repulsão estereoquímica é realizada através de processos químicos, que incluem técnicas de funcionalização covalentes e agentes tensioativos. Este processo vai provocar uma conversão da parede hidrofóbica da nanopartícula para uma parede hidrofílica (Banerjee e Wong, 2002; Ghadimi, Saidur e Metselaar, 2011; Huang *et al.*, 2009; Xuan e Li, 2000). Alteração esta, perceptível pela alteração do pH das misturas após estes métodos.

O uso de agentes tensioativos ou dispersantes é o método de uso mais fácil e económico para garantir a estabilização das nanopartículas, e consequentemente a estabilidade do nanofluido. Este causa alguns problemas, pois influencia as propriedades finais podendo causar limitações, nomeadamente comprometer a condutividade térmica (Chen *et al.*, 2008; Nasiri *et al.*, 2011).

A implementação de nanopartículas covalentes funcionalizadas é uma abordagem promissora na produção de nanofluidos, pois são tratamentos superficiais, possibilitando a oxigenação dos grupos funcionais como os grupos carboxílicos e álcoois, alterando o pH da mistura (Esumi *et al.*, 1996; Naseh *et al.*, 2010; Xie e Chen, 2011; Xie *et al.*, 2003).

Os tratamentos químicos também podem provocar o encurtamento dos nanotubos de carbono, dependendo da extensão e intensidade da reação química. A nova distribuição de tamanhos pode ser determinada após a funcionalização através da observação da mistura no *SEM* e caracterizar assim os novos *CNTs* resultantes.

Resumidamente, a estabilidade dos nanofluidos é influenciada pela utilização de ultra-sons, pelo controlo do pH das nanopartículas para obter um potencial zeta que permita uma suspensão estável, bem como a adição de dispersantes, de maneira a evitar sedimentação. O potencial zeta é considerado como um índice da magnitude de interação entre partículas (Lamas, 2013). Para avaliar e caraterizar a estabilidade coloidal dos nanofluidos, podem ser usadas as combinações das seguintes técnicas:

- Análise por absorção espectral, em que se avalia a sedimentação do nanofluido num dado instante, relacionando a absorção espectral e a concentração de partículas no nanofluido. Há, contudo, dificuldades na previsão da sedimentação a longo prazo (Kim, Bang e Onoe, 2009);
- Análise do potencial zeta, ou potencial eletrocinético, avalia o grau de repulsão entre as nanopartículas adjacentes na mistura, ou seja, quando um nanofluido possui um potencial zeta elevado ( $>25$  mV), as nanopartículas têm um grau de repulsão elevado, validando assim a estabilidade da solução. Pelo contrário, quando o potencial zeta é baixo ( $<25$  mV) consideram-se instáveis e têm tendência a aglomerar-se. No entanto, não é possível prever inequivocamente a existência de sedimentação no nanofluido (Huang *et al.*, 2009, Lamas, 2013).

Os métodos acima apresentados são considerados lentos e em geral requerem a diluição das suspensões, o que se traduz numa alteração das interações entre partículas assim como dos resultados, posto isto, há necessidade de aplicação de um método mais recente:

- O analisador de estabilidade LUMiSizer, que possibilita a averiguação da estabilidade dos nanofluidos, foi utilizado por Lamas *et al.*, 2012. Com este método de fácil utilização, estima-se o tempo útil de estabilidade do nanofluido. Para calcular a velocidade de sedimentação, as amostras são submetidas a campos centrífugos distintos (*RCFs*) que permitem acelerar a sedimentação dos *MWCNTs*. Com isto, é possível calcular a constante de proporcionalidade entre o campo centrífugo e a velocidade de sedimentação.

### 1.3.3. Densidade dos Nanofluidos

A densidade ( $\rho$ ) de uma substância é a sua massa total ( $m$ ) correspondente ao volume total ( $V$ ) ocupado pela mesma (massa por unidade de volume). As unidades SI desta propriedade são quilograma por metro cúbico ( $\text{kg/m}^3$ ). Esta é a propriedade inversa do volume específico da substância ( $\vartheta$ ).

O que origina diferenças de densidades para diferentes substâncias são os vários tipos de interações e arranjos entre os átomos constituintes das mesmas, bem como a massa atômica desses mesmos constituintes. Quanto mais fortes forem as atrações entre os constituintes, as distâncias entre eles diminuem, reduzindo o espaço vazio no arranjo estrutural molecular, fazendo com que a densidade da substância aumente. Isto explica o aumento de densidade da fase gasosa para a fase líquida e da fase líquida para a fase sólida das substâncias, tendo em conta a diminuição das distâncias intermoleculares e intramoleculares.

Esta propriedade tem extrema importância no controlo da maioria dos processos industriais, porque não só permite uma melhor gestão do processo, mas também a determinação precisa da quantidade e da qualidade do produto. A medição de densidades é, por exemplo, usada pela indústria de bebidas, para controlar o conteúdo de álcool em misturas binárias ou a quantidade de açúcar em sumos; na indústria farmacêutica, para determinar a gravidade específica das preparações medicinais; na indústria dos óleos, para determinar o grau API (escala hidrométrica criada pelo *American Petroleum Institute*, utilizada para medir a densidade relativa de óleos e derivados) e controlar a qualidade dos combustíveis e aditivos; na indústria química e nuclear, para determinar a concentração de ácidos, bases e outras soluções ou determinar a concentração de substâncias radioativas; na indústria de cosméticos e comida (Vieira *et al.* 2015).

#### 1.3.3.1. Técnicas de Aferição de Densidade em Fluidos

Formalmente atribuído a Arquimedes, mas inventado por Hipatia de Alexandria (370-415

DC), os hidrómetros são antigos, simples, altamente eficazes e bastante usados como ferramenta para medição de densidades com diferentes níveis de exatidão. O método para a calibração dos hidrómetros, baseado na pesagem hidrostática, foi introduzido, em 1949, por Cuckow. Este método permite calibrar os hidrómetros em qualquer intervalo para

qualquer ponto da sua escala através da medição da força de flutuabilidade (impulsão) no ar e quando imerso no líquido de referência.

Em 1967, a companhia Anton Paar GmbH apresentou o primeiro densímetro digital para líquidos e gases. Foi o primeiro equipamento a usar o princípio da vibração num tubo em forma de "U", de Hans Stabinger e Hans Leopold, para a determinação da densidade. Estes primeiros densímetros oscilantes estavam sujeitos a erros induzidos pela viscosidade na maioria das amostras. Erros estes que eram usualmente superiores a  $0,7 \text{ kg/m}^3$  em instrumentos com resolução de  $0,1 \text{ kg/m}^3$ . Hans Stabinger, em 1998, desenvolveu um densímetro (Paar DMA 5000) com uma nova célula de medida que aplica a correção da viscosidade da amostra, evitando assim os erros sistemáticos de outros equipamentos (Stabinger, 1994).

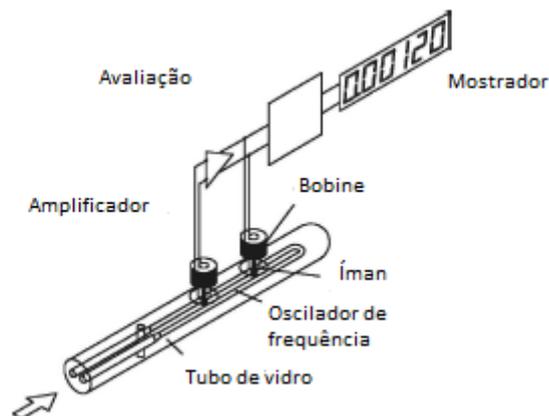
A densidade ( $\rho$ ) dos fluidos, bem como a velocidade do som nestes ( $c$ ) são parâmetros mensuráveis através de métodos de deteção ultrasónicos. Para a aferição da densidade há uma variedade de métodos baseados na alteração da frequência de ressonância de um oscilador mecânico causada pelo meio circundante, ou seja, o fluido. Consolas, diapasões ou tubos de vibração que são preenchidos com a amostra são apenas alguns exemplos baseados na alteração da frequência de ressonância do oscilador (Jakoby e Vellekoop, 2011; Sader *et al.*, 1998; Dufour *et al.*, 2012; Weiss *et al.*, 2008; Rijal e Mutharasan, 2007; Zhang *et al.*, 2002; Enoksson *et al.*, 1996). O princípio dos tubos vibratórios preenchidos com a amostra é bastante utilizado em instrumentação laboratorial devido à facilidade de utilização, à sua precisão e à necessidade de pouco volume de amostra para a medição (Bouchot e Richon, 2001). Em estruturas mecânicas vibratórias completamente imersas num líquido, o impacto da densidade do líquido na frequência de ressonância é maximizado se o deslocamento associado com a vibração estiver orientado com a normal à superfície de maior contato. Uma sensibilidade específica para a viscosidade dos líquidos é conseguida através da ocorrência dominante de interações de corte entre o oscilador e o fluido. Estes últimos, são simultaneamente sensores de densidade e viscosidade, onde a sua geometria e o modo de vibração do dispositivo determinam a sua sensibilidade dominante. Embora exista um domínio dos métodos de ultrasons para a determinação da densidade, efeitos indiretos como o impacto da mudança de densidade relativa no índice de refração podem também ser utilizados na aferição desta propriedade (Hancke, 1992; Marcos-Acevedo *et al.*, 2009).

### 1.3.3.2. Densímetro do Tipo Oscilador

O equipamento que será utilizado para a medição da densidade dos nanofluidos posteriormente apresentada é Rudolph Research Analytical DDM 2910 do tipo oscilador mecânico. A escolha deste tipo de equipamento foi motivada pelo amplo uso do método em instrumentação para a aferição de densidade na maioria das indústrias, bem como o seu uso intensivo pelos investigadores de nanofluidos. Para além das vantagens acima mencionadas, o uso deste tipo de equipamento torna válida a possível comparação com resultados de outros investigadores.

O princípio de trabalho de um densímetro do tipo oscilador é baseado na lei da oscilação harmónica, na qual um tubo em "U" é completamente preenchido com a amostra alvo de medição e sujeito a uma força de excitação eletromagnética. A medição da frequência e a duração da vibração do tubo com o fluido permite a determinação da densidade da amostra. O princípio de medição é baseado no modelo massa-mola.

A célula de medição consiste num oscilador constituído por um tubo oco em forma de "U" em vidro de borossilicato que compreende cerca de 0,7 mL de amostra. O tubo apresenta parede dupla e o espaço entre elas é ocupado por um gás com alta condutividade térmica. Nesse espaço é ainda colocada uma resistência de platina que permite a monitorização da temperatura do fluido durante a medição de densidade. A instrumentação restante consiste num sistema de excitação elétrico e componentes elétricos que permitem a transmissão de sinal do período para a unidade de processamento, livre de interferências. O esquema do aparato de medição de densidade é ilustrado na Figura 1.3.



**Figura 1.1 Representação esquemática do aparato de medição de um densímetro do tipo oscilador.**

O tubo em "U" oscila na sua frequência fundamental que é função da massa do sistema. Se tomarmos em consideração que o volume da amostra dentro da célula é constante, a frequência de oscilação pode ser vista como função da densidade da amostra. O período da oscilação  $\tau$  é dado por:

$$\tau = 2\pi \sqrt{\frac{\rho v + m}{C}} [\text{s}]. \quad (1.3)$$

onde  $\rho$  é a densidade da amostra,  $v$  o volume da célula,  $m$  a massa da célula e  $C$  a constante da mola. Aplicando o quadrado na equação 1.3, e fazendo as substituições necessárias obtém-se:

$$\rho = \frac{(\tau^2 - H)}{G} [\text{kg/m}^3], \quad (1.4)$$

onde:

$$G = \frac{4\pi^2 v}{C} \quad (1.5)$$

e

$$H = \frac{4\pi^2 m}{C} \quad (1.6)$$

Durante a oscilação do tubo em "U", a amostra provoca um efeito de amortecimento da oscilação. Este efeito de amortecimento é função da viscosidade do fluido. A viscosidade da amostra terá também o efeito aparente de deslocar os nós oscilantes, aumentando assim o volume aparente da célula. Quando estes dois efeitos são combinados, o erro  $k$ , em  $\text{kg/m}^3$ , é da ordem de  $k \approx 0,05\sqrt{\eta}$ , onde  $\eta$  é a viscosidade expressa em  $\text{mPa}\cdot\text{s}$ .

A célula de medição oscila a várias frequências em dois modos. Isto permite que o amortecimento provocado pelo fluido amostral seja mensurável e adequadamente corrigido. Quando o padrão é corrigido, a densidade é uma função do período de oscilação,  $\tau$  e do amortecimento  $b$ . O *software* interno do equipamento ajusta os resultados à seguinte expressão:

## Introdução

$$\rho = A\tau^2(1 + D b + E b^2) - B + C\tau^4 \quad (1.7)$$

onde  $A$ ,  $B$ ,  $C$ ,  $D$  e  $E$  são determinados na calibração do equipamento usando duas substâncias com densidades conhecidas, tipicamente ar e água. Estudos efetuados em vários aparelhos do mesmo tipo utilizando uma ampla variedade de *CRMs* (*Certified Reference Materials*) e água sugerem que a equação 1.7 acima descrita que traduz a interação entre o período e o amortecimento é desnecessariamente complexa (Stabinger, 1994). Para amostras com densidades entre 690 e 1620 kg/m<sup>3</sup> e viscosidade acima de 600 mPa·s a equação seguinte é mais apropriada.

$$\rho = A + B\tau^2 + C b \quad (1.8)$$

Para líquidos dentro do mesmo intervalo de densidades, mas com viscosidades abaixo de 30 mPa·s, a equação 1.9 descreve melhor o comportamento da célula.

$$\rho = A + B\tau^2 + \frac{C}{b} \quad (1.9)$$

A calibração de densímetros do tipo oscilante mantida pelo LPL-IPQ (Laboratório de Propriedades de Líquidos do Instituto Português da Qualidade) é efetuada a 20 °C, através de um método comparativo, utilizando soluções aquosas com densidades dentro do intervalo (500 a 2000) kg/m<sup>3</sup>, seguindo assim o procedimento que está no documento de referência ISO 15212-1. As densidades das amostras preparadas são medidas com o densímetro padrão do LPL (Anton Paar DMA5000) e no densímetro a calibrar. A medição da densidade em ambas as amostras é efetuada quase simultaneamente, assegurando assim que a solução tenha as mesmas condições de homogeneidade. A certificação da densidade dos líquidos é realizada implementando o procedimento baseado na mesma ISO.

### 1.3.3.3. Conclusões de Simulações de Dinâmica Molecular

Alexiadis *et al.* demonstrou que muitas propriedades da água dentro do nanotubo são fortemente dependentes do tamanho do nanotubo (Alexiadis *et al.*, 2008a). Thomas *et al.* concluiu que o comportamento da água fora do tubo é independente do diâmetro do *CNT*,

pelo contrário, a superfície interior do *CNT* influencia a orientação das moléculas de água provocando um perfil radial não uniforme de densidade e orientação molecular dentro dos *CNTs* (Thomas e McGaughey, 2008). Estas propriedades revelaram-se fortemente dependentes do diâmetro do nanotubo. Alexiadis *et al.* revelou ainda, que a quiralidade, ou seja, a mudança da geometria do arranjo de átomos de carbono constituintes do nanotubo afeta pouco ou nada o perfil de densidade, mas reparou em três formas diferentes de enchimento para diferentes arranjos que foram chamadas ‘*wire mode*’, ‘*layered mode*’ e ‘*bulk mode*’ (Alexiadis *et al.*, 2008b). Com isto, propôs ainda uma correlação que providencia uma boa aproximação da densidade total conhecendo o diâmetro do *SWCNT*. De notar que todos estes estudos numéricos simularam enchimentos de tubos de dimensões relativamente pequenas ( $D < 7\text{nm}$ ,  $L < 12\text{nm}$ ), e com condições fronteira limitadas derivado da limitação do poder computacional, que não contemplam as propriedades adquiridas pelos tubos após a sua funcionalização e preparação. Fica assim muito por estudar e caraterizar, tendo em conta a crescente aplicação de *MWCNTs* na produção de nanofluidos.

#### 1.3.3.4. Estado da Investigação Experimental

Pak e Cho, em 1998, apresentaram uma correlação para a determinação da densidade de fluidos dispersos com partículas submicro de óxidos metálicos, consideradas partículas quase esféricas. Esta correlação é ilustrada na equação seguinte:

$$\rho_{nf} = \rho_p \phi + \rho_{bf}(1 - \phi) \quad (1.10)$$

onde  $\rho_{nf}$  é a densidade do nanofluido,  $\rho_p$  a densidade das partículas,  $\phi$  a fracção volúmica das nanopartículas na solução e  $\rho_{bf}$  a densidade do fluido base.

Pela análise da Tabela 1.2, resultante da investigação efetuada, pode concluir-se que esta correlação é apenas válida para nanofluidos com nanopartículas quase esféricas (Vajjha *et al.*, 2008, Ho *et al.*, 2010, Heyhat *et al.*, 2012, Saedinia *et al.*, 2012, Mohamed Ali *et al.*, 2013, Haddad *et al.*, 2014) e para nanofluidos de base não aquosa com *MWCNTs* (Fakoor Pakdaman *et al.*, 2012). É provável que seja a ausência de água na solução a validar o modelo acima descrito para nanofluidos com estas caraterísticas, pois Kumaresan e Velraj, na medição da densidade de nanofluidos de base aquosa com *CNTs*,

## Introdução

obtiveram resultados superiores ao esperado pelo modelo teórico (Kumaresan e Velraj, 2012). Com isto, aliado às conclusões adjacentes às simulações efetuadas por Alexiadis *et al.* e de Thomas *et al.* na perspectiva da dinâmica intermolecular do nanotubo de carbono com água circundante, pode ter levado à desacreditação do modelo teórico por parte dos investigadores, os quais, avaliando este tipo de nanofluidos, não realizaram qualquer comparação com o modelo até então existente (Alexiadis *et al.*, 2008a, Alexiadis *et al.*, 2008b, Baghbanzadeh *et al.*, 2014, Tun-Ping Teng *et al.* 2015). Ali Ijam *et al.* avaliaram outro tipo de nanofluidos de base aquosa, com nanofolhas de óxido de grafite (*GONs*), e os resultados da densidade medida foram inferiores ao previsto (Ali Ijam *et al.* 2015). Conclui-se assim que a correlação de Pak e Cho é sensível ao tipo de nanopartícula e à interação molecular entre o fluido base e a nanopartícula, falhando na previsão da densidade de nanofluidos de base aquosa com nanotubos de carbono. De notar também o uso regular, pelos investigadores, de densímetros digitais baseados no princípio do tubo em "U" vibrante, nos trabalhos mais recentemente efetuados, ver Tabela 1.2.

A pesquisa efetuada revela que o estado da arte desta temática em específico é, ainda pobre e carencia de atenção por parte da comunidade científica.

Este trabalho pretende contribuir para o desenvolvimento da caracterização da densidade dos nanofluidos, mais concretamente, de soluções aquosas com *MWCNTs*, ao fornecer uma ampla base de dados desta propriedade termofísica deste tipo de nanofluidos, e deste modo fomentar esta tecnologia. Para tal, no capítulo seguinte é apresentado todo o processo necessário à concretização dos objetivos propostos.

Tabela 1.2 Resumo do estado da arte da medição experimental de densidades de nanofluidos.

Autores	Nanofluidos/Parâmetros	Comparação com a correlação de Pak e Cho	Aparelho de medição
Vajjha <i>et al.</i> (2008)	$Al^2O^3$ -água/EG, $\phi=2$ -10vol.%, D=53nm, T=0-50 °C	Boa concordância	Densímetro DMA 45 (Anton Paar GmbH)
Ho <i>et al.</i> (2010)	$Al^2O^3$ -água, $\phi=0.1$ -4vol.%, D=33nm, T=5-40 °C	Boa concordância	Densímetro DA-505 (Kyoto Electronics Manufacturing Co.)
Fakoor Pakdaman <i>et al.</i> (2012)	<i>MWCNTs</i> -óleo, $\phi=0.1, 0.2$ e 0.4wt.%, D×H=2-6nm×1-10µm, T=0-50 °C	Concordância satisfatória	Stabinger Viscometer™ SVM 3000 (Anton Parr GmbH)
Kumaresan e Velraj (2012)	<i>CNTs</i> -água/EG, $\phi=0.15, 0.3$ e 0.15wt.%, D×H=30-50nm×10-20µm	Sobrestimada	Pesagem de balões volumétricos <i>standard</i> (Classe A) de 25 e 50 mL numa balança de precisão ( $\pm 0.002$ g)
Heyhat <i>et al.</i> (2012)	$Al^2O^3$ -água, $\phi=0.1$ -2vol.%, D=40nm, T=20-60 °C	Boa concordância	Stabinger Viscometer™ SVM 3000 (Anton Parr GmbH)
Saeedinia <i>et al.</i> (2012)	<i>CuO</i> -óleo, $\phi=0.2$ -2wt.%, D=53nm, T=20-60 °C	Boa concordância	Stabinger Viscometer™ SVM 3000 (Anton Parr GmbH)
Mohamed Ali <i>et al.</i> (2013)	$Al^2O^3$ -água, $\phi=0.21$ -0.75vol.%, D=10nm, T=25.5 °C	Boa concordância	Densímetro DMA 35N (Anton Paar GmbH)

## Introdução

Baghbanzadeh <i>et al.</i> (2014)	Nanoesferas de sílica-água destil., $\phi=0.1-1wt. \%$ , D=10nm, T=10-20 °C	Não efetuada	Densímetro (Anton Parr GmbH)
Baghbanzadeh <i>et al.</i> (2014)	MWCNTs-água destil., $\phi=0.1-1wt. \%$ , D×H=10nm×10µm, T=10-20 °C	Não efetuada	Densímetro (Anton Parr GmbH)
Baghbanzadeh <i>et al.</i> (2014)	Nanoesferas de sílica/MWCNTs-água destil., $\phi=0.1-1wt. \%$ , D=33nm; D×H=10nm×10µm, T=10-20 °C	Não efetuada	Densímetro (Anton Parr GmbH)
Haddad <i>et al.</i> (2014)	NiPd-heptano, $\phi=1-7.55g/l$ , D=4.5nm, T=20-50 °C	Boa concordância	Densímetro portátil DMA 35 (Anton Parr GmbH)
Mahbubul <i>et al.</i> (2015)	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -R141b, $\phi=0.1-0.4vol. \%$ , D=13nm, T=5-20 °C	Subestimada	Densímetro portátil KEM-DA130N (Kyoto Electronics Manufacturing Co.)
Ali Ijam <i>et al.</i> (2015)	GONs-água destil./EG, $\phi=0.01-0.1wt. \%$ , L=0.5-2µm, T=25-45 °C	Subestimada	Densímetro (Anton Parr GmbH)
Tun-Ping Teng <i>et al.</i> (2015)	MWCNTs-água, $\phi=0.25-1wt. \%$ , D×H=25nm×20µm, T=20-40 °C	Não efetuada	Densímetro (DA130, KEM, Japan; exatidão:±1.0%)

## 2. Materiais e Métodos

### 2.1. Síntese do Capítulo

Este capítulo prende-se com a exposição da metodologia efetuada para a concretização da análise da densidade dos nanofluidos pretendida. O desenho de experiências, o aparato experimental, os materiais e processos de aferição tais como *SEM*, *FTIR* e *TGA* serão aqui abordados.

### 2.2. Nanofluidos com *MWCNTs*

Este tipo de nanofluidos é caracterizado por ter na sua constituição nanotubos de carbono de parede múltipla, nanopartículas estas, com bastante potencial em aplicações como, por exemplo, transferência de calor. Estes fluidos podem ser considerados coloides uma vez que devido às dimensões das nanopartículas, se torna difícil a distinção da fase contínua da fase dispersa confundindo-se com soluções.

A investigação efetuada em nanofluidos com estas partículas é bem menor que a referente a *SWCNTs*, por isso há ainda muito por investigar. Com vista à eficiência energética dos processos industriais, é de todo o interesse o bom conhecimento de todas as propriedades físicas destes fluidos. Para isso há, sobretudo, que garantir a sua estabilidade na medida em que este é um dos principais requisitos para a qualidade das propriedades térmicas e físicas, bem como a sua manutenção ao longo do tempo. Com isto, é necessário garantir uma total dispersão das nanopartículas, impedindo assim a sua aglomeração, evitar a separação de fases, assegurando assim a homogeneidade da solução e uma estrutura geometricamente constante das nanopartículas.

### 2.3. Desenho de Experiências

Para a obtenção de uma base de dados empírica, que permita a avaliação comportamental da densidade dos nanofluidos com *MWCNTs*, é necessário efetuar um desenho de experiências que possibilite tal avaliação. Deste modo, a base de dados obtida, contribuirá certamente para trabalhos futuros nesta área de investigação.

O comportamento termofísico dos nanofluidos é sensível à geometria das partículas, à concentração volúmica destas no fluido base, ao próprio tipo de fluido base e à temperatura a que se encontra o fluido.

Na tabela seguinte (Tabela 2.1) estão apresentados os diferentes tipos de *MWCNTs* utilizados na produção dos nanofluidos em análise nesta dissertação, bem como as suas principais características.

**Tabela 2.1 Designação dos vários tipos de nanopartículas e suas principais características: Resíduos (em percentagem mássica, wt.%), pureza, densidade do CNT ( $\rho_{CNT}$ ) e razão comprimento/diâmetro ( $l_p/d_p$ ) (adaptado de (Lamas, 2013)).**

Designação	Fabricante	Resíduos [m/m%]	Pureza [m/m%]	$\rho_{CNT}$ [kg/m <sup>3</sup> ]	$l_p/d_p$
d50-80 110-20	Cheaptubes Inc.	<1.5	>95	2160	231
d60-100 11-2	Shenzhen Nanotech Port Co., Ltd.	<3.0	>97	2160	19
d20-40 110-30	Cheaptubes Inc.	<1.5	>95	2160	667
d20-40 11-2	Shenzhen Nanotech Port Co., Ltd.	<3.0	>97	2160	50

A implementação da distribuição acima mencionada de *MWCNTs* nos fluidos base foi motivada pela abrangência de dimensões, possibilitando uma análise cuidada em função da razão de aspeto (parâmetro de grande relevância), em que são considerados os seus valores extremos e intermédios suficientes para interpolar e conseqüentemente analisar, não comprometendo o tempo experimental necessário. Apesar do fabricante não ser coincidente para todas as partículas utilizadas, estas sofreram o mesmo processo de produção, por deposição catalítica de vapor químico (*CCVD*), induzindo assim propriedades estruturais e termofísicas similares (Lamas, 2013).

Relativamente a cada tipo de nanotubo mencionado, estes vão ser utilizados em três concentrações volúmicas distintas, 0,25%, 0,75% e 1,50%, respetivamente. Todos estes parâmetros até então mencionados vão ainda ser combinados com dois fluidos base, sendo estas duas misturas de água destilada com percentagem volúmica de 30% e 60% de etilenoglicol respetivamente, o que vai permitir aferir de que modo o fluido base afeta o comportamento da densidade dos nanofluidos com *MWCNTs*. Para além disso estas misturas são comumente utilizadas em processos de transferência de calor, as quais

possuem propriedades lubrificantes, anticongelantes e de baixa corrosão. Acresce ainda referir que como o etilenolicol apresenta uma viscosidade superior à da água, a exatidão dos resultados pode ser melhorada comparativamente aos resultados da calibração do procedimento experimental efetuada com água.

Como é sabido, a densidade dos fluidos é sensível à temperatura, de maneira que um aumento desta provoca uma maior aceleração do movimento aleatório das partículas (movimento Browniano), aumentando assim as interações interparticulares. Posto isto, todos os nanofluidos vão ser submetidos a um varrimento de temperatura, no qual serão aferidas as densidades para 283,15K, 293,15K, 303,15K, 313,15K, 323,15K e 333,15K. O desenho de experiências encontra-se resumido na Tabela 2.2.

**Tabela 2.2 Resumo do Desenho de Experiências.**

<b>Fluido Base</b>	<b>Nanotubo de Carbono</b>	<b>Fração Volúmica <math>\phi</math> [%Vol]</b>	<b>Temperatura [K]</b>
30%EG+70%AD	d20-40 11-2	0,25	283,15 a 333,15
		0,75	
		1,50	
	d20-40 110-30	0,25	
		0,75	
		1,50	
	d60-100 11-2	0,25	
		0,75	
		1,50	
	d50-80 110-20	0,25	
		0,75	
		1,50	
60%EG+40%AD	d20-40 11-2	0,25	
		0,75	
		1,50	
	d20-40 110-30	0,25	
		0,75	
		1,50	
	d60-100 11-2	0,25	
		0,75	
		1,50	
	d50-80 110-20	0,25	
		0,75	
		1,50	

## 2.4. Funcionalização das Nanopartículas

As soluções aquosas com etilenoglicol, as quais constituem os fluidos base utilizados, são soluções solventes polares e como tal, as superfícies dos nanotubos (*MWCNTs* prístinos) de carbono têm de sofrer uma transformação de hidrofóbicas para hidrofílicas com vista à anulação das agregações e, de certo modo, garantir a molhabilidade das partículas. O melhor método para esta transformação é a funcionalização covalente na qual são normalmente utilizados tratamentos oxidativos capazes de adicionar grupos oxigenados funcionais, como grupos carboxílicos e álcoois, aos tubos. Como esta técnica dispensa o uso de dispersantes, é certamente uma vantagem.

Seguindo a mesma linha, os *MWCNTs* prístinos, para esta dissertação, sofreram uma funcionalização proposta por Esumi *et al.*, 1996, tendo sido preparados 50 mL de cada nanofluido. O cálculo da concentração volúmica das nanopartículas advém da seguinte expressão:

$$\phi = \frac{\frac{m_{CNT}}{\rho_{CNT}}}{\frac{m_{CNT}}{\rho_{CNT}} + V_{bf}} \times 100\% \quad (2.1)$$

A Equação 2.1 recomenda a medição de um volume distinto de fluido base dependendo da fração de volume das nanopartículas. Com isto, essa medição pode revelar-se difícil de mensurar devido à magnitude da graduação dos recipientes onde se desenrola a preparação e o armazenamento dos nanofluidos, induzindo assim erros ao sistema. Assim, o  $V_{bf}$  ( $V_{AD} + V_{EG}$ ) foi considerado com 50 mL, e o volume total do nanofluido também de 50 mL, independentemente da concentração volúmica de nanopartículas.

Na Tabela 2.3 são apresentadas as quantidades necessárias de nanopartículas para a produção dos nanofluidos, para cada geometria de *MWCNTs* proposta a analisar.

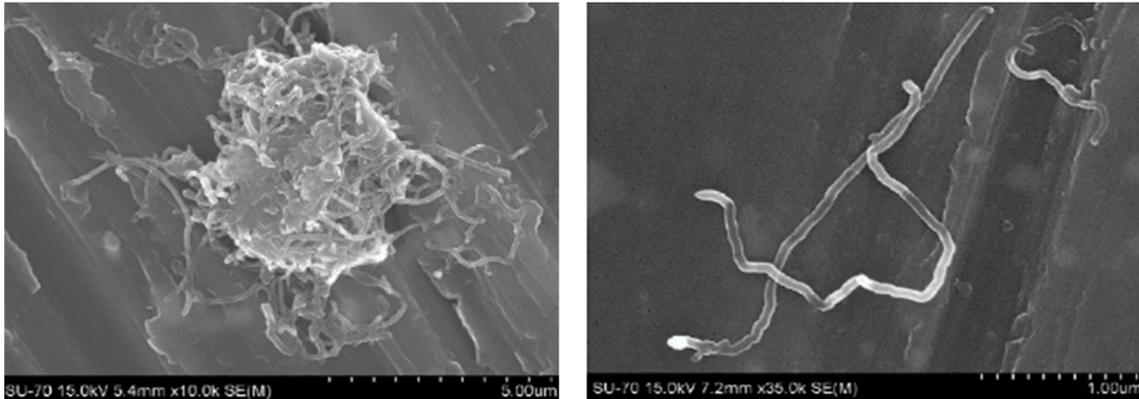
**Tabela 2.3** Substâncias e suas quantidades na preparação das amostras medidas (Lamas,2013).

Fluido base	$\varphi$	$V_{AD}$ [mL]	$V_{EG}$ [mL]	$m_{CNT}$ [g]	$\Delta\varphi$
	0,25%	35	15	0,271	0,01%
AD+30%EG	0,75%	35	15	0,816	0,03%
	1,50%	35	15	1,645	0,06%
	0,25%	20	30	0,271	0,01%
AD+60%EG	0,75%	20	30	0,816	0,03%
	1,50%	20	30	1,645	0,06%

O procedimento para o tratamento dos *MWCNTs* prístinos, para qualquer geometria, é assim descrito (Esumi *et al.*, 1996; Lamas, 2013):

- Medição de 20 g de *MWCNTs* prístinos num vidro de relógio e a posterior transferência destes para uma proveta de 5 litros;
- Para dentro da mesma proveta, misturar 200 mL de ácido nítrico ( $HNO_3$ ) e 600 mL de ácido sulfúrico ( $H_2SO_4$ ), perfazendo uma razão de volume de 1:3. Seguindo vários investigadores, em que a aplicação sugerida é de 40 mL de ácido por cada grama de *MWCNTs* (Chen *et al.*, 2004; Esumi *et al.*, 1996; Kanagaraj, Ponmozhi e Varanda, 2008; Ponmozhi *et al.*, 2010; Veingnon *et al.*, 2011; Xie e Chen, 2011; Xie *et al.*, 2003; Zhou, Xu e Shi, 2008);
- Manter a mistura em ebulição durante 30 minutos a 413,15 K numa placa elétrica com agitador magnético;
- Após a reação química, a mistura é arrefecida durante 24 horas e de seguida é diluída com água destilada;
- Lavagem intensa das partículas em suspensão até que estas não revelem sinais de acidez. Se necessário, as partículas serão lavadas num centrifugador (Heraeus Multifuge 1L). Nesta fase, já é impossível alcançar o pH da água destilada ( $\approx 7$ ), pois os grupos carboxílicos já estão ligados às superfícies dos *MWCNTs* (Shim, Park e Ryu, 2001; Xie *et al.*, 2003);
- Os nanotubos de carbono limpos serão então recolhidos e secos a 373,15 K num forno, tornando-se assim partículas sólidas.
- Por fim, os *MWCNTs* secos são pulverizados com um moinho analítico (*analytical miller*).

Imagens resultantes de microscopia eletrónica de *MWCNTs* prístinos e *MWCNTs* funcionalizados são ilustrados na Figura 2.1, onde se indentificam os nanotubos prístinos num emaranhado e os funcionalizados que se apresentam dispersos, onde é possível avaliar a distribuição geométrica dos nanotubos após a funcionalização.



**Figura 2.1** Imagem SEM de *MWCNTs* prístinos (a) e funcionalizados (b) (adaptado de Lamas, 2013)

### 2.4.1. Qualidade da Funcionalização dos *MWCNTs*

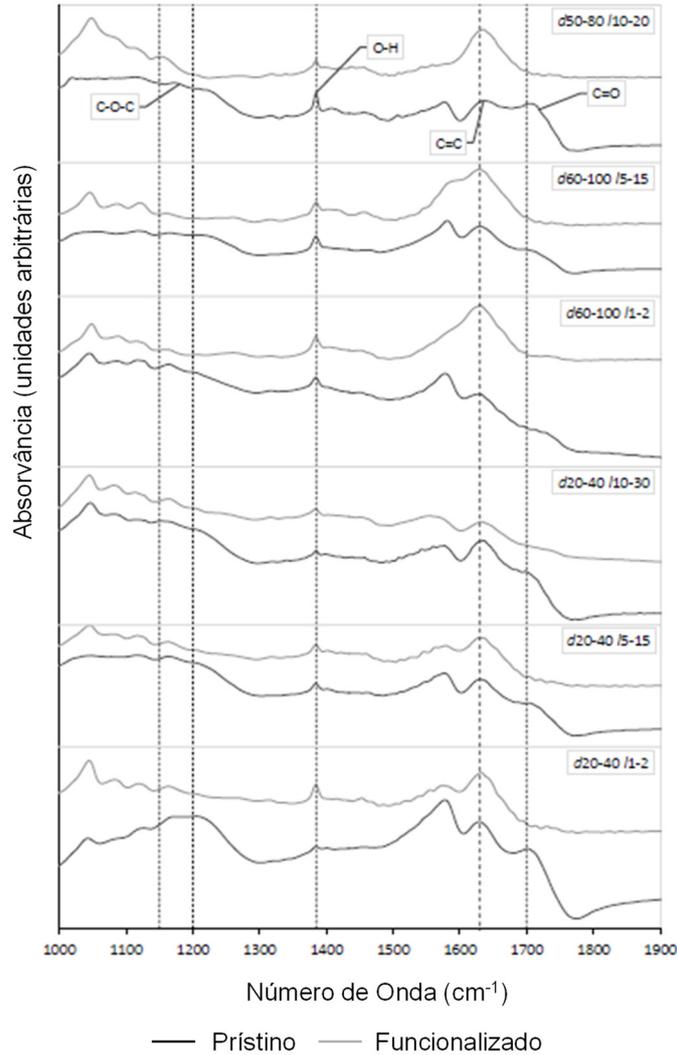
Como foi indiciado anteriormente, a funcionalização dos *MWCNTs* é uma das etapas necessárias à produção de nanofluidos. Esta subsecção debruçar-se-á na caraterização experimental e avaliação da qualidade das nanopartículas funcionalizadas.

#### 2.4.1.1. Identificação dos Grupos Funcionais Produzidos

Para a indentificação dos grupos funcionais que permanecem na superfície dos *MWCNTs*, após a funcionalização, foi realizada uma espectroscopia infravermelha da transformada de Fourier (*FTIR*) em *MWCNTs* puros e funcionalizados. Esta análise por *FTIR* é caraterizada pela emissão de radiação infravermelha para a identificação das amostras e seus componentes químicos, na medida em que o espectro de absorção da amostra tem relação direta sobre a estrutura química e molecular presente nesta. Como o modo de funcionalização em causa, é a funcionalização covalente através de grupos carboxílicos ( $-\text{COOH}$ ), que fomentam as repulsões de Van der Walls, é necessário verificar a formação destes grupos na superfície das nanopartículas.

Esta análise foi efetuada através de um espectrómetro num intervalo de 400 a 4000  $\text{cm}^{-1}$ , em que o espectro final resulta da média de três medições, com uma resolução de 4  $\text{cm}^{-1}$ , onde cada espectro necessita da captura de 256 *scans*.

A representação dos espectros obtidos por esta análise para *MWCNTs* prístinos e funcionalizados é ilustrada na Figura 2.2. Da observação da mesma, conclui-se que ambas as amostras revelam um pico próximo de 1630  $\text{cm}^{-1}$ , isto traduz-se na presença das ligações carbono (C=C) (Rahimpour *et al.*, 2012), que induz a manutenção da integridade das nanopartículas após o tratamento químico a que foram submetidas. A ligação carbono-oxigénio (C-O) caraterística dos grupos carboxílicos está associada ao pico dentro do intervalo de 1150 a 1210  $\text{cm}^{-1}$ , o pico de 1710  $\text{cm}^{-1}$  revela o alongamento da ligação C=O e o pico nas mediações de 1150  $\text{cm}^{-1}$  identifica a ligação O-H (Kim, Han e Hong, 2008; Peng *et al.*, 2003; Rahimpour *et al.*, 2012; Shaffer, Fan e Windle, 1998; Xie *et al.*, 2003; Zhang, Gu e Fujii, 2007). Após esta análise, pode-se afirmar que a funcionalização efetuada cumpre os requisitos de qualidade.



**Figura 2.2** Espectro de FTIR comparando *MWCNTs* prístinos e funcionalizados (adaptado de Lamas, 2013)

#### 2.4.1.2. Avaliação do Comportamento Térmico

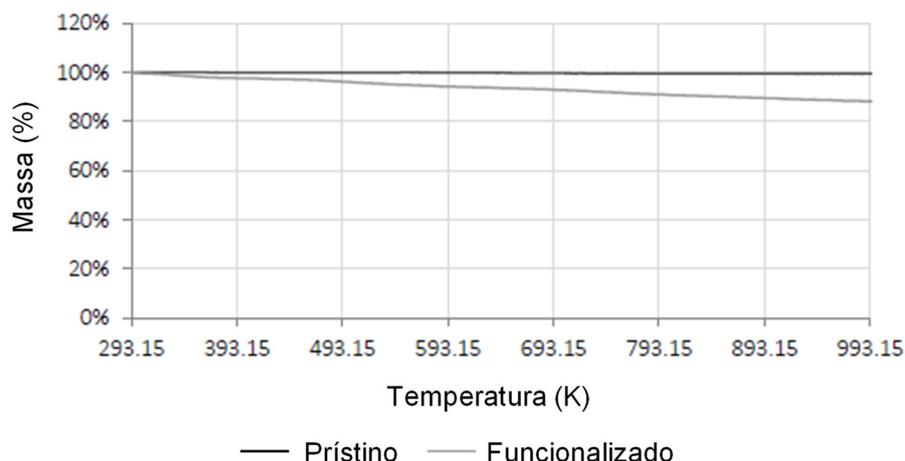
Pode ser efetuada a visualização e análise de imagens *SEM* (microscopia eletrônica de varrimento) assim como uma análise termo-gravimétrica (*TGA*) para avaliar o comportamento térmico e a estabilidade dos *MWCNTs* funcionais a altas temperaturas, e mesmo até avaliar os possíveis danos estruturais causados pela técnica de funcionalização quando a temperatura de teste é alterada. A falência estrutural negligenciada dos nanotubos a uma temperatura de medição distinta garante condições de ensaio uniformes relativas à morfologia estrutural e distribuição espacial das amostras durante as medições, mensurando assim possíveis fatores de ruído a temperaturas elevadas.

A análise termo-gravimétrica quantifica a perda mássica de uma amostra em função da temperatura, a qual indica a taxa de decomposição das amostras. Posto isto, as curvas de perda mássica dos *MWCNTs* prístinos são comparadas com os *MWCNTs* funcionalizados. O dispositivo SETSYS Setaram DSC-TG foi o responsável por esta medição de perda mássica a uma taxa de aquecimento de 0,1 a 100 K/min, com uma resolução de 0,002 $\mu$ g, num intervalo de temperaturas de 293,15 K a 2673,15 K (Setaram, 2013).

Como é do conhecimento geral, a taxa de aquecimento tem influência na temperatura de decomposição da amostra, na qual, um aumento da taxa de aquecimento poderá aumentar ligeiramente a temperatura de decomposição. Contudo, a curva de tendência de perda de massa é similar e para tal pode ser implementada uma taxa de aquecimento de 10K/min, pois o objetivo passa por identificar a degradação e danos estruturais e não por identificar a temperatura de degradação (Hsieh *et al.*, 2010; Talaei *et al.*, 2011).

Assim, os resultados da análise *TGA* são bastante suscetíveis ao estado da atmosfera, mas o azoto possibilita uma atmosfera inerte e os resultados nestas condições apresentam maior fiabilidade quanto à degradação estrutural dos nanotubos em função da temperatura perante uma atmosfera rica em óxidos. Uma atmosfera com altas percentagens de oxigénio irá reagir com os grupos funcionais a uma velocidade superior e conseqüentemente oxidará rapidamente os *MWCNTs*, o que afetará a avaliação do comportamento térmico e da estrutura dos nanotubos funcionalizados.

A Figura 2.3 apresenta a tendência de degradação das partículas em função da temperatura, na qual se prevê uma perda de massa máxima de 10% para o limite superior do intervalo (993.15 K). Este nível de perda está associado à presença de algumas impurezas ou fragmentos que não foram extraídos durante o tratamento de funcionalização que são facilmente degradados a altas temperaturas, evaporando de seguida. Os *MWCNTs* prístinos revelam-se perfeitamente estáveis em todo o intervalo de temperatura considerado.



**Figura 2.3** Gráfico da análise TGA e consequente comparação entre *MWCNTs* prístinos e funcionalizados (d50-80 110-20) (adaptado de Lamas, 2013)

A perda de massa dos nanotubos de carbono pode ser verificada, para duas temperaturas distintas, na Tabela 2.4, demonstrando essa evolução. Para a menor temperatura, essa perda é desprezada, indicando assim estabilidade térmica e morfológica nestas condições e assim os erros associados são minimizados.

**Tabela 2.4** Perda de massa medida por TGA a 323,15 K e 1023,15 K, para *MWCNTs* funcionalizados (adaptado de Lamas, 2013)

Nanopartícula	Perda de massa a 323,15K	Perda de massa a 1023,15K
d50-80 110-20	-0,8%	-12,0%
d60-100 11-2	-0,4%	-5,8%
d20-40 110-30	-0,9%	-9,7%
d20-40 11-2	-0,7%	-10,7%

#### 2.4.1.3. Avaliação da Distribuição de Tamanhos das Nanopartículas

A produção de dispersões não aglomeradas de *MWCNTs* em solventes polares está associada, como já foi referido, uma degradação geométrica das partículas, principalmente no seu comprimento (Hilding *et al.*, 2003). Posto isto, há que considerar um diferencial da distribuição de tamanho das partículas anunciada pelo fabricante.

Para mensurar este diferencial numa escala nanométrica, são conhecidas algumas técnicas como difração laser, sedimentação, microscopia, crivagem, difusão dinâmica de

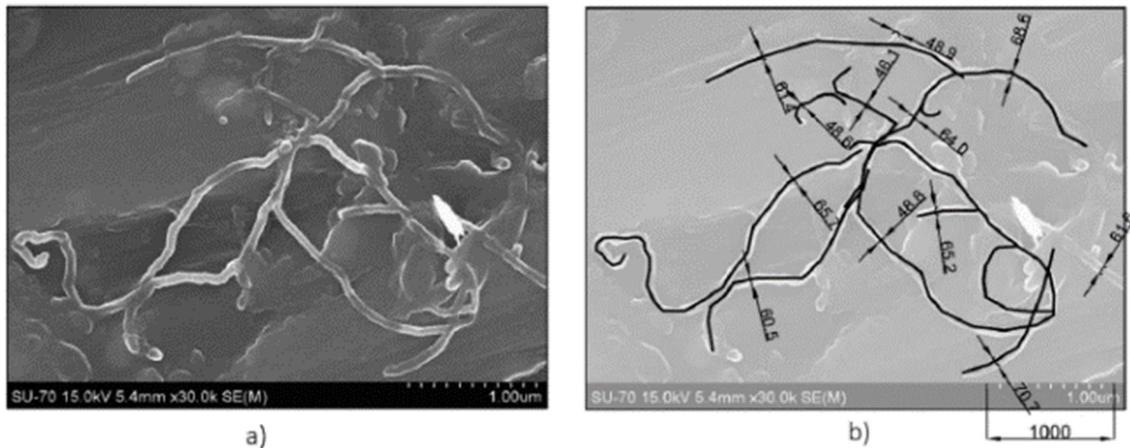
luz, entre outras. Contudo, a aferição da geometria das nanopartículas (comprimento e diâmetro) necessária para uma completa descrição tem custos elevados e revela algum nível de ineficácia.

Para esta pesquisa, a distribuição de tamanhos dos nanotubos foi avaliada através de microscopia eletrônica de varrimento (*SEM*) e posteriormente a análise de imagens (Lamas, 2013). A emissão de elétrons de alta energia efetuada em varrimento permite a aquisição de imagens onde a estrutura e as dimensões das partículas são observadas.

Este varrimento esteve ao cargo do dispositivo Hitachi SU-70, o qual opera em vácuo, necessitando que as nanopartículas se apresentem secas. Para a secagem, estas são dispersas em etanol em concentrações baixas, e posteriormente, são colocadas gotas a secar desta dispersão na superfície das amostras, por processos naturais. De seguida as amostras sofrem uma pulverização com carbono, assegurando assim a condutividade dos elétrons.

Após a aquisição das imagens das diferentes amostras, estas necessitam de ser processadas através de um *software* para o efeito. Como a disposição das partículas dificultou a análise automática, provocando bastante ruído, a medição dos parâmetros geométricos dos *MWCNTs* dispersos foi realizada manualmente no *software* de *CAD* DraftSight da Dassault Systèmes (Lamas, 2013).

Com vista na minimização de erros associados, foi analisado um amplo número de imagens para cada amostra, considerando uma distribuição normal para o erro. Isto porque, como se pode verificar pela Figura 2.4, existe um determinado grau de incerteza, principalmente no comprimento, devido à natureza tridimensional das estruturas analisadas o que induz medições em prespetiva com ângulo variável em relação á normal da dimensão a mensurar. Para minimizar estes efeitos, são avaliadas um grande número de imagens para cada nanopartícula a analisar. Esta metodologia permite uma avaliação dimensional à escala nanométrica aceitável.



**Figura 2.4 Ilustração de uma imagem SEM de uma dispersão de *MWCNTs* (a) e representação esquemática do procedimento de medida usado (b) (adaptado de Lamas, 2013)**

## 2.5. Metodologia da Dispersão

Após funcionalizados, os *MWCNTs* são armazenados num dissecador, com vista à manutenção dos mesmos num meio com baixa humidade pois esta altera a densidade relativa dos nanotubos contribuindo como um fator de ruído.

A implementação do método de funcionalização acima descrito, é comum na literatura bem como os bons resultados na dispersão das partículas através desse, como reportam Chen e Saltiel, 2004; Esumi *et al.*, 1996; Kanagaraj, Varanda e Fonseca, 2008; Ponmozhi e Gonçalves, 2010; Veingnon e Chuminjak, 2011; Xie *et al.*, 2003; Zhou, Xu e Shi, 2008.

Seguem-se as etapas constituintes do processo final de produção de nanofluidos de *MWCNTs* numa solução aquosa (Lamas, 2013):

- Medição da massa total de partículas pretendida (Tabela 2.3), numa balança de alta precisão ( $\Delta m = 0,001$  g);
- Medição do volume total de fluido base pretendido (Tabela 2.3), com uma proveta graduada ( $\Delta V = 0,5$  mL);
- Homogeneização da solução, através de um agitador magnético, num curto intervalo de tempo;
- Libertação de energia ultrassónica (12,5 kJ) pelo Bioblock Scientific Vibra-Cell 75043 “sonicator” com  $20\text{kHz} \pm 50\text{Hz}$  a uma amplitude de 20% e com uma baixa intensidade da sonda de cavitação, permitindo a libertação de energia numa grande área e diminui a probabilidade de degradação das nanopartículas;

- Arrefecimento natural da solução durante 5 minutos;
- Repetir a libertação de energia ultrassónica seguido do respetivo arrefecimento cerca de 3 vezes, até completar um total de 50 kJ de energia ultrassónica (1 kJ/mL de nanofluido).

Ambas as etapas acima mencionadas foram metodicamente repetidas para todos os nanofluidos pretendidos para análise, tendo sempre presente a redução dos potenciais ruidos no procedimento.

## **2.6. Metodologia da Medição da Densidade**

Para aferir a densidade foi utilizado um densímetro caracterizado por um tubo um “U” vibrante, da marca Rudolph Research Analytical sendo, neste caso, o modelo DDM 2910. O princípio de funcionamento está acima descrito, na secção 1.3.3.2., mas a sua utilização passa pela injeção de uma pequena amostra de fluido com uma seringa. Antes desta injeção haverá um aquecimento prévio da mesma, devidamente fundamentado e detalhado no capítulo 3, efetuado por um aquecedor controlado termicamente ( $\Delta T=0,01$  K). Após a estabilização da temperatura pretendida, o gobelé que contém cerca de 10 mL de nanofluido é retirado do aquecedor e com uma seringa de 3 ml, retira-se a amostra do gobelé e injeta-se no dispositivo de medição cuidadosamente para não ocorrer entrada de ar para o provete de medida. No dispositivo são efetuadas, para cada fluido, 5 medições em cada temperatura pré-selecionada do varrimento de 283,15 K a 333,15 K pretendido, ou seja, 5 medições a 283,15 K, 293,15 K, 303,15 K, 313,15 K, 323,15 K e 333,15 K. Quando o varrimento está completo é necessário retirar o nanofluido com a ajuda da seringa e água destilada e posteriormente com acetona de modo a realizar a limpeza do tubo de medição. Este processo é repetido para todos os nanofluidos em análise, perfazendo o tempo total de preparação, medição e limpeza do equipamento, cerca de 2 horas.

## **2.7. Análise global de erros**

Apresentam-se de seguida as metodologias a utilizar na preparação dos nanofluidos bem como na medição da densidade dos mesmos. Posto isto, irão ser abordados os erros experimentais inerentes às técnicas e métodos aplicados para o efeito.

No seguimento da metodologia de preparação de nanofluidos, todas as medições efetuadas têm as suas limitações, consoante o instrumento de medida como se pode verificar pela tabela seguinte (Tabela 2.5).

**Tabela 2.5 Lista dos instrumentos utilizados e respetivas precisões.**

<b>Instrumento</b>	<b>Erro Associado</b>
Balança digital	$\Delta m=0,001 \text{ g}$
Pipeta	$\Delta V=0,5 \text{ mL}$
Controlador temperatura do aquecedor externo	$\Delta T=0,01 \text{ K}$
Controlador temperatura do densímetro	$\Delta T=0,01 \text{ K}$
Densímetro	$\Delta \rho=0,0001 \text{ g/cm}^3$

Estas limitações aliadas ao erro humano inerente à execução das tarefas constituem todos os erros associados aos processos.

No que diz respeito ao comportamento do densímetro, revela-se um instrumento bastante preciso, o qual demonstra excelente repetibilidade, o que permite, de algum modo desprezar o desvio padrão das amostragens sendo ele normalmente nulo, e rara exceção, mensurável, mas desprezável. Isto permite averiguar a robustez do instrumento, mas também de certo modo, confirmar a estabilidade dos nanofluidos. Estas considerações não foram tidas de ânimo leve, mas devido à sensibilidade adquirida em todo o processo de calibração do procedimento e de aquisição de dados (medições de água destilada, fluidos base e nanofluidos) com contínua monitorização e análise.

### 3. Calibração do Procedimento Experimental

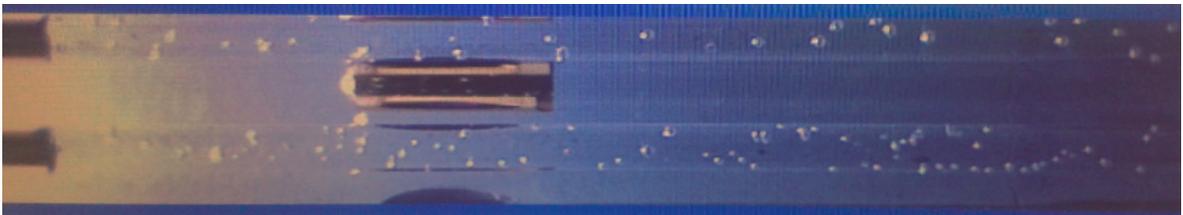
#### 3.1. Síntese do Capítulo

Com o intuito de uma aquisição de resultados com níveis de confiança elevados, é de todo o interesse explorar o procedimento a utilizar na medição da densidade dos nanofluidos. Esta exploração apenas faz sentido se for efetuada com uma substância bem conhecida, tendo-se neste caso usado a água destilada para o efeito. Este processo e suas repercussões serão relatadas neste capítulo.

#### 3.2. Calibração Térmica

Com vista à caraterização da densidade de vários nanofluidos, para um intervalo de temperatura de 283,15 K a 333,15 K, recorrendo a um densímetro digital Rudolph Research DDM 2910, é imperativo desenvolver uma metodologia experimental. Para tal foram efetuados testes com água destilada fornecida pelo Departamento de Química da Universidade de Aveiro para posterior comparação com os valores da Tabela A.5. O facto desta substância ser translúcida permite a vizualização de toda a amostra no interior do tubo, o que se revela uma vantagem neste processo. O fabricante aconselha o uso da água e do ar para este tipo de análises, mas pela falta de um ambiente controlado no laboratório apenas a água destilada foi tida em consideração.

Os testes iniciais revelaram o aparecimento de bolhas de ar, para o caso de se efetuar o aquecimento de 283,15 K a 333,15 K dentro do densímetro. Isto resulta numa mistura bifásica ar – água destilada, o que é inadmissível para a aferição da verdadeira densidade do fluido, como se pode constatar pela Figura 3.1.



**Figura 3.1** Imagem representativa das bolhas de ar presentes na amostra durante os primeiros ensaios experimentais com água destilada.

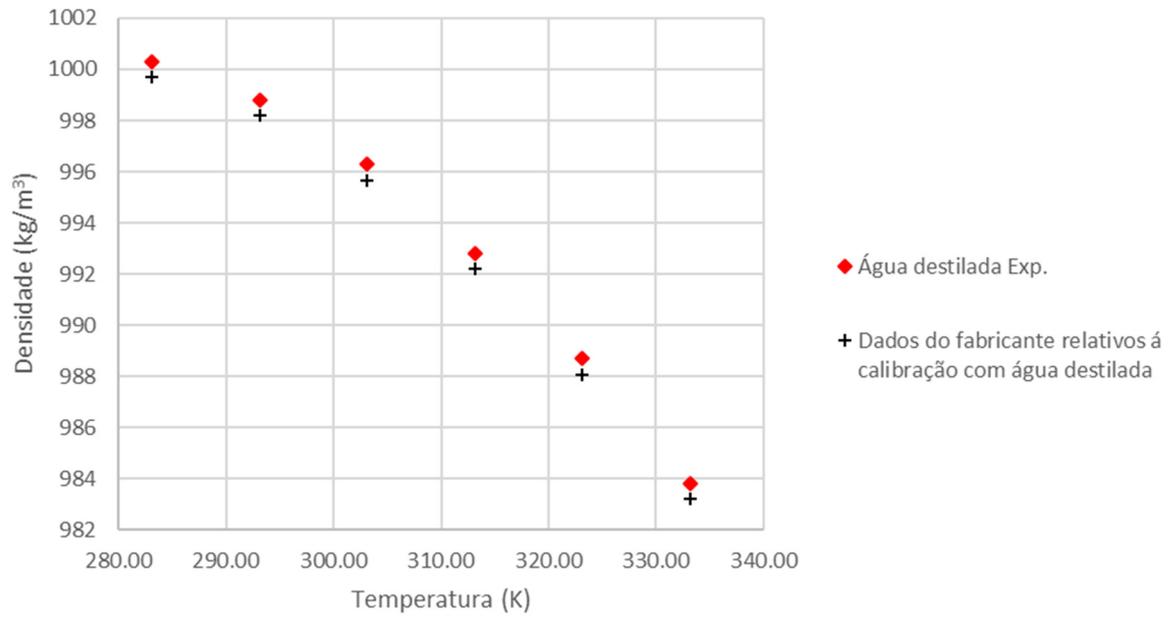
## Calibração do Procedimento Experimental

Posto isto, procedeu-se ao aquecimento prévio da amostra antes da sua injeção para o tubo do instrumento, anulando assim o aparecimento de bolhas de ar durante o varrimento de temperaturas, de 333,15 a 283,15 K.

O método foi ainda otimizado devido à inércia térmica da amostra e dos constituintes do equipamento, bem como ao modo como o instrumento mede a temperatura amostral em tempo real, no tubo. O sensor de platina encontra-se noutra camada ocupada por um gás, situada na periferia do tubo, na qual o sensor não tem contato direto com a amostra. Para se efetuarem medições corretas há necessidade de garantir um equilíbrio térmico no sistema de medição. Esse equilíbrio apenas foi atingido através do aquecimento prévio da amostra até 353,15 K. Esta é posteriormente injetada no tubo de medida onde sofre um arrefecimento lento e controlado pelo dispositivo até aos 333,15 K, sendo nesta fase que a temperatura medida pelo sensor se ajusta à temperatura real da amostra para, desse modo, diminuir os erros associados às medições que têm início quando o sensor atinge os 333,15 K. As primeiras medidas são efetuadas aos 333,15 K, quando terminadas, o densímetro está programado para fazer arrefecimentos de 10 em 10 Kelvin intercalados com as medições às temperaturas de 323,15, 313,15, 303,15, 293,15 e 283,15 K, completando-se assim o ciclo de medição para cada nanofluido. Em cada patamar de temperatura são efetuadas 5 medições, para posterior realização da média e desvio padrão. Após a otimização do procedimento experimental, a repetibilidade dos resultados obtidos durante a calibração do aparato experimental, utilizando água destilada, é bastante boa. Posto isto, procedeu-se à otimização do tempo necessário para a realização da experiência. Assim, optou-se por efetuar as 5 medições dependentes no mesmo varrimento de temperatura.

Este procedimento conduziu a uma aquisição de dados que foram posteriormente analisados e comparados com a tabela de densidades fornecida pelo fabricante (Tabela A 5) apresentando um erro relativo máximo inferior a 0.05%. Esta comparação está representada na Figura 3.2 em que a discrepância dos valores é considerada perfeitamente admissível, tendo em conta o diferencial plausível de qualidade entre a água ultrapura referenciada pelo fabricante e a água fornecida pelo Departamento de Química da Universidade de Aveiro. Como a água é uma substância mais instável, possuindo menor viscosidade e uma menor resistência à mudança de fase que o etilenoglicol, foram garantidas as condições para uma boa aferição da densidade dos nanofluidos com fluidos

base de 60%EG+40%AD e de 40%EG+60%AD. Com isto, o procedimento experimental considerou-se calibrado e otimizado, tendo em conta as condições laboratoriais.



**Figura 3.2** Gráfico resultante da calibração experimental com água destilada, na qual o erro relativo é constante e admissível ao longo da temperatura.

## 4. Análise dos Resultados e Modelação Comportamental

### 4.1. Síntese do Capítulo

Este capítulo dedica-se à análise dos dados obtidos bem como à interpretação comportamental da densidade dos nanofluidos. Para tal, foi efetuada uma análise com o intuito de simplificar essa mesma interpretação, tendo como referência os valores previstos pelo modelo mais citado na literatura, o modelo de Pak e Cho. Tal permite a proposta de um modelo que finaliza o capítulo com uma análise de incerteza desta previsão em relação aos dados experimentais obtidos.

### 4.2. Validação dos Resultados

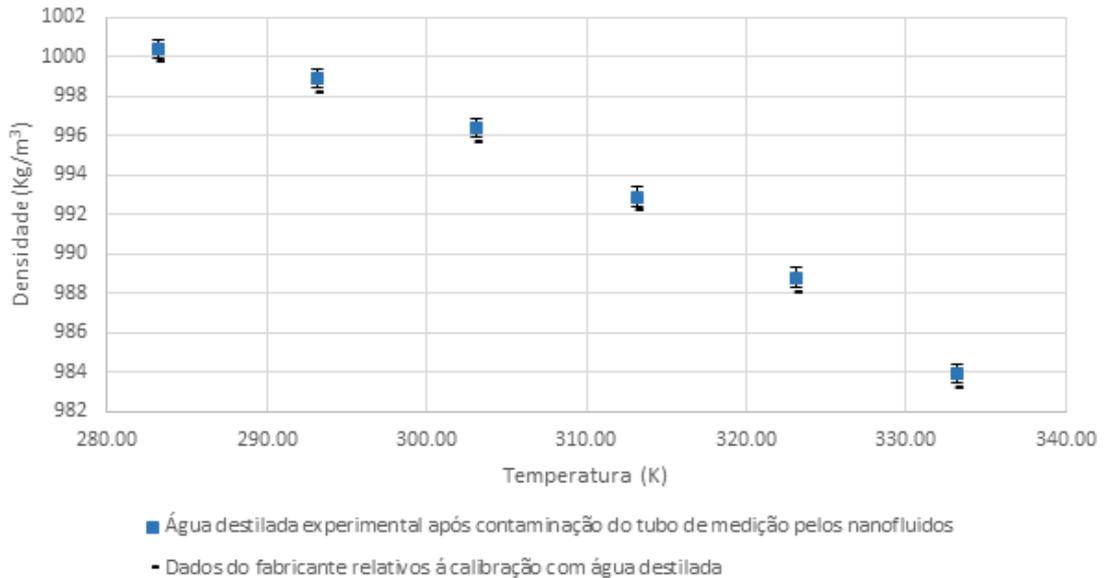
Aquando a medição dos nanofluidos é importante ter em conta a agregação dos *MWCNTs* com a rugosidade superficial do tubo de borosilicato que se verifica mesmo após a limpeza deste. Esta é realizada inicialmente com um dos principais solventes da solução, a água destilada, com o objetivo de dissolver as restantes partículas da parede do tubo, de seguida com acetona (completamente solúvel com o etilenoglicol) com o intuito de induzir uma secagem rápida devido à sua alta volatilidade. O término da limpeza dá-se com o bombeamento de ar durante 80 segundos, sendo estas as recomendações do fabricante do aparelho. Deste modo, e com o objetivo de monitorizar a possível influência na exatidão do instrumento de medida provocada por esta agregação, foram efetuadas medições à água destilada entre medições de nanofluidos para comparar com a medição resultante da otimização do procedimento experimental. Assim tornou-se mensurável a influência da agregação das nanopartículas ao tubo na aquisição dos dados, que pode ser observada na Figura 4.1.



**Figura 4.1 Imagem ilustrativa da agregação dos *MWCNTs* às paredes do tubo após medição e consecutiva limpeza de todos os nanofluidos.**

Após as medições de todos os nanofluidos, sendo este o pior cenário possível devido ao maior número de agregações acumuladas na parede do tubo, verificou-se que a

precisão não foi significativamente afetada na medida em que, o erro relativo máximo entre a densidade da água destilada medida e os dados relativos à calibração por parte do fabricante aumentou para cerca de 0,08% (ver Figura 4.2). Foram assim validados os resultados obtidos tendo o valor do erro sido majorado e tido em conta para todas as medições experimentais posteriores.



**Figura 4.2** Gráfico comparativo da água destilada medida com o tubo afetado pelas medições de nanofluidos com partículas agregadas nas paredes, relativamente aos dados da água ultra pura fornecidos e aconselhados pelo fabricante para a calibração do dispositivo.

### 4.3. Análise Paramétrica

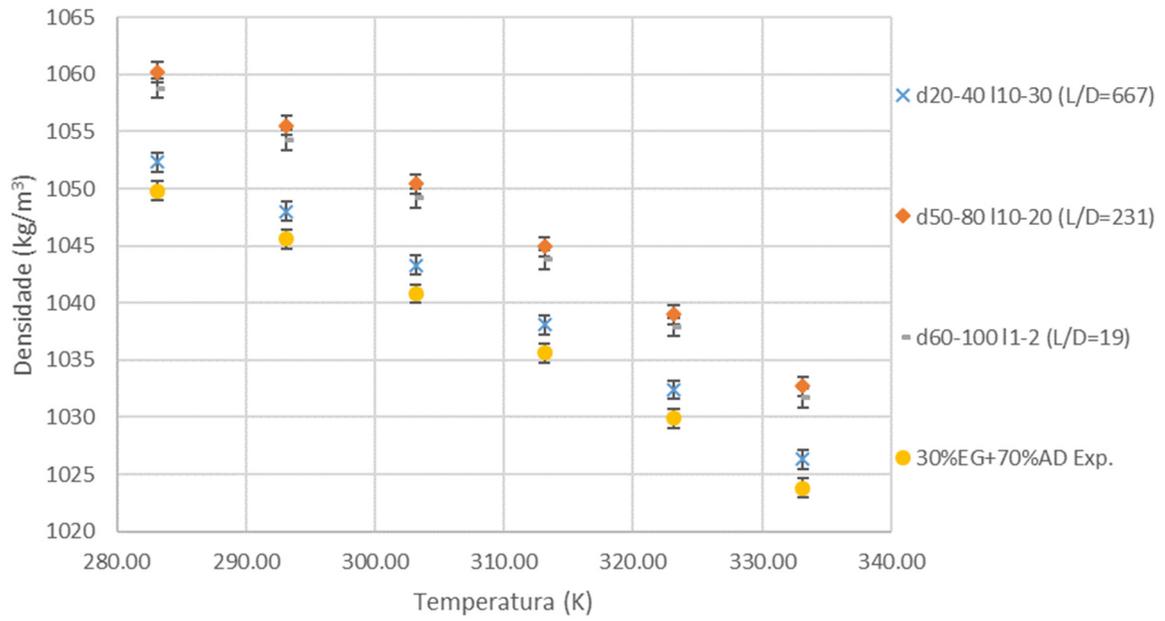
Para esta análise apenas foram tidos em conta as partículas com razão de aspeto máxima, mínima e um exemplo intermédio, excluindo assim as partículas d20-40 11-2 desta observação, como consta da Tabela 4.1.

**Tabela 4.1** Resumo dos nanofluidos alvo para análise paramétrica e respetiva densidade e razão de aspeto.

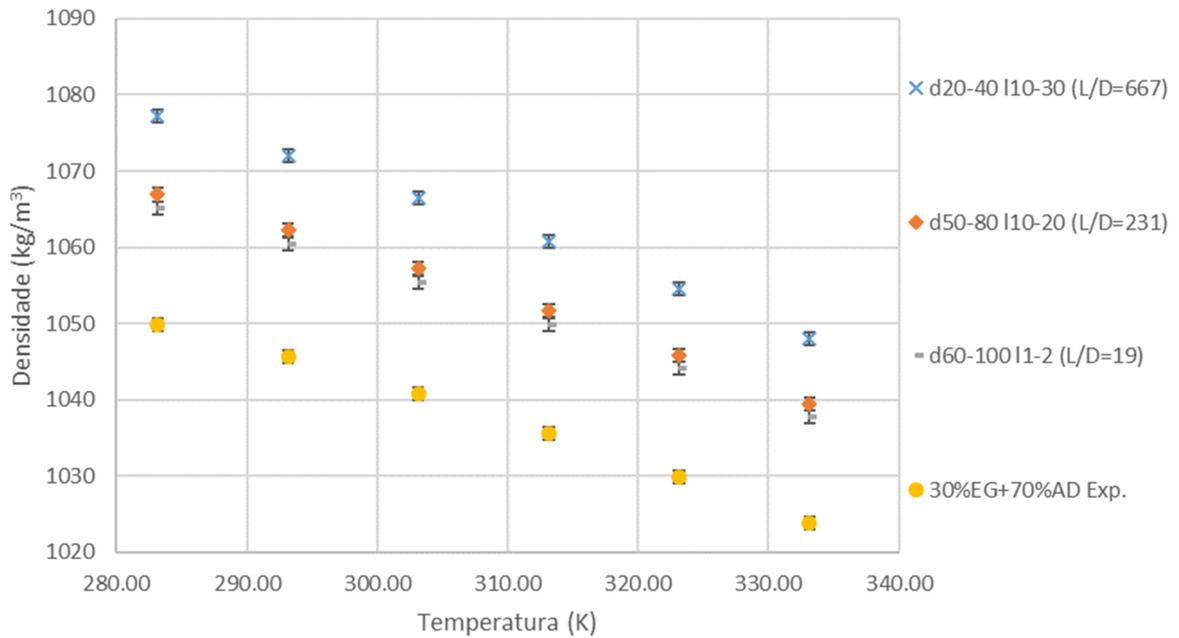
Designação	$l_p/d_p$	$\rho_{CNT}$ [kg/m <sup>3</sup> ]
d50-80 110-20	231	2160
d60-100 11-2	19	2160
d20-40 110-30	667	2160

#### 4.3.1. Influência da Geometria dos *MWCNTs* e sua Concentração Volúmica

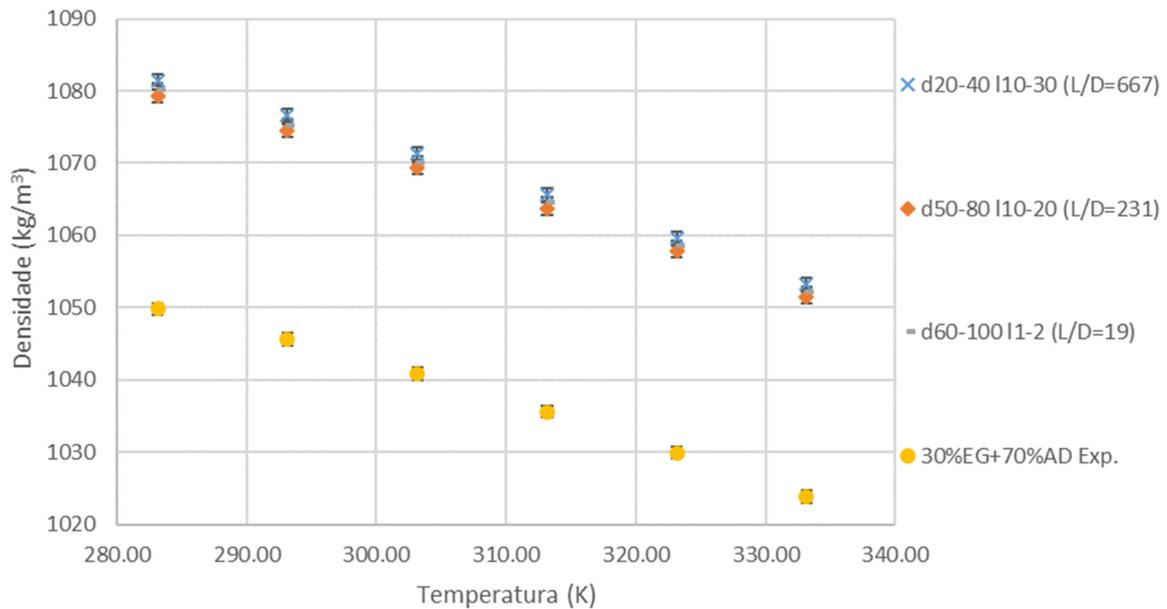
Para uma melhor elucidação da influência deste factor é posteriormente apresentada uma evolução comportamental do mesmo, segundo o aumento de concentração volúmica de *MWCNTs*. Para esta evolução apenas foram escolhidos nanofluidos com a maior percentagem de água destilada, visto que é a presença de água que induz fenómenos desconhecidos entre as nanopartículas e o fluido base. Como se pode verificar pelas Figuras 4.3, 4.4 e 4.5, as diferenças relativas entre densidades dos nanofluidos varia, não apenas segundo a geometria, mas sim numa combinação desta com a concentração volúmica das partículas de uma forma não linear. Contudo, o fluido base terá também a sua contribuição, não só pela sua densidade intrínseca, uma vez que é o maior constituinte da solução, mas também pela quantidade relativa de água na sua constituição. Como foi anteriormente referenciado, o tipo de interação entre as moléculas de água e os átomos de carbono presentes na superfície dos nanotubos, depende da geometria do tubo, principalmente do seu diâmetro, e do próprio arranjo matricial dos átomos de carbono que constituem o nanotubo.



**Figura 4.3** Gráfico representativo das densidades dos nanofluidos com 0,25% de concentração volúmica de *MWCNTs* com razões de aspeto distintas, num fluido base caraterizado por uma solução aquosa com 30% de etilenoglicol.



**Figura 4.4** Gráfico representativo das densidades dos nanofluidos com 0,75% de concentração volúmica de *MWCNTs* com razões de aspeto distintas, num fluido base caraterizado por uma solução aquosa com 30% de etilenoglicol.



**Figura 4.5** Gráfico representativo das densidades dos nanofluidos com 1,5% de concentração volumica de *MWCNTs* com razões de aspeto distintas, num fluido base caracterizado por uma solução aquosa com 30% de etilenoglicol.

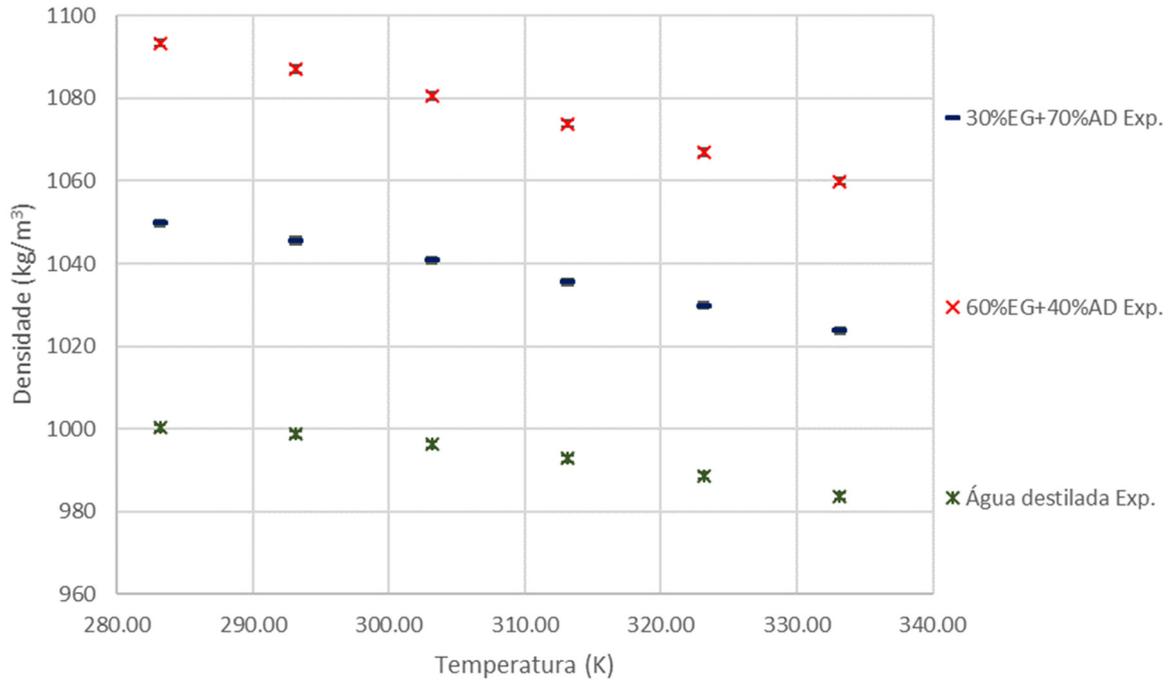
Assim da análise paramétrica levada a efeito, não se podem tirar elações que permitem apresentar a proposta de um modelo preditivo, na medida em que se verificou que a densidade destes nanofluidos depende da combinação de todos os seus parâmetros.

#### 4.4. Comparação do Modelo Teórico com os Dados Experimentais

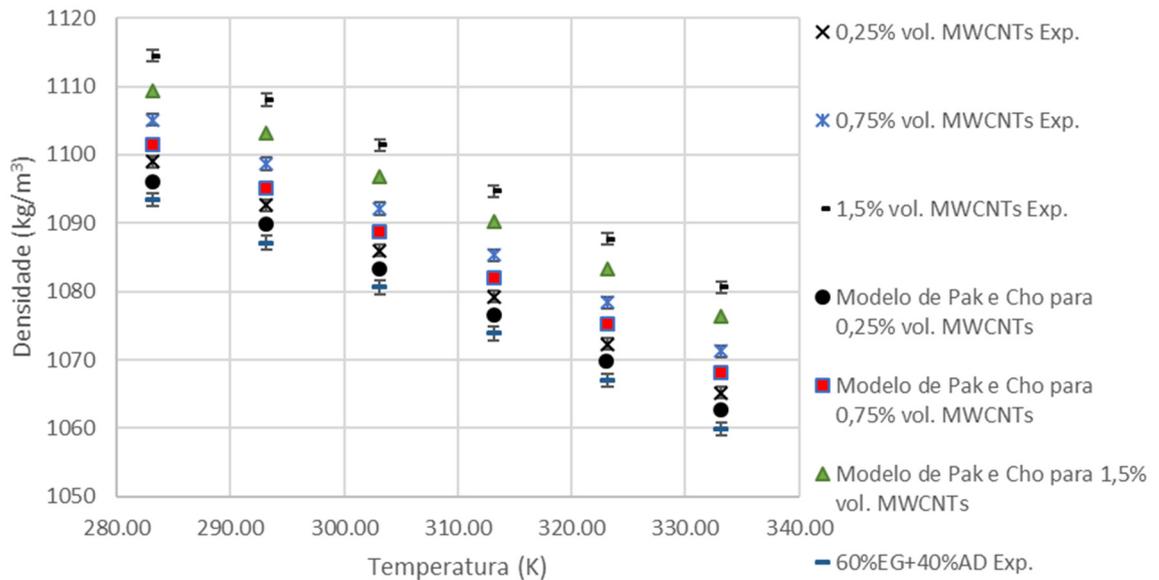
Após a análise dos dados obtidos é claro que o modelo de Pak e Cho não pode ser visto como um modelo generalista representativo de nanofluidos de base aquosa com *MWCNTs*, um facto que é consistente com o que tem vindo a ser reportado na literatura (Kumaresan e Velraj, 2012, Mahbubul *et al.*, 2015, Ali Ijam *et al.*, 2015).

Para o cálculo e consecutiva análise comparativa com o modelo de Pak e Cho foram também medidos os dois fluidos base utilizados na produção dos nanofluidos, como indica a Figura 4.6, sendo estes duas misturas aquosas com 30 e 60 por cento de etilenoglicol, respetivamente. Dessa mesma análise conclui-se que a discrepância entre os resultados medidos e o modelo de Pak e Cho não segue uma tendência clara, demonstrando-se demasiado complexo descrever o comportamento destes nanofluidos. Contudo, os gráficos apresentados nas Figuras 4.7 a 4.9 mostram que as tendências resultantes dos dados experimentais e do modelo de cálculo para nanoparticulas quase

esféricas apresentam declives idênticos. De um modo simplificado, estas apenas se diferenciam por um fator de escala, e esta característica verifica-se para todos os nanofluidos analisados. Com o intuito de medir esse mesmo fator, utilizou-se a equação 1.10.



**Figura 4.6 Gráfico representativo das densidades dos fluidos base utilizados na preparação dos nanofluidos e da água destilada.**



**Figura 4.7** Gráfico representativo das densidades dos nanofluidos com *MWCNTs* d60-100 11-2 tendo como fluido base uma solução aquosa com 60% de etilenoglicol e respectivas previsões teóricas segundo Pak e Cho.

Da análise do gráfico presente na Figura 4.7, até se poderia concluir que o modelo prevê corretamente o comportamento destes fluidos, visto que a diferença relativa máxima entre a densidade deste nanofluido em específico e o modelo preditivo é de 0,4% para a concentração volúmica mais elevada (1,5%) de nanopartículas. Mas pelo estudo incidente em todos os nanofluidos, conclui-se que este comportamento não é linear para todos eles, sendo este aqui apresentado apenas caraterísticos das partículas d60-100 11-2 no fluido base com 60% de etilenoglicol e 40% de água destilada. Isto pode ser confirmado e verificado pela observação da Figura 4.8 onde consta a representação gráfica das densidades medidas e previstas para nanofluidos com nanotubos d20-40 11-2 e fluido base com 30% de etilenoglicol e 70% água destilada. Nesta representação, facilmente se identifica a falha da previsão clássica, na medida em que a densidade prevista para o nanofluido de maior concentração volúmica (1,5%) de *MWCNTs* é inferior à densidade adquirida experimentalmente para o nanofluido com menor concentração volúmica (0,25%) de nanopartículas. Do mesmo modo, este comportamento também não se revela linear para todos os *MWCNTs* presentes neste fluido base como facilmente será identificado no subcapítulo seguinte.

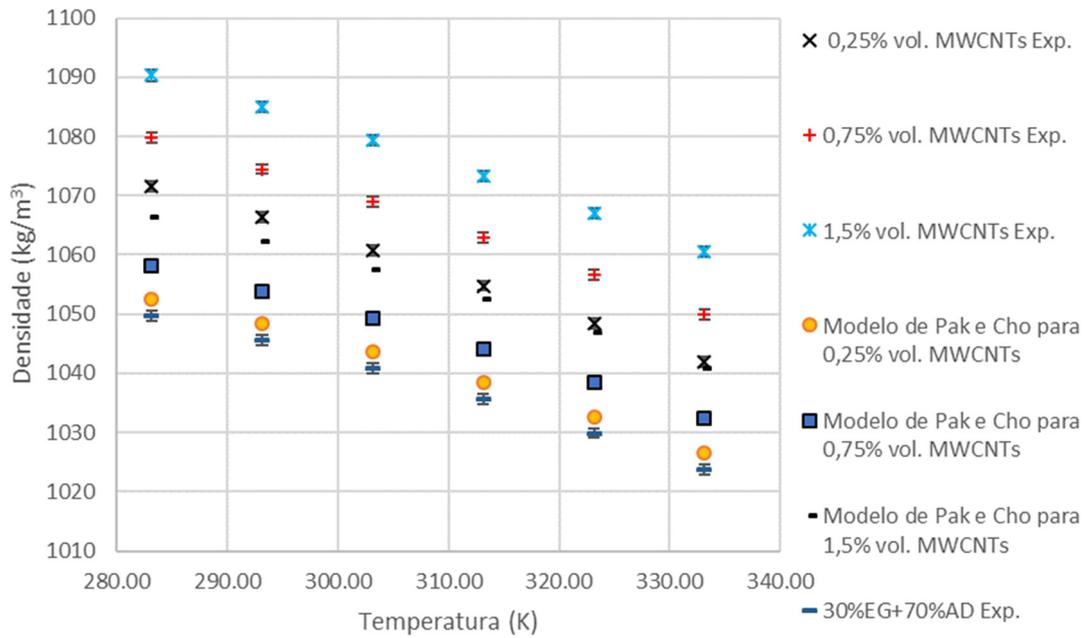


Figura 4.8 Gráfico representativo das densidades dos nanofluidos com *MWCNTs* d20-40 I1-2 tendo como fluido base uma solução aquosa com 30% de etilenoglicol e respetivas previsões teóricas segundo Pak e Cho.

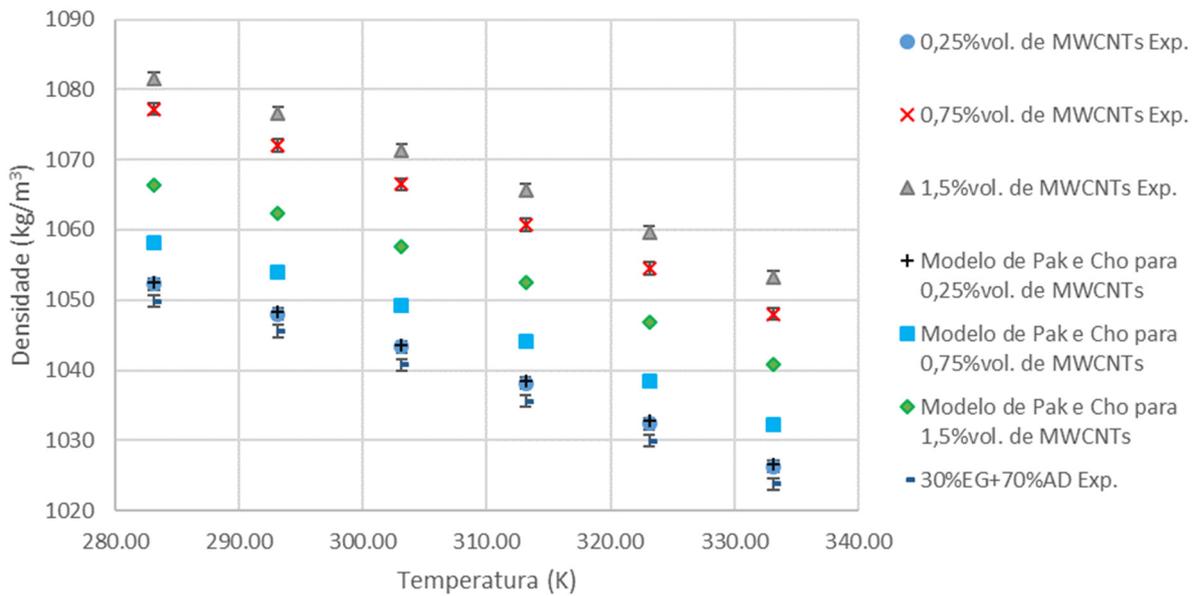


Figura 4.9 Gráfico representativo das densidades dos nanofluidos com *MWCNTs* d20-40 I10-30 tendo como fluido base uma solução aquosa com 30% de etilenoglicol e respetivas previsões teóricas segundo Pak e Cho.

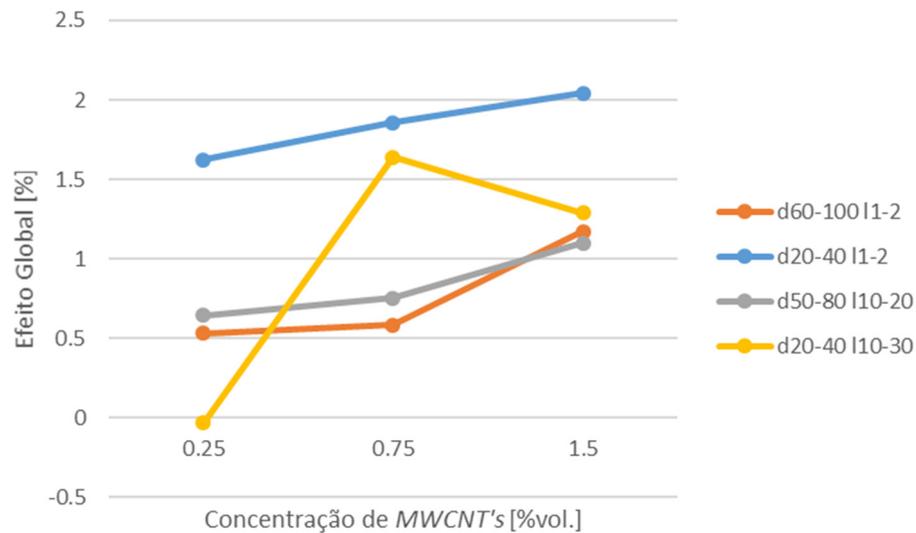
#### 4.5. Análise de Efeito Global

De modo a facilitar a análise dos resultados foram efetuados cálculos segundo a premissa de aferir o diferencial entre os dados obtidos e o que era esperado segundo o modelo convencional que prevê esta grandeza. Esta diferença foi apelidada de efeito global, uma vez que é considerada como a quantificação no resultado final de todos os fenómenos intrínsecos a esta propriedade desconhecidos até à data. Esta análise baseou-se na equação 4.1 e foi avaliada percentualmente como esta mesma indica.

$$E_g = \frac{(\rho_{exp} - \rho_{Pak e Cho})}{\rho_{Pak e Cho}} \times 100 \quad (4.1)$$

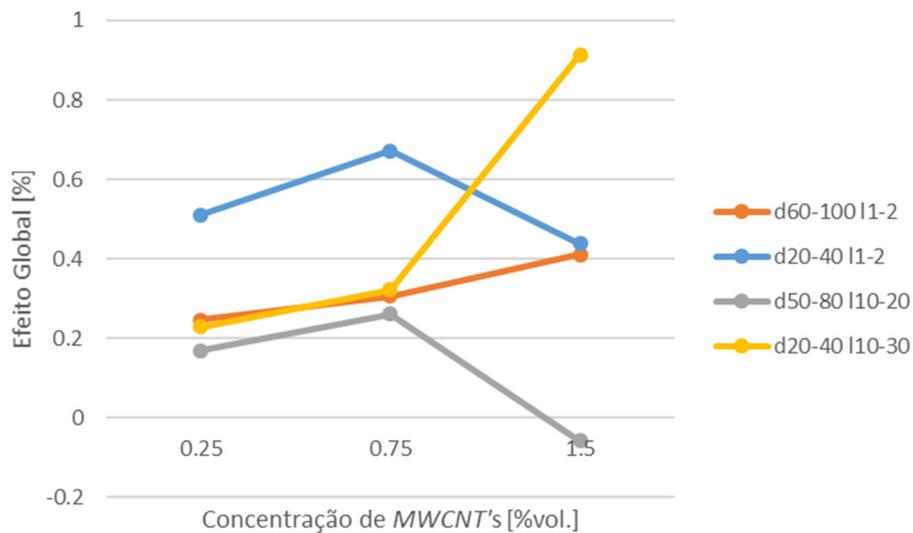
Na qual  $E_g$  é o valor percentual do efeito global causado pelos nanofluidos na densidade prevista pelo modelo de Pak e Cho,  $\rho_{exp}$  o valor da densidade do nanofluido sob análise e  $\rho_{Pak e Cho}$  o valor da densidade resultante da previsão convencional desse mesmo nanofluido.

Como se pode confirmar pela análise do gráfico presente na Figura 4.10 apenas um nanofluido de base aquosa com 30% de etilenoglicol e concentração volúmica de 0,25% de *MWCNTs* d20-40 110-30 apresenta um comportamento coincidente com a literatura, mas estas partículas para concentrações mais elevadas revelam um comportamento estranho, de modo que o maior afastamento se verifica para uma concentração intermédia, sendo este comportamento insólito neste grupo amostral. Para este fluido base, a maior discrepância é destacada pelas partículas d20-40 11-2 a uma concentração volúmica de 1,5%, revelando um afastamento de 2% relativamente à equação de Pak e Cho.



**Figura 4.10** Gráfico ilustrativo das diferenças entre os resultados obtidos e o modelo preditivo dos nanofluidos com *MWCNT*'s numa solução aquosa com 30% de etilenoglicol.

Comparando os gráficos das Figura 4.10 e 4.11, conclui-se que a variação da percentagem de água destilada presente no fluido base tem relação direta no efeito global, bem como no comportamento relativo aqui apresentado. O aumento desta, provoca em média um aumento do efeito global e os nanofluidos de concentrações volúmicas mais elevadas (1,5%) não seguem a tendência das concentrações precedentes em muitos casos. Certamente o efeito global iria ser bastante mais elevado se o fluido base fosse puramente aquoso. Para a solução com 60% de etilenoglicol também apenas um fluido (d50-80 l10-20 com 1,5%vol.) se demonstra minimamente coincidente com a literatura. Nesta solução o maior diferencial é caracterizado pelas partículas d20-40 l10-30, sendo este de quase 1%. De notar também a contribuição da geometria dos nanotubos, desempenhando um papel importante no comportamento da densidade destes nanofluidos.



**Figura 4.11** Gráfico ilustrativo das diferenças entre os resultados obtidos e o modelo preditivo dos nanofluidos com MWCNT's numa solução aquosa com 60% de etilenoglicol.

#### 4.6. Proposta de um Modelo e sua Incerteza

Com o objetivo de propor um modelo que estime a densidade destes nanofluidos com um grau de incerteza aceitável, foi considerado que as tendências, ao longo da temperatura, dos valores obtidos experimentalmente e segundo o modelo teórico apresentam declives idênticos para todos os nanofluidos em análise nesta dissertação. Posto isto, foi tido em consideração que ambas as tendências apenas se diferenciam por um fator de escala, independente da temperatura, sendo este quantificado percentualmente pelo efeito global analisado no subcapítulo anterior. Com isto têm-se as condições necessárias para calcular um fator de correção para a equação de Pak e Cho, para cada nanofluido destinto, como indica a equação 4.2.

$$F_c = 1 + \frac{E_g}{100} \quad (4.2)$$

Este fator permite apresentar um modelo de cálculo para estes nanofluidos, constituído pela Equação 4.3 e pela Tabela 4.2 na qual constam todos os valores de  $F_c$ , para cada nanofluido, necessários à estimativa da sua densidade segundo esta proposta.

$$\rho_{nf} = [\rho_{MWCNTs}\phi + \rho_{bf}(1 - \phi)] \times F_c \quad (4.3)$$

**Tabela 4.2** Fatores de correção para o cálculo da densidade de todos os nanofluidos alvo de análise.

Concentração $\Phi$ [%vol.]	0,25%	0,75%	1,5%
<b>Fluido Base</b>	30%EG+70%AD		
<b>MWCNTs</b>	<b>Fator de correção para o modelo de Pak e Cho (<math>F_c</math>)</b>		
<b>d20-40 I1-2</b>	1,0163	1,0186	1,0204
<b>d20-40 I10-30</b>	0,9997	1,0164	1,0129
<b>d60-100 I1-2</b>	1,0053	1,0059	1,0117
<b>d50-80 I10-20</b>	1,0065	1,0076	1,0110
<b>Fluido Base</b>	60%EG+40%AD		
<b>MWCNTs</b>	<b>Fator de correção para o modelo de Pak e Cho (<math>F_c</math>)</b>		
<b>d20-40 I1-2</b>	1,0052	1,0068	1,0045
<b>d20-40 I10-30</b>	1,0023	1,0033	1,0093
<b>d60-100 I1-2</b>	1,0025	1,0031	1,0042
<b>d50-80 I10-20</b>	1,0017	1,0027	0,9995

Com vista à validação do modelo proposto, foi efetuada uma previsão para todos os nanofluidos segundo este, utilizando os valores experimentais dos fluidos base utilizados na produção dos nanofluidos, com o intuito de aferir a incerteza do modelo segundo a equação 4.4.

$$E_r = \frac{(\rho_{nf} - \rho_{exp})}{\rho_{exp}} \times 100 \quad (4.4)$$

Esta equação, representando o erro relativo ( $E_r$ ) entre previsão do modelo ( $\rho_{nf}$ ) e os valores obtidos experimentalmente ( $\rho_{exp}$ ), quantifica percentualmente os desvios entre a nova estimativa e o que foi realmente medido. Esta incerteza é quantificada nas Tabelas 4.3 a 4.5, para todos os nanofluidos testados, segundo a temperatura. Da observação dessas mesmas tabelas, é visível a validade do modelo tendo em conta a

ínfima magnitude do erro relativo da modelação efetuada, tendo em conta as experiências levadas a efeito.

**Tabela 4.3: Análise da incerteza do modelo proposto, caracterizada pelo erro relativo entre este e os dados experimentais para nanofluidos com *MWCNTs* d20-40 I10-30.**

<i>MWCNTs</i>		d20-40 I10-30	
<b>Concentração <math>\Phi</math> [%vol.]</b>	0,25%	0,75%	1,5%
<b>Fluido Base</b>	30%EG+70%AD		
<b>Temperatura [K]</b>	<b><math>E_r</math> [%]</b>		
283,15	-0,005	-0,161	-0,120
293,15	-0,004	-0,074	-0,056
303,15	-0,002	-0,010	-0,009
313,15	-0,001	0,042	0,032
323,15	0,001	0,085	0,061
333,15	0,003	0,118	0,092
<b>Fluido Base</b>	60%EG+40%AD		
<b>Temperatura [K]</b>	<b><math>E_r</math> [%]</b>		
283,15	-0,017	-0,034	-0,064
293,15	-0,008	-0,013	-0,034
303,15	0,001	-0,002	-0,004
313,15	0,001	0,010	0,018
323,15	0,011	0,013	0,031
333,15	0,011	0,025	0,053

Tabela 4.4. Análise da incerteza do modelo proposto, caracterizada pelo erro relativo entre este e os dados experimentais para nanofluidos com *MWCNTs* d60-100 I1-2.

<i>MWCNTs</i>	d60-100 I1-2		
Concentração $\Phi$ [%vol.]	0,25%	0,75%	1,5%
Fluido Base	30%EG+70%AD		
Temperatura [K]	$E_r$ [%]		
283,15	-0,057	-0,074	-0,115
293,15	-0,028	-0,029	-0,051
303,15	-0,003	-0,007	-0,011
313,15	0,015	0,023	0,029
323,15	0,033	0,033	0,059
333,15	0,041	0,054	0,090
Fluido Base	60%EG+40%AD		
Temperatura [K]	$E_r$ [%]		
283,15	-0,017	-0,025	-0,040
293,15	-0,008	-0,013	-0,016
303,15	0,001	-0,002	-0,001
313,15	0,005	0,010	0,006
323,15	0,010	0,013	0,022
333,15	0,010	0,016	0,030

**Tabela 4.5. Análise da incerteza do modelo proposto, caracterizada pelo erro relativo entre este e os dados experimentais para nanofluidos com *MWCNTs* d50-80 I10-20.**

<i>MWCNTs</i>	d50-80 I10-20		
<b>Concentração <math>\Phi</math> [%vol.]</b>	0,25%	0,75%	1,5%
<b>Fluido Base</b>	30%EG+70%AD		
<b>Temperatura [K]</b>	<b><math>E_r</math> [%]</b>		
<b>283,15</b>	-0,077	-0,073	-0,105
<b>293,15</b>	-0,034	-0,038	-0,050
<b>303,15</b>	-0,005	-0,008	-0,009
<b>313,15</b>	0,022	0,021	0,030
<b>323,15</b>	0,039	0,040	0,052
<b>333,15</b>	0,056	0,059	0,083
<b>Fluido Base</b>	60%EG+40%AD		
<b>Temperatura [K]</b>	<b><math>E_r</math> [%]</b>		
<b>283,15</b>	-0,013	-0,024	-0,018
<b>293,15</b>	-0,004	-0,012	-0,009
<b>303,15</b>	-0,003	0,000	-0,002
<b>313,15</b>	0,005	0,003	0,000
<b>323,15</b>	0,007	0,015	0,010

## 5. Conclusões e Trabalhos Futuros

Nesta investigação, debruçada no estudo empírico do comportamento da densidade dos nanofluidos de base aquosa e etilenoglicol com *MWCNTs* adicionados, conclui-se que estes não se comportam segundo o modelo convencional usado para o efeito (modelo de Pak e Cho). Foi provado que este fenómeno é bastante influenciado pelo aumento da concentração de água destilada no fluido base constituinte dos nanofluidos, indicando assim que é a interação entre as moléculas de água e as paredes dos nanotubos de carbono o cerne da questão, o que já foi evidenciado por estudos anteriores de simulação dinâmica molecular. Com isto, a densidade destes fluidos revela um comportamento variável, em relação ao que seria esperado, nos quais todos os seus parâmetros construtivos são relevantes sendo necessário tê-los em conta. Não obstante, nanotubos de densidades iguais, mas com geometrias diferentes podem, ou não, induzir densidades distintas para os mesmos fluidos base com a mesma concentração de nanopartículas. Contudo, a influência das diferentes geometrias de nanopartículas no comportamento da densidade, também é sensível à concentração volúmica de *MWCNTs*, uma vez que para cada valor de concentração volúmica o comportamento relativo da densidade dos nanofluidos com diferentes nanotubos de parede múltipla, manifesta-se distintamente. Apesar de se terem estudado três concentrações distintas, nada garante que para concentrações intermédias a estas, o efeito global siga as curvas de tendência dos gráficos apresentados na secção 4.5., onde estas apenas foram apresentadas para uma melhor identificação das nanopartículas em questão. Apenas a temperatura, um parâmetro não construtivo do nanofluido, revela não ter influência significativa nesse comportamento, na medida em que a discrepância dos valores obtidos em relação aos esperados é relativamente constante no intervalo analisado dos 283,15 aos 333,15 K.

Após a análise intensiva do comportamento desta propriedade termofísica, foi proposta uma nova correlação preditiva baseada no modelo de Pak e Cho, ao qual foi implementado um fator empírico que induz previsões com um grau de incerteza bastante reduzido.

Para investigações futuras, é de todo o interesse a continuidade dos estudos desta propriedade para este tipo de nanofluidos. Para tal é necessário analisar outros parâmetros construtivos como diferentes geometrias e concentrações volúmicas de *MWCNTs* e de

*SWCNTs*, diferentes concentrações volúmicas de água destilada no fluido base, e mesmo até testar os mesmos nanofluidos, mas apenas com partículas funcionalizadas através de processos distintos para averiguar a influência da funcionalização, uma vez que estes métodos atuam diretamente na dinâmica molecular das paredes dos nanotubos. Empíricamente ou através de ferramentas de simulação dinâmica molecular, esta pesquisa irá contribuir sem dúvida para uma melhor caracterização termofísica deste tipo de nanofluidos e potencializar a sua aplicação industrial como fluidos de transferência de calor de alto rendimento.

## 6. Referências

- ALEXIADIS, A., & KASSINOS, S. (2008a). Molecular simulation of water in carbon nanotubes. *Chemical Reviews*, 108(12), 5014-5034.
- ALEXIADIS, A., & KASSINOS, S. (2008b). The density of water in carbon nanotubes. *Chemical Engineering Science*, 63(8), 2047-2056.
- ALI, M; ZEITOUN, O.; ALMOTAIRI, S. Natural convection heat transfer inside vertical circular enclosure filled with water-based Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> nanofluids. *International Journal of Thermal Sciences*, v. 63, p. 115-124, 2013.
- BAGHBANZADEH, M., RASHIDI, A., SOLEIMANISALIM, A. H., & RASHTCHIAN, D. (2014). Investigating the rheological properties of nanofluids of water/hybrid nanostructure of spherical silica/MWCNT. *Thermochimica Acta*, 578, 53-58.
- BANERJEE, S., & WONG, S. S. (2002). Functionalization of carbon nanotubes with a metal-containing molecular complex. *Nano Letters*, 2(1), 49-53.
- BOTHA, S. S. (2006). Synthesis and characterization of nanofluids for cooling applications (Doctoral dissertation, University of the Western Cape).
- BOUCHOT, C., & RICHON, D. (2001). An enhanced method to calibrate vibrating tube densimeters. *Fluid Phase Equilibria*, 191(1), 189-208.
- CHEN, L., XIE, H., LI, Y., & YU, W. (2008). Nanofluids containing carbon nanotubes treated by mechanochemical reaction. *Thermochimica Acta*, 477(1), 21-24.
- CHEN, Q., SALTIEL, C., MANICKAVASAGAM, S., SCHADLER, L. S., SIEGEL, R. W., & YANG, H. (2004). Aggregation behavior of single-walled carbon nanotubes in dilute aqueous suspension. *Journal of Colloid and Interface Science*, 280(1), 91-97.
- CHEN, Q., SALTIEL, C., MANICKAVASAGAM, S., SCHADLER, L. S., SIEGEL, R. W., & YANG, H. (2004). Aggregation behavior of single-walled carbon nanotubes in dilute aqueous suspension. *Journal of Colloid and Interface Science*, 280(1), 91-97.
- CHOL, S. U. S. (1995). Enhancing thermal conductivity of fluids with nanoparticles. *ASME-Publications-Fed*, 231, 99-106.

## Referências

- CUCKOW, F. W. (1949). A new method of high accuracy for the calibration of reference standard hydrometers. *Journal of the Society of Chemical Industry*, 68(2), 44-49.
- DAS, S. K., PUTRA, N., & ROETZEL, W. (2003). Pool boiling characteristics of nanofluids. *International Journal of Heat and Mass Transfer*, 46(5), 851-862.
- DAS, S. K., PUTRA, N., THIESEN, P., & ROETZEL, W. (2003). Temperature dependence of thermal conductivity enhancement for nanofluids. *Journal of Heat Transfer*, 125(4), 567-574.
- DAS, S. K., CHOI, S. U., YU, W., & PRADEEP, T. (2007). *Nanofluids: science and technology*. John Wiley & Sons.
- DING, Y., ALIAS, H., WEN, D., & WILLIAMS, R. A. (2006). Heat transfer of aqueous suspensions of carbon nanotubes (CNT nanofluids). *International Journal of Heat and Mass Transfer*, 49(1), 240-250.
- DUFOUR, I., JOSSE, F., HEINRICH, S. M., LUCAT, C., AYELA, C., MÉNIL, F., & BRAND, O. (2012). Unconventional uses of microcantilevers as chemical sensors in gas and liquid media. *Sensors and Actuators B: Chemical*, 170, 115-121.
- DUNCAN, M. A., & ROUVRAY, D. H. (1989). Microclusters. *Scientific American*;(USA), 261(6).
- EASTMAN, J. A., CHOI, U. S., LI, S., THOMPSON, L. J., & LEE, S. (1996, January). Enhanced thermal conductivity through the development of nanofluids. In *MRS Proceedings* (Vol. 457, p. 3). Cambridge University Press.
- ENOKSSON, P., STEMME, G., & STEMME, E. (1996). Silicon tube structures for a fluid-density sensor. *Sensors and Actuators A: Physical*, 54(1), 558-562.
- ESUMI, K., ISHIGAMI, M., NAKAJIMA, A., SAWADA, K., & HONDA, H. (1996). Chemical treatment of carbon nanotubes. *Carbon*, 34(2), 279-281.
- PAKDAMAN, M. F., AKHAVAN-BEHABADI, M. A., & RAZI, P. (2012). An experimental investigation on thermo-physical properties and overall performance of MWCNT/heat transfer oil nanofluid flow inside vertical helically coiled tubes. *Experimental Thermal and Fluid Science*, 40, 103-111.

- GHADIMI, A., SAIDUR, R., & METSELAAR, H. S. C. (2011). A review of nanofluid stability properties and characterization in stationary conditions. *International Journal of Heat and Mass Transfer*, 54(17), 4051-4068.
- HADDAD, Z., ABID, C., RAHLI, O., MARGEAT, O., DACHRAOUI, W., & MATAOUI (2014), A. Is it important to measure the volumetric mass density of nanofluids?
- HAMILTON, R. L., & CROSSER, O. K. (1962). Thermal conductivity of heterogeneous two-component systems. *Industrial & Engineering Chemistry Fundamentals*, 1(3), 187-191.
- HANCKE, G. P. (1992). The measurement of the relative density of homogeneous fluids by means of an optical technique. *Instrumentation and Measurement, IEEE Transactions on*, 41(6), 1053-1056.
- HERNADI, K., FONSECA, A., NAGY, J. B., BERNAERTS, D., RIGA, J., & LUCAS, A. (1996). Catalytic synthesis and purification of carbon nanotubes. *Synthetic Metals*, 77(1), 31-34.
- HEYHAT, M. M., KOWSARY, F., RASHIDI, A. M., ESFEHANI, S. A. V., & AMROLLAHI, A. (2012). Experimental investigation of turbulent flow and convective heat transfer characteristics of alumina water nanofluids in fully developed flow regime. *International Communications in Heat and Mass Transfer*, 39(8), 1272-1278.
- HILDING, J., GRULKE, E. A., GEORGE ZHANG, Z., & LOCKWOOD, F. (2003). Dispersion of carbon nanotubes in liquids. *Journal of Dispersion Science and Technology*, 24(1), 1-41.
- HO, C. J., LIU, W. K., CHANG, Y. S., & LIN, C. C. (2010). Natural convection heat transfer of alumina-water nanofluid in vertical square enclosures: an experimental study. *International Journal of Thermal Sciences*, 49(8), 1345-1353.
- HSIEH, Y. C., CHOU, Y. C., LIN, C. P., HSIEH, T. F., & SHU, C. M. (2010). Thermal analysis of multi-walled carbon nanotubes by Kissinger's corrected kinetic equation. *Aerosol Air Quality Research*, 10, 212-8.
- HUANG, J., WANG, X., LONG, Q., WEN, X., ZHOU, Y., & LI, L. (2009, August). Influence of pH on the stability characteristics of nanofluids. In *Photonics and Optoelectronics, 2009. SOPO 2009. Symposium on* (pp. 1-4). IEEE.

## Referências

- IJIMA, S. (1991). Helical microtubules of graphitic carbon. *Nature*, 354(6348), 56-58.
- IJAM, A., SAIDUR, R., GANESAN, P., & GOLSHEIKH, A. M. (2015). Stability, thermo-physical properties, and electrical conductivity of graphene oxide-deionized water/ethylene glycol based nanofluid. *International Journal of Heat and Mass Transfer*, 87, 92-103.
- INCROPERA, FP - Fundamentals of heat and mass transfer. 6. ed. [S.l.] : Wiley, 2006., 2006. ISBN 978- 0-471-45728-2.
- ISO 15212-1:1998 “Oscillating type density meters” – Laboratory instruments.
- JAKOBY, B., & VELLEKOOP, M. J. (2011). Physical sensors for liquid properties. *Sensors Journal, IEEE*, 11(12), 3076-3085.
- JOSÉ-YACAMÁN, M., MIKI-YOSHIDA, M., RENDON, L., & SANTIESTEBAN, J. G. (1993). Catalytic growth of Carbon microtubules with fullerene structure. *Applied Physics Letters*, 62(2), 202-204.
- KANAGARAJ, S., PONMOZHI, J., VARANDA, F. R., SILVA, J. A. L., FONSECA, A., OLIVEIRA, M. S. A., & SIMÕES, J. A. O. (2008). Rheological study of nanofluids at different concentration of carbon nanotubes. In 19th national & 8th ISHMT-ASME heat mass transfer conf. January (pp. 3-5).
- KEIDAR, M., & WAAS, A. M. (2004). On the conditions of carbon nanotube growth in the arc discharge. *Nanotechnology*, 15(11), 1571.
- KHAN, M. G., & FARTAJ, A. (2011). A review on microchannel heat exchangers and potential applications. *International journal of energy research*, 35(7), 553-582.
- KIM, H. J., BANG, I. C., & ONOE, J. (2009). Characteristic stability of bare Au-water nanofluids fabricated by pulsed laser ablation in liquids. *Optics and Lasers in Engineering*, 47(5), 532-538.
- KIM, J. Y., HAN, S. I., & HONG, S. (2008). Effect of modified carbon nanotube on the properties of aromatic polyester nanocomposites. *Polymer*, 49(15), 3335-3345.
- KUMARESAN, V., & VELRAJ, R. (2012). Experimental investigation of the thermo-physical properties of water–ethylene glycol mixture based CNT nanofluids. *Thermochimica Acta*, 545, 180-186.
- LAMAS, B. C. (2013). Nanofluids development and characterization for heat exchanging intensification.

- LAMAS, B., ABREU, B., FONSECA, A., MARTINS, N., & OLIVEIRA, M. (2012). Assessing colloidal stability of long term MWCNT based nanofluids. *Journal of Colloid and Interface Science*, 381(1), 17-23.
- LAMAS, B., ABREU, B., FONSECA, A., MARTINS, N., & OLIVEIRA, M. (2013). Numerical analysis of percolation formation in carbon nanotube based nanofluids. *International Journal for Numerical Methods in Engineering*, 95(3), 257-270.
- LEE, J. H., LEE, S. H., CHOI, C., JANG, S., & CHOI, S. (2010). A review of thermal conductivity data, mechanisms and models for nanofluids. *International Journal of Micro-Nano Scale Transport*, 1(4), 269-322.
- LI, Y., TUNG, S., SCHNEIDER, E., & XI, S. (2009). A review on development of nanofluid preparation and characterization. *Powder Technology*, 196(2), 89-101.
- MARCOS-ACEVEDO, J., CAO-PAZ, A., DEL RÍO-VÁZQUEZ, A., QUINTÁNS-GRANA, C., & MARTINEZ-PENALVER, C. (2009, May). Density measurement into lead-acid batteries with multipoint optical fiber sensor. In *Instrumentation and Measurement Technology Conference, 2009. I2MTC'09. IEEE*(pp. 715-718). IEEE.
- MAXWELL, J. C. (1881). *A treatise on electricity and magnetism* (Vol. 1). Clarendon press.
- MERCHAN-MERCHAN, W., SAVELIEV, A. V., KENNEDY, L., & JIMENEZ, W. C. (2010). Combustion synthesis of carbon nanotubes and related nanostructures. *Progress in Energy and Combustion Science*, 36(6), 696-727.
- MEYYAPPAN, M. (Ed.). (2004). *Carbon nanotubes: science and applications*. CRC press.
- MISSANA, T., & ADELL, A. (2000). On the applicability of DLVO theory to the prediction of clay colloids stability. *Journal of Colloid and Interface Science*, 230(1), 150-156.
- MOHAMMED, H. A., BHASKARAN, G., SHUAIB, N. H., & SAIDUR, R. (2011). Heat transfer and fluid flow characteristics in microchannels heat exchanger using nanofluids: a review. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 15(3), 1502-1512.
- NASEH, M. V., KHODADADI, A. A., MORTAZAVI, Y., POURFAYAZ, F., ALIZADEH, O., & MAGHREBI, M. (2010). Fast and clean functionalization of carbon

## Referências

- nanotubes by dielectric barrier discharge plasma in air compared to acid treatment. *Carbon*, 48(5), 1369-1379.
- NASIRI, A., SHARIATY-NIASAR, M., RASHIDI, A., AMROLLAHI, A., & KHODAFARIN, R. (2011). Effect of dispersion method on thermal conductivity and stability of nanofluid. *Experimental thermal and fluid science*, 35(4), 717-723.
- PAK, B. C., & CHO, Y. I. (1998). Hydrodynamic and heat transfer study of dispersed fluids with submicron metallic oxide particles. *Experimental Heat Transfer an International Journal*, 11(2), 151-170.
- PENG, H., ALEMANY, L. B., MARGRAVE, J. L., & KHABASHESKU, V. N. (2003). Sidewall carboxylic acid functionalization of single-walled carbon nanotubes. *Journal of the American Chemical Society*, 125(49), 15174-15182.
- PONMOZHI, J., GONÇALVES, F. A. M. M., FERREIRA, A. G. M., FONSECA, I. M. A., KANAGARAJ, S., MARTINS, N., & OLIVEIRA, M. S. (2010, June). Thermodynamic and transport properties of CNT-water based nanofluids. In *Journal of nano Research* (Vol. 11, pp. 101-106).
- POPA, I., GILLIES, G., PAPASTAVROU, G., & BORKOVEC, M. (2010). Attractive and repulsive electrostatic forces between positively charged latex particles in the presence of anionic linear polyelectrolytes. *The Journal of Physical Chemistry B*, 114(9), 3170-3177.
- RAHIMPOUR, A., JAHANSHAHI, M., KHALILI, S., MOLLAHOSSEINI, A., ZIREPOUR, A., & RAJAEIAN, B. (2012). Novel functionalized carbon nanotubes for improving the surface properties and performance of polyethersulfone (PES) membrane. *Desalination*, 286, 99-107.
- RIJAL, K., & MUTHARASAN, R. (2007). Piezoelectric-excited millimeter-sized cantilever sensors detect density differences of a few micrograms/mL in liquid medium. *Sensors and Actuators B: Chemical*, 124(1), 237-244.
- SADER, J. E. (1998). Frequency response of cantilever beams immersed in viscous fluids with applications to the atomic force microscope. *Journal of applied physics*, 84(1), 64-76.
- SAEEDINIA, M., AKHAVAN-BEHABADI, M. A., & RAZI, P. (2012). Thermal and rheological characteristics of CuO–Base oil nanofluid flow inside a circular

- tube. *International Communications in Heat and Mass Transfer*, 39(1), 152-159.
- SCHNITZLER, M. C., & ZARBIN, A. J. (2008). The effect of process variables on the characteristics of carbon nanotubes obtained by spray pyrolysis. *Journal of Nanoparticle Research*, 10(4), 585-597.
- SETARAM - Setsys Evolution (2013).
- SHAFFER, M. S., FAN, X., & WINDLE, A. H. (1998). Dispersion and packing of carbon nanotubes. *Carbon*, 36(11), 1603-1612.
- SHIM, J. W., PARK, S. J., & RYU, S. K. (2001). Effect of modification with HNO<sub>3</sub> and NaOH on metal adsorption by pitch-based activated carbon fibers. *Carbon*, 39(11), 1635-1642.
- SIDDIQUE, M., KHALED, A. R., ABDULHAFIZ, N. I., & BOUKHARY, A. Y. (2010). Recent advances in heat transfer enhancements: a review report. *International Journal of Chemical Engineering*, 2010.
- STABINGER, H. (1994). Density Measurement using modern oscillating transducers. South Yorkshire Trading Standards Unit, Sheffield.
- TALAEI, Z., MAHJOUR, A. R., MORAD RASHIDI, A., AMROLLAHI, A., & MEIBODI, M. E. (2011). The effect of functionalized group concentration on the stability and thermal conductivity of carbon nanotube fluid as heat transfer media. *International Communications in Heat and Mass Transfer*, 38(4), 513-517.
- TENG, T. P., HSU, Y. C., WANG, W. P., & FANG, Y. B. (2015). Performance assessment of an air-cooled heat exchanger for multiwalled carbon nanotubes-water nanofluids. *Applied Thermal Engineering*, 89, 346-355.
- THOMAS, J. A., & MCGAUGHEY, A. J. H. (2008). Density, distribution, and orientation of water molecules inside and outside carbon nanotubes. *Journal of Chemical Physics*, 128(8), 84715-84900.
- VAISMAN, L., WAGNER, H. D., & MAROM, G. (2006). The role of surfactants in dispersion of carbon nanotubes. *Advances in colloid and interface science*, 128, 37-46.
- VAJJHA, R. S., & DAS, D. K. (2008, October). Measurements of Specific Heat and Density of Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Nanofluid. In *MESOSCOPIC, NANOSCOPIC AND MACROSCOPIC MATERIALS: Proceedings of the International Workshop*

## Referências

- on Mesoscopic, Nanoscopic and Macroscopic Materials (IWMNMM-2008) (Vol. 1063, No. 1, pp. 361-370). AIP Publishing.
- VEINGNON, S., CHUMINJAK, Y., KUMPIKA, T., & SINGJAI, P. (2011, September). Development of Carbon Nanotube-Reinforced Silk and Cannabis Fibers by an Electrophoretic Deposition Method. In *Materials Science Forum* (Vol. 695, pp. 377-380).
- VIEIRA, L. V., RAINHA, K. P., DE CASTRO, E. V. R., FILGUEIRAS, P. R., CARNEIRO, M. T. W., & BRANDÃO, G. P. (2016). Exploratory data analysis using API gravity and V and Ni contents to determine the origins of crude oil samples from petroleum fields in the Espírito Santo Basin (Brazil). *Microchemical Journal*, 124, 26-30.
- WEISS, B., REICHEL, E. K., & JAKOBY, B. (2008). Modeling of a clamped-clamped beam vibrating in a fluid for viscosity and density sensing regarding compressibility. *Sensors and Actuators A: Physical*, 143(2), 293-301.
- XIE, H., LEE, H., YOUN, W., & CHOI, M. (2003). Nanofluids containing multiwalled carbon nanotubes and their enhanced thermal conductivities. *Journal of Applied Physics*, 94(8), 4967-4971.
- XIE, H., & CHEN, L. (2011). Review on the preparation and thermal performances of carbon nanotube contained nanofluids. *Journal of Chemical & Engineering Data*, 56(4), 1030-1041.
- XUAN, Y., & LI, Q. (2000). Heat transfer enhancement of nanofluids. *International Journal of heat and fluid flow*, 21(1), 58-64.
- ZHANG, J., DAI, C., SU, X., & O'SHEA, S. J. (2002). Determination of liquid density with a low frequency mechanical sensor based on quartz tuning fork. *Sensors and Actuators B: Chemical*, 84(2), 123-128.
- 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*, 31(6), 593-599.
- ZHOU, W., XU, J., & SHI, W. (2008). Surface modification of multi-wall carbon nanotube with ultraviolet-curable hyperbranched polymer. *Thin Solid Films*, 516(12), 4076-4082.

# **ANEXOS**

## ANEXO 1

## TABELAS DE RESULTADOS

Tabela A1 Dados experimentais obtidos para as densidades dos nanofluidos com *MWCNTs* d20-40 I1-2.

<i>MWCNTs</i>		d20-40 I1-2	
Concentração $\Phi$ [%vol.]	0,25%	0,75%	1,5%
Fluido Base	30%EG+70%AD		
Temperatura [K]	Densidade [kg/m <sup>3</sup> ]		
283,15	1071,5 ± 0,8	1079,8 ± 0,8	1090,3 ± 0,9
293,15	1066,3 ± 0,8	1074,5 ± 0,8	1085,0 ± 0,9
303,15	1060,7 ± 0,8	1068,9 ± 0,8	1079,4 ± 0,8
313,15	1054,8 ± 0,8	1062,9 ± 0,8	1073,4 ± 0,8
323,15	1048,5 ± 0,8	1056,6 ± 0,8	1067,1 ± 0,8
333,15	1042,0 ± 0,8	1049,9 ± 0,8	1060,5 ± 0,8
Fluido Base	60%EG+40%AD		
Temperatura [K]	Densidade [kg/m <sup>3</sup> ]		
283,15	1102,1 ± 0,9	1109,4 ± 0,9	1115,0 ± 0,9
293,15	1095,6 ± 0,9	1102,8 ± 0,9	1108,4 ± 0,9
303,15	1088,9 ± 0,9	1096,1 ± 0,9	1101,8 ± 0,9
313,15	1082,1 ± 0,8	1089,3 ± 0,9	1094,9 ± 0,9
323,15	1075,1 ± 0,8	1082,3 ± 0,8	1088,0 ± 0,9
333,15	1067,9 ± 0,8	1075,1 ± 0,8	1080,8 ± 0,8

ANEXOS

**Tabela A2 Dados experimentais obtidos para as densidades dos nanofluidos com *MWCNTs* d20-40 I10-30.**

<i>MWCNTs</i>		d20-40 I10-30	
Concentração $\Phi$ [%vol.]	0,25%	0,75%	1,5%
Fluido Base	30%EG+70%AD		
Temperatura [K]	Densidade [kg/m <sup>3</sup> ]		
<b>283,15</b>	1052,3 ± 0,8	1077,2 ± 0,8	1081,5 ± 0,8
<b>293,15</b>	1048,0 ± 0,8	1072,0 ± 0,8	1076,6 ± 0,8
<b>303,15</b>	1043,3 ± 0,8	1066,5 ± 0,8	1071,3 ± 0,8
<b>313,15</b>	1038,1 ± 0,8	1060,7 ± 0,8	1065,7 ± 0,8
<b>323,15</b>	1032,4 ± 0,8	1054,5 ± 0,8	1059,7 ± 0,8
<b>333,15</b>	1026,3 ± 0,8	1048,0 ± 0,8	1053,3 ± 0,8
Fluido Base	60%EG+40%AD		
Temperatura [K]	Densidade [kg/m <sup>3</sup> ]		
<b>283,15</b>	1098,8 ± 0,9	1105,4 ± 0,9	1120,4 ± 0,9
<b>293,15</b>	1092,4 ± 0,9	1098,9 ± 0,9	1113,8 ± 0,9
<b>303,15</b>	1085,8 ± 0,9	1092,3 ± 0,9	1107,0 ± 0,9
<b>313,15</b>	1079,1 ± 0,8	1085,5 ± 0,9	1100,1 ± 0,9
<b>323,15</b>	1072,1 ± 0,8	1078,6 ± 0,8	1093,1 ± 0,9
<b>333,15</b>	1065,0 ± 0,8	1071,4 ± 0,8	1085,8 ± 0,9

**Tabela A3 Dados experimentais obtidos para as densidades dos nanofluidos com *MWCNTs* d60-100 11-2.**

<i>MWCNTs</i>		d60-100 11-2	
Concentração $\Phi$ [%vol.]	0,25%	0,75%	1,5%
Fluido Base	30%EG+70%AD		
Temperatura [K]	Densidade [kg/m <sup>3</sup> ]		
283,15	1058,8 ± 0,8	1065,1 ± 0,8	1080,2 ± 0,8
293,15	1054,3 ± 0,8	1060,4 ± 0,8	1075,3 ± 0,8
303,15	1049,2 ± 0,8	1055,4 ± 0,8	1070,1 ± 0,8
313,15	1043,8 ± 0,8	1049,9 ± 0,8	1064,5 ± 0,8
323,15	1037,9 ± 0,8	1044,1 ± 0,8	1058,5 ± 0,8
333,15	1031,7 ± 0,8	1037,8 ± 0,8	1052,1 ± 0,8
Fluido Base	60%EG+40%AD		
Temperatura [K]	Densidade [kg/m <sup>3</sup> ]		
283,15	1099,0 ± 0,9	1105,1 ± 0,9	1114,5 ± 0,9
293,15	1092,6 ± 0,9	1098,7 ± 0,9	1108,0 ± 0,9
303,15	1086,0 ± 0,9	1092,1 ± 0,9	1101,4 ± 0,9
313,15	1079,3 ± 0,8	1085,3 ± 0,9	1094,7 ± 0,9
323,15	1072,3 ± 0,8	1078,4 ± 0,8	1087,7 ± 0,9
333,15	1065,2 ± 0,8	1071,3 ± 0,8	1080,6 ± 0,8

ANEXOS

**Tabela A4 Dados experimentais obtidos para as densidades dos nanofluidos com *MWCNTs* d50-80 I10-20.**

<i>MWCNTs</i>		d50-80 I10-20		
Concentração $\Phi$ [%vol.]	0,25%	0,75%	1,5%	
Fluido Base	30%EG+70%AD			
Temperatura [K]	Densidade [kg/m <sup>3</sup> ]			
<b>283,15</b>	1060,2 ± 0,8	1066,9 ± 0,8	1079,3 ± 0,8	
<b>293,15</b>	1055,5 ± 0,8	1062,3 ± 0,8	1074,5 ± 0,8	
<b>303,15</b>	1050,4 ± 0,8	1057,2 ± 0,8	1069,3 ± 0,8	
<b>313,15</b>	1044,9 ± 0,8	1051,7 ± 0,8	1063,7 ± 0,8	
<b>323,15</b>	1039,0 ± 0,8	1045,8 ± 0,8	1057,8 ± 0,8	
<b>333,15</b>	1032,7 ± 0,8	1039,5 ± 0,8	1051,4 ± 0,8	
Fluido Base	60%EG+40%AD			
Temperatura [K]	Densidade [kg/m <sup>3</sup> ]			
<b>283,15</b>	1098,1 ± 0,9	1104,6 ± 0,9	1109,0 ± 0,8	
<b>293,15</b>	1091,7 ± 0,9	1098,2 ± 0,9	1102,7 ± 0,8	
<b>303,15</b>	1085,2 ± 0,9	1091,6 ± 0,9	1096,2 ± 0,8	
<b>313,15</b>	1078,4 ± 0,8	1084,9 ± 0,9	1089,6 ± 0,8	
<b>323,15</b>	1071,5 ± 0,8	1077,9 ± 0,8	1082,7 ± 0,8	
<b>333,15</b>	1064,4 ± 0,8	1070,8 ± 0,8	1075,6 ± 0,8	

**ANEXO 2**

**DADOS PARA A CALIBRAÇÃO DO PROCEDIMENTO  
EXPERIMENTAL**

**Tabela A5 Referência da densidade da água destilada para calibração do procedimento experimental (adaptado do manual de instruções do Rudolph Research DDM 2910).**

<b>Temperatura [K]</b>	<b>Densidade [kg/m<sup>3</sup>]</b>
283,15	999,699
293,15	998,203
303,15	995,645
313,15	992,212
323,15	988,030
333,15	983,191