UNIVERSIDADE FEDERAL DE SANTA CATARINA PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM CIÊNCIA E ENGENHARIA DE MATERIAIS DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA MECANICA

Leila Valladares Heitich

EFEITO DE SUPERFÍCIES NANO-ESTRUTURADAS SOBRE A EBULIÇÃO NUCLEADA DA ÁGUA

Dissertação submetida ao Programa de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais da Universidade Federal de Santa Catarina para a obtenção do Grau de Mestre em Ciência e Engenharia de Materiais. Orientador: Prof. Dr. Aloisio Nelmo Klein

Co-orientador: Prof. Dr. Júlio Cesar Passos.

Florianópolis 2012 Leila Valladares Heitich

EFEITO DE SUPERFÍCIES NANO-ESTRUTURADAS SOBRE A EBULIÇÃO NUCLEADA DA ÁGUA

Esta Dissertação foi julgada adequada para obtenção do Título de Mestre, e aprovada em sua forma final pelo Programa de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais.

Florianópolis, 13 de fevereiro de 2012.

Prof. Aloísio Nelmo Klein, Dr.Ing. EMC/UFSC Orientador/Presidente

Banca Examinadora:

Prof. Júlio César Passos, Dr. Ing. EMC/UFSC Coorientador

Prof. Saulo Güths, Dr.Ing. EMC/UFSC

Prof. Elaine Maria Cardoso, Dr. Eng. EMC/UFSC

Prof. Gisele Hammes, Dr. Eng. EMC/UFSC

Prof. Gherhardt Ribatski, Dr. Eng. USP

Às pessoas mais importantes na minha vida, minha vó, Nézia Roberge Valladares, mãe, Nadja Maria Valladares, e minha irmã, Débora Valladares Heitich. Devo a elas tudo que sou hoje.

AGRADECIMENTOS

A minha mãe, Nadja Maria Valladares, pelo esforço e dedicação para sempre me proporcionar bons estudos e me incentivar nas boas escolhas, sempre com muito amor, amizade e companheirismo.

A minha irmã, Débora Valladares Heitich, por toda amizade e apoio nos momentos bons e ruins, mesmo a distância estamos sempre próximas.

A minha vó, Nézia Roberge Valladares, por ser meu exemplo de mulher e cumprir, de forma espetacular, seu papel, de vó, mãe e madrinha.

Ao meu pai e familiares pelo amor e compreensão.

Aos meus amigos e colegas pela paciência, carinho e por proporcionarem momentos de conversas e descontração.

Aos professores Júlio César Passos e Aloísio Klein pela oportunidade deste aprendizado e pela paciente orientação no trabalho.

Aos demais professores, das disciplinas realizadas e também aos que me auxiliaram com métodos de caracterização ou mesmo com sugestões importantes, em especial aos professores: Ivan Bechtold, Saulo Gütths e Fernando Cabral.

Ao colega de mestrado Amaury Rainho Neto, aos bolsistas de iniciação científica, Aécio Pacheco e Bruna Morastoni e ao técnico de laboratório André de Oliveira, por todos os esforços e ajuda com certeza este apoio foi fundamental para realização deste projeto, além dos momentos de conversa e amizade.

Aos demais amigos e colegas do laboratório Lepten/Boiling, pela convivência, conselhos e críticas.

Aos colegas e técnicos dos laboratórios: LMPT e LABMAT por todo auxílio e orientação nas técnicas necessárias, em especial ao Giuseppe Sampaio, Gisele Hammes e Pedro Shioga.

A CAPES e ao grupo Nanobiotec pela oportunidade e apoio financeiro. Ao apoio recebido pelo PGMAT.

A todas as pessoas que de alguma forma contribuíram para a realização deste trabalho.

Dai-me Senhor, a perseverança das ondas do mar, que fazem de cada recuo, um ponto de partida para um novo avanço.

(Gabriela Mistral)

RESUMO

Por ser um importante processo térmico, a ebulição nucleada é ainda motivo de inúmeras pesquisas, as quais buscam tanto a intensificação do processo quanto o melhor entendimento dos mecanismos que o regem.

O presente estudo, sobre o efeito das nano-estruturas aplicadas à ebulição nucleada, é motivado por pesquisas anteriores utilizando nanofluido, cujos resultados indicam modificações superficiais e consequente intensificação do processo.

O experimento de ebulição foi realizado à temperatura de saturação da água (100°C), utilizada como fluido de trabalho e à pressão atmosférica. Como superfície de aquecimento foram usadas nano-estruturas compostas por substrato de Constantan com deposições de molibdênio, obtido pelo método de pulverização catódica e maguemita, pelo processo de evaporação (ebulição).

As amostras foram caracterizadas através das técnicas de microscopia eletrônica de varredura (MEV), microscopia de força atômica (AFM) e ensaio de molhabilidade.

Os resultados obtidos com as nano-estruturas foram comparados aos do substrato de Constantan, considerado como amostra padrão e ao substrato rugoso, produzido com um processo de lixamento do mesmo material.

Verificou-se que as nano-estruturas aumentaram a molhabilidade da superfície, em especial as deposições de maguemita, e por consequência incrementaram os valores de fluxo de calor crítico. Por outro lado, o coeficiente de transferência de calor foi melhorado apenas para altos fluxos. As amostras do Substrato rugoso apresentaram características hidrofóbicas e obtiveram elevada melhora do coeficiente térmico.

Palavras-chave: Ebulição Nucleada. Nano-estruturas. Nanofluidos. Maguemita. Deposição por plasma. Pulverização Catódica. Ângulo de contato.

ABSTRACT

Because it is a thermal process of great importance, the nucleate boiling, is still reason of numerous studies both for the enhancement of the process as a better understanding the mechanisms that govern it.

The study on the effect of nanostructures applied to nucleate boiling, is motivated by previous research using nanofluid, the results indicated surface modifications and the consequent enhancement of the process.

The boiling experiment was performed at the temperature of water saturation (100 $^{\circ}$ C), used as the working fluid and atmospheric pressure. As heating surface were used nanostructures composed of Constantan with substrate deposition of molybdenum, obtained by the method of Sputtering and maghemite through the process of evaporation (boiling).

Samples were characterized through the techniques of scanning electron microscopy (SEM), atomic force microscopy (AFM) and wetting test.

Results obtained with the nanostructures were compared to the substrate Constantan, regarded as the standard sample and substrate rough, produced with a process of grinding the same material.

Was found that the nanostructures increased wettability of the surface, especially deposition maguemita, and consequently increased the values of critical heat flux. On the other hand, the coefficient of heat transfer was improved only for high flows. Substrate samples had rough hydrophobic characteristics and obtained high thermal coefficient improved.

Keywords: Nucleate boiling. Nanostructures. Nanofluids. Maghemite. Deposition by plasma. Sputtering. Contact angle.

LISTA DE FIGURAS

Figura 2. 1 - Curva de ebulição. Fonte: Lallemand (2005)
Figura 2. 2 - Interações no processo de ebulição. Fonte: Foster e Greif
(1959)
Figura 2. 3 – Superfície aquecida de acordo com o modelo de condução
transitória no líquido durante o tempo de espera. Fonte: Jabardo (2008). 30
Figura 2. 4 - Esquema ilustrativo da formação da micro-camada. Fonte:
Jabardo (2008)
Figura 2. 5 - Instabilidades de Helmholtz associadas ao fluxo crítico de
calor. Fonte: Carey (1992)
Figura 2. 6 - Modelo de Haramura e Katto para Fluxo de Calor Crítico.
Fonte: Haramura e Katto (1983)
Figura 2. 7 - Balanço de força no crescimento de uma bolha de vapor em
um líquido sobre uma superfície aquecida. Fonte: Kandlikar (2001)36
Figura 2. 8 - Influência da pressão sobre a ebulição nucleada. Fonte:
Lallemand (2005)
Figura 2. 9 - Possíveis configurações para uma gota em contato com uma
superfície sólida: (a) Não-molhante; (b) Molhante; (c) Completamente
molhante
Figura 2. 10 – Forças atuantes na vizinhança da linha de contato
Figura 2. 11 – Características de superfícies (a) Hidrofóbicas e (b)
Hidrofílicas
Figura 2. 12 - Condutividade térmica de fluidos e materiais comumente
usados. Fonte: Murshed et al. (2011)44
Figura 2. 13 - Publicações anuais sobre nanofluidos desde 2000. Fonte
Murshed et al. (2011)45
Figura 2. 14 - Representação esquemática do material nano-estruturado.
Fonte: Chen, et al. (1998)49
Figura 2. 15 - Esquema da classificação dos materiais nano-estruturados de
acordo com a composição química e forma dimensional. Fonte: Gleiter,
(1995)
Figura 2. 16 - Distribuição do potencial do plasma. Fonte: Chapman (1980).
53
Figura 2. 17 - Principais reações que ocorrem próximo ao cátodo. Fonte:
Pavanati (2005)
Figura 2. 18 - Diagrama de fase Fe-O. Fonte: Noldin Júnior (2001)56
Figura 3. 8 - Desenho esquemático do processo de pulverização por
plasma – "Sputtering". Fonte Behrisch (1981)63

Figura 3. 9- Reator de plasma. Fonte: Hammes, (2006)63	;
Figura 3. 10 - Desenho esquemático: (a) Detalhamento da câmara de	
tratamento; (b) Posição do substrato para enriquecimento superficial.	
Fonte: Hammes, (2006)64	ļ
Figura 3. 11 - Processo de deposição de maguemita pelo método de	
evaporação do nanofluido65	;
Figura 3. 1 - Aparato experimental: 1.a - Fonte Hp; 1.b - Fonte Agilent; 2 -	
Câmara de ebulição; 3 - Sistema de aquisição de dados; 4 – Sistema de	
tratamento de dados	5
Figura 3. 2 - Câmara de Ebulição67	7
Figura 3. 3 - (a) Aparato experimental para Ebulição Nucleada utilizando	
bloco de cobre como superfície de aquecimento. (b) Superfície de	
aquecimento	3
Figura 3. 4 - Aparato experimental com fio de níquel como superfície de	
aquecimento. Fonte: Stutz et al. (2010).)
Figura 3. 5 - (a) Bancada experimental (b) Dimensionamento da superfície	
de aquecimento. Fonte: Afify Aly (1986).)
Figura 3. 6 - (a) Fita de Constantan apoiada no suporte de PVC. (b) Vista	
plana da fita70)
Figura 3. 7 - (a) Montagem da Seção de teste. (b) Esquema representativo	
do local dos termopares na seção de teste72	,
Figura 3. 12 - Representação esquemática das etapas operacionais para o	
experimento de ebulição73	;
Figura 3. 13 - Imagens da superfície de aquecimento: (a) Fluxos baixos; (b)	
Médios e (c) Após FCC	ļ
Figura 3. 14 – Câmera PCO, 1200hs75	;
Figura 3. 15 - (a) Sistema de iluminação. (b) Imagem obtida do experimento)
de ebulição	5
Figura 3. 16 – (a) Posição dos termopares; (b) Gráficos do perfil de	
temperatura ao longo da superfície78	3
Figura 4.1 - Curvas de Ebulição: Substrato VS. Substrato Rugoso. 98	
Figura 4. 2 - Curvas de Ebulição: Substrato VS. Nano-estruturas de Mo 99)
Figura 4. 3 - Curvas de Ebulição: Substrato VS. Nano-estruturas de	
Maguemita)
Figura 4. 4 - Curvas de Ebulição: Nano-estruturas de Maguemita VS.	
Nanofluido de Maguemita100)
Figura 4. 5 - Curvas de Ebulição: Substrato VS. Substrato Rugoso VS.	
Substrato rugoso com deposições101	!
Figura 4. 6 - Evolução da ebulição nucleada para o Substrato, Nano-	
estrutura Mo_1 e Nano-estrutura Maguemita_1103	?

Figura 5. 1 - Tendência do aumento do FCC com a redução dos ângulos de contato, estático (ϑ) e de recuo (ϑ,)104 Figura 5. 2 – Condições para estabilização da interface líquido-vapor e
ativação dos sítios de nucleação. Fonte: Kenning (2011)
Figura 5. 3 – Tamanho dos sitios de nucleação ativos. Fonte: Kenning
(2011)
rigura 5. 4 – Dependencia da energia de ligação com a distancia
Interatomica. Fonte: Callister (2002)
rigura 5.5 – comparação entre as imagens de Mev para a Nano-estrutura
ae Mo e Nano-estrutura de Maguemita
Figura 5. 6 – Comparação entre as curvas de ebunção para o Substrato,
Substrato Rugoso e Nano-estraturas
Figura 5. 7 – Imagens obliads com a camera de alta velocidade durante o
experimento de ebulição para o substrato e Nano-estrutura Maguerinta_1
Figura E. 9. Imagam obtida pola câmara do alta volocidado para o
Substrate alimentação das belhas por solunas de vanor 112
Substrato – uninentação das bolhas por colunas de vapor
estrutura Ma. 1. Nano estrutura Maguamita, 1. Substrato Rugoso, Nano-
denosisão de Ma a Substrata Pugaça com Maguemita
Eigura 5, 10, Comparação h vis h para o Substrato 116
Figura 5. 10 - Comparação h vs. h para o Substrato Rugoso
riguru 5. 11 - Compuruçuo II _{experimental} VS. II _{teórico} puru o Substruto Rugoso
Eigura 5, 12, Comparação com a teoria, tandância do aumanto do ECC
com a redução do ângulo do contato actático
Figura 5, 13 - Comparação com a teoria - tendência do aumento do ECC
com a radução do ângulo de contato de Pacuo

LISTA DE TABELAS

Tabela 2. 1- Métodos de síntese dos materiais nano-estruturados. Fonte:
Suryanarayana (1995)
Tabela 2. 2 – Propriedades do Constantan. Fonte: Nekhendzi e Kharitonov
(1962)
Tabela 2. 3- Propriedades do Molibdênio. Fonte: IMOA (acesso em set.
2011)
Tabela 3. 1 - Parâmetros usados no ciclo de plasma 64
Tabela 3. 3 - Resumo da análise estatística ANOVA: fator único
Tabela 3. 4 - Valores das incertezas experimentais
Tabela 3. 5 - Incerteza experimental para o Substrato – Constantan82
Tabela 4. 1 – Descrição das nano-estruturas utilizadas60
Tabela 4. 2 – Resultados da caracterização para o Substrato: AFM, MEV, Ra
e análise química
Tabela 4. 3 - Resultados da caracterização para o Substrato Rugoso: AFM,
MEV, Ra e análise química85
Tabela 4. 4 - Resultados da caracterização para a Nano-estrutura Mo_1:
AFM, MEV, Ra e análise química86
Tabela 4. 5 - Resultados da caracterização para a Nano-estrutura Mo_2:
AFM, MEV, Ra e análise química88
Tabela 4. 6 - Resultados da caracterização para a Nano-estrutura
Maguemita_1: MEV, Ra e análise química90
Tabela 4. 7 - Resultados da caracterização para a Nano-estrutura
Maguemita_2: MEV, Ra e análise química91
Tabela 4. 8 - Resultados da caracterização para o Nanofluido Maguemita:
MEV, Ra e análise química92
Tabela 4. 9 - Valores das espessuras obtidas e massa específica de cada
material estudado94
Tabela 4. 10 – Resultados do ensaio de molhabilidade para o Substrato95
Tabela 4. 11 - Resultados do ensaio de molhabilidade para o Substrato
Rugoso95
Tabela 4. 12- Resultados do ensaio de molhabilidade para Nano-estrutura
Mo_1 e Nano-estrutura Mo_296
Tabela 4. 13 - Resultados do ensaio de molhabilidade para Nano-estrutura
Maguemita_1, Nano-estrutura Maguemita_2 e Nanofluido Maguemita97
Tabela 4. 14 - Resumo dos resultados obtidos (espessura da camada
depositada, Ra, ϑ , ϑ _r , ϑ _A , FCC e h)102

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

FCC	Fluxo de Calor Crítico
CHF	Critical Heat Flux
LEPTEN	Laboratório de Engenharia de Processo de Conversão e Tecnologia de Energia
LMPT	Laboratório de Meios Porosos e Termofísica
LABMAT	Laboratório de Materiais
MEV	Microscopia eletrônica de varredura
EDX	Difratometria de Raio - X
AFM	Microscopia de força atômica
SCCM	Centímetro cúbico por minuto
SQ	Soma dos quadrados
Gl	Graus de liberdade
MQ	Quadrado médio
Ra	Rugosidade média
Мо	Molibdênio
Cu	Cobre
Ni	Níquel
Mn	Manganês
Fe	Ferro
С	Carbono

Alfabeto Latino

Símbolo	Definição	Unidade
А	Área	[m²]
c _{pl}	Calor específico, à pressão constante do líquido	[kJ/kgK]
d	Diâmetro da superfície aquecida;	[m]
d _b	Diâmetro da bolha	[m]
D	Diâmetro da superfície	[m]
f	Frequência	[Hz]
g	Aceleração da gravidade;	[m/s ²]
g	Energia livre de Gibbs	[kJ]
h	Coeficiente de transferência de calor por ebulição	$[kW/m^{2\circ}C]$
h_{lv}	Calor latente de vaporização	[kJ/kg]
v	Velocidade	[m/s]
k	Condutividade térmica	[W/mK]
L	Comprimento característico	[m]
Na	Densidade de sítios ativos de nucleação	[m ⁻ 2]
Р	Pressão	[bar]
Patm	Pressão atmosférica	[bar]
p _r	Pressão reduzida	
Q	Taxa de calor	[W]
q	Fluxo de calor	[kW/m ²]
r	Raio característico da cavidade	[m]
R	Resistência elétrica	[Ω]
Ra	Rugosidade média	[µm]
S	Coeficiente de espalhamento	
T _{sat}	Temperatura de saturação do fluido	[°C]
T _p	Temperatura da superfície	[°C]
V	Tensão	[V]
i	Corrente	[A]
W*	Energia de ativação de sítios de nucleação	[kJ]

LISTA DE SÍMBOLOS

Alfabeto Grego:

Definição	Unidade
Ângulo de contato	[°]
Ângulo dinâmico de recuo	[°]
Viscosidade absoluta	[kg/ms]
Massa específica	[kg/m ³]
Tensão superficial	[J/m ²]
Volume específico	[m³/kg]
Diferença de temperatura;	[°C]
	Definição Ângulo de contato Ângulo dinâmico de recuo Viscosidade absoluta Massa específica Tensão superficial Volume específico Diferença de temperatura;

Índices

Símbolo	Definição
b	Bolha
1	Líquido
v	Vapor
S	Sólido
с	Crítico
max	Máximo
sat	Saturação
р	Parede

SUMÁRIO

1.	INTRODUÇÃO	20
	1.1 OBJETIVOS	21
	1.1.1 Obietivo Geral	21
	1.1.2 Objetivos Específicos	21
	1.2 ESTRUTURA DO TRABALHO	21
2.	REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	23
	2.1 INTRODUÇÃO AO PROCESSO DE EBULIÇÃO	23
	2.1.1 Curva de ebulição	24
	2.1.2 Ebulição nucleada	26
	2.1.3 Modelos e correlações para ebulição nucleada	28
	2.1.4 Fluxo de Calor Crítico (FCC)	32
	2.1.5 Influência da Pressão	37
	2.1.6 Influência da molhabilidade	37
	2.1.7 Influência dos sítios de nucleação	41
	2.1.8 Influência da Rugosidade da Superfície Aquecida	42
	2.1.12 Ebulição Nucleada utilizando Nanofluidos	43
	2.1.13 Ebulição Nucleada utilizando Nano-estruturas	46
	2.2 MATERIAIS NANO-ESTRUTURADOS	48
	2.2.1 Definição de Nano-estrutura	48
	2.2.2 Classificação dos Materiais Nano-estruturados	49
	2.2.3 Propriedades dos Materiais Nano-estruturados	51
	2.2.4 Métodos para Produção de Materiais Nano-estruturados	51
	2.2.5 Pulverização por Plasma – "Sputtering"	52
	2.3 CONSTANTAN (Liga Ni-Cu)	54
	2.4 MAGUEMITA $(\gamma - Fe_2O_3)$	55
	2.4.1 Diagrama de Equilíbrio Ferro-Oxigênio (Fe-O)	56
	2.4.2 Propriedades das fases Fe-O	56
	2.4.3 Nanofluido de Maguemita (γ - Fe ₂ O ₃)	57
	2.5 MOLIBDÊNIO (Mo)	58
3.	MATERIAIS E MÉTODOS	60
	3.1 METODOLOGIA	60
	3.2 CARACTERIZAÇÃO DAS AMOSTRAS	61
	3.3 PREPARAÇÃO DAS NANO-ESTRUTURAS	62
	3.3.1 Nano-estruturas de Molibdênio	
	3.3.2 Nano-estruturas de Maguemita	65
	3.4 DESCRIÇÃO DA BANCADA EXPERIMENTAL	66

3.4.1 Exemplos de Seções de Teste	68
3.4.2 Seção de Teste do Presente Estudo	70
3.3 ENSAIO DE EBULIÇÃO	72
3.4 SISTEMA DE VISUÁLIZAÇÃO	75
3.6 INCERTEZA EXPERIMENTAL	76
3.6.1 Incerteza na Temperatura	77
3.6.2 Incerteza no Fluxo de Calor	79
3.6.3 Incerteza no Coeficiente de Transferência de Calor	80
4. RESULTADOS EXPERIMENTAIS	83
4.1 CARACTERIZAÇÃO DAS AMOSTRAS	83
4.2 CURVAS DE EBULIÇÃO	98
4.3 RESULTADOS DA VISUALIZAÇÃO	102
5. ANÁLISE E DISCUSSÃO DOS RESULTADOS	104
5.1 EFEITO DAS NANO-ESTRUTURAS NA TRANSFERÊNCI	А
DE CALOR EM EBULICÃO NUCLEADA	105
5.2 EFEITO DAS NANO-ESTRUTURAS NO FLUXO DE CALO	DR
CRÍTICO	111
5.3 COMPARAÇÃO DOS DADOS EXPERIMENTAIS COM OS	3
DALITERATURA	115
5.3.1 Análise do Coeficiente de Transferência de Calor	115
5.3.2 Análise do Fluxo de Calor Crítico (FCC)	117
6. CONCLUSÕES E RECOMENDAÇÕES	120
REFERÊNCIAS	122
APÊNDICE A – Tabelas de Incerteza Experimental	129

1. INTRODUÇÃO

A ebulição nucleada é um dos mecanismos mais eficientes de remoção de calor de uma superfície aquecida. Apesar disso e embora o assunto já tenha sido exaustivamente explorado nos últimos oitenta anos, devido à sua complexidade é um fenômeno ainda pouco conhecido, sendo também tratado como "ciência pouco segura". Este termo foi citado por Wallis (1982) *apud* Jabardo (2008), "para designar uma ciência da qual a informação disponível cobre somente uma pequena parte do conteúdo e cujas estruturas e relações são extremamente complexas".

Deve-se à indústria nuclear os primeiros avanços científicos da ebulição nucleada. Isto porque a principal característica deste processo de transferência de calor é a elevada taxa de remoção de calor de superfícies aquecidas com reduzida diferença de temperatura. Outras aplicações industriais importantes são os evaporadores ditos "inundados" e refrigeradores de circuitos integrados com altos fluxos de calor, além de sistemas de funcionamento que liberam ou consomem energia térmica, de modo que para não danificar o equipamento e também melhorar sua eficiência é necessário dissipar o excesso de energia gerado.

O desenvolvimento de novas soluções tecnológicas apontam a nanociência e nanotecnologia como ferramentas de relevante importância com consequentes e promissoras aplicações industriais. A utilização de nanopartículas dispersas em um fluido base atraiu atenção de pesquisadores. O termo nanofluido, descrito por Choi (1995), tem como premissa o aumento das propriedades térmicas se comparado aos fluidos refrigerantes comumente usados. Entretanto, em pesquisas recentes, como as de Golubovic et al. (2009), Kim et al. (2006-2007), Bang e Chang (2005), Wen e Ding (2005) foi observado, após a ebulição com nanofluidos, a deposição das nanopartículas sobre a superfície de aquecimento. Parece existir um consenso entre os pesquisadores de que a redução da molhabilidade, como resultado de tal deposição, é a responsável pelo incremento do fluxo de calor crítico (FCC). Por outro lado, há muitos resultados controversos sobre o coeficiente de transferência de calor. Wen e Ding (2005), por exemplo, observaram em seus estudos o aumento da transferência de calor com a redução do ângulo de contato, entretanto Bang e Chang (2005) reportaram a degradação do mesmo com o aumento da molhabilidade.

De qualquer forma, estas recentes pesquisas evidenciam a importância da deposição das nanopartículas e as alterações que estas

acarretam na superfície de aquecimento, sugerindo que tais deposições sejam as responsáveis pela variação no processo de ebulição e não propriamente o nanofluido. A partir disso, tem-se iniciado uma nova linha de pesquisa, utilizando como superfície de aquecimento nano-estruturas, obtidas através da deposição de nanopartículas sobre o aquecedor.

1.1 OBJETIVOS

O presente trabalho tem, portanto, como objetivo analisar o efeito de superfícies nano-estruturadas aplicadas ao processo de ebulição nucleada da água.

O experimento de ebulição foi realizado à temperatura de saturação da água (100°C), utilizada como fluido de trabalho, e pressão atmosférica. As nano-estruturas depositadas, superfícies de aquecimento, foram compostas de um substrato de Constantan (liga Ni-Cu) com deposições de molibdênio, obtidas pelo processo de pulverização catódica e maguemita (Fe₂O₃), pelo método de evaporação (ebulição).

1.1.1 Objetivo Geral

Analisar o efeito de superfícies nano-estruturadas, com deposições de molibdênio e maguemita sobre um substrato de Constantan, aplicadas ao processo de ebulição nucleada da água.

1.1.2 Objetivos Específicos

- i. Avaliar as características de superfície das nano-estruturas produzidas;
- Analisar os efeitos das nano-estruturas sobre o fluxo de calor crítico;
- Analisar os efeitos das nano-estruturas sobre o coeficiente de transferência de calor da ebulição nucleada;

1.2 ESTRUTURA DO TRABALHO

A seguir, é apresentada a estrutura desta dissertação, descrevendo sucintamente o conteúdo de cada capítulo.

Inicialmente é feita uma revisão bibliográfica no capítulo 2, "Revisão Bibliográfica", onde são levantados conceitos fundamentais sobre o processo de ebulição nucleada, aplicações, modelos e correlações propostas para a transferência de calor e fluxo de calor crítico, bem como alguns fatores influentes no processo, destacando a influência da pressão, da rugosidade e molhabilidade da superfície de aquecimento e dos sítios de nucleação. Como este projeto teve início e motivação a partir de pesquisas sobre ebulição nucleada utilizando nanofluidos, é feita uma breve descrição sobre este assunto, apresentando definições de nanofluido e nano-estruturas. Neste capítulo, ainda é apresentada a definição de superfícies nano-estruturadas e suas principais características, bem como uma apresentação sobre os materiais aplicados nas nano-estruturas utilizadas neste projeto.

Em "Materiais e Métodos", capítulo 3, é apresentada a bancada experimental utilizada e justificada a fabricação da mesma. São detalhados os procedimentos de preparação das nano-estruturas, do teste de ebulição e os métodos de caracterização das amostras. As incertezas experimentais são também descritas neste mesmo capítulo.

No capítulo 4, "Resultados Experimentais", são apresentados os resultados obtidos da caracterização das amostras, dos ensaios de ebulição e da visualização da interface entre a superfície aquecida e o fluido de trabalho, durante o experimento de ebulição nucleada, utilizando uma câmera de alta velocidade.

Uma análise e discussão dos resultados obtidos, bem como comparações com dados da literatura são realizados no capítulo 5, "Análise e Discussão dos Resultados".

Por fim, no capítulo 6, "Conclusões e Recomendações", são apresentadas as principais conclusões encontradas neste trabalho e as sugestões para futuras pesquisas.

No apêndice A, são mostradas as tabelas com as incertezas experimentais para todas as superfícies analisadas neste experimento. Uma breve explicação sobre a ferramenta estatística, análise de variância (ANOVA) é inserida no Anexo A a fim de complementar a compreensão sobre as análises de incerteza.

2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1 INTRODUÇÃO AO PROCESSO DE EBULIÇÃO

O processo de mudança de fase líquido-vapor de um líquido em contato com uma superfície aquecida é denominado ebulição em piscina. Para ser considerado "em piscina", devem ser satisfeitas as condições de ausência de convecção forçada e que a razão comprimento característico dimensional L e comprimento característico da bolha L_b (Eq. 2.1) seja grande o suficiente.

$$L_b = \sqrt{\frac{\sigma}{g(\rho_l - \rho_v)}} \tag{2.1}$$

Na Eq. (2.1), σ , g, $\rho_l e \rho_v$, representam, respectivamente, a tensão superficial (N/m), a aceleração da gravidade (m/s²), a massa específica do líquido (kg/m³) e a massa específica do vapor (kg/m³).

Esse tipo de ebulição é encontrado em inúmeras aplicações, tais como sistemas de resfriamento de componentes eletrônicos, refrigeração industrial, condicionamento de ar, reatores nucleares e equipamentos compactos (condensadores e evaporadores). A indústria nuclear foi uma das pioneiras nos avanços científicos no processo de ebulição nucleada, justificado pelos elevados coeficientes de transferência de calor que caracterizam este processo bem como por motivos de segurança, que depende do conhecimento sobre o fluxo de calor máximo, também conhecido como fluxo de calor crítico (FCC), no qual o sistema pode operar.

A natureza do processo depende das condições nas quais a ebulição ocorre. O nível do fluxo de calor, propriedades termofísicas do líquido e do vapor e material e tamanho da superfície de aquecimento são fatores influentes (Carey, 1992).

Trabalhos envolvendo a ebulição em piscina remontam à década de trinta, realizados, em especial por pesquisadores alemães, pela análise sistemática do fenômeno (Jabardo, 2008). Desde então o conhecimento na área ampliou-se e o número de trabalhos publicados cresceu exponencialmente, entretanto novos problemas impostos pelas aplicações industriais continuam a desafiar e a motivar pesquisadores em diversos países.

2.1.1 Curva de ebulição

O processo de ebulição é marcado por diferentes regimes de transferência de calor. Nukiyama (1934), através do aquecimento elétrico de um fio metálico imerso em água, publicou pela primeira vez uma curva envolvendo a relação entre o fluxo de calor e o superaquecimento, que se convencionou chamar de "curva de ebulição". A Figura 2.1 representa um esboço da curva de ebulição, onde o fluxo de calor cedido ao fluido está em função do superaquecimento do líquido, $\Delta T = Tp - Tsat$, em contato com a superfície aquecida, ambos em escala logarítmica. Na parte superior da figura podem ser identificados os principais regimes.



Figura 2. 1 - Curva de ebulição. Fonte: Lallemand (2005).

A região AB corresponde ao regime monofásico, com o líquido em convecção natural, caracterizado pelo movimento do fluido devido ao efeito do empuxo. No caso de uma superfície horizontal voltada para cima e aquecida, o fluido que está próximo a esta superfície se expande, torna-se mais leve e se desloca para cima transportando calor para as regiões mais frias do fluido. Por outro lado, o fluido mais frio, por ser mais pesado, desloca-se para baixo e retira calor da superfície aquecida. Portanto, no ciclo de convecção natural, é observada a seguinte sequência: aquecimento - expansão - resfriamento - compressão, conforme mecanismo apresentado por Bejan (1984).

Quando se aumenta a quantidade de calor a um fio metálico, como no experimento de Nukiyama (1934), à parede de um tubo, como no experimento de Reinaldo (1999), Passos e Reinaldo (2000), ou à uma placa como no experimento de Rocha (2001), a temperatura da superfície em contato com o sumidouro de calor, no caso um líquido em convecção natural, pode atingir o superaquecimento necessário para iniciar a formação e o crescimento de bolhas de vapor. O crescimento de bolhas de vapor em uma cavidade ou sítio de nucleação pode se estender para cavidades vizinhas, causando a ativação destas. O resultado é a dispersão rápida da ebulição nucleada sobre toda a superfície, com o consequente aumento do coeficiente de transferência de calor. Diz-se, então, que foi iniciado o regime de ebulição nucleada. Quando o fluxo de calor fornecido à parede é constante, o início da ebulição é caracterizado por uma diminuição rápida e localizada da temperatura da superfície (região BB'). Este decréscimo caracteriza a "histerese", pois o efeito é observado somente quando o fluxo de calor é crescente.

Um aumento subsequente do fluxo de calor leva à ativação de mais sítios de nucleação causando o aumento da frequência de saída de bolhas, constituindo o regime de ebulição nucleada (região BGC). Neste regime é possível obter consideráveis aumentos no fluxo de calor com pequeno aumento da temperatura da superfície.

O limite superior do fluxo de calor, que caracteriza o limite de operação de um sistema no regime de ebulição nucleada, é chamado de fluxo de calor crítico (FCC), ou em inglês, "Critical Heat Flux – CHF", (ponto C). Onde as bolhas de vapor de grandes volumes, devido à coalescência, impedem ou dificultam a chegada de líquido em quantidades suficientes para garantir o resfriamento da superfície aquecida permitindo que a película líquida, entre a superfície e as bolhas de vapor, também se vaporize. Isto causa a secagem da superfície com a consequente degradação da transferência de calor. O CHF representa a capacidade máxima do equipamento podendo levar a fusão do material da parede – "burnout". Por este motivo é considerado um ponto de projeto e um dos principais parâmetros para análise no processo de ebulição nucleada.

No modo de aquecimento com fluxo de calor imposto, ocorre o aumento brusco da temperatura da superfície aquecida (região CD), com a passagem do regime de ebulição nucleada para o regime de ebulição em película.

A região de transição (região CF) é caracterizada por uma camada, intermitente, de vapor instável sobre a superfície e por bolhas de vapor. Dependendo da forma como a superfície está sendo aquecida, por fluxo de calor imposto ou por temperatura imposta, o regime de transição pode ser estabilizado ou não.

O próximo regime é chamado de ebulição em película (região FDE), o qual é caracterizado por uma película ondulada contínua de vapor sobre a superfície de modo que a transferência de calor entre a superfície aquecida e o fluido refrigerante ocorre por condução.

A análise da curva de ebulição prediz um regime eficiente do ponto de vista de transferência de energia: o regime de ebulição nucleada. Este regime de ebulição é caracterizado pela dissipação de elevados fluxos de calor para baixos valores de superaquecimento da superfície. O coeficiente de transferência de calor (h) é elevado e não pode ser explicado somente pela transferência de calor latente devido à mudança de fase.

2.1.2 Ebulição nucleada

O processo de ebulição é um modo de transferência de calor muito eficiente, principalmente na região de ebulição nucleada onde elevados fluxos de calor podem ser transferidos mantendo pequenas as diferenças entre as temperaturas da superfície aquecida e de saturação do líquido.

O início da ebulição nucleada, em inglês "Onset Nucleate Boiling" (ONB), pode ser de dois tipos: homogênea e heterogênea. A primeira ocorre quando núcleos de vapor ativos são formados no interior de um líquido superaquecido puro. Segundo Jabardo (2008) este tipo de nucleação é um tema estritamente termodinâmico, uma vez que um núcleo somente é viável se o líquido estiver superaquecido (estado metaestável). A nucleação heterogênea é alcançada na presença de paredes ou elementos estranhos ao líquido, como uma superfície sólida, que favorecem a formação de núcleos ativos de vapor. A presença destas impurezas permite uma energia de formação menor que na nucleação homogênea (Jabardo, 2008).

Hsu (1962), em seu modelo, prediz que são necessárias duas condições simultâneas para o início da ebulição nucleada: a temperatura

da superfície em contato com o líquido deve exceder em alguns graus a temperatura de saturação deste, ou seja, deve estar superaquecida; é necessária a pré-existência de vapor ou gás nas cavidades da superfície em contato com o fluido de resfriamento para a ocorrência da nucleação heterogênea. Os modelos físicos para o início da nucleação são baseados nas considerações de equilíbrio mecânico, químico e térmico entre a fase líquida e vapor durante o crescimento da bolha de vapor.

Para que ocorra a ebulição é necessário um superaquecimento mínimo, obtido através da Eq. (2.2).

$$\Delta T = \frac{2\sigma T_{sat}}{r \rho_v h_{lv}} \tag{2.2}$$

Onde σ , T_{sat} , ρ_v , h_{lv} e r representam, respectivamente, a tensão superficial (N/m), a temperatura de saturação do fluido (K), a massa específica do vapor (kg/m³), o calor latente de vaporização (kJ/kg) e o raio característico da cavidade (m).

O coeficiente de transferência de calor, h, conforme a Eq. (2.3) é definido como a razão entre o fluxo de calor e a diferença de temperatura entre a superfície aquecida e de saturação do fluido.

$$h = \frac{q}{(T_p - T_{sat})} \tag{2.3}$$

Onde q, T_p e T_{sat} representam o fluxo de calor (kW/m²), a temperatura da superfície (°C) e a temperatura da saturação do fluido (°C), respectivamente (Cardoso, 2009).

O aumento do coeficiente de transferência de calor está intimamente relacionado ao incremento da densidade de bolhas adjacentes à superfície de aquecimento (Jabardo, 2008).

Embora este assunto seja extensivamente estudado, o mecanismo físico responsável para tal incremento é ainda bastante discutido. A complexidade do mecanismo de transferência de calor é justificada pelos inúmeros fatores que o afetam: fluxo de calor; propriedades termofísicas do fluido de trabalho e características da superfície tais como, propriedades termofísicas do material, dimensões, forma geométrica, espessura, orientação, rugosidade, entre outros. Todos estes parâmetros estão interligados e são difíceis de mensurar sendo, geralmente, estudados separadamente. Alguns desses efeitos são ainda dependentes do método de tratamento da superfície. Para a transferência de calor em ebulição é importante entender o processo de nucleação e a interação entre sítios de nucleação vizinhos. Após o início da nucleação, diversos mecanismos são responsáveis pela forma como o calor pode ser transferido da superfície. A interação térmica determina a distribuição de temperatura sobre a superfície aquecida, incluindo interações entre bolha e superfície e interações entre sítios de nucleação adjacentes. Por outro lado, no fluido as interações hidrodinâmicas dominam o comportamento das bolhas. Na Figura 2.2 são apresentadas, de forma esquemática, as interações que ocorrem no processo de ebulição (Foster e Greif, 1959).



Figura 2. 2 - Interações no processo de ebulição. Fonte: Foster e Greif (1959).

No momento do desprendimento da bolha, o transporte de calor, inclui a formação de uma microcamada (película fina de líquido adsorvida na base da bolha), evaporação do menisco (quantidade de líquido localizado na periferia da base da bolha), partida da bolha, coalescência (fusão de duas ou mais bolhas), microconvecção induzida e sua contribuição para a transferência de calor (Bonjour et al., 2000).

2.1.3 Modelos e correlações para ebulição nucleada

A importância da ebulição nucleada em uma ampla variedade de aplicações motivou, nos últimos oitenta anos, inúmeras investigações sobre os mecanismos envolvidos no transporte de calor durante o processo de ebulição. A complexidade e a grande quantidade de variáveis do problema geram incertezas nas correlações existentes e por esta razão este assunto continua sendo motivo de muitas pesquisas.

Rohsenow em 1952 (Passos, 2002) usou diferentes constantes para expressar os efeitos de vários materiais, condições de superfície e tipos de líquidos, Eq. (2.4).

$$h = \mu_l h_{lv} \left(\frac{g(\rho_l - \rho_v)}{\sigma}\right)^{0.5} \left(\frac{C_{pl}}{C_{sf} h_{lv} P r_l^5}\right)^{\frac{1}{r}} \Delta T^2$$
(2.4)

Onde μ_l , h_{lv} , C_{pl} , Pr_l , ΔT , representam, respectivamente, a viscosidade dinâmica do líquido (kg/ms), o calor latente de vaporização (kJ/kg), o calor específico do líquido (kJ/kgK), o número de Prandtl do líquido e o superaquecimento da superfície em contato com o líquido em $\Delta T = T_p - T_{sat}$, em K. O coeficiente C_{sf} depende da ebulição. combinação superfície/líquido, sendo 0,006 para níquel/água, 0,0068 para cobre/água e 0,013 o valor recomendado como primeira aproximação para combinações ainda não determinadas (Carey, 1994). Os valores de r e s utilizados foram 0,333 e 1,7, respectivamente. O parâmetro s também depende do material da superfície sólida e do líquido de trabalho. O mecanismo dominante de transferência de calor, nesta correlação, é o resultante do movimento de líquido junto à superfície aquecida promovido pelo desprendimento das bolhas. Ele sugere que as bolhas atuariam como micro bombas e a transferência de calor estaria associada à convecção "local", de forma que uma relação geral poderia ser aplicada, envolvendo parâmetros adimensionais característicos, definidos em termos das propriedades do líquido e de uma dimensão característica relacionada ao diâmetro de desprendimento das bolhas (Jabardo, 2008).

A correlação de Rohsenow tem sido utilizada nas mais diversas aplicações da ebulição nucleada, como por exemplo, em misturas envolvendo um refrigerante e óleo de lubrificação de compressores frigoríficos. Entretanto, o mecanismo físico responsável por tal comportamento ainda não foi adequadamente esclarecido e, por isso, esta correlação continua sendo objeto de interesse, em particular, na busca por ampliar a precisão ou o número de pares superfície/fluido, através da determinação dos valores de $C_{\rm sf}$ e s, por meio de análise experimental.

Han e Griffith (1965) postularam o modelo de condução transitória no líquido durante o tempo de espera, Eq. (2.5).

$$q'' = 2 (\pi k_l \rho_l c_{pl})^{1/2} f^{1/2} d_b^2 n_a \Delta T_{sat}$$
(2.5)

Esta correlação, posteriormente retomada por Mikic e Rohsenow (1969), sugere que o mecanismo dominante para a transferência de calor na ebulição nucleada é o aquecimento, através da condução transitória durante o tempo de espera, do líquido frio que retorna a região de onde se desprendeu uma bolha da parede aquecida. Nessas condições, a superfície é dividida entre regiões de influência das bolhas e aquela em que não há cavidades ativas e onde o mecanismo de transferência de calor é o da convecção natural. Na Figura 2.3 são representadas tais regiões (Jabardo, 2008).



Figura 2. 3 – Superfície aquecida de acordo com o modelo de condução transitória no líquido durante o tempo de espera. Fonte: Jabardo (2008).

O modelo de evaporação da micro-camada, representado na Figura 2.4, foi primeiramente investigado por Moore e Mesler (1961) *apud* Jabardo (2008). Os autores concluíram que, sob determinadas condições, as bolhas, durante seu crescimento, tendem a assumir a forma semi-esférica, deixando uma camada de líquido superaquecido de reduzida espessura junto à superfície aquecida. "Segundo o grupo de pesquisadores da linha da micro-camada, o principal mecanismo de transferência de calor na ebulição nucleada está relacionado justamente á evaporação do líquido superaquecido da camada".(Jabardo, 2008).



Figura 2. 4 - Esquema ilustrativo da formação da micro-camada. Fonte: Jabardo (2008).

Stephan e Abdelsalam (1998) desenvolveram uma correlação, Eq. (2.6), através da análise de regressão de dados experimentais para a determinação do coeficiente de transferência de calor por ebulição nucleada. Conforme os autores, os dados experimentais puderam ser melhor equacionados subdividindo-os em quatro grupos de fluidos utilizados (água, hidrocarbonetos, fluidos criogênicos e fluidos refrigerantes), Cardoso (2005).

$$h_{SA} = 207 \, \left(\frac{k_l}{d_b}\right) \left(\frac{qd_b}{k_l T_{sat}}\right)^{0,745} \left(\frac{p_l}{p_v}\right)^{0,581} Pr_l^{0,533} R_p^{0,133} \tag{2.6}$$

Onde k_l , T_{sat} , $Pr_l \in R_p$ representam a condutividade do líquido (W/mK), a temperatura de saturação (K), o número de Prandtl do líquido e a rugosidade da superfície, (µm), respectivamente.

O parâmetro de rugosidade medido usualmente e recomendado pela ABNT é o Ra (rugosidade média) definido como a média aritmética dos valores absolutos em relação aos afastamentos dos pontos do perfil de rugosidade (norma ABNT NBR 6405-1985). Nesta correlação utiliza-se o parâmetro Rp, definido como a altura máxima do pico mais elevado da rugosidade, situado acima da linha média. Seu valor é correspondente a Ra e estimado por Jabardo et al. (2009) em Rp = Ra/0,4. O comprimento característico é dado pelo diâmetro da bolha, sendo este obtido pela Eq. (2.7).

$$d_b = 0.0149\theta \left(\frac{2\sigma}{g(\rho_l - p_v)}\right)^{0.5}$$
(2.7)

Para o ângulo de contato líquido/sólido, θ , deve ser utilizado o valor de 45° para a água, 1° para fluidos criogênicos e 35° para outros fluidos (Stehan, 1992, *apud* Passos 2002.).

Mais tarde, no ano de 1984, Cooper (Passos, 2002) publicou uma correlação para ebulição nucleada levando em consideração a rugosidade da superfície e a pressão reduzida do líquido, Eq. (2.8). Segundo o autor, foram coletados 6000 pontos em mais de 100 experimentos apresentados em publicações existentes na literatura.

$$h_{cooper} = 55Pr^{b}(-0.4343lnPr)^{-0.55}M^{-0.5}q^{0.67}$$
(2.8)

Onde $b = 0,12 - 0,08686 \ln$ (Ra), P_r é a pressão reduzida, M o peso molecular do fluido e q o fluxo de calor em W/m².

2.1.4 Fluxo de Calor Crítico (FCC)

O desempenho dos equipamentos que operam no regime de ebulição nucleada é limitado pela transição da ebulição nucleada para a ebulição em película. Esta transição reduz, de forma significativa, os coeficientes de transferência de calor e caracteriza-se pela secagem da superfície aquecida podendo causar um rápido aumento da temperatura da superfície sólida. O fenômeno que causa esta transição é chamado de crise de ebulição, e o fluxo de calor para o qual este desempenho máximo ocorre é chamado de fluxo de calor crítico (FCC).

Muitos modelos foram propostos na tentativa de explicar e prever o fluxo de calor crítico e devido a sua importância como dado de projeto, o fenômeno de crise de ebulição é, provavelmente, o que motivou, e continua a motivar o maior número de trabalhos nesta área de pesquisa (Passos, 2002).

A partir de uma análise dimensional das equações de conservação da quantidade de movimento, em regime permanente e das equações de contorno, na interface entre duas fases, Kutateladze (1961) propôs uma correlação em que considerou que a transição, entre os regimes de ebulição nucleada e de ebulição em película, ocorre devido à perda de estabilidade da estrutura da camada limite bifásica existente antes da crise de ebulição. Um conceito importante que o autor sugeriu é o de que a transição de um regime a outro não ocorre para um valor fixo de fluxo de calor, mas sim para o valor mais provável (Passos, 2002).

Zuber (1959), a partir da correlação de Kutateladze, propôs o modelo de instabilidade hidrodinâmica, Eq. (2.7). O autor assumiu que

próximo ao fluxo de calor crítico a superfície de aquecimento é coberta por jatos de vapor que aumentam de intensidade à medida que o fluxo de calor é incrementado (Golubovic et al., 2009). Segundo Zuber o fenômeno de crise de ebulição resulta da interação das instabilidades de Taylor, na interface vapor - líquido normal ao vetor aceleração da gravidade, e as instabilidades de Helmholtz, na interface vapor-líquido de uma coluna de vapor vertical, que serve de via de escape para o vapor (Passos, 2002). Quando a velocidade dos jatos de vapor atinge um valor crítico, a instabilidade de Helmholtz (Figura 2.9) acarretará no colapso dos mesmos, impedindo sua saída e criando uma película de vapor. Desta forma todo o líquido que chega à superfície aquecida vaporiza-se instantaneamente, possibilitando as condições de fluxo de calor crítico.

$$q_{max}^{"} = 0,131\rho_{\nu}h_{l\nu} \left[\frac{\sigma(\rho_{l}-p_{\nu})g}{\rho_{\nu}^{2}}\right]^{\frac{1}{4}}$$
(2.9)

Onde σ é a tensão interfacial do fluido, h_{lv} a entalpia de vaporização, e $\rho_l e \rho_v$ as massas específicas do fluido nas fases liquida e gasosa, respectivamente. Assumindo que o comprimento de onda da instabilidade de Helmholtz é igual ao da instabilidade de Taylor, Lienhard e Dhir (1973) refinaram a correlação de acordo com a Eq. (2.10).

$$q_{max}^{"} = 0,149\rho_{\nu}h_{l\nu}\left[\frac{\sigma(\rho_{l}-\rho_{\nu})g}{\rho_{\nu}^{2}}\right]^{\frac{1}{4}}$$
(2.10)

Embora a teoria proposta por Zuber seja de grande fundamento, sua correlação, assim como a de Lienhard e Dhir, falha em não prever os efeitos de geometria, orientação e molhabilidade. Tais efeitos seriam a base de estudos recentes.



Figura 2. 5 - Instabilidades de Helmholtz associadas ao fluxo crítico de calor. Fonte: Carey (1992).

O modelo para a vaporização da macro-camada, ilustrado na Figura 2.6, foi proposto por Haramura e Katto (1983). Este postula que uma subcamada líquida formada sobre a superfície aquecida com uma espessura inicial é evaporada durante o intervalo de tempo em que as bolhas de vapor ainda se encontram presas à superfície aquecida pelas raízes de vapor (jatos de vapor). Segundo este estudo, as colunas de vapor que alimentam a bolha principal estão sujeitas aos efeitos das instabilidades de Helmholtz desde o início da formação dos jatos.



Figura 2. 6 - Modelo de Haramura e Katto para Fluxo de Calor Crítico. Fonte: Haramura e Katto (1983).

A crise de ebulição ocorre quando a subcamada após atingir uma espessura crítica é completamente vaporizada. Apesar de não incluir os efeitos da molhabilidade em sua correlação, para fluxo crítico, Eq. (2.11), os autores preveem a influência da molhabilidade na macrocamada de líquido.

$$q_{max}^{"} = \frac{\left((1 - \alpha M)\delta_o \rho_l h_{l\nu}\right)}{\tau}$$
(2.11)

O fluxo de calor crítico é identificado como um fenômeno hidrodinâmico, entretanto pesquisas atuais demonstram o importante papel desempenhado pelas características da superfície. Tachibana et al. (1967) estudaram o efeito de propriedades térmicas do aquecedor e encontraram que o FCC aumenta com o aumento da condutividade térmica e com o aumento da capacidade de calor por unidade de superfície.

Kirishenko e Cherniakov (1973) desenvolveram uma correlação com o ângulo de contato como um parâmetro, entretanto verificou-se que esta equação fornece altos valores de FCC para elevados ângulos de contato. Esta correlação foi considerada imprecisa para representar os efeitos do ângulo de contato para água. Porém exibiram a correta tendência do fluxo de calor diminuir com o aumento do ângulo de contato (Kandlikar, 2001).

Unal et al. (1993) embora não tenham proposto quaisquer formulações para o fluxo de calor crítico na ebulição, apresentaram uma análise fenômenológica que considerou a temperatura do centro da região seca, formada quando se aproxima ao fluxo crítico, um parâmetro importante para o remolhamento da superfície (Golubovic, 2009).

O ângulo de contato é um parâmetro chave que afeta a interação bolha-parede de aquecimento e consequentemente o FCC, tais efeitos já foram reconhecidos por muitos investigadores.

Kandlikar (2001) modelou o fenômeno do fluxo crítico de calor incluindo aspectos não hidrodinâmicos da interação superfície-líquido através do ângulo de contato dinâmico de recuo (β). O autor modelou o problema através do balanço de força em uma bolha de vapor crescendo sobre a superfície aquecida, como ilustrado na Figura 2.7.



Figura 2. 7 - Balanço de força no crescimento de uma bolha de vapor em um líquido sobre uma superfície aquecida. Fonte: Kandlikar (2001).

A força paralela à superfície de aquecimento resultante da evaporação da água na interface líquido-vapor de uma bolha próxima à superfície de aquecimento é identificada como um fator importante. Como essa força, devido ao impulso de saída de vapor, supera a força de retenção devido à gravidade e tensão superfícial, o vapor dentro da bolha se propaga ao longo da superfície do aquecedor, recobrindo-a e iniciando as condições para o FCC. O ângulo de contato de recuo desempenha um importante papel para atingi-lo. Este modelo foi testado com um conjunto de dados disponíveis na literatura. A Eq. (2.12) prevê dados experimentais para água, refrigerantes e líquidos criogênicos e são válidas para superfícies de aquecimento orientadas vertical e horizontalmente.

$$q_{c}^{"} = h_{lv} \rho_{g}^{1/2} \frac{(1+\cos\beta)}{16} \left[\frac{2}{\pi} + \frac{\pi}{4} (1+\cos\beta)\cos\phi\right]^{1/2} x \left[\sigma g \left(\rho_{l} - \rho_{g}\right)^{1/4}\right]$$
(2.12)

Onde β é o ângulo de contato dinâmico de recuo e Φ a inclinação da superfície ambos em graus. Kandlikar (2001) recomenda a utilização do ângulo de contato estático nos casos em que não seja possível a medição do ângulo dinâmico, entretanto o autor sugere que este parâmetro tem influência no processo.

O fluxo de calor crítico caracteriza o limite do processo de ebulição nucleada e embora pesquisas sobre o assunto já existam há 50 anos, ainda existem muitas controvérsias entre os autores sobre os mecanismos que o regem bem como a influência dos parâmetros de superfície neste processo.
2.1.5 Influência da Pressão

Segundo Lallemand (2005), um dos principais fatores que afetam a curva de ebulição é a pressão, de modo que o aumento da mesma provoca um deslocamento da curva de ebulição para a esquerda Figura 2.8. Isto corresponde à redução no superaquecimento e consequentemente ao aumento do coeficiente de transferência de calor. O fluxo de calor crítico também é fortemente influenciado pela pressão do fluido. O FCC aumenta com a pressão até certo valor, em que atinge um ponto máximo e em seguida ocorre a redução do mesmo.



Figura 2. 8 - Influência da pressão sobre a ebulição nucleada. Fonte: Lallemand (2005).

2.1.6 Influência da molhabilidade

Estudos recentes sobre o processo de ebulição nucleada, tais como de Kim (2009-2010), Golubovic et al. (2009), Forrest et al. (2010) e Hendricks (2010) apontam as características da superfície, bem como sua interação com o fluido como as principais responsáveis do incremento do FCC.

A interação que ocorre entre um sólido e dois ou mais fluidos é chamada de molhabilidade e pode ser tratada como o resultado da competição entre as forças adesivas, entre o líquido e o sólido, e as forças coesivas, no interior do líquido. As forças coesivas atuam entre moléculas iguais e resultam na tensão superficial de líquidos e sólidos (quando imersos em vácuo), enquanto as forças adesivas atuam entre moléculas diferentes e resultam na tensão superficial (ou interfacial)

relacionada à interação de gases (ou líquidos) com sólidos (Johnson e Dettre, 1993). O efeito desta propriedade pode ser observado no espalhamento espontâneo de uma gota sobre uma superfície, na penetração de um líquido num meio poroso ou no deslocamento imiscível de um fluido por outro.

Quando uma gota líquida está em equilíbrio com seu vapor e com uma superfície sólida, observa-se a existência de uma região comum às três fases, conhecida como linha de contato tripla. O ângulo resultante desta configuração, entre a linha de contato e a superfície na direção da gota, é denominado ângulo de contato estático. Este ângulo é uma medida da molhabilidade, de modo que quanto menor seu valor maior a molhabilidade.

De acordo com o comportamento da gota líquida entre seu vapor e a superfície sólida são encontradas diferentes configurações, ilustradas na Figura 2.9. Estas podem ser resumidas como:



Figura 2. 9 - Possíveis configurações para uma gota em contato com uma superfície sólida: (a) Não-molhante; (b) Molhante; (c) Completamente molhante.

(a) Fase liquida não-molhante: A gota se espalha sobre a superfície até atingir um ângulo de contato estático maior que 90° ;

(b) Fase líquida molhante: A gota se espalha sobre a superfície até atingir um ângulo de contato estático menor que 90° ;

(c) Fase liquida totalmente molhante: A gota se espalha completamente, recobrindo toda a superfície e formando um filme fino do fluido molhante. Neste caso, o ângulo de contato estático tende a zero.

Quando o líquido sobre uma superfície sólida é a água, pode-se referir a superfície como hidrofóbica, quando esta não se espalha sobre a superfície ($\theta > 90^\circ$) e hidrofílica quando ocorre interação entre a gota de água e o sólido ($\theta < 90^\circ$).

Uma gota em repouso sobre uma superfície esta sujeita a três diferentes interfaces de separação, nomeadas líquido-vapor (LV), líquido-sólido (SL) e vapor-sólido (SV). Devido às diferentes densidades dessas regiões, um desbalanço das forças intermoleculares é gerado, de modo que a força resultante numa molécula próxima à interface, por exemplo, líquido-vapor, é diferente daquela sobre uma molécula que se encontra numa região completamente homogênea. Em virtude dessa resultante a fase liquida tende a contrair-se espontaneamente para adquirir a área mínima possível (Wolf, 2006).

Como resultado, a gota sobre a superfície encontra-se sob tensão. A esta tensão é dada o nome de tensão superficial expressa em unidades de força por comprimento. Porém, pode ser interpretada como o trabalho necessário para aumentar a área superficial por unidade num processo isotérmico e reversível, por isso, também é comumente expressa em unidades de energia por área. Na Figura 2.10 são representadas as forças atuantes na vizinhança da linha de contato.



Figura 2. 10 – Forças atuantes na vizinhança da linha de contato.

A relação entre estas tensões pode ser ilustrada a partir do coeficiente de espalhamento, S, que representa a diferença entre a energia superficial vapor-sólido, σ_{SV} , e a resultante de um filme líquido sobre a superfície sólida, $\sigma_{SL} + \sigma_{LV}$, Eq. (2.13).

$$S = \sigma_{SV} - (\sigma_{SL} + \sigma_{LV}) \tag{2.13}$$

Assim, quando S < 0, a interface vapor-sólido tem uma energia superficial mais baixa, consequentemente, o líquido não se espalha completamente sobre a superfície sólida (Cazabat, 1987).

O ângulo de contato estático, θ_e , e as tensões superficiais específicas de cada região são relacionadas pela equação de Young-Dupré, Eq. (2.14) que configura inteiramente o ângulo de contato estático com propriedades termodinâmicas, de modo que a partir de

medidas deste ângulo é possível obter informações sobre as tensões superficiais (Gennes,1985).

$$\frac{\sigma_{SV} - \sigma_{SL}}{\sigma_{LV}} = \cos\theta_e \tag{2.14}$$

A fim de facilitar a compreensão dos conceitos tratados nesta seção é apresentado na Figura 2.11 um resumo com algumas características de superfícies hidrofóbicas e hidrofílicas.



Figura 2. 11 – Características de superfícies (a) Hidrofóbicas e (b) Hidrofílicas.

A equação de Young – Dupré é descrita a partir de condições de equilíbrio entre uma gota simétrica e uma superfície sólida, plana, horizontal e homogênea. Nestas condições os ângulos dinâmicos de avanço, θ_A , e recuo, θ_R , são iguais ao estático. Entretanto, tais condições, são difíceis de obter na prática. O fenômeno no qual o ângulo de contato de avanço difere do ângulo de contato de recuo é conhecido como histerese de ângulo de contato. Os ângulos de contato diferentes de θ_e são reconhecidos como estados metaestáveis de equilíbrio, sendo o máximo ângulo estável definido como θ_A e o mínimo como θ_R .

As principais origens da histerese de ângulo de contato para o caso de superfícies sólidas (não deformáveis) e impermeáveis são: rugosidade da superfície, heterogeneidade química da superfície e contaminantes. Um problema que ocorre frequentemente em superfícies reais é a presença tanto de heterogeneidades químicas quanto morfológicas. Isso dificulta a distinção entre qual dos dois tipos de histerese têm maior influência. "A experiência parece indicar que a heterogeneidade química produz efeitos de histerese mais acentuados do que a rugosidade da superfície" (Extrand e Kumagai,1997). Segundo Carey (1992) a histerese do ângulo de contato nada mais é do que uma consequência da heterogeneidade ou aspereza da superfície.

Muitos parâmetros, tais como, o volume de vapor na cavidade ou sítio, o raio crítico da bolha de vapor, o superaquecimento para o início da nucleação, bem como o fluxo de calor crítico são influenciados pela molhabilidade.

Estudos realizados por Wang e Dhir (1993) mostraram o efeito do ângulo de contato sobre a transferência de calor no regime de ebulição nucleada. Eles realizaram experimentos com água, à pressão atmosférica, sobre uma superfície de cobre vertical com diferentes graus de molhabilidade (ângulos de contato de 90°, 35° e 18°) e encontraram que, para um ângulo de 90° somente de 1 a 10% das cavidades presentes na superfície ficaram ativas. Baseado neste experimento, eles concluíram que o número de sítios ativos diminui quando a molhabilidade da superfície aumenta, isto é, quando o valor do ângulo de contato diminui.

2.1.7 Influência dos sítios de nucleação

A densidade de sítios de nucleação também é um fator influente na ebulição nucleada. Informações sobre o raio da cavidade e sua profundidade, o ângulo de contato do fluido e a velocidade de penetração inicial do fluido são parâmetros importantes para determinar a estabilidade de uma cavidade na ebulição.

Carey (1992), explica que quando as condições dadas pelas Eq. (2.15) e Eq. (2.16) são satisfeitas, pode ocorrer o aprisionamento de gás nas cavidades das superfícies, reduzindo o superaquecimento da parede necessário para o início da nucleação.

$$\theta_A > 2\gamma \tag{2.15}$$

$$\theta_r < 180 - 2\gamma \tag{2.16}$$

Onde θ_A e θ_r são os ângulos de contato de avanço e recuo, respectivamente e γ é a metade do ângulo de abertura da ranhura ou sítio de nucleação.

Desta forma, a histerese de ângulo de contato pode influenciar a quantidade de gás ou líquido aprisionado na cavidade do sítio de nucleação.

Wang e Dhir (1993) mostraram que superfícies com alta molhabilidade exibem menor transferência de calor por ebulição se comparadas a superfícies com reduzida molhabilidade, as quais apresentaram maiores quantidades de sítios de nucleação ativos e por consequência melhor transferência de calor. Os autores obtiveram uma correlação para prever a densidade de sítios de nucleação como função do ângulo de contato para um valor fixo de superaquecimento Eq. (2.17).

$$N_a \alpha \left(1 - \cos\theta_A\right) D_c^{-6} \tag{2.17}$$

Esta equação prevê uma maior densidade de sítios de nucleação e assim maior taxa de transferência de calor para elevados valores de ângulo de contato, onde N_a é a densidade de sítios de nucleação ativos e D_c é o diâmetro da abertura as cavidade (parte superior).

Da mesma forma, Forrest et al. (2010) concluíram que o coeficiente de transferência de calor aumenta em superfícies hidrofóbicas. Entretanto, o autor explica que outros fatores como diâmetro da bolha e frequência de partida da mesma devem ser considerados nos cálculos do coeficiente de transferência de calor, exigindo maiores avaliações sobre este assunto.

2.1.8 Influência da Rugosidade da Superfície Aquecida

A influência da rugosidade da superfície sobre os mecanismos envolvidos na ebulição nucleada foi primeiramente considerada por Mikic e Rohsenow (1969). De acordo com seus estudos, superfícies rugosas ou que sofreram adição de sítios ou cavidades artificiais tendem a aumentar a transferência de calor por ebulição.

Entretanto, segundo Lallemand (2005), devido ao envelhecimento da superfície, a maior parte do ganho no coeficiente de transferência de calor, com a rugosidade, desaparece com o tempo.

Luke (2003) mostrou que com o aumento da rugosidade de uma superfície, o coeficiente de transferência de calor é incrementado até um valor máximo, a partir do qual passa a não exercer tal efeito sobre a transferência de calor. Muitos trabalhos relatam a relação entre rugosidade e ângulo de contato. Morra et al. (1990) *apud* Coutinho (2007) relataram que a histerese do ângulo de contato é uma ferramenta importante para gerar informações sobre a rugosidade e energia superficial. Segundo o autor, o efeito da rugosidade é o de aumentar as características de molhabilidade do sólido, ou seja, o ângulo de contato aumenta com o incremento da rugosidade para superfícies hidrofóbicas e diminui para hidrofílicas.

2.1.12 Ebulição Nucleada utilizando Nanofluidos

Embora a condutividade térmica de um fluido desempenhe um papel importante no processo de transferência de calor por convecção, sabe-se que os líquidos possuem condutividade térmica menor que partículas metálicas ou não metálicas. Por exemplo, a condutividade térmica do cobre na temperatura ambiente é em torno de 700 vezes maior que a da água e em torno de 3000 vezes maior que a do óleo (Eastman et al., 2001). Na Figura 2.12 comparam-se a condutividade térmica de vários líquidos e materiais comumente usados à temperatura ambiente. Observa-se que as partículas metálicas e não metálicas possuem ordens de magnitude superior de condutividade térmica quando comparados aos líquidos e também aos cerâmicos (ou óxidos metálicos).

Desta forma, o emprego de fluidos com partículas metálicas ou não metálicas suspensas cria expectativas favoráveis para aumentar significantemente a condutividade térmica em relação aos fluidos tradicionais e, consequentemente a transferência de calor na convecção. Em 1930, os alemães já haviam demonstrado este efeito.



Figura 2. 12 - Condutividade térmica de fluidos e materiais comumente usados. Fonte: Murshed et al. (2011).

Segundo Murshed et al. (2011) o uso de suspensões de nanopartículas têm sido relatadas desde 1984 por Yang e Maa. Entretanto, apenas em 1995, Choi conceituou o termo "nanofluido" como uma suspensão de partículas sólidas nanométricas (1-100nm) em um fluido base. Esta nova classe de fluido de transferência de calor, foi desenvolvido com a premissa de exibir propriedades físicas, particularmente a condutividade térmica e difusividade térmica, significativamentes maiores em relação aos fluidos convencionais. Esse fato tem atraído grande interesse da comunidade científica em inúmeras áreas, como a microelectrônica, microfluídica, transporte, manufatura, assistência médica.

Registros recentes mostram que há um crescimento exponencial do número de publicações sobre este assunto. Na Figura 2.13 é apresentado um gráfico que demonstra a quantidade de publicações anuais sobre nanofluidos desde 2000, incluindo todos os tipos de artigos de periódicos e conferências, patentes, boletins de notícias, entre outros.



Figura 2. 13 - Publicações anuais sobre nanofluidos desde 2000. Fonte Murshed et al. (2011).

A ASTM, pela norma E2456-06, define nanopartículas como uma subclassificação de partículas ultrafinas com comprimento, de duas ou três dimensões, maior que 0,001 micrometro (1 nanômetro) e menor que 0,1 micrometro (100 nanômetros) e que pode ou não exibir uma intensiva relação tamanho – propriedade.

Ao contrário das convencionais misturas sólido-líquido em escala milimétrica e/ou micrométrica, as nanopartículas suspensas em fluido base surgiram com a premissa de aumentar, além da condutividade térmica do fluído, a estabilidade da mistura, limitando assim os efeitos indesejáveis de sedimentação de grandes partículas. Investigações reológicas levam a crer que as contribuições para o aumento da condutividade térmica em um nanofluido são: fração em volume, morfologia, e movimento browniano das nanopartículas no fluido (Choi, 1998 *apud* Fonseca, 2007).

Estudos anteriores comprovam que a adição de partículas sólidas em fluido base alteram o desempenho na transferência de calor em ebulição, sendo avaliado através do coeficiente de transferência de calor (h) e fluxo de calor crítico (FCC).

Yan e Maa (1984) foram os primeiros a relatar o uso de nanopartículas de Al_2O_3 , menores que 50nm, suspensas em água, no estudo das características da transferência de calor em ebulição em piscina e reportaram um aumento significativo para pequenas

concentrações volumétricas (0,1-0,5%), Murshed et al. (2011). Da mesma forma Liu et. al (2007), Wen e Ding (2005) e Tu e Dinh (2004) também estudaram o processo de ebulição com nanofluidos de Cu-H₂O, TiO₂-H₂O e Al₂O₃-H₂O, respectivamente, e mostraram a valorização do coeficiente de transferência de calor. Entretanto Bang e Chang (2005) estudaram a ebulição nucleada de Al₂O₃-H₂O₃ e Au-H₂O, respectivamente, e mostraram a deterioração deste parâmetro.

Nota-se a partir dos resultados experimentais, disponivies na literatura, que apesar dos dados contraditórios e inconsistentes sobre o coeficiente de transferência de calor de ebulição, os autores, Golubovic et al. (2009), Truong et al.(2009), Forrest et al. (2010), Kim et al. (2006-2007), Liu et al. (2007), Bang et al.(2005), concordam que há um aumento substancial indiscutível no fluxo de calor crítco quando se utilizam nanfluidos, mesmo ocorrendo diferenças percentuais entre os valores obtidos. No entanto os dados reportados são ainda limitados e se dispersam para uma boa compreensão dos mecanismos e tendências no processo de ebulição com nanofluidos.

O uso de fluidos com as nanopartículas no processo de ebulição depende, além dos fatores que afetam o processo, da concentração de partículas, do pH da solução, bem como da deposição das partículas nas superfícies de aquecimento e das mudanças causadas por este fenômeno sobre a molhabilidade.

2.1.13 Ebulição Nucleada utilizando Nano-estruturas

Pesquisas recentes atribuem as variações do coeficiente de transferência de calor e do FCC às mudanças na superfície de aquecimento causadas pela deposição das nanopartículas e não ao uso de nanofluidos.

Golubovic et al.(2009) observaram o aumento do FCC em experimentos utilizando nanofluido de água com Al_2O_3 e o atribuíram à mudança de molhabilidade. O autor relata que durante a ebulição, nanopartículas de Al_2O_3 são continuamente depositadas na superfície de aquecimento. Isto sugere que as condições da superfície são modificadas, reduzindo o ângulo de contato estático e afetando o fluxo crítico. Um resultado interessante deste trabalho foi a obtenção de valores semelhantes para o FCC em experimentos feitos com o nanofluido e com a superfície com nanopartículas depositadas (sem limpeza) usando água como fluido de trabalho.

Forrest et al. (2010) testaram superfícies nano-estruturadas com SiO_2 . Superfícies hidrofóbicas, hidrofílicas e super-hidrofílicas foram

criadas e o experimento de ebulição revelou o aumento do FCC para todas as superfícies. Os autores sugeriram que é um erro não considerar o efeito do ângulo de contato nos cálculos de fluxo de calor crítico. De acordo com seus experimentos os ângulos de contato de avanço e de recuo são fatores importantes a se considerar. Um baixo ângulo de recuo poderia ser a razão para o aumento do FCC mesmo em superfícies hidrofóbicas, contradizendo os resultados obtidos quando apenas o ângulo de contato estático é considerado. Eles ainda relatam que das superfícies analisadas, as hidrofóbicas foram as únicas a obter ganho no coeficiente de transferência de calor, enquanto as hidrofílicas e superhidrofílica demonstraram redução deste parâmetro. Segundo os autores, cavidades da superfície que não são completamente preenchidas pelo líquido podem promover o início da nucleação de bolhas em condições de superaquecimento menor.

Hendricks et al.(2010) produziram nanoestruturas de ZnO em substratos de Al e Cu e relataram a melhora do coeficiente de transferência de calor quando comparado às superfícies sem deposição. Os autores atribuíram esta melhora ao aumento dos sítios de nucleação e frequência de bolhas na superfície. O trabalho também demonstrou a dependência do fluxo de calor crítico com o ângulo de contato. Sugeriuse que há um equilíbrio necessário entre a dinâmica capilar dos fluidos que levam o líquido para os locais de nucleação ativos e a dinâmica das bolhas regida pelo diâmetro da mesma e pela densidade local de nucleação que finalmente leva a dissipação de calor.

Ahn et al. (2010) estudaram o aumento do FCC no processo de ebulição em piscina através da anodização de superfícies de Zircaloy – 4. Os resultados obtidos demonstraram o aumento do fluxo de calor crítico com a redução do ângulo de contato, entretanto os autores sugeriram que este aumento não é explicado apenas pelo efeito da molhabilidade.

Stutz et al. (2011) analisaram o processo de ebulição com o uso de superfícies recobertas por nanopartículas de maguemita. Os autores relataram o aumento significativo no FCC, também atribuído à molhabilidade. Além disso, observou-se a redução do coeficiente de transferência de calor, que foi explicado devido ao revestimento feito pelas nanopartículas no substrato o qual diminui o coeficiente de transferência de calor através da introdução de uma resistência térmica que se torna cada vez mais perceptível quando se aumenta a espessura da camada.

Deve-se a estes trabalhos e aos resultados experimentais obtidos, inicialmente, durante a pesquisa com nanofluidos, o estímulo e

a base para o estudo da influência de nano-estruturas no processo da bbulição nucleada da água. Os resultados apresentados demonstram que esta é uma importante área a ser explorada visando não só a ampla gama de aplicações industriais, mas também consequentes explicações sobre os mecanismos envolvidos na ebulição nucleada ainda não desvendados.

2.2 MATERIAIS NANO-ESTRUTURADOS

A produção e caracterização de materiais nano-estruturados têm sido extensivamente estudadas nos últimos anos, devido às possibilidades de melhorias das diversas propriedades que estes podem adquirir em comparação aos materiais obtidos por processos convencionais.

Materiais nano-estruturados, assim definidos devido às pequenas dimensões, são formados através da organização de nanopartículas em estruturas específicas e podem ser obtidos por diversos processos tais como: solidificação rápida, processamento químico, moagem de alta energia, plasma, entre outros. A estrutura de um nanomaterial determina o seu comportamento específico de modo que diferentes estruturas feitas do mesmo material podem ter comportamentos distintos. (Gleiter, 1992).

2.2.1 Definição de Nano-estrutura

A ASTM pela norma E 2456-06 de terminologia padrão, define uma nano-estrutura como componentes física ou quimicamente distinguíveis, estando pelo menos um em nano-escala em uma ou mais dimensões. Segundo Sundararaman (1995) os materiais nanoestruturados são materiais policristalinos de fase simples ou multifásicos com tamanho de grão na ordem de nanômetros (10⁻⁹m) - nm (tipicamente menores que 100nm) e constituídos principalmente de cristalitos.

Uma grande fração volumétrica de contornos de grãos ou interfaces são geradas como resultado das pequenas dimensões das nanopartículas, podendo alterar significantemente suas propriedades físicas e químicas quando comparadas aos materiais convencionais. As nano-estruturas geralmente apresentam propriedades superiores aos policristais convencionais e sólidos amorfos, por exemplo, maior resistência e/ou dureza, melhor ductilidade e/ou tenacidade, módulo de elasticidade reduzido, melhor difusividade, maior calor específico e propriedades magnéticas superiores. No entanto, pelo fato de serem metaestáveis suas estruturas e propriedades dependem do modo de preparação e variáveis do tempo – temperatura. (Gleiter, 1992).

Chen, et al. (1998) e Sundararaman, (1995) em seus estudos, representam o material nanocristalino através do modelo de esferas rígidas baseados na suposição de que todos os átomos do material são da mesma espécie química, porém com diferentes arranjos atômicos, como observado na Figura 2.14. Segundo esses autores os agregados nanocristalinos são formados com orientações ao acaso. Uma suposição é que muitos átomos possuem uma estrutura em duas dimensões com periodicidade e espaçamento interatômico que diferem de contorno para contorno.



Figura 2. 14 - Representação esquemática do material nano-estruturado. Fonte: Chen, et al. (1998)

2.2.2 Classificação dos Materiais Nano-estruturados

Gleiter (1995) classifica os materiais nano-estruturados de acordo com sua composição química e a forma dimensional dos cristalitos (elemento estrutural) conforme ilustrado na Figura 2.15.



Figura 2. 15 - Esquema da classificação dos materiais nano-estruturados de acordo com a composição química e forma dimensional. Fonte: Gleiter, (1995).

De acordo com a forma dimensional, os materiais nanoestruturados se dividem em três classes: Cristalitos em forma de camadas; Cristalitos em forma de barras de seção circular, com diâmetro em dimensões nanométricas e Cristalitos de forma equiaxiais.

A composição química divide-os em quatro classes ou famílias. Na primeira, todos os cristalitos e contornos interfaciais têm a mesma composição química (exemplo, polímeros semicristalinos que tem empilhamento de cristais lamelares separados por regiões não cristalinas). Na segunda família, os cristais têm diferentes composições químicas e são mostrados na Fig. 2.15 por hachuras diferentes. A terceira família é obtida quando ocorre uma variação de composição química entre os cristalitos e a região interfacial. Neste caso, há uma segregação de átomos de forma preferencial para as regiões interfaciais, de modo que ocorre uma modulação estrutural (cristal/interface) e uma modulação química localizada. A quarta família corresponde a cristalitos (de camadas, seção circular e equiaxiais) de diferentes composições químicas, dispersos na matriz (por exemplo: ligas endurecidas por precipitação).

2.2.3 Propriedades dos Materiais Nano-estruturados

Os materiais nano-estruturados diferem-se dos materiais policristalinos pelo tamanho das unidades estruturais em que são compostas, e frequentemente mostram propriedades que são diferentes daquelas dos materiais convencionais quando comparadas para a mesma composição química. Essas mudanças incluem o aumento na condutividade elétrica em cerâmicas magnéticas e em nano compósitos, aumento na resistividade dos metais, aumento na dureza/resistência e melhoria na ductilidade/tenacidade e de metais e ligas, bem como alta atividade catalítica e um aumento na eficiência de semicondutores.

A microestrutura, dimensão e distribuição dos grãos, morfologia de contornos de grão, contorno de interfaces e arranjo atômico formado nos produtos finais determinam essas propriedades (Santos, 2002).

As promissoras propriedades alcançadas pelos nano materiais os tornam de grande interesse na área tecnológica e motivo de intensos estudos em diversas áreas de pesquisa. O uso de nano-estruturas em processos térmicos, tais como ebulição e condensação, é recente e motivado pelo fato das nanopartículas depositadas modificarem as características da superfície de aquecimento e assim influenciar o processo de transferência de calor. A principal modificação observada é a variação no ângulo de contato, deixando a superfície mais hidrofílica ou hidrofóbica. Alguns autores têm atribuído este efeito ao aumento dos valores de FCC quando utilizados nanofluidos ou nano-estruturas nestes processos térmicos. Outro caso particular é o aumento do coeficiente de transferência de calor (h), acredita-se que o uso de nanopartículas pode conduzir a um aumento desta propriedade influenciada também pelas modificações que estas podem causar na superfície original.

2.2.4 Métodos para Produção de Materiais Nano-estruturados

Alguns processos são utilizados para a obtenção de nanoestruturas, tais como: (a) Consolidação de partículas ultrafinas simetrizadas por redução química. (b) Cristalização de uma fase amorfa; (c) Compactação de pós ultrafinos obtidos por reação/ condensação em fase gasosa, (d) Consolidação e partículas ultrafinas produzidas por evaporação; (e) consolidação de partículas por reação de estado sólido em moagem com reação; (f) Consolidação de partículas ultrafinas produzidas por diferentes métodos de precipitação química (incluindo os métodos de sol-gel). Além desses, os métodos mais usuais para produção das estruturas nanométricas estão apresentados na Tabela 2.1.

Fase inicial	Técnicas
	Condensação na presença de gás inerte
Vapor	Desintegração de catodo
	Plasma
	Deposição de vapor (físico e químico)
Líquido	Eletrodeposição
	Solidificação rápida
-	Mistura mecânica / moagem
Sólido	Desgaste por deslizamento
-	Erosão por centelha (eletrodo)

Tabela 2. 1- Métodos de síntese dos materiais nano-estruturados. Fonte: Suryanarayana (1995).

2.2.5 Pulverização por Plasma – "Sputtering"

A pulverização por plasma ou pulverização catódica, técnica também conhecida por "Sputtering", é um dos métodos de fabricação de nano-estruturas o qual consiste no processo em que átomos são ejetados de um material sólido através do bombardeamento com partículas energéticas (Behrisch, 1981).

O plasma é caracterizado por ser um "gás ativado" com espécies iônicas energizadas. A diferença de potencial entre dois eletrodos em meio gasoso, à baixa pressão, gera uma descarga elétrica luminescente que promove a colisão entre os elétrons e as espécies neutras do gás (átomos e/ou moléculas). Como resultado o gás é ionizado, gerando uma descarga elétrica de aspecto brilhante – O plasma (Lieberman e Lichtenberg, 2005 *apud* Hammes 2006).

A qualidade da deposição obtida via "Sputtering" está associada aos parâmetros que influenciam o plasma gerado: quantidade e tipos de gases utilizados na geração do plasma, tipo de material e configurações dos eletrodos, diferença de potencial entre cátodo e ânodo, pressão da câmara de vácuo, temperatura de processamento.

No processo de enriquecimento da superfície, um fenômeno de grande importância é a pulverização catódica. A configuração utilizada

para tal processo é a de ânodo-cátodo confinado. A amostra é colocada como ânodo aterrado e envolvida por um cátodo do material conveniente, que sofre bombardeamento das espécies energéticas. (Pavanati, 2005). Neste fenômeno, os íons e neutros rápidos incidentes transferem energia aos átomos da superfície do cátodo, que por sua vez colidem com outros átomos no interior do sólido. A maioria dos átomos nesta cascata colisional permanece retida dentro do sólido, mas um ou vários podem ser ejetados da superfície (Lieberman e Lichtenberg, 2005).

Como representado na Figura 2.16, é possível obter três regiões distintas na distribuição de potencial ao longo da descarga em regime anormal, em que o cátodo é polarizado negativamente e o ânodo permanece aterrado: bainha catódica, região luminescente e bainha anódica.



Figura 2. 16 - Distribuição do potencial do plasma. Fonte: Chapman (1980).

O plasma é caracterizado pela região luminescente equipotencial sendo a região mais positiva da descarga e onde ocorre a maioria das reações responsáveis pela formação das espécies ativas do gás, as quais são de grande importância nos tratamentos assistidos por plasma. Estas espécies são formadas principalmente pelos elétrons, que possuem energia suficiente para provocar uma série de processos colisionais com átomos e moléculas do gás. Nas bainhas, os potenciais agem no sentido de repelir os elétrons.

Próximo ao cátodo pode ocorrer diversos fenômenos, como listados por Chapman (1980) e ilustrado na Figura 2.17, estes são:

- i. Um íon pode ser refletido e geralmente neutralizado no processo;
- Emissão de elétrons secundários causada pelo bombardeamento de íons e neutros rápidos;
- iii. Implantação de um íon no interior das camadas atômicas superficiais do substrato;
- iv. O impacto de íons e neutros rápidos pode causar rearranjo atômico e/ou micro-estrutural no interior do material, aumentando sua densidade de defeitos;
- v. Aquecimento do material pelo impacto de íons e neutros rápidos;
- Vi. O bombardeamento de íons e neutros rápidos pode provocar uma cascata colisional dos átomos superficiais do cátodo, possibilitando a pulverização destes;
- vii. O impacto de íons e neutros rápidos pode causar emissão de ondas de choque no volume do material;
- viii. Átomos depositados na superfície podem difundir na amostra.



Figura 2. 17 - Principais reações que ocorrem próximo ao cátodo. Fonte: Pavanati (2005).

2.3 CONSTANTAN (LIGA Ni-Cu)

O Constantan, assim chamado devido a sua marca original que provem do alemão Konstantan®, é uma liga metálica utilizada na

produção de fios para fabricação de resistores elétricos, bem como em termopares para instrumentação. Possui composição variável e constituída de 53 - 57 % de Cobre, 43 - 45 % de Níquel, 0,5 - 1,2 % de Manganês e menos de 0,5 % de Ferro. Sua principal característica é a constante resistividade elétrica, em torno de 0,49 – 0,51 Ω .mm²/m, em um amplo intervalo de temperatura, o que justifica sua utilização, com sucesso, em aplicações eletrotérmicas e termoelétricas.

A resistividade elétrica do Constantan é fortemente determinada pela alta densidade de impurezas e por sua influência na dispersão de elétrons na estrutura cristalina. Embora a densidade de impurezas no material dependa da temperatura, devido ao elevado número de lacunas na estrutura cristalina, há influência eletrônica de dispersão sobre elas, e não exclusivamente sobre os elétrons e elétron-fônon (Nekhendzi e Kharitonov, 1962). Na Tabela 2.2 são apresentados alguns valores de propriedades da liga Constantan.

Constantan		
Com posição:	53-57 % Cobre 43-45 % Niquel 0,5-1,2 % Manganês < 0,5 % Ferro (restante)	
Resistividade elétrica:	$\begin{array}{l} \rho=49\times106~\Omega\cdot\text{cm}~(20~^\circ\text{C})\\ \rho=51\times106~\Omega\cdot\text{cm}~(600~^\circ\text{C}) \end{array}$	
Coeficiente térmico de resistividade elétrica	$\alpha = 1 \times 10^{-5} \text{K}^{-1} (20 - 600 ^{\circ}\text{C})$	
Condutividade elétrica:	$\kappa = 2 \text{ m} . \Omega^{-1} . \text{mm}^{-2}$	
Calor específico:	c = 410 J.kg ⁻¹ .K ⁻¹	
Condutividade térmica:	$\lambda = 49 \text{ W.mK}^{-1}$	
Massa específica:	µ = 8,9 g·cm ⁻²	
Coeficiente de dilatação linear:	$ \begin{array}{l} \alpha = 13.5 \times 10^{-6} \mathrm{K} \}^{-1} (100 \ ^\circ\mathrm{C}) \\ \alpha = 14.0 \times 10^{-6} \mathrm{K} \}^{-1} (200 \ ^\circ\mathrm{C}) \\ \alpha = 14.5 \times 10^{-6} \mathrm{K} \}^{-1} (200 \ ^\circ\mathrm{C}) \\ \alpha = 15.0 \times 10^{-6} \mathrm{K} \}^{-1} (400 \ ^\circ\mathrm{C}) \\ \alpha = 16.0 \times 10^{-6} \mathrm{K} \}^{-1} (600 \ ^\circ\mathrm{C}) \\ \end{array} $	
Módulo de elasticidade:	$E = 180 \text{ kN.m m}^{-2}$	
Ponto de fusão:	1573 K (1280 °C)	
Ponto de ebulição:	Aprox. 2673 K (2400 °C)	

Tabela 2. 2 – Propriedades do Constantan. Fonte: Nekhendzi e Kharitonov (1962).

2.4 MAGUEMITA (y-Fe₂O₃)

2.4.1 Diagrama de Equilíbrio Ferro-Oxigênio (Fe-O)

O diagrama de equilíbrio Fe-O (Figura 2.18) é caracterizado pela presença de suas seis diferentes fases condensadas na forma de: fero metálico (subdivido em ferro – alfa, ferro – gama e ferro delta), wustita, magnetita, hematita, ferro líquido e óxido de ferro líquido. (Noldin Júnior, 2001).



Figura 2. 18 - Diagrama de fase Fe-O. Fonte: Noldin Júnior (2001).

2.4.2 Propriedades das fases Fe-O

A hematita é o minério de ferro mais importantes do Brasil e ocorre em muitos tipos de rocha. Caracterizado por ser o maior estado de oxidação do ferro, possui composição química Fe_2O_3 , correspondente a 69,94% de ferro e 30,06% de oxigênio, quando pura, estrutura cristalina hexagonal compacta (HC), cor acinzentada e massa específica

de aproximadamente 5250 kg/m³. Pode ser obtida pela oxidação da Magnetita, de onde se originam dois diferentes tipos de óxidos com a mesma notação estequiométrica (Fe₂O₃): Maguemita, γ - Fe₂O₃, e Hematita, α - Fe₂O₃.

Para distinguir a Maguemita da Hematita (α - Fe₂O₃), a primeira passou a ser chamada de γ - Fe₂O₃. Nas análises microscópicas, alguns fatores são observados para diferenciá-las. A Maguemita é essencialmente circular por ser formada pela oxidação do ferro metálico solidificado. As fases Hematita, Magnetita e Wustita, são identificadas pela forma como estas refletem a luz incidente, através de ajustes na luz polarizada direcionada a amostra.

A magnetita apresenta a composição química Fe_3O_4 , correspondente a 72,36% de ferro e 27,64% de oxigênio quando pura. Normalmente de cor cinza escuro para preto, possui massa específica de 5160 kg/m³. É fortemente magnética, com estrutura cristalina CFC (cúbica de face centrada) de espinélio invertido.

A wustita, FeO, é instável em temperaturas abaixo de 560°C e apresenta uma estrutura cristalina CFC (cúbica de face centrada) com o íon de ferro arranjado nos interstícios octaédricos entre os íons de oxigênio. Pode ser obtida através da redução da magnetita, ou pela re-oxidação do ferro metálico (Noldin Júnior, 2001).

2.4.3 Nanofluido de Maguemita (γ- Fe₂O₃)

A maguemita (γ - Fe₂O₃) possui estrutura cristalina CFC e apresenta grande similaridade com a magnetita, sendo também ferromagnética e, portanto, capaz de ser separada através de concentração magnética (Noldin Júnior, 2002).

Fluidos magnéticos ou nanofluidos são suspensões coloidais compostas de nanopartículas magnéticas dispersas em solvente orgânico ou inorgânico. Entre estes a maguemita é uma das mais utilizadas como nanopartículas magnéticas. As nanopartículas podem ser sintetizadas através de condensação química em meio aquoso.

Nanofluidos convencionais são suspensões coloidais de base orgânica estabilizados por repulsão após o recobrimento de nano-grãos magnéticos com agentes surfactantes. Na ausência de surfactantes a estabilidade de um fluido magnético depende tanto do tamanho das partículas quanto do equilíbrio entre o movimento térmico, densidade de carga da superfície e interação dipolar. Fluidos magnéticos de base aquosa são estabilizados por repulsão Coulombiana após adição de uma carga elétrica superficial. Fluidos magnéticos com baixo pH apresentam densidade de carga superficial positiva enquanto os com alto pH apresentam densidade de carga negativa. A estabilidade destes fluidos pode ser alcançada através da combinação do movimento térmico das partículas e repulsão entre as mesmas, ambos trabalhando contra a força de Van Der Walls e interações dipolares que tendem a aglomerar as partículas (Stutz et al., 2011).

O nanofluido utilizado neste estudo foi produzido e fornecido pelo Instituto de Física da Universidade de Brasília (NFA). Segundo os fabricantes, o nanofluido é constituído de nanopartículas de γ – Fe₂O₃ com diâmetro médio de 10nm, concentração volumétrica de 2,9g/cm³ e foi sintetizado pelo método de Massart através da precipitação de Fe₂⁺ e Fe₃⁺ em meio alcalino disperso em água destilada.

2.5 MOLIBDÊNIO (Mo)

O Molibdênio foi escolhido, neste estudo, como material de deposição para a produção das nano-estruturas, pois possui elevada condutividade térmica e por ser de conhecimento prévio o seu comportamento de deposição, em ligas metálicas, via pulverização catódica (Hammes, 2005). Este metal de transição, caracteriza-se por ter um dos pontos de fusão mais altos entre todos os elementos puros e elevada dureza. Na Tabela 2.3 são apresentados valores de propriedades físicas deste elemento.

Em pequenas quantidades, o molibdênio é aplicado em diversas ligas metálicas de aço para endurecê-los e torná-los resistentes à corrosão. Alguns exemplos, dentre as diversas aplicações desse elemento são: Aços de elevada resistência; Agente catalisador no refino do petróleo (para remover compostos orgânicos de enxofre); Em transistores como camadas condutivas; Em eletrodos para fornos de aquecimento elétrico; Filamentos para componentes elétricos e eletrônicos; Ligas à base de níquel, resistentes a altas temperaturas e à corrosão.

Molibdênio		
Símbolo	Мо	
Série química	Metal de transição	
Grupo, período,bloco	6B, 5, d	
Densidade, dureza	10280 kg/m ³ , 5,5	
Estado da matéria	sólido	
Estrutura Cristalina	Cubico de Corpo Centrado (CCC)	
Ponto de fusão	2896 K	
Ponto de ebulição	4912 K	
Entalpia de fusão	37,48 kJ/mol	
Entalpia de vaporização	598 kJ/mol	
Pressão de vapor	1 Pa a 2742 K	
Calor específico	250 J/(kg·K)	
Condutividade térmica	138 W/(m·K)	

Tabela 2. 3- Propriedades do Molibdênio. Fonte: IMOA (acesso em set. 2011).

3. MATERIAIS E MÉTODOS

3.1 METODOLOGIA

O objetivo desta pesquisa foi analisar os efeitos de uma superfície nano-estruturada sobre o processo de ebulição nucleada, especificamente para água como fluido de trabalho. Para tanto, foram realizados experimentos de ebulição com água destilada, utilizando como superfície de aquecimento diferentes nano-estruturas referidas como apresentado na Tabela 4.1.

Substrato	Superfície de Constantan sem deposição. Padrão de superfície lisa.	
Substrato Rugoso	Superfície de Constantan sem deposição. Com maior rugosidade, através do processo de lixamento. Sequência de lixas 320, 600 e 1200 Mesh;	
Nano-estrutura Mo_1	Superfície de Constantan com deposição de molibdênio via técnica de "Sputtering". Tempo de exposição ao plasma = 30min.	
Nano-estrutura Mo_2	Superfície de Constantan com deposição de molibdênio via técnica de "Sputtering". Tempo de exposição ao plasma = 1h.	
Nano-estrutura Maguemita_1	Superfície de Constantan com deposição de maguemita pela técnica de ebulição do nanofluido de maguemita. 2 camadas depositadas.	
Nano-estrutura Maguemita_2	Superfície de Constantan com deposição de maguemita pela técnica de ebulição do nanofluido de maguemita. 4 camadas depositadas.	
Nanofluido Maguemita	Superfície de Constantan com deposição de maguemita provindo do ensaio de ebulição com nanofluido de maguemita.	

Tabela 4. 1 - Descrição das nano-estruturas utilizadas.

Antes dos ensaios de ebulição, todas as amostras foram caracterizadas por diferentes técnicas a fim de se obter maiores informações sobre as superfícies utilizadas.

3.2 CARACTERIZAÇÃO DAS AMOSTRAS

As amostras, antes do ensaio de ebulição, foram caracterizadas por diferentes técnicas:

- i. Microscopia eletrônica de varredura (MEV), por onde se obtiveram informações estruturais e químicas. O ensaio foi realizado através de um microscópio de varredura, marca Phillips XL30. As ampliações utilizadas seguiram um padrão para todas as análises, com valores de 250x e 1000x. Para algumas nano-estruturas chegou-se a resolução de 2000x devido às pequenas e finas deposições. As composições químicas foram obtidas pela técnica de EDS embutida neste mesmo equipamento.
- ii. Microscopia de força atômica (AFM) com o objetivo de medir a rugosidade e de se obter imagens topográficas das amostras. As análises foram realizadas através do microscópio de força atômica, marca NanoSurf, modelo EasyScan2 com modo de operação Tapping e tempo de varredura de 1 segundo por linha. Por este método de caracterização obteve-se o parâmetro de rugosidade média (Ra) para cada superfície, numa área varrida de 60x60µm².
- iii. As amostras com deposição de maguemita não puderam ser analisadas por AFM devido a sua alta rugosidade, o que poderia causar a quebra do equipamento. Por esta razão o parâmetro Ra dessas nano-estruturas foi determinado através de um rugosímetro marca Surftest SS, modelo 401, mantendo, em média, a mesma área de varredura.
- iv. Determinação da espessura de camada depositada, pelo método baseado no peso das amostras com e sem deposição. Optou-se por este método devido às pequenas dimensões tanto do substrato quanto das nano-estruturas que dificultaram as visualizações microscópicas e a consequente medição por este meio. Realizou-se a pesagem das amostras com e sem deposição através da balança de precisão, marca BEL engineering, modelo M163, com precisão de 0,001g.
- v. Ensaio de molhabilidade, através da medição dos ângulos de contato: estático (θ), avanço (θ_A) e recuo (θ_r). O aparelho usado foi um goniômetro marca OCA 20 da empresa Dataphysics. As seringas para deposição das gotas são da Hamilton Gastight 50µL. Utiliza-se como fluido água ultra pura, deionizada por um sistema DirectQ3, da Millipore. As gotas foram filmadas a 5 imagens por

segundo e analisadas por um algorítmo do tipo ADSA (axysimmetric drop shape analysis).

As superfícies ensaiadas por ebulição com nanofluido de maguemita foram também caracterizadas após o experimento, sem passar por limpeza, evitando a retirada da camada de maguemita depositada durante o ensaio.

3.3 PREPARAÇÃO DAS NANO-ESTRUTURAS

3.3.1 Nano-estruturas de Molibdênio

As nanoestruturas são produzidas pela deposição de molibdênio via o processo de pulverização catódica e pela deposição de maguemita pelo processo de ebulição. As referentes escolhas se devem, a primeira pelo molibdênio ser um elemento de alta condutividade térmica (179 W/m.K) e por ser de conhecimento prévio seu processo de deposição (Hammes, 2006). Os recentes estudos utilizando nanofluidos de maguemita estimularam as análises de nanoestruturas com a mesma a fim de permitir comparações entre os efeitos do nanofluido e nanoestrutura.

Anteriormente ao processo de deposição, as amostras de Constantan passam por limpeza com ácido sulfúrico diluído 60% em água destilada e, posteriormente, por um banho ultrassônico com acetona, por 15min.

A deposição pelo método de pulverização por plasma ("Sputtering") consiste em um processo em que átomos são ejetados de um material sólido através do bombardeamento com partículas energéticas (Behrisch, 1981), como indicado no desenho esquemático da Figura 3.8.



Figura 3. 1 - Desenho esquemático do processo de pulverização por plasma – "Sputtering". Fonte Behrisch (1981).

O reator de plasma utilizado é semelhante ao da Figura 3.9. As amostras de Constantan são posicionadas como substrato, na parte inferior do suporte de tratamento, aterradas, tornando-se levemente anodizadas ou sobre uma placa cerâmica, onde as peças ficam sob potencial flutuante. O cátodo, posicionado na parte superior, é constituído do material que se deseja depositar, neste caso, uma chapa de molibdênio.



Figura 3. 2- Reator de plasma. Fonte: Hammes, (2006).

Na Figura 3.10 são apresentados dois desenhos esquemáticos (a) e (b) por onde se demonstra o detalhamento da câmara de tratamento do plasma, bem como o posicionamento do substrato para o enriquecimento superficial.



Figura 3. 3 - Desenho esquemático: (a) Detalhamento da câmara de tratamento; (b) Posição do substrato para enriquecimento superficial. Fonte: Hammes, (2006).

O controle de temperatura, pressão, voltagem e tempo de patamar (tempo em que a amostra fica sob influência do plasma), durante o processo, permitem a obtenção de diferentes tamanhos e distribuição das nanopartículas.

Foram realizados dois diferentes ciclos de plasma, tendo como variável o tempo de patamar: 30 minutos e 1 hora. Os outros parâmetros foram mantidos em ambos os experimentos e são apresentados na Tabela 3.1. As primeiras amostras, com ciclo de 30 minutos, são chamadas de Nanoestruturas de Mo_1 e as preparadas no tempo de patamar de 1 hora são as Nanoestruturas de Mo_2.

Tabela 3. 1 - Parâmetros usados no ciclo de plasma.

PARÂMETROS DE CONTROLE		
Tensão	700V	
Pressão	2,67mbar (2Torr)	
Temperatura de	800°C	
Patamar		
Fluxo	180sccm* (90Ar/10H ₂)	
Posicionamento	Potencial Flutuante	
*sccm: centímetros cúbicos por minuto padrão.		

3.3.2 Nano-estruturas de Maguemita

A deposição de maguemita ($\gamma - Fe_2O_3$) é realizada a partir da ebulição de uma suspensão de nanopartículas, constituída de água e nanopartículas de maguemita. Segundo os fabricantes (pesquisadores do Instituto de Física da Universidade de Brasília) o nanofluido utilizado neste estudo é constituído de nanopartículas de $\gamma - Fe_2O_3$ com diâmetro médio de 10nm, concentração volumétrica de 2,9g/cm³ e foi sintetizado pelo método de Massart através da precipitação de Fe₂⁺ e Fe₃⁺ em meio alcalino disperso em água destilada.

O processo de deposição é realizado aplicando, com auxílio de uma seringa 3 mL, uma camada da solução no substrato de Constantan. Este é conectado a uma fonte, para a passagem de corrente elétrica, a qual promove o aquecimento da fita e consequentemente a evaporação do líquido, restando apenas as nanopartículas depositadas, como demonstrado na Figura 3.11.



Figura 3. 4 - Processo de deposição de maguemita pelo método de evaporação do nanofluido

Foram preparadas amostras com duas e quatro camadas de nano-estrutura de maguemita, referenciadas respectivamente como: Nano-estrutura de Maguemita_1 e Nano-estrutura de Maguemita_2.

Com o objetivo de comparação, realizou-se um ensaio de ebulição com nanofluido de maguemita em um substrato de Constantan, sem deposição, como superfície de aquecimento. Após o ensaio, observou-se a deposição de maguemita sobre o substrato. Este foi, então, retirado da bancada e caracterizado sem passar por limpeza.

3.4 DESCRIÇÃO DA BANCADA EXPERIMENTAL

As análises propostas para esta pesquisa exigiram a construção de uma bancada experimental versátil, que permitiu trocar facilmente a superfície de aquecimento, possibilitando o estudo de diferentes superfícies nano-estruturadas pela simples remoção e substituição por nova superfície de aquecimento.

O aparato experimental, Figura 3.1, possui basicamente quatro componentes, como descritos a seguir:

1. Geradores de energia:

a. Fonte Hp, modelo 6030A, de 200V e 17A, com potência nominal de 1000W, responsável por fornecer energia às resistências elétricas.

b. Fonte Agilent, modelo E3634A, de 36V e 3A, responsável por fornecer energia para o funcionamento do transdutor de pressão no interior da câmara de ebulição.

2. Câmara de ebulição.

3. Sistema de aquisição de dados: Agilent modelo 34970A

4. Sistema de tratamento de dados: Computador Dell equipado com o software de aquisição e tratamento de dados LabView 6.1.



Figura 3. 5 - Aparato experimental: 1.a - Fonte Hp; 1.b - Fonte Agilent; 2 - Câmara de ebulição; 3 - Sistema de aquisição de dados; 4 – Sistema de tratamento de dados.

A câmara de ebulição, Figura 3.2, consiste de uma cuba de vidro com espessura de 5mm e dimensões 160x160x150mm³ envolvendo um tubo de vidro de 83mm de diâmetro, 150mm de altura e 5mm de espessura. A cuba e o tubo de vidro são fixados entre duas de aço inoxidável AISI 316. com dimensões chapas de 200x200x17mm³. A vedação é feita com borrachas isolantes e graxas para vácuo. A região entre a cuba e o tubo de vidro é inundada com água, controlada por um criostato digital com o objetivo de manter a temperatura de parede do tubo constante. Um segundo criostato é utilizado para alimentar uma serpentina de cobre, dentro do tubo, que também auxilia na manutenção da temperatura do fluido de trabalho. Um transdutor de pressão permite medir a pressão no interior do tubo e uma válvula é usada tanto para adição de fluido de teste como para garantir a pressão atmosférica quando necessário. A parte inferior do tubo é fechada com uma base de teflon, com duas aberturas para os eletrodos de cobre que são conectados na parte inferior à fonte e superior à seção de teste.



Figura 3. 6 - Câmara de Ebulição

3.4.1 Exemplos de Seções de Teste

Antes de detalhar a seção de teste onde foram realizados os experimentos de ebulição, será feita uma breve revisão da literatura sobre este assunto.

Nos experimentos de ebulição normalmente são utilizadas câmaras de ebulição com seção de teste constituída de bloco de cobre, como indicado na Figura 3.3. Bancadas com esta concepção apresentam desvantagens para os estudos de nano-estrutura pela dificuldade nas análises das superfícies já que para cada nano-estrutura deveria ser fabricado e montado um novo bloco de cobre para o aparato experimental.



Figura 3. 7 - (a) Aparato experimental para Ebulição Nucleada utilizando bloco de cobre como superfície de aquecimento. (b) Superfície de aquecimento.

Alternativamente utiliza-se fio metálico como superfície de aquecimento, ilustrado na Figura 3.4. Neste caso, as análises das superfícies tornam-se difíceis pela limitação da pequena área da superfície lateral do fio.



Figura 3. 8 - Aparato experimental com fio de níquel como superfície de aquecimento. Fonte: Stutz et al. (2010).

Por estas razões, foi projetada a bancada experimental com uma nova seção de teste, baseada no aparato utilizado e publicado em trabalhos anteriores de instituições francesas (Afify Aly, 1986) como ilustrado na Figura 3.5.



Figura 3. 9 - (a) Bancada experimental (b) Dimensionamento da superfície de aquecimento. Fonte: Afify Aly (1986).

Esta bancada possui como superfície aquecedora uma fita de Inconel com 37mm de comprimento e 0,5mm de espessura. O sistema de aquecimento é feito por efeito Joule através de uma resistência conectada a chapa.

3.4.2 Seção de Teste do Presente Estudo

Da mesma forma, a bancada projetada, para a presente pesquisa, possui uma fita como seção de teste constituída de Constantan (liga 55%Ni e 45%Cu) que por possuir alta resistividade elétrica (51. 10^{-8} Ω m), comparada a outros metais como cobre (1,67. 10^{-8} Ω m), auxilia no aquecimento da bancada experimental, realizada diretamente por efeito Joule através de uma fonte de 200V e 17 A.

Para facilitar a montagem da fita de Constantan na bancada, esta é cortada no formato de haltere, com comprimento útil de 38mm, 2,5mm de largura e 0,01mm de espessura, como indicado na Figura 3.6. O corte é realizado por um processo de fotogravura química, semelhante a métodos de fabricação de circuitos impressos, obtendo excelente precisão dimensional.



Figura 3. 10 - (a) Fita de Constantan apoiada no suporte de PVC. (b) Vista plana da fita

A resistência elétrica da chapa de aquecimento e, por consequência, suas dimensões são fatores importantes para o experimento de ebulição, pois o calor dissipado pela superfície facilita a obtenção da temperatura de saturação do fluido bem como a supersaturação para o início da ebulição. A resistência elétrica (R) é calculada pela Eq. (3.1) de acordo com a Lei de Ohm.

$$R = \frac{\rho L}{A} \tag{3.1}$$

Onde ρ representa a resistividade elétrica; L o comprimento da fita e A a área da seção transversal.

Por esta equação percebe-se que a resistência elétrica depende das dimensões do condutor, assim como de sua resistividade elétrica a qual é característica de cada material. Quanto mais condutor for o material do fio, menor será a sua resistividade. Desta forma, quanto maior a resistividade e/ou menor a área exposta ao aquecimento, maior a resistência e assim melhor será a dissipação de calor, por efeito Joule, do sistema.

O aquecimento por efeito Joule, utilizado no experimento, é a transformação de energia elétrica em energia térmica devido aos choques dos elétrons contra os átomos do material condutor. Em decorrência disto a energia cinética média de oscilação dos átomos aumenta e se manifesta como um aumento da temperatura do condutor.

Para garantir uma melhor fixação e condução de corrente, a fita, em formato de haltere, é acomodada em um suporte de PVC com cola (Resina epóxi misturado com pó fino de cobre) e nas extremidades fixadas a eletrodos de cobre. O suporte com a fita é apoiado sobre uma base de Teflon, o qual garante o isolamento do sistema. Na Figura 3.7 é representada a superfície de aquecimento e a montagem utilizada.

A medição de temperatura da superfície é realizada por dois termopares tipo - E, um ao centro e outro no lado direito da superfície, para que se tenha maior precisão na medição, considerando para tal, que os efeitos dos dois lados são iguais, como também indicado na Figura 3.7 no detalhe (b). Um termopar tipo - E e um termistor no interior do tubo realizam as medições de temperatura do fluido de teste.



Figura 3. 11 - (a) Montagem da Seção de teste. (b) Esquema representativo do local dos termopares na seção de teste.

3.3 ENSAIO DE EBULIÇÃO

Para os ensaios de ebulição, primeiramente monta-se na bancada experimental o conjunto: suporte de Teflon com termoparessuporte de PVC com fita de aquecimento (Fig. 3.7). Realiza-se vácuo na cuba interna da câmara e posteriormente injeta-se água destilada fervida, que será o fluido de trabalho. Durante o experimento, o fluido deve permanecer em sua temperatura de saturação (100°C) e pressão atmosférica, condições garantidas por meio do líquido proveniente do banho criostático que circula no espaço entre o tubo e a cuba de vidro. Um segundo banho também fornece o fluido de resfriamento que circula no tubo condensador, tipo serpentina, localizado na parte superior da câmara de ebulição.

Ao atingir a temperatura de saturação, inicia-se o ensaio de ebulição com fluxo de calor imposto, controlando a corrente elétrica da fonte, de modo a aumentá-la constantemente mantendo-a até a estabilização da temperatura. Ou seja, quando a temperatura da superfície de aquecimento alcança 100°C, a fonte geradora de energia é
ligada e ajustada, inicialmente, com 3A. A temperatura da fita de Constantan aumentará e estabilizará, quando então se incrementa novamente a corrente e assim por diante até atingir o fluxo de calor crítico. Na Figura 3.12 é apresentado um quadro esquemático das etapas operacionais necessárias para o ensaio.

1.	Colar fita de teste no suporte.	2. Montar seção de teste	3. Encaixar seção de teste na bancada experimental
	Utilizar resina epóxi com pó de cobre.	 a. Montar o conjunto: suporte de Teflon com termopares-suporte de PVC com fita de teste através da fixação dos eletrodos de cobre e com auxilio de buchas de PVC na parte superior. b. Para garantir a vedação do sistema, a montagem é reforçada com cola (resina epóxi) entre o suporte de PVC e o de Teflon. 	Conectar os fios da fonte nos tarugos de cobre
4.	Ligar LabView	5. Aquisição de Dados	6. Fazer Vácuo
a. b. c.	Voltagem: 100mV NPLC-2 Termistor tipo 10000	Através da fonte e do programa Labview.	 a. Adaptar a mangueira da bomba de vácuo na saída da cuba; b. Fechar saída com tesoura de pressão; c. Ligar bomba de vácuo (botão verde); d. Girar válvula; e. Retirar tesoura de pressão; f. Monitorar voltagem até ficar constante.
7.	Injetar fluido na bancada	8. Estabilizar a temperatura	9. Alterar o fluxo
a. b. c. a.	Conectar um funil na saída da cuba sem retirar a tesoura de pressão. Despejar uma quantidade de fluido com funil; Liberar, lentamente, a tesoura de pressão; Despejar o restante do fluido, cuidando para não entrar ar.	 a. Aguardar os banhos criostático estabilizarem na temperatura desejada; b. O ensaio de ebulição deve ser iniciado quando a temperatura do fluido no interior da cuba atingir 100°C. 	Aumentar constantemente a corrente da fonte e mantê-la até a temperatura estabilizar.
10.	Verificar o fluxo	11. Visualização	12. Atingir o FCC ou "Burnout"
Aju no j	star os dados de corrente, voltagem e área orograma Labview.	Com câmera de alta velocidade – PCO, 1200hs	 a. A temperatura da superfície se eleva bruscamente e/ou a fita rompe – "burnout"; b. Desligar fontes.

Figura 3. 12 - Representação esquemática das etapas operacionais para o experimento de ebulição.

O experimento é finalizado ao se atingir o fluxo de calor crítico, neste momento a temperatura da superfície se eleva bruscamente podendo ocorrer a queima da fita – "burnout". Neste caso há o rompimento da mesma impedindo o circuito de corrente e as temperaturas diminuem. Na Figura 3.13são apresentadas as imagens da superfície de aquecimento a fluxos de calor baixos (a), médios (b) e após o fluxo crítico (c), onde se observa o rompimento da chapa.



Figura 3. 13 - Imagens da superfície de aquecimento: (a) Fluxos baixos; (b) Médios e (c) Após FCC.

Os dados são monitorados pelo software Labview 6.1. Como o experimento de ebulição é realizado a fluxo de calor imposto, através do controle da corrente elétrica pela fonte, e a superfície é aquecida diretamente por efeito Joule, sabendo os valores de resistência e área da fita de Constantan é possível calcular o fluxo de calor correspondente à corrente elétrica através da Lei das Potências, Eq. (3.4). Assim, com os valores de temperatura obtidos pelos termopares dispostos na superfície calcula-se o fluxo de calor transferido no processo pela Eq. (3.5).

$$q'' = \frac{Ri^2}{A} \tag{3.4}$$

$$h = \frac{q''}{(T_p - T_{sat})} \tag{3.5}$$

Onde R é a resistência elétrica da fita de Constantan; i é a corrente elétrica da fonte, A é área da seção transversal da fita.

Realizaram-se três ensaios de ebulição para cada amostra em estudo, as quais estão indicadas na Tabela 3.2. Os dados de temperatura adquiridos pelo Labview são selecionados, de modo a se ter uma média de 100 pontos a partir da estabilização da temperatura à cada corrente elétrica imposta. As médias das temperaturas para cada corrente são então relacionadas ao fluxo correspondente e gera-se a curva de ebulição, por onde são analisados o fluxo de calor crítico e o coeficiente de transferência de calor.

O fenômeno térmico é também visualizado com a utilização de uma câmera fotográfica de alta resolução, e outra de alta velocidade.

3.4 SISTEMA DE VISUALIZAÇÃO

Uma análise mais detalhada dos fenômenos térmicos é feita através da visualização da interface entre a superfície aquecida e o fluido refrigerante. Para tal é utilizada uma câmera especial de alta velocidade. Câmeras deste tipo possibilitam observar as bolhas que saem da superfície com elevada frequência de emissão, imperceptível ao olho humano. A câmera utilizada (Figura 3.14) é uma PCO,1200hs, capaz de capturar 640 imagens por segundo na melhor resolução (1024X1024).



Figura 3. 14 – Câmera PCO, 1200hs.

Um fator importante quando se trata de captura de imagens com câmeras de alta velocidade é a iluminação utilizada. Quanto maior a frequência de aquisição de imagens, maior deverá ser a intensidade luminosa, de tal forma a não emitir frequência perceptível à câmera. Lâmpadas convencionais trabalham com frequência de 60Hz, causando perturbações na captação das imagens e a qualidade do filme gerado pela câmera, tornando-o ora claro ora escuro em decorrência da oscilação luminosa.

Para atingir a velocidade de mil quadros por segundo, com boa qualidade visual, são utilizados refletores de LEDs que não emitem frequência de funcionamento perceptível à câmera. Durante os experimentos foram utilizadas quatro refletores de 6 LEDs com potência de 9W e um de 4 LEDs de 6W. Ao fundo são colocados dois refletores de 9W, em posição superior à linha referente a seção de teste, apontados ao centro, o refletor de 6W fica na mesma linha da seção apontado para câmera. Em cada lado da câmera é posicionado um refletor de 9W também apontados para o centro, a fim de minimizar efeitos de sombra. Toda iluminação utiliza filtro de dispersão da luz para evitar reflexos nas bolhas.

Após o posicionamento da câmera e da iluminação, Figura 3.15 (a), é feita a calibração do foco e do obturador, cabendo ao operador otimizar estas configurações para obtenção de vídeos de alta qualidade.

Uma imagem obtida do experimento de ebulição, para uma superfície de Constantan, sem deposição de nanopartículas, sob o fluxo de 51kW/m² é apresentada na Figura 3.15 (b).



Figura 3. 15 - (a) Sistema de iluminação. (b) Imagem obtida do experimento de ebulição.

3.6 INCERTEZA EXPERIMENTAL

As análises de incerteza do experimento de ebulição foram realizadas utilizando o procedimento descrito por Holman (1989).

3.6.1 Incerteza na Temperatura

Os termopares foram calibrados numa faixa de 10° C a 95° C com incremento de 5° C, usando um termômetro de $0,1^{\circ}$ C de subdivisão. Foram levantadas 5 curvas de calibração para os 4 canais de aquisição de temperatura, colocando os termopares imersos em banho termostático para garantir a homogeneidade das temperaturas. Após a obtenção das curvas de calibração, os dados foram ajustados através de funções lineares e posteriormente ajustados pelo método dos mínimos quadrados. A função linear utilizada tem o formato como o descrito na Eq. (3.6).

$$T = mV + b \tag{3.6}$$

Onde T, é o valor real fornecido pelo termômetro de precisão, m o coeficiente angular de ajuste da curva, b o coeficiente linear e V é a voltagem medida pelo canal. Os coeficientes m e b são calculados pelo método dos mínimos quadrados. As funções obtidas são então inseridas no software LabView 6.1 que, através do programa criado para aquisição dos dados, converte o sinal de voltagem de cada termopar em temperatura na escala Celsius.

Os dados foram analisados estatisticamente, obtendo um desvio padrão para a temperatura de 0,3°C. Considerando t-student igual a 2 (t = 2) e um grau de confiabilidade igual a 95%, obteve-se uma incerteza experimental da temperatura igual $a \pm 0,6$ °C.

As medições das temperaturas, envolvidas no processo de ebulição, foram determinadas através de dois termopares tipo-E, na superfície de aquecimento, para obter a temperatura de parede (Tp) e um termopar tipo-E e um termistor no interior do tubo para a medição da temperatura do fluido de trabalho. Esses dados são adquiridos pelo software Labview, programado para obter uma média de 100 pontos a partir da estabilização da temperatura a cada corrente elétrica imposta. As médias das temperaturas para cada corrente são então relacionadas ao fluxo correspondente.

Na superfície de aquecimento, os termopares são dispostos, como indicado na Fig.3.7 (b), de modo a ficar um no centro (Tp1) e outro no lado direito do substrato (Tp2), com a finalidade de se obter maior precisão nas medidas, considerando que os efeitos nos dois lados da fita são iguais.

Para verificar tal consideração, realizou-se um experimento para analisar o comportamento do perfil de temperatura dos termopares ao longo do comprimento da fita. Foram conectados quatro termopares tipo-E, os mesmos utilizados nos ensaios de ebulição, no substrato, distribuídos conforme a Figura 3.16 (a). O perfil de temperatura ao longo das quatro posições foi levantado para três valores diferentes e crescentes de corrente elétrica.



Figura 3. 16 – (a) Posição dos termopares; (b) Gráficos do perfil de temperatura ao longo da superfície.

Na Figura 3.16 (b) são mostrados os gráficos obtidos, por onde se verifica um comportamento simétrico de temperatura nos dois lados da fita, entretanto com diferenças entre as posições 1-2 e 3-4. Realizouse, portanto, uma análise estatística, Análise de Variância (ANOVA), considerando como hipótese nula (Ho) a igualdade entre os termopares Tp1 e Tp 2. Os resultados deste tipo de análise são geralmente organizados em uma tabela, denominada tabela da análise de variância, como apresentada na Tabela 3.3. Uma explicação mais detalhada sobre a análise estatística ANOVA é descrita no Anexo A.

Como para este caso, o parâmetro estatístico, F calculado foi menor que o F crítico aceita-se Ho, ou seja, as temperaturas 1 e 2 não apresentam diferenças significativas estatisticamente.

ANOVA: Fat	tor único					
Fonte da variação	Soma dos Quadrados (SQ)	Graus de Liberdade (gl)	Quadrados Médios (MQ)	F calculado	valor-P	F crítico
Tratamento	5,02	1	5,02	1,12	0,31	4,60
Resíduos	62,77	14	4,48			
Total	67,79	15				

Tabela 3. 2 - Resumo da análise estatística ANOVA: fator único

Por esta razão, utilizou-se como valor de Tp, para cada amostra, a média entre as temperaturas registradas nas posições de centro (Tp1) e lateral (Tp2), considerando como incerteza da temperatura (δ T) o valor obtido da calibração, ± 0,6°C.

3.6.2 Incerteza no Fluxo de Calor

A potência elétrica dissipada, por efeito Joule, pela superfície de aquecimento foi calculada através da Eq. (3.7).

$$P = Ri^2 \tag{3.7}$$

Onde R e i representam, respectivamente, a resistência elétrica da superfície medida por um multímetro digital e a corrente elétrica imposta no experimento e registrada na fonte Hp.

O valor da resistência elétrica foi determinado pela medição de dez amostras obtendo-se o valor médio de 0,65 Ω e apresentando, por análise estatística com confiabilidade de 95%, uma incerteza (δR) de \pm 0,02 Ω .

No ensaio de ebulição utiliza-se o método de fluxo de calor imposto, neste experimento, pela corrente elétrica que promove o aquecimento direto por efeito Joule. Considerou-se, portanto, como incerteza da corrente (δ i) o próprio erro da fonte Hp, com o valor de \pm 0,01A.

Com os valores de δR e δi , pode-se calcular a incerteza da potencia elétrica dissipada através da Eq.(3.9).

$$\delta P = \sqrt{\left(\left(\frac{dP}{dR}\delta R\right)^2 + \left(\frac{dP}{di}\delta i\right)^2\right)} \tag{3.8}$$

$$\delta P = \sqrt{\left((i^2 \delta R)^2 + (2Ri\delta i)^2 \right)} \tag{3.9}$$

Considerando que quantidade total de calor dissipado é igual a potencia, segue que:

$$Q_T = P$$
$$\Delta Q_T = \Delta P$$

O fluxo de calor é determinado pela Eq. (3.10).

$$q_{fluido} = \frac{Q_{fluido}}{A} \tag{3.10}$$

Para calcular a incerteza do fluxo de calor (δq) é necessário o valor da incerteza da área da fita de Constantan, a qual foi determinada, estatisticamente, pela medição da área de dez amostras, obtendo-se um valor médio de 103,72mm² com incerteza (δA) de \pm 0,56mm². Assim, o valor de δq pode ser obtido através das equações (3.12).

$$\delta q = \sqrt{\left(\left(\frac{1}{A}\delta Q\right)^2 + \left(\frac{Q}{A^2}\delta A\right)^2\right)} \tag{3.11}$$

$$\delta q = \sqrt{\left(\left(\frac{1}{A}\delta P\right)^2 + \left(\frac{P}{A^2}\delta A\right)^2\right)}$$
(3.12)

3.6.3 Incerteza no Coeficiente de Transferência de Calor

O coeficiente de transferência de calor é dado pela Eq. (3.13).

$$h = \frac{q_{fluido}}{\Delta T} \tag{3.13}$$

Logo,

$$\delta h = \sqrt{\left(\left(\frac{dh}{dq}\delta q\right)^2 + \left(\frac{dh}{d\Delta T}\delta\Delta T\right)^2\right)}$$
(3.14)

$$\delta h = \sqrt{\left(\left(\frac{1}{\Delta T}\delta q\right)^2 + \left(\frac{q}{\Delta T^2}\delta\Delta T\right)^2\right)}$$
(3.15)

Na Tabela 3.4 são apresentados os valores da resistência elétrica, da área do Constantan e suas incertezas, bem como as incertezas experimentais da temperatura e corrente elétrica.

Material	δΔT (°C)	δi (A)	R (Ω)	$\delta R(\Omega)$	A (mm ²)	δA(mm ²)
Constantan	0,72	0,01	0,65	0,02	103,72mm ²	0,56mm ²

Tabela 3. 3 - Valores das incertezas experimentais

A Tabela 3.5 resume os valores obtidos das incertezas experimentais para o substrato de Constantan. Observa-se que a incerteza experimental relativa para o fluxo de calor é 0,03% e que a incerteza do coeficiente de transferência de calor tende a aumentar com a diminuição do fluxo de calor. Os resultados para as outras superfícies em estudo são apresentados no Apêndice A.

								SUBSTI	RATO	Ŭ					
i(A)	δi(A)	R (Ω)	ðR (Ω)	A (m ²)	δA (m²)	P(W)	δP (W)	∆T = Tp-Tsat	δ∆T (°C)	q (kW/m²)	δq (kW/m²)	δq/q (%)	h (kW/m²°C)	δh (kW/m²°C)	δh/h (%)
3	0,01	0,65	0,02	1,04E-04	5,61E-07	5,81	0,19	4,61	0,60	56,01	1,86	0,03	12,14	1,63	0,13
5	0,01	0,65	0,02	1,04E-04	5,61E-07	16,14	0,52	5,29	0,60	155,57	5,10	0,03	29,43	3,48	0,12
6	0,01	0,65	0,02	1,04E-04	5,61E-07	23,24	0,75	5,75	0,60	224,02	7,33	0,03	38,94	4,26	0,11
7	0,01	0,65	0,02	1,04E-04	5,61E-07	31,63	1,02	6,36	0,60	304,92	9,97	0,03	47,93	4,78	0,10
8	0,01	0,65	0,02	1,04E-04	5,61E-07	41,31	1,33	6,93	0,60	398,26	13,01	0,03	57,45	5,32	0,09
9	0,01	0,65	0,02	1,04E-04	5,61E-07	52,28	1,68	7,70	0,60	504,05	16,45	0,03	65,45	5,53	0,08
10	0,01	0,65	0,02	1,04E-04	5,61E-07	64,55	2,08	9,52	0,60	622,28	20,31	0,03	65,39	4,64	0,07
=	0,01	0,65	0,02	1,04E-04	5,61E-07	78,10	2,51	10,40	0,60	752,96	24,56	0,03	72,43	4,80	0,07

Tabela 3. 4 - Incerteza experimental para o Substrato - Constantan.

4. RESULTADOS EXPERIMENTAIS

Como verificado no capítulo 2, há um consenso de que nos estudos com nanofluidos ocorre a deposição das nanopartículas na superfície que acaba por influenciar os resultados. Por esta razão, notase uma crescente tendência nas pesquisas sobre nano-estruturas aplicadas ao processo de ebulição, tais pesquisas têm apontado a molhabilidade da superfície, caracterizado pelo ângulo de contato, como a responsável pelas alterações tanto do FCC quanto do coeficiente de transferência de calor, embora haja muitas controvérsias neste último.

Desta forma, os principais parâmetros de comparação entre as curvas de ebulição levantadas foram o coeficiente de transferência de calor (h) e fluxo de calor crítico (FCC) bem como a molhabilidade entre as diferentes superfícies analisadas.

4.1 CARACTERIZAÇÃO DAS AMOSTRAS

Imagens obtidas pela microscopia eletrônica de varredura (MEV) e pela microscopia de força atômica (AFM), bem como a rugosidade média e a análise de composição química para a superfície denominada Substrato são apresentadas na Tabela 4.2.



Tabela 4. 2 – Resultados da caracterização para o Substrato: AFM, MEV, Ra e análise química.

Esta amostra é considerada como padrão de superfície lisa em relação às outras amostras. Sua rugosidade média (Ra) foi de $0,02\mu m$ e

as imagens obtidas pelo AFM e MEV revelaram uma superfície lisa com poucas irregularidades topográficas. Através da análise química (DRX) verificou-se a composição referente ao Constantan, composto de níquel e cobre, em sua grande maioria, e manganês e carbono, como material residual.

As superfícies de Substrato Rugoso apresentaram rugosidade (Ra) incrementada para $0,17\mu m$ e verificou-se pelas imagens de AFM e MEV o aumento das irregularidades topográficas, demostradas na Tabela 4.3.

Tabela 4. 3 - Resultados da caracterização para o Substrato Rugoso: AFM, MEV, Ra e análise química.



Composição química:

Elemento (%Peso): Cu (48,53) Ni (45,01) Mn (1,21) C (4,76)

Nas Tabelas 4.4 e 4.5 são apresentados os resultados da caracterização para as nano-estruturas de molibdênio, obtidas via "Sputtering". As duas superfícies, diferenciadas pelo tempo de exposição ao plasma, obtiveram uma deposição com granulometria fina (tamanho de grão médio inferior a 500nm) e distribuição homogênea.

Tabela 4. 4 - Resultados da caracterização para a Nano-estrutura Mo_1: AFM, MEV, Ra e análise química.



Composição	Elemento (%Peso):
química:	Cu (52,76) Ni (40,96) Mn (4,48) Mo (1,8)
	Tamanho das partículas depositadas < 0,5µm

Para a Nano-estrutura Mo_2 as imagens obtidas pelo AFM apresentaram bastante ruído devido à alta rugosidade alcançada por estas amostras. O ensaio permitiu calcular o parâmetro Ra, entretanto não foi possível o registro das imagens topográficas. Na Tabela 4.5 é demonstrada uma imagem, para exemplificar este efeito.

Tabela 4. 5 - Resultados da caracterização para a Nano-estrutura Mo_2: AFM, MEV, Ra e análise química.



As nano-estruturas de molibdênio apresentaram microestruturas semelhantes, como visualizadas por MEV. Entretanto, através da análise química verificou-se o aumento na concentração de partículas depositadas, de 1,8 (%peso) na Nano-estrutura Mo_1 para 9,83(%peso) na Nano-estrutura Mo_2. Como resultado, das deposições, as rugosidades também foram incrementadas, sendo de 0,05µm para a primeira nano-estrutura de Mo e 0,20µm para a segunda. As imagens obtidas pelo AFM revelaram, para a Nano-estrutura Mo_1, uma maior quantidade de irregularidades topográficas se comparada às amostras do Substrato e Substrato Rugoso.

Os resultados da caracterização por MEV, das nano-estruturas de maguemita, revelaram aspectos micro - estruturais grosseiros, com tamanhos de grãos variados, porosas e distribuição bastante heterogênea. Na Tabela 4.6 são apresentadas as imagens obtidas, bem como os valores de rugosidade e composição química para a Nano-estrutura Maguemita_1.



Uma grande quantidade de ferro e oxigênio, constituintes característicos da maguemita, foi verificada nestas amostras através da análise química. Observou-se também um aumento de 57,2 para 97,5, em porcentagem em peso de Fe, da Nano-estrutura Maguemita_1 para a de Maguemita_2, para a qual os resultados, da caracterização, estão demonstrados na Tabela 4.7. Devido à elevada rugosidade, obtidas por estas amostras, não foi possível a medição do parâmetro Ra pelo método de AFM, obtendo-os, através de um rugosímetro mantendo a mesma

área média de varredura, com os valores de 0,30µm e 0,35µm respectivamente.

Tabela 4. 7 - Resultados da caracterização para a Nano-estrutura Maguemita_2: MEV, Ra e análise química.



A deposição proveniente do ensaio com nanofluido de maguemita resultou em uma superfície mais porosa e com maior concentração de Fe (99,1% peso) se comparada às nano-estruturas. O parâmetro Ra obtido foi de 0,38µm. Na Tabela 4.8 são apresentados os resultados da caracterização para as amostras Nanofluido Maguemita.



Tabela 4.8 - Resultados da caracterização para o Nanofluido Maguemita:

Para determinar as camadas depositadas nas superfícies, tanto de molibdênio quanto de maguemita, utilizou-se um método baseado no peso das amostras com e sem deposição. Realizou-se, então, a pesagem das amostras com e sem deposição através da balança de precisão,

marca BEL engineering, modelo M163, com precisão de 0,001g. Para o caso das nano-estruturas o peso real foi considerado como a diferença entre o peso da amostra com deposição e o peso do substrato sem deposição. Com estes valores e conhecendo o volume das mesmas, bem como o peso específico (p) de cada material fornecido da literatura, foi

possível calcular a espessura da camada depositada, conforme as equações (4.1) e (4.2).

$$\rho = \frac{m}{v} \tag{4.1}$$

$$V = A. e \tag{4.2}$$

Onde A é área da fita; e é a espessura.

Para a verificação do método, realizou-se também a medição do substrato sem deposição, cuja espessura dada pelo fornecedor é de 0,01mm. Obteve-se como resultado um valor de espessura média igual a 0,016 mm, com um erro padrão em relação ao valor real de 0,03%.

Os valores obtidos, bem como as respectivas densidades e nomeação das superfícies analisadas são apresentados na Tabela 4.9. A dificuldade de medição por este método de caracterização justifica-se devido a densificação da camada depositada, de modo que a porosidade das amostras podem influenciar na medição, obtendo-se portanto uma estimativa das espessuras das camadas.

Superfície	Imagem	Espessura da Camada (mm)	Massa Específica (g/cm³)
Substrato Rugoso		Sem deposição (espessura da fita 0,01)	8,89
Substrato		Sem deposição (espessura da fita 0,01)	8,89
Nano-estrutura Mo_1		0,005	10,28
Nano-estrutura Mo_2		0,007	10,28
Nano-estrutura Maguemita_1		0,003	5,16
Nano-estrutura Maguemita_2		0,013	5,16
Nanofluido Maguemita		0,014	5,16

Tabela 4. 9 - Valores das espessuras obtidas e massa específica de cada material estudado.

Características de superfície das amostras foram analisadas por ensaio de molhabilidade, obtendo como parâmetro de medida os ângulos de contato estático (θ), de recuo (θ _r) e avanço (θ _A).

Na Tabela 4. 10 são apresentados os resultados deste ensaio para o Substrato, o qual foi utilizado para comparação em relação às outras superfícies por ser a amostra padrão sem deposição e considerada lisa.

	SUBSTRATO	
Ângulo de Contato Estático	Ângulo de Contato de Recuo	Ângulo de Contato de Avanço
75 ,4°	48 ,8°	68, 1°

Tabela 4. 10 – Resultados do ensaio de molhabilidade para o Substrato.

Verificou-se que o Constantan, material usado no substrato, possui molhabilidade parcial, caracterizando um comportamento molhante. A histerese de ângulo de contato é observada, como resultado da heterogeneidade da superfície.

Por outro lado as amostras do Substrato Rugoso apresentaramse menos molhantes, com ângulo de contato estático maior que 90°, como demonstrado na Tabela 4.11.

	SUBSTRATO RUGOSO	
Ângulo de Contato	Ângulo de Contato de	Ângulo de Contato
Estático	Recuo	de Avanço
95,8 °	75,4 °	92,8 °

Tabela 4. 11 - Resultados do ensaio de molhabilidade para o Substrato Rugoso.

Com as deposições de nanopartículas ocorreu a redução do ângulo de contato estático e de recuo. Observou-se também que a

histerese de ângulo de contato aumentou para as nano-estruturas, a maior irregularidade destas superfícies bem como a heterogeneidade são prováveis causas para este efeito.

Para as Nano-estruturas de Mo_1 e Nano-estruturas de Mo_2 os ângulos de contato resultantes do ensaio são apresentados na Tabela 4.12, por onde se verifica o comportamento molhante destas amostras.

Tabela 4. 12- Resultados do ensaio de molhabilidade para Nano-estrutura Mo_1 e Nano-estrutura Mo_2.



As superfícies com deposição de maguemita obtiveram um aumento acentuado da molhabilidade, verificando o comportamento hidrofílico para todos os casos, em especial para a Nano-estrutura Maguemita_2 e Nanofluido Maguemita que demonstraram molhabilidade total, com ângulo de contato estático próximo a zero. Para estas amostras, não foi possível visualizar os ângulos de recuo e avanço devido aos baixos valores alcançados, inferiores a 10°. Estes resultados são apresentados na Tabela 4.13.

NANO-ESTRUTURA MAGUEMITA 1 Ângulo de Contato Ângulo de Contato de Ângulo de Contato Estático de Avanço Recuo 42,6° 38,2° **79,6**° NANO-ESTRUTURA MAGUEMITA_2 **Totalmente molhante 0**° < 10° <10° NANOFLUIDO MAGUEMITA **Totalmente molhante** $<\overline{10^{\circ}}$ **0**° **<10°**

Tabela 4. 13 - Resultados do ensaio de molhabilidade para Nano-estrutura Maguemita_1, Nano-estrutura Maguemita_2 e Nanofluido Maguemita.

4.2 CURVAS DE EBULIÇÃO

As curvas obtidas com a união dos pontos experimentais são representativas do regime de ebulição nucleada da água saturada. Em todos os casos, os pontos com fluxo de calor máximo representam o fluxo de calor em que ocorreu a fusão do material da fita de Constantan, ou seja, o FCC – fluxo de calor crítico.

A Figura 4.1 mostra as curvas referentes ao Substrato e Substrato Rugoso por onde se verificou o aumento do FCC, para a superfície rugosa, de 19% e que o coeficiente de transferência de calor aumentou de forma significativa na mesma, chegando a aumentos de 10% no caso de fluxo de calor de 753kW/m³.



Figura 4. 1 - Curvas de Ebulição: Substrato VS. Substrato Rugoso.

Para as nano-estruturas de molibdênio, as curvas comparativas, entre a ebulição da água sobre o Substrato com as superfícies nano-estruturadas de Mo_1 e Mo_2, são apresentadas na Figura 4.2. O fluxo de calor crítico aumentou 19% em relação ao Substrato e o coeficiente de transferência de calor apresentou comportamento distinto para baixos e altos fluxos de calor, de modo que para baixos fluxos ocorreu a degradação do coeficiente de transferência de calor enquanto que para fluxos altos houve o aumento do mesmo.



Figura 4. 2 - Curvas de Ebulição: Substrato VS. Nano-estruturas de Mo.

Na Figura 4.3, são apresentados os resultados da ebulição com as superfícies nano-estruturadas com maguemita. Verificou-se o aumento significativo, em relação ao Substrato, do FCC, atingindo 139% para as Nano-estruturas Maguemita 1 e 198% para as de Maguemita_2. Na Figura 4.4 é feita a comparação entre essas curvas com a obtida para o caso da superfície com depósito de maguemita, provindo do ensaio de ebulição com nanofluido (Nanofluido Maguemita). Observou-se que não ocorreram diferencas entre os resultados para o caso do Nanofluido Maguemita e para os obtidos com a Nano-estrutura Maguemita 2, que possui quatro camadas de maguemita. Por outro lado, para o caso em que a superfície foi nanoestruturada com duas camadas de maguemita, Nano-estrutura Maguemita 1, houve significativa melhora do coeficiente de transferência de calor para fluxos de calor maiores que 896kW/m³.



Figura 4. 3 - Curvas de Ebulição: Substrato VS. Nano-estruturas de Maguemita.



Figura 4. 4 - Curvas de Ebulição: Nano-estruturas de Maguemita VS. Nanofluido de Maguemita.

Devido aos resultados obtidos com a superfície rugosa em relação ao coeficiente de transferência de calor (aumento acentuado em

relação às outras amostras), resolveu-se verificar o ocorrido comparando amostras do Substrato Rugoso com superfícies rugosas com deposição de nanopartículas, tanto de maguemita quanto de molibdênio, utilizando os mesmos métodos de preparação das nano-estruturas (evaporação e "Sputtering", respectivamente).

Observou-se, deste experimento, que com a deposição das nano partículas ocorreu a redução do coeficiente de transferência de calor. Para o caso do substrato rugoso com Mo verificou-se uma elevada degradação do coeficiente, como pode ser visualizado pelas curvas da Figura 4.5, onde é apresentada a comparação entre o Substrato, Substrato Rugoso e as superfícies rugosas com molibdênio e maguemita.



Figura 4. 5 - Curvas de Ebulição: Substrato VS. Substrato Rugoso VS. Substrato rugoso com deposições.

Um resumo dos resultados obtidos é apresentado na Tabela 4.14, incluindo os valores de espessura da camada de nanopartículas depositadas, rugosidade média, ângulo de contato, FCC e informações qualitativas sobre o coeficiente de transferência de calor.

Superfícies	Espessura da camada depositada (mm)	Rugosidade Média Ra (µm)	Ângulo de contato Estático (°)	Ângulo de contato Recuo (°)	Ângulo de contato de Avanço (°)	FCC Experimental (kW/m ²)	h (comparação com substrato)
SUBSTRATO	Sem deposição (espessura da fita = 0,01)	0,02	75,4	48,8	68,1	753	x
SUBSTRATO RUGOSO	Sem deposição (espessura da fita = 0,01)	0,17	95,8	75,4	92,8	896	Aumenta
NANO-ESTRUIURA Mo 1	0,005	0,05	63,6	44,5	90,4	896	Degrada para baixos fluxos e Aumenta para Altos fluxos
NANO-ESTRUIURA Mo 2	0,007	0,20	61,7	41,1	81,5	896	Degrada para baixos fluxos e Aumenta para Altos fluxos
NANO-ESTRUTURA MAGUEMITA 1	0,003	0,30	42,6	38,2	79,6	1798	Aumenta para Altos Fluxos
NANO-ESTRUTURA MAGUEMITA 2	0,013	0,35	0,0	<10 °	<10 °	2246	Aumenta para Altos Fluxos
NANOFLUIDO MAGUEMITA	0,014	0,39	0,0	<10°	<10 °	2246	Aumenta para Altos Fluxos

Tabela 4. 14 - Resumo dos resultados obtidos (espessura da camada depositada, Ra, θ , θ_r , θ_A , FCC e h).

4.3 RESULTADOS DA VISUALIZAÇÃO

A visualização da interface entre a superfície aquecida e o fluido de trabalho, durante o experimento de ebulição, foi realizada com a câmera de alta velocidade, marca PCO 1200hs. As imagens captadas são apresentadas, na sequência de incremento do fluxo de calor, comparando a evolução da ebulição nucleada para o Substrato com as superfícies nano-estruturadas. As últimas imagens captadas para cada caso referem-se ao momento anterior ao fluxo de calor crítico.

Na Figura 4.6 são mostradas as imagens obtidas para o Substrato, Nano-estrutura Mo_1 e Nano-estrutura Maguemita_1, por onde se verificou que para os mesmos fluxos de calor, no caso das nano-estruturas ocorreu o aumento do tamanho das bolhas de vapor, porém redução da quantidade que as mesmas deixam a superfície, sendo o fluxo de calor mais intenso para o caso sem deposição. Como resultado as condições necessárias para o FCC são atrasadas, alcançando valores significativamente superiores para as nano-estruturas em relação ao Substrato.



Figura 4. 6 - Evolução da ebulição nucleada para o Substrato, Nano-estrutura Mo_1 e Nano-estrutura Maguemita_1.

5. ANÁLISE E DISCUSSÃO DOS RESULTADOS

Os resultados apresentados no capítulo 4 mostram o aumento do FCC com as superfícies nano-estruturadas, de forma mais acentuada para o caso das deposições com maguemita. Observou-se que este aumento do fluxo de calor crítico é acompanhado pela redução do ângulo de contato estático e de recuo das superfícies de aquecimento.

Na Figura 5.1 é apresentado um gráfico do FCC em função dos ângulos de contato estático (θ) e de recuo (θ_r). Cada ponto, neste gráfico, representa as medidas obtidas do ensaio de molhabilidade para as diferentes superfícies analisadas e os respectivos valores de FCC alcançados pelas mesmas. A ideia desta análise é mostrar a tendência do aumento do fluxo de calor crítico à medida que ambos os ângulos são reduzidos.



Figura 5. 1 - Tendência do aumento do FCC com a redução dos ângulos de contato, estático (θ) e de recuo (θ_r).

As nano-estruturas de maguemita obtiveram maior molhabilidade e alcançaram elevados fluxos de calor crítico se comparadas às outras superfícies analisadas. Por outro lado, para o caso das deposições com molibdênio, observou-se também a redução do ângulo de contato, caracterizando-se como superfície parcialmente molhante e um aumento do FCC, embora não tão acentuado quanto para o caso da maguemita.

Estas nano-estruturas diferenciam-se, além dos materiais e processo de fabricação, pela espessura de camada depositada, de modo que para as de maguemita obteve-se uma maior espessura, como foi mostrado na Tabela 3.2.

Verificou-se também, que as nano-estruturas exibiram um aumento do coeficiente de transferência de calor apenas em altos fluxos de calor. Estas superfícies apresentaram comportamento hidrofílico e elevada rugosidade mesmo comparada à superfície rugosa. Entretanto, para o Substrato Rugoso foi observado um comportamento hidrofóbico ($\theta > 90^\circ$) e um significativo aumento do coeficiente de transferência de calor.

5.1 EFEITO DAS NANO-ESTRUTURAS NA TRANSFERÊNCIA DE CALOR EM EBULIÇÃO NUCLEADA.

Estudos sobre a transferência de calor no processo de ebulição indicam que o aprisionamento de gases nas cavidades da superfície de aquecimento promove o início da ebulição nucleada com menor superaquecimento, e que superfícies que não são completamente molhadas pelo líquido conterão maior quantidade de gás ou vapor aprisionado, facilitando a transferência de calor. (Carey, 1992).

Na Figura 5.2, são mostradas, de forma esquemática, as condições nas quais a interface líquido-vapor é estabilizada para que ocorra o início da nucleação das bolhas de vapor e consequente ativação do sítio de nucleação. Kenning (2011) também considera que essas condições podem ser alcançadas com o aprisionamento de gases nas cavidades de modo a aumentar a pressão de vapor no interior das mesmas. Observa-se que quanto maior a quantidade de vapor na cavidade menor é o superaquecimento necessário para ativar o sitio de nucleação.



Figura 5. 2 – Condições para estabilização da interface líquido-vapor e ativação dos sítios de nucleação. Fonte: Kenning (2011).

Em Carey (1992) é explicado que para um dado nível de superaquecimento imposto, uma cavidade será ativada se o seu raio de curvatura (r_{min}) for maior que um valor crítico (r^*) , calculado pela Eq.(5.1).

$$r^* = \frac{2\sigma T_{sat} v_{lv}}{h_{lv}(T_p - T_{sat})} \tag{5.1}$$

Onde σ é a tensão superficial (N/m), T_{sat} a temperatura de saturação do fluido em K, υ_{lv} a diferença entre os volumes específicos do vapor e do líquido à temperatura de saturação, h_{lv} o calor latente de vaporização e T_p a temperatura da parede da superfície em K. Segundo o autor cada cavidade tem um r_{min} específico, que é função de sua geometria e ângulo de contato. Na Figura 5.3, demonstra-se que um maior tamanho da cavidade promove a ativação dos sítios de nucleação a um menor superaquecimento.



Figura 5.3 – Tamanho dos sítios de nucleação ativos. Fonte: Kenning (2011).

Superfícies nano-estruturadas são caracterizadas pela deposição de pequenas partículas (nanométricas) nucleadas e crescidas via fase gasosa sobre um substrato. A presença destas nanopartículas (ou ainda clusters de nanopartículas) na superfície do substrato introduz uma substancial alteração na rugosidade do mesmo. Criam-se, no material, uma grande quantidade de "rebaixos ou vales" entre as partículas depositadas.

O efeito da deposição das partículas nanométricas na superfície do substrato é o de alterar a rugosidade do mesmo e isto interfere na capacidade de aprisionamento de bolhas entre partículas (ou nanopartículas) adjacentes, ou seja, no "vale" deixado entre duas partículas adjacentes. A deposição de partículas leva à alteração da tensão superficial do substrato em função dos raios de curvatura gerados na superfície por estas partículas. Quanto menores as partículas, menores os raios de curvatura, chegando a dimensões nanométricas. Assim, embora as nanopartículas depositadas possam gerar possíveis sítios de nucleação para a transferência de calor, estes podem possuir um raio de curvatura pequeno, menor que o raio crítico necessário para ativar as cavidades.



Figura 5.4 – Dependência da energia de ligação com a distância interatômica. Fonte: Callister (2002).

A tensão superficial de um sólido é resultado da força de ligação (ou energia de ligação) entre seus átomos que é função da distância interatômica (r), de modo que quanto menor a distância interatômica maior é a energia de superfície.

A Figura 5.4 mostra as energias potenciais atrativas, repulsivas e liquida como função da separação interatômica (r). A curva líquida é a soma das outras duas e apresenta uma depressão de energia potencial ao redor do seu mínimo. A energia de ligação (E_0) corresponde à energia neste ponto mínimo, e representa a energia necessária para separar estes dois átomos.

Como já mencionado, os resultados obtidos com as nanoestruturas demonstraram um aumento do coeficiente de transferência de calor apenas para altos fluxos de calor e de forma mais acentuada para o caso da maguemita. Através das imagens obtidas por MEV, podemos verificar que na deposição de molibdênio foi criada uma microestrutura mais refinada, com tamanhos de partículas menores do que as nanoestruturas de maguemita, como mostrado na Figura 5.5.


Figura 5. 5 – Comparação entre as imagens de MEV para a Nano-estrutura de Mo e Nano-estrutura de Maguemita.

A configuração mais refinada, no caso da nano-estrutura de Mo, pode, portanto, dificultar o aprisionamento dos gases e reduzir a transferência de calor. Entretanto, segundo Carey (2005), apesar de cavidades menores exigirem um alto superaquecimento para iniciar a nucleação, uma vez iniciada, que significa que o sítio de nucleação foi ativado, o superaquecimento requerido para manter o sítio ativado é menor. Desta forma, pode-se explicar o aumento do coeficiente de transferência de calor a altos fluxos de calor obtido pelas nanoestruturas.

No gráfico, apresentado na Figura 5.6, são comparadas as curvas obtidas do ensaio de ebulição para o Substrato, Substrato Rugoso e para as superfícies nano-estruturadas.



Figura 5. 6 – Comparação entre as curvas de ebulição para o Substrato, Substrato Rugoso e Nano-estruturas.

Verificou-se, ainda, que a superfície rugosa apresentou um elevado aumento do coeficiente de transferência de calor. Seguindo a mesma linha de raciocínio, como esta superfície não apresenta deposição de nanopartículas, as cavidades e defeitos superficiais, presentes na mesma, são promissores sítios de nucleação.

Entretanto esta superfície demonstrou comportamento hidrofóbico, enquanto as outras superfícies analisadas obtiveram comportamento hidrofílico.

Wang e Dhir (1993) obtiveram uma correlação que prevê uma maior densidade de sítios de nucleação para elevados valores de ângulo de contato e, por consequência, maiores taxas de transferência de calor, como descrito no capítulo 2 desta dissertação.

Kim et al. (2007), também relataram que uma possível explicação para a degradação do coeficiente de transferência de calor, encontrado em seus resultados, pode ser a redução da densidade de sítios de nucleação causado pela diminuição do ângulo de contato. Da mesma forma, Forrest et al. (2010) concluíram que o coeficiente de transferência de calor aumenta em superfícies hidrofóbicas.

De fato a tensão superficial do substrato é alterada em função dos raios de curvatura gerados, na superfície, pela deposição das nanopartículas. Pela equação de Young-Dupré verifica-se que quanto maior esta tensão superficial, maior sua interação com o fluido, de modo a aumentar a molhabilidade da superfície.

Portanto, uma possível explicação, é que a superfície rugosa por possuir menor quantidade de "vales", possui menor tensão superficial e consequentemente menor molhabilidade. Como resultado as promissoras cavidades de nucleação não são encharcadas com o líquido aquecido, possibilitando o aprisionamento dos gases e, portanto contribuindo para a ativação dos sítios de nucleação e consequentemente para o aumento da transferência de calor.

Em resumo, sugere-se que as condições microestruturais das superfícies nano-estruturadas influenciam no processo de transferência de calor, de modo que seus defeitos superficiais podem ser tratados como sítios de nucleação e, portanto, fatores como tamanho e quantidade dos mesmos são importantes. Além disso, superfícies com comportamento hidrofóbico apresentam maior coeficiente de transferência de calor por ebulição nucleada, sendo a molhabilidade da superfície também resultante da configuração dos defeitos superficiais presentes no material.

5.2 EFEITO DAS NANO-ESTRUTURAS NO FLUXO DE CALOR CRÍTICO.

Através dos resultados obtidos nesta pesquisa, verificou-se a influência da molhabilidade no aumento do FCC, como relatado em outras pesquisas e discutido no capítulo 2.

As nano-estruturas analisadas apresentaram redução do ângulo de contato estático e de recuo e como respostas obtiveram aumento no fluxo de calor crítico. Destaca-se, novamente, o caso das nano-estruturas de maguemita que demonstraram uma superfície completamente molhante e elevado ganho no FCC se comparada às outras superfícies analisadas.

O aumento da molhabilidade nas nano-estruturas pode também ser explicado pela quantidade de defeitos superficiais impostos pelas mesmas, as quais aumentam a tensão superficial do sólido e por consequência aumentam sua interação com o fluido.

Acredita-se que superfícies hidrofílicas possibilitam o contato do líquido sobre a superfície de aquecimento por maior tempo, dificultando a secagem da mesma e atrasando as condições necessárias para o início do fenômeno de fluxo critico e "burnout".

Na Figura 5.7 são comparadas imagens, do Substrato e Nanoestrutura Maguemita_1, obtidas pela visualização da formação de bolhas, durante os experimentos de ebulição, a fluxos de calor de 56kW/m^2 (Início da ebulição em ambas superfícies), 753kW/m^2 (próximo ao FCC no Substrato) e 1593kW/m^2 (próximo ao FCC na Nano-estrutura Maguemita_1).

SUBSTRATO



Início da ebulição nucleada



Próximo ao FCC no Substrato



NANO-ESTRUTURA MAGEMITA_1

Próximo ao FCC na Nano-estrutura Maguemita_1

Figura 5. 7 – Imagens obtidas com a câmera de alta velocidade durante o experimento de ebulição para o Substrato e Nano-estrutura Maguemita_1

56 kW/m

Observa-se que nas superfícies nano-estruturadas há uma menor quantidade de bolhas no início da ebulição nucleada, porém com maior diâmetro. Nos fluxos de calor próximo ao FCC verifica-se que as bolhas de vapor para o caso das nano-estruturas são significativamente superiores ao do Substrato.

É possível também notar que as bolhas de vapor parecem ser alimentadas por colunas de vapor, à medida que o fluxo de calor é aumentado, tais como Haramura e Katto (1983) postularam no modelo de vaporização da macro-camada. Na Figura 5.8 é mostrada uma imagem que ilustra tal verificação.



Figura 5. 8 – Imagem obtida pela câmera de alta velocidade para o Substrato – alimentação das bolhas por colunas de vapor.

Segundo Haramura e Katto (1983), a subcamada líquida, formada sobre a superfície aquecida com uma espessura inicial é evaporada durante o intervalo de tempo em que as bolhas de vapor ainda se encontram presas à superfície aquecida e alimentadas por jatos de vapor. A crise de ebulição ocorre quando a subcamada após atingir uma espessura crítica é completamente vaporizada. No entanto este modelo não inclui os efeitos da molhabilidade, sugeridos em estudos recentes, como sendo o principal responsável pela melhora no FCC. Kandlikar (2001), também assume que a formação de uma bolha de grande volume é alimentada por jatos de vapor e propõe que o ângulo de contato de recuo desempenha um importante papel para atingi-lo.

Nesta análise, embora se considere importante as alterações do ângulo de contato como função dos defeitos superficiais impostos pelas nano-estruturas, verifica-se que outro fator pode estar contribuindo para o aumento da molhabilidade, já que se considerarmos somente este efeito, seria esperado uma maior molhabilidade para o caso das deposições de molibdênio em relação às de maguemita. Uma importante diferença entre essas duas nano-estruturas é a porosidade da camada de deposição resultante dos respectivos processos de fabricação utilizados, causando também o aumento da rugosidade nas superfícies com maior deposição.

Sabe-se que a rugosidade da superfície influencia o processo de ebulição, como postulado por Mikic e Rohsenow (1969) em estudos pioneiros sobre a ebulição nucleada considerando os efeitos da superfície de aquecimento.

Sugere-se que há contribuição dos dois efeitos, do aumento da molhabilidade como resultado dos defeitos impostos pelas nanoestruturas e também da rugosidade acentuada pela deposição das nanopartículas.

Os experimentos realizados com o Substrato Rugoso demonstraram que para o caso sem deposição o aumento do FCC foi de 19% quando comparado ao Substrato, por outro lado, com a deposição de nanopartículas sobre o substrato rugoso verificou-se maior ganho do FCC de forma ainda mais acentuada do que no caso das nano-estruturas sobre a superfície lisa, como mostrado na Figura 5.9 onde são comparadas as curvas entre o Substrato, substrato com deposições, Substrato Rugoso e substrato rugoso com deposições.



Figura 5. 9 – Curvas de ebulição para o Substrato, Substrato Rugoso, Nanoestrutura Mo_1, Nano-estrutura Maguemita_1, Substrato Rugoso com deposição de Mo e Substrato Rugoso com Maguemita.

As superfícies rugosas nano-estruturadas também apresentaram comportamento hidrofílico, com ângulos de contato estático de 50,8° para nano-estrutura de molibdênio e 40,1 para as de maguemita. Na Tabela 5.1 são apresentados os valores de rugosidade, ângulos de contato e FCC para o Substrato, Substrato Rugoso e substrato rugoso com deposição.

Superfícies	Rugosidade Média Ra (um)	Ângulo de contato	Ângulo de contato Recuo (°)	Ângulo de contato de Avanco (°)	FCC Experimental
	ita (µiii)	Listatico ()	Itecuto ()		(K \\/III-)
SUBSTRATO	0,02	75,4	48,8	68,1	753
SUBSTRATO RUGOSO	0,17	95,8	75,4	92,8	896
SUBSTRATO RUGOSO COM NANO-ESTRUTURA Mo	0,23	50,8	10,0	62,9	896
SUBSTRATO RUGOSO COM NANO-ESTRUIURA MAGEUMITA	0,41	40,1	0,0	67,7	2246

Tabela 5. 1 – Resultados obtidos para os substratos rugosos com deposição de nanopartículas.

Verifica-se ainda a grande histerese de ângulo de contato apresentada por estas amostras, como resultado da grande irregularidade das mesmas. Isso leva a crer que a quantidade de defeitos superficiais das mesmas é elevada, gerando o aumento da tensão superficial e assim a redução do ângulo de contato, promovendo o aumento do FCC.

5.3 COMPARAÇAO DOS DADOS EXPERIMENTAIS COM OS DA LITERATURA

5.3.1 Análise do Coeficiente de Transferência de Calor

Os resultados experimentais foram comparados aos obtidos pelas correlações de Rohsenow proposta em 1952 e de Stephan e Abdelsalam (1980). A escolha para estas comparações justificam-se, no caso da primeira por ter sido uma das primeiras correlações para o estudo da transferência de calor em ebulição nucleada e ser ainda motivo de extensas pesquisas e, no caso da segunda, por ter dentre os

parâmetros selecionados, para o estudo, a rugosidade (Rp), considerando desta forma os efeitos de superfície.

Nas Figuras 5.10 e 5.11 estão apresentados os gráficos, de coeficiente de transferência de calor em função do fluxo de calor, obtidos dos resultados experimentais e das correlações teóricas para a superfície sem deposição (Substrato) e para o Substrato Rugoso, respectivamente. Em ambos os casos, os valores experimentais são apresentados com a barra de erro (considerando o desvio padrão das medidas).



Figura 5. 10 - Comparação h experimental vs. h teórico para o Substrato



Figura 5. 11 - Comparação h experimental vs. h teórico para o Substrato Rugoso

Verificou-se que os valores de h experimental apresentaram grande diferença em relação ao proposto por Rohsenow. Por outro lado, concordam em especial a baixos fluxos de calor, com a correlação de Stephan e Abdelsalam a qual considera o efeito da rugosidade.

O parâmetro de rugosidade demonstra-se, como sugerido por Stephan e Abdelsalam (1980) e também por Rohsenow (1952), influente sobre os resultados de transferência de calor. Entretanto, como já discutido, a molhabilidade também tem se demonstrado de grande importância.

Forrest, et al. (2010) encontraram, em seus trabalhos, que superfícies hidrofóbicas podem aumentar o coeficiente de transferência de calor de ebulição em até 100% enquanto superfícies hidrofílicas, embora tenham alcançado altos valores de FCC, apresentaram degradação do coeficiente de transferência de calor. Hendricks et al. (2010), de outra forma, apresentaram resultados, em que o coeficiente de transferência de calor aumenta à medida que o ângulo de contato decresce.

5.3.2 Análise do Fluxo de Calor Crítico (FCC)

Dentre os inúmeros modelos propostos para prever o FCC, destaca-se o de Zuber, que se baseia no postulado de que as causas do fenômeno de crise de ebulição são as instabilidades hidrodinâmicas de Taylor e Helmholtz. Apesar de este modelo ser de grande fundamento, ele falha em não prever os efeitos de geometria, orientação e molhabilidade. Kandlikar (2001) modelou o fenômeno do fluxo crítico de calor incluindo aspectos não hidrodinâmicos da interação superfície-líquido através do ângulo de contato de recuo (β), sugerindo que há influência da molhabilidade sobre o FCC.

Através das equações de ambos os modelos, foi calculado o valor do fluxo de calor crítico para cada superfície analisada, comparando-os com os resultados obtidos experimentalmente, de acordo com a Tabela 5.2.

Superfícies	FCC experimental	FCC Kandlikar	Erro (%) Kandlikar	FCC Zuber	Erro (%) Zuber
Substrato Rugoso	896	1046	14		32
Substrato	753	869	13		43
Nano- estrutura Mo_1	896	1272	29		32
Nano- estrutura Mo_2	896	1319	32		32
Nano- estrutura Maguemita_ 1	1798	1962	8	1313	37
Nano- estrutura Maguemita_ 2	2246 2369		5		71
Nanofluido Maguemita	2246	2369	5		71

Tabela 5. 2 – Comparação dos valores de FCC com a teoria

Nos testes de ebulição foi utilizada apenas água destilada, como fluido de trabalho, por este motivo, para o modelo de Zuber, tem-se um único valor, já que em sua correlação consideram-se apenas parâmetros do fluido.

Os resultados experimentais apresentaram diferenças significativas em relação ao proposto por Zuber, entretanto, para a correlação de Kandlikar as variações foram menores, atingindo desvios em torno de 5% para os casos das nano-estruturas de maguemita, as quais possuem superfícies completamente molhantes.

A influência do ângulo de contato sobre o aumento do FCC foi verificada nos resultados obtidos e concordam com a tendência prevista no modelo de Kandlikar, como é demonstrado nos gráficos das Figuras 5.12 e 5.13, os quais exibem a tendência do aumento do fluxo de calor crítico à medida que os ângulos de contato, estático e de recuo, diminuem.



Figura 5. 12 - Comparação com a teoria - tendência do aumento do FCC com a redução do ângulo de contato estático.



Figura 5. 13 - Comparação com a teoria - tendência do aumento do FCC com a redução do ângulo de contato de Recuo.

6. CONCLUSÕES E RECOMENDAÇÕES

Foram estudados sete tipos de superfícies e seus efeitos sobre a ebulição nucleada da água. O interesse principal foi analisar o comportamento da ebulição com superfícies de Constantan nanoestruturadas com depósitos de molibdênio, via pulverização catódica, e maguemita, pelo método de evaporação do nanofluido. O experimento de ebulição foi realizado à temperatura de saturação da água (100°C), utilizada como fluido de trabalho, à pressão atmosférica.

As principais conclusões desta pesquisa são:

- i. Superfícies nano-estruturadas apresentaram maior molhabilidade, como consequência da maior quantidade de defeitos superficiais impostos pelas nanopartículas;
- ii. As superfícies nano-estruturadas com maguemita apresentaramse mais porosas e rugosas, com aspecto micro-estrutural grosseiro. Estas amostras possuem espessura de camada de nanopartículas depositadas superior e, por conseguinte, obtiveram maior molhabilidade se comparadas às de molibdênio; Sugerindo que a rugosidade e a espessura da camada depositada também contribuem para o aumento da tensão superficial da superfície de aquecimento.
- iii. As amostras com deposição de molibdênio, obtidas via "Sputtering", apresentaram distribuição homogênea com tamanho médio das nano partículas menor que 5µm e características hidrofílicas;
- iv. O Substrato Rugoso apresentou comportamento hidrofóbico, enquanto as outras amostras com deposição de nanopartículas, mesmo sobre superfícies rugosas, demonstraram-se hidrofílicas;
- v. As nano-estruturas apresentaram aumento do FCC, em especial os casos com deposição de maguemita;
- vi. O fluxo de calor crítico é incrementado com o aumento da molhabilidade, possuindo influência do ângulo de contato estático e de recuo, obtendo-se maiores valores com a redução de ambos; Acredita-se que devido à maior molhabilidade as condições necessárias para o FCC e "burnout" são atrasadas.
- vii. As amostras do Substrato Rugoso apresentaram melhora do coeficiente de transferência de calor, enquanto as demais obtiveram aumento apenas para altos fluxos de calor;
- viii. Superfícies hidrofóbicas influenciam de forma positiva o coeficiente de transferência de calor. As possíveis cavidades de

sítios de nucleação não são encharcadas pelo fluido possibilitando o aprisionamento de gases, promovendo a transferência de calor a um superaquecimento menor. O tamanho das cavidades também tem importância de modo que deve se ter um raio de curvatura mínimo para que o sítio de nucleação seja ativado.

 ix. Defeitos superficiais presentes no material afetam a tensão superficial e consequentemente podem influenciar os mecanismos de transferência de calor e fluxo de calor crítico. Os materiais nano-estruturados apresentam maior quantidade desses defeitos impostos pelas pequenas dimensões das nanopartículas.

De forma geral, é possível concluir que as nano-estruturas apresentam uma grande influência sobre o processo de ebulição nucleada. Assim como esperado em outras aplicações de materiais, as pequenas dimensões das partículas presentes nas nano-estruturas promovem significativas alterações que afetam macroscopicamente as propriedades do material. Uma superfície de aquecimento para transferência de calor, quando nano-estruturada possivelmente terá características superficiais bem diferentes de uma superfície do mesmo material, por exemplo, uma fita de molibdênio terá propriedades diferentes de uma fita nano-estruturada com molibdênio.

Por fim, é sugerido para trabalhos futuros, o estudo com outras superfícies nano-estruturadas de modo a verificar a influência do tamanho e quantidade de defeitos impostas nas mesmas sobre os resultados de coeficiente de transferência de calor. Sugere-se ainda que se verifiquem os efeitos de superfícies hidrofóbicas no processo de ebulição nucleada.

REFERÊNCIAS

AHN, H.S., LEE, C., KIMB, H., JO, H., KIMB, H., JO, H., KANG, S.,KIMA, J., SHIN, J.,KIMA, M.K., Pool boiling CHF enhancement by micro/nanoscale modification of zircaloy-4 surface, Nuclear Engineering and Design 240, 350–3360, 2010.

ANJOS, A. dos., Análise de Variância, estatística II, Departamento de estatística, Universidade Federal do Paraná, 2009.

ASTM Internacional, Designation: E 2456-06, Standard Terminology Relating to Nanotechnology.

BANG, I.C., CHANG, S.H., Boiling heat transfer performance and phenomena of Al2O3 – water nano-fluids from a plain surface in a pool, Int. J. Heat and Mass Transfer, 48, 2407 – 2419, 2005.

BANG, I.C., CHANG, S.H., BAEK, W.P., Visualization of a principle mechanism of critical heat flux in pool boiling, Int. J. Heat and Mass Transfer 48, 5371–5385, 2005.

BEHRISCH, R., Sputtering by Particle bombardment: Springer, Berlin, 1981.

BENJAN, A., Convection heat transfer, John Wiley & Sons, Nova York, 1984.

BONJOUR, J., CLAUSSE, M., LALLEMAND, M., Experimental study of the coalescence phenomenon during nucleate pool boiling, Experimental Thermal and Fluid Science, vol.20,pp.180-187, 2000.

CALKA, A., JUDD, R.L., Some aspect of the interaction among nucleation sites during saturated nucleate boiling, International Journal Heat Transfer, vol.28, pp. 2331-2342, 1985.

CALLISTER, W. D., Ciência e Engenharia de Materiais: Uma Introdução. 5ed. LTC, São Paulo, 2002.

CARDOSO, E. M., Estudo experimental da ebulição nucleada confinada, Dissertação de Mestrado em Engenharia Mecânica, Programa

de Pós-Graduação de Engenharia Mecânica, Universidade Federal de Santa Catarina, 2005.

CAREY, V.P., Liquid-vapor phase-change phenomena, Taylor & Francis, USA, 1992.

CAZABAT, A. M., How does a droplet spread? Contemporary Physics, vol. 28, pp. 347-364, 1987.

CHAI, L.H., PENG, X.F., WANG, B.X., Nonlinear aspects of boiling systems and new method for predicting the pool nucleate boiling heat transfer, International Journal of Heat and Mass Transfer, vol.43, pp. 75-84, 2000.

CHAPMAN, B.N., Glow discharge processes: sputtering and plasma etching. New York: J. Wiley & Sons, 406 p., 1980.

CHEN, Y., CHAN, L.W., CHOY, C.L.J., Nanocrystalline lead titanate and lead titanate/vinylidene fluoride – trifluorethylene 0-3 nanocomposites, Am. Ceram. Soc., vol. 81, n5, p. 1231-1236, 1998.

CHOI, U.S., Developments and Applications of Non-Newtonian Flows, ASME FED-Vol. 231/MD, vol. 66, 1995, pp. 99–105.

COUTINHO, M.P., Influência da morfologia da superfície na molhabilidade do titânio comercialmente puro, Dissertação de Mestrado, Curso de Mestrado em Ciências dos Materiais, Instituto Militar de Engenharia, 2007.

EASTMAN, J.A., CHOI, S.U.S., Li, S., YU, W., THOMPSON, L.J., Anomalously increased effective thermal conductivities of ethylene glycol-based nanofluids containing copper nanoparticles, Applied Physics Letters, vol. 78(6), pp. 718, 2001.

EXTRAND, C.W., KUMAGAI, Y., An experimental study of contact angle hysteresis, Journal of colloid and interface science vol. (191), No. 2, pp. 378-383, 1997.

FONSECA, H. M., Caracterização Termofísica de Nanofluidos, Dissertação de Mestrado em Ciência em Engenharia Mecânica, Programa de Pós-Graduação de Engenharia, Universidade Federal do Rio de Janeiro, 2007. FORREST, E., WILLIAMSON, E., BUONGIORNO. J., HU L.W., RUBNER, M., COHEN, R., Augmentation of nucleate boiling heat transfer and critical heat flux using nanoparticle thin-film coatings, Int. J. Heat and Mass Transfer, 2010.

FOSTER, D.E., GREIF, R., Heat transfer to a boiling liquid-mechanism and correlation, Journal Heat Transfer, vol.1, pp. 43-53, 1959.

GENNES, P. G., Wetting: Statics and dynamics, Reviews of Modern Physics, vol. 57, pp: 827-863, 1985.

GLEITER, H., Materials with ultrafine microestrutures: Retrospective and Perspectives. Nanostructures Materials, vol. 1, n.5, p 01-19, 1992.

GOLUBOVIC, M.N., HETTIARACHCHI, H.D.M., WOREK, W.M., MINKOWYCZ, W.J., Nanofluids and critical heat flux, experimental and analytical study, Applied Thermal Engineering 29, 1281–1288, 2009.

HAMMES, G., Modificação da Composição Química da Superfície de Componentes Metálicos Via Pulverização Catódica em Plasma: Projeto de Equipamentos e Desenvolvimento de Processo. Dissertação de Mestrado, Programa de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais, Universidade Federal de Santa Catarina, 2006.

HAN, C. Y., GRIFFITH, C. Y., The mechanism of heat transfer in nucleate pool boiling – parts I and II, International Journal of Heat Mass Transfer, vol.8, pp.887 a 914, 1965.

HARAMURA, Y., KATTO Y., A new hydrodynamic model of CHF applicable widely to both pool and forced convection boiling on submerged bodies in saturated liquids, International Journal of Heat Mass Transfer, vol. 26, pp. 389–399, 1983.

HENDRICKS, T.J., KRISHNAN, S., CHOI,C., CHANG, C.,PAUL, B., Enhancement of pool-boiling heat transfer using nanostructured surfaces on aluminum and copper, International Journal of Heat and Mass Transfer, vol 53, pp. 3357–3365, 2010. HSU, Y., On the size range of active nucleation cavities on a heating surface, Journal of Heat Transfer, Transactions of the ASME, vol. 84, pp. 207 – 216, 1962.

IMOA, http://www.imoa.info (acessado em set. 2011).

JABARDO, J.M., Transferência de calor por ebulição e trocadores de calor bifásicos, 1º Encontro Brasileiro sobre Ebulição, Condensação e Escoamento Multifásico Líquido-Gás, Brasil, 2008.

JOHNSO, R. E. E DETTRE, R. H., Wettability - Wetting of low-energy surfaces, chapter 1, pages 1_73. Marcel Dekker, 1993.

KANDLIKAR, S.G., A theoretical model to predict pool boiling CHF incorporating effects of contact angle and orientation, Journal of Heat Transfer, vol. 123, pp. 1071–1079, 2001.

KENNING, D.B.R., Nucleate Boiling, Thermopedia, DOI:10.1615/AtoZ.n.nucleate_boiling, 2011. http://www.thermopedia.com (acessado em nov. 2011).

KIM, J., Review of nucleate pool boiling bubble heat transfer mechanisms, International Journal of Multiphase Flow, vol. 35, pp. 1067-1076, 2009.

KIM, H.D., KIM, J.B., KIM, M.H., Experimental studies on CHF characteristics of nano-fluids at pool boiling, Int. J. Multiphase Flow, 33, 691 – 706, 2007.

KIRISHENKO, Y.A., CHERNIAKOV, P.S., Determination of the first critical thermal heat flux on flat heaters, J. Eng. Phys. 20, 699-702, 1973.

KUTATELADZE, S.S., Boiling heat transfer, International Journal of Heat and Mass Transfer, vol.4, pp.31-45, 1961.

LALLEMAND, M., Transferts en changement de phase Ébullition libre. Professeur des Universités à L'institut National des Sciences Appliquées de Lyon, 2005. LIEBERMAN, M.A., LICHTENBERG, A.L., Principles of plasma discharges and materials processing. New Jersey: J. Wiley & Sons, 757 p., 2005.

LIENHARD, J. H., DHIR, V. K., Peak pool boiling heat flux measurements on finite horizontal flat plates, Journal of Heat Transfer, vol. 95, pp. 477-482, 1973.

LIU, L., XIONG, J., BAO R., Boiling heat transfer characteristics of nanofluids in a flat heat pipe evaporator with micro-grooved heating surface, Int. J. Multiphase Flow, 33, 1284 – 1295, 2007.

LU, K., Nanocrystalline metas crystallized from amorphous solid nanocrystallization, structure and properties, Materials Science and Engineering, 1996.

MIKIC, B. B. ROHSENOW, W. M., A new correlation of pool boiling data including the effect of heating surfaces characteristics, ASME Journal of Heat Transfer, vol. 9, pp 245-250, 1969.

MONTGOMERY, C.D., RUNGER, G.C, HUBELE, N.F., Estatística aplicada à engenharia, 2° edição, LTC (Grupo GEN), 2004.

MURSHED, S., LEONG, K., YANG, C., Thermophysical and electrokinetic properties of nanofluids – A critical review, Applied Thermal Engineering, vol. 28(17-18), pp. 2109-2125, 2008.

NEKHENDZI, E. YU., KHARITONOV, N.P., Constantan wire strain gauges for high temperatures, Translated from Izmeriten'naya Tekhnika, N° 1, pp, 24-27, 1962.

NOLDIN JÚNIOR, J.H., Contribuição ao estudo da cinética de redução de briquetes auto-redutores, Dissertação de mestrado em Ciência dos Materiais e Metalurgia, Departamento de Ciência dos Materiais e Metalurgia, Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro, 2001.

NUKIYAMA, S., The maximum and minimum value of the q transmitted from metal to boiling water under atmospheric pressure, Journal Japan Society of mechanical Engineers, vol.37, pp. 367-374, 1934. Tradução para o inglês: International Journal of Heat and Mass Transfer, vol.9, pp. 1419-1433, 1966.

PASSOS, J.C., REINALDO, R.F., Analysis of pool boiling within smooth and grooved tubes, Experimental Thermal and Fluid Science, vol.22, pp. 35-44, 2000.

PAVANATI, H.C., Sinterização de ferro puro com enriquecimento superficial simultâneo de cromo em descarga elétrica em regime anormal, Tese Doutorado em Ciência e Engenharia de Materiais, Departamento de Engenharia Mecânica, Universidade Federal de Santa Catarina. Florianópolis, 190 f., 2005.

RAINHO, A.N., HEITICH, L.V., PASSOS, J. C., Effect of pool boiling using Al2O3-water and Fe2O3 -water nanofluids on heat transfer, VI Congresso Nacional de Engenharia Mecânica, Brasil, 2010.

REINALDO, R.F., Estudo experimental da ebulição nucleada em superfícies cilíndricas lisa e ranhurada, Dissertação de Mestrado em Engenharia Mecânica, Programa de Pós-Graduação em Engenharia Mecânica, UFSC, 1999.

ROHSENOW, W. M., A method of correlating heat transfer data for surface boiling liquids, Transactions da ASME, vol.74, pp. 969-976, 1952.

SANTOS, L.P.S., Caracterização óptica e estrutural de PbTiO3 nanoestruturado obtido por moagem mecânica de alta energia. Dissertação de Mestrado em Ciência e Engenharia de Materiais, Universidade de São Paulo, 2002.

STUTZ, B., SILVEIRA, C.H., MORCELI, Da Silva, M.M.F.,Cioulachtjian,S.,Bonjour, J., Influence of Nanoparticle Surface Coating on Pool Boiling, Experimental Thermal and Fluid Science, 2011.

SUNDARARAMAN, D., Nanocrystalline state and solid state amorphization, Materials Science and Enginnering, b32, p. 307-313, 1995.

SURYNARAYANA, C. Nanocrystalline materials. Internacional Materials Reviews, vol. 40, n.2, p.41-64, 1995.

TACHIBANA, M., TAIARA, N., KAWAJI, H., MUROMAMACHI, T., Thermal properties of Cd2Re2O7 and Cd2Nb2O7 at the structural phase transitions, Phys. Rev. B 82, 054108, 2010.

THEOFANOUS, T., DINH T.N., High heat flux boiling and burnout as microphysical phenomena: mounting evidence and opportunities, Multiphase Science Technology, vol. 18, pp. 1-26, 2006.

TRUONG, B., HU, L.W., BUONGIORNO, J., MCKRELL, T., KIM,S.J., Subcooled flow boiling critical heat flux enhancement of alumina nanoparticle pre-coated tubing, ECI International Conference on Boiling Heat Transfer. Florianópolis-SC-Brazil, 2009.

TU, J.P., DINH, N., THEOFANOUS, T., An experimental study of nanofluid boiling heat transfer, in: Proceedings of 6th International Symposium on Heat Transfer, Beijing, China, 2004.

UNAL, C., DAW, V., NELSON, R.A., Unifying the controlling mechanism for the critical heat flux and quenching: the ability of liquid to contact the hot surface, ASME Journal of Heat Transfer 114, 972–982, 1993.

WANG,C.H., DHIR,V.K., Effect of surface wettability on active nucleation site density during pool boiling of water on a vertical surface, Transactions of ASME – Journal of Heat Transfer, vol.115, pp. 659-669, 1993.

WEN,D., DING,Y., Experimental investigation into the pool boiling heat transfer of aqueous based γ-alumina nanofluids, Journal of Nanoparticle Research 7: 265–274. 2005. WIKIPÉDIA, www.wikupedia.com (acessado em set. 2011).

WOLF, F.B., Modelagem da Interação Fluido-Sólido para Simulação de Molhabilidade e Capilaridade Usando o Modelo Lattice-Boltzmann, Tese de Doutorado em Engenharia Mecânica, Programa de Pós-Graduação de Engenharia Mecânica, Universidade Federal de Santa Catarina, 2006.

YANG, Y. M, MAA, J.R., Boiling of suspension of solid particles in water, International Journal of Heat and Mass Transfer, 27:145–7, 1984

APÊNDICE A – Tabelas de Incerteza Experimental

Nas Tabelas A.1 à A.7 são apresentados os valores das incertezas experimentais, bem como do fluxo de calor e do coeficiente de transferência de calor para cada superfície analisada.

Observou-se que a incerteza experimental do fluxo de calor é em média 3% e que a incerteza do coeficiente de transferência de calor tende a ser menor à medida que o fluxo de calor é incrementado.

	SUBSIRATO														
i(A)	δi(A)	R (Ω)	δR (Ω)	A (m ²)	δA (m²)	P (W)	δP (W)	$\Delta T = Tp-Tsat$	δ∆T (°C)	q (kW/m²)	δq (kW/m²)	δq/q (%)	h (kW/m²°C)	δh (kW/m²°C)	δh/h (%)
3	0,01	0,65	0,02	1,04E-04	5,61E-07	5,81	0,19	4,61	0,60	56,01	1,86	0,03	12,14	1,63	0,13
5	0,01	0,65	0,02	1,04E-04	5,61E-07	16,14	0,52	5,29	0,60	155,57	5,10	0,03	29,43	3,48	0,12
6	0,01	0,65	0,02	1,04E-04	5,61E-07	23,24	0,75	5,75	0,60	224,02	7,33	0,03	38,94	4,26	0,11
7	0,01	0,65	0,02	1,04E-04	5,61E-07	31,63	1,02	6,36	0,60	304,92	9,97	0,03	47,93	4,78	0,10
8	0,01	0,65	0,02	1,04E-04	5,61E-07	41,31	1,33	6,93	0,60	398,26	13,01	0,03	57,45	5,32	0,09
9	0,01	0,65	0,02	1,04E-04	5,61E-07	52,28	1,68	7,70	0,60	504,05	16,45	0,03	65,45	5,53	0,08
10	0,01	0,65	0,02	1,04E-04	5,61E-07	64,55	2,08	9,52	0,60	622,28	20,31	0,03	65,39	4,64	0,07
11	0,01	0,65	0,02	1,04E-04	5,61E-07	78,10	2,51	10,40	0,60	752,96	24,56	0,03	72,43	4,80	0,07

Tabela A. 1 – Incerteza experimental para as amostras de Substrato.

Tabela A. 2 - Incerteza experimental para as amostras de Substrato Rugoso.

	SUBSTRATO RUGOSO														
i(A)	δi(A)	R (Ω)	δR (Ω)	A (m ²)	δA (m²)	P (W)	δP (W)	$\Delta T = Tp-Tsat$	δ∆T (°C)	q (kW/m²)	δq (kW/m²)	δq/q (%)	h (kW/m²°C)	δh (kW/m²°C)	δh/h (%)
3	0,01	0,65	0,02	1,04E-04	5,61E-07	5,81	0,19	1,55	0,60	56,01	1,86	0,03	36,23	14,12	0,39
5	0,01	0,65	0,02	1,04E-04	5,61E-07	16,14	0,52	2,84	0,60	155,57	5,10	0,03	54,86	11,74	0,21
6	0,01	0,65	0,02	1,04E-04	5,61E-07	23,24	0,75	2,95	0,60	224,02	7,33	0,03	75,85	15,61	0,21
7	0,01	0,65	0,02	1,04E-04	5,61E-07	31,63	1,02	3,45	0,60	304,92	9,97	0,03	88,33	15,62	0,18
8	0,01	0,65	0,02	1,04E-04	5,61E-07	41,31	1,33	3,94	0,60	398,26	13,01	0,03	101,16	15,77	0,16
9	0,01	0,65	0,02	1,04E-04	5,61E-07	52,28	1,68	4,57	0,60	504,05	16,45	0,03	110,40	14,95	0,14
10	0,01	0,65	0,02	1,04E-04	5,61E-07	64,55	2,08	5,14	0,60	622,28	20,31	0,03	121,11	14,69	0,12
11	0,01	0,65	0,02	1,04E-04	5,61E-07	78,10	2,51	5,81	0,60	752,96	24,56	0,03	129,61	14,04	0,11
12	0,01	0,65	0,02	1,04E-04	5,61E-07	92,95	2,99	6,45	0,60	896,09	29,22	0,03	138,94	13,70	0,10
13	0,01	0,65	0,02	1,04E-04	5,61E-07	109,08	3,51	7,64	0,60	1051,66	34,29	0,03	137,66	11,71	0,09

NANO-ESTRUTURA Mo 1															
;(A)	Si(A)		8P (O)	A (m ²)	m^2 $\delta \Lambda (m^2) \mathbf{P} ($	D (MA)	SP (MA)	$\Delta T =$	8 A T	q	δq	δq/q	h	δh	δh/h
I(A)	UI(A)	K (32)	OK (22)	A (IIF)	0A (III)	1 (**)	01 (11)	Tp-Tsat	0/1	(kW/m ²)	(kW/m ²)	(%)	(kW/m ² °C)	(kW/m ^{2°} C)	(%)
3	0,01	0,65	0,02	1,04E-04	5,61E-07	5,81	0,19	3,00	0,60	56,01	1,86	0,03	18,68	3,79	0,20
5	0,01	0,65	0,02	1,04E-04	5,61E-07	16,14	0,52	5,57	0,60	155,57	5,10	0,03	27,92	3,14	0,11
6	0,01	0,65	0,02	1,04E-04	5,61E-07	23,24	0,75	6,20	0,60	224,02	7,33	0,03	36,12	3,69	0,10
7	0,01	0,65	0,02	1,04E-04	5,61E-07	31,63	1,02	6,49	0,60	304,92	9,97	0,03	46,98	4,61	0,10
8	0,01	0,65	0,02	1,04E-04	5,61E-07	41,31	1,33	7,08	0,60	398,26	13,01	0,03	56,23	5,10	0,09
9	0,01	0,65	0,02	1,04E-04	5,61E-07	52,28	1,68	7,45	0,60	504,05	16,45	0,03	67,65	5,88	0,09
10	0,01	0,65	0,02	1,04E-04	5,61E-07	64,55	2,08	8,02	0,60	622,28	20,31	0,03	77,60	6,33	0,08
11	0,01	0,65	0,02	1,04E-04	5,61E-07	78,10	2,51	10,13	0,60	752,96	24,56	0,03	74,30	5,02	0,07
12	0,01	0,65	0,02	1,04E-04	5,61E-07	92,95	2,99	10,45	0,60	896,09	29,22	0,03	85,72	5,66	0,07

Tabela A. 3-Incerteza experimental para as amostras de Nano-estrutura de Mo1

Tabela A. 4 -Incerteza experimental para as amostras de Nano-estrutura de Mo2

	NANO-ESTRUTURA Mo 2														
i(A)	δi(A)	R (Ω)	δR (Ω)	A (m ²)	δA (m²)	P (W)	δP (W)	$\Delta T =$ Tp-Tsat	δ∆T (°C)	q (kW/m²)	δq (kW/m²)	δq/q (%)	h (kW/m²°C)	δh (kW/m²°C)	δh/h (%)
3	0,01	0,65	0,02	1,04E-04	5,61E-07	5,81	0,19	3,37	0,60	56,01	1,86	0,03	16,60	3,00	0,18
5	0,01	0,65	0,02	1,04E-04	5,61E-07	16,14	0,52	5,95	0,60	155,57	5,10	0,03	26,13	2,77	0,11
6	0,01	0,65	0,02	1,04E-04	5,61E-07	23,24	0,75	6,49	0,60	224,02	7,33	0,03	34,54	3,39	0,10
7	0,01	0,65	0,02	1,04E-04	5,61E-07	31,63	1,02	7,05	0,60	304,92	9,97	0,03	43,26	3,94	0,09
8	0,01	0,65	0,02	1,04E-04	5,61E-07	41,31	1,33	7,84	0,60	398,26	13,01	0,03	50,79	4,23	0,08
9	0,01	0,65	0,02	1,04E-04	5,61E-07	52,28	1,68	8,06	0,60	504,05	16,45	0,03	62,52	5,08	0,08
10	0,01	0,65	0,02	1,04E-04	5,61E-07	64,55	2,08	8,65	0,60	622,28	20,31	0,03	71,94	5,52	0,08
11	0,01	0,65	0,02	1,04E-04	5,61E-07	78,10	2,51	9,95	0,60	752,96	24,56	0,03	75,66	5,19	0,07
12	0,01	0,65	0,02	1,04E-04	5,61E-07	92,95	2,99	10,41	0,60	896,09	29,22	0,03	86,08	5,70	0,07

Tabela A. 5 - Incerteza experimental para as amostras de Nano-estrutura de Maguemita 1.

NANO-ESTRUTURA MAGUEMITA 1															
i(A)	δi(A)	R (Ω)	δR (Ω)	A (m ²)	δA (m²)	P (W)	δP (W)	$\Delta T = Tp-Tsat$	δ∆T (°C)	q (kW/m²)	δq (kW/m²)	δq/q (%)	h (kW/m²°C)	δh (kW/m²°C)	δh/h (%)
3	0,01	0,65	0,02	1,04E-04	5,61E-07	5,81	0,19	4,50	0,60	56,01	1,86	0,03	12,45	1,71	0,14
5	0,01	0,65	0,02	1,04E-04	5,61E-07	16,14	0,52	5,21	0,60	155,57	5,10	0,03	29,84	3,57	0,12
6	0,01	0,65	0,02	1,04E-04	5,61E-07	23,24	0,75	5,38	0,60	224,02	7,33	0,03	41,63	4,84	0,12
7	0,01	0,65	0,02	1,04E-04	5,61E-07	31,63	1,02	5,56	0,60	304,92	9,97	0,03	54,89	6,19	0,11
8	0,01	0,65	0,02	1,04E-04	5,61E-07	41,31	1,33	5,83	0,60	398,26	13,01	0,03	68,33	7,38	0,11
9	0,01	0,65	0,02	1,04E-04	5,61E-07	52,28	1,68	6,39	0,60	504,05	16,45	0,03	78,86	7,84	0,10
10	0,01	0,65	0,02	1,04E-04	5,61E-07	64,55	2,08	7,45	0,60	622,28	20,31	0,03	83,53	7,26	0,09
11	0,01	0,65	0,02	1,04E-04	5,61E-07	78,10	2,51	8,18	0,60	752,96	24,56	0,03	92,04	7,39	0,08
12	0,01	0,65	0,02	1,04E-04	5,61E-07	92,95	2,99	8,78	0,60	896,09	29,22	0,03	102,08	7,73	0,08
13	0,01	0,65	0,02	1,04E-04	5,61E-07	109,08	3,51	8,92	0,60	1051,66	34,29	0,03	117,90	8,81	0,07
14	0,01	0,65	0,02	1,04E-04	5,61E-07	126,51	4,07	9,85	0,60	1219,68	39,76	0,03	123,76	8,55	0,07
15	0,01	0,65	0,02	1,04E-04	5,61E-07	145,23	4,67	10,74	0,60	1400,14	45,64	0,03	130,33	8,43	0,06
16	0,01	0,65	0,02	1,04E-04	5,61E-07	165,24	5,31	12,02	0,60	1593,05	51,92	0,03	132,49	7,90	0,06
17	0,01	0,65	0,02	1,04E-04	5,61E-07	186,54	6,00	13,28	0,60	1798,40	58,61	0,03	135,44	7,55	0,06

NANO-ESTRUTURA MAGUEMITA 2															
i(A)	δi(A)	R (Ω)	δR (Ω)	A (m ²)	δA (m²)	P (W)	δP (W)	$\Delta T = Tp-Tsat$	δΔΤ	q (kW/m²)	δq (kW/m²)	δq/q (%)	h (kW/m²°C)	δh (kW/m²°C)	δh/h (%)
3	0,01	0,65	0,02	1,04E-04	5,61E-07	5,81	0,19	2,35	0,60	56,01	1,86	0,03	23,80	6,12	0,26
5	0,01	0,65	0,02	1,04E-04	5,61E-07	16,14	0,52	4,08	0,60	155,57	5,10	0,03	38,09	5,73	0,15
6	0,01	0,65	0,02	1,04E-04	5,61E-07	23,24	0,75	4,69	0,60	224,02	7,33	0,03	47,73	6,30	0,13
7	0,01	0,65	0,02	1,04E-04	5,61E-07	31,63	1,02	4,99	0,60	304,92	9,97	0,03	61,05	7,60	0,12
8	0,01	0,65	0,02	1,04E-04	5,61E-07	41,31	1,33	5,74	0,60	398,26	13,01	0,03	69,41	7,60	0,11
9	0,01	0,65	0,02	1,04E-04	5,61E-07	52,28	1,68	6,92	0,60	504,05	16,45	0,03	72,84	6,75	0,09
10	0,01	0,65	0,02	1,04E-04	5,61E-07	64,55	2,08	7,72	0,60	622,28	20,31	0,03	80,64	6,80	0,08
11	0,01	0,65	0,02	1,04E-04	5,61E-07	78,10	2,51	8,29	0,60	752,96	24,56	0,03	90,86	7,22	0,08
12	0,01	0,65	0,02	1,04E-04	5,61E-07	92,95	2,99	9,81	0,60	896,09	29,22	0,03	91,35	6,33	0,07
13	0,01	0,65	0,02	1,04E-04	5,61E-07	109,08	3,51	11,68	0,60	1051,66	34,29	0,03	90,01	5,47	0,06
14	0,01	0,65	0,02	1,04E-04	5,61E-07	126,51	4,07	13,38	0,60	1219,68	39,76	0,03	91,19	5,06	0,06
15	0,01	0,65	0,02	1,04E-04	5,61E-07	145,23	4,67	14,10	0,60	1400,14	45,64	0,03	99,31	5,32	0,05
16	0,01	0,65	0,02	1,04E-04	5,61E-07	165,24	5,31	15,15	0,60	1593,05	51,92	0,03	105,13	5,39	0,05
17	0,01	0,65	0,02	1,04E-04	5,61E-07	186,54	6,00	17,17	0,60	1798,40	58,61	0,03	104,77	5,01	0,05
18	0,01	0,65	0,02	1,04E-04	5,61E-07	209,13	6,72	19,23	0,60	2016,20	65,71	0,03	104,86	4,73	0,05
19	0,01	0,65	0,02	1,04E-04	5,61E-07	233,01	7,49	20,82	0,60	2246,45	73,20	0,03	107,91	4,69	0,04

Tabela A. 6 - Incerteza experimental para as amostras de Nano-estrutura de Maguemita 2.

Tabela A. 7 - Incerteza experimental para as amostras de Nanofluido de Maguemita.

NANOFLUIDO MAGUEMITA															
i(A)	δi(A)	R (Ω)	δR (Ω)	A (m ²)	δA (m²)	P (W)	δP (W)	$\Delta T = Tp$ Tsat	δ∆T (°C)	q (kW/m²)	δq (kW/m²)	δq/q (%)	h (kW/m²°C)	δh (kW/m²°C)	δh/h (%)
3	0,01	0,65	0,02	1,04E-04	5,61E-07	5,81	0,19	1,816	0,60	56,01	1,86	0,03	30,84	10,24	0,33
5	0,01	0,65	0,02	1,04E-04	5,61E-07	16,14	0,52	3,086	0,60	155,57	5,10	0,03	50,41	9,94	0,20
6	0,01	0,65	0,02	1,04E-04	5,61E-07	23,24	0,75	4,430	0,60	224,02	7,33	0,03	50,57	7,05	0,14
7	0,01	0,65	0,02	1,04E-04	5,61E-07	31,63	1,02	5,099	0,60	304,92	9,97	0,03	59,80	7,30	0,12
8	0,01	0,65	0,02	1,04E-04	5,61E-07	41,31	1,33	5,578	0,60	398,26	13,01	0,03	71,40	8,03	0,11
9	0,01	0,65	0,02	1,04E-04	5,61E-07	52,28	1,68	6,370	0,60	504,05	16,45	0,03	79,13	7,89	0,10
10	0,01	0,65	0,02	1,04E-04	5,61E-07	64,55	2,08	6,801	0,60	622,28	20,31	0,03	91,50	8,61	0,09
11	0,01	0,65	0,02	1,04E-04	5,61E-07	78,10	2,51	8,370	0,60	752,96	24,56	0,03	89,96	7,09	0,08
12	0,01	0,65	0,02	1,04E-04	5,61E-07	92,95	2,99	9,684	0,60	896,09	29,22	0,03	92,53	6,48	0,07
13	0,01	0,65	0,02	1,04E-04	5,61E-07	109,08	3,51	10,993	0,60	1051,66	34,29	0,03	95,66	6,08	0,06
14	0,01	0,65	0,02	1,04E-04	5,61E-07	126,51	4,07	12,690	0,60	1219,68	39,76	0,03	96,11	5,52	0,06
15	0,01	0,65	0,02	1,04E-04	5,61E-07	145,23	4,67	14,148	0,60	1400,14	45,64	0,03	98,97	5,29	0,05
16	0,01	0,65	0,02	1,04E-04	5,61E-07	165,24	5,31	14,941	0,60	1593,05	51,92	0,03	106,62	5,51	0,05
17	0,01	0,65	0,02	1,04E-04	5,61E-07	186,54	6,00	16,267	0,60	1798,40	58,61	0,03	110,56	5,44	0,05
18	0,01	0,65	0,02	1,04E-04	5,61E-07	209,13	6,72	18,228	0,60	2016,20	65,71	0,03	110,61	5,12	0,05
19	0,01	0,65	0,02	1,04E-04	5,61E-07	233,01	7,49	20,284	0,60	2246,45	73,20	0,03	110,75	4,87	0,04

ANEXO A – Análise de Variância (ANOVA)

A análise de variância (ANOVA) é um teste estatístico amplamente utilizado com o objetivo de comparar médias oriundas de grupos diferentes, também chamados tratamentos, ou seja, para verificar se existe diferença significativa entre as médias e se os fatores exercem influência em alguma variável dependente (Anjos, 2009). A ideia, na análise de variância é comparar a variação devida aos tratamentos com a variação devida ao acaso ou resíduo (Anjos, 2009).

O teste é paramétrico (a variável de interesse deve ter distribuição normal) e os grupos têm que ser independentes. Os fatores propostos podem ser de origem qualitativa ou quantitativa, mas a variável dependente necessariamente deverá ser contínua.

Em um experimento, cada observação Yij pode ser decomposta conforme o modelo da Eq. (A.1):

$$Yij = \mu + \tau i + \epsilon i j$$
 $i = 1, ..., I e j = 1, ..., J$ (A.1)

Onde:

Yij é a observação do i-ésimo tratamento na j-ésima unidade experimental ou parcela;

 μ é o efeito constante (média geral);

τi é o efeito do i-ésimo tratamento;

 ϵ ij é o erro associado ao i-ésimo tratamento na j-ésima unidade experimental ou parcela.

Para verificar se existem diferenças entre as médias dos tratamentos, testam-se as hipóteses:

$$\begin{cases} H_0: \mu_1 = \mu_2 = \dots = \mu_I \\ H_1: \mu_i \neq \mu_{i'} \text{ com } i \neq i' \end{cases}$$

Em que:

$$\mu_i = \mu + \tau_i$$
 $i = 1, 2, ..., I.$

A análise de variância baseia-se na decomposição da variação total da variável resposta em partes, que podem ser atribuídas aos tratamentos e ao erro experimental (resíduos). Essa variação pode ser medida através das somas dos quadrados (Montgomery et al., 2004). a) Graus de liberdade:

$$Tratamentos = k - 1 \tag{A.2}$$

$$Total = k_r - 1 \tag{A.3}$$

$$Resíduo = k(r-1) \tag{A.4}$$

b) Fator de correção:

$$C = \frac{(\sum y)^2}{n} \tag{A.5}$$

c) Soma dos quadrados Total:

$$SQ_{Tot} = \sum y^2 - C \tag{A.6}$$

d) Soma dos quadrados dos Tratamentos:

$$SQ_{Trat} = \sum \frac{T^2}{r} - C \tag{A.7}$$

e) Soma dos quadrados dos Resíduos:

$$SQ_{Res} = SQ_{Tot} - SQ_{Trat} \tag{A.8}$$

f) Quadrado médio dos Tratamentos:

$$QM_{Trat} = \frac{SQ_{Trat}}{k-1} \tag{A.9}$$

g) Quadrado médio dos Resíduos:

$$QM_{Res} = \frac{SQ_{Res}}{k(r-1)} \tag{A.10}$$

h) O valor de F calculado:

$$F = \frac{QM_{Trat}}{QM_{Res}} \tag{A.11}$$

Os resultados destes cálculos podem ser organizados em uma tabela, denominada tabela da análise de variância, tal como o da Tabela A.1.

O teste das hipóteses é feito utilizando o teste F. Se $F_{calculado}$ for maior que $F_{Tabelado}$, rejeitamos a hipótese nula (H₀), ou seja, há diferença significativa entre as médias no nível de significância, α , escolhido. Caso contrário, não rejeitamos a hipótese nula, estatisticamente não há diferenças significativas entre os tratamentos para o α escolhido.

Outra maneira de avaliar a significância da estatística F é utilizando o p-valor. Se o p-valor for menor que α , rejeitamos H₀.

	1 40014 71. 1	i ubelu du ullulla	le de varialiela	
Causas de	Graus de	Soma de	Quadrados	F calculado
Variação	Liberdade	Quadrados	Médios	
Tratamentos	I-1	SQTrat	QMTrat	$\mathrm{QMTrat}/\mathrm{QMRes}$
Resíduo	I(J-1)	SQRes	QMRes	
Total	IJ-1	SQTotal		

Tabela A. 1 – Tabela da análise de variância