

RESSALVA

Atendendo solicitação do(a) autor(a), o texto completo desta tese será disponibilizado somente a partir de 11/07/2021.

Caio Carvalho dos Santos

**Síntese de nanopartículas de prata e cobre: preparação e estabilidade coloidal
de nanofluidos em meio aquoso.**

Tese apresentada ao Instituto de Química,
Universidade Estadual Paulista, como
parte dos requisitos para obtenção do título
de Doutor em Química.

Orientador: Prof.º Dr. Miguel Jafelicci Junior.
Coorientador: Dr. Wesley Renato Viali.

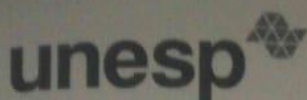
Araraquara
2019

FICHA CATALOGRÁFICA

S237s Santos, Caio Carvalho dos
Síntese de nanopartículas de prata e cobre: preparação e estabilidade coloidal de nanofluidos em meio aquoso / Caio Carvalho dos Santos. – Araraquara : [s.n.], 2019
140 f. : il.

Tese (doutorado) – Universidade Estadual Paulista, Instituto de Química
Orientador: Miguel Jafelicci Junior
Coorientador: Wesley Renato Viali

1. Fluidos complexos. 2. Colóides. 3. Fluidos refrigerantes. 4. Redução (Química). 5. Nanopartículas.
I. Título.



UNIVERSIDADE ESTADUAL PAULISTA

Câmpus de Araraquara



CERTIFICADO DE APROVAÇÃO

TÍTULO DA TESE: "Síntese de nanopartículas de prata e cobre: preparação e estabilidade coloidal de nanofluidos em meio aquoso"

AUTOR: CAIO CARVALHO DOS SANTOS

ORIENTADOR: MIGUEL JAFELICCI JUNIOR

COORDENADOR: WESLEY RENATO VIALI

Aprovado como parte das exigências para obtenção do Título de Doutor em QUÍMICA, pela Comissão Examinadora:

Prof. Dr. MIGUEL JAFELICCI JUNIOR

Departamento de Físico-Química / Instituto de Química - UNESP - Araraquara

Profª. Drª. SANDRA HELENA PULCINELLI

Departamento de Físico-Química / Instituto de Química - UNESP - Araraquara

Profª. Drª. VERA LUCIA ARANTES

Departamento de Engenharia de Materiais / Escola de Engenharia de São Carlos - USP - São Carlos

Prof. Dr. ITALO ODONE MAZALI

Departamento de Química Inorgânica / Instituto de Química - UNICAMP - Campinas

Prof. Dr. PAULO EDUARDO FORNASARI FARINAS

Departamento de Física / Universidade Federal de São Carlos - UFSCar - São Carlos

Araraquara, 11 de julho de 2019

Súmula Curricular

Dados pessoais

Nome: Caio Carvalho dos Santos
E-mail: caio.cvs@hotmail.com; caio.c.santos@unesp.br
Dados Curriculares

Formação
acadêmica/titulação:

- 2015 - 2019 Doutorado em Química
Universidade Estadual Paulista, UNESP, Instituto de
Química de Araraquara, São Paulo, Brasil.
Título: Síntese de nanopartículas de cobre e prata:
preparação e estabilidade coloidal de nanofluidos em meio
aquoso.
Orientador: Miguel Jafelicci Junior.
Coorientador: Wesley Renato Viali
Bolsista da: Conselho Nacional de Desenvolvimento
Científico e Tecnológico.
- 2013 - 2015 Universidade Estadual Paulista, UNESP, Instituto de
Química de Araraquara, São Paulo, Brasil.
Título: Síntese, preparação e estabilidade coloidal de
fluidos trocadores de calor a base de nanopartículas de
sulfeto de cobre em meio aquoso.
Orientador: Miguel Jafelicci Junior.
Bolsista da: Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal
de Nível Superior
- 2008 – 2012 Graduação em Licenciatura em Química.
Universidade Estadual Paulista, UNESP, Instituto de
Química de Araraquara, São Paulo, Brasil.

Produção bibliográfica:

Artigos completos publicados em periódicos:

- [1] B.E. Amantea, R.D. Piazza, J.R.V Chacon, **C.C. Santos**, T.P. Costa, C.O. Rocha, J.V. Brandt, D.R.M. Godoi, M. Jafelicci, R.F.C. Marques, Esterification influence in thermosensitive behavior of copolymers PNIPAm-co-PAA and PNVCL-co-PAA in magnetic nanoparticles surface, Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects, Volume 575, 2019, Pages 18-26, ISSN 0927-7757, <https://doi.org/10.1016/j.colsurfa.2019.04.011>.
- [2]. LUCENA, GUILHERME NUNES ; **DOS SANTOS, CAIO CARVALHO** ; PINTO, GABRIEL CARDOSO ; DA ROCHA, CAROLINE OLIVEIRA ; BRANDT, JOÃO VICTOR ; DE PAULA, ARIELA VELOSO ; JAFELICCI JÚNIOR, MIGUEL ; MARQUES, RODRIGO FERNANDO COSTA . Magnetic cross-linked enzyme aggregates (MCLEAs) applied to biomass conversion. JOURNAL OF SOLID STATE CHEMISTRY, v. 270, p. 58-70, 2019.
- [3]. BRANDT, JOÃO VICTOR ; PIAZZA, RODOLFO DEBONE ; **DOS SANTOS, CAIO CARVALHO** ; VEGA-CHACÓN, JAIME ; AMANTÉA, BRUNO ESTEVAM ; PINTO, GABRIEL CARDOSO ; MAGNANI, MARINA ; PIVA, HENRIQUE LUÍS ; TEDESCO, ANTONIO CLAUDIO ; PRIMO, FERNANDO LUCAS ; JAFELICCI, MIGUEL ; MARQUES, RODRIGO FERNANDO COSTA . Synthesis and colloidal characterization of folic acid-modified PEG-b-PCL Micelles for methotrexate delivery. COLLOIDS AND SURFACES B-BIOINTERFACES, v. 177, p. 228-234, 2019.
- [4] **SANTOS, CAIO CARVALHO DOS**; VIALI, WESLEY RENATO ; SILVA NUNES, ELOIZA ; ASSIS, D. R. ; AMANTEA, B. E. ; Jafelicci Jr,M. . Aqueous Nanofluids Based on Copper MPA: Synthesis and Characterization. <http://dx.doi.org/10.1590/1980-5373-mr-2017-0309>., v. 20, p. 104-110-104, 2018.
- [5] RODRIGUEZ, ANSELMO; ROCHA, CAROLINE; PIAZZA, RODOLFO ; **SANTOS, CAIO**; MORALES, MARCO ; FARIA, FERNANDO ; IQBAL, ZUBAIR ; BARBOSA, LUCAS ; CHAVES, YURI ; MARIUBA, LUIS ; JAFELICCI JR, MIGUEL ; MARQUES, RODRIGO . Synthesis, characterization and applications of maghemite beads functionalized with rabbit antibodies. NANOTECHNOLOGY, v. 29, p. 365701-365702, 2018.
- [6] VIALI, W. R. ; SILVA NUNES, E. ; **SANTOS, C. C.**; SILVA, SEBASTIÃO W. ; ARAGÓN, F. H.; COAQUIRA, J. A. H. ; MORAIS, P. C. ; JAFELICCI, M. . PEGylation

of SPIONs by polycondensation reactions: a new strategy to improve colloidal stability in biological media. *Journal of Nanoparticle Research*, v. 15, p. 1824, 2013.

Resumos publicados em Anais de congressos

- [1] Santos, Caio Carvalho dos, Viali. W. R., Jafelicci Jr., 6th International conference on multifunctional, hybrid and nanomaterials. Metallic nanoparticles in aqueous nanofluid: Preparation and colloidal stability of silver nanofluids. 2019. (Congresso)
- [2] Brandt, J. V., Piazza. D. R, Santos, Caio Carvalho dos, Jafelicci Jr., Marques. C. F. R., 6th International conference on multifunctional, hybrid and nanomaterials. Magnetic nanoparticles surface modified with PCL-PEG-Folic acid containing a disulfide bond trigger for drug delivery. 2019. (Resumo aceito)
- [3] Santos, Caio Carvalho dos, Viali. W. R., Jafelicci Jr., 6th Autoorg 2018. Silver aqueous nanofluid: preparation and colloidal stability of silver nanoparticles. 2018. (Congresso)
- [4] Santos, Caio Carvalho dos, Viali. W. R., Jafelicci Jr., São Paulo School of Advanced Science on Colloids. Synthesis silver nanoparticles, preparation and colloidal stability of fluid head exchangers in aqueous medium. 2018. (Congresso)
- [5] Santos, Caio Carvalho dos, Viali. W. R., Jafelicci Jr. M. XIX Brazilian Meeting on Inorganic Chemistry VI Latin American Meeting on Biological Inorganic Chemistry VIII Brazilian Meeting on Rare Earths. Synthesis of silver nanoparticles coated with amino acids: preparation and colloidal stability of nanofluids in aqueous medium 2018. (Congresso).
- [6] Santos, Caio Carvalho dos, Cruz. C. A., Piazza. D. R., Amantea. E. B., Marques. C. F. R., Jafelicci Jr. M. NANOMAT. Poly (vinylidene fluoride) nanoparticles with spions synthesized by miniemulsion method. 2017.
- [7] Santos, Caio Carvalho dos, Viali. W. R., Nunes. S. E, Assis. D. R, Jafelicci Jr. M. NANOMAT. Aqueous Nanofluids based copper MPA: Synthesis and Characterization. 2017. (Congresso).
- [8] Assis, D. R., Ueyama, V. N., Santos, C. C., Amantea, B.E, Costa, T. P., Jafelicci Jr. M., Davolos, M. R. NANOMAT. Silver nanoparticles synthesis in Langmuir films. 2017. (Congresso).
- [9] Amantea, B.E, Costa, T. P., Santos, C. C., Assis. D. R, Jafelicci Jr. M., MARQUES, R. F. C. NANOMAT. Esterification influence in thermosensitive behavior

of copolymers PNIPAm-co-PAA and PNVCL-co-PAA in magnetic nanoparticles surface. 2017. (Congresso).

Dedicatória

Dedico primeiramente à minha mãe, Mariza pela força e pelo apoio de sempre, meu verdadeiro porto seguro, sempre me incentivou a estudar e buscar meus objetivos, sempre me apoiou e me deu suporte para superar os desafios da vida, a pessoa em que me espelho e que espero sempre ser para ti ser motivo de alegrias e orgulho. Dedico este trabalho também aos meus irmãos por todo apoio e carinho que sempre tiveram por mim, ao meu pai pela força e compreensão em momentos difíceis. E por fim dedico este trabalho a Deus, por estar sempre comigo.

AGRADECIMENTOS

Durante esse longo caminho foram tantas pessoas a quem devo agradecer por contribuírem no desenvolvimento deste projeto, que se torna quase impossível não se estender nesse tópico. Gostaria muito de agradecer ao meu orientador professor Miguel Jafelicci Júnior pela orientação, incentivo nos momentos difíceis e desanimadores, pela sua compreensão, pela confiança no desenvolvimento do trabalho, pelas longas conversas em sua sala, sobre assuntos diversos, que foram tão importantes para mim e principalmente por todo auxílio no desenvolvimento deste trabalho.

Gostaria também de agradecer muito ao meu coorientador doutor Wesley Renato Viali que sempre me ajudou e ensinou, desde os meus primeiros dias em um laboratório de química na iniciação científica, até os dias de hoje nas correções e discussões dos trabalhos, ideias de experimentos e questionamentos. Tenho muito a agradecer a ele, por estar sempre me motivando, e incentivando para conseguirmos superar os desafios e dificuldades encontrados no percurso desta trajetória que agora culmina com o fechamento deste trabalho.

Também venho a agradecer cada um dos membros do grupo de pesquisa do LABORATÓRIO DE MATERIAIS MAGNÉTICOS E COLÓIDES, (LaMMC), sejam eles os mais novos, aos quais tentamos ensinar um pouco do que aprendemos ou aos mais velhos que hoje não fazem mais parte do grupo mais que de alguma forma deixaram suas contribuições até hoje para o grupo, tenho muito a agradecer a cada um dos integrantes deste grupo de pesquisa, pois todos de alguma maneira contribuíram para minha formação, seja pelas ajudas, pelas discussões e reflexões e também principalmente pelo excelente ambiente de trabalho do qual pude participar ao longo desses últimos anos de aperfeiçoamento dos meus conhecimentos.

Gostaria de agradecer também ao meu grande amigo Gustavo, que mais que um amigo se tornou meu grande irmão desde a época das disciplinas da graduação, da pós-graduação, e todas as discussões e reflexões diversas que tivemos nesse período.

Não menos importante, gostaria muito de agradecer aos técnicos e servidores do Instituto de Química por suas contribuições que permitiram a conclusão deste trabalho. Por fim, gostaria de agradecer às agências financiadoras, que tornaram possíveis a realização deste trabalho.

“Nunca desista porque encontrou um obstáculo!
Os desafios são o tempero da vida!”. (Autor desconhecido)

“A ciência nunca resolve um problema sem criar pelo menos outros dez”.
(George Bernard Shaw)

RESUMO

Materiais para obtenção de nanofluidos aquosos e estáveis por longos períodos foram investigados, utilizando-se nanopartículas metálicas revestidas com aminoácidos glicina e β -alanina. O uso de nanofluidos com alta condutividade térmica (k) devido às nanopartículas dispersas, tem como principal desafio a estabilização coloidal das dispersões para suprir a busca por trocadores de calor eficientes visando a refrigeração de sistemas miniaturizados com alta capacidade de gerar e liberar calor. A estabilidade coloidal do sistema evita a aglomeração e sedimentação das nanopartículas. As amostras de nanomateriais foram caracterizadas quanto à estrutura, morfologia e à distribuição de tamanho dos materiais. Comprovou-se a formação de partículas metálicas de prata esféricas, de mistura de prata/cobre e de cobre por diferentes técnicas, tais como a difratometria de raios X e as microscopias eletrônicas de transmissão e de varredura. A funcionalização com o aminoácido foi investigada por espectroscopia de absorção na região do infravermelho, a qual confirmou a presença de bandas características de aminoácido nas amostras. Após a dispersão em meio aquoso, as amostras de nanofluidos foram caracterizadas quanto à estabilidade cinética coloidal, que foi avaliada por espalhamento dinâmico de luz (DLS), potencial zeta (ζ) da superfície e por espectroscopia de absorção na região do visível (UV-Vis). A obtenção destes materiais foi proposta para o uso em nanofluidos aquosos com alta estabilidade coloidal, a obtenção dos nanofluidos de prata pura e do nanofluido de prata/cobre apresentaram resultados promissores para a transferência de calor em relação ao solvente base, demonstrando grande potencial para serem aplicados como fluidos de refrigeração comercial. Para os nanofluidos de prata, a funcionalização com os aminoácidos conferiu o valor de potencial Zeta acima de 20 mV (em módulo) muito próximo do pH=7, o que permitiria o uso dos nanofluidos produzidos em meios de pH menos corrosivos, visto que na literatura normalmente essas faixas de pH são extremamente básicas pH >9. Durante semanas o nanofluido de prata foi mantido em repouso sem a ocorrência de separação de fases, comprovando estabilidade coloidal adequada para fluidos refrigerantes. Além disso, a desestabilização da amostra em repouso foi observada pela floculação, e que a agitação do sistema dispersava reversivelmente. Em medidas cinética coloidal em função da temperatura (simulando as variações ocorridas em um processo real de refrigeração), ambos os nanofluidos de prata e de prata/cobre apresentaram

comportamento coloidal de dispersão estável e não foram observadas agregação ou dissolução das amostras durante os ensaios. Os nanofluidos de cobre mostraram-se um grande desafio ao trabalho e embora tenha sido possível sintetizar partículas de cobre metálico e funcionalizá-las com os aminoácidos. A estabilização em dispersão coloidal para obtenção de um nanofluido aquoso não foi satisfatória devido à oxidação e à dissolução das amostras.

Palavras-Chave: Nanofluidos, estabilidade coloidal, fluidos trocadores de calor aquosos.

ABSTRACT

Materials for the preparation of aqueous and stable nanofluids for long periods were investigated and functionalized using metal nanoparticles coated with amino acids glycine and β -alanine. The use of nanofluids with high thermal conductivity (k) has as main challenge the colloidal stabilization of the dispersions to supply the search for efficient heat exchangers aiming the cooling of miniaturized systems with high capacity to generate and release heat. The colloidal stability of the system avoids the agglomeration and sedimentation of the nanoparticles. The nanomaterials samples were characterized in terms of structure, morphology and size distribution. The formation of approximately spherical silver metal nanoparticles, of silver/copper and copper blends, was demonstrated by different techniques, such as X-ray diffraction and transmission and scanning electron microscopes. Functionalization with the amino acid was investigated by absorption spectroscopy in the infrared region, which confirmed the presence of amino acid characteristic bands in the samples. After dispersion in an aqueous medium, the nanofluid samples were characterized by the colloidal kinetic stability, which was evaluated by dynamic light scattering (DLS), surface zeta potential (ζ) and by absorption spectroscopy in the visible region (UV-Vis). The preparation of these materials was proposed for use in aqueous nanofluids with high colloidal stability, obtaining pure silver nanofluids and silver/copper nanofluid presented promising results for heat transfer in relation to the base solvent, showing great potential to be applied as commercial refrigeration fluids. For the nanofluids of silver the functionalization with the amino acids conferred the potential value Zeta above 20 mV (in module) very close to the pH = 7, which would allow the use of the nanofluids produced in means of pH less corrosive, since in the literature normally these pH ranges are extremely basic pH > 9. For weeks the silver nanofluid was kept at rest without the occurrence of phase separation, proving suitable colloidal stability for refrigerant fluids. In addition, the destabilization of the resting sample was observed by flocculation, and that the stirring of the system dispersed reversibly. In colloidal kinetic measurements as a function of temperature (simulating the changes occurring in a real refrigeration process), both silver and silver/copper nanofluids showed stable dispersion colloidal behavior and no aggregation or dissolution of the samples was observed during the essay. Copper nanofluids have proved to be a great challenge to the work and although it has been possible to synthesize metallic copper particles and

functionalize them with amino acids, stabilization in colloidal dispersion to obtain an aqueous nanofluid has not been satisfactory due to oxidation and dissolution of samples.

Keywords: Nanofluids, colloidal stability, aqueous heat exchanger fluids.

LISTA DE FIGURAS

FIGURA 1: EXEMPLO DE TAMANHO DE DIFERENTES MATERIAIS PARA EXEMPLIFICAR A FAIXA MANOMÉTRICA DE TAMANHOS. FONTE: ADAPTADO DE ROBERT VAJTAI 2013. ¹⁶	33
FIGURA 2: PROCESSOS DE HOMOAGREGAÇÃO E HETEROAGREGAÇÃO DE NP. FONTE: ADAPTADA DE TREFALT. ⁵³	36
FIGURA 3: APROXIMAÇÃO DO MODELO PARA UM SISTEMA DE DUAS PLACAS. FONTE: ELABORADO PELO AUTOR.	37
FIGURA 4: PERFIS DE FORÇA QUE ATUAM NO SISTEMA ENTRE DUAS PARTÍCULAS FIGURA 4A, E FIGURA 4B APRESENTAM OS PERFIS DE ENERGIA POTENCIAL DO SISTEMA. FONTE: ADAPTADO DE TREFALT 2014 ⁵³	39
FIGURA 5: REPRESENTAÇÃO DO COMPORTAMENTO DAS NANOPARTÍCULAS (NP) EM DIFERENTES SISTEMAS. I) DISPERSÃO DAS NP EM MEIO AQUOSO II) SISTEMA ONDE PREDOMINAM AS FORÇAS REPULSIVAS EM FUNÇÃO DO TEMPO E AS NP NÃO TENDEM A SEPARAR DE FASES, III) SISTEMA AO QUAL AS NP AGREGAM E IV) SISTEMA AO QUAL AS NP AGLOMERAM. FONTE: ELABORADO PELO AUTOR.....	41
FIGURA 6: ESQUEMA EXPERIMENTAL. FONTE: ELABORADO PELO AUTOR. .	49
FIGURA 7: NOMENCLATURA ADOTADA PARA OS NANOMATERIAIS SINTETIZADOS, SENDO O TEMPO UTILIZADO EM MINUTOS E A TEMPERATURA EM °C. FONTE: ELABORADO PELO AUTOR.	50
FIGURA 8: FOTOGRAFIAS DO NF PRODUZIDO PELAS NP EM ÁGUA. (A) INSTANTE INICIAL. (B) 20 SEGUNDOS APÓS. (C) 40 SEGUNDOS APÓS. (D) 180 SEGUNDOS APÓS. FONTE: ELABORADO PELO AUTOR.	65
FIGURA 9: ESPECTROS DE ABSORÇÃO NA REGIÃO DO UV-VISÍVEL AMOSTRA NPAGGLI/120030 APÓS A DISPERSÃO IMEDIATA EM ÁGUA ULTRAPURA. FONTE: ELABORADO PELO AUTOR.	66
FIGURA 10: ESPECTROS NO INFRAVERMELHO DAS AMOSTRAS DE GLICINA, NPAGGLI/120030C_SA E NPAGGLI/120030C_CA 10A) 4000 A 2000 CM ⁻¹ E 10B) 2000 A 550 CM ⁻¹ . FONTE: ELABORADO PELO AUTOR.	70
FIGURA 11: FTIR PARA AS AMOSTRAS DE FUNCIONALIZADAS COM GLICINA SEM O TRATAMENTO TÉRMICO. FONTE: ELABORADO PELO AUTOR.	71

FIGURA 12: FTIR PARA AS AMOSTRAS COM O TRATAMENTO TÉRMICO. FONTE: ELABORADO PELO AUTOR.	72
FIGURA 13: ESPECTROS NO INFRAVERMELHO DAS AMOSTRAS DE B- ALANINA, NPAGBALA120015C_SA E NPAGBALA120015C_CA. FONTE: ELABORADO PELO AUTOR.	74
FIGURA 14: FTIR PARA AS AMOSTRAS FUNCIONALIZADAS COM B-ALANINA SEM O TRATAMENTO TÉRMICO. FONTE: ELABORADO PELO AUTOR.	75
FIGURA 15: FTIR PARA AS AMOSTRAS DE FUNCIONALIZADAS COM B- ALANINA COM O TRATAMENTO TÉRMICO. FONTE: ELABORADO PELO AUTOR.....	76
FIGURA 16: A) DIFRATOGRAMAS DE RAIOS X DAS AMOSTRAS DE NP DE PRATA FUNCIONALIZADAS COM GLICINA ANTES E APÓS O TRATAMENTO TÉRMICO, B) AMPLIAÇÃO NA REGIÃO DE INTERESSE DA PRATA. FONTE: ELABORADO PELO AUTOR.	78
FIGURA 17: DIFRATOGRAMAS DE RAIOS X DA AMOSTRA DE NP DE PRATA FUNCIONALIZADAS COM GLICINA SINTETIZADAS EM ALTA ESCALA DIALISADA E LIOFILIZADA. FONTE: ELABORADO PELO AUTOR.....	79
FIGURA 18: DIFRATOGRAMAS DE RAIOS X DAS AMOSTRAS DE NP DE PRATA FUNCIONALIZADAS COM B-ALANINA. FONTE: ELABORADO PELO AUTOR.	80
FIGURA 19: IMAGENS DE SEM DOS NANOMATERIAIS OBTIDOS. (I) A, B E C SÃO AS IMAGENS DE ELÉTRONS SECUNDÁRIOS DA AMOSTRA NPAGGLI120030C_SA EM DIFERENTES MAGNIFICAÇÕES. FONTE: ELABORADO PELO AUTOR.	82
FIGURA 20: A) E B) SÃO IMAGENS DE ELÉTRONS SECUNDÁRIOS DA AMOSTRA NPAGGLI120030C_CA E C) IMAGEM DE ELÉTRONS RETROESPALHADOS. FONTE: ELABORADO PELO AUTOR.	83
FIGURA 21: A) E B) SÃO IMAGENS DE ELÉTRONS SECUNDÁRIOS DA AMOSTRA NPAGGLI120030C_CA APÓS A DIALISE EM DIFERENTES REGIÕES E C) É A MESMA REGIÃO ANTERIOR SÓ QUE ANALISADA POR ELÉTRONS RETROESPALHADOS. FONTE: ELABORADO PELO AUTOR. ..	84
FIGURA 22: MICROGRAFIAS DE ELÉTRONS SECUNDÁRIOS DAS AMOSTRAS A) NPAGGLI120040C_CA B) NPAGGLI120050C_CA E NPAGBALA120030C_CA. FONTE: ELABORADO PELO AUTOR.	85

- FIGURA 23: ESPECTRO DE XEDS DA AMOSTRA NPAGGL/120030C_CA. FONTE: ELABORADO PELO AUTOR. 86
- FIGURA 24: IMAGENS DE TEM DA AMOSTRA NPAGGL/120030C_CA A) IMAGEM TEM DE CAMPO CLARO, E INSERIDO NA IMAGEM ESTÁ O HISTOGRAMA DE CONTAGENS DA AMOSTRA, EM B) É APRESENTADO O PADRÃO DE DIFRAÇÃO DE ELÉTRONS DE ÁREA SELECIONADA E C) É APRESENTADA A IMAGEM DE ALTA RESOLUÇÃO DA AMOSTRA. FONTE: ELABORADO PELO AUTOR. 87
- FIGURA 25: IMAGENS DE TEM A) IMAGEM TEM DE CAMPO CLARO NPAGGL/120040C_CA, E INSERIDO NA IMAGEM ESTÁ O HISTOGRAMA DE CONTAGENS DA AMOSTRA, EM B) É APRESENTADO A IMAGEM DE CAMPO ESCURO EM C) IMAGEM TEM DE CAMPO CLARO NPAGGL/120050C_CA, E INSERIDO NA IMAGEM ESTÁ O HISTOGRAMA DE CONTAGENS DA AMOSTRA, EM D) É APRESENTADO A IMAGEM DE CAMPO ESCURO. FONTE: ELABORADO PELO AUTOR. 88
- FIGURA 26: ESPECTROS DE ABSORÇÃO NA REGIÃO DO VISÍVEL PARA AMOSTRA DE PRATA REVESTIDA COM GLICINA APÓS O TRATAMENTO TÉRMICO (NFAGGL/120030C_CA_TESTE), INSERIDO NA IMAGEM ESTÃO PRESENTES OS ESPECTROS DA AMOSTRAS NFAGGL/120040C, NFAGGL/120050C E NPAGBALA120015C A FOTOGRAFIA DAS CUBETAS MOSTRA A DIFERENÇA DA COLORAÇÃO DAS AMOSTRAS SINTETIZADAS A 30°C A ESQUERDA E A 50°C A DIREITA. FONTE: ELABORADO PELO AUTOR. 90
- FIGURA 27: ESPECTRO DE ABSORÇÃO NO VISÍVEL DA AMOSTRA NFAGGL/120030C_CA EM FUNÇÃO DO TEMPO NO INSERIDO NA FIGURA ESTÁ O GRÁFICO DA VARIAÇÃO DA ABSORBÂNCIA EM 420 NM OBSERVADA EM FUNÇÃO DO TEMPO. FONTE: ELABORADO PELO AUTOR. 91
- FIGURA 28: ESPECTROS DE ABSORÇÃO DA AMOSTRA NFAGGL/120030C_CA EM FUNÇÃO DA TEMPERATURA DE A) AQUECIMENTO DE 20 A 60°C E B) RESFRIAMENTO DA AMOSTRA ENTRE 60 A 20°C. FONTE: ELABORADO PELO AUTOR. 93

FIGURA 29: ESPECTROS DE ABSORÇÃO DAS AMOSTRAS

A)NFAGGLI/120040C_CA, B)NFAGGLI/120050C_CA E

C)NFAGBALA120015C_CA. FONTE: ELABORADO PELO AUTOR..... 95

FIGURA 30: DIÂMETRO HIDRODINÂMICO EM FUNÇÃO DO TEMPO PARA AS

AMOSTRAS NFAGGLI/120030C_CA A) AMOSTRA NÃO DIALISADA E B)
APÓS DIALISADA POR 14 DIAS (EM PRETO A AMOSTRA CUJO SOLVENTE
EVAPOROU DURANTE AS ANALISES, EM VERMELHO A AMOSTRA

REFEITA. FONTE: ELABORADO PELO AUTOR. 96

FIGURA 31: ESPALHAMENTO DE LUZ DINÂMICO EM FUNÇÃO DA

TEMPERATURA PARA A AMOSTRA NFAGGLI/120030C_CA. FONTE:

ELABORADO PELO AUTOR.101

FIGURA 32: TITULAÇÃO DE POTENCIAL ZETA PARA AS AMOSTRAS

NFAGGLI/120030C_CA, NFAGGLI/120040C_CA, NFAGGLI/120050C_CA E

NFAGBALA120015C. FONTE: ELABORADO PELO AUTOR.....102

FIGURA 33: ESPECTROS DE ABSORÇÃO NA REGIÃO DO VISÍVEL E INSERIDO

NO GRÁFICO SÃO APRESENTADOS OS VALORES DE DIÂMETRO
HIDRODINÂMICO EM FUNÇÃO DO TEMPO PARA A AMOSTRA

NFAGGLI/120030C_CA APÓS AJUSTE DO PH FINAL PARA 7,5. FONTE:

ELABORADO PELO AUTOR.104

FIGURA 34: DIÂMETRO HIDRODINÂMICO EM FUNÇÃO DO TEMPO PARA A

AMOSTRA DO NF NFAGGLI/120030C_CA APÓS AJUSTE DO PH FINAL PARA
7,5. FONTE: ELABORADO PELO AUTOR.....105

FIGURA 35: ESPECTROS DE ABSORÇÃO NA REGIÃO DO VISÍVEL EM FUNÇÃO

DO TEMPO PARA A AMOSTRA NFAGGLI30 APÓS AJUSTE DO PH FINAL

PARA 7,5. FONTE: ELABORADO PELO AUTOR.....106

FIGURA 36: PADRÃO DE DIFRAÇÃO DA AMOSTRA NPCUGLI/120080C_04_CA,

NPCUGLI/120080C_05_CA E NPCUGLI/120080C_06_CA E DOS PADRÕES DE
GLICINA(CCDC 904958), COBRE (JCPDS 4-836) E CU₂O (JCPDS 77-199).

FONTE: ELABORADO PELO AUTOR.116

FIGURA 37: ESPECTROS DE ABSORÇÃO DA AMOSTRA NPCUGLI/120080C_03

APÓS SER DISPERSA EM ÁGUA. FONTE: ELABORADO PELO AUTOR.118

FIGURA 38: ESPECTROS NO INFRAVERMELHO DAS AMOSTRAS DE GLICINA,

NPAGCUGLI/120030C_01 E NPAGCUGLI/120030C_02. FONTE: ELABORADO

PELO AUTOR.....123

FIGURA 39: XRD DAS AMOSTRAS NPAGCUGLI/120030C_01 E NPAGCUGLI/120030C_02. FONTE: ELABORADO PELO AUTOR.	124
FIGURA 40: ESPECTROS DE ABSORÇÃO NO VISÍVEL DA AMOSTRA NFAGCUGLI/120030C_01. FONTE: ELABORADO PELO AUTOR.	126
FIGURA 41: DLS DA AMOSTRA NFAGCUGLI/120030C_01 APÓS A DISPERSÃO DESTA EM ÁGUA ULTRAPURA. FONTE: ELABORADO PELO AUTOR.	127
FIGURA 42: DIÂMETRO HIDRODINÂMICO EM FUNÇÃO DO TEMPO PARA A AMOSTRA DO NF NFAGCUGLI30 APÓS AJUSTE DO PH FINAL PARA 7,5. FONTE: ELABORADO PELO AUTOR.	128

LISTA DE ESQUEMAS

ESQUEMA 1: NF SÃO DEFINIDOS COMO UMA DISPERSÃO ESTÁVEL DE NM EM UM FLUIDO TRADICIONAL DE REFRIGERAÇÃO. FONTE: ELABORADO PELO AUTOR.	29
ESQUEMA 2 : MÉTODOS DE ESTABILIZAÇÃO DE NP. FONTE: ADAPTADO DE SINGH, A.K. ⁶⁵	45
ESQUEMA 3: POSSÍVEL MECANISMO DE DESESTABILIZAÇÃO DOS NF PRODUZIDOS PELAS NP EM ÁGUA CONTENDO O AMINOÁCIDO APENAS ADSORVIDO EM SUAS SUPERFÍCIES. FONTE: ELABORADO PELO AUTOR.	67

LISTA DE EQUAÇÕES

EQUAÇÃO 1	27
EQUAÇÃO 2,	30
EQUAÇÃO 3,	36
EQUAÇÃO 4,	36
EQUAÇÃO 5.	37
EQUAÇÃO 6.	37
EQUAÇÃO 7,	37
EQUAÇÃO 8,	38
EQUAÇÃO 9,	38
EQUAÇÃO 10,	38
EQUAÇÃO 11,	38
EQUAÇÃO 12,	52
EQUAÇÃO 13,	53
EQUAÇÃO 14	55
EQUAÇÃO 15,	57

LISTA DE TABELAS

TABELA 1: CONDUTIVIDADE TÉRMICA DOS PRINCIPAIS ADITIVOS E FLUIDOS TRADICIONAIS UTILIZADOS NA ÁREA DOS NF.	30
TABELA 2: TIPOS DE DISPERSÕES COLOIDAIIS	34
TABELA 3: REAGENTES UTILIZADOS.	48
TABELA 4: CARACTERÍSTICAS SINTÉTICAS DOS NANOMATERIAIS DE PRATA OBTIDOS PELO MÉTODO DA REDUÇÃO QUÍMICA.....	58
TABELA 5: DESCRIÇÃO DOS NANOMATERIAIS DE PRATA OBTIDOS PELO MÉTODO DA REDUÇÃO QUÍMICA.	59
TABELA 6: PARÂMETROS SINTÉTICOS DOS NANOMATERIAIS DE PRATA OBTIDOS PELO MÉTODO DA REDUÇÃO QUÍMICA PARA OBTENÇÃO DOS NF AQUOSOS.	59
TABELA 7: CARACTERÍSTICAS SINTÉTICAS DOS NANOMATERIAIS DE COBRE OBTIDOS PELO MÉTODO DA REDUÇÃO QUÍMICA.....	60

TABELA 8: DESCRIÇÃO DOS NANOMATERIAIS DE PRATA/COBRE OBTIDOS PELO MÉTODO DA REDUÇÃO QUÍMICA.....	61
TABELA 9: CARACTERÍSTICAS SINTÉTICAS DOS NANOMATERIAIS DE PRATA OBTIDOS PELO MÉTODO DA REDUÇÃO QUÍMICA.....	63
TABELA 10: DESCRIÇÃO DOS NANOMATERIAIS DE PRATA OBTIDOS PELO MÉTODO DA REDUÇÃO QUÍMICA.	68
TABELA 11: PARÂMETROS SINTÉTICOS DOS NANOMATERIAIS DE PRATA OBTIDOS PELO MÉTODO DA REDUÇÃO QUÍMICA PARA OBTENÇÃO DOS NF AQUOSOS.	69
TABELA 12: ATRIBUIÇÃO DAS BANDAS DOS ESPECTROS NO INFRAVERMELHO DAS PRINCIPAIS AMOSTRAS DE PRATA FUNCIONALIZADAS COM GLICINA.	73
TABELA 13: ATRIBUIÇÃO DAS BANDAS DOS ESPECTROS NO INFRAVERMELHO DAS PRINCIPAIS AMOSTRAS DE PRATA FUNCIONALIZADAS COM GLICINA.	77
TABELA 14: DADOS OBTIDOS DA CARACTERIZAÇÃO TÉRMICA DA AMOSTRA DO NFAGGL/120030C_CA (2,3% Φ).	108
TABELA 15: DADOS OBTIDOS DA CARACTERIZAÇÃO TÉRMICA DA AMOSTRA DO NFAGGL/120030C_CA.	109
TABELA 16: RESUMO DOS RESULTADOS DOS NANOMATERIAIS DE COBRE OBTIDOS PELO MÉTODO DA REDUÇÃO QUÍMICA.....	112

LISTA DE SÍMBOLOS E ABREVIATURAS

$^{\circ}\text{C}$ (graus Celsius)	Unidade de temperatura
A	Área de Transferência
AA	Ácido L(+) Ascórbico
AS	Agente de Superfície
CA	Ácido Cítrico
C_p	Calor específico a pressão constante
D	Coeficiente de difusão
D_h	Diâmetro hidrodinâmico
D_{TEM}	Diâmetro médio por microscopia eletrônica de transmissão
EDS	Espectroscopia de energia dispersiva de raios X
EG	Etilenoglicol
$f(k_a)$	Função de Henry
h	Coeficiente de transferência de calor
HCl	Ácido clorídrico
HR-TEM	Microscopia eletrônica de alta resolução
HTC	Coeficiente de Transferência de Calor
k	Condutividade Térmica
K (Kelvin)	Unidade de temperatura
k_b	Constante de Boltzmann
K_{camada}	Condutividade térmica da nanocamada
k_{eff}	Condutividade térmica específica da solução
k_f	Condutividade térmica do líquido
k_p	Condutividade térmica do sólido
k_{pe}	Condutividade térmica modificada
LaMMC.	Laboratório de Materiais Magnéticos e coloides
M	Metro, unidade de comprimento
MN	Material(is) nanométrico(s)
NF	Nanofluido(s)
NP	Nanopartícula(s)

Q	Fluxo de Calor
S°	Entropia padrão
SEM	Microscopia Eletrônica de Varredura
T	Temperatura
TEG	Trietilenoglicol
TEM	Microscopia Eletrônica de Transmissão
U _e	Mobilidade eletroforética
W	Watts
XRD	Difratometria de raios X
ΔT	Variação de temperatura
Δt	Variação de tempo
ε	Constante dielétrica
ζ	Potencial Zeta
ρ _f	Massa específica do líquido
ρ _p	Massa específica do sólido
Φ	Fração volumétrica
φ _m	Fração Massica

Sumário

1.	Introdução	25
1.1	Motivação.....	25
1.2	Nanofluidos.....	28
1.3	Estabilidade coloidal dos nanofluidos.....	32
1.3.1	Meios Viscosos e estabilidade coloidal das NP	42
1.3.2	Baixa fração volumétrica de NP.	42
1.3.3	Partículas pequenas com alta densidade de carga na superfície	43
1.3.4	Funcionalização das NP.....	43
2.	Objetivos:.....	47
3.	Metodologia e Experimental:.....	48
3.1	Reagentes:	48
3.2	Método experimental:	48

3.3	Caracterização:.....	50
3.3.1	Difratometria de Raios X (XRD):.....	50
3.3.2	Espectroscopia no Infravermelho (FTIR):.....	51
3.3.3	Microscopia Eletrônica de Varredura (SEM):	51
3.3.4	Microscopia Eletrônica de Transmissão (TEM):.....	52
3.3.5	Espectrometria de emissão atômica por plasma acoplado (ICP-OES)	53
3.3.6	Espalhamento de Luz dinâmico (DLS):.....	53
3.3.7	Espalhamento de Luz dinâmico em função da temperatura:	54
3.3.8	Espectrofotometria de absorção na região do Ultravioleta-visível:	54
3.3.9	Espectrofotometria de absorção na região do Ultravioleta-visível em função da temperatura:.....	55
3.3.10	Potencial Zeta (ζ):.....	55
3.3.11	Condutividade térmica dos NF:	56
3.4	Síntese das NP/NF de Prata revestida com os aminoácidos pelo método da redução química.....	57
3.5	Síntese das NP/NF de Cobre revestida com os aminoácidos pelo método da redução química.....	59
3.6	Síntese das NP/NF de Prata e Cobre revestida com os aminoácidos pelo método da redução química.....	61
4	Resultados e discussão:.....	62
4.1	Síntese e caracterização das nanopartículas de prata.....	63
4.1.1	Espectroscopia na região do infravermelho (FTIR)	69
4.1.2	Difratometria de raios X (XRD)	78
4.1.3	Microscopia Eletrônica de Varredura (FEG-SEM) e Espectroscopia de raios X por dispersão de energia (XEDS):	81
4.1.4	Microscopia Eletrônica de Transmissão (TEM):.....	86
4.2	Caracterização dos NF de prata.....	89
4.2.1	Espectrofotometria de absorção na região do ultravioleta e visível (UV-visível).....	89
4.2.2	Espalhamento de luz dinâmico (DLS)	96

4.2.3	Titulação de potencial Zeta	102
4.2.4	Condutividade térmica do NF:	106
4.3	Síntese e caracterização das NP de cobre.	111
4.3.1	Difratometria de raios X (XRD)	113
4.4	Caracterização das NF de Cobre.	117
4.4.1	Espectrofotometria de absorção na região do ultravioleta e visível (UV-visível).....	117
4.4.2	Espalhamento de luz dinâmico (DLS)	118
4.5	Síntese e caracterização das NP prata/cobre.	122
4.5.1	Espectroscopia na região do infravermelho (FTIR)	122
4.5.2	Difratometria de raios X (XRD)	123
4.6	Caracterização das NF de prata/cobre.	125
4.6.1	Espectrofotometria de absorção na região do ultravioleta e visível (UV-visível).....	125
4.6.2	Espalhamento de luz dinâmico (DLS)	126
5	Conclusões:	129
6	Propostas	131
7	Referências	131

1. Introdução

1.1 Motivação

A energia é um agente primordial para o desenvolvimento econômico de uma nação, por atuar como uma fonte de geração de riquezas.^{1,2} Sua intensa exploração evidencia e está diretamente relacionada ao impacto ambiental causado pelas atividades humanas, gerando consequências ambientais como as mudanças climáticas, hoje tão discutidas.³⁻⁵ A relação entre produção de energia e desenvolvimento econômico é universalmente reconhecida e os dados históricos verificam que existe uma forte relação entre a disponibilidade de energia e a atividade econômica local.^{2,6}

Se há 50 anos atrás a principal preocupação relacionada à energia era o custo em sua utilização, hoje os riscos e os impactos ambientais associados à sua exploração são fatores de grande efeito na decisão do uso da matriz energética disponível a ser explorada.^{7,8} Isso se torna cada vez mais evidente à medida que a população mundial aumenta existe o aumento exponencial do consumo de energia das atividades industriais.^{2,9}

Relacionado a isso, hoje vivenciamos os efeitos causados pelo aquecimento global e pelas catástrofes nucleares ou ecológicas que nos mostram o quão urgente é a necessidade de utilização das fontes de energia renováveis. Infelizmente, energias limpas como energia solar, geotérmica ou eólica representam hoje apenas uma fração insignificante do balanço energético do planeta, embora o desenvolvimento destas tenha aumentado nos últimos anos. A transição do uso de combustíveis fósseis para o uso de energias renováveis é onerosa, seja em tempo ou em capital, o que mostra que outras estratégias são necessárias para suprir o desafio energético ao que vivemos.¹⁰

Nesse sentido, alcançar soluções para a exploração energética eficiente torna-se necessário à sociedade. Para isto, ações potenciais a longo prazo são imprescindíveis para alcançar o desenvolvimento sustentável, como por exemplo, melhorar a eficiência energética dos dispositivos eletrônicos, onde as áreas de transferência de calor desempenham um papel importante.^{11,12}

Este desafio tem sido o responsável pela busca cada vez maior dos cientistas por um gerenciamento energético mais eficiente com a finalidade de economizar

energia, para superar a crescente demanda energética mundial e os desafios causados pelas mudanças climáticas. Por exemplo, sistemas computadorizados podem gerenciar o uso relacionado ao consumo energético de sistemas na área de construções, na indústria, em empresas, fábricas e diversos equipamentos, seja de forma automática ou semiautomática.^{13,14}

Na busca por novos métodos mais eficientes de utilização energética, muitos sistemas utilizando materiais nanométricos (MN) surgiram como promessas para o desenvolvimento de novos dispositivos em diversas áreas.¹⁵ A manipulação de materiais na ordem de tamanho nanométrico deu origem ao que conhecemos hoje como nanotecnologia, mas o seu início é citado na célebre palestra do Nobel de física Richard Feynman em 1959, intitulada “*There’s Plenty of Room at the Bottom*” cuja tradução para o português seria “Há muito espaço” na qual ele sugere a ideia de controlar e manipular os átomos de maneira a produzir novos materiais com propriedades únicas.^{16,17}

Com o avanço da nanotecnologia e a intensa busca por novos dispositivos mais eficientes, tem se tornado cada vez maior a procura por equipamentos de alto desempenho compostos por sistemas integrados menores e mais leves.¹⁸ Sistemas miniaturizados apresentam diversas vantagens quando comparados aos seus sistemas precursores mais extensos. Em contrapartida, apresentam componentes capazes de gerar grandes quantidades de calor por unidade de área.¹⁹

A redução no tamanho associada à capacidade de realização de múltiplas tarefas afeta diretamente o desempenho e a eficiência do dispositivo, devido a este grande fluxo de calor gerado em pequenas áreas. Este fluxo de calor deve ser dissipado para promover o resfriamento do sistema afim de evitar a queda de performance do dispositivo e não prejudicar sua longevidade, portanto existe a necessidade urgente da produção de novos materiais com propriedades térmicas melhoradas.^{18,19}

De maneira geral, a performance de transferência de calor em um dispositivo segue a Equação 1.

$$Q = A \cdot \Delta T \cdot h,$$

Equação 1,

Nesta equação, Q é o fluxo de calor, A é a área de transferência de calor do dispositivo, ΔT é o gradiente de temperatura e h é o coeficiente de transferência de calor (HTC).¹¹

Como pode ser observado na Equação 1, para melhorar a troca de calor nos dispositivos podemos atuar aumentando qualquer um dos três parâmetros. Convencionalmente é realizado o aumento da área de superfície, geralmente através da utilização de sistemas contendo diversas aletas e microcanais, contudo, este método já alcançou seu limite. Quando os dispositivos são miniaturizados, a área de transferência de calor (A) é diminuída, reduzindo a capacidade de troca de calor.

Tal diminuição contraria o método clássico de melhorar a troca de calor do sistema (aumentando a área do sistema), pois a atual tendência de diminuição do tamanho acarreta em grandes fluxos de calor por unidade de área, mas permite a obtenção de dispositivos menores, mais leves e eficientes, em contrapartida a maneira tradicional de refrigeração acarreta em aumento do volume (tamanho e peso) do equipamento, o que geralmente não é desejado.^{11,19}

Podemos atuar variando o gradiente de temperatura (ΔT) do dispositivo, mas isso está associado a um aumento da temperatura do sistema que acarreta altos custos operacionais, o que normalmente não é desejável. Por fim, o último parâmetro que pode ser modificado é o coeficiente de transferência de calor (h), que tem sido intensamente estudado para melhorar a capacidade de troca térmica dos dispositivos, visto que os demais métodos já alcançaram seu limite.^{11,19}

Muitas pesquisas estão sendo realizadas com a finalidade de alterar diferentes parâmetros para melhorar o coeficiente de transferência de calor (h) de novos materiais.²⁰⁻²³ O desenvolvimento de materiais que apresentem uma transferência de calor mais eficiente é desejado para obter sistemas que economizem energia. Essa economia de energia tende a melhorar os dispositivos resultando em projetos de desenvolvimento sustentável.²⁴⁻²⁷

Embora a ideia de aumentar a capacidade de transferência de calor pareça recente e que tenha surgido como uma resposta à atual busca causada pela demanda energética crescente que nossa sociedade tem vivido nas últimas décadas, o desenvolvimento de compósitos (material multicomponente compreendendo domínios

de fase múltiplos [não gasosos] nos quais pelo menos um tipo de domínio de fase é uma fase contínua [iupac]) formados por uma suspensão de sólidos em um líquido com a intenção de desenvolver um líquido com maior condutividade térmica (k) é baseada em uma ideia centenária de Maxwell.^{22,28,29}

O sistema coloidal formado pela suspensão/dispersão de partículas sólidas em um meio líquido é classificado como sol.^{30,31} A ideia de Maxwell foi atualizada por Choi²⁸ através da utilização de partículas nanométricas que permitem a formação de sóis com maior estabilidade coloidal quando comparados, com as suspensões de partículas maiores, como por exemplo partículas micrométricas, que eram utilizadas e que podem causar entupimento, culminando na corrosão em sistemas de refrigeração.²⁹ Nesse contexto, o uso de nanomateriais (NM) desempenha um papel significativo no desenvolvimento destes novos materiais com maior eficiência na transferência de calor.

Contudo, um contraponto importante que surge, com a adição de partículas sólidas ao meio de dispersão, é o aumento da viscosidade do sol. Esse aumento tem um grande impacto no bombeamento do líquido refrigerante, podendo causar uma queda da pressão do sistema, ou necessitar de um aumento na potência da bomba que acarreta em um maior consumo energético, tornando o sistema inviável para utilização em um sistema de refrigeração real.^{32,33}

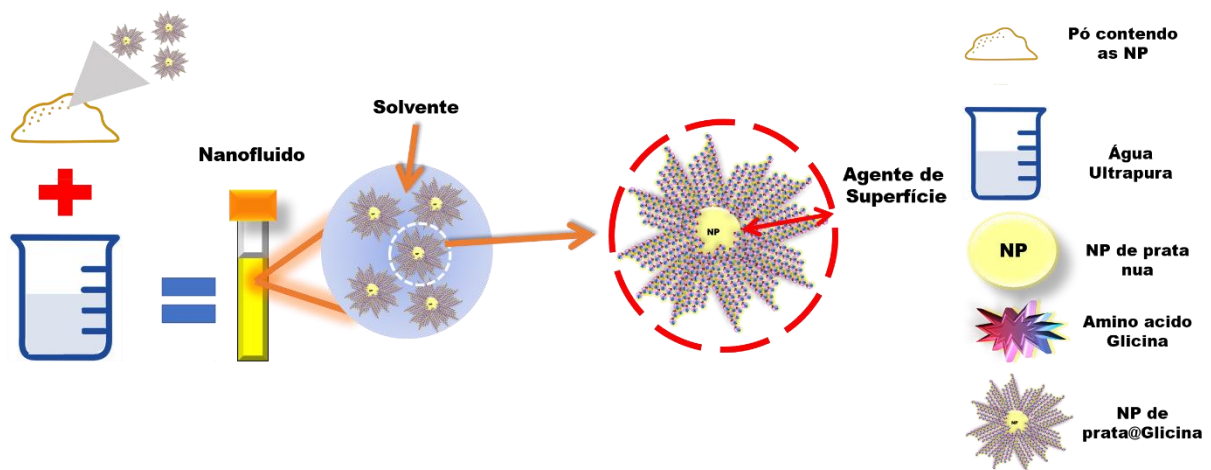
Portanto, é desejável a obtenção de novos materiais que permitam o desenvolvimento de fluidos com propriedades de dissipação de calor com alta eficiência, e que sejam estáveis química e coloidalmente e que não gerem um grande aumento na viscosidade do meio para que possam substituir os atuais fluidos de refrigeração.

1.2 Nanofluidos

Em 1985, o Laboratório Nacional Argonne (Argonne National Laboratory, [ANL]) deu início ao seu programa de pesquisas em refrigeração que posteriormente resultaria na criação de uma nova classe de materiais refrigerantes. Isso ocorreu diante do desafio de refrigeração de elementos ópticos de raios X de alta energia que exigiam a melhoria dos métodos clássicos de refrigeração. Tendo trabalhado com a refrigeração em microcanais utilizando como fluido refrigerante nitrogênio líquido, Choi

já havia observado que embora este apresentasse excelente troca de calor, os custos associados eram demasiadamente altos, o que o levaria a pensar em maneiras alternativas de refrigeração, e posteriormente o levou à concepção do termo nanofluidos(NF) que nomeou essa nova classe de materiais.^{29,34}

No começo da década de 90, esta foi uma atualização da ideia proposta por Maxwell, e ficou definida pela dispersão estável de nanomateriais (NM) em fluidos tradicionais de refrigeração (Esquema 1), em que o compósito formado apresenta um aumento na capacidade de transferência de calor quando comparado ao fluido refrigerante precursor.^{19,29,35}



Esquema 1: NF são definidos como uma dispersão estável de NM em um fluido tradicional de refrigeração. **Fonte:** Elaborado pelo autor.

A adição de NM (tais como cerâmicas, metais, ligas, semicondutores, derivados de carbono) aos fluidos convencionais usados na refrigeração líquida (tais como a água, o etilenoglicol [EG], os óleos e misturas), em concentrações relativamente baixas de nanopartículas (NP, [definidas como partículas com tamanho na faixa de 1 a 100 nm, pelo menos em uma das três dimensões]³⁶), resulta em sistemas com maior estabilidade coloidal, quando comparados à suspensão de partículas micrométricas nos mesmos fluidos base.³⁵ Além disso, NM podem fluir sem gerar problemas como entupimento dos sistemas de refrigeração e fornecem melhorias nas propriedades térmicas dos dispositivos, a baixa concentração das NP ainda pode evitar o aumento brusco da viscosidade do compósito.^{26,29,33,37,38}

Da literatura sabe-se que os fluidos tradicionais tais como água, EG e óleos apresentam baixa condutividade térmica (k) em relação aos demais materiais (Tabela 1).^{26,28,39,40}

Tabela 1: Condutividade térmica dos principais aditivos e fluidos tradicionais utilizados na área dos NF.

Material		Condutividade Térmica (W/mK)
Materiais Sólidos (condutores)	Cu	401
	Al	237
	Ag	428
	Au	318
	Fe	83,5
Sólidos Não metálicos	Al ₂ O ₃	40
	CuO	76,5
	Si	148
	SiC	270
	CNTs	~3000(MWCNTs)~6000(SWCNTs)
	BNNTs	260~600
Fluidos tradicionais	H ₂ O	0,613
	Etileno Glicol (EG)	0,253
	Óleo	0,145

Fonte: Adaptado de Choi 1998.³⁴

Portanto, ao combinar as propriedades de transporte de líquidos tradicionais de refrigeração com materiais que apresentam alta condutividade térmica (k), é possível obter compósitos com propriedades térmicas melhoradas. Também é conhecido que o aumento da eficiência da transferência de calor é um passo importante para alcançar economias de energia e, assim, atender às futuras necessidades globais de energia.¹¹

Com base na lei de Fourier (Equação 2) ou lei da condução térmica, o aumento da condutividade térmica do material é proporcional ao aumento do fluxo de calor,

$$j_Q = \frac{Q}{\Delta t} = \frac{kA\Delta T}{L},$$

Equação 2,

com j_Q igual ao fluxo de calor que atravessa de uma área para outra em um intervalo de tempo, Q é o calor transferido, Δt é a variação do tempo, k é a constante de proporcionalidade, conhecida como condutividade térmica do material, A é a área da seção reta perpendicular ao fluxo de calor e L é o comprimento da barra onde há a diferença de temperatura, ΔT .

Desde o surgimento do termo nanofluidos (NF) estes têm sido considerados promissores para atuar como fluidos trocadores de calor eficientes, melhorando o desempenho da transferência de calor e economizando energia para operar diferentes tipos de dispositivos que permitam a utilização de refrigeração líquida.⁴

Devido à crescente demanda de fluxos de calor e cargas de energia tem se exigido mais dos sistemas de refrigeração, tais como, em sistemas de motores ou transformadores de alta potência, permutadores de calor usados em painéis solares de água quente ou outros sistemas de refrigeração líquida no geral, que têm como um grande obstáculo a baixa condutividade térmica (k) da maioria dos fluidos refrigerantes tradicionais.^{19,26,29,34,35,41}

Com o avanço no desenvolvimento desta área nos últimos anos, as aplicações destes novos materiais têm se tornado cada vez mais amplas, indo além de usos voltados para a transferência de calor e alcançando ramos muito além como por exemplo até mesmo aplicações voltadas à biotecnologia.¹¹

Os NF podem ainda atuar no resfriamento de containers utilizados para transporte refrigerado, em equipamentos de soldagem, no corte de metais, na perfuração de poços, na refrigeração de motores podendo atuar não só como refrigerante, mas também como lubrificante dependendo das características tribológicas dos NF. Podem atuar também na refrigeração de sistemas eletrônicos de alta potência, visto que cada vez mais essas áreas necessitam de uma capacidade maior na dissipação do calor gerado, e prolongar a vida útil dos dispositivos refrigerados.^{1,12,18,28,29,33,42–45}

A baixa condutividade térmica (k) dos fluidos convencionais (0,1 - 0,6 W/mK a 25°C) aumenta com a adição de NM (10 - 430 W/mK nos elementos puros). Portanto, a adição das NP melhora a condutividade térmica da dispersão, gerando desde pequenos ganhos de eficiência térmica e até ganhos maiores do que cem por cento em alguns casos.

Uma melhor eficiência térmica é promissora para suprir parte da demanda energética, atuando como um sistema refrigerante mais econômico, promovendo uma melhor dissipação de calor em sistemas miniaturizados. Contudo, após quase 30 anos de pesquisas na área, o uso comercial destes sistemas não se tornou realidade.^{46,47}

Muito disso se deve ao fato de que a maioria das pesquisas na área ficaram centradas em entender o mecanismo responsável pelos aumentos excepcionais nas

propriedades térmicas, sendo a estabilidade coloidal desses sistemas muitas vezes negligenciada.⁴⁷

Por se tratar de um sistema heterogêneo bastante complexo, circulando em condições de trabalho laboriosas e por exigir grandes variações de temperatura sem a perda da estabilidade do sistema, o estudo das propriedades coloidais se torna primordial para obtenção de NF com potencial uso comercial. A utilização de diferentes estratégias para o ganho de estabilidade coloidal dos sistemas que visam impedir a aglomeração dos nanomateriais e a separação das fases, que causam desde a perda das propriedades térmicas até danos sérios aos sistemas de refrigeração são demasiadamente necessárias.¹⁹

Nesse contexto é observado um vasto campo interdisciplinar de pesquisa, no qual o conhecimento na área da ciência de coloides se faz necessário e é de extrema importância para o desenvolvimento de novos materiais que apresentem maior estabilidade e que tornem real a utilização desta nova classe de materiais.

Neste trabalho procurou-se a obtenção de NP metálicas (prata e cobre) e a funcionalização destes materiais (com os aminoácidos, glicina e β – alanina) para obtenção de NF com alta estabilidade coloidal. A escolha dos agentes de superfície foi baseada na utilização de moléculas multifuncionais com baixo custo, visando a obtenção de uma nova rota que permita o escalonamento dos sistemas para utilização industrial.

1.3 Estabilidade coloidal dos nanofluidos

Normalmente, a matéria é apresentada em três estados diferentes, sólido, líquido e gasoso.^{11,48,49} Já na natureza as substâncias por sua vez podem se apresentar na forma de substâncias puras ou misturas, existem as soluções que consistem de soluções homogêneas que apresentam uma única fase e as misturas heterogêneas que apresentam mais do que uma fase.⁴⁹ Por sua vez, os sistemas coloidais são aqueles nos quais um ou mais dos componentes apresentam pelo menos uma de suas dimensões dentro da faixa do intervalo de tamanho entre 1 nm e 1 μ m (exemplos de materiais de diferentes tamanhos são apresentados na Figura 1 adaptada de Robert Vajtai¹⁶). Embora esse intervalo não seja fixo (devido a casos

especiais como emulsões), portanto a ciência de coloides abrange desde macromoléculas até sistemas com pequenas partículas.^{31,50}

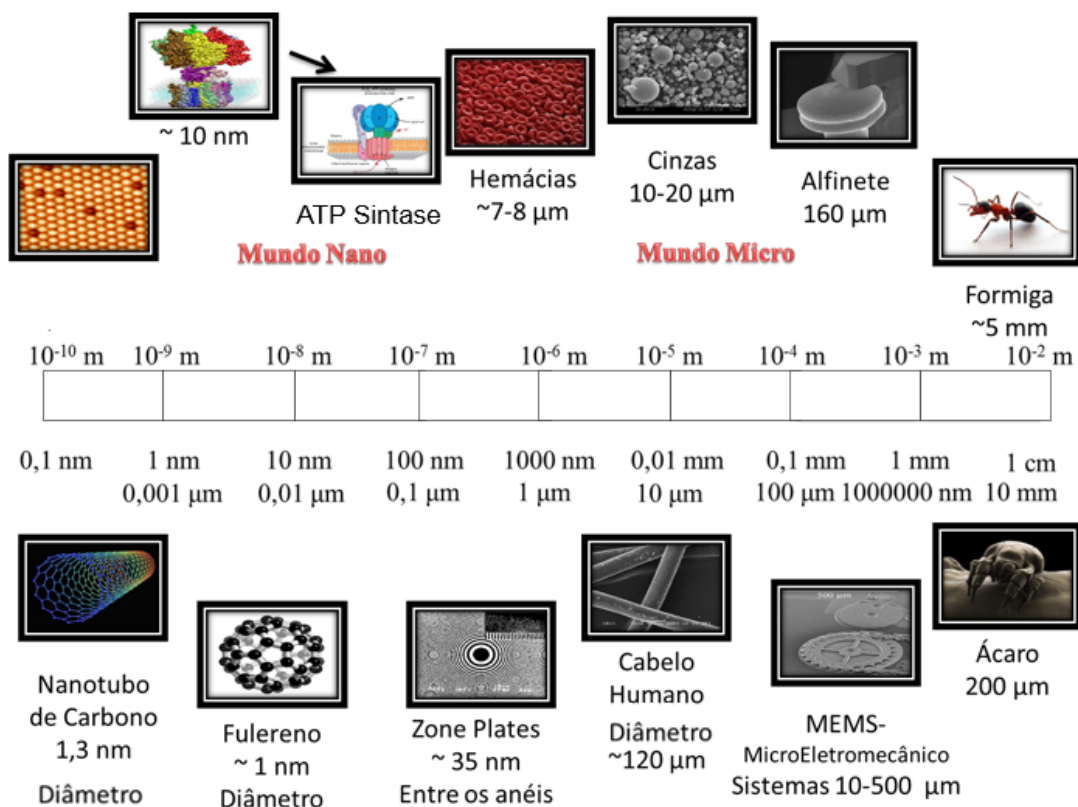


Figura 1: Exemplo de tamanho de diferentes materiais para exemplificar a faixa manométrica de tamanhos. **Fonte:** Adaptado de Robert Vajtai 2013.¹⁶

O aspecto característico da ciência dos coloides reside nas propriedades físico-químicas dos sistemas investigados, sejam estas as dimensões das partículas, a forma e flexibilidades destas, ou suas propriedades de superfície e as interações partícula-partícula ou partícula-solvente.^{31,51,52}

Os sistemas coloidais de maneira geral são agrupados em três categorias gerais:

- (1) Dispersões coloidais: termodinamicamente instáveis (devido à alta energia de superfície que apresentam), normalmente formam sistemas irreversíveis, que não são facilmente reconstituídos após a separação de fases.
- (2) Soluções verdadeiras de substâncias macromoleculares: termodinamicamente estáveis e reversíveis.
- (3) Coloides de associação: termodinamicamente estáveis.

Como foi mencionado no tópico anterior sobre a motivação do trabalho, os NF são classificados como um sistema coloidal do tipo sol, este tipo de sistema se enquadra dentro da categoria número 1 (dispersões coloidais).

As dispersões coloidais simples são constituídas por um sistema de duas fases.³¹ A fase denominada como fase dispersa é aquela na qual estão contidas as partículas e o meio de dispersão é o meio contínuo no qual as partículas se distribuem. As dispersões coloidais podem ser classificadas de acordo com as fases que as constituem conforme o observado na Tabela 2.^{30,31}

Tabela 2: Tipos de dispersões coloidais

Fase dispersa	Meio de dispersão	Nome	Exemplos
Líquido	Gás	Aerosol Líquido	Névoas e sprays líquidos
Líquido	Líquido	Emulsão	Leite e maionese
Líquido	Sólido	Emulsão sólida	Opala, pérola
Sólido	Gás	Aerosol sólido	Fumaça, poeira
		Sol, suspensão coloidal ou pasta (altas concentrações)	
Sólido	Líquido		Pasta de dente e ouro coloidal
Sólido	Sólido	Suspensão sólida	Plásticos pigmentados
Gás	Líquido	Espuma	Espumas de sabão
Gás	Sólido	Espuma sólida	Poliestireno expandido

Fonte: Adaptado de Duncan J.Shaw 1992.³¹

Quando uma partícula sólida é dispersa em um meio líquido, fica sujeita a um balanço de forças que será responsável pela estabilidade coloidal do sistema. Por exemplo, Heyd demonstra, de maneira simples, a influência do diâmetro de uma NP esférica isolada adicionada em meio líquido.³⁵ É observado que a viscosidade do meio tem um papel fundamental no tempo de estabilidade coloidal do NM, e que para

materiais com alta viscosidade como, por exemplo, a glicerina a estabilidade coloidal por um maior período geralmente é garantida mesmo para aglomerados de NP.³⁵

Em um sistema real, milhões de partículas estão dispersas na fase contínua, o que torna o sistema mais complexo, uma vez que passam a existir contribuições devido às interações entre as partículas que compõem o sistema. NP possuem uma elevada energia de superfície e quando estas se aproximam uma das outras, tendem a se aglomerar a fim de diminuir esta energia.⁵³

A aglomeração das NP pode ocorrer através de mecanismos de floculação ou ainda através da coagulação das partículas.⁵⁴⁻⁵⁶ Para um sistema com baixa estabilidade coloidal, a taxa de coagulação do sistema é proporcional à frequência com que as NP colidem umas com as outras. Como este processo depende principalmente do movimento browniano ao qual as NP estão sujeitas, e este é função da temperatura, fica claro o porquê de negligenciar a estabilidade coloidal destes sistemas impacta diretamente a produção de NF com alta estabilidade coloidal.⁵⁴

Outro fator extremamente importante são as interações entre as partículas que podem ocorrer através de forças eletrostáticas repulsivas e forças fracas do tipo Van der Waals.^{51,53} Quando dispersamos uma partícula em um solvente como a água, as forças eletrostáticas sempre estão presentes devido à ionização na superfície das partículas, o que leva a formação da dupla camada elétrica que é responsável pela repulsão eletrostática entre as NP que pode conferir estabilidade coloidal ao sistema.³¹ Por outro lado, as forças fracas do tipo Van der Waals são forças atrativas que tendem a levar à aglomeração/agregação e desestabilização do sistema.³⁵

Em NF aquosos as forças dominantes no sistema são as forças eletrostáticas e as forças de Van der Waals, portanto, o que permite utilizar a teoria DLVO, desenvolvida por Derjaguin, Landau, Vervy e Overbeck para entender a estabilidade coloidal com base na combinação simples das energias de interação do sistema.³⁵ Atualmente essa teoria representa a base da compreensão das interações entre partículas em um sistema coloidal e como ocorrem os mecanismos de agregação destas NP.

Esta teoria inicialmente foi formulada para descrever as interações entre interfaces idênticas (homoagregação), posteriormente estes conceitos foram utilizados para expandir a teoria para interfaces diferentes (sistema assimétrico) e a agregação de partículas diferentes (heteroagregação). A Figura 2 simplifica os dois tipos de agregação, a heteroagregação pode ainda ser utilizada em casos onde a

discrepância de tamanho entre as partículas é tal que o processo pode ser aproximado pela deposição de partículas em um substrato.⁵³

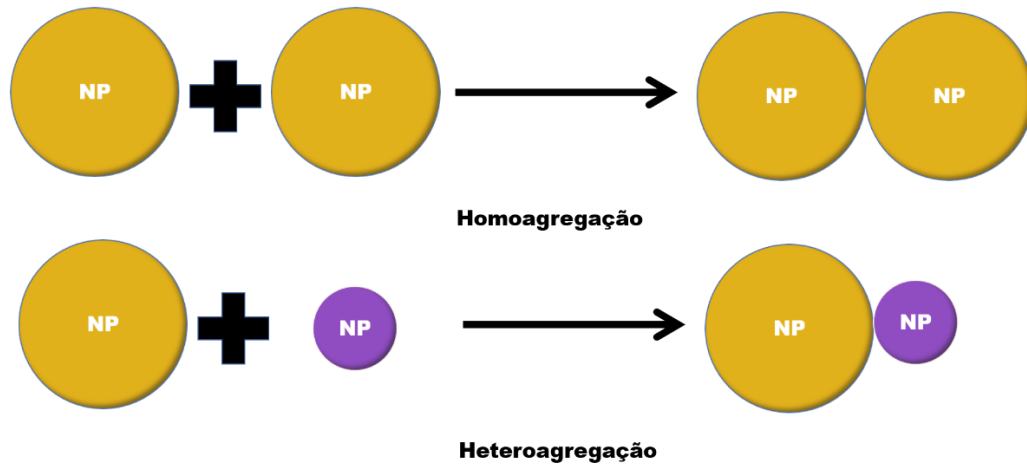


Figura 2: Processos de homoagregação e heteroagregação de NP. **Fonte:** Adaptada de Trefalt.⁵³

Em um sistema constituído por duas partículas coloidais, a força $F(h)$ que atua entre estas partículas separadas por uma distância (h) está relacionada à energia livre $W(h)$ que considera como modelo duas placas separadas por uma distância h por unidade de área por meio da aproximação de Derjaguin (Figura 3),

$$F(h) = 2\pi R_{eff} W(h)$$

Equação 3,

com raio efetivo igual,

$$R_{eff} = \frac{R_+ R_-}{R_+ + R_-}$$

Equação 4,

com R_+ e R_- igual aos raios das duas partículas envolvidas.

Para sistemas simétricos em que as partículas têm o mesmo raio R , temos $R_{eff} = R/2$. Esta aproximação é válida quando o tamanho das partículas é maior em comparação com o alcance das forças envolvidas, o que é normalmente o caso na maioria dos sistemas coloidais, exceto para NP pequenas.⁵³ A Figura 3 mostra o modelo para um sistema se comportando como duas placas paralelas.

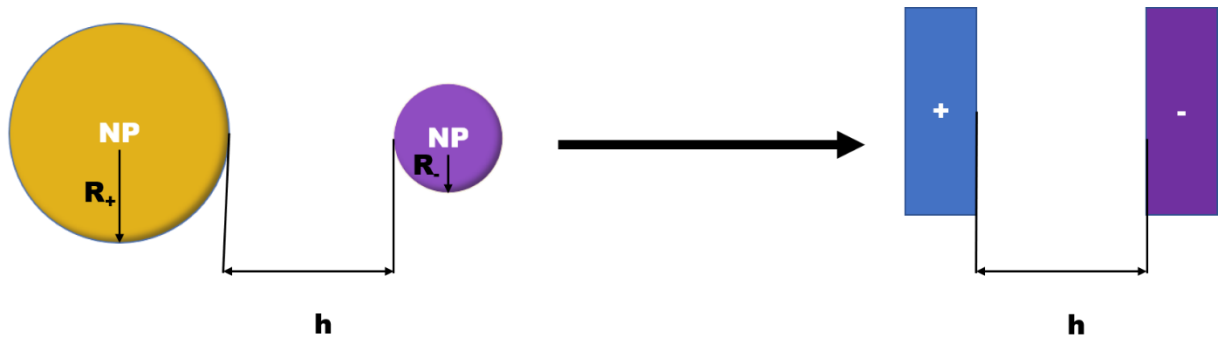


Figura 3: Aproximação do modelo para um sistema de duas placas. **Fonte:** Elaborado pelo autor.

Uma vez que seja conhecida a força entre as partículas do sistema, é possível calcular a energia livre entre as duas partículas através da integral da força.

$$U(h) = \int_h^{\infty} F(h') dh'$$

Equação 5.

A teoria da DLVO assume que a energia livre por unidade de área pode ser aproximada pela soma de duas contribuições,

$$W(h) = W_{vd}w(h) + W_{dl}(h)$$

Equação 6.

Essas referem-se às duas interações presentes no sistema, as forças eletrostáticas provenientes da dupla camada elétrica e a força de Van de Waals. As forças fracas estão quase sempre presentes e são resultantes dos dipolos rotativos ou flutuantes dos átomos e moléculas. Sendo na situação mais simples modelada por,

$$W_{vd}w(h) = -\frac{H}{12\pi h^2}$$

Equação 7,

com H conhecido como constante de Hamaker.

Na maioria das situações, a constante de Hamaker é considerada positiva e desse modo as forças de Van der Waals atuam como forças atrativas no sistema. As interações da dupla camada elétrica são de extrema importância para sistemas

contendo pequena quantidade de eletrólitos. A interação da energia livre pode então ser aproximada como,

$$W_{dl}(h) = \left(\frac{2\sigma_+\sigma_-}{\varepsilon_0\varepsilon\kappa} \right) e^{-kh},$$

Equação 8,

com σ_+ e σ_- são as densidades de carga superficial por unidade de área da superfície da direita e esquerda, ε_0 é a permissividade do vácuo, ε a constante dielétrica da água e κ é o inverso do comprimento de Debye. Este último é dado por,

$$\kappa^{-1} = \left(\frac{k_B T \varepsilon_0 \varepsilon}{2q^2 N_A I} \right)^{1/2} = \frac{0,3 \text{ nm}}{\sqrt{I}},$$

Equação 9,

com q é a carga elementar, N_A é a constante de Avogadro, I é a força iônica do sistema, k_B é a constante de Boltzmann e T é a temperatura absoluta em Kelvin. A segunda igualdade é uma aproximação válida para água em temperatura ambiente. A força iônica da solução é calculada por,

$$I = \frac{1}{2} \sum_i z_i^2 c_i,$$

Equação 10,

com z_i é a valência do íon, c_i sua concentração expressa em mol L⁻¹. A força iônica do sistema é igual à concentração de uma solução salina contendo íons monovalentes e maior para soluções salinas contendo íons multivalentes. Pode-se também caracterizar o substrato pelo seu potencial elétrico de superfície $\psi_{\pm}$,

$$\sigma_{\pm} = \varepsilon_0 \varepsilon \kappa \psi_{\pm},$$

Equação 11,

A Equação 11 descreve a energia livre da dupla camada como uma aproximação de superposição, e é precisa para separações de superfícies maiores e baixas densidades de carga de superfície.⁵³

Na Figura 4 são apresentados os diagramas de força e energia potencial simulados por Trefalt, em um sistema simétrico, ou seja, no qual as partículas apresentam o mesmo tamanho de raio (R) e mesma densidade de carga de superfície (σ) considerando a interação entre duas partículas idênticas em função da distância

de separação entre elas.⁵³ Estas situações são tipicamente encontradas em suspensões coloidais reais, onde todas as partículas são idênticas, ou pelo menos muito similares. Como podemos observar na Figura 4, o perfil total da DLVO é formado pelas contribuições das forças provenientes da dupla camada elétrica e das interações de Van der Waals.

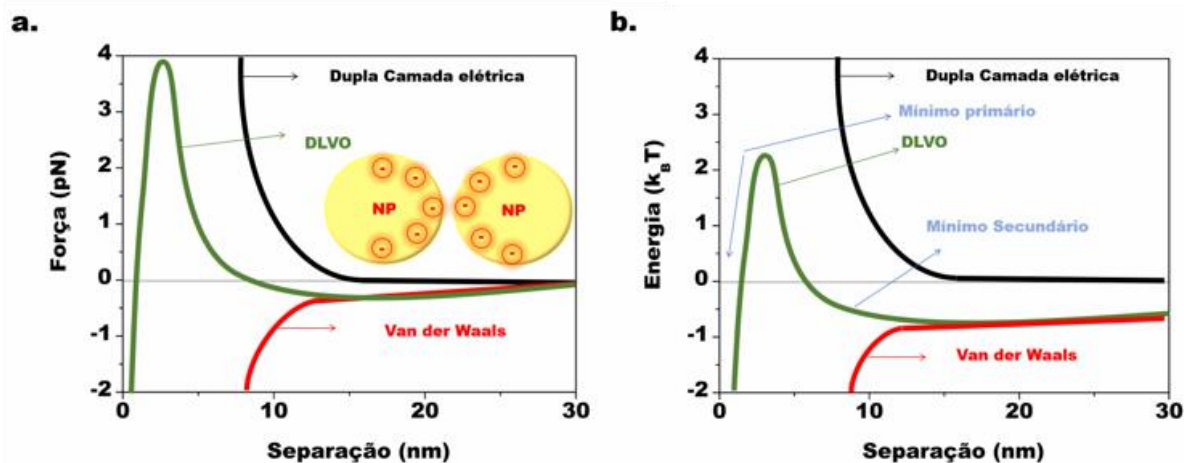


Figura 4: Perfis de força que atuam no sistema entre duas partículas Figura 4a, e Figura 4b apresentam os perfis de energia potencial do sistema. **Fonte:** Adaptado de Trefalt 2014⁵³

A região na Figura 4b, denominada de mínimo primário, consiste de um poço de energia no qual a separação entre as partículas é tão pequena que as forças atrativas se tornam predominantes embora ainda existam forças repulsivas atuando. À medida em que a distância entre as partículas aumenta, o perfil de energia passa por uma região de máximo e logo após um pequeno poço de energia é observado, este poço é conhecido como mínimo secundário.^{35,51}

Em situações simétricas, os perfis são os mesmos, independentemente do sinal da carga (positivo ou negativo), podendo variar em função tanto em força iônica como da densidade de cargas da superfície das partículas. Como fora relatado por Trefalt, sistemas que apresentam baixa força iônica ou alta densidade de cargas de superfície são dominados pelas forças repulsivas, pois a contribuição da dupla camada elétrica é mais efetiva. Por outro lado, em sistema com alta força iônica ou baixa densidade de cargas de superfície, a interação dominante são as forças de Van der Waals.^{51,53}

Quando as partículas são dispersas em um meio aquoso, como fora mencionado anteriormente, elas estão sujeitas ao balanço de forças. Então para um sistema onde as forças predominantes sejam as forças repulsivas, isto levará a

formação de uma dispersão estável na qual não deverá ocorrer a aglomeração e agregação das partículas (este sistema é o desejável em um NF).

Quando as forças atrativas forem predominantes no sistema, as partículas se aproximarão umas das outras, levando à formação de aglomerados nas formas de dímeros e trímeros. Estes que posteriormente se aglomeram formando flocos maiores, levando a separação de fases do sistema e, portanto, o sistema é considerado instável coloidalmente.⁵⁴⁻⁵⁶

A formação de agregados ocorre quando a atração das partículas leva ao mínimo primário de energia. Nessas condições, o sistema é considerado incapaz de retornar para condição anterior de dispersão das partículas. Por outro lado, quando essa etapa ocorre na região do mínimo secundário é dito que as partículas formam aglomerados e nessas condições muitas vezes as partículas podem ser dispersas novamente com a adição de energia ao sistema.⁵¹ Essas situações são esquematizadas na (Figura 5).

De maneira geral, a teoria da DLVO é capaz de prever situações experimentais com precisão, sendo capaz, de em alguns casos, descrever as forças de interações predominantes no sistema bem como a taxa de agregação das partículas.

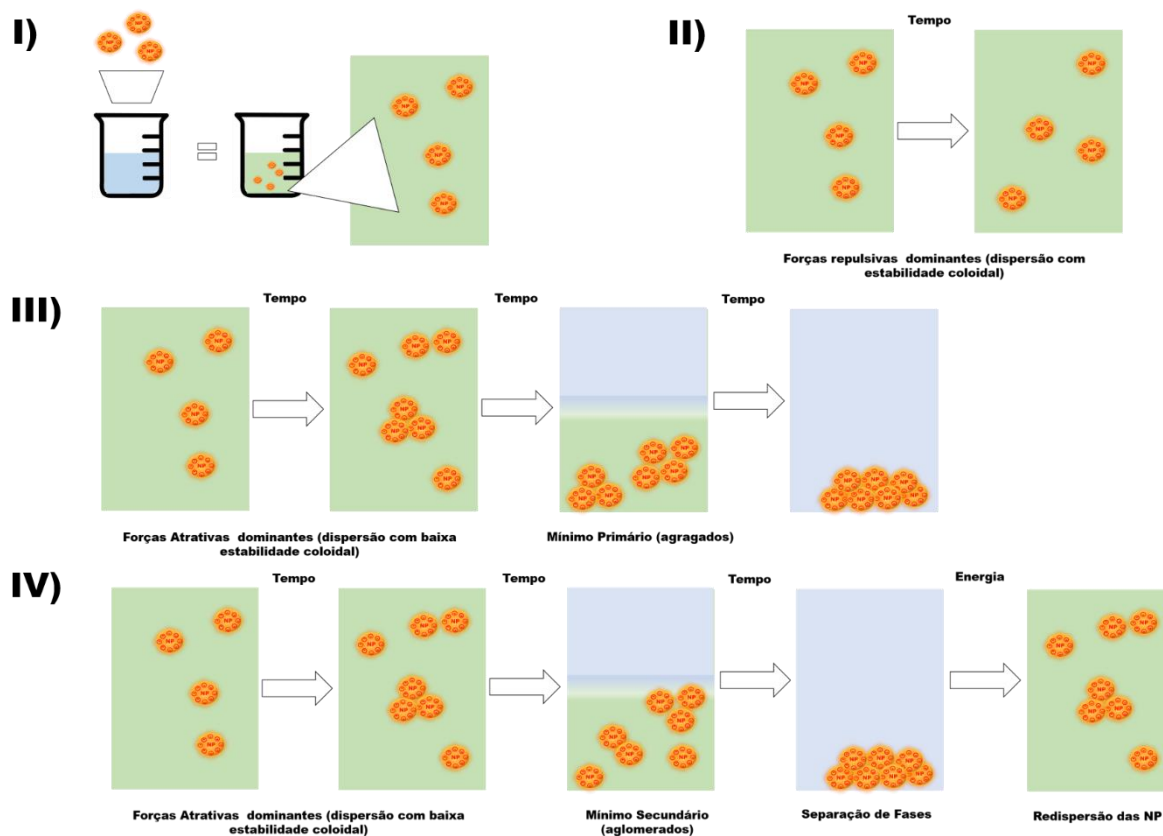


Figura 5: Representação do comportamento das nanopartículas (NP) em diferentes sistemas. I) Dispersão das NP em meio aquoso II) Sistema onde predominam as forças repulsivas em função do tempo e as NP não tendem a separar de fases, III) sistema ao qual as NP agregam e IV) sistema ao qual as NP aglomeram. **Fonte:** Elaborado pelo autor.

Como foi discutido anteriormente, para que um NF tenha uma aplicação real, faz-se necessário que este tenha alta estabilidade coloidal, ou seja, que as NP que o compõe não formem aglomerados ou agregados em função do tempo. Porém, como evitar que isso ocorra? Na literatura que aborda as dispersões coloidais é de conhecimento que para diminuir a taxa de aglomeração das NP, pode-se utilizar diferentes estratégias tais como: a utilização de um meio dispersante viscoso, baixa fração volumétrica de NP, partículas pequenas com alta densidade de carga na superfície e a funcionalização das NP.^{18,19,33,35,57}

No caso de dispersões aquosas, baixos valores de força iônica favorecem a estabilidade coloidal do sistema. O controle do pH permite a utilização do NF na região onde as NP apresentam maior densidade de carga e por fim, embora este autor não concorde, na literatura também é muito discutido a utilização do uso de ultrassom de alta energia para favorecer a dispersão dos nanomateriais.^{19,29,35}

1.3.1 Meios Viscosos e estabilidade coloidal das NP

Como já mencionado anteriormente, uma maneira de aumentar a estabilidade coloidal em uma dispersão de NP como as formadas por NF é a utilização de fluidos-base com alta viscosidade, tais como diferentes tipos de óleos refrigerantes e glicerina. Na literatura de NF, muitos trabalhos abordam essa estratégia (muitas vezes sem perceber-la) para obtenção de NF com maior estabilidade coloidal através da dispersão de diferentes NP de óxidos suspensos em diferentes meios como etileno glicol e óleos mais viscosos. Como o esperado, quando os autores mencionam a estabilidade destes NF os meios com maior viscosidade apresentam maior estabilidade coloidal, visto que um aumento da viscosidade do meio diminui a difusão das NP, diminuindo o número de colisões entre as NP, o que reduz a taxa de aglomeração/agregação destas, e portanto aumenta o tempo em que o NF permanece estável coloidalmente.^{22,35,55}

1.3.2 Baixa fração volumétrica de NP.

Esta foi uma das estratégias utilizadas no desenvolvimento deste trabalho, visto que o interesse no estudo de NF se deve ao fato do caráter anômalo que surge com a adição de NP ao fluido base, o que normalmente causa incrementos mais elevados que previstos pelos modelos tradicionais nas propriedades térmicas do NF mesmo para menores concentrações de NP.^{43,58,59} Nesse sentido, esta estratégia permite a obtenção de sistemas coloidais com maior estabilidade, pois em uma menor concentração de NP ocorrerá uma menor quantidade de choques efetivos entre as NP e desse modo a taxa de aglomeração/agregação também será menor, aumentando o tempo em que o NF permanece estável coloidalmente.⁵⁵

Além disso, uma pequena quantidade de NP não altera a viscosidade final do NF, o que é extremamente benéfico, visto que para muitos NF da literatura ocorre um aumento significativo da viscosidade após a adição das NP. Com isso, ocorre uma perda da eficiência do NF, visto que para a circulação do mesmo é necessário para o seu bombeamento. E o aumento da viscosidade faz necessário um aumento na potência da bomba de refrigeração, o que pode tornar o ganho nas propriedades térmicas quase nulo devido a este consumo extra de energia.^{19,27–29,33,35,60}

1.3.3 Partículas pequenas com alta densidade de carga na superfície

Embora na literatura seja demonstrado que as propriedades térmicas apresentarem ganhos maiores em função do aumento do tamanho das NP, para a estabilidade coloidal do sistema isso não se torna tão válido.⁶¹ Considerando um sistema formado pela mesma quantidade de NP com estabilidade química (como por exemplo NP de SiO₂) dispersos em um meio aquoso. Embora um aumento no raio (R) das NP permita um pequeno ganho nas propriedades térmicas do sistema (condutividade térmica), para as propriedades coloidais, esse aumento resultará em um grande impacto no balanço de forças do sistema, por exemplo, uma maior contribuição da força gravitacional, a qual será mais significativa e com isso, o NF produzido deverá ser menos estável.⁵⁶ Na literatura de NF muitas vezes é criticado o uso de NP menores mencionando ainda que estas apresentam baixa estabilidade e agregam rapidamente, nesse sentido cabe ressaltar que muitas vezes são desconsiderados diversos fatores, tais como a estabilidade química da NP utilizadas e o uso de agentes de superfície.

Por fim, cabe ressaltar a importância do uso de NP que apresentam uma alta densidade de carga, pois como fora discutido anteriormente a densidade de carga contribuirá para o balanço de forças de maneira a fornecer estabilidade eletrostática às NP, diminuindo a colisão entre elas e portando diminuindo a taxa de aglomeração/agregação e aumentando a estabilidade coloidal do NF.⁵¹

1.3.4 Funcionalização das NP.

Embora este seja um tema comum na área de química de nanomateriais (NM), na área multidisciplinar ao qual os NF pertencem, este ainda é um tema bastante polêmico.^{19,35} Para muitos autores renomados da área, o uso de agentes de superfície é visto como prejudicial para obtenção de NF.³⁵ Como mencionado anteriormente, as primeiras pesquisas na área tiveram início no começo da década de 1990 e embora muito tenha sido investido na área desde então, após pouco mais de 30 anos de pesquisa, poucos eram os artigos que apresentaram NF com potencial real para serem utilizados.⁶² Muito disso se deve ao fato de que as pesquisas iniciais focaram principalmente em tentar simplificar o sistema e para isso davam preferência ao uso

NP sem revestimento para o estudo das propriedades diretas das NP sobre o compósito.^{18,34,63}

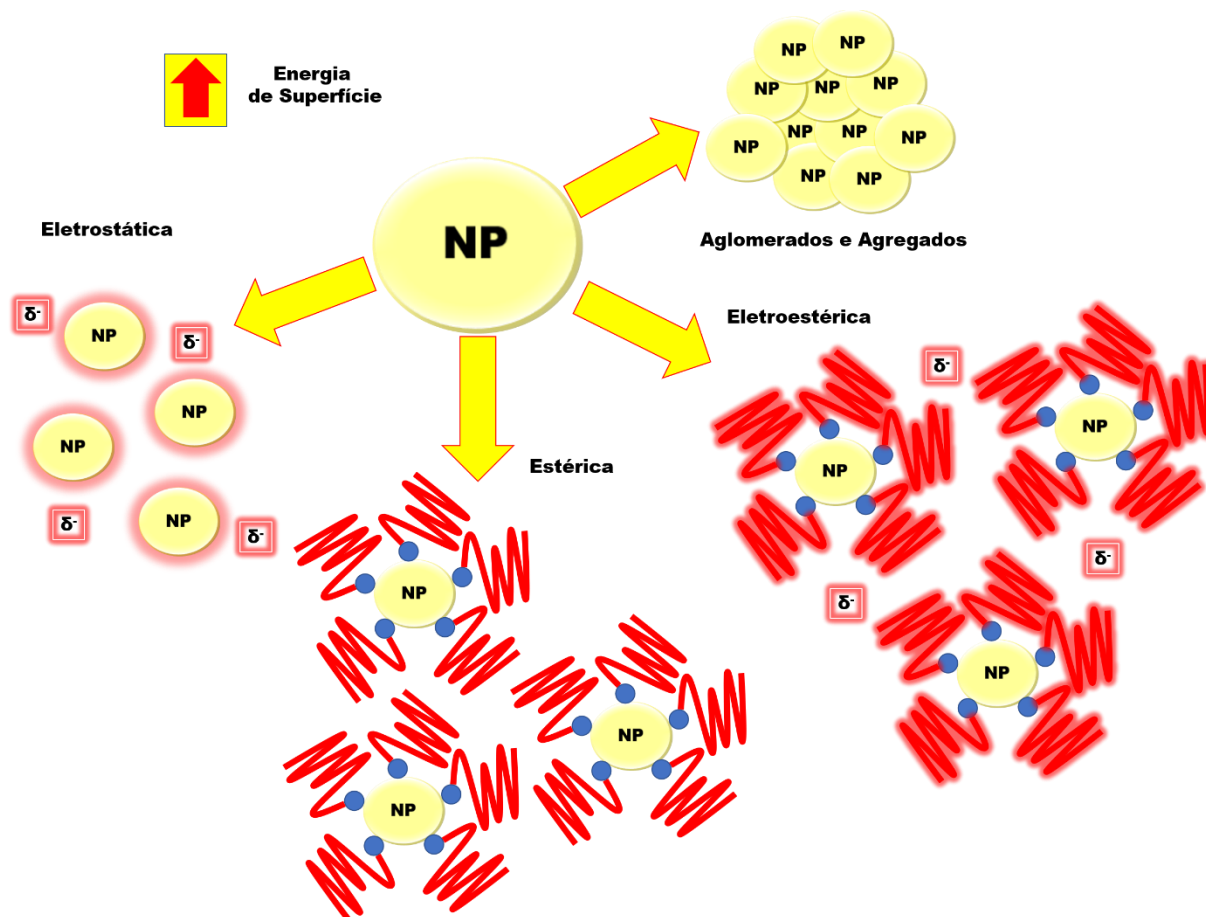
Em decorrência disso não observamos quase em nenhum dos trabalhos dos anos iniciais, informações sobre a estabilidade coloidal dos sistemas produzidos. Os poucos que posteriormente apresentam imagens dos NF produzidos ou mencionam sobre a estabilidade coloidal desses sistemas, mostram que os NF produzidos não possuem estabilidade coloidal nenhuma, sedimentando durante as medidas ou em poucas horas após a síntese dos NF.^{59,64}

Mais recentemente, a literatura na área tem se dado conta da importância da funcionalização das NP para obtenção de sistemas com alguma estabilidade coloidal, mesmo assim é comum encontrar autores mais conservadores questionando o uso de agentes de superfície, por estes poderem degradar nas condições de uso e principalmente por eles diluírem a condutividade da NP pura através de resistências de interfaces.

Embora estas sejam questões válidas para criticar o uso dos agentes de superfície, a obtenção de um NF cujas NP estejam dispersas e apresentam estabilidade coloidal em função das drásticas variações de temperatura ao qual o sistema é submetido, em uma situação real, é pouco provável sem o uso de agentes de superfície.

Quando trabalhamos com NP, é conhecido que estes materiais, devido ao seu tamanho diminuto apresentam uma elevada energia de superfície³¹, e portanto termodinamicamente não são sistemas estáveis. Como os átomos da superfície tendem a buscar minimizar essa alta energia de superfície, é comum que estes estejam mais susceptíveis a reações químicas, oxidação e que participem efetivamente da agregação e crescimento do material com a finalidade de diminuir a energia do sistema.³¹

NP têm que ser modificadas em sua superfície na maioria dos casos, a fim de passivá-las e estabilizá-las, uma vez que são quimicamente muito reativas e/ou fisicamente agregam com muita facilidade (Esquema 2). As NP também são modificadas para atender às necessidades de aplicações específicas e por isso servem como blocos de construção fundamentais para várias aplicações da nanotecnologia.³⁶



Esquema 2 : Métodos de estabilização de NP. **Fonte:** Adaptado de Singh, A.K.⁶⁵

Por isso, a capacidade de modificar a superfície de uma NP é um aspecto de extrema importância na área de química sintética e possibilita uma vasta gama de aplicações.^{66,67} Normalmente a funcionalização das NP é realizada pensando em adaptar a NP para uma aplicação específica através da reação com diferentes moléculas, pequenas ou grandes, sendo que estas moléculas apresentam grupos tióis (-S), dissulfetos (-S-S), aminas (R_1 -NH- R_2), nitrílicos (-C=N) e carboxílas (-C=O).⁶⁸

A funcionalização das NP pode ser feita a partir de diferentes métodos tais como a funcionalização em uma etapa “one-pot”, onde normalmente as NP são sintetizadas na presença do agente de superfície (AS) e à medida que estas são geradas elas já vão sendo funcionalizadas; ou ainda através de métodos de funcionalização após a obtenção das NP, por exemplo a funcionalização direta que consiste normalmente na adição de uma molécula multifuncional a uma dispersão de NP, desse modo um dos grupos reage com a superfície das NP enquanto que o segundo ou demais grupos da molécula ficam expostos com a funcionalidade ativa desejada.^{68,69}

Outras maneiras são os métodos de múltiplos passos nos quais inicialmente as NP são expostas a uma molécula quelante que após a interação com a NP tem um grupo convertido em um outro grupo funcional final.⁶⁸

5 Conclusões:

Com base nos resultados acima discutidos, vemos que foi possível alcançar alguns dos objetivos propostos neste trabalho. De maneira geral, a proposta de desenvolver uma nova rota sintética de baixo custo (reprodutiva e que permitiu o escalonamento da síntese) e sem contaminantes para as amostras que permitiram a obtenção de NP metálicas de prata, de cobre e da mistura prata/cobre, funcionalizadas com aminoácidos (glicina e β -alanina) foi alcançada com sucesso. Este fato pode ser observado nas caracterizações por diferentes técnicas tais como, FTIR, XRD, TEM e SEM.

As medidas de FTIR, potencial Zeta, e também as imagens de TEM e SEM e nos XRD, evidenciaram a presença do aminoácido e a funcionalização das NP produzidas, sendo que este foi responsável por conferir estabilidade química às amostras de cobre metálico maiores (que não sofreram oxidação mesmo em contato

com meio aquoso) e também conferiu estabilidade química às NP, evitando a agregação e crescimento destas após a síntese.

De maneira específica, o trabalho visou a obtenção destes materiais para o uso em NF aquosos com alta estabilidade coloidal. A ideia inicial de um estudo sistemático de diferentes tipos de NF metálicos aquosos sintetizados de forma semelhante e com os mesmos agentes de superfície, mostrou-se inviável uma vez que a obtenção de NF metálicos de cobre não pôde ser obtida. Contudo, a obtenção dos NF de prata puro e do NF de prata/cobre apresentaram resultados excelentes, demonstrando que estes materiais são promissores para serem aplicados como fluidos de refrigeração comercial.

As amostras obtidas foram de fácil dispersão no fluido aquoso para obtenção dos NF, mostrou-se extremamente satisfatória, não sendo necessária o uso de agitador de alta energia para dispersar a amostra. Os NF formados apresentaram apreciável estabilidade coloidal, sendo que para os NF de prata, a funcionalização com os aminoácidos apresentou um potencial Zeta acima de 20 mV (em módulo) muito próximo ao pH 7. Isto permite o uso dos NF produzidos em pH mais próximos ao pH 7, visto que na literatura normalmente essas faixas de pH são extremamente básicas pH >9.

A estabilidade coloidal do NF de prata foi excelente quando colocada em estado estacionário, permanecendo semanas sem ocorrer a separação de fases. Além disso, a desestabilização da amostra foi observada através da floculação e que uma pequena agitação do sistema dispersava o NF novamente, tornando um excelente sistema, visto que a aplicação real seria sobre agitação constante e não em estado estacionário, como normalmente estes são avaliados na literatura.

Em relação às medidas em função da temperatura (simulando as variações ocorridas em um processo real de refrigeração), ambos os NF de prata e o NF prata/cobre apresentaram um excelente comportamento coloidal e não foram observadas a agregação ou dissolução das amostras durante os testes.

Já em relação à caracterização térmica dos materiais sintetizados, como foi abordado anteriormente, a ideia inicial do trabalho era a realização de um estudo sistemático, variando as concentrações, os tamanhos das NP e os revestimentos das NP para compreender melhor a influência de cada um destes termos no NF produzido. Contudo, os problemas na sonda adquirida, associado ao alto custo das análises de

condutividade térmica de materiais impediram um estudo mais aprofundado nesta parte do trabalho.

7 Referências

1. MAHIAN, O. et al. A review of the applications of nanofluids in solar energy. **Int. J. Heat Mass Transf.**, 57, 582-594, 2013.
2. KALOGIROU, S. A. Solar thermal collectors and applications. **Prog. Energy Combust. Sci.**, 30, (3), 231-295, 2004.
3. AZMI, W. H., et al. Potential of nanorefrigerant and nanolubricant on energy saving in refrigeration system – A review. **Renew. Sustain. Energy Rev.**, 69, 415-428, 2017.
4. NAIR, V., TAILOR, P. R., PAREKH, A. D. Nanorefrigerants: A comprehensive review on its past , present and future. **Int. J. Refrig.**, 67, 290-307, 2016.
5. ZHU, K. et al. Estimating the maximum energy-saving potential based on IT load and IT load shifting. **Energy**, 138, 902-909, 2017.
6. ABDELAZIZ, E., SAIDUR, R., MEKHILEF, S. A review on energy saving strategies in industrial sector. **Renew. Sustain. Energy Rev.**, 15, 150-168, 2011.
7. MIKELLIDOU, C. V., et al. Energy critical infrastructures at risk from climate change: A state of the art review. **Saf. Sci.** 110, Parte C, 110-120, 2018.
8. RIM, L. Corruption risk mitigation in energy sector: Issues and challenges. **Energy Policy**, 125, 260-266, 2019.

9. HOSSAIN, M. Solar energy integration into advanced building design for meeting energy demand and environment problem. **Int. J. Energy Res.**, 40: 1293-1300, 2016.
10. YORK, R., ELIZABETH, S. Energy Research & Social Science Energy transitions or additions? Why a transition from fossil fuels requires more than the growth of renewable energy. **Energy Res. Soc. Sci.**, 51, 40-43, 2019.
11. MAHBUBUL, I. M. Introduction to Nanofluid 1.1 In: MAHBUBUL, I. M. (Ed.). **Micro and Nano Technologies, Preparation, Characterization, Properties and Application of Nanofluid**, 1-13, 2019.
12. MAHBUBUL, I. M. Application of Nanofluid 8.1. In: MAHBUBUL, I. M. (Ed.). **Micro and Nano Technologies, Preparation, Characterization, Properties and Application of Nanofluid.**, 317-350, 2019.
13. LEE, D., CHENG, C. C. Energy savings by energy management systems: A review. **Renew. Sustain. Energy Rev.**, 56, 760-777, 2016.
14. MAHMUD, K., et al. J. Computational tools for design, analysis, and management of residential energy systems. **Appl. Energy**, 221, 535–556, 2018.
15. RAMSDEN, J., J., Nanotechnology for Energy - Chapter 7 - In: RAMSDEN, J., J. (Ed.). **Micro and Nano Technologies, Applied Nanotechnology** (3), 105-118, 2018.
16. VAJTAI, R., Science and Engineering of Nanomaterials In: VAJTAI, R. (Ed.) **Springer Handbook of Nanomaterials**, 1-31, 2013.
17. NASROLLAHZADEH, M., SAJADI, S. M., SAJJADI, M. An Introduction to Nanotechnology. In: NASROLLAHZADEH, M. et al (Ed.). **An Introduction to Green Nanotechnology** 28, 1-27, 2019.
18. WONG, K. V., LEON, O. D., Applications of Nanofluids: Current and Future. **Advances in Mechanical Engineering**, 1-11, 2010.
19. TIMOFEEVA, E. V. Nanofluids for Heat Transfer - Potential and Engineering Strategies. In: AHSAN, A., (Ed.). **Two Phase Flow, Phase Change and Numerical Modeling**, IntechOpen, 435-450, 2011
20. TAW, M. M. Experimental studies of nanofluid thermal conductivity enhancement and applications: A review. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, 75, 1239-1253, 2017.
21. AHMADI, M. H., et al. A Review of Thermal Conductivity of Various Nanofluids **J. Mol. Liq.**, 265, 181-188, 2018.

22. ANGAYARKANNI, S. A., PHILIP, J. Review on Thermal Properties of Nanofluids: Recent Developments. **Adv. Colloid Interface Sci.**, 225, 146-176, 2015.
23. SARVIYA, R. M., FUSKELE, V. Review on Thermal Conductivity of Nanofluids. **Mater. Today Proc.**, 4, 4022-4031, 2017.
24. BAHIRAEI, M., HESHMATIAN, S. Electronics cooling with nanofluids: A critical review. **Energy Convers. Manag.**, 172, 438-456, 2018.
25. BASTEA, S. Comment on "Model for Heat Conduction in Nanofluids". **Phys. Rev. Lett.**, 95, 019401, 2005.
26. KEBLINSKI, P., CAHILL, D. G. Comment on "Model for Heat Conduction in Nanofluids". **Phys. Rev. Lett.**, 93, 209401 2005.
27. KEBLINSKI, P., EASTMAN, J. A., CAHILL, D. G. Nanofluids for thermal transport. **Mater. Today**, 8, 36-44 2005.
28. SUS., C. Nanofluid technology: current status and future research In: Second Korean-American Scientists and Engineers Association Research, 2 1998, Vienna. [S.I.]: [s.n.], 1998. 26p.
29. DAS, S. K., et al. **Nanofluids: Science and Technology**. 2008.
30. JUNIOR, M. J., VARANDA, L. C. O mundo dos coloides. Química Nova na Escola, N9, 9-13, 1999.
31. SHAW, D. J. **Introduction to Colloid and Surface Chemistry**. 1992.
32. KOCA, H. D. et al. Effect of particle size on the viscosity of nanofluids: A review. **Renew. Sustain. Energy Rev.**, 82, 1664-1674, 2018.
33. MURSHED, S. M. S., ESTELLÉ, P. A state of the art review on viscosity of nanofluids. **Renew. Sustain. Energy Rev.**, 76, 1134-1152, 2017.
34. YU, W., et al. Review and assessment of nanofluid technology for transportation and other applications. **Technical Report: OSTI.GOV.**, 1-63, 2007.
35. HEYD, R. Nanofluids for Heat Transfer - In: AHSAN, A., (Ed.). **Two Phase Flow, Phase Change and Numerical Modeling**, IntechOpen, 389-418, 2008.
36. NAGAJARAN, R., HATTON, T. A. Chapter 1 Nanoparticles: Building Blocks for Nanotechnology, In: NAGAJARAN, R., HATTON, T. A. (Ed.). **Nanoparticles: Synthesis, Stabilization, passivation and Functionalization.**, 2-15, 2007.
37. DAS, S. K. A Review of Heat Transfer in Nanofluids. **Advances in Heat Transfer**, 41, 81-197, 2009.
38. LI, Y., et al. A review on development of nanofluid preparation and characterization. **Powder Technol.**, 196, 89-101, 2009.

39. EAPEN, J., Roberto, PIAZZA, R., YIP, S. The Classical Nature of Thermal Conduction in Nanofluids. **Transf. J. Heat**, 132, 1-14, 2010.
40. . Engineering ToolBox. Thermal Conductivity of common Materials and Gases. Disponível em:< https://www.engineeringtoolbox.com/thermal-conductivity-d_429.html> Acessado em 27/05/2019.
41. CHANDRASEKAR, M., SURESH, S., CHANDRA BOSE, A. Experimental studies on heat transfer and friction factor characteristics of Al₂O₃/water nanofluid in a circular pipe under laminar flow with wire coil inserts. **Exp. Therm. Fluid Sci.**, 34, 122-130, 2010.
42. R, S., et al. Heat Transfer Enhancement Using Nanofluids An Overview. **THERMAL SCIENCE**, 16, 423-444, 2012.
43. BOZORG, M., et al. A review on the heat and mass transfer phenomena in nanofluid coolants with special focus on automotive applications. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, 60, 1615-1633, 2016.
44. KASAEIAN, A., et al. Applications of eco-friendly refrigerants and nanorefrigerants: A review. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, 96, 91-99, 2018.
45. MURSHED, S. M. S., LEONG, K. C., YANG, C. Investigations of thermal conductivity and viscosity of nanofluids. **International Journal of Thermal Sciences**, 47, 560-568, 2008.
46. SAIDUR, R., LEONG, K. Y., MOHAMMAD, H. A. A review on applications and challenges of nanofluids. **Renew. Sustain. Energy Rev.**, 15, 1646-1668, 2011.
47. AZWADI, N., et al. A review on preparation methods and challenges of nanofluids. **International Communications in Heat and Mass Transfer**, 54, 115-125, 2014.
48. ATKINS, P. W., Paulo, J., **ATKINS Físico-Química**. 589p, 2008.
49. ATKINS, P., JONES, L., **Atkins Chemical Principles**. 4ed., 1046p, 2007.
50. Goodwin, J., **Colloids and interfaces with surfactant and polymers: an Introduction**. 281p, 2004.
51. EVERETT, D. H. **Basic Principles of Colloid Science**. 260p, 1988.
52. HIEMENZ, P. C., RAJAGOPALAN, R. **Principles of Colloid and Surface Chemistry**. 3ed., 703, 1997.
53. TREFALT, G. & BORKOVEC, M. Overview of DLVO Theory. Disponível em:< www.colloid.ch/dlvo> acessado em 27/05/2019, pdf 1-10, 2014.

54. THOMAS, D. N., JUDD, S. J. & FAWCETT, N. Flocculation modelling: A review. **Water Research**, 33, 1579-1592, 1999.
55. SCHOLZ, M. **Coagulation and Flocculation. in Wetlands for Water Pollution Control**, 2, 37-4,6 2016.
56. BULATOVIC, M. S., Dispersion, Coagulation and Flocculation 11.1. In: BULATOVIC, M. S. (Ed.). **Handbook of Flotation Reagents**, 215-233, 2007.
57. SAJID, M. U., ALI, H. M. Recent advances in application of nanofluids in heat transfer devices: A critical review. **Renew. Sustain. Energy Rev.**, 103, 556-592, 2019.
58. KUMAR, D., AMIRTHAM, V. A. A review on preparation, characterization, properties and applications of nanofluids. **Renew. Sustain. Energy Rev.**, 60, 21-40, 2016.
59. GHADIMI, A., SAIDUR, R., METSELAAR, H. S. C. A review of nanofluid stability properties and characterization in stationary conditions. **Int. J. Heat Mass Transf.**, 54, 4051-4068, 2011.
60. LEE, J., et al. A Review of Thermal Conductivity Data, Mechanisms and Models for Nanofluids. **International Journal of Micro-Nano Scale Transport**, 1, 2010.
61. MUTHOKA, M. J., XUELAI, Z. Particle Size Effect on Thermophysical Properties of Nanofluid and Nanofluid Based Phase Change Materials: A review. **J. Mol. Liq.** 265, 77-87, 2018.
62. SUBUDHI, S., KUMAR, A. Application of Nanofluids for Radiator Cooling. In: SUBUDHI, S., KUMAR, A. (Ed.). **Encyclopedia of Renewable and Sustainable Materials**, 1-9, 2019.
63. DAUNGTHONGSUK, W., WONGWISES, S. A critical review of convective heat transfer of nanofluids. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, 11, 797-817, 2007.
64. FAN, Y., et al. Dispersion stability of thermal nanofluids.pdf. **Prog. Natural Sci. Mater. Int.** 27, 531-542, 2017.
65. SINGH, A. K. Chapter 2 - Structure, Synthesis, and Application of Nanoparticles, In: SINGH, A. K. (Ed.). **Engineered Nanoparticles**, 19-76, 2016.
66. KO, S., HUH, C. Use of nanoparticles for oil production applications. **J. Pet. Sci. Eng.**, 172, 2018.

67. NASROLLAHZADEH, M., SAJADI, S. M., SAJJADI, M. Applications of Nanotechnology in Daily Life. **An Introduction to Green Nanotechnology**, (28), .356p, 2019.
68. GAMBINOSSI, F., MYLON, S. E., FERRI, J. K. Aggregation kinetics and colloidal stability of functionalized nanoparticles. **Adv. Colloid Interface Sci.**, 22, 332-349, 2014.
69. CROZALS, G. De, et al. Nanoparticles with multiple properties for biomedical applications: A strategic. **Nano Today**, 11, (4), 435-463, 2016.
70. ANGAYARKANNI, S. A., PHILIP, J. Review on thermal properties of nanofluids: Recent developments. **Adv. Colloid Interface Sci.** 225, 146-176, 2015.
71. USMAN, M. S. et al. Copper Nanoparticles Mediated by Chitosan: Synthesis and Characterization via Chemical Methods. **Molecules**, 17, (12), 1420-3049, 2012.
72. YU, W., XIE, H., CHEN, L. Nanofluids 22. In: HASHIM, A., (Ed.). **Smart Nanoparticles Technology**, 497-518, 2012.
73. ZHANG, X., et al. Shape-controlled synthesis of submicro-sized cuprous oxide octahedra. **Inorganic Chemistry Communications**, 6, 1390-1392, 2003.
74. AHMAD, M. Bin, et al. Synthesis of Silver Nanoparticles in Chitosan, Gelatin and Chitosan/Gelatin Bionanocomposites by a Chemical Reducing Agent and Their Characterization. **Molecules**, 16, (9), 1420-3049, 2011.
75. CHENG, X., et al. Modifier effects on chemical reduction synthesis of nanostructured copper. **Appl. Surf. Sci.**, 253, 2727-2732, 2006.
76. Epp, J. X-Ray Diffraction (XRD) Techniques for Materials Characterization. In: HÜBSCHEN, G., (Ed.). **Materials Characterization Using Nondestructive Evaluation (NDE) Methods**, 81-124, 2016.
77. RYLAND, A. L. X-ray diffraction. **J. Chem. Educ.** 35, (2) 80, 1958.
78. MOHAMED, M. A., et al. Fourier Transform Infrared (FTIR) Spectroscopy. **Membrane Characterization**, 3-29, 2017.
79. HARVEY, D. Evaluating Analytical Data. **Mod. Anal. Chem.** 95-103, 2000.
80. CLAYTON, K. N., et al. Physical characterization of nanoparticle size and surface modification using particle scattering diffusometry. **Biomicrofluidics** 10, (5), 1-14, 2016.
81. KLINGER, M. More features, more tools, more CrystTBox. **J. Appl. Crystallogr.** 50, 1226-1234, 2017.

82. CHENG, G., WALKER, A. R. H. Transmission electron microscopy characterization of colloidal copper nanoparticles and their chemical reactivity. **Analytical and Bioanalytical Chemistry**, 396, (3), 1057-1069, 2010.
83. MALVERN INSTRUMENTS. **Zetasizer Nano Series User Manual**. Malvern Instruments Ltd 213-224, 2004. doi:10.1016/S0294-3506(99)80105-7
84. MALVERN INSTRUMENTS **Inform white paper: Dynamic Light Scattering (common terms defined)**. 1-6, 2011.
85. SAFAEI, M. R., et al. Simultaneous effects of cobalt ferrite and silica nanoparticles on the thermal conductivity of antifreeze: new hybrid nanofluid for refrigeration condensers. **Int. J. Refrig.**, 102, 86-95, 2018.
86. AKHGAR, A. & TOGHRAIE, D. An experimental study on the stability and thermal conductivity of water-ethylene glycol/TiO₂ -MWCNTs hybrid nanofluid: Developing a new correlation. **Powder Technol.**, 338, 806-818, 2018.
87. CHOI, D. H., et al. Thermal conductivity and heat transfer performance enhancement of phase change materials (PCM) containing carbon additives for heat storage application. **Int. J. Refrig.** 42, 112-120, 2014.
88. NAGARAJAN, P. K., et al. Nanofluids for solar collector applications: A review. **Energy Procedia**, 61, 2416-2434, 2014.
89. SHAMELI, K. et al. Green Biosynthesis of Silver Nanoparticles Using *Callicarpa maingayi* Stem Bark Extraction. **Molecules**, 17, (7), 1420-3049, 2012.
90. VUKOVIC, J., NEDELJKOVIC, J. M. Thermal and optical properties of silver - poly(methylmethacrylate) nanocomposites prepared by in-situ radical polymerization **European Polymer Journal**, 46, (2), 137-144, 2010.
91. CHAN, G. H., et al. Plasmonic Properties of Copper Nanoparticles Fabricated by Nanosphere Lithography. **Nano Letters**, 7, (7), 1947-1952, 2007.
92. PUIŠO, J., et al. Plasmonic properties of silver in polymer. **Mater. Sci. Eng. B Solid-State Mater. Adv. Technol.**, 149, 230-236, 2008.
93. SINGH, N., KHANNA, P. K. In situ synthesis of silver nanoparticles in polymethylmethacrylate. **Mater. Chem. Phys.**, 104, 367-372, 2007.
94. SARKAR, S., et al. Facile synthesis of silver nanoparticles with highly efficient anti-microbial property. **Polyhedron**, 26, 4419-4426, 2007.
95. GÓMEZ-ZAVAGLIA, A., FAUSTO, R. Low-temperature solid-state FTIR study of glycine, sarcosine and N,N-dimethylglycine: observation of neutral forms of

simple α -amino acids in the solid state. **Phys. Chem. Chem. Phys.**, 5, 3154-3161, 2003.

96. AGASTI, N., SINGH, V. K., KAUSHIK, N. K. Synthesis of water soluble glycine capped silver nanoparticles and their surface selective interaction. **Mater. Res. Bull.**, 64, 17-21, 2015.

97. ROSADO, M. T., DUARTE, M. L. T., FAUSTO, R. Vibrational spectra of acid and alkaline glycine salts. **Vib. Spectrosc.**, 16, 35-54, 1998.

98. KUMAR, S., et al. Vibrational spectrum of glycine molecule. **Spectrochim. Acta - Part A Mol. Biomol. Spectrosc.**, 61, 2741-2746, 2005.

99. FISCHER, G., et al. The FT-IR spectra of glycine and glycyglycine zwitterions isolated in alkali halide matrices. **Chem. Phys.**, 313, 39-49, 2005.

100. TAGA, K. et al. FT-IR spectra of glycine oligomers. **Vib. Spectrosc.**, 14, 143-146, 1997.

101. IYAHRAJA, S. Stability of Aqueous Nanofluids Containing PVP-Coated Silver Nanoparticles. **Arabian Journal for Science and Engineering**, 653-660, 2016.

102. MONSHI, A., FOROUGHI, M. R., MONSHI, M. R. Modified Scherrer Equation to Estimate More Accurately Nano-Crystallite Size Using XRD. **World Journal of Nano Science and Engineering**, 2, 154-160, 2012.

103. PATTERSON, A. R., The Scherrer Formula for X-Ray Particle Size Determination. **PHYSICAL REVIEW**, 56, 978-982, 1939.

104. KHODASHENAS, B., et al. Synthesis of silver nanoparticles with different shapes. **Arab. J. Chem.**, 2015.

105. BHATTARAI, B., ZAKER, Y., BIGIONI, T. P. Green Synthesis of Gold and Silver Nanoparticles: Challenges and Opportunities. **Curr. Opin. Green Sustain. Chem.**, 12, 91-100, 2018.

106. BARNARD, A. S. Size, Shape, Stability, and Color of Plasmonic Silver Nanoparticles. **J. Phys. Chem. C**, 118, (17), 9128-9136, 2014.

107. MOURITZ, A. P. Strengthening of metal alloys 4 4.1. In: MOURITZ, A. P. (Ed.). Introduction to Aerospace Materials 57-90, 2012.

108. TOMASZEWSKA, E. et al. Detection Limits of DLS and UV-Vis Spectroscopy in Characterization of Polydisperse Nanoparticles Colloids. **Journal of Nanomaterials**, 10p, 2013.

109. SADEGHI, R., et al. Investigation of alumina nanofluid stability by UV-vis spectrum. **Microfluid. Nanofluidics**, 18, 1023-1030, 2015.

110. SARSAM, W. S. et al. Stability and thermophysical properties of water-based nanofluids containing triethanolamine-treated graphene nanoplatelets with different specific surface areas. **Colloids Surfaces A Physicochem. Eng. Asp.** 500, 17-31, 2016.
111. HUNTER, R. J. Applications of the Zeta Potential -Chapter 6. In: HUNTER, R. J. (Ed.). **Zeta Potential in Colloid Science**, 219-257, 1981.
112. LOCKE, M. J., MCIVER, R. T. Effect of Solvation on the Acid/Base Properties of Glycine. **J. Am. Chem. Soc.**, 4226-4232, 1983.
113. LIU, F., et al. Synthesis, characterization, and application of $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2\text{-NH}_2$. **RSC Adv.**, 5, 18128-18136, 2015.
114. ELSHAMY, H. Applied Surface Science CuO nanoparticles: Synthesis, characterization, optical properties and interaction with amino acids. **Appl. Surf. Sci.** 258, 2997-3001, 2012.
115. Santos, C. C. et al. Aqueous Nanofluids Based on Copper MPA: Synthesis and Characterization. **Mater. Res.** 20, 104-110, 2017.
116. CHOUDHARY, R., et al. Stability analysis of Al_2O_3 /water nanofluids. **J. Exp. Nanosci.**, 12, (1), 140-151, 2017.
117. MAGDASSI, S., GROUCHKO, M., KAMYSHNY, A. Copper Nanoparticles for Printed Electronics: Routes Towards Achieving Oxidation Stability. **Materials**, 3, (9), 1996-1944, 2010.
118. KOBAYASHI, Y., et al. Preparation of metallic copper nanoparticles in aqueous solution and their bonding properties. **Solid State Sci.**, 13, 553-558, 2011.
119. JAIN, S., et al. The effect of stability on the thermal conductivity of copper nanofluid at low particle loadings. **Mater. Today Proc.**, 5, 20652-20659, 2018.
120. HONARY, S., et al. Green synthesis of copper oxide nanoparticles using penicillium aurantiogriseum, penicillium citrinum and penicillium waksmanii. **Digest Journal of Nanomaterials and Biostructures.**, 7, 999-1005, 2012.
121. SHENOY, U. S., Shetty, A. N. Simple glucose reduction route for one-step synthesis of copper nanofluids. **Appl. Nanosci.** 4, 47-54, 2012.
122. SALAVATI-NIASARI, M., DAVAR, F., MIR, N. Synthesis and characterization of metallic copper nanoparticles via thermal decomposition. **Polyhedron**, 27, 3514-3518, 2008.
123. CHENG, X., et al. Modifier effects on chemical reduction synthesis of nanostructured copper. 253, 2727-2732, 2006.

124. Kyun, B. et al. Synthesis and size control of monodisperse copper nanoparticles by polyol method. **Journal of Colloid and Interface Science**, 311, 417-424, 2007.
125. LI, J., LIU, C. Carbon-coated copper nanoparticles: synthesis, characterization and optical properties. **New J. Chem.**, 1474-1477, 2009.
126. SONG, X., et al. A method for the synthesis of spherical copper nanoparticles in the organic phase. **J Colloid Interface Sci.**, 273, 463-469, 2004.
127. WU, S., CHEN, D. Synthesis of high-concentration Cu nanoparticles in aqueous CTAB solutions. **Journal of Colloid and Interface Science**, 273, 165-169, 2004.
128. DE, S., MANDAL, S. Surfactant-assisted shape control of copper nanostructures. **Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects**, 421, 72-83, 2013.
129. TANG, X., YANG, Z. & WANG, W. A simple way of preparing high-concentration and high-purity nanocopper colloid for conductive ink in inkjet printing technology. **Colloids Surfaces A: Physicochem. Eng. Asp.** 360, 99-104, 2010.
130. KUMAR, S. A., et al. Synthesis and characterization of copper nanofluid by a novel one-step method. **Mater. Chem. Phys.**, 113, 57-62, 2009.
131. YU, J. C., et al. Shape-controllable and versatile synthesis of copper nanocrystals with amino acids as capping agents. **Nanoscale**, 7, 8811-8818, 2015.
132. SUBRAMANIAN, P. R., PEREPEZKO, J. H. Phase Ag-Cu (Silver-Copper) Ag-Cu. **J. Phase Equilibria**, 14, 62-75, 1993.
133. TANG, W. et al. Glycine's pH-Dependent Polymorphism: A Perspective from Self-Association in Solution. **Crystal Growth & Design**, 17, 10, 5028-5033, 2017.
134. DAVID, R. et al. Effect of High Pressure on the Crystal Structures of Polymorphs of Glycine. **Crystal Growth & Design**, 5, (4), 1415-1427, 2005.