

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.

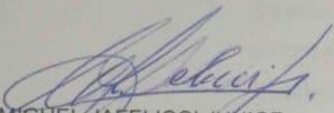


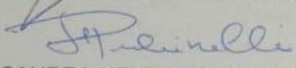
CERTIFICADO DE APROVAÇÃO

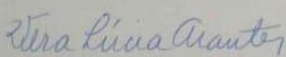
TÍTULO DA TESE: "Síntese de nanopartículas de prata e cobre: preparação e estabilidade coloidal de nanofluidos em meio aquoso"

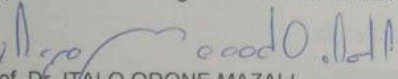
AUTOR: CAIO CARVALHO DOS SANTOS
ORIENTADOR: MIGUEL JAFELICCI JUNIOR
COORIENTADOR: WESLEY RENATO VIALI

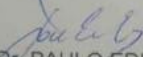
Aprovado como parte das exigências para obtenção do Título de Doutor em QUÍMICA, pela Comissão Examinadora:


Prof. Dr. MIGUEL JAFELICCI JUNIOR
Departamento de Físico-Química / Instituto de Química - UNESP - Araraquara


Prof.ª Dr.ª SANDRA HELENA PULCINELLI
Departamento de Físico-Química / Instituto de Química - UNESP - Araraquara


Prof.ª Dr.ª 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-*b*-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 NPAGGLI120030 APÓS A DISPERSÃO IMEDIATA EM ÁGUA ULTRAPURA. FONTE: ELABORADO PELO AUTOR.	66
FIGURA 10: ESPECTROS NO INFRAVERMELHO DAS AMOSTRAS DE GLICINA, NPAGGLI120030C_SA E NPAGGLI120030C_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 NPAGGL120030C_CA. FONTE: ELABORADO PELO AUTOR. 86
- FIGURA 24: IMAGENS DE TEM DA AMOSTRA NPAGGL120030C_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 NPAGGL120040C_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 NPAGGL120050C_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 (NFAGGL120030C_CA_TESTE), INSERIDO NA IMAGEM ESTÃO PRESENTES OS ESPECTROS DA AMOSTRAS NFAGGL120040C, NFAGGL120050C 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 NFAGGL120030C_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 NFAGGL120030C_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)NFAGGLI120040C_CA, B)NFAGGLI120050C_CA E C)NFAGBALA120015C_CA. FONTE: ELABORADO PELO AUTOR.....	95
FIGURA 30: DIÂMETRO HIDRODINÂMICO EM FUNÇÃO DO TEMPO PARA AS AMOSTRAS NFAGGLI120030C_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 NFAGGLI120030C_CA. FONTE: ELABORADO PELO AUTOR.	101
FIGURA 32: TITULAÇÃO DE POTENCIAL ZETA PARA AS AMOSTRAS NFAGGLI120030C_CA, NFAGGLI120040C_CA, NFAGGLI120050C_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 NFAGGLI120030C_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 NFAGGLI120030C_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 NPCUGLI120080C_04_CA, NPCUGLI120080C_05_CA E NPCUGLI120080C_06_CA E DOS PADRÕES DE GLICINA(CCDC 904958), COBRE (JCPDS 4-836) E CU ₂ O (JCPDS 77-199). FONTE: ELABORADO PELO AUTOR.	116
FIGURA 37: ESPECTROS DE ABSORÇÃO DA AMOSTRA NPCUGLI120080C_03 APÓS SER DISPERSA EM ÁGUA. FONTE: ELABORADO PELO AUTOR. ...	118
FIGURA 38: ESPECTROS NO INFRAVERMELHO DAS AMOSTRAS DE GLICINA, NPAGCUGLI120030C_01 E NPAGCUGLI120030C_02. FONTE: ELABORADO PELO AUTOR.....	123

FIGURA 39: XRD DAS AMOSTRAS NPAGCUGLI120030C_01 E NPAGCUGLI120030C_02. FONTE: ELABORADO PELO AUTOR.	124
FIGURA 40: ESPECTROS DE ABSORÇÃO NO VISÍVEL DA AMOSTRA NFAGCUGLI120030C_01. FONTE: ELABORADO PELO AUTOR.....	126
FIGURA 41: DLS DA AMOSTRA NFAGCUGLI120030C_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 NFAGGL120030C_CA (2,3% Φ).	108
TABELA 15: DADOS OBTIDOS DA CARACTERIZAÇÃO TÉRMICA DA AMOSTRA DO NFAGGL120030C_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	Coefficiente 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	Coefficiente de transferência de calor
HCl	Ácido clorídrico
HR-TEM	Microscopia eletrônica de alta resolução
HTC	Coefficiente 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}

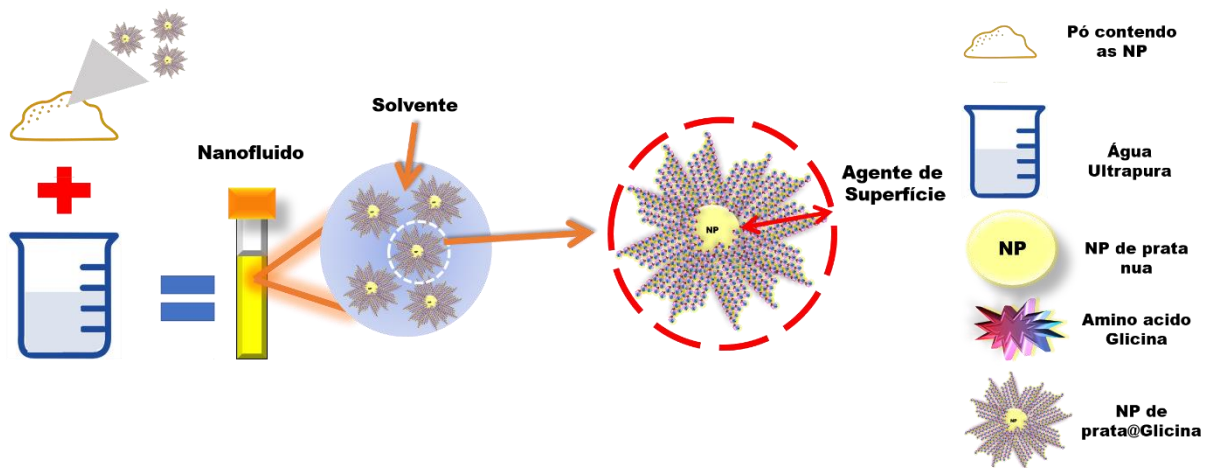
Portanto, é desejável a obtenção de novos materiais que permitam o desenvolvimento de fluidos com propriedades de dissipação de calor com alta eficiência, e que sejam estáveis química e coloidalmente e que não gerem um grande aumento na viscosidade do meio para que possam substituir os atuais fluidos 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 levava 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 composto 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 composto.^{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)
Fluidos tradicionais	BNNTs	260~600
	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}

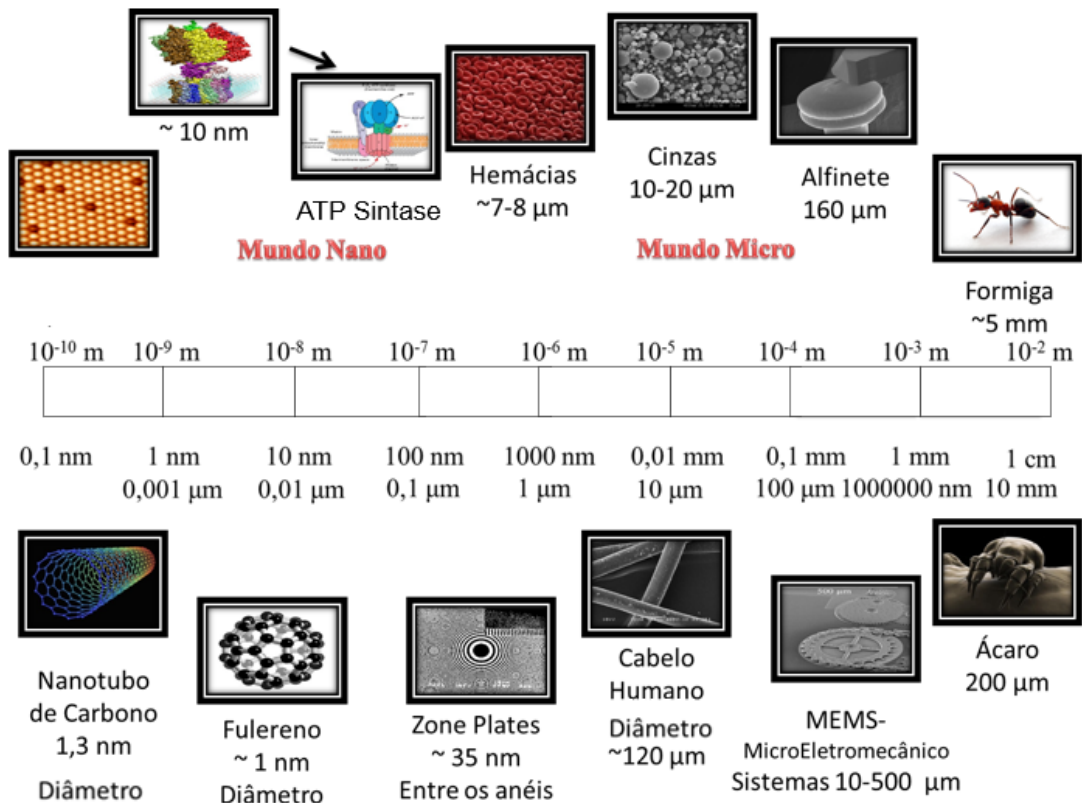


Figura 1: Exemplo de tamanho de diferentes materiais para exemplificar a faixa manométrica de tamanhos. **Fonte:** Adaptado de Robert Vajtai 2013.¹⁶

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 t3pico anterior sobre a motiva33o do trabalho, os NF s3o classificados como um sistema coloidal do tipo sol, este tipo de sistema se enquadra dentro da categoria n3mero 1 (dispers3es coloidais).

As dispers3es coloidais simples s3o constitu3das por um sistema de duas fases.³¹ A fase denominada como fase dispersa 3 aquela na qual est3o contidas as part3culas e o meio de dispers3o 3 o meio cont3nuo no qual as part3culas se distribuem. As dispers3es coloidais podem ser classificadas de acordo com as fases que as constituem conforme o observado na Tabela 2.^{30,31}

Tabela 2: Tipos de dispers3es coloidais

Fase dispersa	Meio de dispers3o	Nome	Exemplos
L3quido	G3s	Aerosol L3quido	N3voas e sprays l3quidos
L3quido	L3quido	Emuls3o	Leite e maionese
L3quido	S3lido	Emuls3o s3lida	Opala, p3rola
S3lido	G3s	Aerosol s3lido	Fuma3a, poeira
S3lido	L3quido	Sol, suspens3o coloidal ou pasta (altas concentra33es)	Pasta de dente e ouro coloidal
S3lido	S3lido	Suspens3o s3lida	Pl3sticos pigmentados
G3s	L3quido	Espuma	Espumas de sab3o
G3s	S3lido	Espuma s3lida	Poliestireno expandido

Fonte: Adaptado de Duncan J.Shaw 1992.³¹

Quando uma part3cula s3lida 3 dispersa em um meio l3quido, fica sujeita a um balan3o de for3as que ser3 respons3vel pela estabilidade coloidal do sistema. Por exemplo, Heyd demonstra, de maneira simples, a influ3ncia do di3metro de uma NP esf3rica isolada adicionada em meio l3quido.³⁵ 3 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, Vervey 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

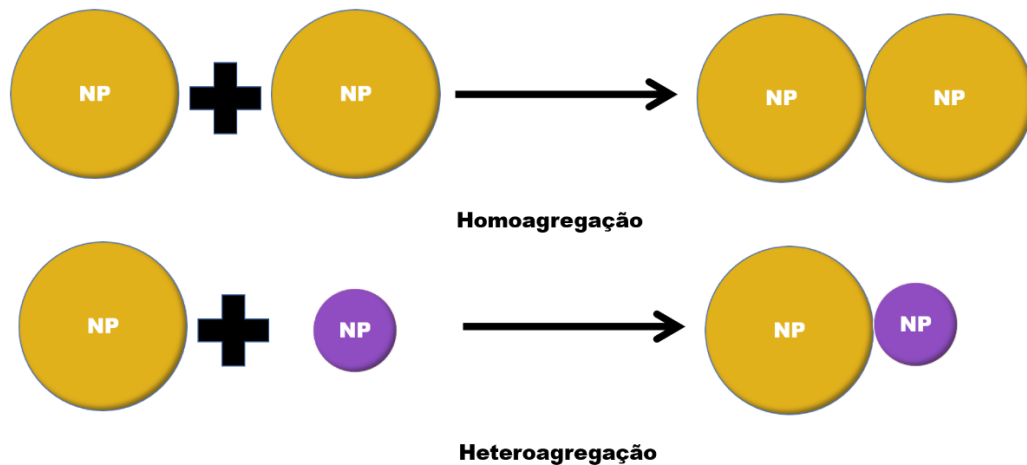


Figura 2: Processos de homoagregação e heteroagregação de NP. **Fonte:** Adaptada de Trefalt.⁵³

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.

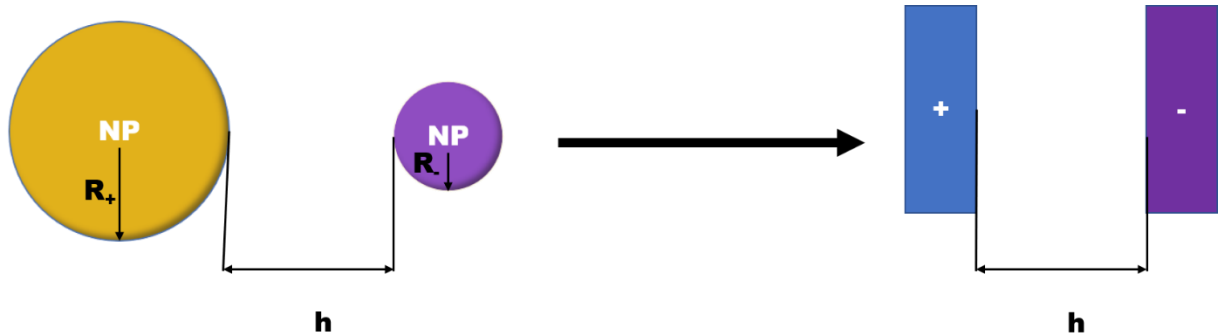


Figura 3: Aproximação do modelo para um sistema de duas placas. **Fonte:** Elaborado pelo autor.

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 ψ_{\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.

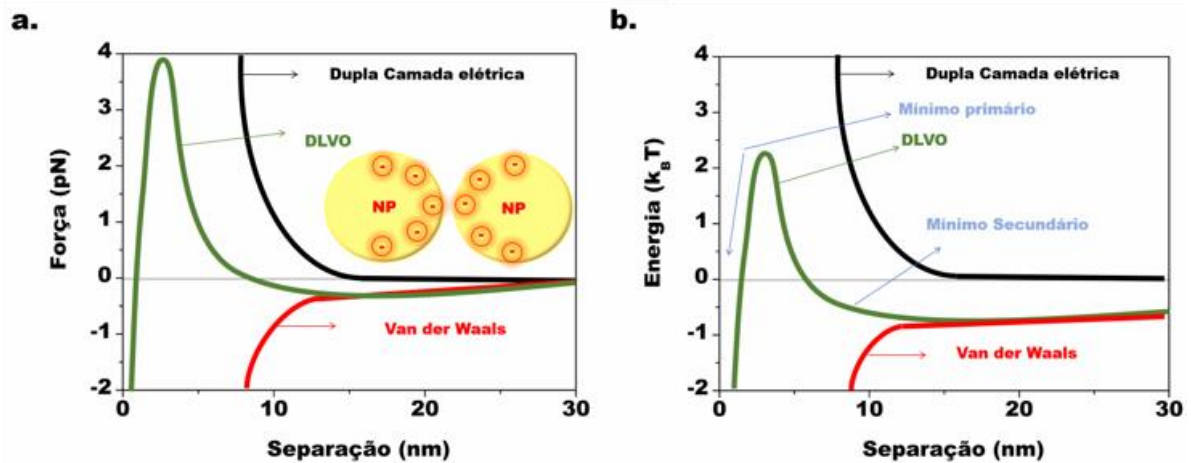


Figura 4: Perfis de força que atuam no sistema entre duas partículas Figura 4a, e Figura 4b apresentam os perfis de energia potencial do sistema. **Fonte:** Adaptado de Trefalt 2014⁵³

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. Estas 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.

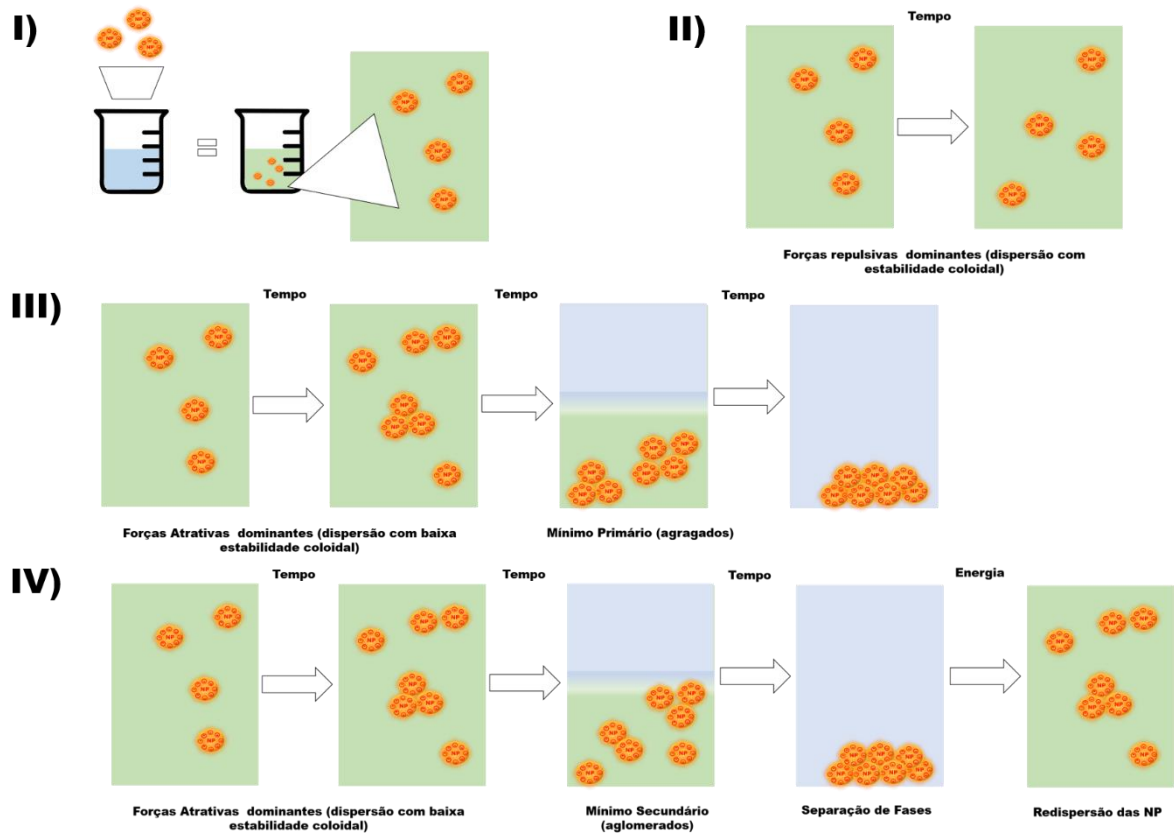


Figura 5: Representação do comportamento das nanopartículas (NP) em diferentes sistemas. I) Dispersão das NP em meio aquoso II) Sistema onde predominam as forças repulsivas em função do tempo e as NP não tendem a separar de fases, III) sistema ao qual as NP agregam e IV) sistema ao qual as NP aglomeram.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

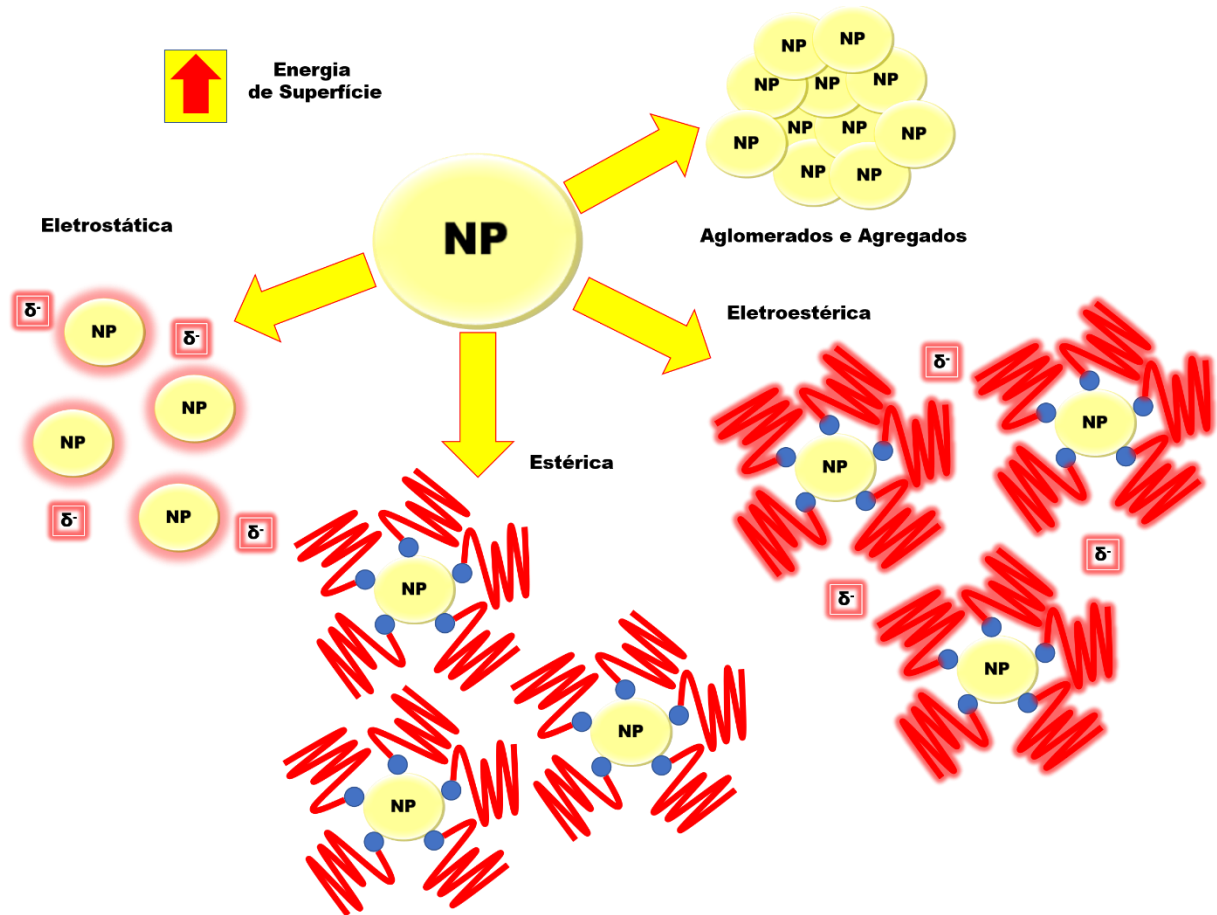
Em decorrência disso não observamos quase em nenhum dos trabalhos dos anos iniciais, informações sobre a estabilidade coloidal dos sistemas produzidos. Os poucos que posteriormente apresentam imagens dos NF produzidos ou mencionam sobre a estabilidade coloidal desses sistemas, mostram que os NF produzidos 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

2. Objetivos:

Os objetivos gerais deste trabalho estão inseridos nos objetivos do Grupo Materiais Magnéticos e Coloides (LaMMC), que consistem em investigar os métodos de preparação de materiais a partir de sistemas coloidais e dispersões visando principalmente obter NP de óxidos simples e mistos, metais, ligas e sistemas nanoestruturados. Objetiva-se também o estudo de propriedades coloidais, os efeitos de tamanho, forma e de superfície de materiais finamente divididos.

O objetivo geral do trabalho versa na obtenção de NF aquosos estáveis à base de diferentes nanomateriais (de prata e cobre) funcionalizados e o estudo das propriedades coloidais destes sistemas. Em específico, o projeto visa à síntese e caracterização e funcionalização de NP de cobre e prata para a obtenção de NF com estabilidade coloidal eficiente para serem aplicados em fluidos refrigerantes utilizados em sistemas trocadores de calor.

3. Metodologia e Experimental:

3.1 Reagentes:

Os reagentes utilizados nas sínteses e caracterizações das amostras apresentam pureza analítica e foram utilizados sem nenhum tratamento prévio. O grau de pureza está descrito na Tabela 3. Para as sínteses utilizou-se como atmosfera inerte o gás Argônio (Ar).

Tabela 3: Reagentes utilizados.

Reagentes	Fórmula molecular	Pureza (%)	Marca
Acetona	C ₄ H ₈ O	99,5	Synth
Ácido L(+) Ascórbico	C ₆ H ₈ O ₆	99,7	Merck
Ácido clorídrico	HCl	37,0	Quemis
β-Alanina	C ₃ H ₇ NO ₂	98,0	Sigma Aldrich
Borohidreto de Sódio	NaBH ₄	96,0	Fluka
Cloreto de Cobre (padrão)	CuCl ₂	-	Sigma Aldrich
Cloreto de sódio	NaCl	99,9	Sigma Aldrich
Etanol	C ₂ H ₆ O	99,5	Synth
Glicina	C ₂ H ₅ NO ₂	99,0	Sigma Aldrich
Hidróxido de Sódio	NaOH	99,0	Vetec
Isopropanol	C ₃ H ₈ O	99,5	Synth
Nitrato de Cobre (II) Trihidratado	Cu(NO ₃) ₂ .3H ₂ O	98,0	Sigma Aldrich
Nitrato de Prata	AgNO ₃	99,8	Cennabras
Trietilenoglicoldimetileter	C ₈ H ₁₈ O ₄	99,0	Sigma Aldrich

Fonte: Elaborado pelo Autor.

3.2 Método experimental:

As sínteses dos NF foram realizadas pelo método de dois passos. Brevemente, NF podem ser sintetizados por dois métodos diferentes, estes são conhecidos como

métodos de um e de dois passos. No método de um passo os NM são produzidos diretamente no fluido refrigerante final, enquanto no método de dois passos, os NM primeiramente são produzidos posteriormente são purificados e dispersados no fluido base. Este segundo método de produção de NF foi escolhido por ser mais econômico e por permitir uma produção em alta escala de NF após o aprimoramento dos parâmetros sintéticos após a produção dos NF iniciais.^{19,63,70-73}

Foram testados três NM diferentes (prata, cobre e a mistura cobre/prata) todos foram sintetizados utilizando uma mistura química de solventes por meio do método de redução química.^{74,75}

Devido à forte tendência à oxidação do cobre metálico, iniciou-se o trabalho com a síntese de NP de prata e após a otimização dos parâmetros sintéticos para as NP de prata foram realizados testes com as NP de cobre e da mistura cobre/prata.

Os NM foram sintetizados conforme o esquema descrito na Figura 6. Após a síntese das NP, estas foram lavadas com etanol acetona e foram caracterizados por difratometria de raios X (XRD), espectroscopia de absorção no infravermelho (FTIR), microscopia eletrônica de varredura (SEM) e microscopia eletrônica de transmissão (TEM). Após as primeiras caracterizações foi necessário adicionar uma etapa posterior para garantir a estabilização dos NM com os aminoácidos. A adição dos NM funcionalizados no fluido aquoso foi realizada para a obtenção dos NF. Estas amostras foram caracterizadas por espalhamento de luz dinâmico (DLS), e potencial zeta e espectroscopia no UV-visível.

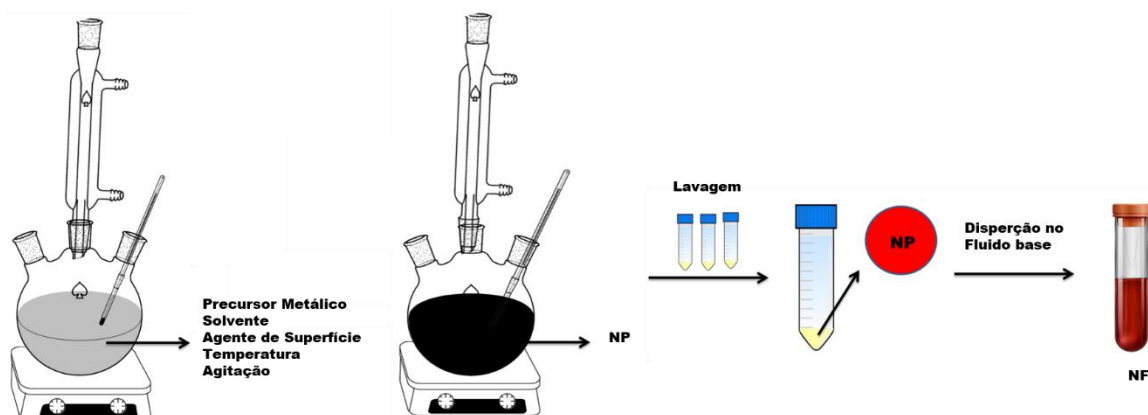


Figura 6: Esquema experimental. **Fonte:** Elaborado pelo autor.

Devido às várias etapas de síntese e aos vários NM obtidos adotou-se a seguinte nomenclatura para as amostras com a finalidade de facilitar sua identificação

(Figura 7). As duas primeiras letras escritas em maiúsculas descrevem se o material sintetizado é uma nanopartícula (NP) ou nanofluido (NF), seguido das letras em negrito descrevem o material da qual é constituída, as siglas serão Ag, Cu, ou AgCu que designaram prata, cobre e a mistura de prata/cobre respectivamente. A seguir, em itálico estará identificado, quando houver, o AS utilizado na funcionalização do nanomaterial. Sublinhado será identificado o tempo da síntese (em minutos), por fim, é identificado a temperatura da síntese.

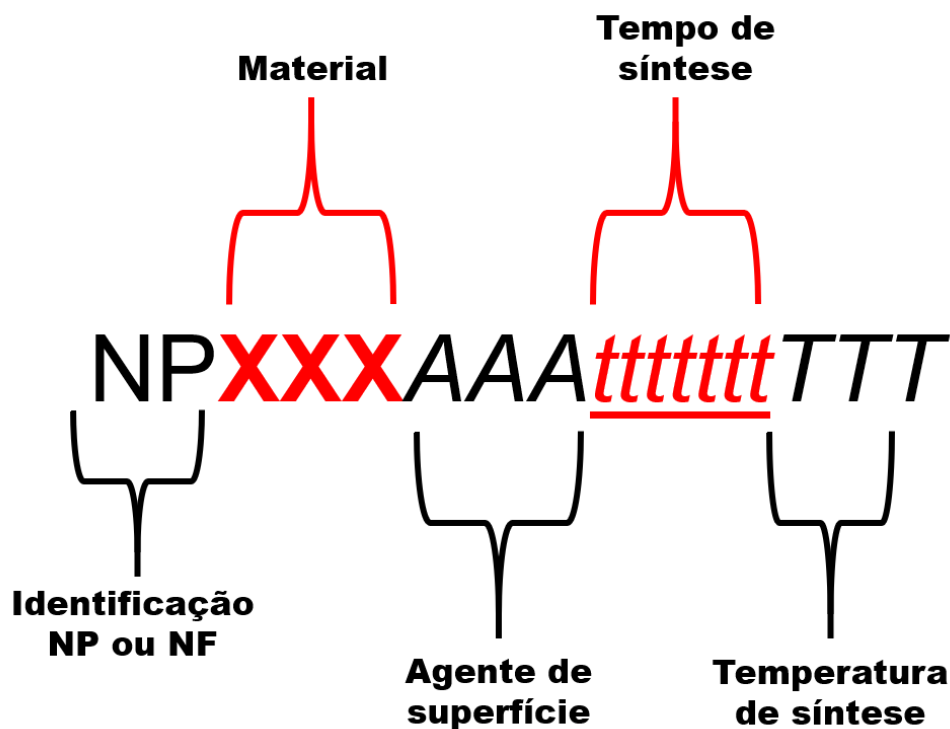


Figura 7: Nomenclatura adotada para os nanomateriais sintetizados, sendo o tempo utilizado em minutos e a temperatura em °C. **Fonte:** Elaborado pelo autor.

3.3 Caracterização:

3.3.1 Difractometria de Raios X (XRD):

A técnica de difratometria de raios X (XRD) de amostra em pó, é uma técnica baseada na difração de raios X que ocorre quando uma amostra em pó é submetida a interação com a radiação de raios X. Este método permite a identificação e descrição das estruturas cristalinas que compõem o material. Ao interagir com a matéria, os raios X são difratados, produzindo padrões de espalhamento de ondas construtivos e

destrutivos que permitem gerar um padrão de difração característico do material, o que permite sua identificação e caracterização, a técnica foi utilizada para caracterização das fases cristalinas dos materiais sintetizados. Essas características tornam a técnica XRD uma poderosa ferramenta de identificação e caracterização de materiais cristalinos.^{76,77} Neste trabalho, os dados dos difratogramas de raios X das amostras foram obtidos em um equipamento Rigaku RINT2000 com radiação CuK α ($\lambda = 1,5418 \text{ \AA}$) com voltagem de 40 KV e corrente de 40 mA, no intervalo de 2θ de 20 a 80°, com variação de 0,02°. As amostras foram previamente secas em presença de Argônio e foram armazenadas em gás inerte até a medida. O equipamento pertence ao parque de equipamentos instalados no Instituto de Química de Araraquara. As posições dos picos, intensidade e valores de largura à meia altura para o cálculo do tamanho de cristalito das NP foram medidos tratados em softwares de cálculos e comparados com as bases cristalográficas disponíveis.

3.3.2 Espectroscopia no Infravermelho (FTIR):

A espectroscopia na região do infravermelho estuda a interação do material quando submetido a radiação infravermelho. Quando a amostra entra em contato com a radiação nesse intervalo, pode ocorrer a vibração das moléculas que absorvem energia nessa faixa, o que permite a identificação e caracterização das moléculas presentes nas amostras, através da absorção da energia em regiões específicas no infravermelho que causaram as deformações e os estiramentos das ligações nas moléculas.^{78,79} Os espectros no IR foram obtidos em equipamento PerkinElmer Frontier na região de 4000 a 500 cm^{-1} , com resolução de 4 cm^{-1} e 64 acumulações por espectro, medidos sobre um cristal de seleneto de zinco no modo refletância total atenuada (ATR), cujo equipamento está instalado no Instituto de Química de Araraquara, no Laboratório de Materiais Magnéticos e coloides (LaMMC), desse modo a técnica foi empregada para avaliar a funcionalização dos aminoácidos sobre as NP sintetizadas.

3.3.3 Microscopia Eletrônica de Varredura (SEM):

As micrografias das amostras foram realizadas para caracterização da morfologia das amostras utilizando um microscópio eletrônico JEOL JSM-7500F

operado entre 2 e 15 kV. As amostras foram dispersas em acetona e transferidas para os substratos de silício e ficaram secando em dessecador. As análises semiquantitativas dos elementos foram feitas pela técnica de espectroscopia por dispersão de energia (XEDS) que permite o mapeamento de elementos atômicos igual ou superior a 4 presentes na amostra. Os espectros de XEDS foram obtidos por meio de uma sonda Noran System 7 da Thermo Scientific, acoplada a um microscópio eletrônico de varredura por emissão no campo (MEV-FEG) instalado no Instituto de Química de Araraquara.

3.3.4 Microscopia Eletrônica de Transmissão (TEM):

Para a obtenção da forma e dos diâmetros médios das NP produzidas nesse trabalho foram realizadas as medidas de TEM dos melhores NF produzidos (identificados como D_{TEM}). Para isto, as amostras foram gotejadas sobre uma grade de cobre revestida com carbono. As imagens foram obtidas em um microscópio eletrônico FEI TECNAI G2 F20 HRTEM usando um feixe de elétrons operando em 200 kV, pertencente ao laboratório de caracterização estrutural DEMa da Universidade Federal de São Carlos. As micrografias obtidas foram caracterizadas utilizando o software “*imageJ*” para obter a contagem das NP. Um valor mínimo de 100 partículas foi contado para obtenção do valor médio do diâmetro (D_{TEM}), do desvio padrão (SD_{TEM}) e do índice de polidispersão (PDI_{TEM}) que foi obtido conforme a Equação 12, isto é, pelo quadrado da razão entre o desvio padrão e a média das NP. Quanto mais próximo de 1 mais polidispersa é a amostra.⁸⁰

$$PDI_{TEM} = \left(\frac{SD_{TEM}}{D_{TEM}} \right)^2$$

Equação 12,

os softwares “*imageJ*” e “*CrysTbox*”⁸¹ foram utilizados para os demais tratamentos das imagens das amostras.⁸²

3.3.5 Espectrometria de emissão atômica por plasma acoplado (ICP-OES)

A concentração dos NF foi determinada pela técnica da espectrometria de emissão atômica por plasma acoplado das amostras, para isso uma alíquota do NF foi diluída em água ultrapura e enviada para a análise. As amostras selecionadas foram caracterizadas em um equipamento da marca Horiba, modelo Ultima Expert. As análises foram realizadas na escola politécnica da USP, departamento de engenharia de minas e petróleo.

3.3.6 Espalhamento de Luz dinâmico (DLS):

O espalhamento de luz dinâmico permite obter o tamanho médio das partículas do coloide, pois permite relacionar a velocidade das NP suspensas devido ao movimento Browniano, utilizando a equação da difusão de Stokes-Einstein (Equação 13),

$$D_h = \frac{k_B T}{3\pi\eta D}$$

Equação 13,

com k_B como constante de Boltzmann, T é a temperatura, η é a viscosidade do meio e D é o coeficiente de difusão translacional. Quando um feixe de laser incide sobre a amostra, ocorre o espalhamento de luz das partículas presentes no meio, o detector do equipamento registra as variações destes espalhamentos em função do tempo, o que permite calcular o diâmetro hidrodinâmico médio das NP (D_h) dispersas.^{83,84}

As medidas de DLS foram realizadas em equipamento Zetasizer Nano ZS, marca Malvern, cujo equipamento está instalado no Instituto de Química de Araraquara, no Laboratório de Materiais Magnéticos e coloides (LaMMC), utilizando cubetas de poliestireno. As medidas foram realizadas à temperatura de 25°C. Considerando o índice de refração da prata igual a 0,135 e o coeficiente de absorção 0,300 para o cobre os valores utilizados foram 0,249 e 0,030 para o índice de refração e o coeficiente de absorção respectivamente.

Para as NP da mistura prata/cobre foram considerados os valores da prata devido esta ser constituída majoritariamente de prata (mínimo de 80% de prata). As medidas foram feitas em triplicatas de 15 varreduras de 10 segundos cada. Com base na triplicata foi calculado a média, o desvio padrão, e os valores de polidispersão (PDI) médio das medidas.

3.3.7 Espalhamento de Luz dinâmico em função da temperatura:

A estabilidade coloidal dos NF produzidos, foram avaliadas em função da temperatura, considerando que sua utilização real como fluidos refrigerantes, estes devem manter suas propriedades mesmo quando submetidos à grandes variações de temperaturas. Dessa forma, a análise em função da temperatura permite avaliar o NF em condições de trabalho. Simulando a variação da temperatura dos NF durante as análises de DLS é possível observar a formação de agregados ou a dissolução das NP no NF visto que estes dois comportamentos afetariam a estabilidade coloidal do sistema, impossibilitando o uso destes materiais em sistemas reais de refrigeração.

Para isso, os principais NF foram caracterizados em função de temperatura através de pelo menos dois ciclos de aquecimento e resfriamento das amostras. As amostras foram avaliadas variando a temperatura entre 10°C e 60°C, utilizando cubeta de vidro com tampa de rosca para evitar a evaporação da amostra. As análises foram realizadas em triplicatas em cada temperatura, sendo que o tempo mínimo de equilíbrio para estabilização da amostra na temperatura desejada foi de trezentos segundos. As medidas foram realizadas em equipamento Zetasizer Nano ZS, marca Malvern, instalado no Instituto de Química de Araraquara, no Laboratório de Materiais Magnéticos e coloides (LaMMC).

3.3.8 Espectrofotometria de absorção na região do Ultravioleta-visível:

Assim como as medidas de DLS, a espectroscopia no UV-Vis foi utilizada para avaliar a estabilidade coloidal dos NF produzidos. Essa técnica pode ser utilizada devido aos NF sintetizados neste trabalho serem de NP metálicos (a base de prata e cobre) e, dessa forma, estes apresentam bandas de absorção características na região do visível, de forma que o monitoramento dessas bandas permite acompanhar a estabilidade coloidal do NF.¹⁹

As amostras foram caracterizadas em um espectrofotômetro PERKIN ELMER LAMBDA 465 com varreduras de 300 a 800 nm, cujo equipamento está instalado no Instituto de Química de Araraquara, no Laboratório de Materiais Magnéticos e coloides (LaMMC). As medidas foram realizadas em cubetas de poliestireno (embora o poliestireno absorva na região do ultravioleta, a região de interesse para a caracterização dos nanomateriais metálicos é a parte visível dos espectros de absorção) para poder armazenar a amostra em cubeta e evitar perdas de amostras por transferências para as cubetas de análise (quartzo).

3.3.9 Espectrofotometria de absorção na região do Ultravioleta-visível em função da temperatura:

De maneira semelhante a análise realizada com o DLS, as amostras também foram avaliadas através da espectrofotometria na região do visível em função da temperatura, com a finalidade de observar possíveis modificações das bandas características das amostras.

3.3.10 Potencial Zeta (ζ):

A caracterização de Potencial Zeta (ζ) das amostras fornece informações sobre a carga da superfície dos NM dispersos. Desse modo através da técnica é possível verificar possíveis modificações na superfície da amostra bem como avaliar a estabilidade coloidal das amostras, pois é possível avaliar o pH em que a amostra apresenta o seu ponto isoelétrico (região onde a carga de superfície da amostra é zero) que é o valor de pH onde a amostra é instável coloidalmente. Os valores de potencial Zeta (ζ) foram determinados indiretamente a partir da equação de Henry (Equação 14) e da variação da mobilidade eletroforética do sistema. Sendo a mobilidade eletroforética do sistema calculada a partir do potencial gerado nos eletrodos dentro da cubeta de análise, que faz com que as partículas carregadas se movimentem dentro da cubeta.⁸³

$$U_e = \frac{2\varepsilon\zeta f(\kappa a)}{3\eta}$$

Onde U_e é a mobilidade eletroforética, ε é constante dielétrica, ζ é o potencial Zeta, $f(\kappa a)$ é a função de Henry e η é a viscosidade do meio.⁸³

As medidas de potencial Zeta (ζ) foram realizadas no aparelho Zetasizer Nano ZS, da marca Malvern, cujo equipamento está instalado no Instituto de Química de Araraquara, no Laboratório de Materiais Magnéticos e coloides (LaMMC). As amostras foram medidas usando uma dispersão diluída em eletrólito de cloreto de sódio 1,0 mmol L⁻¹. As amostras foram tituladas no intervalo de pH entre 3 e 10 e o potencial Zeta foi medido a cada variação de 1 unidade de pH em triplicata.

3.3.11 Condutividade térmica dos NF:

As medidas de condutividade térmica dos NF inicialmente seriam avaliadas pelo método do fio quente. Embora controverso é o método mais divulgado na área por ser o método mais barato para a análise da condutividade térmica de NF. Para isso, foi adquirido a sonda de análise KD2-Pro da Decagon, mesmo equipamento utilizado em diversos trabalhos publicados na literatura.^{23,61,85,86}

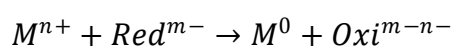
Por mais de dois semestres foram realizados diversos testes, e tentativas de reprodução de resultados publicados na literatura utilizando tal sonda de análise, mesmo entrando em contato com o fabricante, os resultados obtidos utilizando o equipamento não apresentavam coerência. Dessa forma, as análises realizadas com a sonda foram descartadas. Para a avaliação da condutividade térmica então foi realizado um teste a partir de uma colaboração com o departamento de engenharia mecânica da Politécnica (COPPE) da Universidade Federal do Rio de Janeiro (UFRJ).

Apenas um NF teve sua condutividade térmica avaliada. Para isso, a análise foi realizada com a melhor amostra obtida no trabalho. Foi produzida uma maior quantidade de NP e dispersos em 50 mL de amostra, volume mínimo necessário para a medida, realizada pelo método de fonte transiente plana modificada (Modified Transient Plane Source Method [MTPS]).

A medida foi realizada em equipamento C-therm TCi, TH91-13-00554 usando um sensor H158 a 25 °C com um NF contendo uma fração volumétrica de 2,3%. A faixa de medidas para esse equipamento é de 0 – 100 W/ m K, com acurácia de 5% para uma variação entre 0 e 50°C uma precisão de 1%. A medida é realizada em menos de 5 segundos o que evita erros associados a convecção das amostras (Seção 3.3.11 página 106).

3.4 Síntese das NP/NF de Prata revestida com os aminoácidos pelo método da redução química.

As NP foram obtidas pela dissolução do precursor metálico (nitrato de prata) em água destilada contendo o aminoácido na fração desejada. A solução então foi adicionada a um balão de três bocas contendo TEG, o qual foi utilizado como solvente e como redutor em função da temperatura da síntese, que nestas condições permitiram controlar o tamanho das NP obtidas. O método da redução química pode ser representado pela Equação 15,



Equação 15,

com M igual ao metal, Red é o agente redutor que após a redução dos íons metálicos é representado por Oxi (forma oxidada) e m e n representam as valências dos átomos envolvidos.^{70,87,88}

As NP ficaram 120 minutos em uma determinada temperatura e, após, as amostras foram lavadas com etanol e acetona. Parte das caracterizações do material foram realizadas nessa etapa. Contudo nessa etapa não foi obtido um bom revestimento das NP com os agentes de superfície (NF sem estabilidade coloidal). Para melhorar o revestimento foi adicionado uma etapa posterior, na qual as amostras foram aquecidas na presença de gás inerte. Após esse tratamento as amostras (NF com estabilidade coloidal) foram submetidas à dialise para retirar o excesso de aminoácido presente e, após, o NF obtido foi caracterizado.

Os parâmetros sintéticos da primeira bateria de sínteses são descritos na Tabela 4.

Tabela 4: Características sintéticas dos nanomateriais de prata obtidos pelo método da redução química.

Síntese	Redutor (mmol)	Revestimento (mmol)
NP AgGL/120120C	$\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_6$ (34)	$\text{C}_2\text{H}_5\text{NO}_2$ (17,5)
NP AgGL/120120C	$\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_6$ (34) + NaBH_4 (3,5)	$\text{C}_2\text{H}_5\text{NO}_2$ (17,5)
NP AgGL/120120C	-	$\text{C}_2\text{H}_5\text{NO}_2$ (17,5)
NP AgGL/000120C	-	$\text{C}_2\text{H}_5\text{NO}_2$ (17,5)
NP AgGL/120035C	-	$\text{C}_2\text{H}_5\text{NO}_2$ (17,5)
NP AgGL/120040C	-	$\text{C}_2\text{H}_5\text{NO}_2$ (17,5)
NP AgGL/120030C	-	$\text{C}_2\text{H}_5\text{NO}_2$ (17,5)

Fonte: Elaborado pelo Autor.

Após as primeiras observações, concluiu-se que seria necessário a adição de uma etapa posterior após a obtenção das NP. Esta etapa consiste em tratamento térmico, cuja finalidade foi forçar o aminoácido adsorvido nas NP a funcionalizar sobre as NP. Brevemente, essa etapa consiste na adição do pó seco contendo as NP obtidas na etapa anterior, adicionadas a um pequeno balão de síntese, em atmosfera de argônio, e o aquecimento da amostra por 16 horas a temperatura de 175°C.

Após realizou-se uma nova batelada de sínteses com a finalidade de melhorar o revestimento das NP, para isso foi variado a quantidade de aminoácido adicionado a síntese. Os parâmetros das sínteses são apresentados na Tabela 5.

Tabela 5: Descrição dos nanomateriais de prata obtidos pelo método da redução química.

Síntese	Precursor (mmol)	Revestimento (mmol)
NPAgGLI120030C_10	AgNO ₃ (1,75)	C ₂ H ₅ NO ₂ (17,5)
NPAgGLI120030C_20	AgNO ₃ (1,75)	C ₂ H ₅ NO ₂ (35)
NPAgGLI120030C_100	AgNO ₃ (0,175)	C ₂ H ₅ NO ₂ (17,5)
NPAgGLI120030C_200	AgNO ₃ (0,175)	C ₂ H ₅ NO ₂ (35)

Fonte: Elaborado pelo Autor.

O número adicionado na nomenclatura remete a quantidade em excesso de aminoácido utilizado na síntese. Com os parâmetros sintéticos estabelecidos, uma nova sequência de materiais foi sintetizada para obtenção dos NF. Nessa etapa, foram variados os aminoácidos (glicina e β -alanina) e as temperaturas de síntese para formar NP com diferentes tamanhos (visto que a temperatura tinha forte influência na metodologia utilizada). A Tabela 6 apresenta a característica sintética dos materiais obtidos.

Tabela 6: Parâmetros sintéticos dos nanomateriais de prata obtidos pelo método da redução química para obtenção dos NF aquosos.

Síntese	Temperatura (°C)
NPAgGLI120030C	30
NPAgGLI120040C	40
NPAgGLI120050C	50
NPAgBALA120015C	15
NPAgBALA120020C	20
NPAgBALA120030C	30

Fonte: Elaborado pelo Autor.

3.5 Síntese das NP/NF de Cobre revestida com os aminoácidos pelo método da redução química.

Uma vez desenvolvida uma metodologia para obtenção das NP metálicas de prata revestidas com os aminoácidos, as NP de cobre foram então obtidas de maneira similar às sínteses realizadas com a prata na qual foram dissolvidos nitrato de cobre

em água destilada contendo o aminoácido na fração desejada. A solução então foi adicionada a um balão de três bocas contendo TEG que foi utilizado como solvente e como redutor em função da temperatura da síntese.

As NP ficaram 120 minutos em uma determinada temperatura, e após as amostras foram lavadas com etanol e acetona. Parte das caracterizações do material foi realizada nessa etapa. Assim como as NP de prata foi adicionada uma etapa posterior de tratamento térmico para garantir a maior estabilidade do nanomaterial obtido e, após, o nanomaterial foi novamente lavado e caracterizado. As amostras após o tratamento térmico receberam na nomenclatura a seguinte sigla (_CA).

Os parâmetros sintéticos utilizados na obtenção dos nanomateriais são descritos na Tabela 7.

Tabela 7: Características sintéticas dos nanomateriais de cobre obtidos pelo método da redução química.

Síntese	Precursor (mmol)	Redutor (mmol)	Revestimento (mmol)	Tempo (Minutos)	Temperatura (°C)
NPCu120120C	Cu(NO ₃) ₂ (1,75)	C ₆ H ₈ O ₆ (68)	-	120	120
NPCuGL120080C_01	Cu(NO ₃) ₂ (3,50)	C ₆ H ₈ O ₆ (34)	C ₂ H ₅ NO ₂ (7)	120	80
NPCuGL120080C_02	Cu(NO ₃) ₂ (1,75)	C ₆ H ₈ O ₆ (34)	C ₂ H ₅ NO ₂ (0,175)	120	80
NPCuGL120080C_03	Cu(NO ₃) ₂ (1,75)	C ₆ H ₈ O ₆ (17,5)	C ₂ H ₅ NO ₂ (17,5)	120	80
NPCuGL120080C_04	Cu(NO ₃) ₂ (1,75)	C ₆ H ₈ O ₆ (34)	C ₂ H ₅ NO ₂ (3,5)	120	80
NPCuGL120080C_05_CA	Cu(NO ₃) ₂ (0,175)	C ₆ H ₈ O ₆ (1,75)	C ₂ H ₅ NO ₂ (17,5)	120	80
NPCuGL120080C_06_CA	Cu(NO ₃) ₂ (0,175)	C ₆ H ₈ O ₆ (3,4)	C ₂ H ₅ NO ₂ (35)	120	80
NPCuGL120120C_01	Cu(NO ₃) ₂ (1,75)	C ₆ H ₈ O ₆ (34)	C ₂ H ₅ NO ₂ (17,5)	120	120
NPCuGL120150C_01	Cu(NO ₃) ₂ (1,75)	C ₆ H ₈ O ₆ (34)	C ₂ H ₅ NO ₂ (17,5)	120	150
NPCuGL120120C_02	Cu(NO ₃) ₂ (0,88)	-	C ₂ H ₅ NO ₂ (8,75)	120	120
NPCuGL120120C_03	Cu(NO ₃) ₂ (4,38)	-	C ₂ H ₅ NO ₂ (43,8)	120	120
NPCuGL120120C_04	Cu(NO ₃) ₂ (4,38)	C ₆ H ₈ O ₆ (34)	C ₂ H ₅ NO ₂ (21,9)	120	120
NPCuGL120120C_06	Cu(NO ₃) ₂ (0,175)	C ₆ H ₈ O ₆ (3,43)	C ₂ H ₅ NO ₂ (35)	120	120
NPCuGL060025C_01	Cu(NO ₃) ₂ (0,175)	C ₆ H ₈ O ₆ (3,43)	C ₂ H ₅ NO ₂ (35)	60	*25
NPCuGL120080C_01	Cu(NO ₃) ₂ (0,175)	C ₆ H ₈ O ₆ (3,43)	C ₂ H ₅ NO ₂ (35)	120	*80
NPCuGL120100C_01	Cu(NO ₃) ₂ (0,175)	C ₆ H ₈ O ₆ (3,43)	C ₂ H ₅ NO ₂ (35)	120	*100
NPCuGL18090C_01	Cu(NO ₃) ₂ (0,175)	C ₆ H ₈ O ₆ (3,43)	C ₂ H ₅ NO ₂ (35)	180	*90
NPCuGL120100C_02	Cu(NO ₃) ₂ (0,175)	C ₆ H ₈ O ₆ (3,43)	C ₂ H ₅ NO ₂ (52,5)	120	*100
NPCuGL120100C_02	Cu(NO ₃) ₂ (0,175)	C ₆ H ₈ O ₆ (3,43) + NaBH ₄ (0,525)	C ₂ H ₅ NO ₂ (52,5)	120	*100

* Adição do precursor na síntese foi feito a quente na temperatura de 80°C do solvente.

Fonte: Elaborado pelo Autor.

3.6 Síntese das NP/NF de Prata e Cobre revestida com os aminoácidos pelo método da redução química.

As NP foram obtidas de maneira similar as sínteses realizadas anteriormente, sendo que nesta etapa foi utilizada uma mistura contendo o precursor de prata e o precursor de cobre (nas proporções molares de 9:1 e 8,5:1,5). Estes foram dissolvidos em água destilada contendo o aminoácido na fração desejada. A solução então foi adicionada a um balão de três bocas contendo TEG, utilizado como solvente e como redutor em função da temperatura da síntese.

As NP ficaram 120 minutos em uma determinada temperatura e posteriormente as amostras foram lavadas com etanol e acetona. A síntese foi similar à síntese de prata a 30°C. Assim como nas NP de prata foi adicionada uma etapa posterior de tratamento térmico para garantir a maior estabilidade do nanomaterial obtido e após o nanomaterial foi novamente lavado e caracterizado. Os parâmetros sintéticos das amostras são descritos na Tabela 8.

Tabela 8: Descrição dos nanomateriais de prata/cobre obtidos pelo método da redução química.

Síntese	Precursor (mmol)	Revestimento (mmol)
NP AgCuGL/120030C_1	AgNO_3 (0,16) +	$\text{C}_2\text{H}_5\text{NO}_2$ (35)
	$\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ (0,018)	
NP AgCuGL/120030C_2	AgNO_3 (0,15)	$\text{C}_2\text{H}_5\text{NO}_2$ (35)
	$\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ (0,026)	

Fonte: Elaborado pelo Autor.

4 Resultados e discussão:

Este documento foi dividido em três partes referente às sínteses e caracterizações dos três diferentes nanomateriais propostos (prata, cobre e a mistura de prata/cobre).

Parte 1: Nesta parte serão descritos os resultados obtidos referentes às sínteses dos nanomateriais a base de prata funcionalizados com aminoácidos.

Parte 2: Nesta parte serão descritos os resultados obtidos referentes às sínteses dos nanomateriais a base de cobre funcionalizados com aminoácidos. Os tópicos 4.3 e 4.4 abordam a síntese e caracterização das NP e dos NF, respectivamente.

Parte 3: Nesta parte serão descritos os resultados obtidos referentes às sínteses dos nanomateriais a base de prata/cobre funcionalizados com aminoácidos. Os tópicos 4.5 e 4.6 abordam a síntese e caracterização das NP e dos NF, respectivamente.

4.1 Síntese e caracterização das nanopartículas de prata.

Na primeira batelada de sínteses de NP de prata, optou-se por melhorar os parâmetros sintéticos com a finalidade de produzir as melhores NP por uma rota reprodutiva e sem contaminantes provenientes da síntese em meio orgânico. Os parâmetros sintéticos são descritos na Tabela 9.

Tabela 9: Características sintéticas dos nanomateriais de prata obtidos pelo método da redução química.

Síntese	Resultados
NPAgGL/120120C	NP prata e sem estabilidade coloidal.
NPAgGLI120120C	NP marrom escuro e sem estabilidade coloidal.
NPAgGLI120120C	NP prata e sem estabilidade coloidal.
NPAgGL/000120C	NP prata e sem estabilidade coloidal.
NPAgGL/120035C	NP amarela, mas em água a coloração se desfez.
NPAgGL/120040C	NP marrom claro, em água a coloração se desfez.
NPAgGL/120030C	NP amarela, mas em água a coloração se desfez.

Fonte: Elaborado pelo Autor.

Conforme pode ser analisada na Tabela 9, a metodologia utilizada é fortemente influenciada pela temperatura. Em temperaturas menores foram produzidos os materiais com a coloração amarela, que é característica das NP de prata metálica com tamanho nanométrico.

As melhores NP foram obtidas próximo à temperatura ambiente (NPAgGL/120040C, NPAgGL/120030C) para todas as outras amostras foram obtidas materiais com coloração escura. Foi observado, que para todas as amostras ao serem adicionadas ao fluido aquoso, todas sedimentavam rapidamente, acompanhado do escurecimento da amostra.

Na literatura, NP de prata metálica apresentam a banda plasmônica na região de 390 nm, o que confere ao material uma coloração levemente amarelada. Com o aumento do tamanho das NP, a banda plasmônica sofre um deslocamento para região do vermelho, assim sendo, o material começa a escurecer e ficar com uma coloração mais próxima do marrom.

O material no tamanho de bulk (volume estendido), ou seja, região em que o número de átomos do interior muito maior do que os átomos da superfície e portanto estes governam as propriedades físico-químicas dos materiais logo para a prata o material tem coloração cinza metálica.^{74,89-94}

Com base nos resultados obtidos, pode-se concluir que as NP de prata foram formadas pela metodologia proposta, visto que foi observada a coloração característica da banda plasmônica para as amostras sintetizadas em menores temperaturas. Contudo, como descrito na Tabela 9, embora o nanomaterial produzido seja constituído de prata metálica, a coloração característica se desfez quando o nanomaterial foi colocado em água ultrapura, como pode ser observado de maneira qualitativa para a amostra **NP_{Ag}GL/120030C** como observado nas fotografias apresentadas na Figura 8.

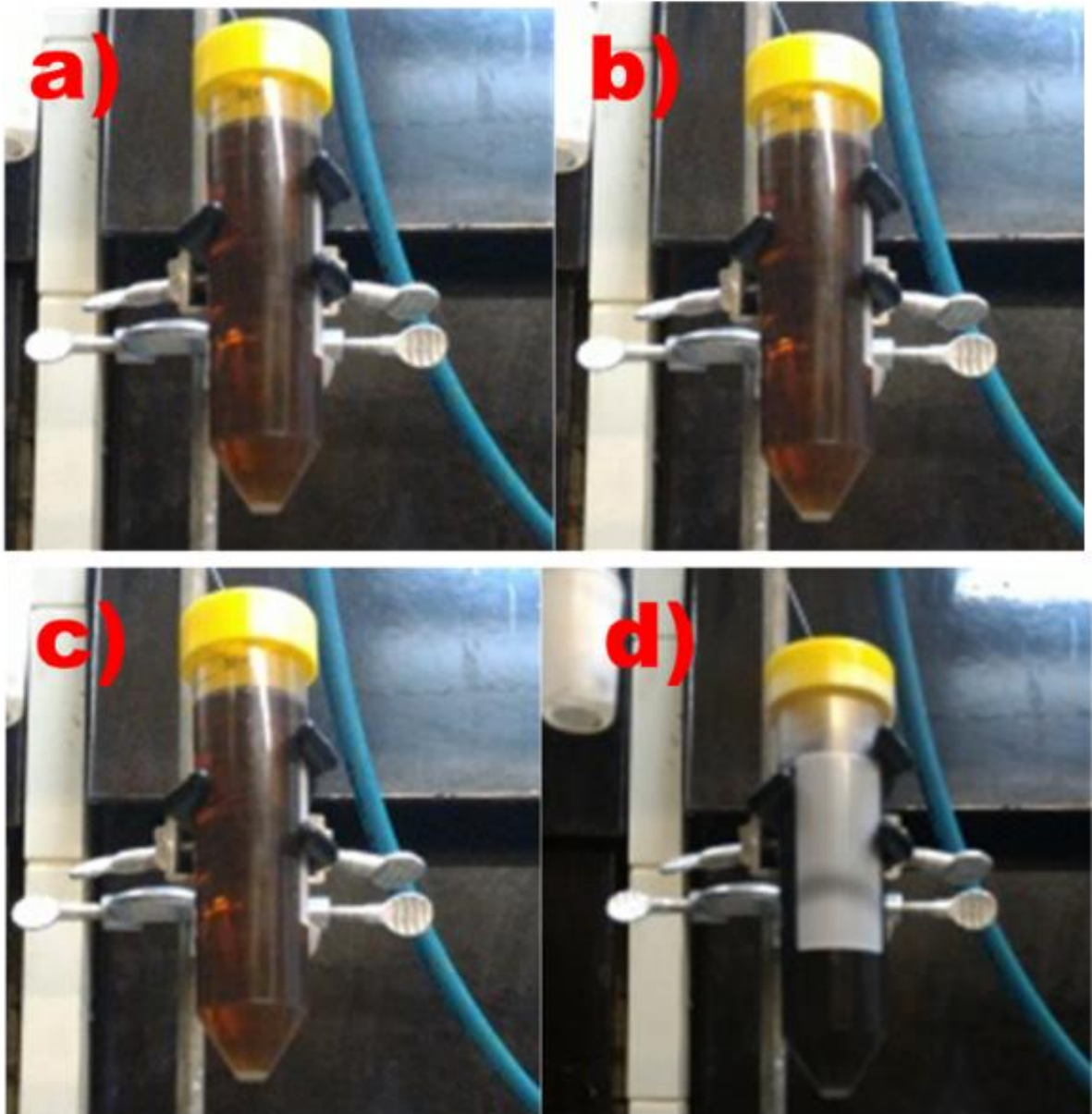


Figura 8: Fotografias do NF produzido pelas NP em água. (a) Instante inicial. (b) 20 segundos após. (c) 40 segundos após. (d) 180 segundos após. **Fonte:** Elaborado pelo autor.

Como observado na Figura 8, a amostra inicialmente apresenta uma coloração próxima ao alaranjado (devido à concentração, para amostras mais diluídas a amostra fica amarelo claro) e, em um intervalo de 3 minutos as amostras adquirem a coloração cinza escuro. Essa mudança, que foi acompanhada qualitativamente, também foi observada na Figura 9, na qual podemos analisar os espectros de absorção na região do visível para a mesma amostra.

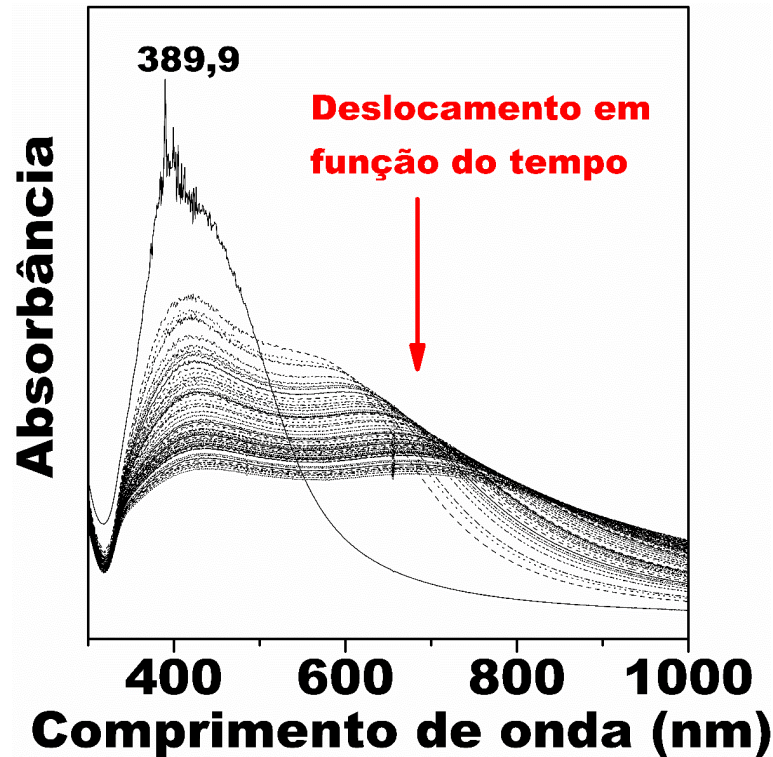
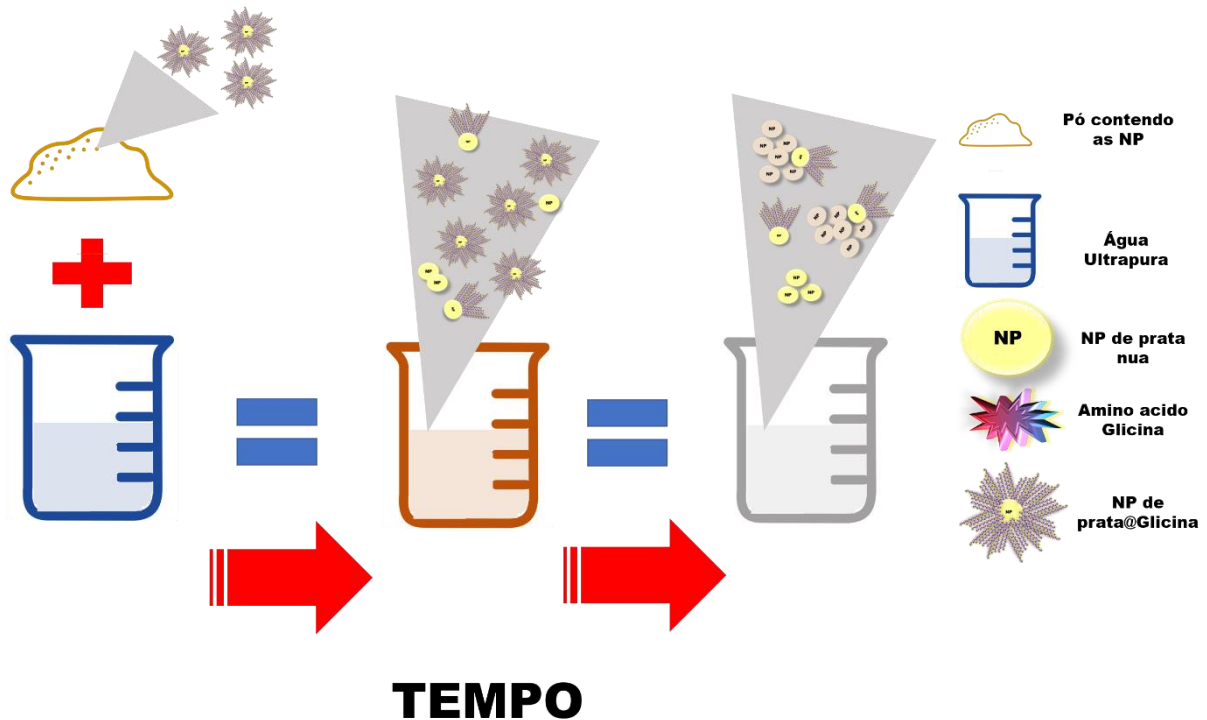


Figura 9: Espectros de absorção na região do UV-visível amostra NPAgGL120030 após a dispersão imediata em água ultrapura. **Fonte:** Elaborado pelo autor.

O primeiro espectro é intenso e mais estreito na região de 390 nm, característico da banda plasmônica para NP de prata metálica.^{89,93,94} A medida seguinte foi feita cerca de 60 segundos após a primeira e depois as outras foram feitas a cada 20 segundos. Podemos observar que a banda inicial rapidamente perde sua intensidade e começa a ocorrer um alargamento. Isso demonstra que o NM produzido, ao ser adicionado em fluido aquoso não apresenta estabilidade química e no fluido polar (água ultrapura) acaba, desestabilizando-se e formando um material no estado bulk. Após o escurecimento do material, o fluido não apresenta estabilidade coloidal e sedimenta rapidamente.

Estes resultados indicam que o nanomaterial foi sintetizado com sucesso, mas não apresentou a estabilidade coloidal desejada para aplicação. Os resultados indicam a possibilidade de que o revestimento não estava funcionalizando a superfície do NM de maneira adequada. Um esquema sobre o possível mecanismo de desestabilização das NP em meio polar é apresentado abaixo no Esquema 3.



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.

Ao adicionar as NP à água, por se tratar de um revestimento polar com alta solubilidade (a solubilidade em água da glicina é $2,5 \text{ g mL}^{-1}$), este se solubilizaria na água deixando as NP com baixo grau de recobrimento, permitindo assim o crescimento do NM observado através das colisões das NP.⁹⁵

Para superar isto, realizou-se o tratamento térmico dos nanomateriais obtidos para garantir que o aminoácido possivelmente adsorvido na superfície do nanomaterial funcionalizasse as NP e, dessa maneira, ao ser adicionado em um meio solvofílico não permitisse o crescimento das NP.

Com o tratamento térmico das amostras foi possível aumentar a estabilidade das NP em meio aquoso. Os resultados observados para os testes seguintes evidenciaram que o tratamento térmico foi eficiente evitando que os nanomateriais produzidos crescessem ao serem adicionados em água, contudo, o mecanismo envolvido nesta etapa não ficou claro. Para tentar esclarecer esse mecanismo foram realizadas medidas de análise por calorimetria exploratória diferencial (DSC) para o aminoácido puro, e para duas amostras de NP com o aminoácido adsorvido, contudo, nenhum evento térmico foi observado para nenhuma das amostras até 200°C e por não ser um dado conclusivo, não foi adicionado neste documento.

Após evitar a desestabilização em meio aquoso ainda se fazia necessário determinar a quantidade ideal de aminoácido a ser utilizado para conferir uma melhor estabilidade ao material.

Desse modo, foi realizada a segunda bateria de sínteses variando a razão de aminoácido e precursor de prata. Nessa etapa avaliou-se diferentes proporções da razão precursor metálico/aminoácido, pois na literatura Agasti e colaboradores haviam sintetizado NP de prata revestidas com glicina com alta polidispersão e com tamanho entre 60 e 200 nm, utilizando uma razão de 200 vezes a quantidade de aminoácido em relação ao precursor metálico.⁹⁶

Os resultados iniciais da nova batelada de testes com a finalidade de melhorar o revestimento das NP os dados são apresentados na Tabela 10.

Tabela 10: Descrição dos nanomateriais de prata obtidos pelo método da redução química.

Síntese	Resultados
NPAgGL/120030C_10	Nanomaterial amarelo sedimentou em água
NPAgGL/120030C_20	Nanomaterial amarelo sedimentou em água
NPAgGL/120030C_100	Nanomaterial amarelo e mostrou uma maior estabilidade coloidal ao ser disperso em água.
NPAgGL/120030C_200	Nanomaterial é amarelo ficou estável coloidalmente ao ser disperso em água.

Fonte: Elaborado pelo Autor.

Foi observado que para melhorar a estabilidade coloidal do material é necessário utilizar uma quantidade de aminoácido muito grande em relação ao precursor metálico. Com os parâmetros sintéticos estabelecidos, uma nova sequência de materiais foi sintetizada para obtenção dos NF. Nessa etapa, foram variados os aminoácidos (glicina e β -alanina) e as temperaturas de síntese para formar NP com diferentes tamanhos. A Tabela 11 apresenta a característica sintética dos materiais obtidos.

Tabela 11: Parâmetros sintéticos dos nanomateriais de prata obtidos pelo método da redução química para obtenção dos NF aquosos.

Síntes	Resultados
NPAgGLI120030C	Amarelo claro e estável.
NPAgGLI120040C	Amarelo escuro e estável.
NPAgGLI120050C	Marrom e estável.
NPAgBALA120015C	Amarelo claro e estável.
NPAgBALA120020C	Amarelo escuro e estável.
NPAgBALA120030C	Marrom e estável.

Fonte: Elaborado pelo Autor.

Os materiais sintetizados com os diferentes aminoácidos formaram as NP de prata e permitiram a formação de NF aquosos. A partir destes, realizaram-se as caracterizações dos nanomateriais e NF obtidos.

4.1.1 Espectroscopia na região do infravermelho (FTIR)

Para caracterizar as NP obtidas e verificar a presença de impurezas ligadas à superfície destas foram investigados os espectros de absorção na região do infravermelho das amostras.

A Figura 10 apresenta os espectros de absorção das amostras de glicina e NPAgGLI120030C_SA e NPAgGLI120030C_CA obtidos por ATR. As amostras foram analisadas em duas etapas diferentes antes do tratamento térmico (SA) e após o tratamento térmico (CA).

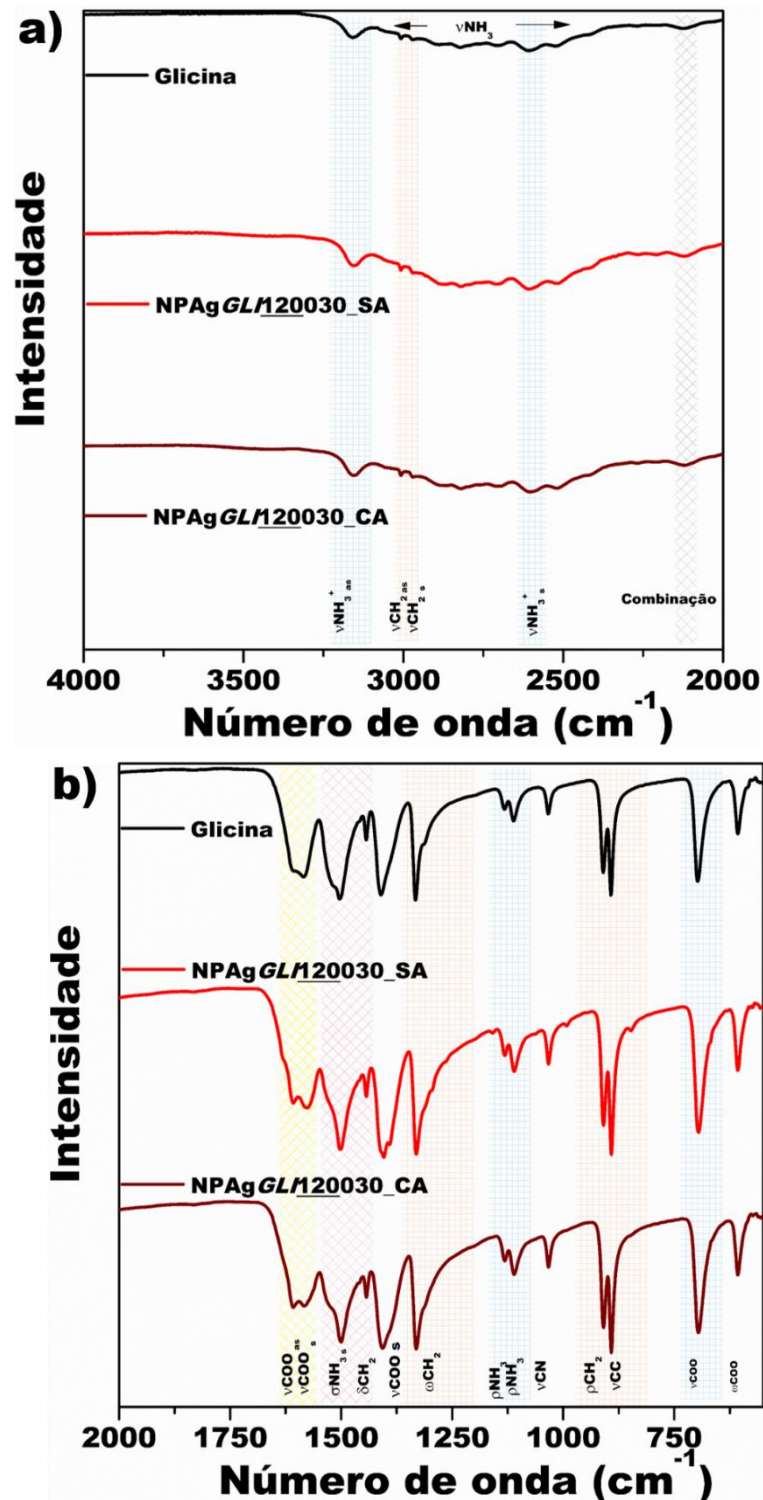


Figura 10: Espectros no infravermelho das amostras de Glicina, NPAgGLI20030C_SA e NPAgGLI20030C_CA 10a) 4000 a 2000 cm⁻¹ e 10b) 2000 a 550 cm⁻¹. **Fonte:** Elaborado pelo Autor.

Como observado nos espectros de absorção no infravermelho da Figura 10, as amostras apresentam as mesmas bandas características da glicina na forma zwitterion (composto químico eletricamente neutro, mas que possui cargas opostas em diferentes átomos).^{95,97-100}

Não foi observada nenhuma banda diferente das características do aminoácido, o que evidencia que apenas o aminoácido está na superfície das NP e que não há presença de contaminantes derivados do solvente orgânico. Quando comparadas as amostras antes e após o tratamento térmico (SA e CA), não foi observado nenhuma mudança significativa ou deslocamento que permita entender a funcionalização do aminoácido às NP. A seguir, as Figuras 11 e 12 apresentam de modo similar os espectros de absorção no FTIR das outras amostras sintetizadas em maior temperatura funcionalizadas com glicina.

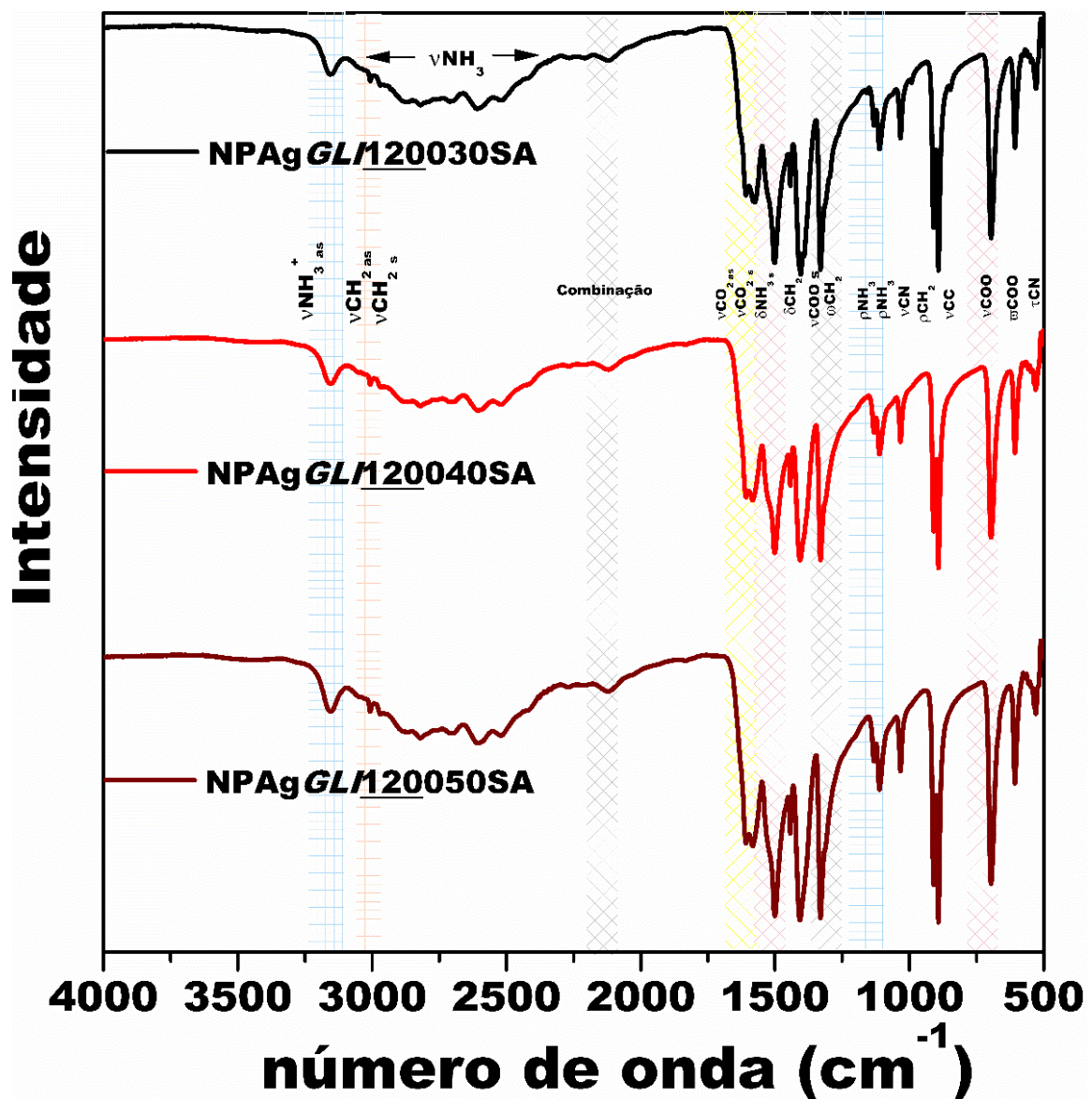


Figura 11: FTIR para as amostras de funcionalizadas com glicina sem o tratamento térmico.

Fonte: Elaborado pelo Autor.

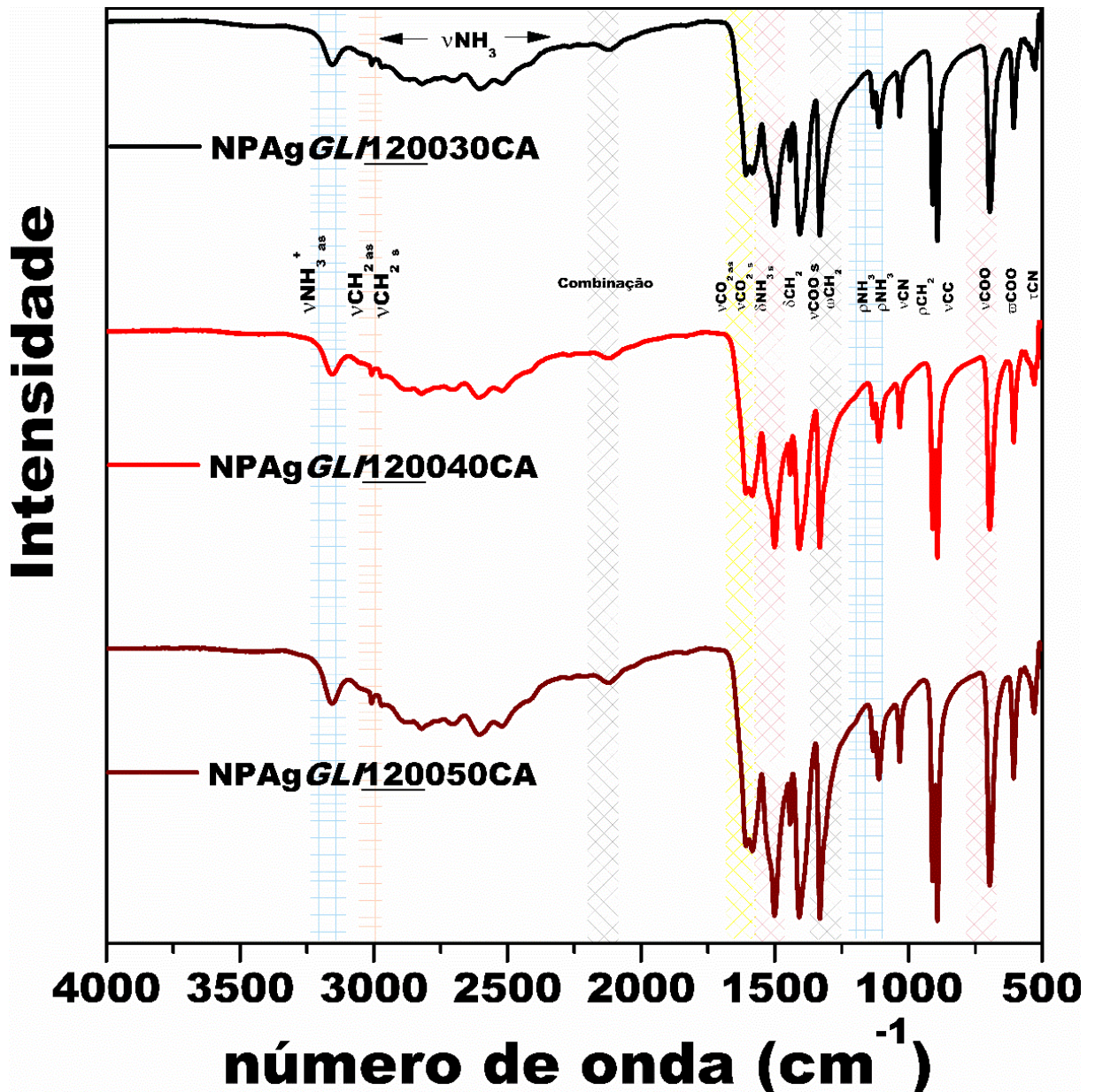


Figura 12: FTIR para as amostras com o tratamento térmico. Fonte: Elaborado pelo Autor.

Como observado nas Figuras 11 e 12, todos os espectros são aproximadamente iguais aos espectros da glicina pura. As bandas de absorção no infravermelho foram atribuídas com base na literatura e são muito semelhantes à forma zwitterion do aminoácido.

Não foi observada nenhuma banda diferente daquelas que estão presentes no aminoácido, o que evidencia que apenas o aminoácido está na superfície das NP e que não há presença de contaminantes derivados do solvente orgânico.

Quando comparados às amostras, observamos a sobreposição das bandas sobre as NP o que confirma que todas as amostras estão funcionalizadas pelo

aminoácido da mesma maneira, visto que todas as bandas são aproximadamente iguais e não apresentam deslocamentos significativos. A atribuição das bandas mais significativas é apresentada na Tabela 12.

Tabela 12: Atribuição das bandas dos espectros no infravermelho das principais amostras de prata funcionalizadas com glicina.

Região (cm⁻¹)	Banda	Referência
3151	NH ₃ ⁺	98-100
3008 -2971	v _{ass} CH ₂ e v _s CH ₂	98-100
2122	τNH ₃ ⁺ e δNH ₃ ⁺	98-100
1610 -1582	v _{ass} COO ⁻	99
1500	δ _s NH ₃ ⁺	99
1442	δCH ₂	99
1400	v _s COO ⁻	99
1331	ωCH ₂	99
1131 e 1111	NH ₃	99
1033	v _s CN	99
698	δCOO ⁻	99
608	ωCOO ⁻	99

Fonte: Elaborado pelo Autor.

A banda na região de 3151 cm⁻¹ foi atribuída ao estiramento assimétrico NH₃⁺. Na literatura essa banda é encontrada em 3176 cm⁻¹. Em 3008 e 2971 cm⁻¹ as bandas foram atribuídas aos estiramentos assimétrico e simétrico do CH₂ respectivamente. A banda na região de 2122 cm⁻¹ foi atribuída aos modos δNH₃ assimétrica com τNH₃, como o relatado na literatura. ⁹⁸⁻¹⁰⁰

As bandas nas regiões de 1610 e 1582 cm⁻¹ foram atribuídas aos estiramentos COO⁻ assimétrico e simétrico do aminoácido, respectivamente. Em 1500 cm⁻¹ as bandas foram atribuídas à deformação simétrica NH₃. Em 1442 cm⁻¹ as bandas foram atribuídas à deformação CH₂. As bandas na região de 1400 cm⁻¹ foram atribuídas ao estiramento simétrico COO⁻. Em 1331 cm⁻¹ as bandas foram atribuídas ao balanço (wag) CH₂. As duas bandas em 1131 e 1111 cm⁻¹ foram atribuídas ao NH₃⁺. As bandas na região de 1033 cm⁻¹ foram atribuídas ao estiramento CN. As bandas em 698 e 608

cm^{-1} foram atribuídas à deformação COO^- e ao balanço (wag) COO^- respectivamente.⁹⁹

A Figura 13 apresenta os espectros de absorção das amostras de prata funcionalizadas com β -alanina. Da mesma forma que os anteriores as nomenclaturas SA e CA referem-se às amostras antes e após o tratamento térmico.

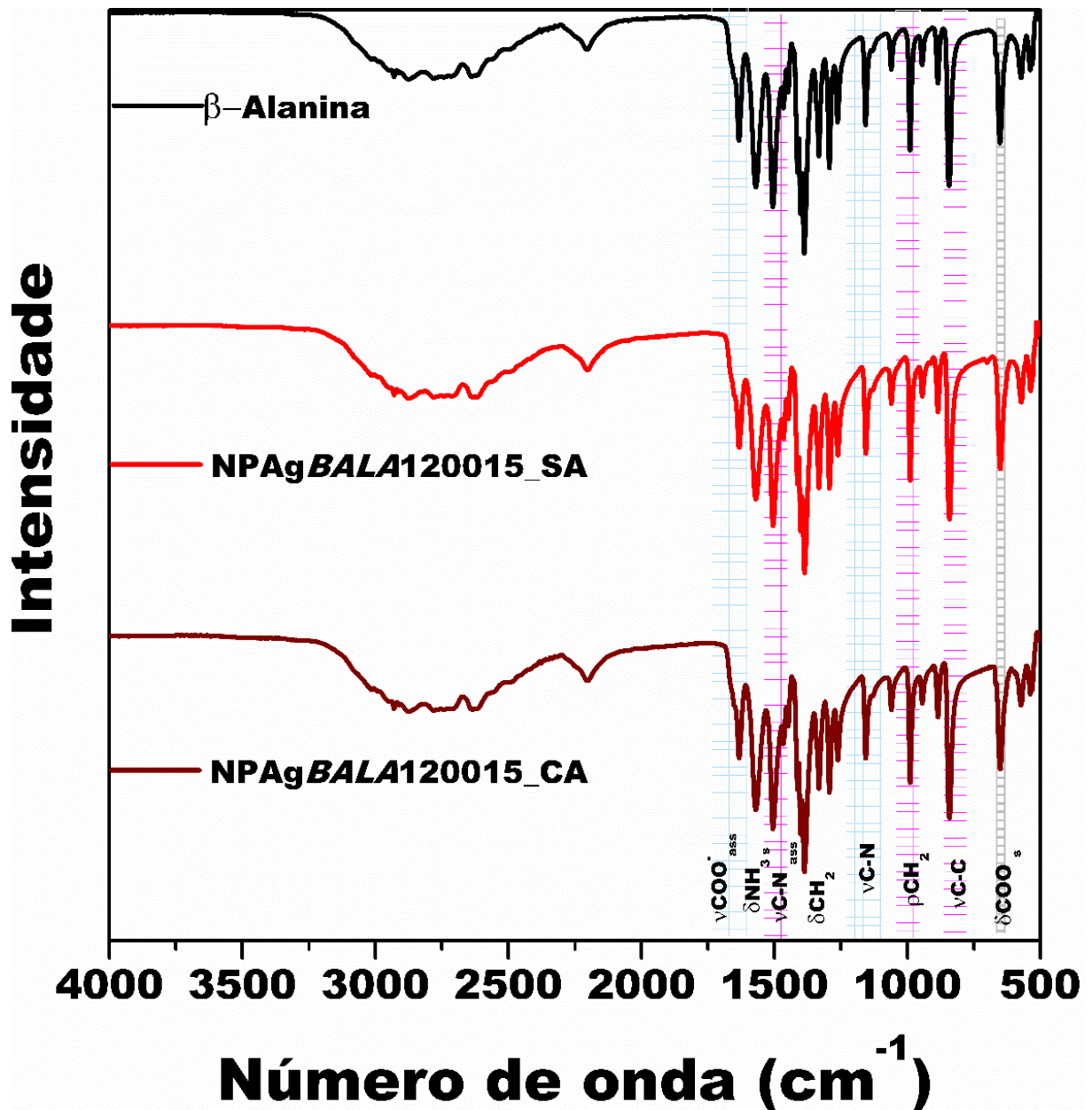


Figura 13: Espectros no infravermelho das amostras de β -Alanina, NPAgBALA120015C_SA e NPAgBALA120015C_CA. **Fonte:** Elaborado pelo Autor.

Conforme observado na Figura 13, os espectros de absorção na região do infravermelho das amostras são muito semelhantes aos do aminoácido utilizado como

revestimento, assim como foi anteriormente observado para as amostras com glicina. Da mesma forma que para as amostras anteriores os espectros para as amostras sem e com o tratamento térmico revestidas com β -alanina são apresentados na Figura 14.

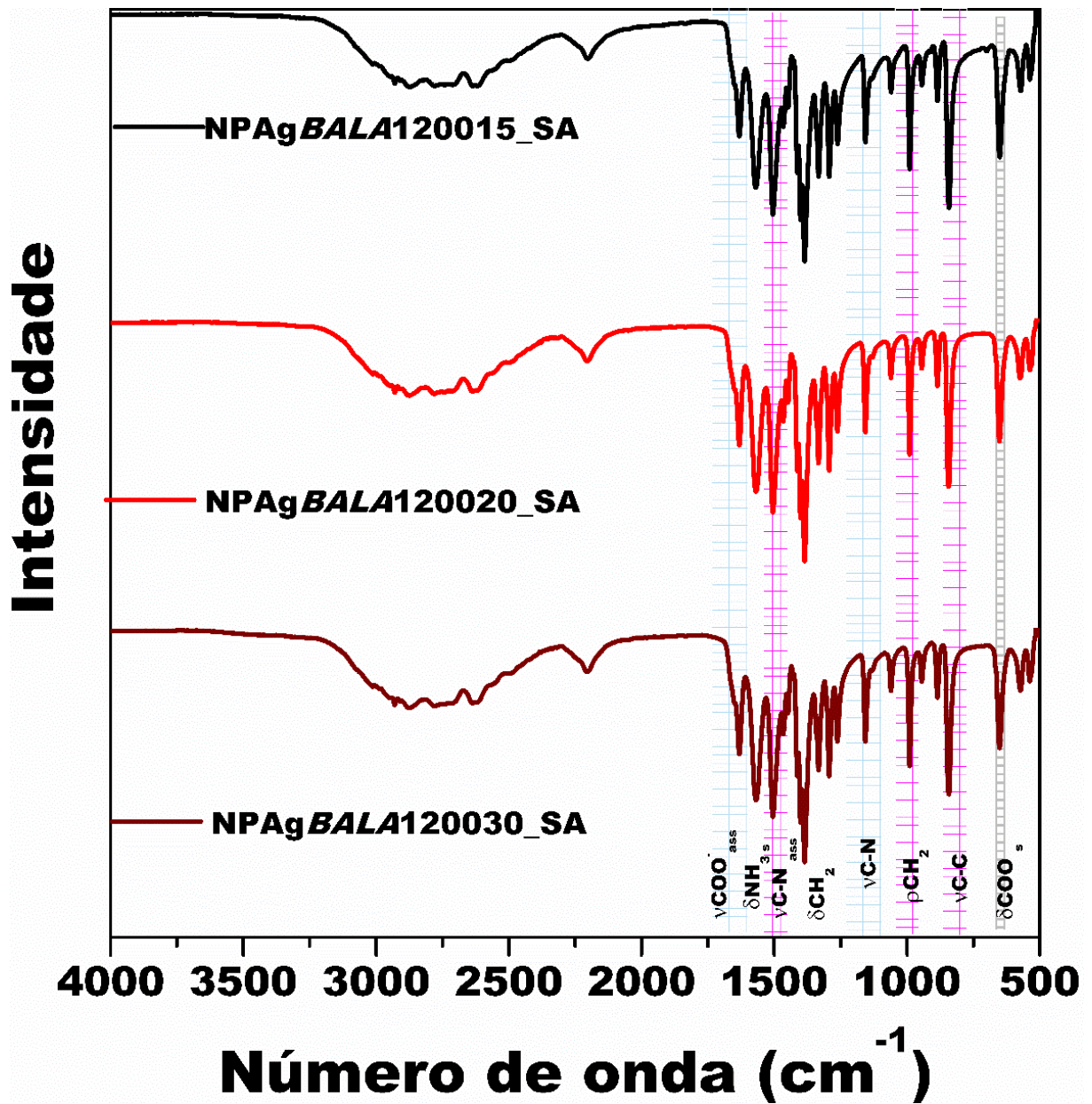


Figura 14: FTIR para as amostras funcionalizadas com β -alanina sem o tratamento térmico.

Fonte: Elaborado pelo Autor.

Como pode ser observado na Figura 14, os espectros das amostras de prata com β -alanina adsorvida na superfície antes do tratamento térmico e apresentam os espectros bastante semelhantes com a β -alanina. Na Figura 15 são apresentados os espectros das amostras revestidas com β -alanina após o tratamento térmico.

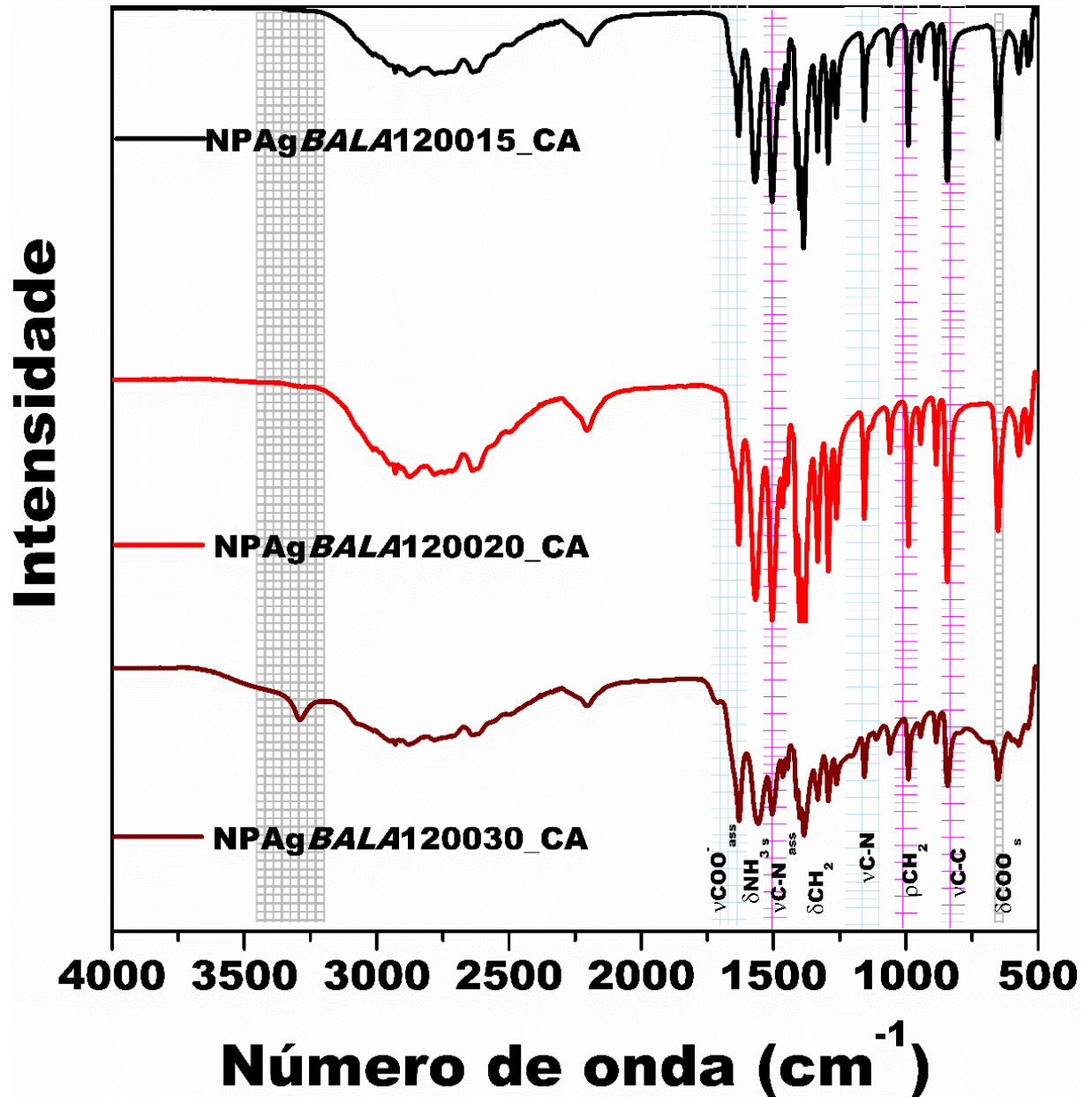


Figura 15: FTIR para as amostras de funcionalizadas com β -alanina com o tratamento térmico. **Fonte:** Elaborado pelo Autor.

Com base nos espectros apresentados anteriormente para as amostras de prata funcionalizadas com β -alanina, na Tabela 13 são apresentadas as bandas mais significativas atribuídas.

Tabela 13: Atribuição das bandas dos espectros no infravermelho das principais amostras de prata funcionalizadas com glicina.

Região (cm⁻¹)	Banda	Referência
3180 até 3000	N-H - - O	98-100
3008 -2971	$\nu_{\text{ass}}\text{CH}_2$ e $\nu_{\text{s}}\text{CH}_2$	98-100
2122	τNH_3^+ e δNH_3^+	98-100
1633	$\nu_{\text{ass}}\text{COO}^-$	99
1569	$\delta_{\text{s}}\text{NH}_3^+$	99
1385	δCH_2	99
1157	$\nu_{\text{s}}\text{CN}$	99
652	ρNH_3^-	99
572	ωCOO^-	99

Fonte: Elaborado pelo Autor.

As bandas na região de 3180 até 3000 cm⁻¹ foram atribuídas ao estiramento N-H - - O. As regiões de 2700 até 1700, na literatura, são atribuídas a diferentes combinações de harmônicos do aminoácido. Em 1633 cm⁻¹ as bandas foram atribuídas ao estiramento assimétrico do grupo COO⁻. Na região de 1569 cm⁻¹ foi atribuída a deformação simétrica NH₃⁺.⁹⁸⁻¹⁰⁰

Em 1507 e 1385 cm⁻¹, são característicos do estiramento assimétrico C-N e da deformação simétrica CH₂, respectivamente. Já as bandas em 1392 e 1292 foram atribuídas ao balanço CH₂. Na região de 1262 foi considerado um deslocamento da deformação no plano da banda C-O-H que na literatura aparece em 1224 cm⁻¹.^{94,99}

As bandas nas regiões de 1157, 1058 e 990 cm⁻¹ foram atribuídas respectivamente ao estiramento C-N, ao estiramento fora do plano C-C-N e ao rocking CH₂. Em 943, 843, 652 e 572 cm⁻¹ são característicos do rocking NH₃, do estiramento C-C, da deformação (*scissoring*) COO⁻ e do balanço (*wag*) COO⁻ respectivamente.⁹⁴

Embora todos os espectros sejam muito semelhantes à amostra (NPAgBALA120030C) foi observado uma pequena banda na região de 3200 cm⁻¹ que pode ser atribuída a formação de uma ligação amida formada pelo aminoácido o que poderia indicar a formação de formas condensadas do aminoácido na superfície das NP.

4.1.2 Difractometria de raios X (XRD)

Com a finalidade de investigar a estrutura cristalina dos nanomateriais obtidos e comprovar a formação da NP de prata na fase desejada foi realizado a difração de raios X (XRD) dos nanomateriais. Os nanomateriais foram caracterizados em duas etapas diferentes, após a síntese das NP e após o tratamento térmico, com a finalidade de entender os mecanismos envolvidos na estabilização do nanomaterial.

Como a quantidade de material precursor metálico é muito pequena, não foi possível obter massa o suficiente do material após a etapa de diálise (etapa de purificação dos nanomateriais, para remoção do excesso de aminoácido), por isso, os XRD foram obtidos das amostras com excesso dos aminoácidos e, portanto, não foi realizada a quantificação das fases cristalinas presentes.

A Figura 16 apresenta os difratogramas de raios X das amostras funcionalizadas com glicina antes e depois do tratamento térmico e dos padrões para comparação dos materiais obtidos.

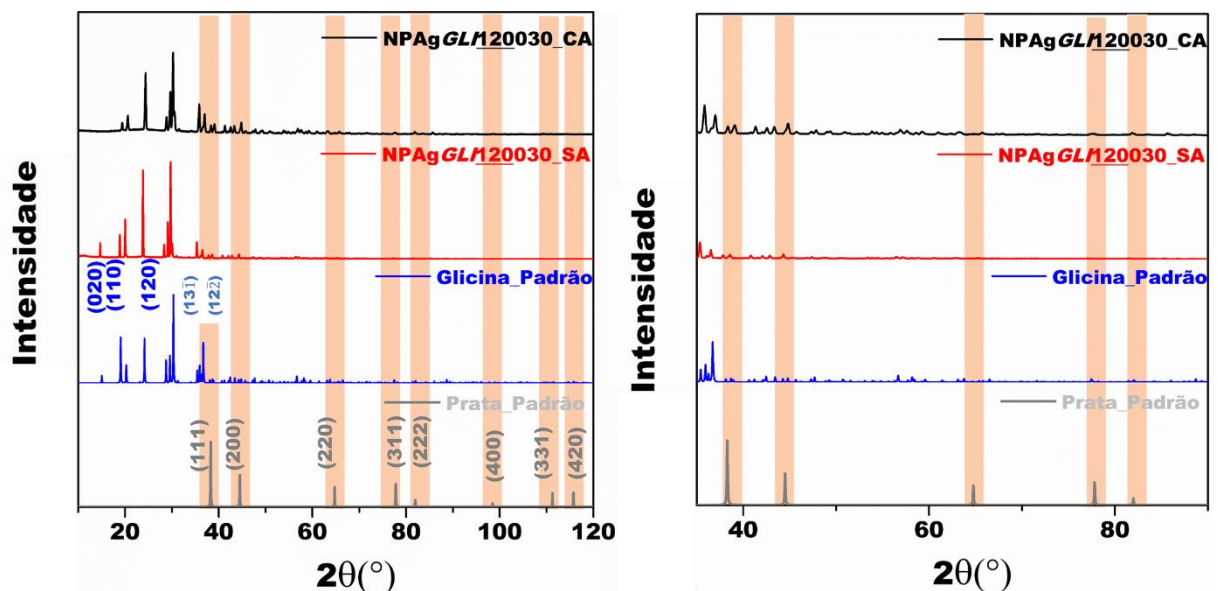


Figura 16: a) Difractogramas de raios X das amostras de NP de prata funcionalizadas com glicina antes e após o tratamento térmico, b) ampliação na região de interesse da prata.
Fonte: Elaborado pelo Autor.

Nos difratogramas de raios X da Figura 16 as amostras são comparadas com os padrões de glicina (CCDC 904958) e prata (53759-ICSD). Os picos referentes às NP de prata são pouco intensos devido à pequena quantidade de prata em relação ao

aminoácido. Isto é devido ao aminoácido apresentar uma estrutura cristalina e estar em grande excesso quando comparado à quantidade de prata utilizada na síntese do material.

Ao analisarmos os difratogramas das amostras antes e após o tratamento térmico é observado que o pico (020) do aminoácido desaparece após o tratamento térmico, o que sugere que esta posição esteja diretamente relacionada com a funcionalização das NP pelo aminoácido após o tratamento térmico.

Foi observada uma perda na cristalinidade do aminoácido (amorfização na região contida entre os picos (120) e (12 $\bar{4}$)), acompanhado de um aumento na cristalinidade nas regiões referentes à NP de prata. Para comprovar a presença da fase cristalina da prata, foi realizada uma nova síntese (realizada em alta escala com 10 vezes a massa inicial) esta foi submetida à diálise por 14 dias e após a amostra foi liofilizada. O material obtido foi caracterizado por XRD na região referente à prata metálica como pode ser observado na Figura 17.^{74,101}

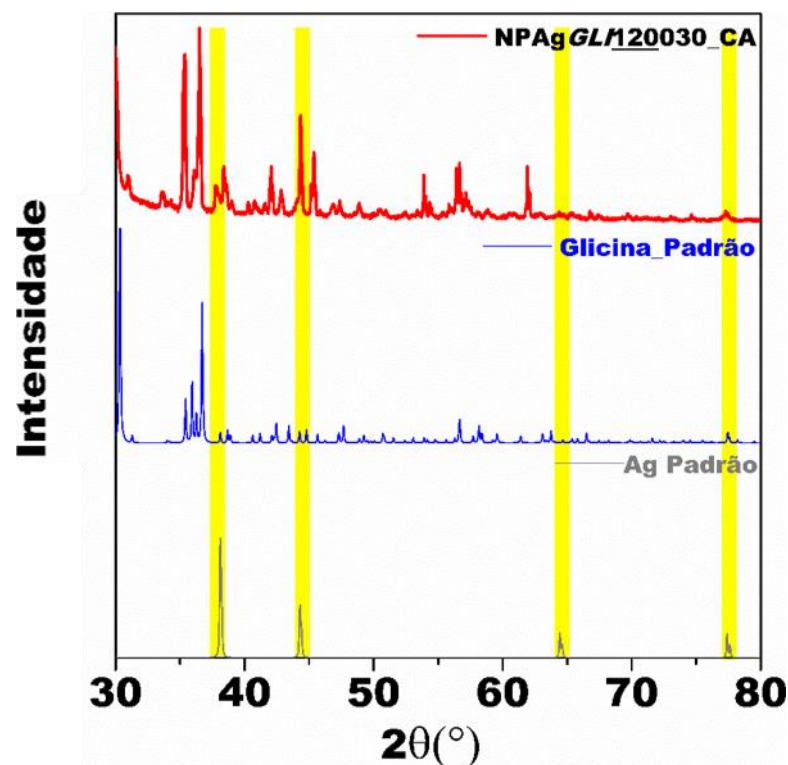


Figura 17: Difratogramas de raios X da amostra de NP de prata funcionalizadas com glicina sintetizadas em alta escala dialisada e liofilizada. **Fonte:** Elaborado pelo Autor.

Na Figura 17 é observado que após uma lavagem excessiva da amostra, as NP apresentam uma quantidade muito alta de aminoácido em sua superfície, e por

este ser um material cristalino e apresentar picos em regiões próximas a da prata metálica, a identificação e quantificação da fase cristalina das NP é dificultada. Contudo, é possível observar o aumento da intensidade dos picos que seriam os planos (111) e (200) da prata. Dessa forma devido a sobreposição dos picos não foi possível estimar o tamanho de cristalito das amostras através da equação de Scherrer^{102,103}.

A Figura 18 apresenta os difratogramas de raios X das amostras funcionalizadas com β -alanina sintetizada a temperatura de 15°C.

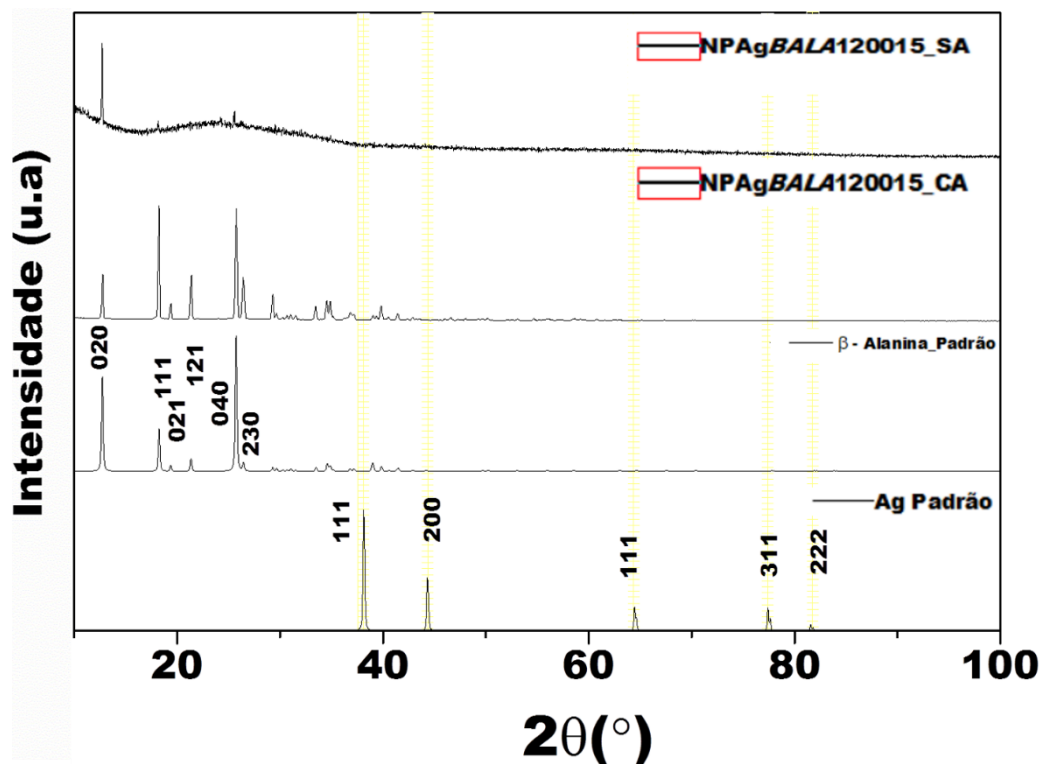


Figura 18: Difratogramas de raios X das amostras de NP de prata funcionalizadas com β -alanina. **Fonte:** Elaborado pelo Autor.

Após o aquecimento da amostra, os picos padrão do aminoácido apareceram bem definidos. Contudo, não foi possível observar os picos característicos das NP de prata devido à pequena quantidade de prata em relação ao AS. O mesmo ocorreu para as amostras sintetizadas em temperaturas de 20 e 30°C (não reportado neste documento devido à baixa qualidade dos XRD obtidos). Conforme observado na Figura 18, o padrão de difração da amostra sem o aquecimento apresenta apenas o pico (020) do aminoácido (comparação com o padrão β -Alanina banco de dados JPCDS 27-1501) e uma banda amorfo na região de 20 a 40°.

A presença das NP de prata formadas na síntese foram então comprovadas por outras técnicas, tais como, SEM, TEM e Uv-vis. Além disso, também pode-se observar visualmente que após as sínteses o material obtido consiste em um pó com coloração levemente amarelo. Após o tratamento térmico, essa coloração se intensifica; esta coloração é característica de NP de prata metálica.^{104–106}

4.13 Microscopia Eletrônica de Varredura (FEG-SEM) e Espectroscopia de raios X por dispersão de energia (XEDS):

As microscopias dos nanomateriais foram utilizadas para investigação da morfologia dos nanomateriais obtidos. As amostras analisadas foram gotejadas nos substratos de silício e secas no dessecador. A Figura 19, apresenta as fotomicrografias dos nanomateriais.

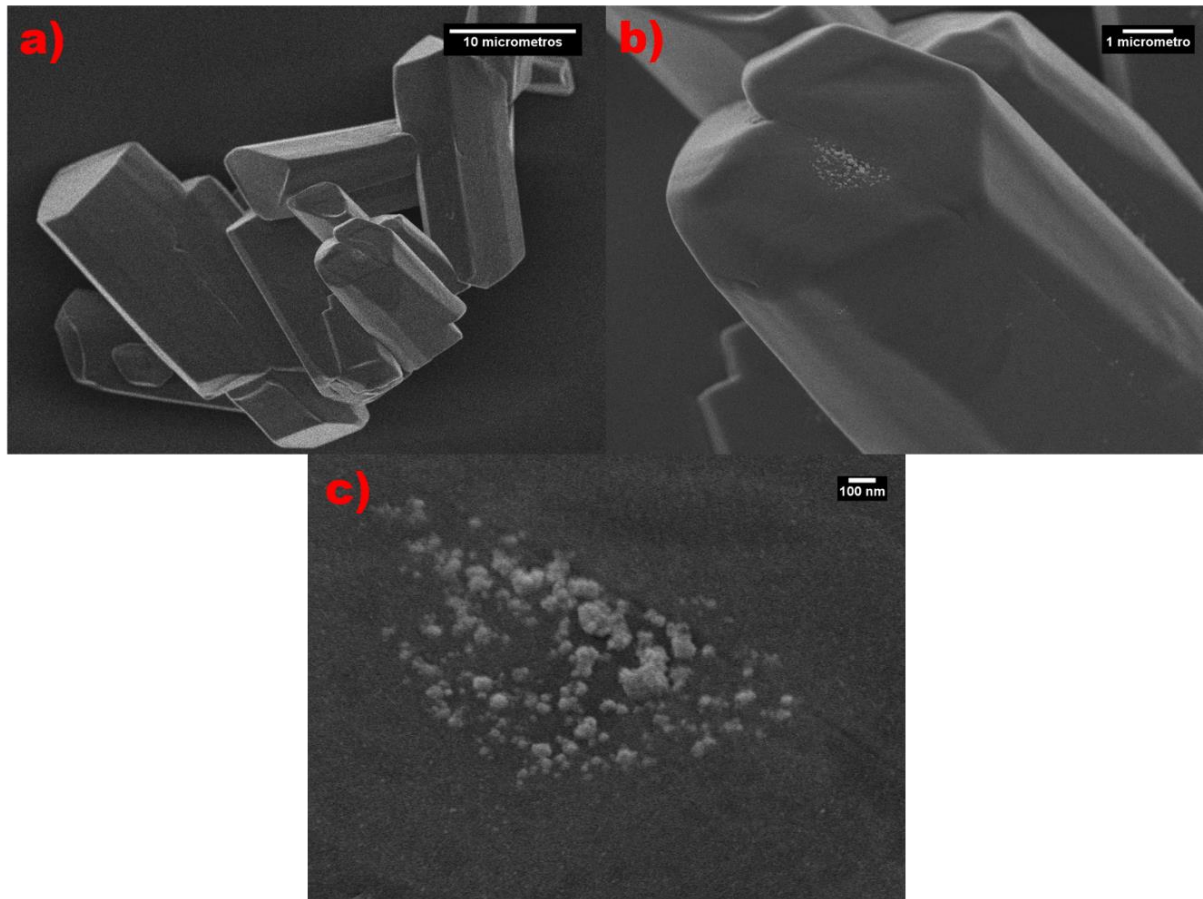


Figura 19: Imagens de SEM dos nanomateriais obtidos. (i) a, b e c são as imagens de elétrons secundários da amostra **NPAgGLI120030C_SA** em diferentes magnificações. **Fonte:** Elaborado pelo Autor.

Analisando as fotomicrografias fica claro o grande excesso de aminoácidos sobre o material, o que corrobora com o que foi observado no XRD e que impede a visualização dos picos das NP de prata. De maneira geral, para todas as amostras foi observado o mesmo comportamento no qual as NP metálicas aproximadamente esféricas encontram-se impregnadas dentro dos aminoácidos.

As imagens da Figura 19 a), b) e c) mostram diferentes regiões nas quais são observados os cristais de glicina. Dentro desses cristais encontram-se pequenas regiões onde estão as NP de prata. As NP têm forma aproximadamente esférica, contudo, é difícil definir o tamanho dos nanomateriais, por estes estarem concentrados em regiões de aglomerados impregnados no cristal do aminoácido.

Na Figura 20 são apresentadas as fotomicrografias da amostra **NPAgGLI120030C_CA** onde a) e b) são diferentes regiões analisadas por elétrons secundário e c) é a análise por elétrons retroespalhados com a finalidade de

evidenciar a presença das NP pelo contraste atômico entre a prata e carbono dos NM sintetizado.

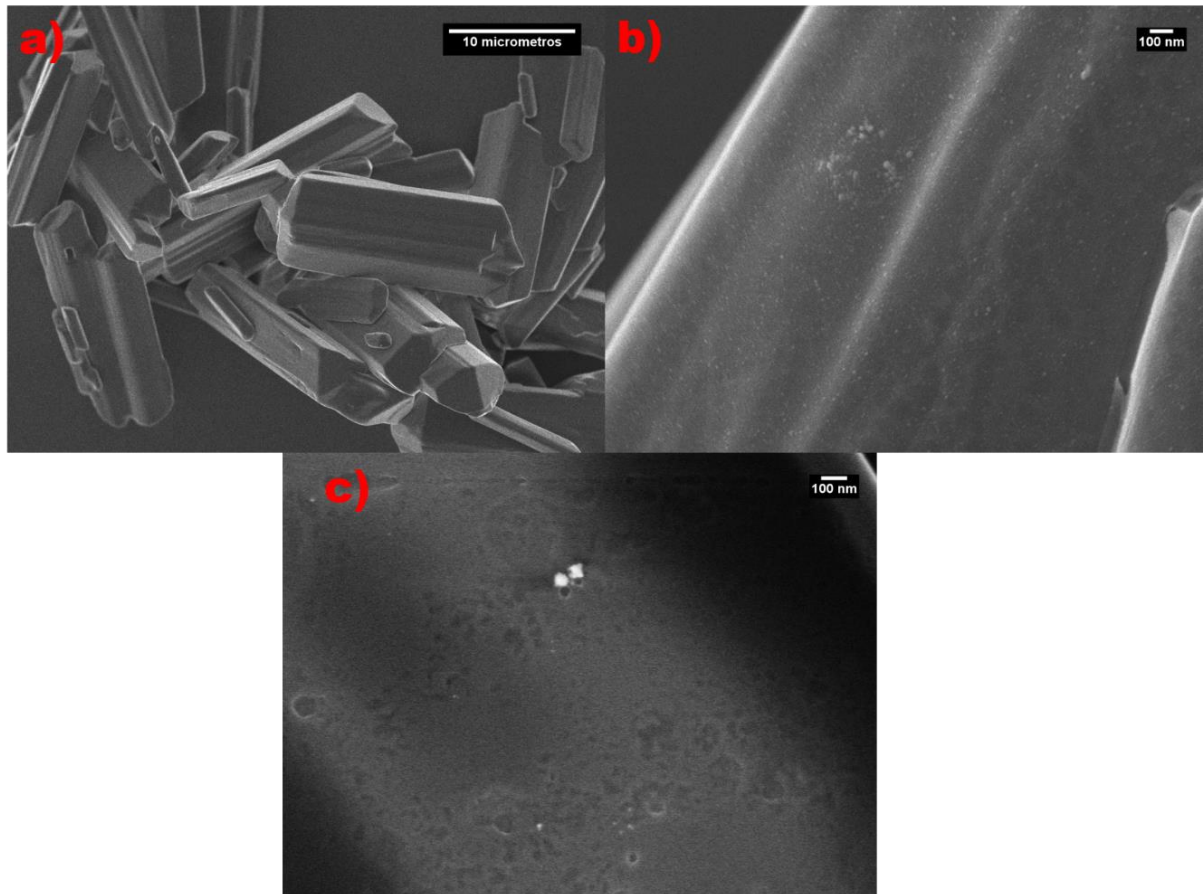


Figura 20: a) e b) são imagens de elétrons secundários da amostra NPAgGL120030C_CA e c) imagem de elétrons retroespalhados. **Fonte:** Elaborado pelo Autor.

Para as imagens apresentadas na Figura 20, um comportamento semelhante é identificado. A imagem c) foi realizada por elétrons retroespalhados e permite observar o contraste entre os materiais, como é esperado devido à diferença do número atômico destes. Contudo, ainda assim, não fica claro o tamanho exato das NP, visto que é difícil determinar se as regiões mais claras contêm apenas uma NP ou um aglomerado delas. Isto é devido ao material estar impregnado dentro da outra estrutura, o que dificulta a análise de tamanho dos nanomateriais obtidos.

Na Figura 21 são apresentadas as micrografias da amostra NPAgGL120030C_CA, após ter sido dialisada por 14 dias para a remoção do excesso de aminoácido.

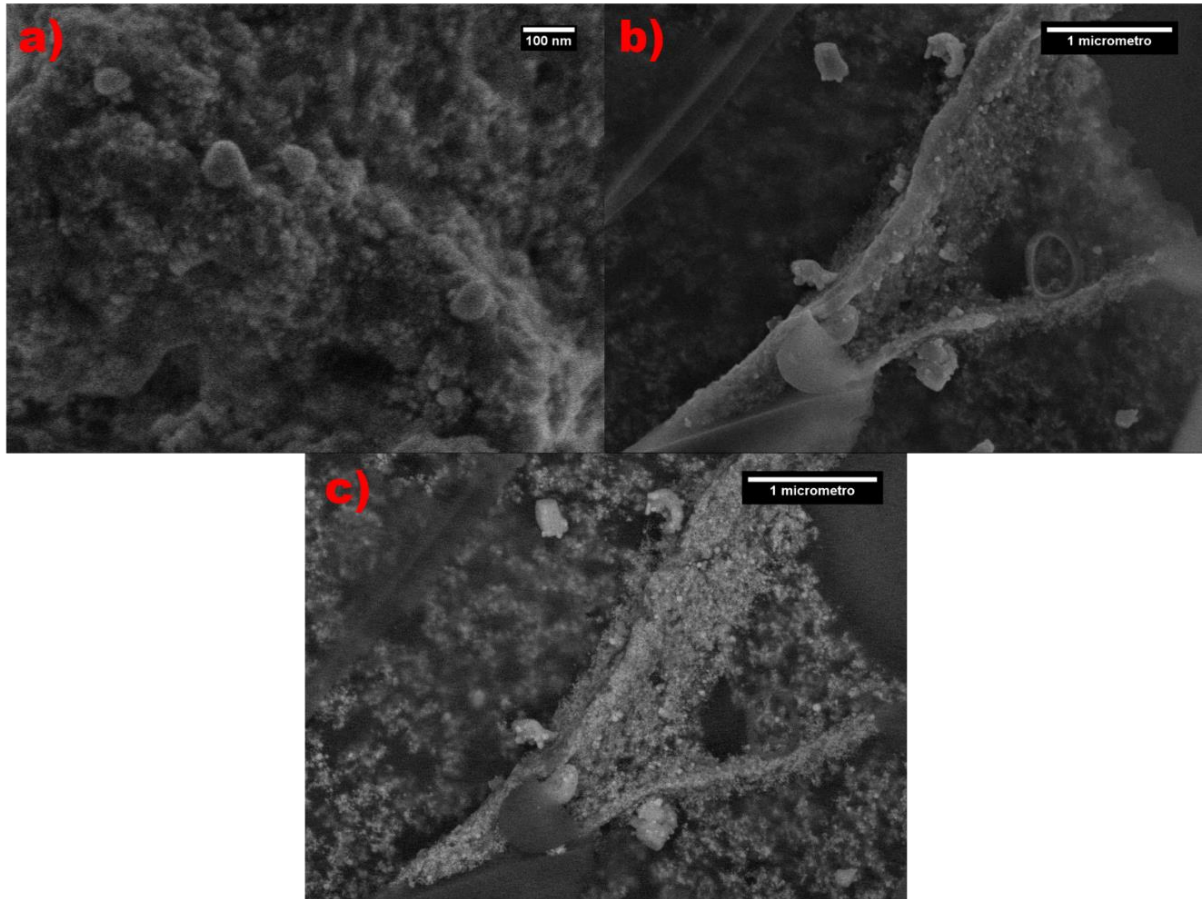


Figura 21: a) e b) são imagens de elétrons secundários da amostra **NPAgGL/120030C_CA** após a dialise em diferentes regiões e c) é a mesma região anterior só que analisada por elétrons retroespalhados. **Fonte:** Elaborado pelo Autor.

Como é evidenciado na Figura 21, após a etapa de diálise, embora ainda haja uma grande quantidade de aminoácido sobre as NP, observamos uma mudança no comportamento da amostra que acaba formando um filme de aminoácidos impregnado de NP e não mais cristais como visto anteriormente. Além disso, cabe ressaltar que não foi possível aumentar a magnificação no microscópio, visto que a

presença do aminoácido fez com que a amostra ficasse sensível ao feixe de elétrons, impossibilitando melhores imagens, que permitissem estimar o tamanho das NP.

Na Figura 22, por fim, são apresentadas as micrografias de elétrons secundários das amostras após a diálise a) **NPAgGLI120040C_CA** e b) **NPAgGLI120050C_CA** e **NPAgBALA120030C_CA**.

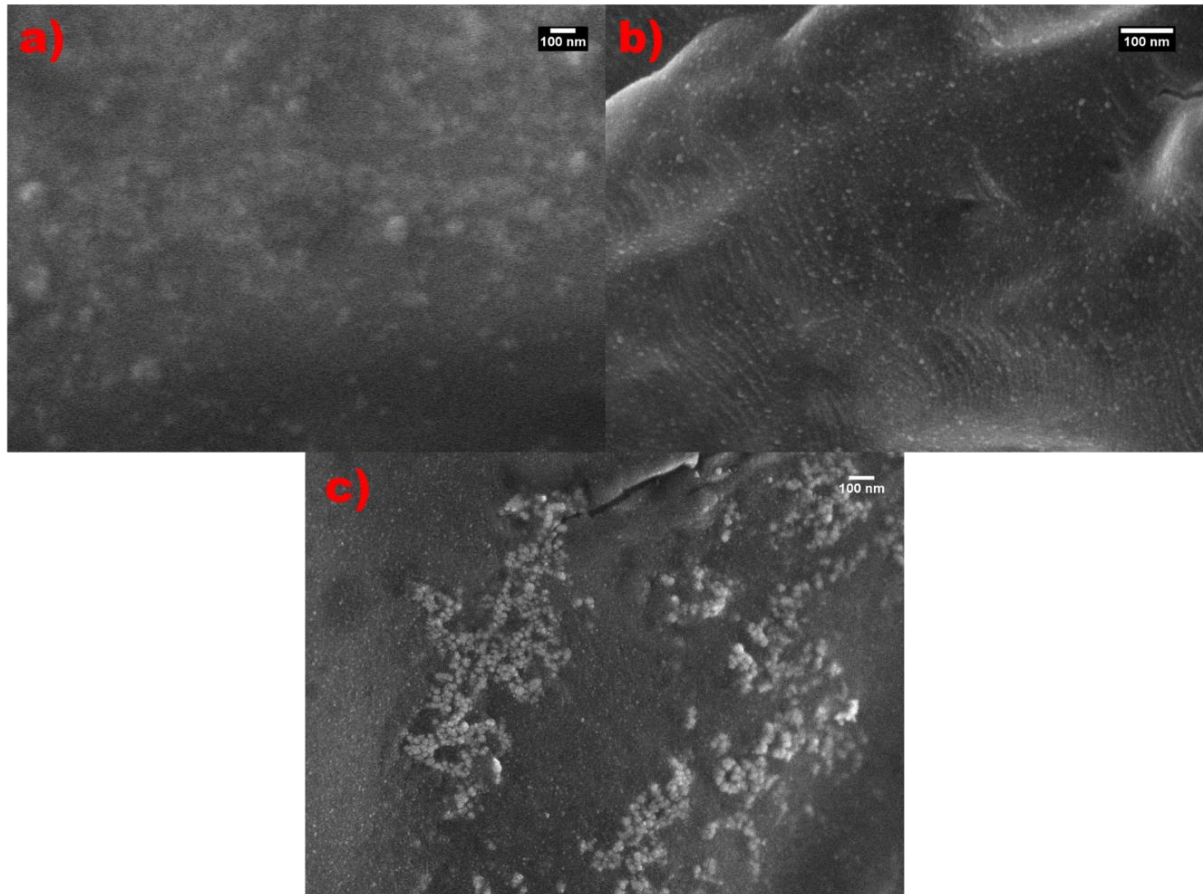


Figura 22: Micrografias de elétrons secundários das amostras a) **NPAgGLI120040C_CA** b) **NPAgGLI120050C_CA** e **NPAgBALA120030C_CA**. **Fonte:** Elaborado pelo Autor.

O mesmo comportamento é observado para as imagens da Figura 22 a) e b). Também é observado que para a Figura 22 c) (amostra sintetizada com β -alanina), que esta aparenta ter NP maiores mesmo tendo sido sintetizada a 30°C.

Pelas micrografias, foi possível comprovar a obtenção das NP pela metodologia proposta na qual as NP são produzidas pela redução química em meio orgânico na presença do aminoácido. Contudo, não foi possível calcular o tamanho das NP produzidas.

A Figura 23, apresenta o espectro de raios X gerado pelo XEDS para amostra NP AgGL/120030C_CA dialisada, e permitiu caracterizar semi-quantitativamente os elementos presentes na amostra.

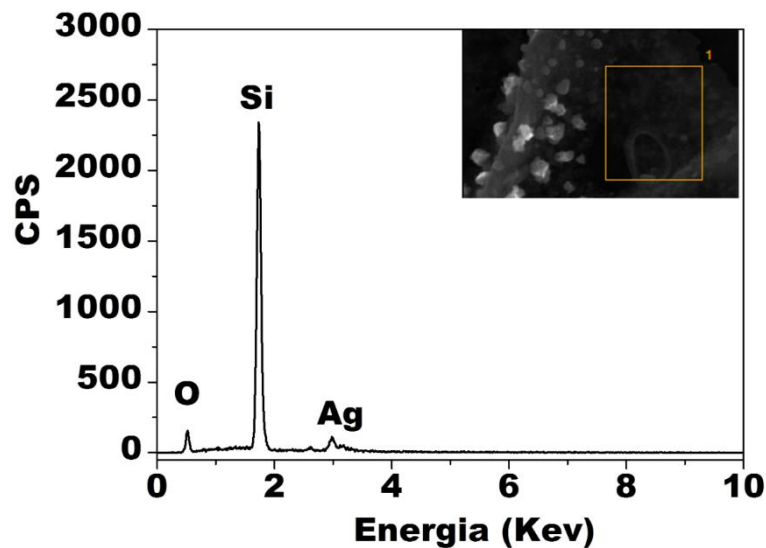


Figura 23: Espectro de XEDS da amostra NP AgGL/120030C_CA . **Fonte:** Elaborado pelo Autor.

O espectro de XEDS da Figura 23 mostra a presença de picos referentes ao silício (devido ao substrato), a prata e o oxigênio, característicos da amostra. Não foram observados a presença de picos de raios X característicos de outros materiais o que confirma a ausência de contaminantes na síntese. Fator fundamental e que para a obtenção de NM através dessa nova rota sintética que também é uma rota simples, barata e reprodutiva. Cabe ressaltar que embora tenha sido omitido para evitar confusão entre a nomenclatura das amostras estas foram sintetizadas várias vezes e caracterizadas para garantir a reprodutibilidade das sínteses.

4.1.4 Microscopia Eletrônica de Transmissão (TEM):

Para a obtenção da morfologia e dos diâmetros médios das NP produzidas, foram realizadas as medidas de TEM das amostras sintetizadas. Na Figura 24, é apresentada as micrografias da amostra NP AgGL/120030C_CA .

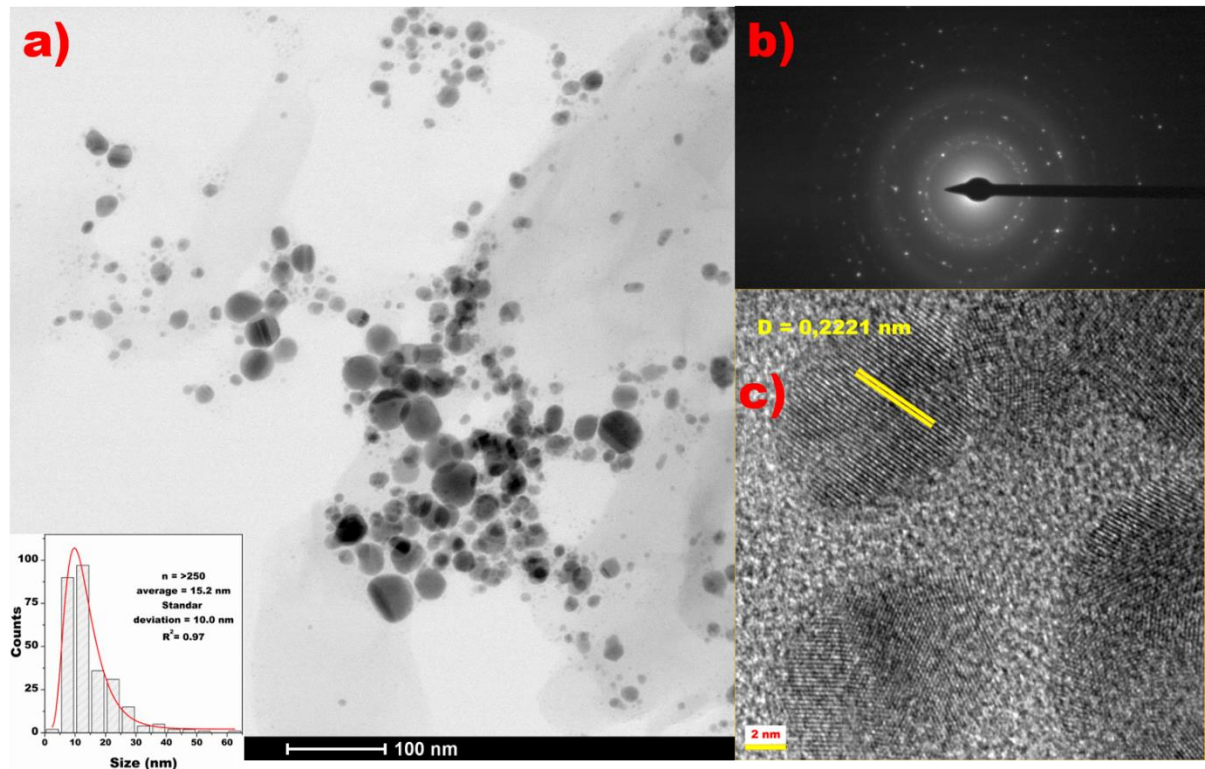


Figura 24: Imagens de TEM da amostra NPAgGL120030C_CA a) Imagem TEM de campo claro, e inserido na imagem está o histograma de contagens da amostra, em b) é apresentado o padrão de difração de elétrons de área selecionada e c) é apresentada a imagem de alta resolução da amostra. **Fonte:** Elaborado pelo Autor.

Como pode ser observado na Figura 24, as NP obtidas pela rota sintética desenvolvida apresentam um formato grosseiramente esférico. Na Figura 24 a) observamos que a amostra é constituída por diversas NP de vários tamanhos, o D_{TEM} médio é igual $15,2 \pm 10$ nm com $PDI = 0,43$. Este valor de PDI comprova a polidispersão da amostra.⁸⁰ Na Figura 24 b) é apresentada a difração de elétrons da amostra com o formato de anéis de difração, característico de amostras policristalinas¹⁰⁷. A indexação dos anéis não foi possível devido a incoerência dos valores da constante da câmera fornecidos pelo técnico responsável pelas micrografias. A Figura 24 c) mostra a imagem de alta resolução das NP onde foi possível calcular a distância interplanar das NP, como pode ser observado na imagem, a distância obtida foi de 0,2221 nm que foi comparado com o plano cristalino 1 1 1 (0,2358 nm) da prata metálica do padrão JPCDS-89-3722.

Na Figura 25 são apresentadas as imagens de TEM das amostras NPAgGL120040C_CA e NPAgGL120050C_CA.

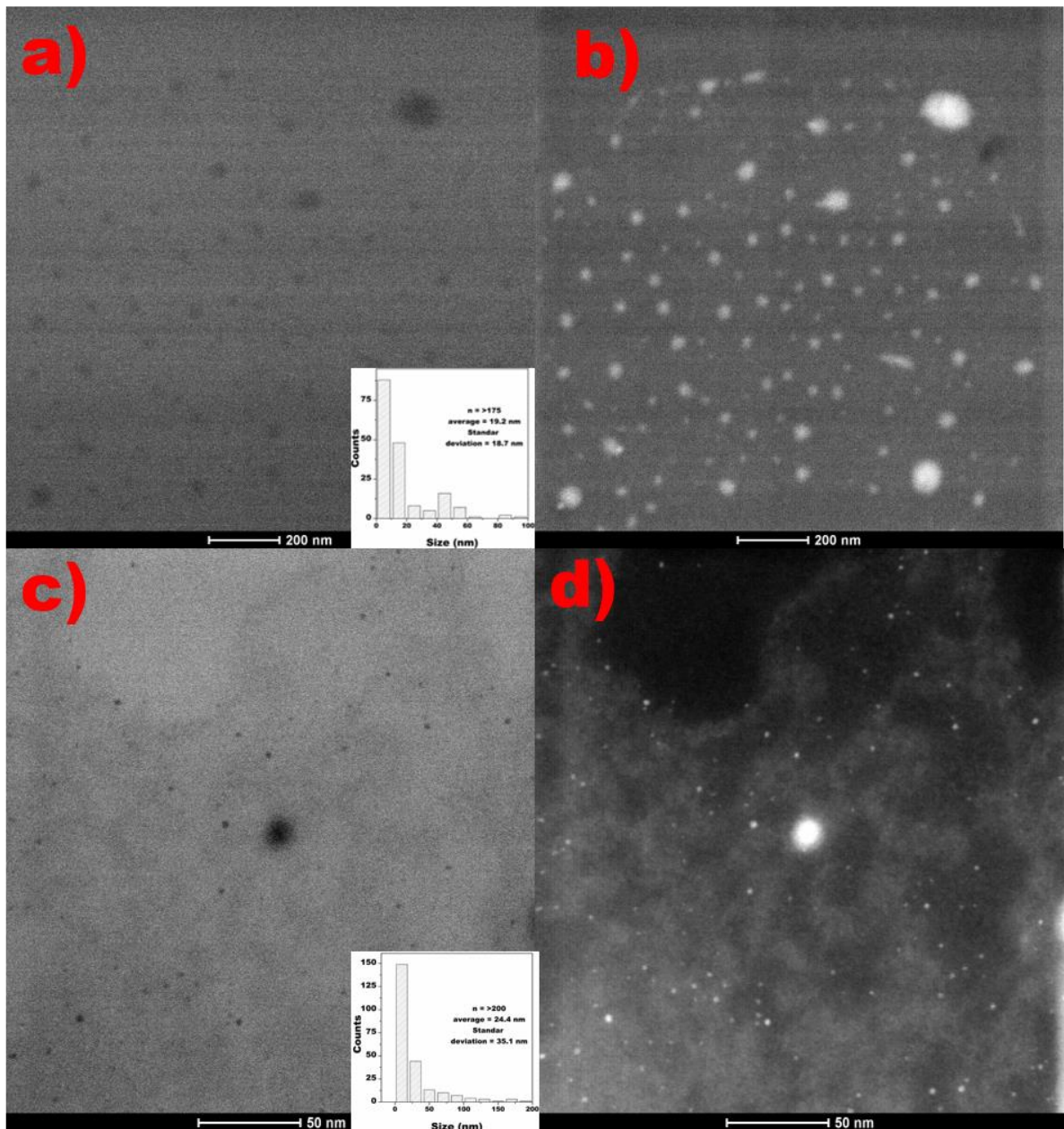


Figura 25: Imagens de TEM a) Imagem TEM de campo claro NPAgGL120040C_CA, e inserido na imagem está o histograma de contagens da amostra, em b) é apresentada a imagem de campo escuro em c) Imagem TEM de campo claro NPAgGL120050C_CA, e inserido na imagem está o histograma de contagens da amostra, em d) é apresentada a imagem de campo escuro. **Fonte:** Elaborado pelo Autor.

Como pode ser observado na Figura 25, assim como a anterior a amostra apresenta um formato grosseiramente esférico. Na Figura 25 a) observamos que a amostra é constituída por diversas NP de vários tamanhos, o D_{TEM} médio é igual $19,2 \pm 18,7$ nm com $PDI = 0,95$, valor extremamente alto. Na Figura 25 c) temos o D_{TEM} médio é igual $24,4 \pm 35,1$ nm com $PDI = 2,10$ mostrando a quão polidispersa é a

amostra, com isso concluímos que o aumento da temperatura na síntese das NP é responsável por aumentar a polidispersão das amostras.

4.2 Caracterização dos NF de prata.

Nesta categoria serão descritas as caracterizações das NP após a obtenção dos NF, ou seja, após a dispersão das NP em meio aquoso.

4.2.1 Espectrofotometria de absorção na região do ultravioleta e visível (UV-visível)

A partir dos espectros obtidos pela técnica de espectrofotometria na região do visível foi possível comprovar a estabilização das amostras sintetizadas com o aminoácido após o tratamento térmico das amostras. A análise da absorção na região do visível permite identificar a presença da banda característica de NP de prata metálica. Dessa forma, é possível caracterizar a presença das NP de prata, como também pode ser utilizada para evidenciar a estabilidade da amostra, visto que variações na absorção da amostra podem indicar a desestabilização química ou coloidal da mesma.

Como observado nos espectros obtidos na Figura 26 (30 espectros sobrepostos medidos no intervalo de 10 segundos cada em relação ao anterior [amostra não dialisada]), a amostra apresenta estabilidade coloidal (devido a sobreposição dos espectros no intervalo de análise, indicando que não houve variações na absorção da mesma) quando comparada com a Figura 9 apresentado anteriormente. Também foram realizadas essas medidas para as amostras sintetizadas em temperatura superior antes do tratamento térmico, **NFAgGL120040C**, **NFAgGL120050C** e da amostra com β -alanina em menor temperatura **NPAgBALA120015C** (Inseridas na Figura 26), no qual a banda plasmônica do material se desfez poucos segundos após o material ser disperso em água destilada. Este comportamento confirma a estabilidade coloidal para os NF após o tratamento térmico das NP, precursoras quando comparados às amostras que não foram submetidas ao tratamento térmico.

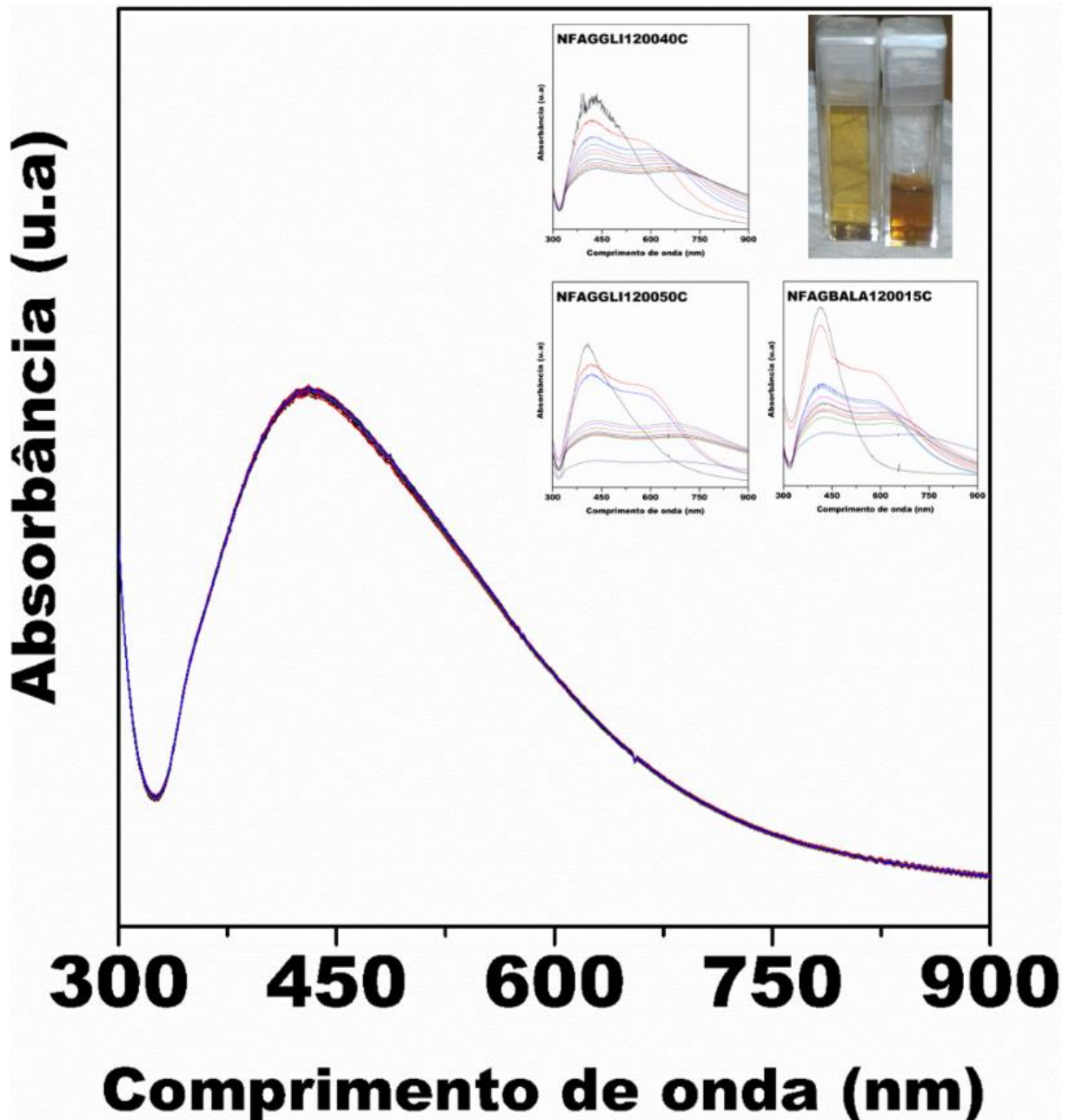


Figura 26: Espectros de absorção na região do visível para amostra de prata revestida com glicina após o tratamento térmico (NF $\text{AgGLI120030C_CA_TESTE}$), Inserido na imagem estão presentes os espectros da amostras NF AgGLI120040C , NF AgGLI120050C e NP AgBALA120015C a fotografia das cubetas mostra a diferença da coloração das amostras sintetizadas a 30°C a esquerda e a 50°C a direita. **Fonte:** Elaborado pelo Autor.

Analisando os espectros de absorção da Figura 26, podemos observar claramente a banda plasmônica da prata em 422,16 nm. Na literatura, a banda plasmônica da prata varia em função do tamanho, forma e dos AS utilizados e,

geralmente, para materiais aproximadamente esféricos com tamanho inferior a 20 nm, essa banda é localizada em 390 nm.^{89,90,92,93}

O deslocamento para maior número de onda sugere que o nanomaterial obtido apresenta um tamanho superior a 20 nm, contudo cabe ressaltar que este é o tamanho característico obtido para amostras de prata esféricas revestidos com ácido cítrico que apresentam a banda plasmônica exatamente em 390 nm. Além disso, a largura da banda sugere a presença de um material polidisperso contendo NP com diferentes faixas de tamanho.⁹²

A Figura 27 apresenta o espectro de absorção das NP após a etapa de diálise do material (14 dias). Essa amostra foi armazenada em uma cubeta de poliestireno e sua banda de absorção na região do visível em função do tempo foi avaliada para comprovar sua estabilidade coloidal (Figura 27).

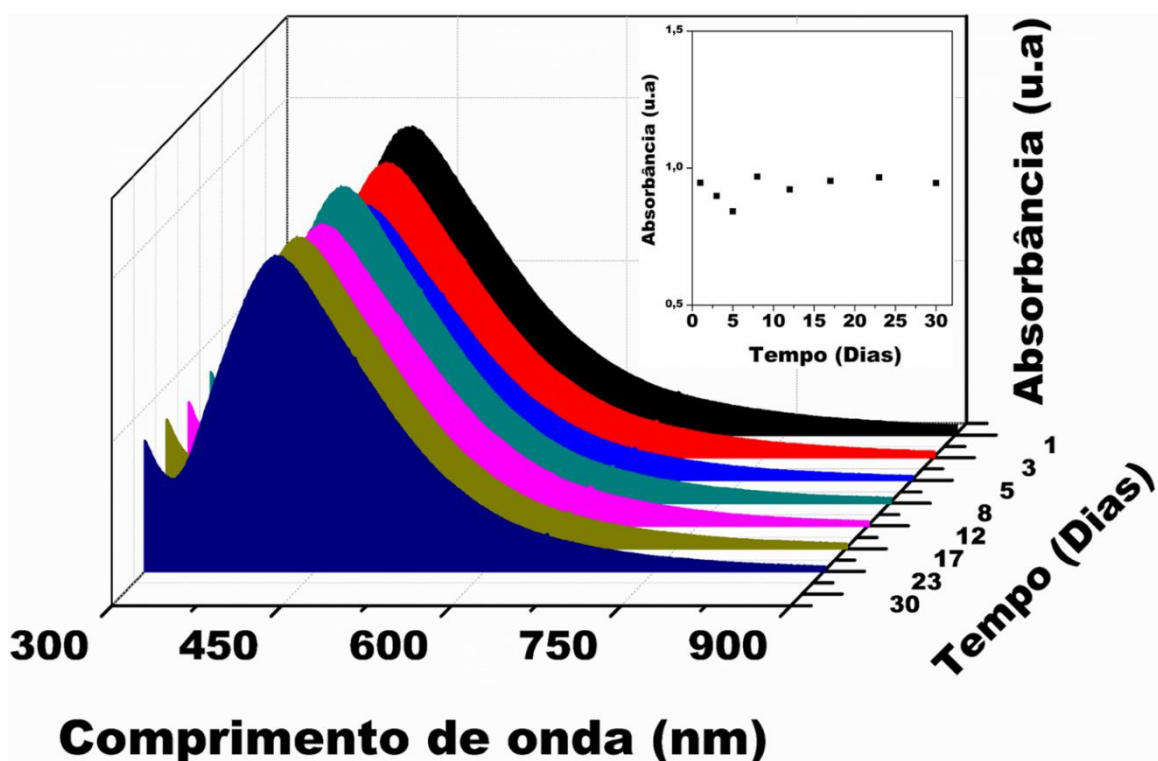


Figura 27: Espectro de absorção no visível da amostra NFAgGL/120030C_CA em função do tempo no inserido na figura está o gráfico da variação da absorbância em 420 nm observada em função do tempo. **Fonte:** Elaborado pelo Autor.

Os espectros obtidos (Figura 27) permitem analisar a estabilidade coloidal do NF obtido, através da análise da banda plasmônica dos nanomateriais presentes (que apresentou um máximo na região de 420 nm, característico da prata nanométrica). A

intensidade absorvida pelo material do NF não variou significativamente no intervalo de 30 dias analisados, o que indica que a amostra apresentou uma estabilidade coloidal no intervalo observado.

Após o período inicial de 10 dias, em estado estacionário, foi observada a formação de um pequeno sedimento que se desfez com a movimentação da cubeta, o que indica que a amostra, após um longo período parada, desestabiliza pelo processo de floculação (mínimo secundário), mas o sistema colocado em agitação fraca (pequena movimentação da cubeta para colocar no equipamento de análise) dispersou a amostra e esta mostrou-se estável novamente sem variações significativas nas medidas.

Para investigar o comportamento do NF produzido em condições reais de trabalho foi realizada a medida dos espectros de absorção do NF em função da temperatura. Os espectros observados nesse experimento são apresentados na Figura 28.

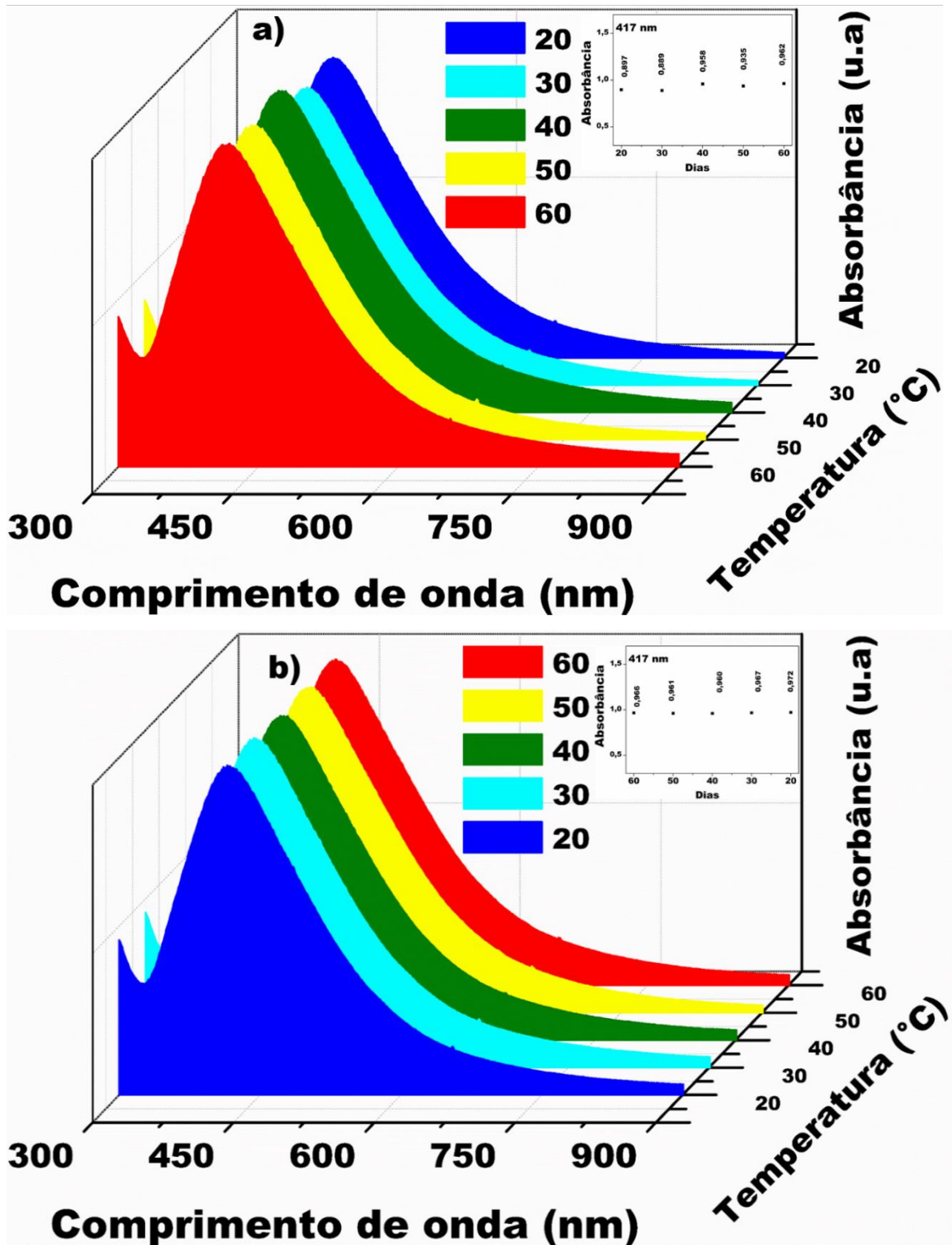


Figura 28: Espectros de absorção da amostra NFAgGL120030C_CA em função da temperatura de a) aquecimento de 20 a 60°C e b) resfriamento da amostra entre 60 a 20°C.

Fonte: Elaborado pelo Autor.

Com os dados apresentados na Figura 28, podemos concluir que, na faixa de temperatura testada (entre 20 a 60°C), o NF produzido possui estabilidade e, portanto, pode ser utilizado como fluido refrigerante. Analisando os espectros de absorção no visível das amostras, no geral não apresentaram variações na intensidade da banda plasmônica. Essas poderiam indicar variações na concentração do nanomaterial no fluido (sedimentação ou dissolução) e também não ocorreram deslocamentos ou alargamento da banda plasmônica, que poderia indicar a aglomeração e crescimento do nanomaterial.

Essas observações demonstram que o NF produzido apresenta estabilidade química e coloidal em função da temperatura e, portanto, apresenta potencial para ser utilizado como fluido refrigerante nesta faixa de temperatura.

Abaixo desta temperatura, não foram realizadas medidas, isso devido o limite de controle de temperatura do equipamento. Cabe ressaltar que um teste foi realizado com uma alíquota da amostra, a qual foi resfriada até seu congelamento ($\sim 0^{\circ}\text{C}$) e, após, aquecida à temperatura ambiente novamente. Embora a amostra tenha dispersado normalmente neste teste, quando outras sínteses foram submetidas a um tratamento semelhante (liofilização) foi observado uma mudança na coloração da amostra, formando um pó marrom, que indica a formação de NP maiores.

As demais amostras sintetizadas com glicina em maiores temperaturas e a amostra sintetizada com β -alanina em menor temperatura foram analisadas por espectrofotometria na região do visível. Os espectros das amostras são apresentados na Figura 29.

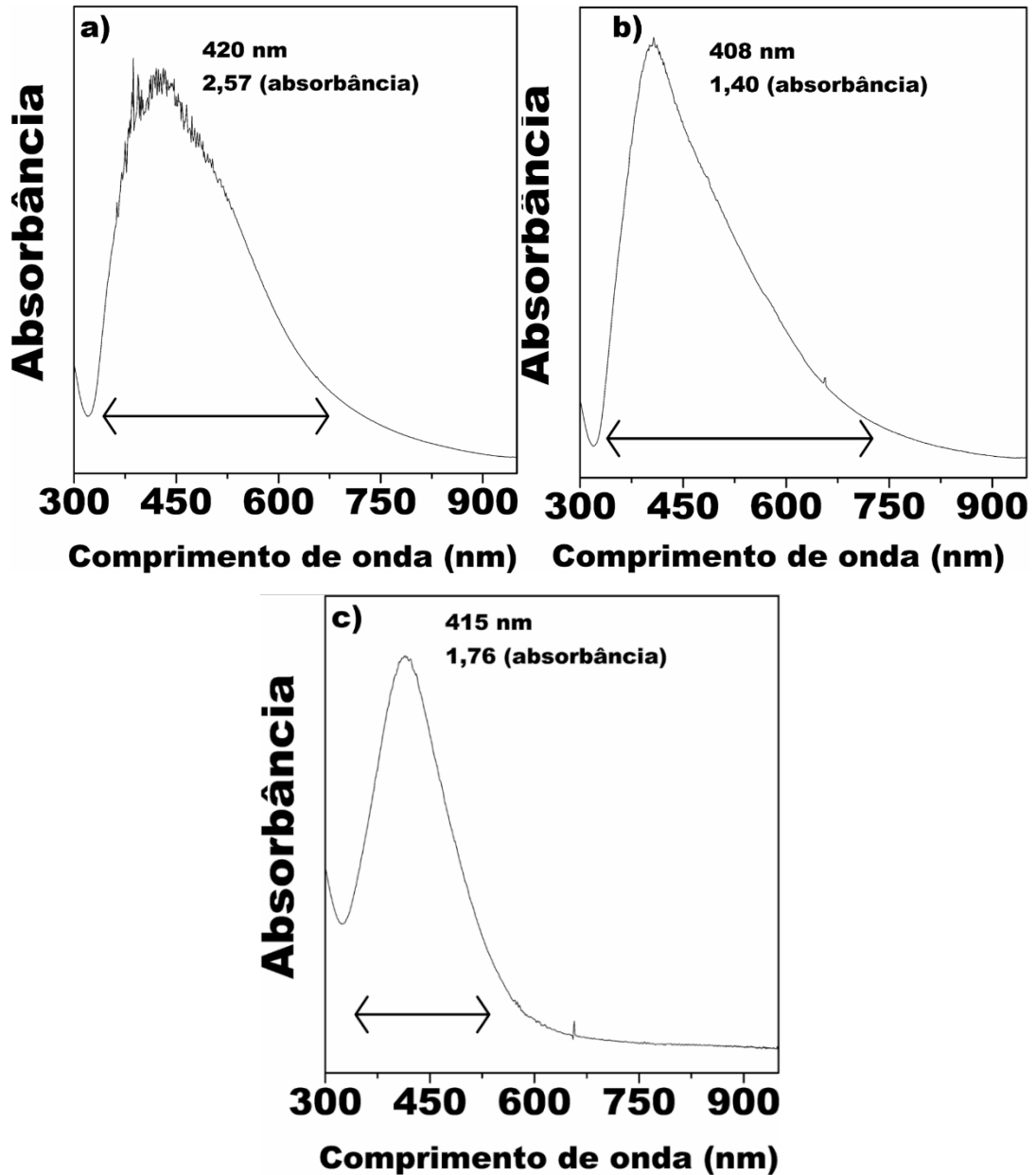


Figura 29: Espectros de absorção das amostras a) **NFAgGLI120040C_CA**, b) **NFAgGLI120050C_CA** e c) **NFAgBALA120015C_CA**. **Fonte:** Elaborado pelo Autor.

Como observado nos espectros de absorção no visível para os NF sintetizados em maior temperatura (40 e 50°C respectivamente), nota-se um pequeno alargamento do final da banda plasmônica da prata (observando a região de 700 nm), o que indica a presença de NP maiores.

Em contrapartida, também é observado um deslocamento do cume da banda plasmônica para menor número de onda (mais evidente **NFAgGLI120050C**). Isto ocorre devido a um aumento da concentração de NP menores. Essas duas observações permitem concluir que o aumento da temperatura na síntese dos

nanomateriais aumenta a polidispersão das NP de prata, ou seja, com o aumento da temperatura durante a etapa de síntese das NP, ocorre tanto uma diminuição do tamanho destas como também ocorre o crescimento de algumas, o que ocasiona NP com muitos tamanhos diferentes.

Já em relação ao espectro da amostra NFAgBALA120015C observamos que o espectro da amostra é muito semelhante com o da amostra revestida com glicina em menor temperatura, apresentando um pico bem mais estreito que as demais amostras e, portanto, uma polidispersão menor.¹⁰⁶

4.2.2 Espalhamento de luz dinâmico (DLS)

Com a finalidade de investigar/comprovar a estabilidade coloidal dos nanomateriais produzidos, foram realizadas medidas de espalhamento de luz dinâmico (DLS). As amostras após a diálise foram armazenadas em cubetas de poliestireno e foram realizadas análises em função do tempo (dias) para observar a presença de aglomerados e investigar a estabilidade coloidal do NF em estado estacionário, como normalmente é relatado na literatura.

A Figura 30 apresenta o acompanhamento das amostras analisados em função do tempo pela técnica de DLS.

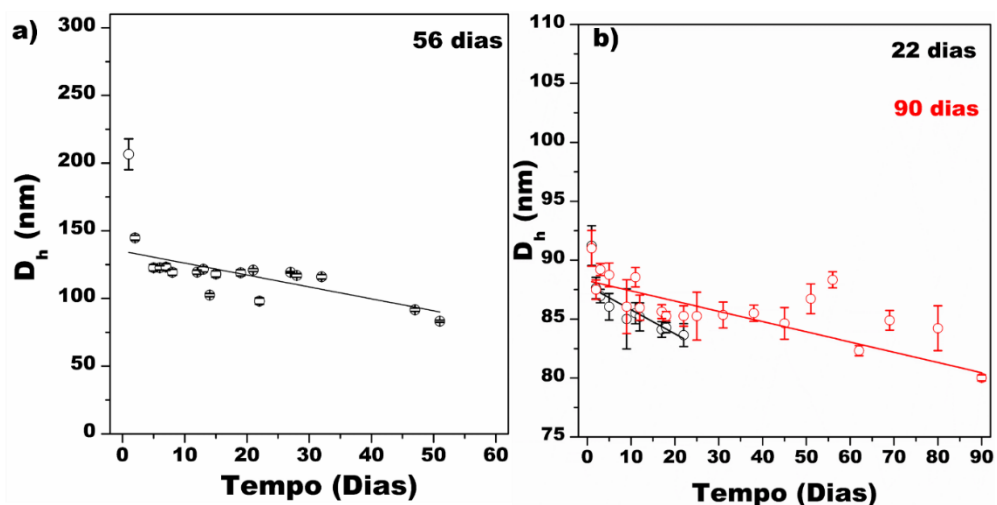


Figura 30: Diâmetro hidrodinâmico em função do tempo para as amostras NFAgGLI120030C_CA a) amostra não dialisada e b) Após dialisada por 14 dias (em preto a amostra cujo solvente evaporou durante as análises, em vermelho a amostra refeita. **Fonte:** Elaborado pelo Autor.

Os dados obtidos pelo DLS permitem investigar a estabilidade coloidal do NF produzido, através da observação da formação de aglomerados ou da dissolução dos nanomateriais, que causam mudanças drásticas nos valores do diâmetro hidrodinâmico do material (sendo no gráfico apresentado o diâmetro médio [medido por intensidade de espalhamentos] em função dos dias após a síntese das amostras).

Para todos os fluidos produzidos nesse trabalho os valores do índice de polidispersão (PDI) obtidos nas medidas de DLS foram entre 0,25 e 0,40 (valores considerados altos) e que indicam que as amostras são polidispersas, contendo mais de uma família de distribuição de tamanhos. O PDI do material em função do tempo corrobora para entender a desestabilização do NF, pois variações no valor do PDI indicam variações nas famílias de NP presentes na amostra. Portanto, aumentos nos valores do PDI indicam um aumento no número de famílias presentes na amostra e podem indicar a formação de aglomerados de NP. Já a diminuição dos valores do PDI indica uma diminuição do número de famílias que compõem a amostra e pode estar relacionada com a dissolução ou precipitação das NP presentes na amostra.

Para a Figura 30 (a) foi observado um PDI inicial na faixa de 0,38 que permaneceu nessa faixa até 28 dias quando reduziu para 0,32. Durante esse período observa-se que o diâmetro hidrodinâmico médio teve pequenas variações e manteve-se em torno de 100 a 120 nanômetros. Após esse período foi observado uma queda no tamanho do nanomaterial ($83 \pm 0,8$ nm) acompanhado da queda do PDI para 0,25, logo após isso, a amostra sedimentou.^{108,109}

Na Figura 30 (b), a amostra que foi dialisada por 14 dias apresentou diâmetro hidrodinâmico menor (aproximadamente 85 nm) e um PDI médio menor (aproximadamente 0,26), valores muito mais próximos daqueles observado na amostra que não sofreu a etapa da dialise, quando esta estava prestes a sedimentar. A amostra mostrou-se estável sem grandes variações no intervalo de 22 dias. Após 22 dias, a amostra não pôde ser mais analisada, pois parte do solvente, evaporou da cubeta impossibilitando a continuidade da medida para essa amostra.

Então foi refeita a síntese e analisada novamente (pontos em vermelho) e manteve-se a cubeta totalmente vedada durante o período de análises, como é possível observar a amostra permaneceu sem mudanças significativas do D_H por mais 90 dias.

De maneira similar aos gráficos construídos na Figura 30, as amostras sintetizadas em maiores temperaturas (NF $AgGL/120040C_CA$ e

NFAgGL120050C_CA) também foram monitoradas em função do tempo. Contudo essas amostras começaram flocular após o terceiro dia e por isso não foi apresentado o gráfico. Assim como a amostra anterior, esse precipitado formado se desfaz com pequena agitação da cubeta e, após se desfazer, os tamanhos do D_H medidos por DLS não sofrem variações significativas.

Vale ressaltar que o diâmetro médio é calculado considerando as várias famílias presentes no material. Como o material obtido apresenta um alto valor de PDI, o valor encontrado como diâmetro hidrodinâmico médio não representa o tamanho real das NP na dispersão, mas seu valor pode ser utilizado de maneira qualitativa para monitorar a estabilidade das amostras, uma vez que estes devem permanecer sem grandes variações. Os valores dos tamanhos das NP presentes nas amostras são apresentados na Figura 31.

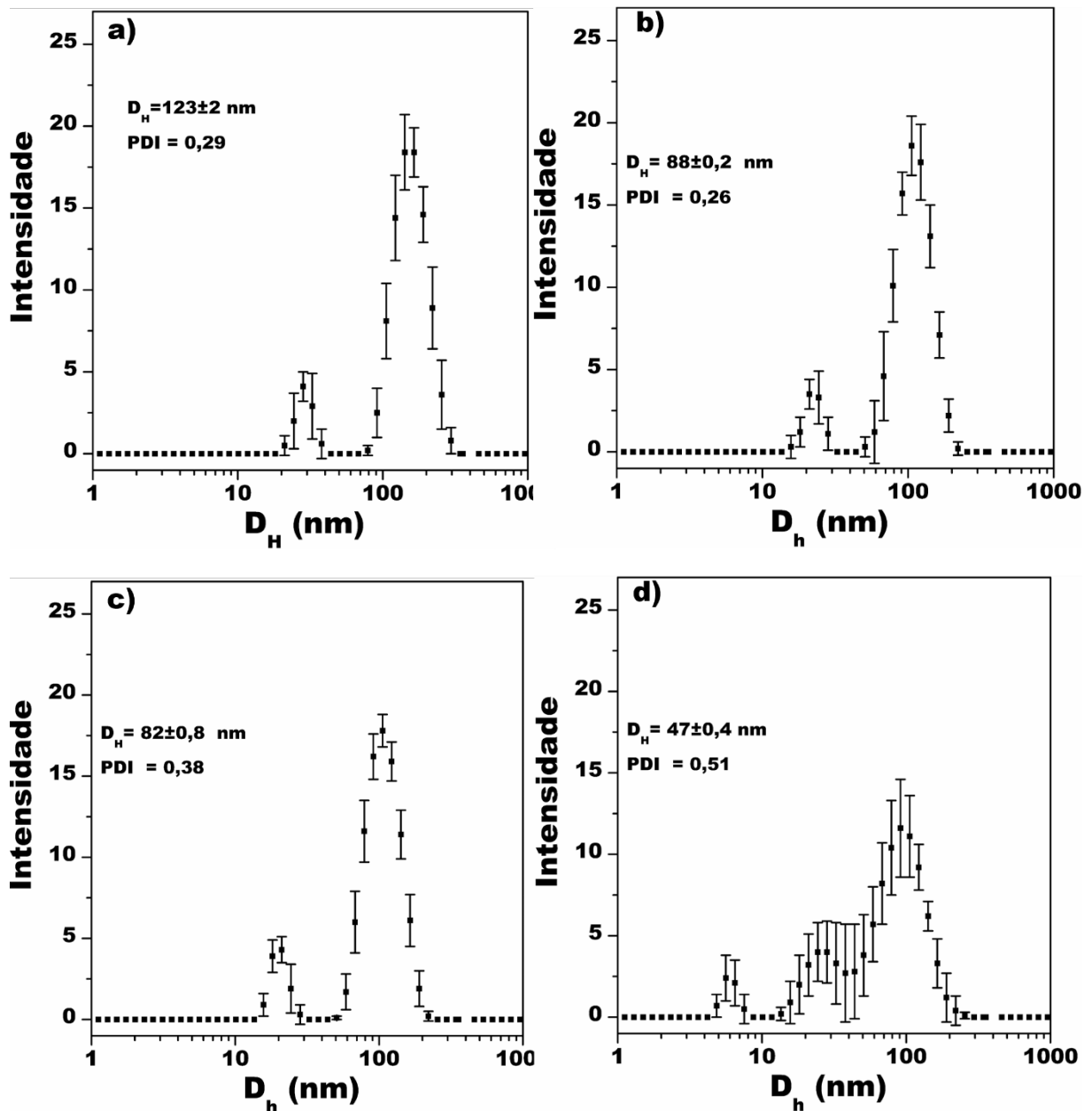


Figura 31: Espalhamento de luz dinâmico para as amostras NFAgGLI120030C_CA (a) não dialisada, (b) Após dialisada por 14 dias, (c) NFAgGLI120040C_CA e (d) NFAgGLI120050C_CA. **Fonte:** Elaborado pelo Autor.

Para a amostra NFAgGLI120030C_CA, não dialisada, as populações reais estão contidas em uma distribuição bimodal na seguinte faixa de tamanhos: 30,3 e 149,6 nm com D_H médio de 123 ± 2 nm, e de 23 e 119 com D_H médio de $88 \pm 0,2$ nm para amostra dialisada.

Para as amostras sintetizadas em maior temperatura (NFAgGLI120040C_CA e NFAgGLI120050C_CA), a medida também confirmou o que havia sido observado

na espectroscopia de absorção no visível, isto é, o aumento da temperatura na síntese das amostras causa um aumento da polidispersão (0,38 e 0,51 respectivamente).

Esse aumento do valor do PDI é acompanhado da redução do tamanho das NP (aparecimento de famílias com diâmetro em 20 e 6 nm respectivamente) e diminuição dos tamanhos D_H médios em $82\pm 0,8$ e $47\pm 0,4$ nm respectivamente. Essa diminuição dos valores de D_H médios se deve ao fato de que a medida leva em consideração a quantidade de NP presentes no meio e, portanto, ao analisarmos os gráficos das amostras observamos que a quantidade de NP pequenas é muito maior com o aumento da temperatura da síntese.

Com base nos resultados obtidos, concluímos que a amostra **NFAgGL/120030C_CA** após a diálise por 14 dias apresenta estabilidade coloidal apreciável para o uso como NF. As amostras com maior temperatura flocularam mais rapidamente quando em estado estacionário e, como em um sistema real, pode ser que ocorra do NF ficar algum tempo em estado estacionário é possível que estas sedimentem o que não é desejável em fluidos refrigerantes.

A amostra **NFAgGL/120030C_CA** foi avaliada em função da temperatura (10 a 60°C em ciclos de aquecimento e resfriamento) para investigar como o diâmetro hidrodinâmico da amostra se comporta simulando as condições de trabalho do fluido refrigerante. A Figura 32 apresenta o espalhamento de luz da amostra em função da temperatura.

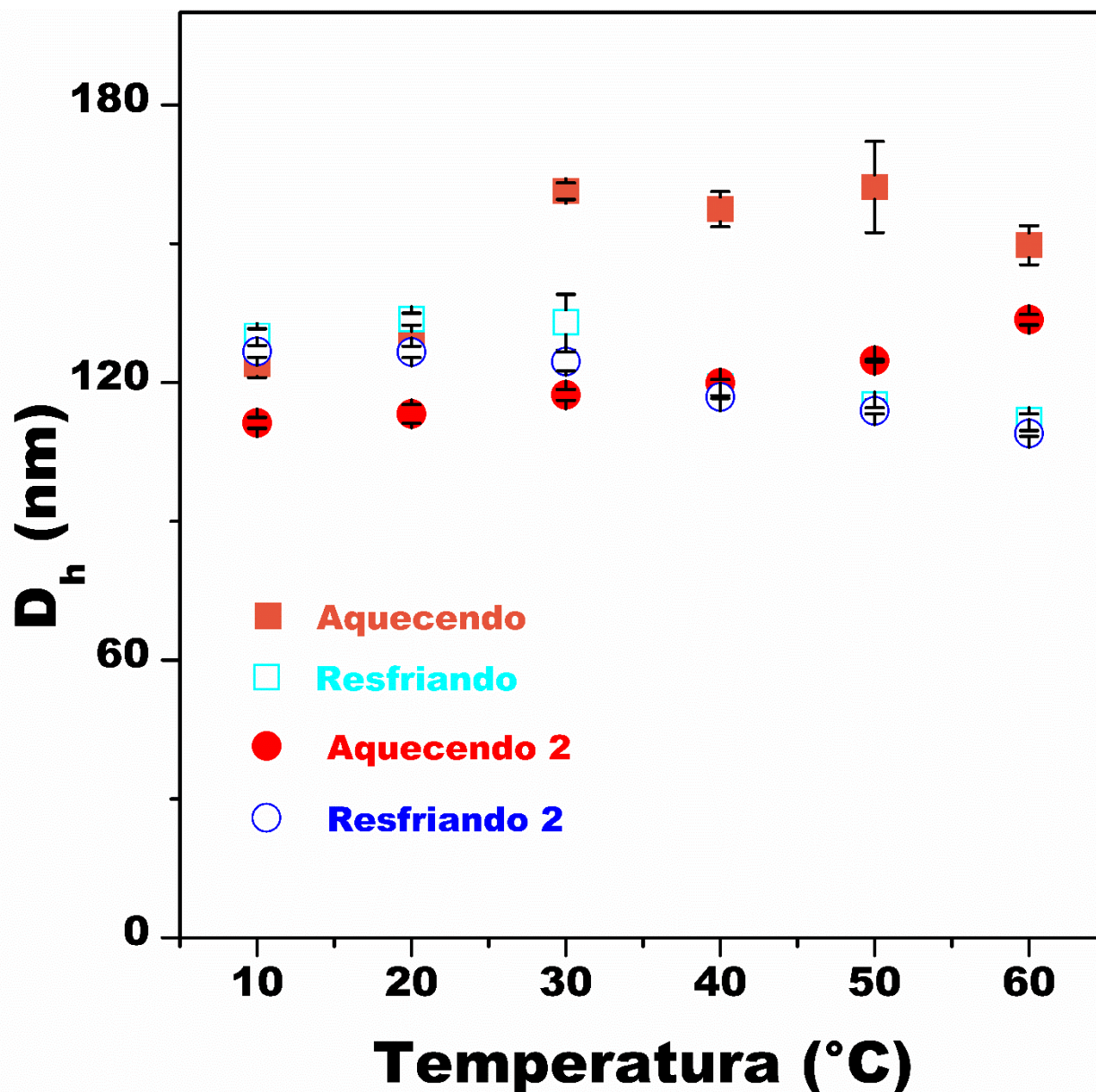


Figura 31: Espalhamento de luz dinâmico em função da temperatura para a amostra NFAgGLI120030C_CA. **Fonte:** Elaborado pelo Autor.

Este tipo de experimento permite avaliar a estabilidade coloidal do NF em condições de uso real. O comportamento da amostra do NF, quando submetida a seguidas variações de temperatura, foi muito baixo (inferior a 50 nm) o que demonstra boa estabilidade coloidal da amostra.

Na Figura 32, observamos que na primeira etapa de aquecimento houve as maiores variações no tamanho da amostra. Após esse primeiro aquecimento, quase todas as medidas se sobrepuseram o que demonstra um comportamento excelente da amostra, que não aglomera ou dissolve quando submetida a variações na

temperatura repetidas vezes e evidencia um excelente comportamento e potencial uso como fluido de refrigeração.

4.2.3 Titulação de potencial Zeta

A titulação de potencial Zeta (ζ) foi utilizada para investigar o potencial eletrostático de superfície da amostra e, deste modo, obter a faixa de pH de maior estabilidade eletrostática do material. A análise foi realizada como descrito anteriormente em eletrólito de NaCl 1,0 mmol L⁻¹ e ficou sob agitação mecânica (por tombamento) por 48 horas antes de ser analisada. A Figura 33 apresenta o gráfico obtido da titulação das amostras funcionalizadas com glicina e β -alanina.

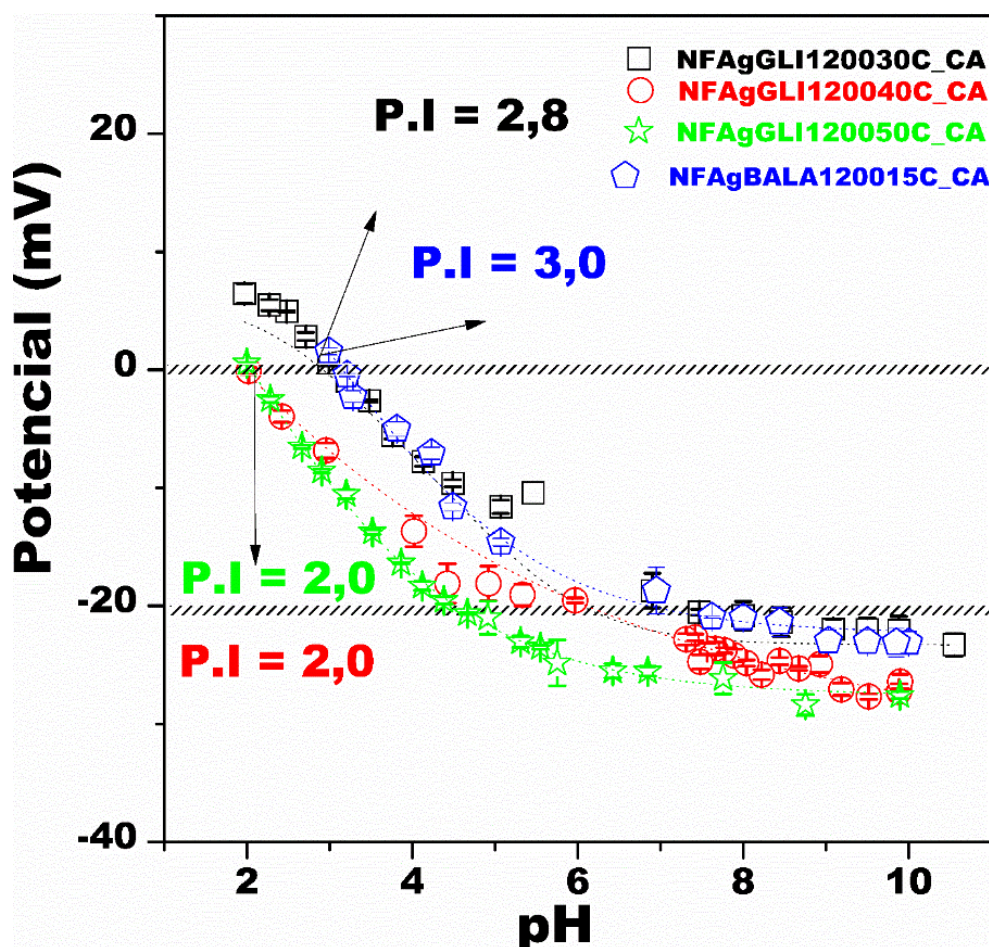


Figura 32: Titulação de potencial Zeta para as amostras NFAgGLI120030C_CA, NFAgGLI120040C_CA, NFAgGLI120050C_CA e NFAgBALA120015C. **Fonte:** Elaborado pelo Autor.

A curva de potencial Zeta apresenta o comportamento eletrostático das NP em função do pH, essencial para estabelecer a faixa de pH onde a amostra apresentara a maior estabilidade coloidal. Na literatura, é descrito que um material começa a apresentar estabilidade coloidal quando seu potencial é maior que 30 mV (em módulo).⁵² Além disso, a região de pH próxima ao ponto isoelétrico (P.I), ou seja região onde a carga superficial da amostra é igual a zero, é considerada uma região de instabilidade, visto que as NP na amostra nesta região não se repelem e ficam mais sujeitas a aglomerar e, portanto, é a região ao qual o NF não deve permanecer.¹¹⁰

Com as colisões causadas pelo movimento browniano a amostra fica mais susceptível a aglomerar nesta região.¹¹⁰ Além disso, a técnica é considerada uma importante ferramenta para comprovar a funcionalização de nanomateriais, uma vez que o nanomaterial funcionalizado deve apresentar um comportamento semelhante ao material utilizado para revesti-lo.¹¹¹

A partir da Figura 33 obtemos as seguintes informações do nanomaterial, com o P.I em pH = 3,5, temos que a amostra do NF não deve ser utilizada nessa faixa de pH pois ficaria mais susceptível a sedimentar. Além disso, como é conhecido na literatura, para a glicina o P.I fica em pH igual 6,01, já o pKa₁ em 2,35 e o pKa₂ em 9,78.¹¹² Pelo perfil da curva, observamos que a NP está revestida pelo aminoácido e que o material se liga principalmente pelo nitrogênio da amina, ficando com as carboxilas para fora e por isso apresenta um P.I mais ácido como o observado na Figura 33.^{113,114}

Outro resultado excelente que pode ser observado nas curvas é que acima do pH 7,5 a amostra apresenta uma maior estabilidade eletrostática atingindo já quase que o seu valor máximo já nessa faixa de pH, o que permite o uso da amostra em pH muito próximo ao pH 7. Normalmente, a estabilidade eletrostática para muitos materiais após a funcionalização é adquirida em regiões muito ácidas ou muito alcalinas.^{115,116} Para NF, utilizar valores de pH baixos ou muito altos pode ser prejudicial, pois pode haver desgastes dos sistemas utilizados para refrigeração (mangueiras e radiador).

Com base neste resultado, realizou-se uma nova síntese para obtenção de um NF com pH corrigido para 7,5 com a finalidade de utilizar o potencial eletrostático da NP para melhorar a estabilidade coloidal do NF.

Após a preparação do NF de prata com glicina e o ajuste do pH, foram realizadas as análises de absorção no visível e de espalhamento de luz dinâmico em

função do tempo. A Figura 34 apresenta os resultados destas análises em função do tempo.

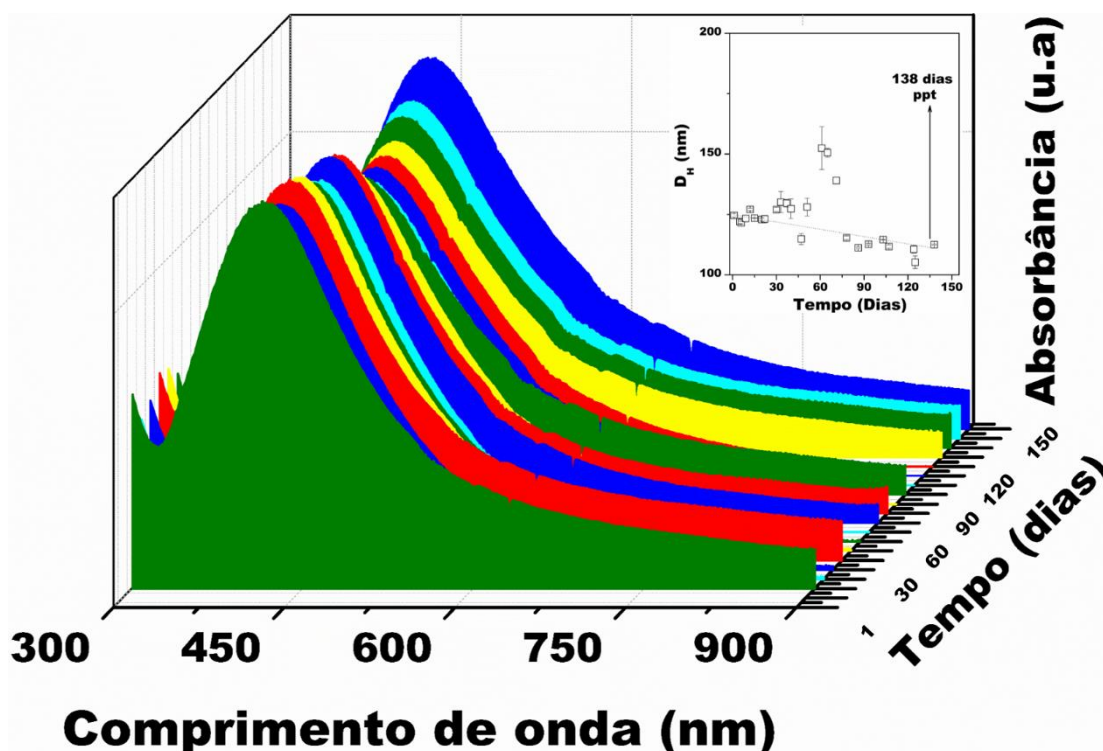


Figura 33: Espectros de absorção na região do visível e inserido no gráfico são apresentados os valores de diâmetro hidrodinâmico em função do tempo para a amostra NFAg_{GLI120030C_CA} após ajuste do pH final para 7,5. **Fonte:** Elaborado pelo Autor.

Na Figura 34, foi feito o acompanhamento em função do tempo para o NF a base de prata com o pH ajustado para 7,5. Observa-se que a amostra apresentou estabilidade coloidal por 138 dias em condições estacionárias (gráfico inserido na figura). Após este intervalo de tempo, a amostra começou a flocular.

A medida de DLS mostrou que, neste intervalo, a amostra apresenta estabilidade coloidal apreciável, pois não se verifica variações significativas nos valores do diâmetro hidrodinâmico do NF em função do tempo. Já os espectros de absorção no visível obtidos corroboram a demonstração da estabilidade coloidal apreciável do NF, pois a intensidade absorvida pelo material do NF não variou significativamente no intervalo de 125 dias analisados (0,65 a 0,57). Isto indica que a amostra apresentou uma estabilidade coloidal apreciável no intervalo observado e floculou após 138 dias em estado estacionário como observado na Figura 34. Para avaliar a estabilidade do NF, foram realizados dois ciclos de temperatura na amostra

acompanhadas da medida do DLS. A Figura 35 apresenta as quatro curvas de espalhamento de luz em função da temperatura.

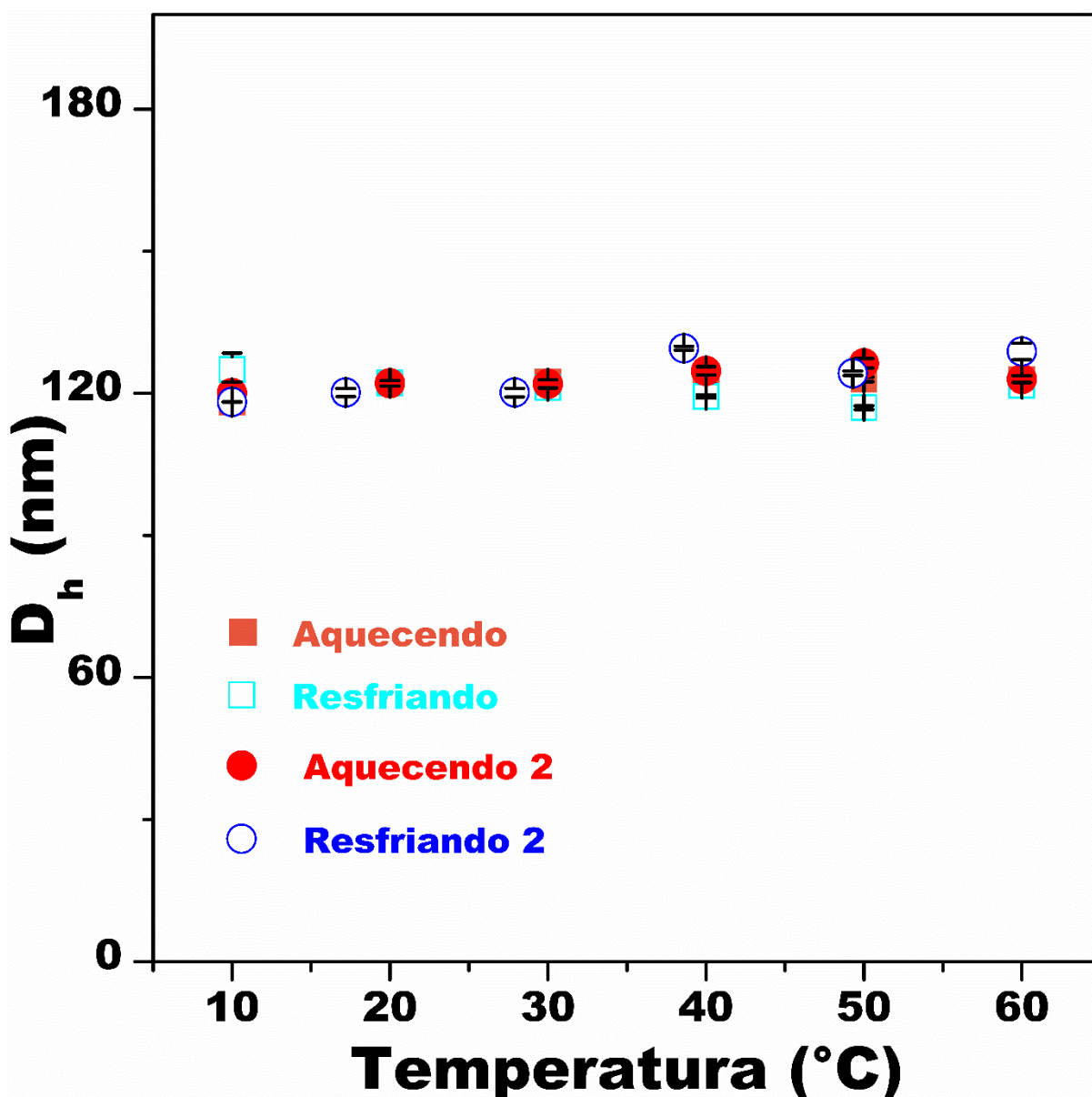


Figura 34: Diâmetro hidrodinâmico em função do tempo para a amostra do NF NFAgGLI120030C_CA após ajuste do pH final para 7,5. **Fonte:** Elaborado pelo Autor.

Conforme pode ser observado na Figura 35, para o NF de prata revestido com glicina e pH ajustado para todas as medidas, aquecendo ou resfriando, não houve variações significativas no diâmetro hidrodinâmico. Isto mostra que o NF não aglomera ou sedimenta quando submetido a um ciclo de aquecimento/resfriamento.

A sobreposição dos valores do diâmetro hidrodinâmico é um resultado excelente que novamente comprova que o NF tem potencial para ser utilizado como

fluido refrigerante por apresentar excelente estabilidade coloidal. Isso também foi observado através das medidas de aquecimento e resfriamento da amostra durante as medidas de absorção no visível como pode ser observado na Figura 36.

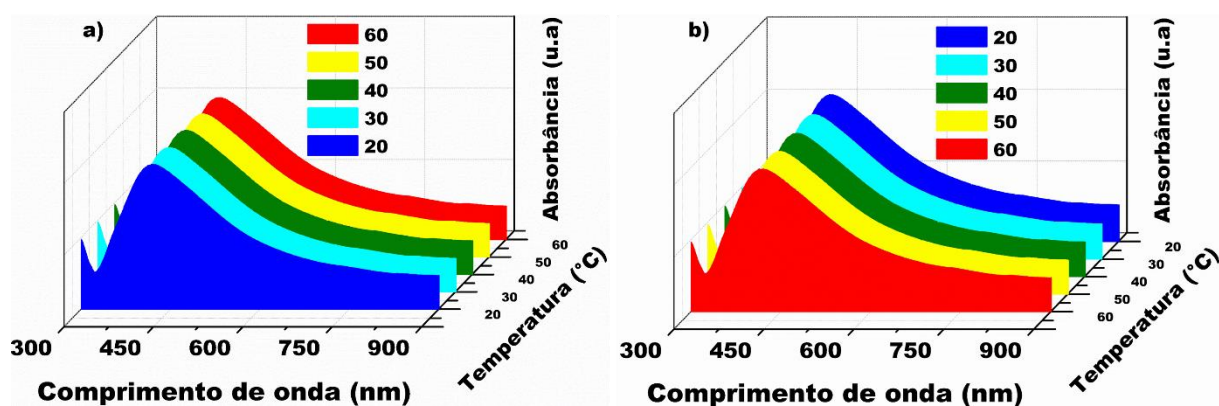


Figura 35: Espectros de absorção na região do visível em função do tempo para a amostra NFAgGli30 após ajuste do pH final para 7,5. **Fonte:** Elaborado pelo Autor.

4.2.4 Condutividade térmica do NF:

Conforme foi descrito anteriormente nos tópicos introdutórios, a intenção deste trabalho era a obtenção de NF com estabilidade coloidal apreciável, através de sínteses de baixo custo e reprodutíveis, posteriormente, o estudo das propriedades térmicas. Contudo, como já fora discutido nenhum dos materiais produzidos apresentou resultados coerentes e semelhantes aos reportados na literatura utilizando a sonda KD2-Pro da Decagon. Diversas amostras (além dos presentes neste trabalho) foram sintetizadas e testadas na sonda em uma ampla faixa de concentrações, (materiais tais como SiO_2 , CuO , Fe_3O_4 , Fe_2O_3 e diferentes amostras de óxido de grafeno). Os fluidos utilizados para a dispersão também foram variados entre eles, água, EG, glicerina e misturas de água e EG em diferentes proporções. Além disso, foram feitos testes em várias temperaturas diferentes ($\sim 1^\circ\text{C} - 50^\circ\text{C}$), foi variado o tipo de refrigeração, em banho líquido ou bloco seco, e também foram testados diferentes tipos de porta amostras com diferentes volumes e formatos para tentar encontrar uma forma correta para obtenção dos dados.

Dos testes que foram realizados, foi observado que a sonda apresenta excelente capacidade de medir a condutividade térmica de fluidos puros e das misturas de fluidos (como água e EG). Contudo, com a adição de NP aos fluidos o

que se observa nos experimentos é uma diminuição no R^2 fator que descreve a qualidade dos dados, mas sem alterar os valores de condutividade térmica dos materiais testados. Cabe ressaltar que normalmente este fator não é apresentado nas publicações presentes na literatura sendo este de suma importância para verificar se os valores obtidos estão coerentes.

Por fim, um teste que mostrou-se promissor usando a sonda. Foi preparando um NF da literatura a base de SiO_2 em EG com uma fração volumétrica extremamente alta de NP 3% e após a confirmação da condutividade térmica do NF produzido (inferior ao relatado na literatura nas mesmas condições), mas superior a do fluido base utilizado (EG) dispersou-se uma pequena quantidade de NP de prata produzida. Mediu-se a condutividade térmica deste NF híbrido, onde se observou um aumento da condutividade final do NF. Contudo, por se tratar de um procedimento de alto custo (grande quantidade de NP de SiO_2 compradas) e por não permitir avaliar o ganho real das amostras de interesse a metodologia foi desconsiderada.

Para a avaliação da condutividade térmica, foi realizado um teste a partir de uma colaboração com o departamento de engenharia mecânica da Politécnica (COPPE) da Universidade Federal do Rio de Janeiro (UFRJ) e por isso apenas uma amostra teve a condutividade térmica caracterizada. Os dados da condutividade térmica da amostra **NFAgGL/120030C_CA** são apresentados na Tabela 14.

Tabela 14: Dados obtidos da caracterização térmica da amostra do NFAGGL120030C_CA (2,3% ϕ).

#	Sensor	Efusividade ($\frac{W\sqrt{s}}{(m^2)K}$)	Condutividade (W/mK)	Temperatura (°C)	ΔT (°C)	V_o (mV)
1	1 H158	1.601	1,300	25,08	1,04	4.889,66
2	1 H158	1.601	1,300	25,08	1,04	4.890,34
3	1 H158	1.611	1,310	25,08	1,04	4.890,85
4	1 H158	1.602	1,300	25,08	1,04	4.891,29
5	1 H158	1.604	1,300	25,08	1,04	4.891,59
6	1 H158	1.601	1,300	25,08	1,04	4.891,92
7	1 H158	1.602	1,300	25,08	1,04	4.892,39
8	1 H158	1.598	1,290	25,08	1,04	4.892,92
Média	#	1.603	1,300	25,08	1,040	4.891
Desvio	#	3,817	0,005345	0	0	1,073

Fonte: Elaborado pelo Autor.

Com base nos dados apresentados na Tabela 14, concluímos que a condutividade térmica média da amostra foi de $1,300 \pm 0,005$ W/m K para o NFAGGL120030C_CA na fração volumétrica de 2,3% de NP de prata revestidas com glicina. Como a condutividade térmica do fluido base (água) é conhecida como sendo de $0,600$ W/m K¹¹⁵, temos que o aumento médio da condutividade foi de 116,7%.

Embora o ganho tenha sido extremamente alto, cabe ressaltar que por se tratar de uma medida onde pretendia-se comprovar se a amostra apresentava um ganho na condutividade térmica, foi preparada a concentração da amostra (2,3% ϕ) que é uma concentração extremamente alta de NP. Nessa concentração a amostra não apresenta estabilidade coloidal, quando deixada em estado estacionário, embora quando submetida à agitação fraca (agitação por tombamento a aproximadamente 5 rpm) permaneceu estável por aproximadamente 30 dias, quando observou-se deposição da amostra sobre as paredes do recipiente. Por fim, um novo teste foi realizado, no qual a amostra foi diluída para 0,23% ϕ em água ultrapura e foi realizada novamente medida térmica das amostras. Os resultados obtidos são apresentados na Tabela 15.

Tabela 15: Dados obtidos da caracterização térmica da amostra do NFAgGL/120030C_CA.

#	Sensor	Efusividade ($\frac{W\sqrt{s}}{(m^2)K}$)	Condutividade (W/mK)	Temperatura (°C)	ΔT (°C)	V_o (mV)
1	1 H158	1.684	1,440	24,79	1,01	4.887,71
2	1 H158	1.680	1,440	24,79	1,01	4.889,68
3	1 H158	1.691	1,460	24,79	1,01	4.891,47
4	1 H158	1.690	1,450	24,79	1,00	4.892,63
5	1 H158	1.684	1,440	24,79	1,01	4.893,97
6	1 H158	1.691	1,460	24,79	1,00	4.895,51
Média	#	1.687	1,448	24,79	1,007	4.891
Desvio	#	4,633	0,009832	0,00	0,0052	2,831

Fonte: Elaborado pelo Autor.

Conforme observado na Tabela 15, com a diluição da amostra houve um incremento na condutividade média do NF que foi de $1,448 \pm 0,010$ W/m K, aumento de 144,3% na condutividade do fluido (quando comparado ao da água). Embora o resultado tenha sido extremamente positivo por apresentar um aumento na condutividade térmica em relação a amostra anterior, era esperado que com a diluição da amostra, ocorresse uma diminuição da condutividade térmica.

Pode ser que, por algum mecanismo ainda não conhecido, a alta quantidade de NP presentes no meio acabe diminuindo a condutividade térmica através de algum mecanismo de resistência térmica, contudo uma investigação mais profunda seria necessária para compreender melhor os mecanismos envolvidos.

De maneira geral, pode-se concluir destas medidas que os NF produzidos apresentaram ganhos na condutividade térmica e que possuem uma capacidade maior de dissipação de calor em relação ao fluido base inicial.

Conclusão Parte 1:

Com base nos resultados apresentados ao longo desta seção, é observado que os principais objetivos do trabalho foram alcançados com sucesso. Primeiramente desenvolveu-se uma nova metodologia de obtenção de NP de prata funcionalizadas, que permitiu o controle do tamanho e ausência de contaminantes provenientes da síntese, através de uma síntese de baixo custo, reprodutiva (algumas amostras foram sintetizadas mais de 10 vezes, apresentando os mesmos valores de DLS, FTIR, UV-vis). A síntese também permitiu o escalonamento sem mudanças significativas das

propriedades da amostra (concentração da amostra para medidas de XRD e condutividade térmica).

Como pode ser observado através das medidas de FTIR, potencial Zeta, e também nas imagens de TEM e SEM e nos XRD, o uso do aminoácido permitiu a funcionalização das NP. Embora tenha sido utilizado em grande excesso nas etapas de síntese, após a remoção de parte deste excesso na diálise das NP, este conferiu estabilidade química as NP evitando a agregação e crescimento destas após a síntese.

Além disso, a amostra após a dispersão no fluido aquoso para obtenção dos NF, mostrou-se extremamente satisfatória, não sendo necessário o uso de agitadores de alta energia para dispersão. Os NF formados apresentaram apreciável estabilidade coloidal e, devido a funcionalização com os aminoácidos, apresentaram um potencial Zeta acima de 20 mV (em módulo) muito próximo ao pH 7. Isto permite o uso dos NF produzidos em pH próximo ao pH 7, visto que na literatura normalmente essas faixas de pH são extremamente básicas pH >9.

A estabilidade coloidal da amostra 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 excelente o sistema, visto que sua aplicação real seria sobre agitação constante e não em estado estacionário, como normalmente estes são avaliados na literatura. Além disso, quando a amostra foi analisada em função da temperatura (simulando as variações ocorridas em um processo real de refrigeração), esta também apresentou um excelente comportamento coloidal e não foram observados a agregação ou dissolução das amostras durante os testes.

Em relação a caracterização térmica do NF produzido, a ideia inicial do trabalho era a realização de um estudo sistemático, variando as concentrações, os tamanhos das NP e também os revestimentos das NP para compreender melhor a influência de cada um destes termos no NF produzido. Contudo os problemas relatados anteriormente, associados ao alto custo de análises de condutividade térmica de materiais, impediram um estudo mais aprofundado nesta parte do trabalho.

Parte 2: Nesta parte serão descritos os resultados obtidos referentes às sínteses dos nanomateriais a base de cobre funcionalizados com aminoácidos.

4.3 Síntese e caracterização das NP de cobre.

Na primeira batelada de sínteses de NP de cobre, optou-se por testar os parâmetros sintéticos com a finalidade de produzir as NP por uma rota reprodutiva e sem contaminantes provenientes da síntese em meio orgânico, semelhante ao desenvolvido anteriormente com as NP de prata. Os resultados obtidos referentes aos primeiros testes sintéticos são descritos na Tabela 16.

Tabela 16: Resumo dos resultados dos nanomateriais de cobre obtidos pelo método da redução química.

Síntese	Resultados
NPCu _{120120C}	Pouca massa de amostra com coloração salmão que ficou aderida a parede do balão.
NPCu _{GL/120080C_01}	Pouca massa salmão aderida ao balão, com tamanho (1000 nm DLS)
NPCu _{GL/120080C_02}	Pouca massa salmão aderida ao balão.
NPCu _{GL/120080C_03}	Coloração salmão não estável com tamanho (1300 nm DLS).
NPCu _{GL/120080C_04}	Coloração alaranjada pouco estável com tamanho (600 nm DLS).
NPCu _{GL/120120C_01}	Precipitado com coloração salmão
NPCu _{GL/120150C_01}	Precipitado com coloração salmão mais escuro.
NPCu _{GL/120120C_02}	Baixa quantidade de massa.
NPCu _{GL/120120C_03}	Não reduziu o precursor metálico
NPCu _{GL/120120C_04}	Síntese negra e não estável, formado CuO.
NPCu _{GL/120120C_06}	Grande quantidade de massa coloração rosa claro após o tratamento térmico 750 nm DLS sedimentou rapidamente.
NPCu _{GL/060025C_01}	Não reduziu o cobre.
NPCu _{GL/120080C_01}	Não formou cobre metálico.
NPCu _{GL/120100C_01}	Amostra rosa claro com banda plasmônica larga em 580 nm e com tamanho de 600 nm DLS. Pouco estável.
NPCu _{GL/18090C_01}	Formou um precipitado acinzentado.
NPCu _{GL/120100C_02}	Não reduziu.
NPCu _{GL/120100C_02}	Precipitado marrom.

Fonte: Elaborado pelo Autor.

Como observado na Tabela 16, a síntese do nanomaterial metálico de cobre com estabilidade química e coloidal mostrou-se um desafio a este trabalho.

Devido a coloração característica do material metálico das NP de cobre ser conhecida na literatura, assim como na síntese das NP de prata, a coloração das amostras permitiu avaliar quais parâmetros sintéticos permitiam obter os melhores materiais.

As sínteses iniciais do nanomaterial para obtenção do NF foram promissoras para obtenção do nanomaterial metálico e com estabilidade química apreciável, visto que diferentemente da prata, as NP de cobre têm grande tendência a oxidação.^{82,117-119} Embora seja possível evidenciar a presença de NP de cobre metálica através da sua absorção característica no visível¹²⁰⁻¹²², a dispersão, inicialmente formada pelas amostras, apresentava baixa estabilidade coloidal, dissolução e oxidação das NP.

4.3.1 Difractometria de raios X (XRD)

Com a finalidade de investigar a estrutura cristalina dos nanomateriais obtidos e comprovar a formação da NP de cobre na fase desejada, foi realizada a análise de XRD dos nanomateriais.

Semelhante ao que foi observado com as NP de prata, a quantidade de material precursor metálico foi pequena e, quando submetida a etapa de diálise para purificação da amostra, sedimentava rapidamente na membrana, depositando causando mais perda de NP.

A Figura 37 apresenta os XRD da amostra NPCuGL/120080C_03 funcionalizada com glicina antes e depois do tratamento térmico e dos padrões para comparação dos materiais obtidos após sintetizada e após 7 dias em água. O material, embora precipitasse rapidamente, foi disperso várias vezes neste intervalo de tempo, sendo posteriormente, centrifugado e seco em atmosfera de argônio.

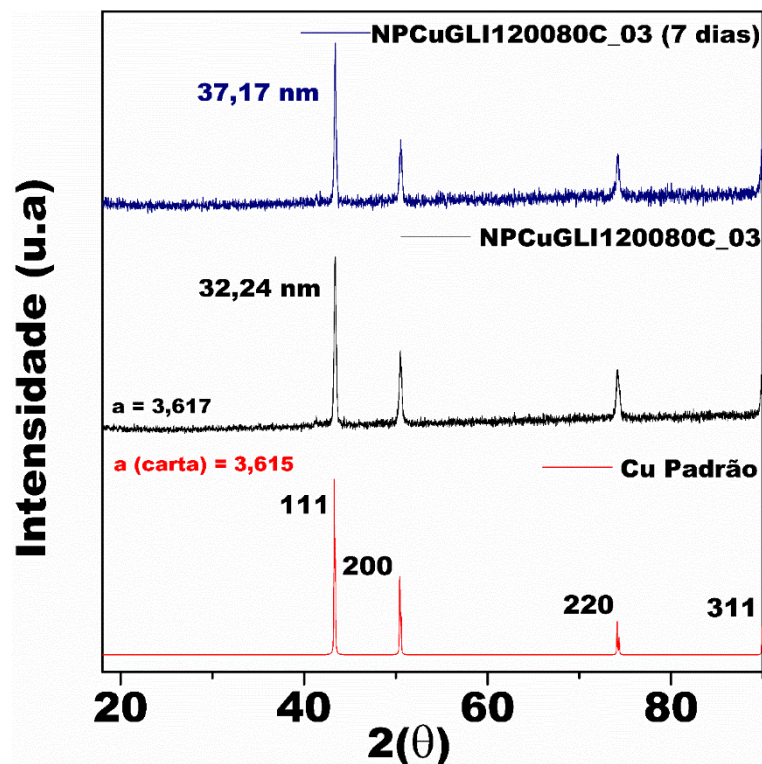


Figura 37: Padrão de difração da amostra NPCuGLI120080C_03 sintetizada e 7 dias após dispersa. **Fonte:** Elaborado pelo Autor.

Analisando os padrões de difração da amostra da Figura 37, por comparação com a carta JPCDS 04-0836, observamos a estabilidade química do nanomaterial, visto que não foi observado nenhum pico de difração referente à formação de óxido de cobre, mesmo para amostra que permaneceu por sete dias em água.^{71,123-127}

Parte da síntese continuou em água por aproximadamente 60 dias e não foi observada alteração na coloração (rosa) do material e nem dissolução das NP que deixariam o sobrenadante com coloração azul característica com cobre. Após esse período o material foi descartado. Cabe ressaltar que esta síntese foi realizada com uma pequena quantidade de aminoácido em relação ao precursor metálico (10:1) quando comparada com as NP de prata e, além disso, estas primeiras sínteses não foram submetidas ao tratamento térmico para melhorar o revestimento do material.

Com base nos resultados apresentado na Figura 37 concluiu-se que a síntese foi promissora para obtenção de um nanomaterial com alta estabilidade química (sem evidências da formação de óxidos ou dissolução das NP em meio aquoso). A partir dos padrões de XRD das NP foi observado que as amostras apresentam estrutura cristalina cúbica e foi possível calcular o parâmetro de rede das NP que se mostrou muito próximo ao do padrão de cobre ($a = 3,617 \text{ \AA}$ e $a = 3,615 \text{ \AA}$). A partir da largura à

meia altura do pico 111, foi calculado o tamanho dos cristalitos da amostra utilizando a equação de Scherrer e, considerando as amostras aproximadamente esféricas, os valores obtidos para o tamanho dos cristalitos foram de 32,24 e 37,17 nm para a amostra assim que sintetizada e após 7 dias dispersa em água, respectivamente.

Embora tenha sido observado um pequeno aumento do tamanho do cristalito não foi observado nenhum pico ou deslocamento de pico que pudesse sugerir alguma mudança de fase cristalina da amostra.

Após a observação que o tratamento térmico das amostras de prata foi uma etapa crucial para obtenção de melhores NP, que posteriormente apresentavam melhores propriedades coloidais, realizou-se testes utilizando a mesma etapa para as NP de cobre revestidas com glicina. As amostras avaliadas foram NPCuGL/120080C_04_CA, NPCuGL/120080C_05_CA e NPCuGL/120080C_06_CA, que além do tratamento térmico as duas últimas apresentavam uma maior quantidade de aminoácidos em relação ao precursor metálico (100:1 e 200:1), respectivamente. O XRD das amostras após o tratamento térmico é apresentado na Figura 38

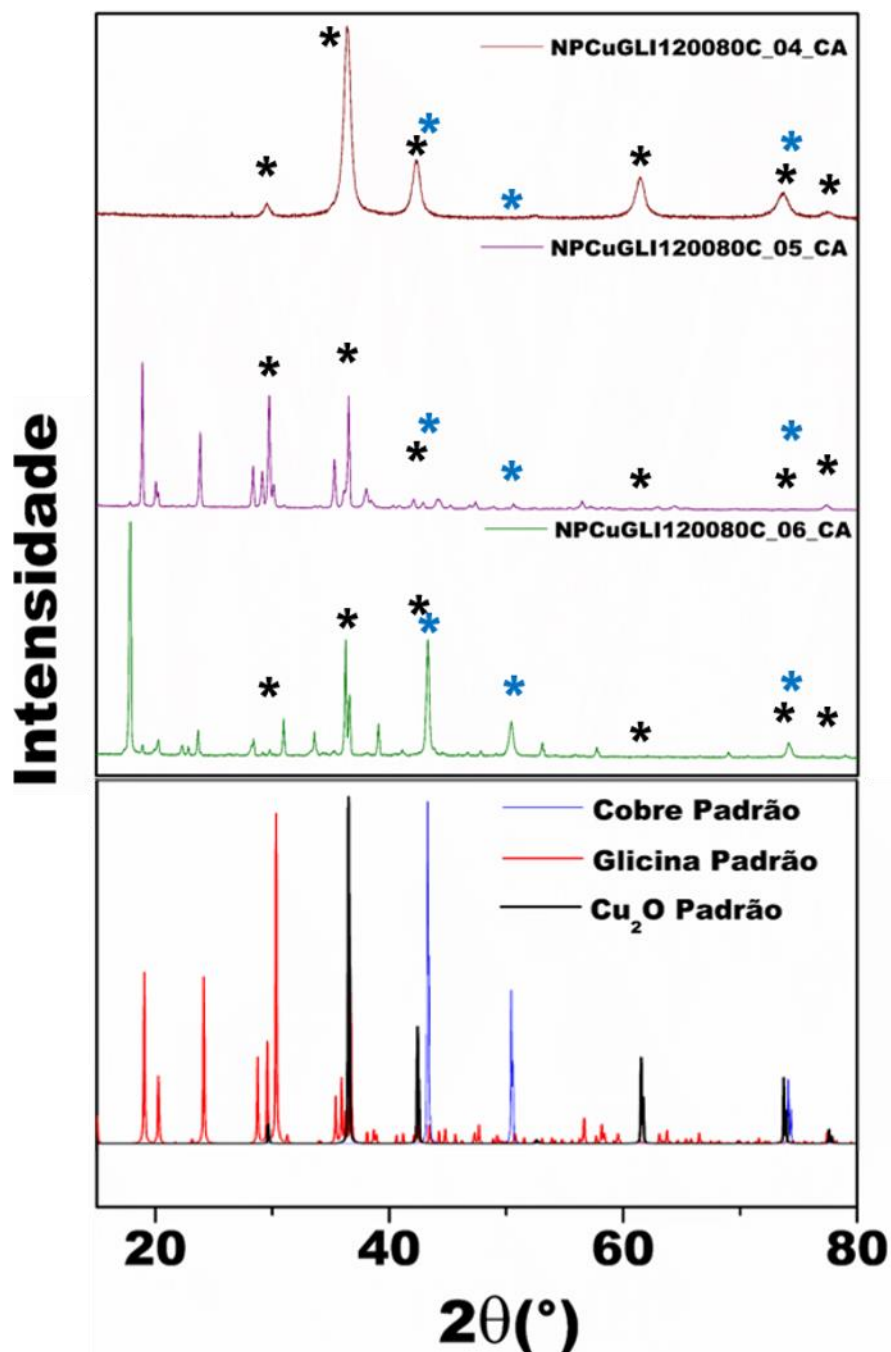


Figura 36: Padrão de difração da amostra NPCuGLI120080C_04_CA, NPCuGLI120080C_05_CA e NPCuGLI120080C_06_CA e dos padrões de glicina (CCDC 904958), cobre (JCPDS 4-836) e Cu₂O (JCPDS 77-199). **Fonte:** Elaborado pelo Autor.

Como pode ser observado na Figura 38, as NP de cobre metálico apresentam uma maior instabilidade química do que as de prata. Quando as NP de cobre sintetizadas são submetidas ao tratamento térmico, mesmo em atmosfera de argônio, ocorre uma mudança na coloração das NP devido a oxidação destas como pode ser

observado mais facilmente no padrão de difração da amostra NPCuGL/120080C_04_CA.

Para as demais amostras, essa mudança na coloração não foi tão evidente. Além disso, com o aumento da quantidade de aminoácido, observou-se um aumento na intensidade dos picos que evidenciam a presença de cobre metálico nos XRD das amostras. No entanto, torna-se mais difícil a interpretação correta, devido a presença dos deslocamentos e da sobreposição entre os picos referentes ao aminoácido, ao cobre metálico e aos de óxido de cobre.

4.4 Caracterização das NF de Cobre.

Nesta categoria serão descritas as caracterizações das NP após a obtenção dos NF, ou seja, após a dispersão das NP em meio aquoso.

4.4.1 Espectrofotometria de absorção na região do ultravioleta e visível (UV-visível)

Os materiais obtidos inicialmente foram caracterizados por espectrofotometria na região do UV-visível, visando a investigação do tamanho das NP e comprovação da presença do cobre metálico devido a banda característica na região do visível.^{91,128} Na Figura 39, observamos a desestabilização da banda plasmônica do material após ser dissolvido em água semelhante ao observado para as amostras de prata.

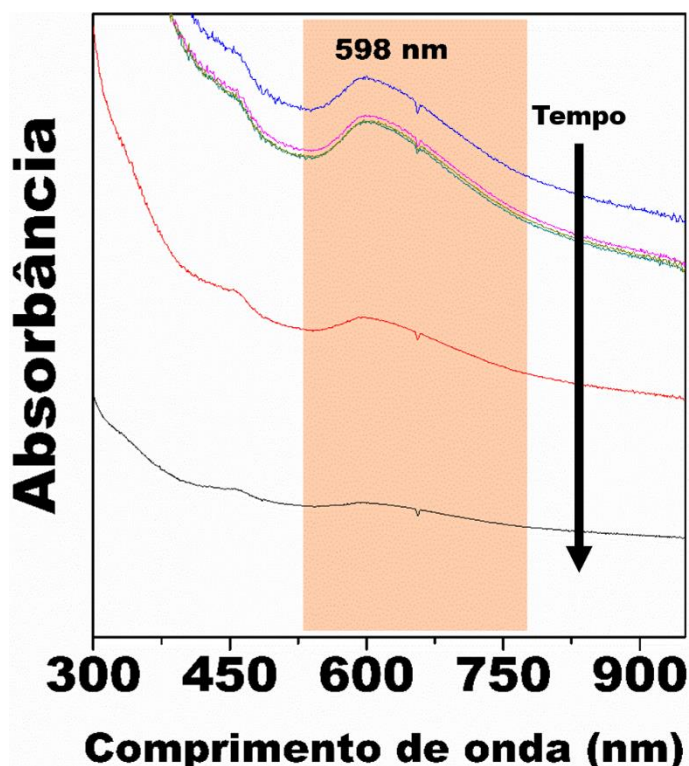


Figura 37: Espectros de absorção da amostra NPCuGL120080C_03 após ser dispersa em água. **Fonte:** Elaborado pelo Autor.

Como pode ser observado na Figura 39 o material apresenta uma pequena banda plasmônica muito larga na região de 598 nm, característica do cobre metálico. Contudo a largura da banda mostra que o material sintetizado não é pequeno e que rapidamente se agrega formando um material aglomerado.¹²⁸⁻¹³⁰ Fato muito semelhante às amostras de prata antes do tratamento térmico. No entanto, após o tratamento térmico da amostra houve a formação de óxido de cobre e, portanto, não foi possível caracterizar o NF através da absorção no visível.

4.4.2 Espalhamento de luz dinâmico (DLS)

A Figura 40 apresenta o perfil de espalhamento de luz da amostra NPCuGL120080C_03 após a dispersão desta em água ultrapura.

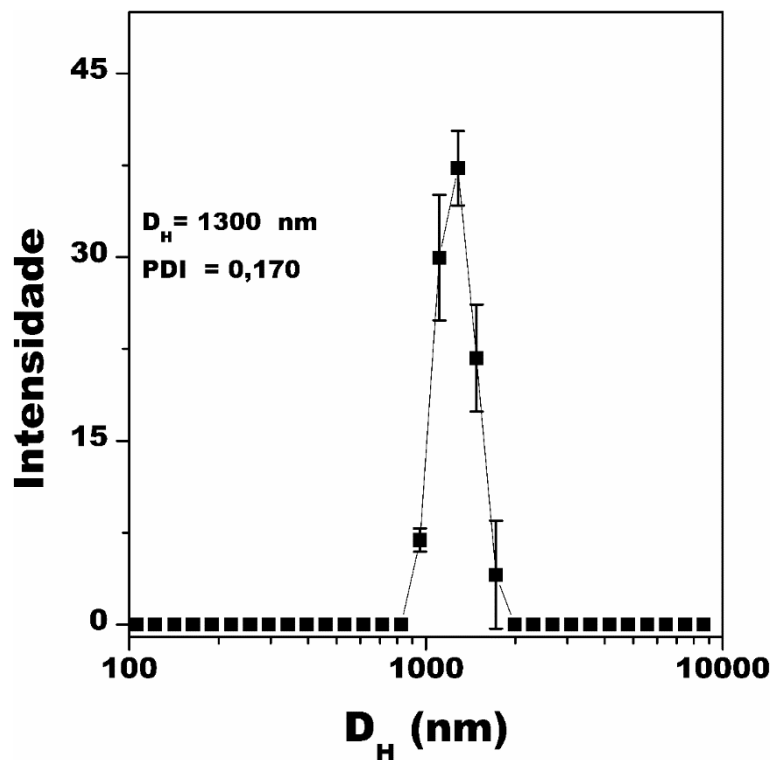


Figura 40: DLS da amostra NFCuGL120080C_03 após a dispersão desta em água ultrapura. **Fonte:** Elaborado pelo Autor.

Conforme observamos na Figura 40, o tamanho aproximado por DLS da amostra de cobre foi de aproximadamente 1300 nm, com um valor de PDI igual a $0,17 \pm 0,03$. Como pode ser observado o material obtido tem um tamanho considerado grande, por isso não apresenta estabilidade coloidal, sedimentado logo após ser dispersa no fluido aquoso dificultando a análise da amostra.

Outros testes foram realizados variando as concentrações de aminoácido na superfície das NP com a finalidade de diminuir o tamanho das NP até a obtenção de NP com tamanho inferior a 100 nm. Embora a variação da maioria dos parâmetros sintéticos não tenha causado mudanças significativas no tamanho das NP, quando analisadas por DLS, a variação da quantidade de aminoácido adicionado permitiu a diminuição do tamanho até próximo a 100 nm. Contudo, associado a essa diminuição do tamanho das amostras sintetizadas foi observado uma perda na estabilidade química das amostras que, ao serem colocadas em água começavam a oxidar e a se dissolver, deixando as soluções com a coloração azul (característica de íons de cobre).

Desta forma não serão apresentados aqui estes dados devido ao limite do aparelho referente a presença de amostras de coloração azul. Na fotografia da Figura

41 são apresentadas as imagens das amostras obtidas e analisadas, que logo após dissolveram.

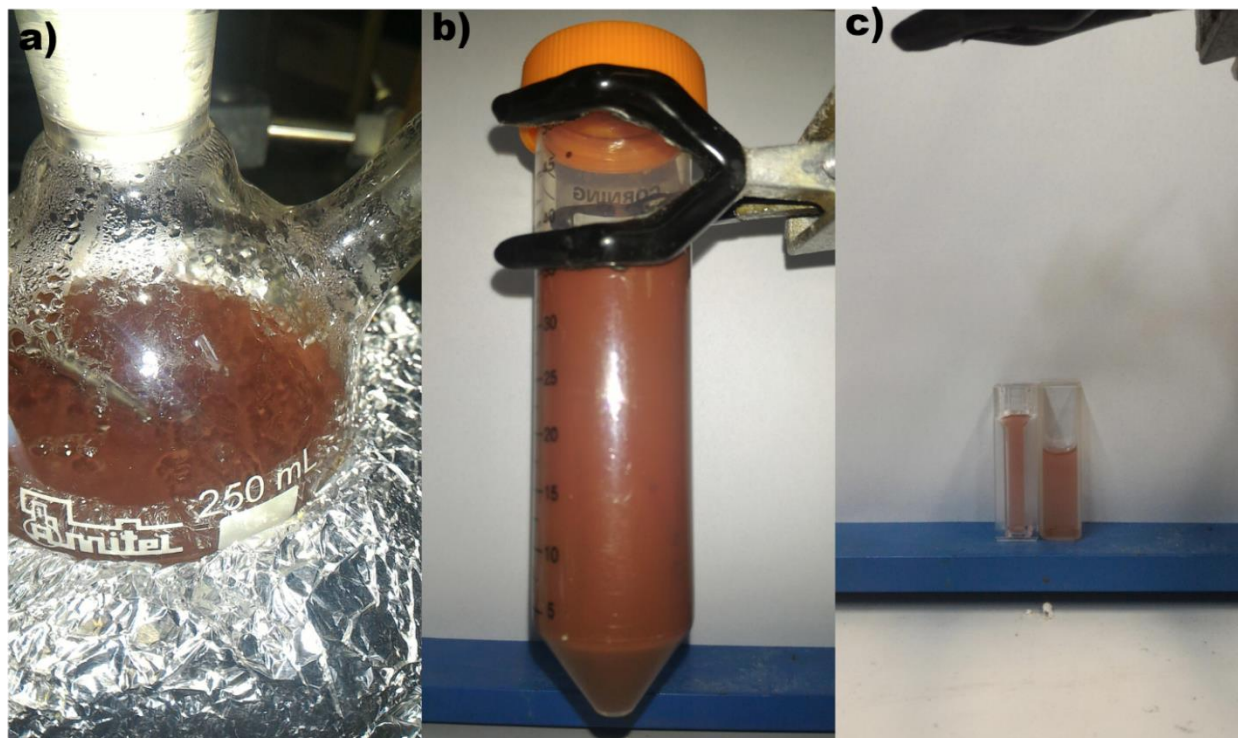


Figura 41: Fotografia da amostra NFCuGLI120080C_06_CA em diferentes intervalos a) durante a síntese das NP, b) após a obtenção do NF aquoso e c) alíquota para análises de UV-vis e DLS. **Fonte:** Elaborado pelo Autor.

Como pode ser observado na Figura 41, a rota sintética escolhida levou à formação de NP de cobre metálico, visto que pode ser observada a cor característica da amostra sintetizada em diferentes intervalos da síntese, sem que esta perca sua coloração. Contudo, ao dispersar as NP em fluido aquoso a amostra não apresentou estabilidade química, dissolvendo-se. Vários parâmetros foram testados para contornar este problema, porém, não foi possível obter amostras de cobre metálico revestidas com o aminoácido em meio aquoso.

Conclusão Parte 2:

Embora a estratégia adotada neste trabalho tenha sido a de desenvolver uma metodologia nova e mais barata para a de síntese de NP metálicas funcionalizadas com o aminoácido com a finalidade de obter uma síntese com aplicação comercial, e

que permitisse a comparação de diferentes tipos de NP metálicas sintetizadas pelo mesmo método e com os mesmos materiais na superfície mostrou-se bastante complexa. De maneira geral, podemos concluir que foi possível sintetizar as NP de cobre metálico e funcionalizar estas com o aminoácido. Contudo, a ideia de trabalhar em meio aquoso com este material mostrou-se extremamente laboriosa.

Com base nos resultados apresentados ao longo desta seção (para não se estender neste tópico só foram reportados as principais observações, visto que nenhum dos demais testes forneceu o material desejado) e sabendo que esta era a parte mais desafiadora do projeto proposto, observamos que mais estudos são necessários para conseguir desenvolver um NF de cobre metálico que apresente estabilidade química e coloidal.

Mesmo quando a amostra foi submetida ao tratamento térmico, como o realizado com as NP de prata, não foi obtido nenhum material com grande estabilidade coloidal. Vários parâmetros sintéticos (tempo de síntese, temperatura de síntese, solvente, agente de superfície, temperaturas do tratamento térmico, precursor metálico, utilização de sementes para o crescimento das NP de cobre, redutor, ordem de adição dos reagentes) foram alterados para obter um nanomaterial menor e com maior estabilidade coloidal. Entretanto, as sínteses testadas que levaram a formação de materiais com tamanho inferior a 100 nm no DLS formaram um material que não é estável em água. Em contrapartida, as sínteses com partículas com tamanho acima de 700 nm apresentaram boa estabilidade química, mas não apresentavam estabilidade coloidal.

Na literatura, muitos autores citam o uso de NF de cobre metálico, contudo a grande maioria não distingue no trabalho a diferença entre o cobre metálico e o óxido de cobre, visto que a maioria destes utilizam NP de cobre comercial e são dispersas em meio aquoso sem nenhum agente protetor.

Alguns poucos trabalhos focam na síntese destas e posterior aplicação. Nesses trabalhos o redutor utilizado nas sínteses é a hidrazina hidratada, reagente que não é comercializado no Brasil. Além disso, o problema da oxidação e da estabilidade é contornado adicionando ácido cítrico ao NF, visto que é conhecido que este atua diminuindo a taxa na qual o cobre se oxida, sendo mais um componente que contribui para as propriedades do NF.

Na literatura, apenas uma referência foi encontrada, datada do ano de 2014, onde Yu e colaboradores publicaram diversos nanocristais de cobre metálico

funcionalizados com diferentes aminoácidos em método sintético similar ao desenvolvido neste trabalho. Porém como fica claro no trabalho deles nenhum dos materiais obtidos apresenta tamanho inferior a 500 nm.¹³¹

Assim sendo, esta etapa do trabalho não foi concluída com sucesso desejado e mais estudos são necessários para conseguir superar os desafios encontrados.

Parte 3: Nesta parte serão descritos os resultados obtidos referentes às sínteses dos nanomateriais a base de prata/cobre funcionalizados com aminoácidos.

4.5 Síntese e caracterização das NP prata/cobre.

A metodologia utilizada para obtenção destes materiais compostos por uma mistura de prata e cobre foi a mesma utilizada para o melhor material obtido de NP de prata funcionalizadas com glicina. Cabe ressaltar que, embora a quantidade de cobre adicionada tenha sido pequena (10 e 15%), na literatura é descrito que a quantidade máxima incorporada de cobre para obtenção de uma liga de cobre é inferior a 15%.¹³²

Durante a mistura dos precursores, a coloração da amostra apresentou a cor característica do cobre (azul), sendo que após a reação a coloração do material obtido foi levemente amarelada e em nenhuma etapa da lavagem ou diálise do material, foi observado a coloração azul do cobre e seus derivados que indicaria possíveis perdas deste material durante a síntese.

A presença do cobre nas amostras sintetizadas foi confirmada através da medida de ICP. As quantidades reais de cobre presentes nas amostras foram de 7 e 10 % respectivamente (NP**AgCuGLI120030C_01** e NP**AgCuGLI120030C_02**).

4.5.1 Espectroscopia na região do infravermelho (FTIR)

De maneira similar a descrita anteriormente, os FTIR da amostra foram utilizados para a comprovação da funcionalização das amostras assim como para a verificação da presença de impurezas. A Figura 42 apresenta os espectros de absorção das amostras de glicina e NP**AgCuGLI120030C_01** e NP**AgCuGLI120030C_02** obtidos por ATR.

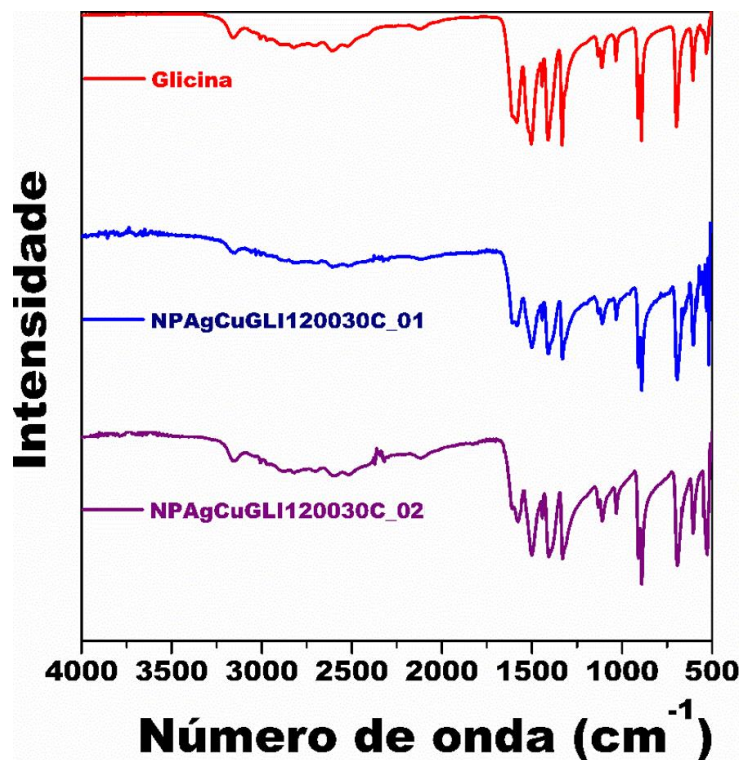


Figura 38: Espectros no infravermelho das amostras de Glicina, NPAgCuGLI120030C_01 e NPAgCuGLI120030C_02. **Fonte:** Elaborado pelo Autor.

Como é observado na Figura 42, os espectros de absorção no infravermelho das amostras sintetizadas são extremamente semelhantes ao espectro da glicina, o que comprova a funcionalização das amostras pelo aminoácido de maneira similar ao que fora observado anteriormente para as amostras de prata. Sendo as principais bandas características deste aminoácido descritas na seção anterior.

4.5.2 Difractometria de raios X (XRD)

Com a finalidade de investigar a estrutura cristalina dos nanomateriais obtidos e comprovar a formação da NP de prata/cobre na fase desejada, foi feita a análise de XRD dos nanomateriais. A Figura 43 apresenta os XRD das amostras NPAgCuGLI120030C_01 e NPAgCuGLI120030C_02.

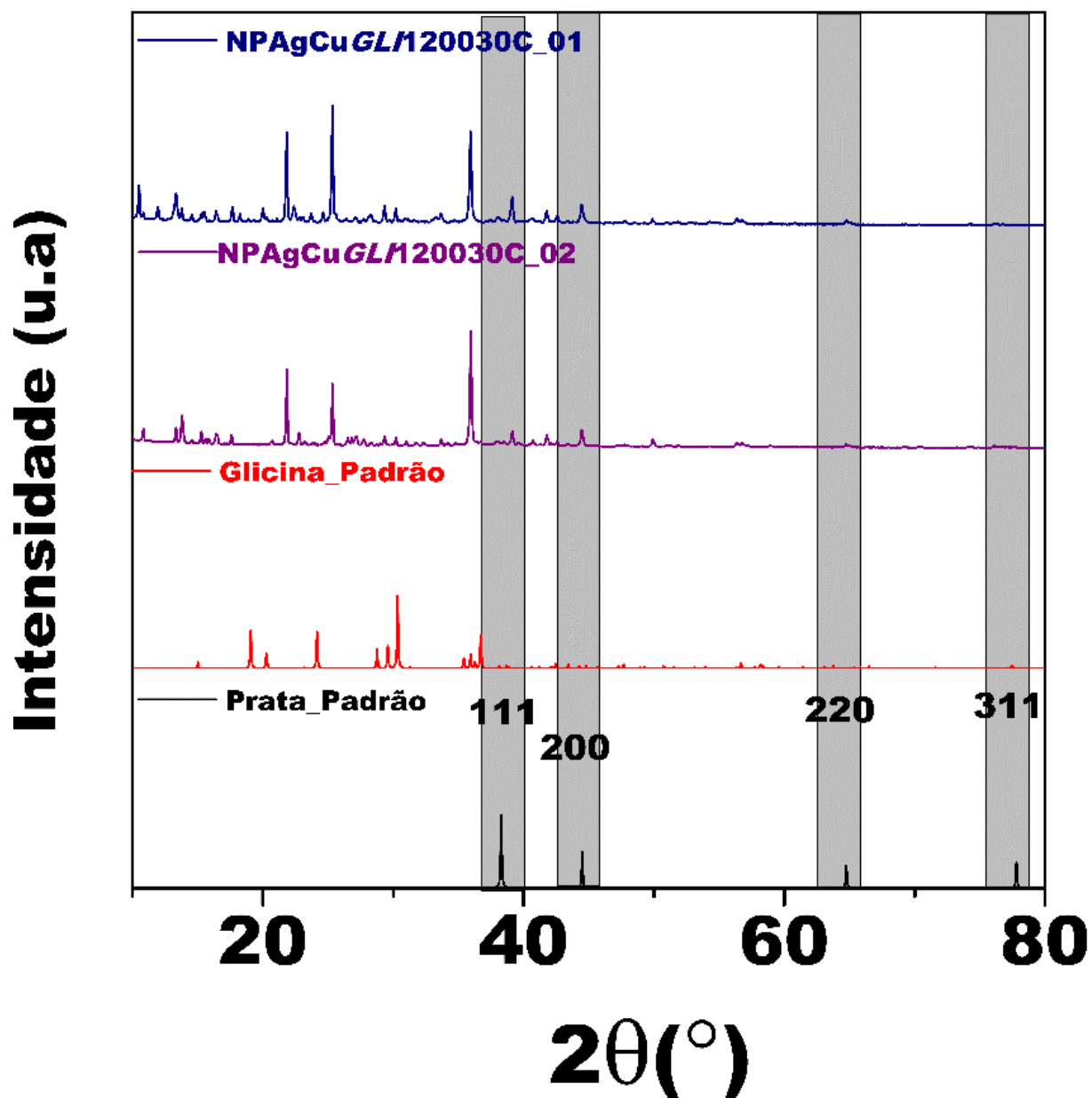


Figura 39: XRD das amostras NPAgCuGLI120030C_01 e NPAgCuGLI120030C_02. **Fonte:** Elaborado pelo Autor.

Conforme pode ser analisado na Figura 43, ambas amostras apresentaram os seus padrões de difração com deslocamentos de picos em relação aos picos característicos do aminoácido, embora estas tenham sido sintetizadas nas mesmas condições em que as amostras de prata anteriores, as quais não apresentaram tal comportamento. Isso demonstra que a adição do cobre na síntese modifica a maneira como o aminoácido se organiza sobre as NP. Embora não tivesse sido observado para as demais amostras, este comportamento do aminoácido é mais característico

quando ele é cristalizado em diferentes valores de pH, que são responsáveis pelo polimorfismo do material.^{133,134}

Embora seja difícil atribuir os picos referentes a prata como reportado anteriormente, é possível observar alguns picos de difração (regiões sombreadas de cinza) que parecem ser similares aos picos característicos da prata. Além disso, é possível observar de maneira qualitativa que esses picos tiveram uma diminuição da intensidade quando comparamos as amostras 1 e 2, o que corrobora as condições de síntese visto que a amostra 2 foi sintetizada com menor quantidade de prata.

Cabe ressaltar que, como a quantidade de cobre na amostra é extremamente pequena (inferior a 10% em relação a prata), não é possível observar os picos característicos de cobre na amostra. E o cobre o qual foi incorporado na amostra pode estar na forma de liga prata/cobre que também seria responsável pelos deslocamentos dos picos característicos da prata para diferentes valores de 2θ .

4.6 Caracterização das NF de prata/cobre.

Nesta categoria serão descritas as caracterizações das NP após a obtenção dos NF, ou seja, após a dispersão das NP em meio aquoso.

4.6.1 Espectrofotometria de absorção na região do ultravioleta e visível (UV-visível)

Nesta etapa, somente a amostra **NFAgCuGL/120030C_01** foi caracterizada. A Figura 44 apresenta os espectros de absorção no visível da amostra.

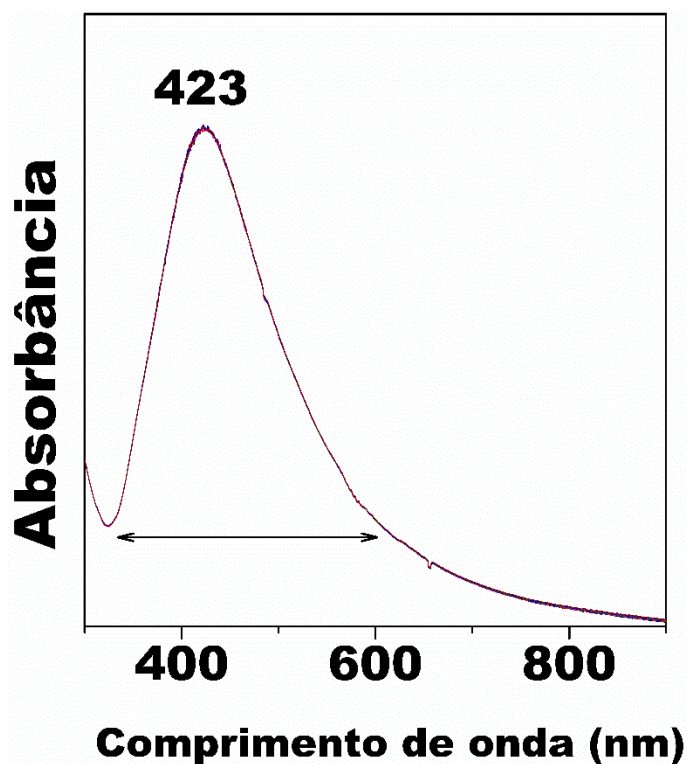


Figura 40: Espectros de absorção no visível da amostra NFAgCuGL/120030C_01. **Fonte:** Elaborado pelo Autor.

Conforme pode ser observado na Figura 44, a banda plasmônica da liga continuou muito similar à obtida na síntese da prata pura, com um pequeno deslocamento de apenas 3 nm para maior comprimento de onda. Embora não pareça significativo, na literatura foi encontrado um trabalho onde o autor justifica a formação da liga prata/cobre devido a pequenos deslocamentos semelhantes. Também é observado um pequeno estreitamento da largura da banda indicando uma diminuição no PDI das NP sintetizadas.

4.6.2 Espalhamento de luz dinâmico (DLS)

A Figura 45 apresenta o perfil de espalhamento de luz da amostra NFAgCuGL/120030C_01 após a dispersão desta em água ultrapura.

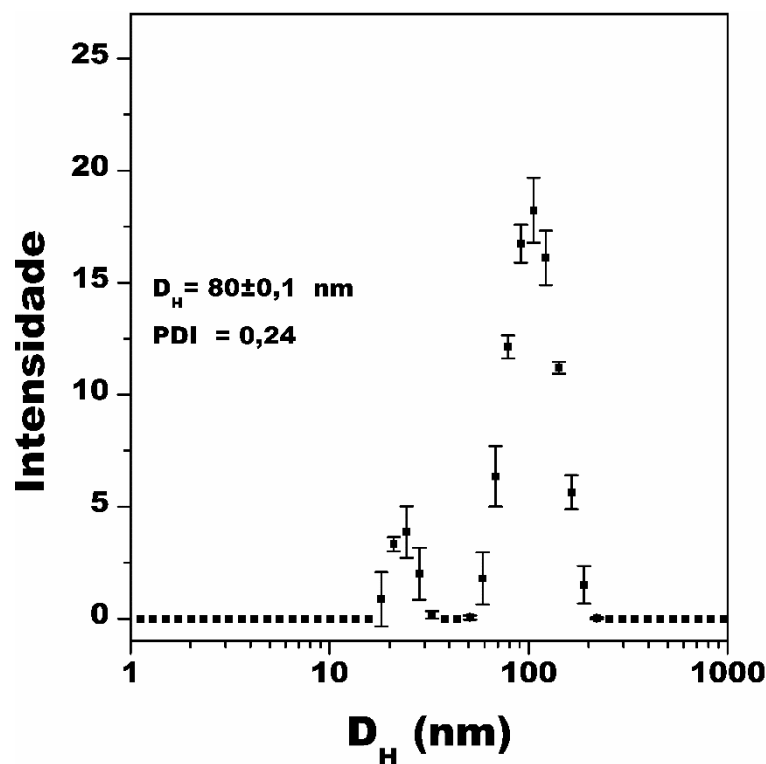


Figura 41: DLS da amostra NFAgCuGLI120030C_01 após a dispersão desta em água ultrapura. **Fonte:** Elaborado pelo Autor.

Conforme observamos na Figura 45, o NF obtido foi caracterizado também por medidas de espalhamento de luz e o nanomaterial sintetizado apresenta um tamanho menor do que obtido com prata pura. Há uma grande população de NP com tamanho na faixa de $24 \pm 2 \text{ nm}$ e uma segunda população na faixa de $110 \pm 3 \text{ nm}$. Além disso, o PDI obtido para esta amostra foi de $0,24 \pm 0,01 \text{ nm}$ o que confirma que o material obtido é formado por uma população bimodal com as duas faixas de tamanhos mencionadas acima.

Com a finalidade de avaliar a estabilidade do NF como fluido refrigerante, foram realizadas medidas de DLS em função da temperatura. A Figura 46 apresenta o espalhamento de luz em função da temperatura.

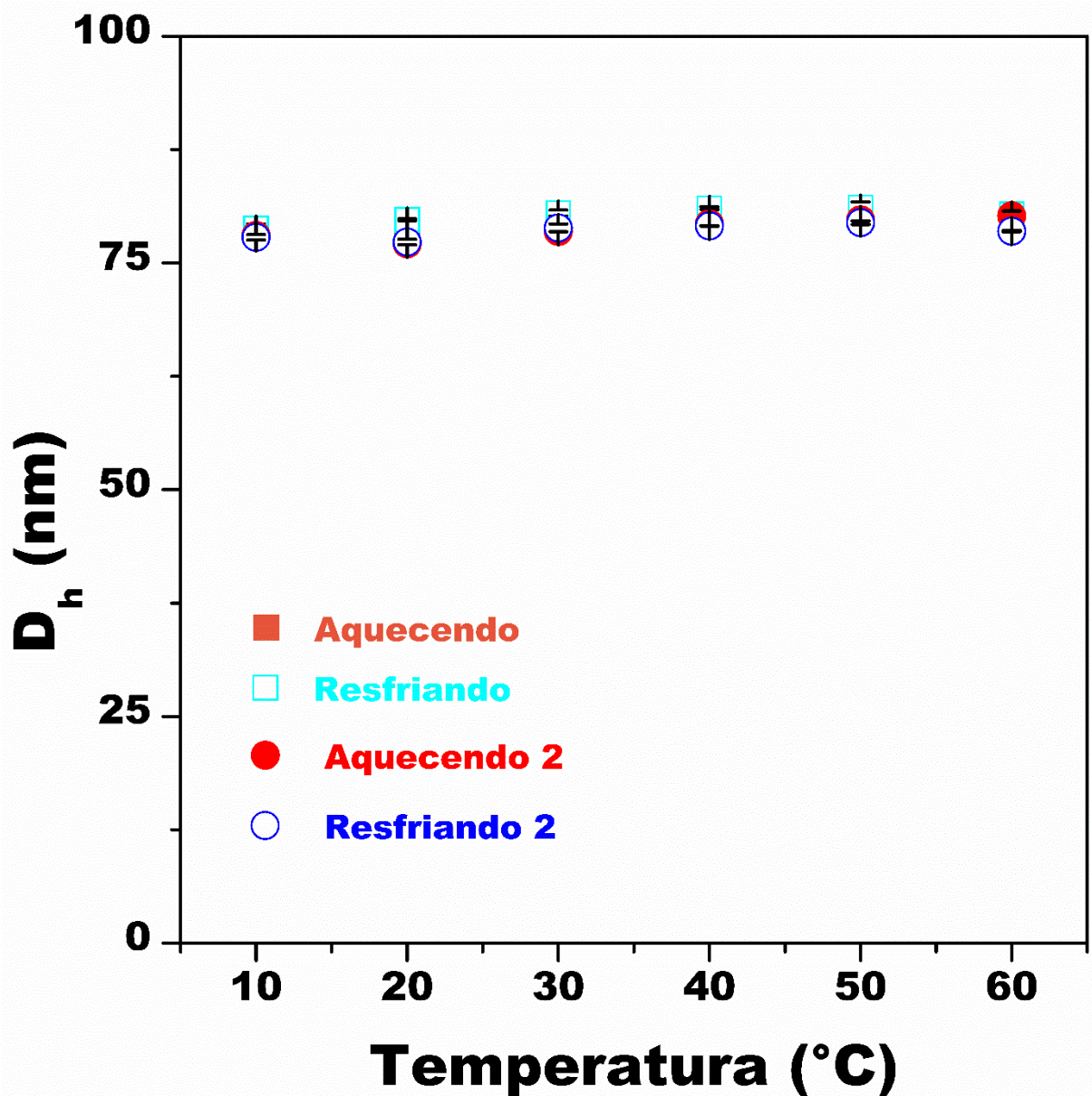


Figura 42: Diâmetro hidrodinâmico em função do tempo para a amostra do NF NFAGCuGli30 após ajuste do pH final para 7,5. **Fonte:** Elaborado pelo Autor.

Na Figura 46, temos que para todas as medidas, aquecendo ou resfriando não houve variações significativas no diâmetro hidrodinâmico, o que mostra que o NF não aglomera ou sedimenta quando submetido a um ciclo de aquecimento/resfriamento. A sobreposição dos valores do diâmetro hidrodinâmico novamente é um resultado excelente e comprova que assim como o NF de prata puro, o NF de prata/cobre tem potencial para ser utilizado como fluido refrigerante.

Conclusão Parte 3:

Com base nos resultados apresentados nesta seção concluímos que foi possível a obtenção de NF de prata/cobre. A obtenção se torna interessante por permitir a obtenção de um material mais barato e que se apresentou muito semelhante ao NF de prata pura. Embora a presença do cobre só possa ter sido confirmada através da medida de ICP, nas demais análises foram observadas pequenas mudanças em relação à amostra quando comparada à síntese do NF de prata pura.

Mudanças tais como o pequeno deslocamento da absorção da energia no visível para maiores comprimentos de onda, embora este deslocamento pareça ínfimo, deve-se ressaltar que o perfil da banda de absorção se estreitou e que as medidas de DLS indicaram uma diminuição no tamanho médio da amostra de aproximadamente 120 nm para 80 nm.

Ainda se fazem necessários mais estudos em relação às medidas térmicas do NF para comparar com as obtidas para o NF de prata. No entanto, em relação ao comportamento coloidal da amostra, esta apresentou muita semelhança com a anterior demonstrando nesse aspecto ser um bom candidato a um fluido refrigerante comercial.

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.

6 Propostas

- Estudar a influência de um grupo metileno sobre mudanças na condutividade térmica dos NF sintetizados através da comparação dos NF funcionalizados com glicina e β -alanina.
- Estudar o tratamento térmico da amostra afim de entender como ocorre a mudança do processo de adsorção dos aminoácidos para a funcionalização
- Estudo sistemático das propriedades térmicas e reológicas dos NF produzidos.
- Estudar outras propriedades das NP obtidas no trabalho tais como propriedades toxicológicas e o uso destes como catalisadores.

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.l.]: [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 CrysTBox. **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 Engineerig**, 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 Fe₃O₄@SiO₂-NH₂. **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 Al₂O₃/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.