Docusign Envelope ID: 92752F7F-30E8-4100-890A-B17A95D5D77D

UNIVERSIDADE ESTADUAL PAULISTA “JÚLIO DE MESQUITA FILHO”

INSTITUTO DE QUÍMICA – CAMPUS ARARAQUARA

PAULO HENRIQUE FERNANDES BELTRAMI

**TRABALHO DE CONCLUSÃO DE CURSO**

# Síntese de nanopartículas de cobre para aplicação em nanofluidos industriais

ARARAQUARA

2024

Docusign Envelope ID: 92752F7F-30E8-4100-890A-B17A95D5D77D

PAULO HENRIQUE FERNANDES BELTRAMI

# Síntese de nanopartículas de cobre para aplicação em nanofluidos industriais

Trabalho apresentado ao curso de graduação da Universidade Estadual Paulista “Júlio de Mesquita Filho como parte dos requisitos para obtenção do título de bacharel em Engenharia Química.

Orientador: Professor Dr. Rodrigo Fernando Costa Marques.

Araraquara

2024

Docusign Envelope ID: 92752F7F-30E8-4100-890A-B17A95D5D77D

B453s

Beltrami, Paulo Henrique Fernandes

Síntese de nanopartículas de cobre para aplicação em nanofluidos industriais / Paulo Henrique Fernandes Beltrami. -- Araraquara, 2024

Trabalho de conclusão de curso (Bacharelado - Engenharia Química) - Universidade Estadual Paulista (UNESP), Instituto de Química, Araraquara

Orientador: Rodrigo Fernando Costa Marques

Coorientador: Rodolfo Debone Piazza

Sistema de geração automática de fichas catalográficas da Unesp. Biblioteca da Universidade Estadual Paulista (UNESP), Instituto de Química, Araraquara. Dados fornecidos pelo autor(a).

Essa ficha não pode ser modificada.

Docusign Envelope ID: 92752F7F-30E8-4100-890A-B17A95D5D77D

PAULO HENRIQUE FERNANDES BELTRAMI

# Síntese de nanopartículas de cobre para aplicação em nanofluidos industriais

Trabalho apresentado ao curso de graduação da Universidade Estadual Paulista “Júlio de Mesquita Filho como parte dos requisitos para obtenção do título de bacharel em Engenharia Química.

Araraquara, 04 de julho de 2024

BANCA EXAMINADORA

DocuSigned by:
80C05291AA82405...
Prof. Dr. Rodrigo Fernando Costa Marques.
Instituto de Química – UNESP, Araraquara

DocuSigned by:
795FA110633F418...
Prof. Dr. Arnaldo Sarti.
Instituto de Química – UNESP, Araraquara

DocuSigned by:
Kelly Johana Dussán Medina
1A9581ED7E564FA...
Prof. Dr. Kelly Johana Dussán Medina.
Instituto de Química – UNESP, Araraquara

Docusign Envelope ID: 92752F7F-30E8-4100-890A-B17A95D5D77D

**AGRADECIMENTOS**

Primeiramente gostaria de agradecer aos meus pais Paulo Roberto Godoi Beltrami e Sandra Regina Fernandes Beltrami e a minha irmã Marina Fernandes Beltrami por sempre me apoiarem e estarem ao meu lado em todas as situações.

Gostaria de agradecer também ao apoio da minha namorada Gabrielli Fernandes Vazquez por sempre me ajudar em situações difíceis e desafiadoras.

Além disso agradeço aos meus amigos Fábio Scarel, Rodrigo Tarallo, João Borin, Vitor Sartorello, Ian Guedes Godinho, João Pedro Ramos e Thiago Baptistella por sempre promoverem as conversas mais felizes comigo.

Agradeço ao Prof. Dr. Miguel Jafelicci Júnior pela oportunidade de ser seu aluno e desenvolver a capacidade analítica, aprendizado de laboratório e conhecimento sobre nanopartículas e nanofluidos.

Agradeço ao Prof. Dr. Rodrigo Fernando Costa Marques por todo apoio dado durante o tempo de pesquisa.

Agradeço ao Dr. Caio Carvalho dos Santos e ao Dr. Rodolfo Debone Piazza por todo conhecimento de química e de vida compartilhados e pelas experiências que passamos juntos além da boa amizade criada.

Por fim, agradeço ao instituto de química de Araraquara pelo espaço disponibilizado para a pesquisa, ao Laboratório de Materiais Magnéticos e Coloides por me acolherem e me ensinarem, ao CNPq e à PROPe pela bolsa de estudos disponibilizada e à FAPESP e a FACTE pelo financiamento dos equipamentos utilizados.

Docusign Envelope ID: 92752F7F-30E8-4100-890A-B17A95D5D77D

## SUMÁRIO

**RESUMO** ..... 7

**ABSTRACT** ..... 8

**1. INTRODUÇÃO** ..... 12

**1.1. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA** ..... 13

**1.2. METODOLOGIAS DE SÍNTESE** ..... 21

**1.3. METODOLOGIAS DE CARACTERIZAÇÃO** ..... 23

**1.3.1. DIFRATOMETRIA DE RAIOS-X (DRX)** ..... 23

**1.3.2. ESPECTROSCOPIA VIBRACIONAL NA REGIÃO DO INFRAVERMELHO PELA TRANSFORMADA DE FOURIER (FTIR)** ..... 25

**1.3.2.1. VIBRAÇÃO DE ESTIRAMENTO OU DEFORMAÇÃO AXIAL** ..... 25

**1.3.2.2. VIBRAÇÃO POR DOBRAMENTO OU DEFORMAÇÃO ANGULAR** 26

**1.3.2.3. INSTRUMENTAÇÃO DO FTIR** ..... 27

**1.3.3. ESPECTROSCOPIA DE ABSORÇÃO NA REGIÃO DO ULTRAVIOLETA-VISÍVEL (UV-vis)** ..... 28

**1.3.4. POTENCIAL ZETA (ζ)** ..... 31

**1.3.5. ESPALHAMENTO DE LUZ DINÂMICO (DLS)** ..... 35

**1.3.6. ANÁLISE DE PROPRIEDADES TÉRMICAS (KD2-PRO)** ..... 39

**1.3.6.1. ALGORITMO PARA SONDAS DUPLAS** ..... 40

**1.3.6.2. ALGORITMO PARA SONDA ÚNICA** ..... 41

**1.4. ESTABILIDADE COLOIDAL** ..... 42

**2. OBJETIVOS** ..... 46

**3. MATERIAL E MÉTODOS** ..... 47

**4. RESULTADOS E DISCUSSÃO** ..... 52

**5. CONCLUSÕES** ..... 59

**6. REFERÊNCIAS** ..... 60

Docusign Envelope ID: 92752F7F-30E8-4100-890A-B17A95D5D77D

**RESUMO**

A utilização de fluidos refrigerantes é amplamente utilizada em processos químicos tanto em laboratórios quanto nas indústrias, se mostrando de extrema importância nos processos em que são necessários trocas de calor para obtenção de determinados produtos. Esses fluidos podem ser água, hidrocarbonetos, ar, dentre outros. Entretanto, realizando uma dispersão, tipo sol, de partículas sólidas nesses fluidos é possível obter os denominados nanofluidos (NF), os quais são capazes de realizar trocas de calor mais eficientes. Para que esses NF tornem-se viáveis é interessante que o material nanoparticulado se mantenha estável na dispersão. Para isso são utilizados agentes de superfície que são responsáveis pela modificação da superfície da NP ou moléculas multifuncionais responsáveis pela diminuição da energia livre de superfície dos nanomateriais (NM) impedindo o crescimento ou agregação dos nanomateriais. As nanopartículas quando dispersas em meio fluido, estão sujeitas a um conjunto de forças atrativas, que são responsáveis pela agregação e repulsivas favorecendo a formação de aglomerados e a desestabilização da dispersão. Para favorecer o balanço de forças em favor da estabilização dos NF é necessário a modificação dos NM utilizando diferentes estratégias de química de superfícies, como por exemplo, através da geração de uma força eletrostática repulsiva no NM. Essa maneira de estabilização é denominada “Estabilização Eletrostática”, que consiste em promover cargas na superfície dos NM, e como consequência a repulsão entre as partículas por conta da sobreposição da dupla camada elétrica mantendo as partículas dispersas no meio. No presente estudo foi possível obter nanopartículas de cobre contendo 36,58, 38,15 e 2,34 nm utilizando difração de raios X. O revestimento com glicina pode ser comprovado com base na espectroscopia na região do infravermelho no qual $NH_3^+$, $COO^-$, e $CH_2$ são grupos funcionais presentes na glicina e possui banda cacterística em 3179, 1607 e 1415 $cm^{-1}$, respectivamente. Utilizando a espectroscopia na região do ultravioleta-visível foi possível identificar um pico característico de nanopartículas de cobre na região de 560 nm. Por fim, foi realizado um estudo de estabilidade coloidal por meio da técnica de espalhamento de luz dinâmico, no qual foi possível obter uma estabilidade coloidal em torno de 3 dias.

**Palavras-chave:** Nanopartículas. Nanofluidos. Nanotecnologia. Condutividade térmica. Trocadores de calor.

Docusign Envelope ID: 92752F7F-30E8-4100-890A-B17A95D5D77D

**ABSTRACT**

The use of refrigerant fluids is widely used in chemical processes both in laboratories and industries, proving to be extremely important in processes in which heat exchanges are necessary to obtain certain products. These fluids can be water, hydrocarbons, air, among others. However, by carrying out a sol-like dispersion of solid particles in these fluids, it is possible to obtain so-called nanofluids (NF), which are capable of carrying out more efficient heat exchange. For these NF to become viable, it is important that the nanoparticle material remains stable during dispersion. For this purpose, surface agents are used that are responsible for modifying the surface of the NP or multifunctional molecules responsible for decreasing the surface free energy of the nanomaterials (NM), preventing the growth or aggregation of nanomaterials. Nanoparticles, when dispersed in a fluid medium, are subject to a set of attractive forces, which are responsible for aggregation, favoring the formation of agglomerates and destabilizing dispersion and repulsive. To favor the balance of forces in favor of the stabilization of the NF, it is necessary to modify the NM using different surface chemistry strategies, for example, through the generation of a repulsive electrostatic force on the NM. This method of stabilization is called “Electrostatic Stabilization”, which consists of promoting charges on the surface of the NM, and as a consequence the repulsion between the particles due to the overlap of the electrical double layer, keeping the particles dispersed in the medium. In the present study, copper nanoparticles with sizes of 36,58, 38,15, and 2,34 nm were obtained using X-ray diffraction. The coating with glycine was confirmed based on infrared spectroscopy, where $NH_3^+$, $COO^-$, and $CH_2$ are functional groups present in glycine, exhibiting characteristic bands at 3179, 1607, and 1415 $cm^{-1}$, respectively. Additionally, ultraviolet-visible spectroscopy revealed a distinctive peak for copper nanoparticles at 560 nm. Finally, a colloidal stability study was conducted using dynamic light scattering, resulting in colloidal stability lasting approximately 3 days.

**Keywords:** Nanoparticles. Nanofluids. Nanotecnology. Thermal Conductivity. Heat exchangers.

Docusign Envelope ID: 92752F7F-30E8-4100-890A-B17A95D5D77D

## Lista de Figuras

Figura 1. Cálice de Licurgo com a fonte de luz em diferentes ângulos. ..... 14
Figura 2. Classificação das dimensões 0D, 1D, 2D e 3D de nanopartículas. .. 16
Figura 3. Representação simplificada de um trocador casco e tubos utilizado em sistema de troca térmica industrial. ..... 17
Figura 4. Diferentes metodologias de síntese de nanopartículas. ..... 23
Figura 5. Diagrama simplificado de um sistema de difração de raios X. ..... 24
Figura 6. Tipos de deformações axiais existentes (simétrica e assimétrica) .... 26
Figura 7. Tipos de deformações angulares simétricas e assimétricas no plano e fora do plano. Os sinais X e ⊙ indicam o sentido em que o átomo está se movendo no plano, para dentro e fora, respectivamente. ..... 27
Figura 8. Representação simplificada de um instrumento de análise de FTIR. 28
Figura 9. Representação simplificada da instrumentação da espectrofotometria na região do UV-vis. ..... 29
Figura 10. Potencial Zeta na superfície de uma partícula carregada negativamente. Demonstração da camada de Stern (imóvel) e a camada difusa (móvel) e seus respectivos potenciais em relação a distância da superfície da partícula..... 32
Figura 11. Representação esquemática do funcionamento de um equipamento de potencial zeta. ..... 34
Figura 12. Relação entre potencial zeta e estabilidade coloidal. ..... 35
Figura 13. Demonstração dos resultados que podem ser obtidos a partir da análise de DLS para partículas grandes e partículas pequenas. ..... 38
Figura 14. Representação esquemática do funcionamento de um equipamento de espalhamento de luz dinâmico (DLS). ..... 39
Figura 15. Representação simplificada da montagem do equipamento para análise de propriedades térmicas para nanofluidos. ..... 42
Figura 16. Cilindro sendo separado em duas partes iguais até uma distância R, possuindo uma força atrativa entre eles. ..... 43
Figura 17. Metodologia experimental para a síntese de nanopartículas de cobre. ..... 48
Figura 18. Fotografias retiradas das sínteses de nanopartículas de cobre. **(A)** momento em que é inserido o precursor de cobre ao balão volumétrico; **(B)** 40 minutos após o início da síntese. ..... 49
Figura 19. Fotografia retirada da separação das amostras para a centrifugação com finalidade de retirar o excesso do solvente para a secagem das nanopartículas sintetizadas. ..... 49
Figura 20. Nanopartículas de cobre dispersas em etilenoglicol para formação do nanofluido CuNF120080°C_3. ..... 50
Figura 21. Difratograma de raios-x para as sínteses de nanopartículas de cobre realizadas. ..... 53
Figura 22. Espectroscopia na região do ultravioleta-vísivel para a síntese 1 de nanopartículas de cobre. ..... 54
Figura 23. Espectroscopia na região do infravermelho para as sínteses de nanopartículas de cobre para identificar o agente de superfície. ..... 55

Docusign Envelope ID: 92752F7F-30E8-4100-890A-B17A95D5D77D

Figura 24. Espalhamento de Luz Dinâmico (DLS) para identificação da variação do diâmetro hidrodinâmico com o tempo. ..... 56
Figura 25. Fotografias retiradas da síntese NPCuGL/120080°C_3 para acompanhamento da alteração de coloração da amostra em relação ao tempo. ..... 58

Docusign Envelope ID: 92752F7F-30E8-4100-890A-B17A95D5D77D

## Lista de Tabelas

Tabela 1. Classificação dos nanomateriais conforme suas dimensões e diâmetros..... 15
Tabela 2. Condutividade térmica para classificações de materiais sólidos e líquidos metálicos e não metálicos. ..... 18
Tabela 3. Aumento da eficiência das propriedades térmicas de diferentes nanopartículas em etilenoglicol (EG), água e água deionizada..... 19
Tabela 4. Prós e contras da utilização da metodologia de difração de raios X. 25
Tabela 5. Prós e contras da metodologia de espectroscopia na região do infravermelho pela transformada de fourier (FTIR). ..... 28
Tabela 6. Prós e contras da espectroscopia na região do ultravioleta-visível (UV-vis)..... 31
Tabela 7. Prós e contras da metodologia de espalhamento de luz dinâmico (DLS). ..... 39
Tabela 8. Reagentes utilizados para o desenvolvimento atual da síntese de nanopartículas de cobre metálico..... 47
Tabela 9. Quantidades utilizadas de reagente para a realização das sínteses. 48
Tabela 10. Cálculo dos diâmetros médios dos cristalitos obtidos a partir da equação de Scherrer. ..... 52
Tabela 11. Diâmetros obtidos a partir da análise de espalhamento de luz dinâmico (DLS) ao decorrer do tempo utilizando como base a amostra CuNF120080°C_3. ..... 57

Docusign Envelope ID: 92752F7F-30E8-4100-890A-B17A95D5D77D



# 1. INTRODUÇÃO

De acordo com a Empresa de Pesquisa Energética (EPE), em seu relatório de Balanço Energético Nacional de 2021, 36,6% da energia elétrica consumida no Brasil se dão ao setor industrial (Empresa De Pesquisa Energética (Brasil), 2021). Enquanto no âmbito mundial, o setor industrial é responsável por 41,85% desse consumo (International Energy Agency (IEA), 2022). Nesse contexto atrelado aos desafios relacionados as mudanças climáticas visando a utilização mais sustentável, tem se tornado cada vez mais comum a busca pela otimização e gerenciamento do consumo energético eficiente (Ren21 Renewables Now, 2019).

A operação unitária de trocadores de calor, em aquecimento e resfriamento, em 2016 representou cerca de 51% (Ren21 Renewables Now, 2019) do uso final de energia nas indústrias. Grande parte dessa energia utilizada é gerada a partir de combustíveis fósseis e derivados de petróleo, correspondendo com cerca de 40% (Ren21 Renewables Now, 2019) das emissões de dióxido de carbono na atmosfera. Para que seja alcançado um desenvolvimento sustentável, alterações em sistemas industriais de troca térmica e de energia fazem-se imprescindíveis, uma vez que equipamentos que realizam tal função desempenham um papel importante na perda de energia útil (Nikkhah et al., 2015).

A compactação de componentes juntamente com a demanda alta por sistemas de troca de calor de alta eficiência tem sido um bem desejado no meio industrial (Abbas et al., 2020). Nas indústrias automotivas também vem sendo cobiçada uma maior performance de seus trocadores de calor, como os radiadores, que possuem como função o resfriamento de diversos componentes presentes nos automóveis (Abbas et al., 2020).

Os sistemas de refrigeração utilizam refrigerantes naturais, como água, ar, hidrocarboneto, etilenoglicol, dentre outros (Chakraborty; Panigrahi, 2020). Uma alternativa viável que visa a melhora das propriedades termofísicas dos fluidos é a adição de uma suspensão de partículas sólidas em fluidos (Carlos Valdez Loaiza, 2009) obtendo coloides do tipo sol.

Docusign Envelope ID: 92752F7F-30E8-4100-890A-B17A95D5D77D



## 1.1. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

Nanopartículas têm se tornado o grande investimento do atual século. Elas são classificadas como partículas que possuem um diâmetro menor do que 100 nm (Altammar, 2023). Esses materiais sempre estiveram presentes na história humana, porém a tecnologia não era avançada o suficiente para caracterizá-los e relacionar suas propriedades às observações dos povos antigos.

Nanotubos de carbono foram identificados em louças utilizadas na Índia por volta dos anos 600 a 300 A.C. (Altammar, 2023). Nanofios de cementita foram identificados em um material datado do ano de 900 depois de cristo (Altammar, 2023).

Um exemplo bastante famoso da utilização da nanotecnologia por parte dos povos antepassados é o “cálice de Licurgo”. Esse artefato apresenta diferença em sua coloração quando colocado em contato com certas frequências de luz (Bayda et al., 2019). Quando a luz é aplicada diretamente no cálice ele apresenta uma coloração verde, no entanto quando a luz é aplicada no interior dele a coloração torna-se rosa (Bayda et al., 2019). Em 1990, cientistas utilizaram diversas metodologias para caracterizar o motivo da formação do dicromismo. Utilizando microscopia eletrônica de transmissão foi possível identificar que se tratava de nanopartículas com diâmetros entre 50 e 100 nm (Bayda et al., 2019). Utilizando a análise de difração de raios-x foi possível encontrar a composição desse artefato, no qual possuía uma liga metálica de prata e ouro (Ag-Au) com uma adição de 10% de cobre disperso na matriz vítrea (Bayda et al., 2019). As metodologias utilizadas para desenvolver esses materiais na época em que foram formados são incertas. Uma figura do cálice de Licurgo está demonstrada na Figura 1.

Docusign Envelope ID: 92752F7F-30E8-4100-890A-B17A95D5D77D



Figura 1. Cálice de Licurgo com a fonte de luz em diferentes ângulos.

Fonte: (The British Museum, [s.d.]).

É interessante diferenciar os termos nanociência e nanotecnologia para um melhor entendimento. Nanociência baseia-se no estudo de estruturas e moléculas com diâmetro no intervalo entre 1 e 100 nm, já a nanotecnologia tem como princípio a aplicação prática desses materiais na sociedade (Bayda et al., 2019).

Richard Feynman é considerado o pai da nanotecnologia moderna, pois foi durante uma apresentação no encontro anual da Sociedade Americana de Física que ele levantou a hipótese de que “por que não podemos escrever todas as 24 enciclopédias na ponta de um alfinete?” (Bayda et al., 2019). Quinze anos após a definição de Feynman, um pesquisador japonês conhecido como Norio Taniguchi foi o primeiro a cunhar o termo nanotecnologia, como o processamento e separação, consolidação e deformação dos materiais para um átomo ou uma molécula (Bayda et al., 2019).

O motivo para a nanotecnologia ter atraído uma enorme visibilidade nos últimos anos deve-se as diferenças de propriedades que os materiais adquirem quando são reduzidos para um diâmetro menor do que 100 nm. Esses materiais podem ser utilizados para diversas aplicações, como na agricultura, meio ambiente, indústria alimentícia, indústria farmacêutica, medicina e indústria química (Altammar, 2023; Kumari et al., 2023).

Docusign Envelope ID: 92752F7F-30E8-4100-890A-B17A95D5D77D



Nanopartículas podem ter variações em suas dimensões. Elas podem ser consideradas zero dimensionais, como no caso dos ponto quânticos, ou seja, seu comprimento, espessura e altura podem ser definidos por um único ponto (Burlec et al., 2023). Podem ser unidimensional, como no caso dos nanotubos, significando que ele possui apenas uma dimensão (Burlec et al., 2023). Além disso, as nanopartículas podem ser bidimensionais, significando que elas possuem duas dimensões ou tridimensionais considerando que possuem três dimensões, como no caso do grafeno e nanopartículas metálicas respectivamente (Burlec et al., 2023).

Nanomateriais considerados zerodimensionais possuem uma boa compatibilidade e ótimas propriedades físico-químicas. Por esse motivo são amplamente usados em biossensores. O acoplamento desse nanomaterial com o biomarcador resulta em uma molécula que é capaz de reagir somente em ótimas condições patológicas conseguindo realizar a identificação do agente patológico (Byakodi et al., 2022). Assim como os materiais zerodimensionais, os unidimensionais e bidimensionais possuem sua maior aplicação em biossensores, por conta da sua alta compatibilidade com estruturas biológicas (Byakodi et al., 2022).

Enquanto os nanomateriais 0D, 1D e 2D possuem morfologias consideradas simples, os materiais 3D acabam sendo uma junção de todas as propriedades da escala nano em uma única estrutura, gerando estruturas complexas que podem dificultar a caracterização (Byakodi et al., 2022). Alguns exemplos de nanomateriais e suas dimensões e diâmetros são mostrados na Tabela 1 e na Figura 2.

Tabela 1. Classificação dos nanomateriais conforme suas dimensões e diâmetros.

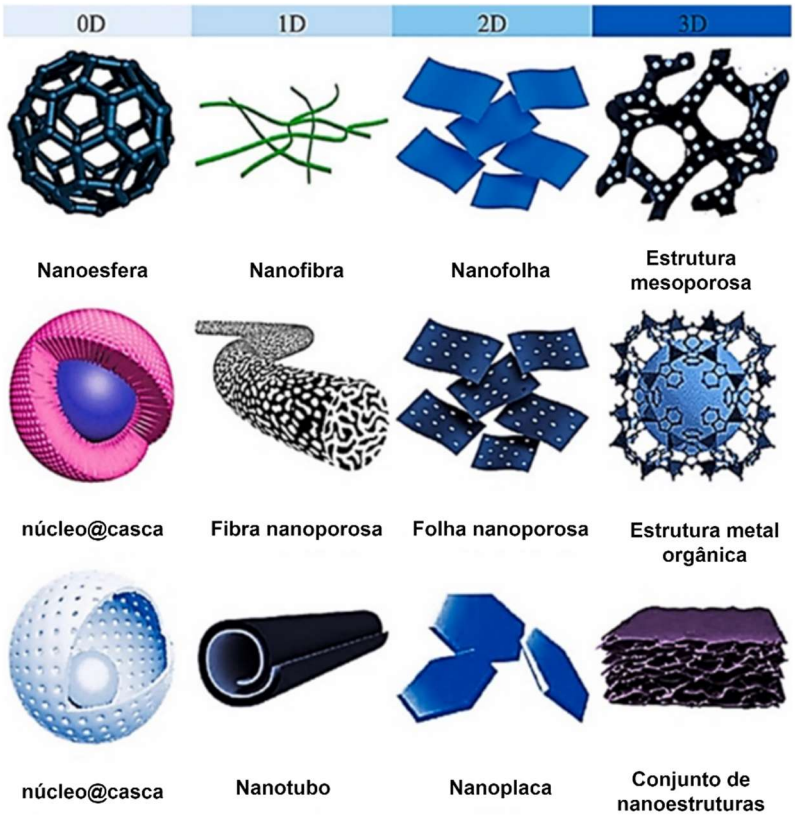
| Classificação | Nanomateriais | Diâmetro (nm) |
|---|---|---|
| Zerodimensionais | Fulereno | 0,5 – 1 |
| | Pontos quânticos | 2 – 10 |
| | Aglomerados atômicos | 1 – 10 |
| Unidimensionais | Nanotubos | 1 – 100 |
| | Fibras e filamentos | < 50 |
| Bidimensionais | Nanodiscos | 10 – 100 |
| | Nanolasers | < 10 |
| Tridimensionais | Aglomerados | 1 – 10 |
| | Cristalitos | 1 – 100 |

Fonte: Adaptado de (Kumari et al., 2023)

Docusign Envelope ID: 92752F7F-30E8-4100-890A-B17A95D5D77D



Figura 2. Classificação das dimensões 0D, 1D, 2D e 3D de nanopartículas.




Fonte: Adaptado de (Byakodi et al., 2022)

Nanopartículas metálicas, em especial, vêm trazendo um grande interesse do mercado, uma vez que por conta de seu pequeno tamanho e sua grande superfície de contato, elas possuem propriedades químicas, elétricas, mecânicas e magnéticas extremamente interessantes para criação de novos compostos que podem ser utilizados na vida cotidiana (Parveen et al., 2016).

Entre nanomateriais metálicos, o cobre é o que mais chama atenção devido as suas propriedades catalíticas, excelente condutividade, baixo custo e alta atividade antimicrobiana. Nanopartículas de cobre podem ser utilizadas em sistema de trocas térmicas, sistemas antimicrobianos, sensores e catalisadores (Parveen et al., 2016; Woźniak-Budych; Staszak; Staszak, 2023).

Em processos industriais normalmente é utilizado a operação unitária de trocadores de calor. Esses equipamentos são responsáveis pela troca térmica entre fluidos com finalidade recuperação térmica dos processos, podendo ser utilizados em processos de aquecimento ou resfriamento. Um exemplo clássico de trocador de calor são os radiadores de motores a combustão. Nesses sistemas o líquido refrigerante que está aquecido por conta da combustão do

Docusign Envelope ID: 92752F7F-30E8-4100-890A-B17A95D5D77D

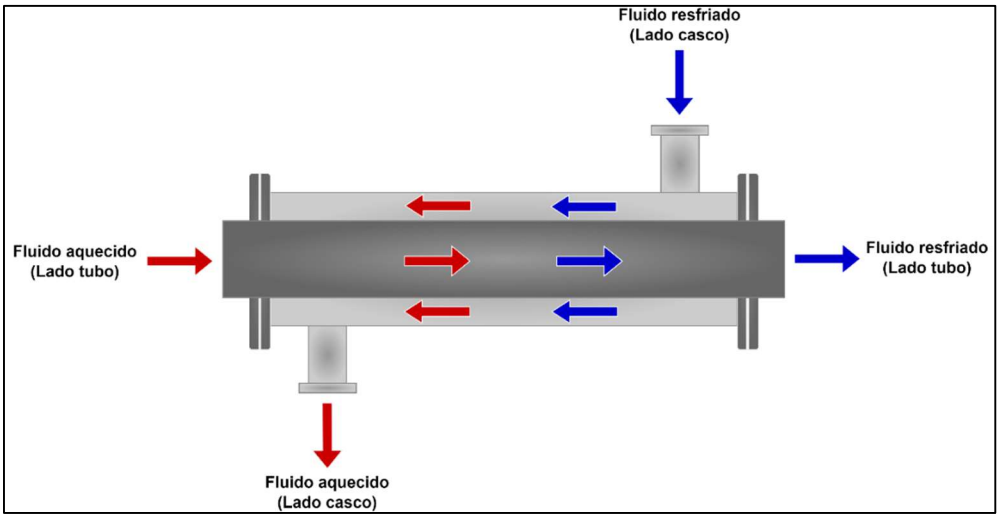


motor entra em contato com o ar frio realizando uma troca térmica. Ao final do processo o líquido é então resfriado e o ar sai aquecido (Pardakhe et al., 2019).

Para aumentar a eficiência do processo de troca térmica os trocadores de calor são dimensionados de modo a aumentar a superfície de contato entre as paredes que separam os fluidos e também minimizar a resistência do fluxo do fluido no interior do equipamento (Pardakhe et al., 2019). Atualmente existem diversos modelos conhecidos de trocadores de calor, no entanto os modelos clássicos que são utilizados em processos industriais são: trocadores de calor casco e tubos, trocadores de calor de placas, trocadores de calor de duplo tubo e condensadores, evaporadores e caldeiras (Pardakhe et al., 2019)

Trocadores de calor casco e tubos é o modelo mais comum a ser encontrado em grandes indústrias ao redor do mundo. Esse modelo de trocador de calor consiste em um casco e diversos tubos no interior. Um dos fluidos percorre o lado caso e o outro fluido percorre o lado dos tubos e por estarem em temperaturas diferentes, trocam calor (Pardakhe et al., 2019). Uma representação simplificada do funcionamento de trocadores de calor casco e tubos é mostrado pela Figura 3.

Figura 3. Representação simplificada de um trocador casco e tubos utilizado em sistema de troca térmica industrial.




Fonte: elaborado pelo Autor, 2024.

Os trocadores de calor utilizam fluidos refrigerantes tradicionais, como água, etileno glicol, freon e óleos minerais para resfriar ou aquecer os fluidos desejados para os processos (Younes et al., 2015). No entanto, com o desenvolvimento da tecnologia industrial, esses fluidos não conseguem atender efetivamente as altas faixas de troca de calor necessária (Li et al., 2021). Para

Docusign Envelope ID: 92752F7F-30E8-4100-890A-B17A95D5D77D



melhorar a eficiência desses fluidos diversas técnicas foram propostas, como aumentar a condutividade térmica por meio da adição de partículas sólidas de tamanho micro ou macro, uma vez que a condutividade térmica de materiais sólidos é normalmente maior que de líquidos, conforme Tabela 2 (Wang; Mujumdar, 2008).

Tabela 2. Condutividade térmica para classificações de materiais sólidos e líquidos metálicos e não metálicos.

| Classificação | Materiais | Condutividade Térmica $(W/m \cdot K)$ |
|---|---|---|
| Sólidos metálicos | Cobre | 401 |
| | Alumínio | 237 |
| Sólidos não metálicos | Silicone | 148 |
| | Alumína | 40 |
| Líquidos metálicos | Sódio (644 K) | 72,3 |
| Líquidos não metálicos | Água | 0,613 |
| | Etilenoglicol | 0,253 |

Fonte: Adaptado de (Wang; Mujumdar, 2008).

Apesar de promissora a ideia de adicionar partículas de tamanho micro ou maior em fluidos refrigerantes, durante as pesquisas era encontrado o problema de precipitação, entupimento, erosão e aumento da resistência do fluido (Li et al., 2021; Wang; Mujumdar, 2008). Por conta dos problemas encontrados, uma solução para evita-los é a adição de partículas na escala nanométrica a esses fluidos refrigerantes tradicionais de modo a aumentar a condutividade térmica de sistemas de trocadores de calor. A adição dessas nanopartículas aos fluidos refrigerantes tradicionais deu início a denominação dos nanofluidos (Li et al., 2021; Wang; Mujumdar, 2008).

Nanofluidos são conhecidos como uma dispersão coloidal de nanomateriais (NM) em meios fluidos, em especial líquidos. Para serem considerados nanofluidos, uma das dimensões das nanopartículas deve possuir entre 1 e 100 nm (Sharaf; Taylor; Abu-Nada, 2020). A popularização e cunho do termo “nanofluidos” foi de responsabilidade de Choi e Eastman (Choi; Eastman, 1995). O primeiro nanofluido a ser sintetizado foi por Masuda et. al. por meio da dispersão de partículas de $Al_2O_3$, $SiO_2$ e $TiO_2$ (Masuda et al., 1993).

À temperatura ambiente, os nanofluidos possuem condutividade térmica muito maiores do que fluidos refrigerantes tradicionais. Choi e Eastman citam um

Docusign Envelope ID: 92752F7F-30E8-4100-890A-B17A95D5D77D



exemplo em que o cobre possui uma condutividade térmica de aproximadamente 700 vezes maior do que a água e 3000 vezes maior do que óleo de motores (Choi; Eastman, 1995). Por conta disso, é esperado que nanopartículas de metais inorgânicos, como cobre, prata, ouro etc. desempenhem uma alta eficiência de troca térmica quando dispersados em fluidos refrigerantes tradicionais. A existência dessa expectativa deve-se à grande superfície de contato que as nanopartículas possuem.

A Tabela 3 mostra algumas porcentagens das melhorias nas propriedades térmicas dos fluidos refrigerantes utilizando nanopartículas obtidas por pesquisadores. Os fluidos base escolhidos foram etilenoglicol (EG), água e água deionizada (água DI).

Tabela 3. Aumento da eficiência das propriedades térmicas de diferentes nanopartículas em etilenoglicol (EG), água e água deionizada.

| Nanopartícula | Fluido base | Tamanho (nm) | Melhoria das propriedades térmica (%) |
|---|---|---|---|
| CuO | Água DI | 20 | 12,4 |
| | Água | 31 | 5,5 |
| | EG | 31 | 9 |
| | EG/água | 27 | 15,6-24,5 |
| | Água DI | 50 | 13-25 |
| $Al_2O_3$ | EG/água | 36,5 | 9,8-17,8 |
| | EG | 13 | 12,82 |
| | EG/água (20:80) | 36 | 32,36 |
| | EG/água (40:60) | 36 | 30,51 |
| $Al_2O_3$/Cu | Água | 15 | 13,6 |
| $TiO_2$/Cu | Água | 55 | 68 |
| Nanodiamante/Níquel | Água | 30 | 21 |
| Nanodiamante/Níquel | EG | 30 | 13 |
| MWCNT/$\gamma$–Alumina | Água | | 20,6 |
| Ag/MWCNT/Grafeno | Água DI/EG | | 20 |
| Ag/MWCNT/Grafeno | Água DI | <10 | 8 |

Fonte: Adaptado de (Senthilraja; Vijayakumar; Gangadevi, 2015)

Docusign Envelope ID: 92752F7F-30E8-4100-890A-B17A95D5D77D



No ano de 1962, Hamilton e Crosser foram capazes de elaborar um modelo para calcular a condutividade térmica eficiente para misturas que contenham dois componentes em função da condutividade de materiais puros.

Esse modelo pode também ser aplicado ao cálculo da condutividade térmica dos nanofluidos, em casos em que a taxa da condutividade dos componentes seja maior do que 100 (Choi; Eastman, 1995).

$$\frac{k_{eff}}{k_o} = \frac{[k_m + (n-1)\cdot k_o - (n-1)\cdot \alpha \cdot (k_o - k_m)]}{[k_m + (n-1)\cdot k_o + \alpha \cdot (k_o - k_m)]} \quad 1$$

Onde $n$ é o fator de forma e pode ser calculado por:

$$n = \frac{3}{\varphi} \quad 2$$

Onde $\varphi$ é a esfericidade, $k_m$ é a condutividade térmica da partícula metálica, $k_o$ é a condutividade térmica do fluido de referência sem a adição da nanopartícula e $\alpha$ é a fração volumétrica da partícula.

Realizando a aplicação do modelo teórico de Hamilton e Crosser em um sistema de cobre e água, considerando a esfericidade das nanopartículas de cobre iguais a 0,94 é possível obter o quanto essa dispersão aumenta a condutividade térmica. Para um sistema em que a fração volumétrica é 5%, a condutividade térmica é aumentada em 1,5 vezes. Já para um sistema em que a fração volumétrica é 20%, a condutividade térmica é aumentada em aproximadamente 3,5 vezes. Comprovando de maneira teórica que a dispersão coloidal de nanopartículas em fluidos refrigerantes tradicionais aumenta a condutividade térmica (Choi; Eastman, 1995).

Além disso, Masuda et. al. conseguiu comprovar experimentalmente que nanopartículas de $\gamma - Al_2O_3$ em uma fração volumétrica de 4,3% é capaz de aumentar a condutividade térmica efetiva da água em aproximadamente 30% (Choi; Eastman, 1995; Masuda et al., 1993).

Fluidos refrigerantes em geral podem apresentar diferentes tipos de escoamento no interior de um sistema de troca térmica. O tipo de escoamento, seja turbulento ou laminar implica diretamente no coeficiente de transporte de calor. Esse coeficiente, conhecido como número de Nusselt ($Nu$), é obtido a partir de uma relação entre o número de Reynolds ($Re$) e o número de Prandtl ($Pr$). Deste modo, é desejado que seja sempre obtido o maior coeficiente de

Docusign Envelope ID: 92752F7F-30E8-4100-890A-B17A95D5D77D



transporte de calor (Çengel; Cimbala, 2015). O coeficiente $Nu$ pode ser obtido a partir da equação 3.

$$Nu = 0{,}023 Re^{0,8} Pr^{1/3} \quad (3)$$

O coeficiente $Re$ permite encontrar o tipo de escoamento do fluido, seja laminar ou turbulento (Çengel; Cimbala, 2015). Com isso, ele pode ser calculado pela equação 4.

$$Re = \frac{D \cdot V}{v} \quad (4)$$

Na equação 4, $D$ é o diâmetro interno da tubulação em metros $(m)$, $V$ é a velocidade média de escoamento do fluido em metros por segundo $(^{m}/_{s})$, e $v$ é a viscosidade cinemática em metros ao quadrado por segundo $(^{m^2}/_{s})$.

Já o número de Prandtl é um número adimensional que aproxima a taxa de difusividade de momento (viscosidade cinemática) com a difusividade térmica, podendo ser expressa pela equação 5 (The Engineering Toolbox, 2009).

$$Pr = \frac{\mu \cdot C_p}{k} = \frac{{}^{\mu}/_{\rho}}{{}^{k}/_{(\rho \cdot C_p)}} = \frac{v}{\alpha} \quad (5)$$

Onde $\mu$ é a viscosidade dinâmica do fluido em $(^{Kg}/_{m \cdot s})$, $C_p$ é a capacidade calorífica a pressão constante $(^{J}/_{Kg \cdot K})$, $v$ é a viscosidade cinemática $(^{m^2}/_{s})$, $\rho$ é a massa específica $(^{Kg}/_{m^3})$, e $\alpha$ é a difusividade térmica $(^{m^2}/_{s})$.

Os resultados a serem obtidos com essas equações são definidos em função das propriedades dos fluidos utilizados, como viscosidade cinemática, densidade, capacidade calorífica e condutividade.

## 1.2. METODOLOGIAS DE SÍNTESE

Nanotecnologia vem fundamentalmente alternando conforme os anos em como sintetizar materiais e como aplicá-los. A síntese de nanopartículas é considerada uma parte vital para essa tecnologia. Para produzir uma nanopartícula com as propriedades requeridas diversos fatores devem ser analisados e controlados. Entre esses fatores, estão temperatura, concentração dos reagentes, tempo de reação e pH (Kumari et al., 2023).

Docusign Envelope ID: 92752F7F-30E8-4100-890A-B17A95D5D77D



Aumentar o pH do meio reacional, por exemplo, tende a produzir nanopartículas menores, já ao reduzir o pH do meio a tendência é produzir partículas maiores (Kumari et al., 2023).

De maneira geral, existem duas metodologias possíveis para sintetizar um nanomaterial, sendo elas: *"top-down"* e *"bottom-up"*. Ambas as metodologias possuem suas vantagens, desvantagens e especificidades.

A metodologia *top-down* utiliza técnicas físicas, como moagem de alta energia ou abrasão para obtenção de uma estrutura nanométrica partindo de uma matéria-prima macrométrica. As técnicas físicas têm como vantagem a possibilidade de produção de grandes quantidades de material, no entanto, possuem uma desvantagem que é a falta de uniformidade dos nanocristais formados. Como consequência, a superfície dos nanomateriais formados possuem algumas imperfeições, podendo ter um impacto significativo nas propriedades químicas e físicas (Matos, 2012).

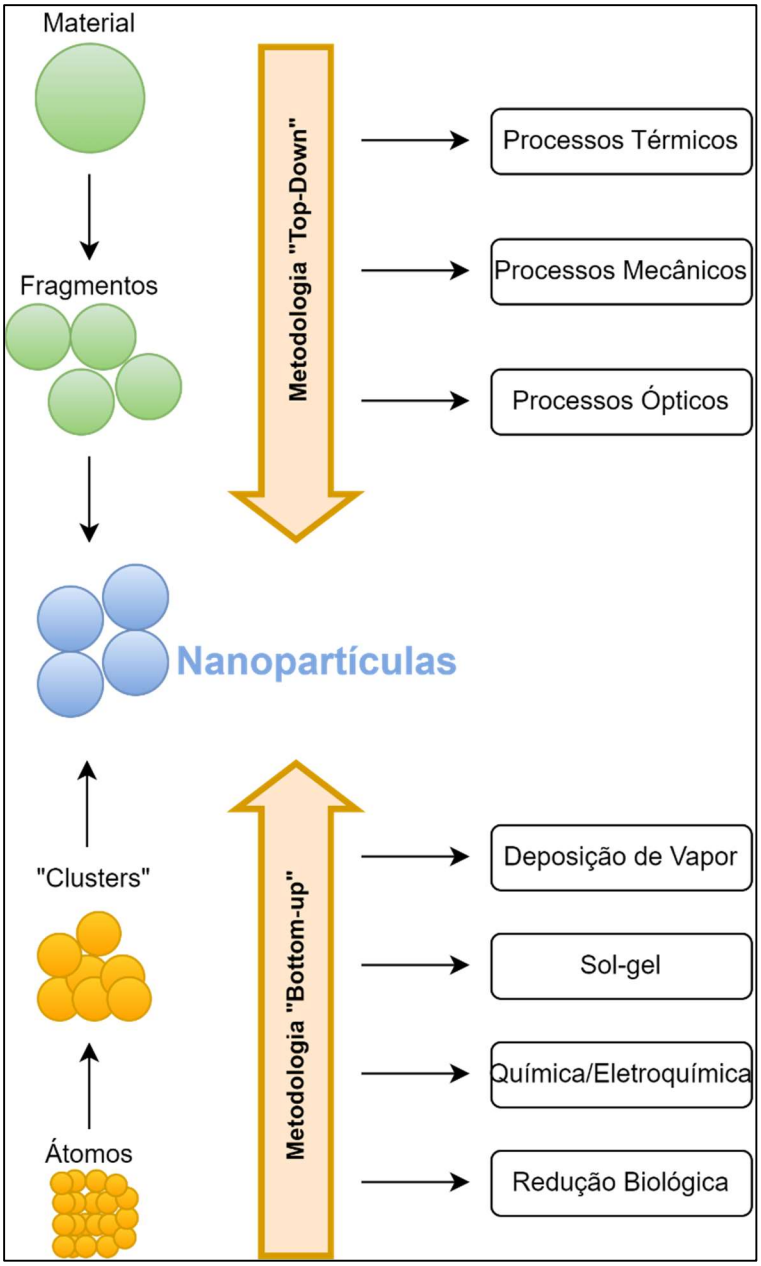
A metodologia *bottom-up* utiliza como base a química de coloides. Essa metodologia possibilita a formação de nanomateriais com propriedades físicas semelhantes, ou seja, materiais com menos defeitos, composição química mais homogênea e melhor ordenação a curto e longo alcance. Isso só é possível, pois esse método permite a diminuição da energia livre de Gibbs na etapa de crescimento, permitindo assim uma maior estabilidade (Matos, 2012).

A metodologia bottom-up tem como princípio a construção do material a partir das menores estruturas possíveis, como átomos, moléculas e "clusters" (Kumari et al., 2023). As metodologias de síntese bottom-up e top-down, contendo alguns exemplos de processos é mostrado na Figura 4.

Docusign Envelope ID: 92752F7F-30E8-4100-890A-B17A95D5D77D



Figura 4. Diferentes metodologias de síntese de nanopartículas.




Fonte: Adaptado de (Altammar, 2023; Bayda et al., 2019).

## 1.3. METODOLOGIAS DE CARACTERIZAÇÃO

### 1.3.1. DIFRATOMETRIA DE RAIOS-X (DRX)

A difratometria de raios X é uma técnica de caracterização de materiais cristalinos extremamente poderosa. Com a utilização dela, pode-se obter estruturas, fases, orientações cristalinas preferidas, defeitos do cristal, e diâmetro médio do cristalito, dentre outros parâmetros estruturais (Bunaciu; Udriştioiu; Aboul-Enein, 2015).

Em 1912 foi descoberto por Max von Laue (et. al.) que substâncias cristalinas atuam como redes de difração tridimensionais para comprimentos de

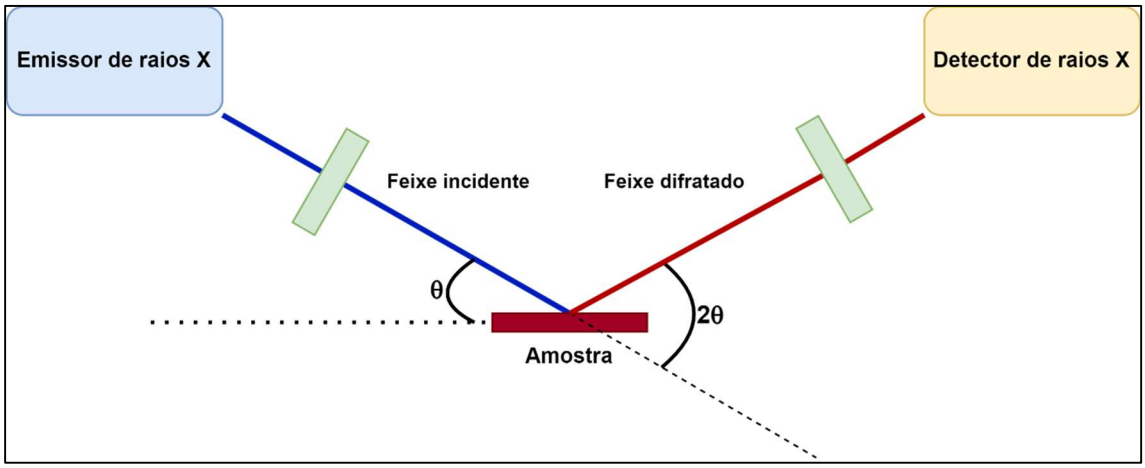
Docusign Envelope ID: 92752F7F-30E8-4100-890A-B17A95D5D77D



onda de raios X semelhantes ao espaçamento dos planos de uma rede cristalina (Bunaciu; Udriştioiu; Aboul-Enein, 2015).

A difração de raios X tem como princípio a interferência construtiva de raios X monocromáticos e uma amostra cristalina. Os equipamentos de difração de raios X normalmente estão montados de forma em que o emissor de raios X é um tubo de raios catódicos que possui um filtro para produzir a radiação monocromática e esses raios são colimados com a finalidade de concentrá-los e por fim direcionados a amostra cristalina. Essa amostra cristalina está a um ângulo teta ($\theta$) e o detector de raios X está a um ângulo 2teta ($2\theta$) (Bunaciu; Udriştioiu; Aboul-Enein, 2015), conforme o esquema representado na figura 5.

Figura 5. Diagrama simplificado de um sistema de difração de raios X.




Fonte: Adaptado de (Bunaciu; Udriştioiu; Aboul-Enein, 2015).

O fenômeno da difração de raios X pode ser explicado pela Lei de Bragg, conforme equação 6.

$$n \cdot \lambda = 2 \cdot d \cdot sen\theta \qquad 6$$

Onde, $n$ é um número inteiro, $\lambda$ é o comprimento de onda da radiação, $d$ é a distância interplanar que gera a difração e o ângulo $\theta$ é o ângulo da difração (Bunaciu; Udriştioiu; Aboul-Enein, 2015).

A lei de Bragg foi formulada pelo físico inglês Lawrence Bragg. Essa lei traduz a relação entre o espaço atômico dos planos atômicos e os ângulos de incidência das radiações eletromagnéticas (Editors of Encyclopaedia Brittanica, 2024).

Essa metodologia de caracterização contém diversos fatores de força e limitação. Esses fatores são citados na Tabela 4.

Docusign Envelope ID: 92752F7F-30E8-4100-890A-B17A95D5D77D



Tabela 4. Prós e contras da utilização da metodologia de difração de raios X.

| Prós | Contras |
|---|---|
| Rápida e poderosa para identificação de materiais desconhecidos. | Mais fácil de caracterizar materiais homogêneos e com uma única fase. |
| Não destrutiva. | Análises de materiais com menos de décimos de grama deve ser em pó. |
| Requer baixa preparação da amostra. | Sobreposições de picos podem ocorrer em difrações em ângulos altos. |
| Interpretação dos dados relativamente simples. | - |

Fonte: Adaptado de (Bunaciu; Udriştioiu; Aboul-Enein, 2015).

### 1.3.2. ESPECTROSCOPIA VIBRACIONAL NA REGIÃO DO INFRAVERMELHO PELA TRANSFORMADA DE FOURIER (FTIR)

A espectroscopia na região do infravermelho pela transformada de Fourier (FTIR) é uma metodologia que possui um vasto gama de operação. Por meio dela é possível analisar desde pequenas moléculas até moléculas extremamente complexas (Khan et al., 2018). É uma metodologia baseada na interação da radiação infravermelha com os modos de vibração das moléculas (Bairral, 2012; Khan et al., 2018). Existem dois tipos de vibração ou deformações nas ligações das moléculas, o primeiro é a deformação axial e o segundo é a deformação angular (Bairral, 2012; Khan et al., 2018).

Outros tipos de vibrações mais complexas podem ocorrer, no entanto são variações das deformações axiais e angulares. Vibrações simétricas e assimétricas axialmente são exemplos de variações de vibrações de estiramento. No entanto, deformações simétricas e assimétricas no plano e fora do plano quando há mudança na angulação das ligações são exemplos de deformações angulares (Bairral, 2012; Khan et al., 2018).

#### 1.3.2.1. VIBRAÇÃO DE ESTIRAMENTO OU DEFORMAÇÃO AXIAL

A deformação axial simétrica ocorre quando há dois ou três grupos idênticos, nos quais estão sendo estirados para a mesma direção. No entanto, a deformação axial assimétrica ocorre quando esses grupos estão sendo estirados em sentidos opostos (Khan et al., 2018).

Em geral, a deformação axial assimétrica possui uma energia maior do que a deformação axial simétrica (Khan et al., 2018).

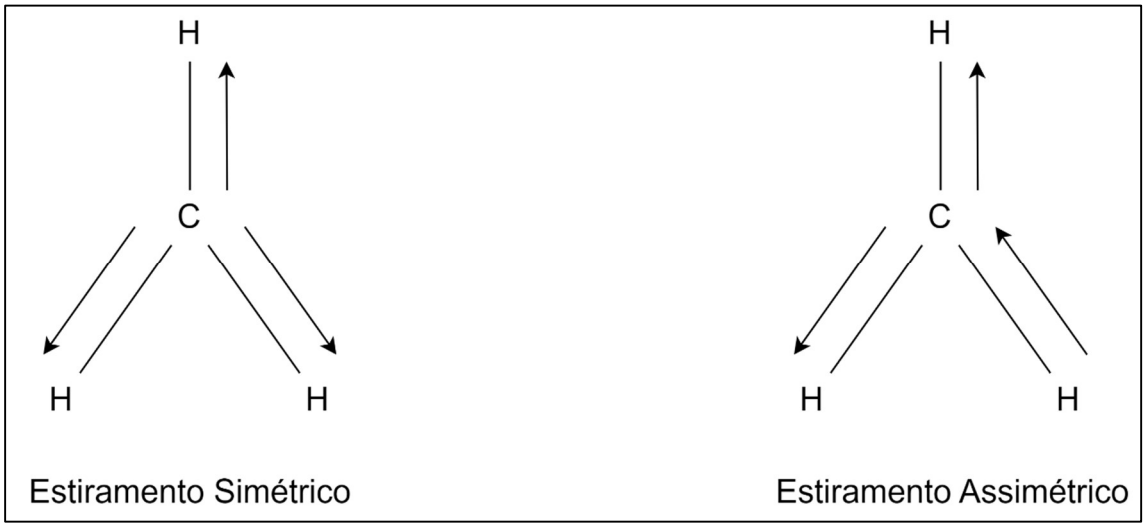
Na deformação axial simétrica, o comprimento das ligações entre os átomos envolvidos aumenta ou diminui simultaneamente. Já na assimétrica

Docusign Envelope ID: 92752F7F-30E8-4100-890A-B17A95D5D77D



acontece o oposto, enquanto uma ligação aumenta a outra diminui (Khan et al., 2018). As deformações axiais podem ser representadas conforme Figura 6.

Figura 6. Tipos de deformações axiais existentes (simétrica e assimétrica)




Fonte: Adaptado de (Khan et al., 2018).

#### 1.3.2.2. VIBRAÇÃO POR DOBRAMENTO OU DEFORMAÇÃO ANGULAR

As deformações angulares podem ocorrer por duas formas: deformações angulares no plano ou fora do plano. Ambas as formas possuem dobramentos simétricos ou assimétricos (Bairral, 2012; Khan et al., 2018).

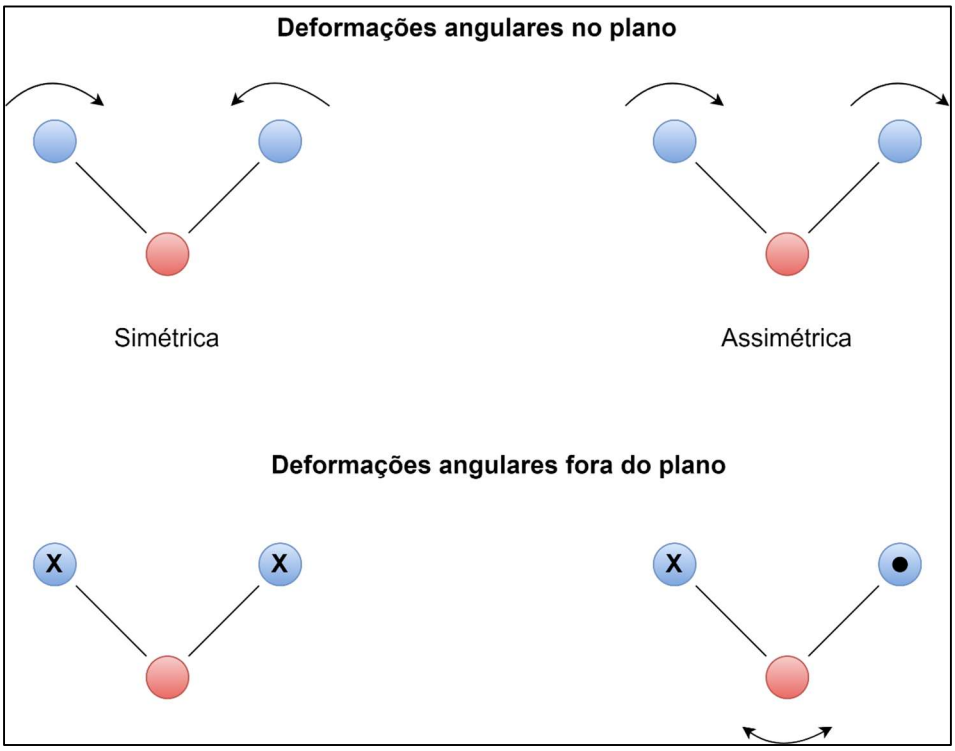
Nas deformações no plano simétricas, os átomos participantes estão direcionados um ao outro, ou seja, no mesmo sentido. Já nas deformações no plano assimétricas, os átomos participantes estão direcionados para o mesmo sentido (Bairral, 2012; Khan et al., 2018).

Nas deformações fora do plano ocorre uma mudança no ângulo das ligações. Nas deformações simétricas os átomos participantes se movem em um lado comum do plano. Já nas deformações assimétricas, os átomos participantes se movem opostos uns aos outros. As deformações angulares podem ser representadas conforme Figura 7 (Bairral, 2012; Khan et al., 2018).

Docusign Envelope ID: 92752F7F-30E8-4100-890A-B17A95D5D77D



Figura 7. Tipos de deformações angulares simétricas e assimétricas no plano e fora do plano. Os sinais X e ⊙ indicam o sentido em que o átomo está se movendo no plano, para dentro e fora, respectivamente.




Fonte: Adaptado de (Bairral, 2012; Khan et al., 2018).

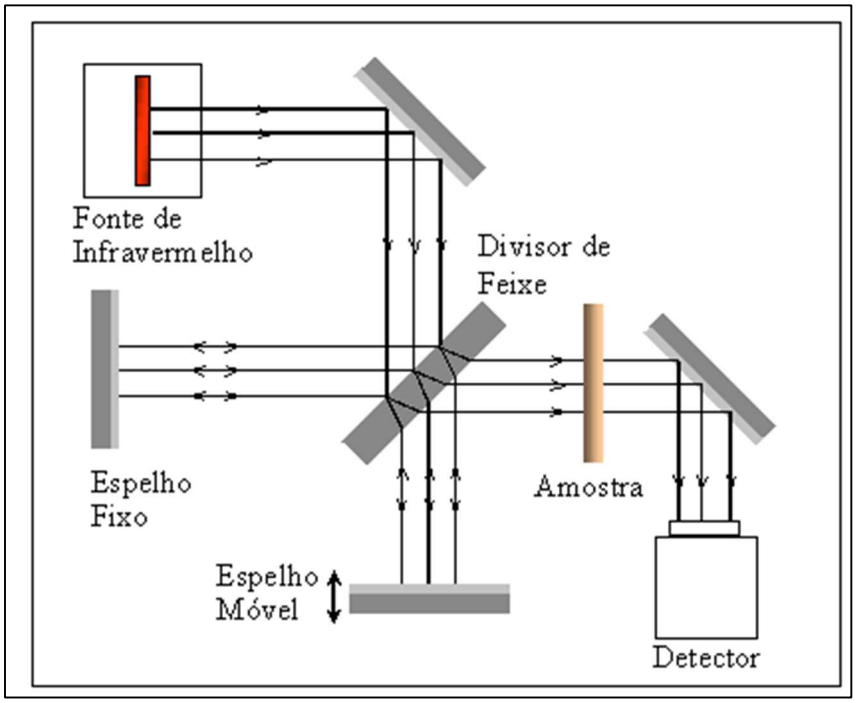
### 1.3.2.3. INSTRUMENTAÇÃO DO FTIR

Um instrumento de análise de FTIR consiste basicamente de uma fonte de luz infravermelha, um espelho fixo, um espelho móvel, um divisor de feixe, um local para colocar a amostra e um detector de sinal (Bairral, 2012; Khan et al., 2018). O conjunto do espelho fixo, espelho móvel e divisor de feixe é conhecido como interferômetro de Michelson (Bairral, 2012; Khan et al., 2018).A fonte de infravermelho é responsável pela geração da radiação. Essa radiação é colimada para o divisor de feixe que a separa em dois feixes. A radiação segue em direção ao espelho fixo e ao espelho móvel separadamente e são refletidas novamente para o divisor de feixe. Quando atingem o divisor de feixe, os feixes separados unem-se gerando o processo da interferência. Esse processo é dado pela distância do caminho óptico que é percorrido pelo feixe entre o espelho fixo, móvel e pelo divisor de feixe. Posteriormente a isso a radiação é direcionada para a amostra que transmite uma energia para o detector. Por fim, no detector, a radiação que é direcionada a ele é convertida em sinal digital e aparece na tela do computador conectado (Bairral, 2012; Khan et al., 2018). Esse processo é descrito na Figura 8.

Docusign Envelope ID: 92752F7F-30E8-4100-890A-B17A95D5D77D



Figura 8. Representação simplificada de um instrumento de análise de FTIR.




Fonte: (Bairral, 2012)

Assim como todas as metodologias de análise existente, a FTIR possui vantagens e desvantagens, conforme Tabela 5.

Tabela 5. Prós e contras da metodologia de espectroscopia na região do infravermelho pela transformada de fourier (FTIR).

| Prós | Contras |
|---|---|
| As análises conduzidas em aparelhos de FTIR são bastante rápidas. | Por conta do tamanho, os porta-amostras são bastante limitados. |
| É uma técnica extremamente sensível. | Peças montadas podem obstruir o feixe de infravermelhos, impedindo a análise de acontecer. |
| Possuí um conjunto mecânico simples, com apenas um espelho móvel. | Pelo fato de diversos materiais absorverem radiação infravermelho, é uma técnica de difícil análise. |
| Os aparelhos de FTIR são calibrados internamente e não necessitam de atuação do usuário. | - |

Fonte: Adaptado de (Khan et al., 2018)

### 1.3.3. ESPECTROSCOPIA DE ABSORÇÃO NA REGIÃO DO ULTRAVIOLETA-VISÍVEL (UV-vis)

A espectroscopia de absorção na região do ultravioleta-visível (UV-vis) é uma técnica de caracterização que se baseia na interação da matéria com a luz (De Caro; Claudia, 2015). Quando um feixe de luz é incidido contra um material ocorre os fenômenos de absorção e reflexão. A cor que o material possui é a o

Docusign Envelope ID: 92752F7F-30E8-4100-890A-B17A95D5D77D



comprimento de onda que foi refletido. Todos os outros comprimentos de onda são absorvidos (De Caro; Claudia, 2015).

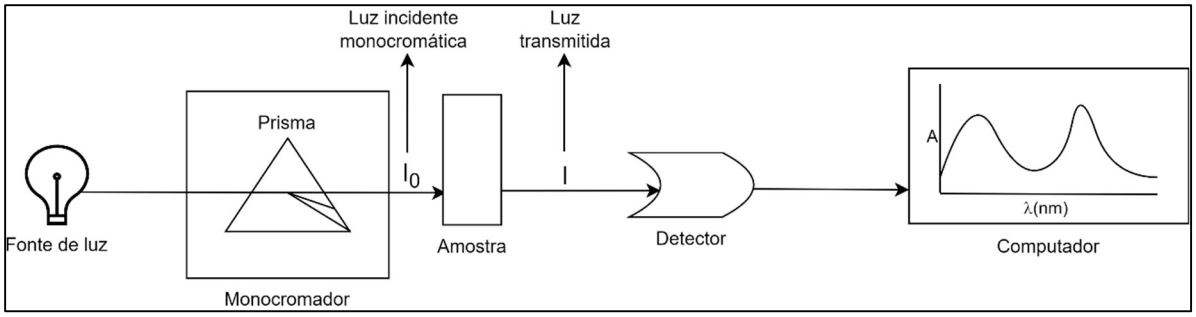
A absorção da luz pelos materiais pode ser utilizada como ferramenta de caracterização de substâncias, no caso a absorção na região do ultravioleta visível.

A ressonância plasmônica de superfície é um fenômeno bastante útil para poder caracterizar nanopartículas de alguns metais, como cobre, ouro ou prata. Esse fenômeno ocorre quando a luz incide na superfície de uma nanopartícula metálica gerando uma forte interação entre a radiação incidente e os elétrons livres na superfície do metal (Peiris; Mcmurtrie; Zhu, 2016).

Quando a frequência da luz emitida coincide com a frequência de oscilação dos elétrons livres gera-se interferências construtivas e uma forte banda no espectro. A posição e a intensidade da banda plasmônica depende de fatores como o tamanho e a forma da nanopartícula, bem como do material que é feita e também do meio em que ela está (Peiris; Mcmurtrie; Zhu, 2016).

A instrumentação de um aparelho de análise de UV-vis é bastante simples. Nos instrumentos está presente uma fonte de radiação, um monocromador que consiste em um prisma que divide os comprimentos de onda para o desejado, um suporte para colocar amostras e um detector que emite um sinal digital a um computador (De Caro; Claudia, 2015; Royal Society Of Chemistry, 2009). A região do ultravioleta abrange de 190 a 400 nm e a região do visível abrange de 400 a 800 nm (Royal Society Of Chemistry, 2009). A representação esquemática de um equipamento de UV-vis pode ser encontrada pela Figura 9.

Figura 9. Representação simplificada da instrumentação da espectrofotometria na região do UV-vis.




Fonte: Adaptado de (De Caro; Claudia, 2015; Patel et al., 2022; Royal Society of Chemistry, 2009)

Docusign Envelope ID: 92752F7F-30E8-4100-890A-B17A95D5D77D



Para dar início a medidas de UV-vis é adicionado primeiramente um solvente transparente (água ou álcool) em um compartimento transparente conhecido como cubeta. Posteriormente a isso, é dado início a uma primeira medida conforme mostrado pela Figura 9. Essa primeira medida com o solvente transparente é denominada como “branco”, que é necessário para realizar as análises das amostras desejadas (De Caro; Claudia, 2015).

Para realizar as medidas com a substância desconhecida é necessário realizar a dissolução da amostra com um solvente (água ou etanol) e adicionar essa mistura em uma cubeta. Quando a medida é iniciada, a luz passa pelo monocromador e incide sob a amostra. Uma parcela dessa radiação é absorvida e outra parcela é transmitida para o detector, o qual realiza as medidas e transmite um sinal elétrico para o computador. A diferença de intensidade da luz em diferentes comprimentos de onda é calculada a partir da taxa da luz que é transmitida pela amostra pela luz armazenada no branco, conforme Equação 7. Essa taxa entre as duas intensidades é conhecida como transmitância, possui unidade em porcentagem (%) e é armazenada no computador (De Caro; Claudia, 2015).

$$T = \frac{I}{I_0} \qquad 7$$

A transmitância não é o único valor que pode ser obtido a partir da espectrofotometria na região do UV-vis. Também é possível obter a Absorbância ($A$), a qual pode ser obtida a partir da equação 8. A absorbância é considerada um valor adimensional (De Caro; Claudia, 2015).

$$A = -\log(T) = -\log\left(\frac{I}{I_0}\right) \qquad 8$$

O cálculo da absorbância é extremamente necessário para realizar análises profundas dos materiais, pois essa medida é diretamente proporcional a concentração da amostra, de acordo com a lei de Lamber-Beer demonstrada pela equação 9 (De Caro; Claudia, 2015; Patel et al., 2022; Royal Society of Chemistry, 2009).

$$A = \varepsilon \cdot c \cdot d \qquad 9$$

A equação da lei de Lambert-Beer demonstra que quanto mais concentrado é a amostra analisada, mais ela irá absorver a luz. Além disso, é possível visualizar que a absorbância também é diretamente proporcional a um

Docusign Envelope ID: 92752F7F-30E8-4100-890A-B17A95D5D77D



fator $d$. Esse fator $d$ é o comprimento da cubeta, de modo que quanto maior for o comprimento da cubeta, maior será a absorção da luz (De Caro; Claudia, 2015).

Além dos fatores citados acima, há ainda um terceiro termo na equação. Esse termo é denominado coeficiente de extinção ($\varepsilon$), o qual é uma constante que descreve o quando a amostra pode absorver a luz em um determinado comprimento de onda (De Caro; Claudia, 2015).

A concentração $c$ é dada em mol/L ou g/mL, o comprimento da cubeta $d$ é dada em cm e o coeficiente de extinção é dado em $\frac{L}{cm \cdot mol}$ ou $\frac{mL}{cm \cdot g}$ (De Caro; Claudia, 2015). Alguns prós e contras referentes a metodologia de UV-vis pode ser encontrado na Tabela 6.

Tabela 6. Prós e contras da espectroscopia na região do ultravioleta-visível (UV-vis).

| Prós | Contras |
|---|---|
| É possível identificar os componentes presentes na amostra de acordo com a posição dos picos de absorção. | Possui limitações em relação a altas concentrações de amostra, sendo necessário diluição. |
| Os picos de absorção podem ser utilizados para quantificar a concentração da amostra. | Possui limitações em relação a altas concentrações de sais nas amostras. |
| É possível identificar a estrutura molecular da amostra com base na posição dos picos de absorção. | Interações entre as moléculas da amostra pode gerar uma não-linearidade da equação de Lambert-Beer. |
| É possível identificar a presença de contaminantes ou impurezas com base na variação da localização dos picos de absorção da amostra. | O índice de refração pode ser alterado caso haja altas mudanças nas concentrações. |
| - | Caso haja equilíbrios químico presente na amostra, pode prejudicar a medida. |

Fonte: Adaptado de (De Caro; Claudia, 2015).

### 1.3.4. POTENCIAL ZETA (ζ)

Eletroforese ou migração eletroforética é uma metodologia de caracterização baseada no movimento de partículas dispersas em um meio fluido sobre influência de um campo elétrico causada pela presença de cargas na superfície do material e no fluído (Serrano-Lotina et al., 2023).

A migração eletroforética pode ceder informações sobre a carga na superfície dos materiais possibilitando o entendimento referente as interações

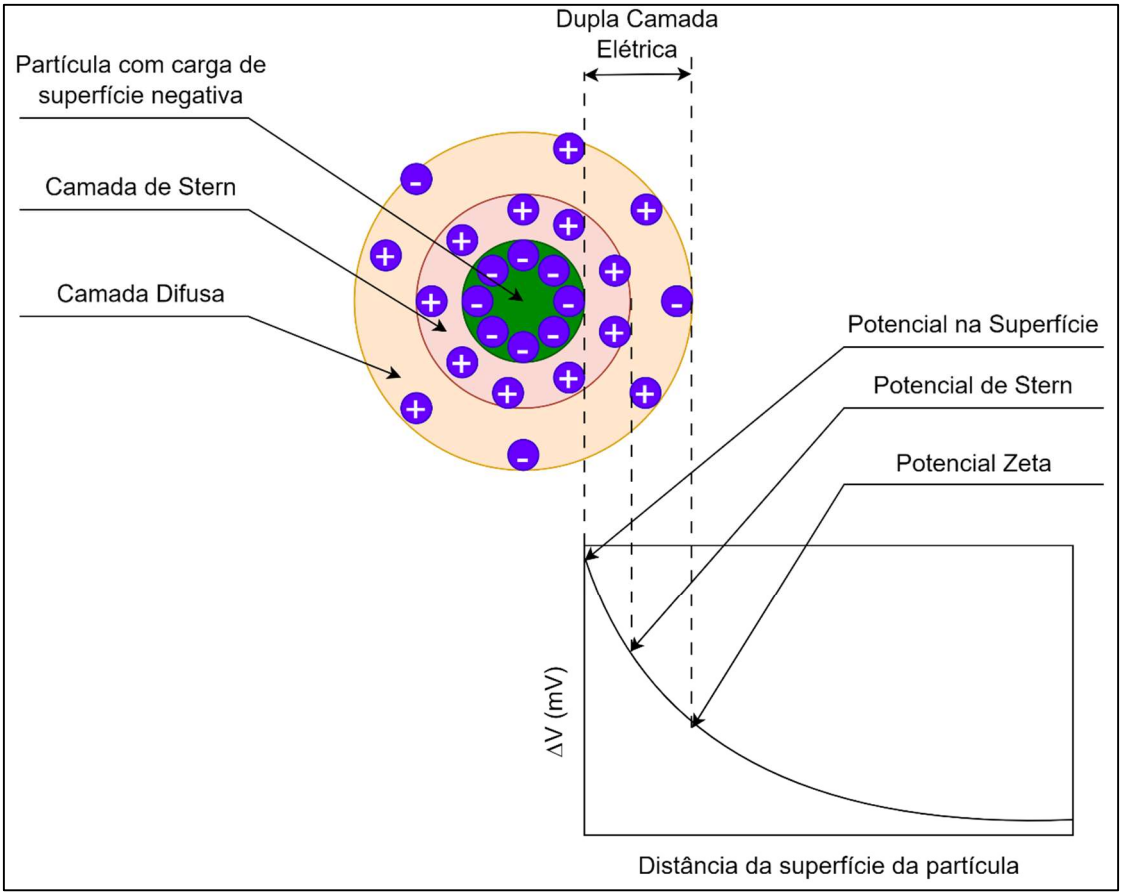
Docusign Envelope ID: 92752F7F-30E8-4100-890A-B17A95D5D77D



entre sólido-fluido ou sólido-sólido (Serrano-Lotina et al., 2023). No caso dos nanofluidos, é possível identificar a estabilidade coloidal.

Ao redor da partícula carregada é possível distinguir duas camadas. A primeira camada é denominada “camada de Stern”. Essa camada é imóvel e é definida entre a superfície da partícula e a carga oposta. A segunda camada é denominada camada difusa, sendo uma camada móvel (Serrano-Lotina et al., 2023). Uma representação visual da superfície da nanopartícula, camada difusa e camada de Stern é encontrado na Figura 10.

Figura 10. Potencial Zeta na superfície de uma partícula carregada negativamente. Demonstração da camada de Stern (imóvel) e a camada difusa (móvel) e seus respectivos potenciais em relação a distância da superfície da partícula.




Fonte: Adaptado de (Fatehah; Aziz; Stoll, 2014; Lunardi et al., 2021; Serrano-Lotina et al., 2023)

O potencial zeta (ζ) pode ser denominado como o potencial eletrocinético gerado entre a camada de Stern e a camada difusa e pode ser determinado por diversos métodos. Normalmente o potencial zeta é determinado pelo método da cinética eletroforética, o qual analisa a velocidade e direção do deslocamento de

Docusign Envelope ID: 92752F7F-30E8-4100-890A-B17A95D5D77D



partículas suspensas em meio aquoso quando uma diferença de potencial é aplicada no meio (Serrano-Lotina et al., 2023).

Para encontrar o potencial zeta, é possível relacioná-lo com a mobilidade eletroforética utilizando a equação de Henry para um campo elétrico, de acordo com a equação 10 (Serrano-Lotina et al., 2023).

$$\frac{U}{E} = \frac{2 \cdot \varepsilon \cdot \zeta \cdot F(\kappa a)}{3 \cdot \eta} \qquad 10$$

Onde $\varepsilon$ é a permissividade dielétrica do solvente $[kg \cdot m \cdot V^{-2} \cdot s^{-2}]$, $\eta$ é a viscosidade do fluido $[kg \cdot m^{-1} \cdot s^{-1}]$ e $F(\kappa a)$ é uma constante denominada função de Henry. $F(\kappa a)$ é adimensional e possui valores de 1 a 1,5 de acordo com a aproximação de Hückel e Smoluchowski, respectivamente, de acordo com o tamanho da partícula dividido pelo comprimento de Debye (Serrano-Lotina et al., 2023).

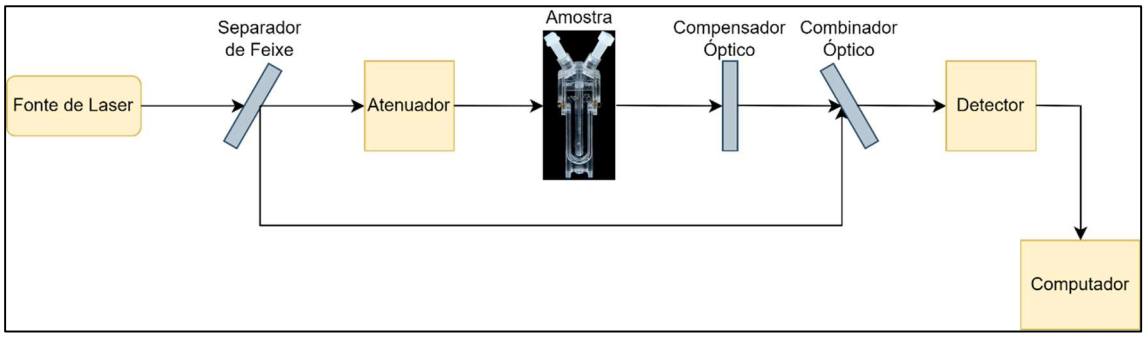
Para o valor de $\zeta$ ser considerado representativo quando a carga na superfície da partícula, fatores como o efeito do pH, força iônica, temperatura e concentração de sólidos devem ser considerados para o cálculo. Soluções com alto número de eletrólitos diluídos apresentando uma dupla camada relativamente grande, o que possui como efeito uma possível força iônica maior que pode causar um colapso dessa dupla camada. Nesses casos, não é possível utilizar o potencial zeta para avaliar a estabilidade coloidal no fluido, pois o sistema tende a agregar mesmo com alta carga de superfície (Serrano-Lotina et al., 2023).

Por conta disso, para realizar as análises de potencial zeta é necessário soluções consideravelmente diluídas, uma vez que as técnicas dependem de métodos ópticos. No entanto, as diluições devem ser realizadas com cautela para evitar contaminações solução e atrapalhar as análises (Serrano-Lotina et al., 2023). A representação esquemática do funcionamento de um equipamento de potencial zeta é dado pela Figura 11.

Docusign Envelope ID: 92752F7F-30E8-4100-890A-B17A95D5D77D



Figura 11. Representação esquemática do funcionamento de um equipamento de potencial zeta.




Fonte: Adaptado de (Lazada, 2024; Lunardi et al., 2021; Serrano-Lotina et al., 2023)

O funcionamento de um equipamento para análise de potencial zeta é bastante simples. Primeiro há uma fonte de laser que passa por um separador de feixe. Um desses feixes é tomado como referencial, já o outro segue em direção a amostra para analisar o espalhamento da luz enquanto há a aplicação de um campo elétrico que é responsável oscilar as partículas na amostra e mede vibração coloidal que varia com o movimento da dupla camada elétrica da partícula. Em seguida, esse feixe segue em direção a um compensador óptico, posteriormente a um combinador óptico onde se encontra com o feixe de referência. Por fim, passam pelo detector onde o sinal elétrico é transmitido e transformado em sinal digital para o computador (Lunardi et al., 2021; Serrano-Lotina et al., 2023).

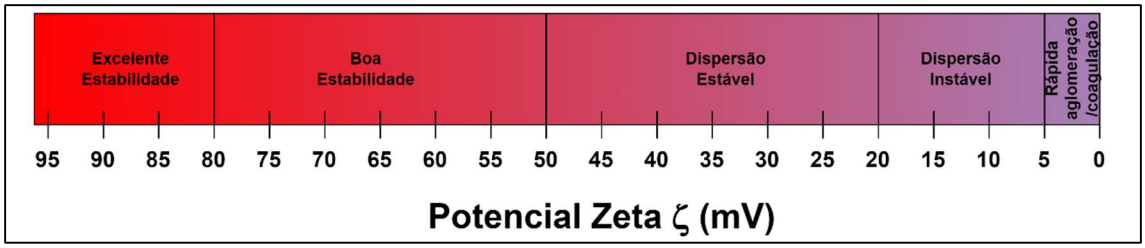
O potencial zeta é um parâmetro físico-químico bastante interessante para estudar a estabilidade coloidal de partículas, ou seja, potenciais zeta extremamente positivos ou negativos indicam que há uma forte força de repulsão na dupla camada elétrica da partícula analisada, o que impede a aglomeração (Lunardi et al., 2021).

Nos casos de estabilização eletrostática e estérica combinadas, é interessante manter um potencial zeta na faixa de $\pm 30\ mV$. No entanto, esse valor pode variar a depender do meio fluido que está sendo utilizado (Lunardi et al., 2021). Além disso, é interessante manter um nível de concentração de sólidos na faixa de 10%, de acordo com a distribuição do tamanho das partículas, requerimentos para revestimentos e área de superfície (Lunardi et al., 2021). A relação entre estabilidade coloidal e potencial zeta está descrita na Figura 12.

Docusign Envelope ID: 92752F7F-30E8-4100-890A-B17A95D5D77D



Figura 12. Relação entre potencial zeta e estabilidade coloidal.




Fonte: Adaptado de (Lunardi et al., 2021; Serrano-Lotina et al., 2023)

Assim como todas as metodologias citadas anteriormente, o potencial zeta é uma excelente ferramenta para análise de materiais, no entanto é uma técnica que possui certas limitações.

Para uma medida eficiente, a concentração das partículas deve ser tal que se mantenha na faixa que mantenha um sinal forte em comparação com a taxa de ruído e minimize interferência de dispersões múltiplas. Caso essa condição não seja observada, é possível identificar pelos dados, um segundo sinal de potencial zeta (Lunardi et al., 2021). Esse fato ocorre pelo fenômeno do espalhamento múltiplo da luz.

Para conseguir realizar as análises de potencial zeta, o diâmetro da partícula é um fator importante. O diâmetro ideal para realizar a análise de maneira efetiva é de $20\ nm \leq d_p \leq 5\ \mu m$. No entanto, é possível relacionar o diâmetro da partícula com a concentração da amostra. Partículas muito pequenas possuem alta mobilidade e baixa difusão da luz. Por conta disso, o diâmetro da partícula é bastante importante, no entanto, quando correlacionado com uma concentração adequada é possível performar a análise, uma vez que isso afeta o espalhamento da luz (Lunardi et al., 2021).

Além do diâmetro e concentração, o pH do meio fluido também interfere na análise de potencial zeta. pH alto ou baixo pode interferir na carga de superfície da partícula. Em baixo pH, ou seja, meio ácido os grupos hidroxila podem protonar e tornar a superfície mais positiva, enquanto em alto pH a superfície podem tornar-se mais negativa por conta da adição ou retirada de $H^+$ (Lunardi et al., 2021).

### 1.3.5. ESPALHAMENTO DE LUZ DINÂMICO (DLS)

Nanopartículas possuem propriedades extremamente diferentes de materiais na escala macro. Isso se deve, por conta dos efeitos da superfície desses nanomateriais. O tamanho das partículas é uma propriedade físico-

Docusign Envelope ID: 92752F7F-30E8-4100-890A-B17A95D5D77D



química que possui um importante papel para esse efeito. Desse modo, identificar, entender e controlar esse parâmetro mostra-se importantíssimo para a síntese e aplicação de nanomateriais (Jia et al., 2023).

A técnica de espalhamento de luz dinâmico (DLS) é considerada uma importante metodologia de análise para o controle do tamanho dos nanomateriais, por ser uma técnica rápida e não destrutiva. Com ela é possível obter o tamanho das partículas, a distribuição de tamanho das partículas e a estabilidade em suspensões ou soluções (Jia et al., 2023).

Atualmente existem diversas metodologias que são capazes de medir o tamanho de partículas, sendo elas baseadas na sedimentação, análises de imagens, sensores de zonas elétricas e óticas, difração da luz e espalhamento de luz. Apesar da vasta possibilidade de realizar essa medida, o resultado obtido nem sempre é o mesmo utilizando diferentes técnicas. Ao utilizar microscopia eletrônica é possível obter uma distribuição numérica, a qual é muito menor que a distribuição de intensidade ao utilizar o espalhamento de luz dinâmico para uma amostra polidispersa (Jia et al., 2023). Além disso, para um coloide metálico revestido por um agente de superfície, o diâmetro da partícula medido utilizando o DLS engloba o centro da partícula até o revestimento. No entanto, quando se utiliza microscopia eletrônica, somente a parte interna poderá ser observada (Jia et al., 2023).

Utilizando a técnica de DLS é possível avaliar medidas de intensidade do espalhamento de luz pelas partículas e o tamanho das partículas suspensas em um meio fluido. John Tyndall foi o primeiro a observar e estudar experimentos relacionados a espalhamento de luz. O espalhamento de luz, conhecido como espalhamento de Rayleigh não é dependente do ângulo, quando o tamanho das partículas é menor do que o comprimento de onda dividido por dez, ou seja, $d_p < \frac{\lambda}{10}$. No entanto, quando o quando esse diâmetro das partículas ultrapassa esse valor, Gustave Mie propôs que o espalhamento de luz é ângulo dependente (Jia et al., 2023).

As medidas de DLS são baseadas no efeito Doppler, o qual argumenta que a frequência da luz espalhada de uma partícula altera-se de acordo com a velocidade da partícula. Por conta disso, é possível obter diferentes resultados utilizando a metodologia de DLS (Jia et al., 2023).

Docusign Envelope ID: 92752F7F-30E8-4100-890A-B17A95D5D77D



O primeiro tipo de resultado que pode ser obtido é a flutuação do espalhamento de luz. Essa medida é dada pela intensidade da variação em relação ao tempo, dependendo do coeficiente de difusão das partículas. No entanto esse tipo de análise possui uma limitação, pois o espectro do espalhamento de luz pode ser variado pelo movimento Browniano e também pela opacidade das partículas no meio (Jia et al., 2023).

O segundo tipo de resultado que pode ser obtido é a função de autocorrelação. Essa metodologia permite obter o raio hidrodinâmico da partícula presente na amostra, por meio da intensidade da difusão da luz. Realizando experimentos para entender a função de autocorrelação de coloides é possível encontrar a relação entre o coeficiente de difusão e a forma do espectro a partir da equação 11 (Jia et al., 2023).

$$G = A + B \cdot e^{-2k\tau} \qquad 11$$

Onde $k = D \cdot q^2$ e $q = \frac{4 \cdot \pi \cdot n}{\lambda} \cdot sen\left(\frac{\theta}{2}\right)$, sendo que $q$ é o vetor de espalhamento de luz, $n$ é o índice de refração e $\theta$ é o ângulo de difusão definido pela geometria do experimento.

Além disso, para obter finalmente o raio hidrodinâmico ($R_H$) das partículas, é necessário utilizar a equação de Stokes-Einstein (Equação 12) que relaciona o coeficiente de difusão e o raio hidrodinâmico. Vale dizer que o $R_H$ obtido a partir da equação é considerado hipotético, uma vez que é assumido que a partícula é uma esfera rígida, o que raramente acontece em sistemas reais (Jia et al., 2023). No entanto, ainda é uma metodologia ainda é uma metodologia considerada importante para determinar o $R_H$ de partículas reais.

$$D = \frac{T \cdot k_B}{6 \cdot \pi \cdot \mu \cdot R_H} \qquad 12$$

Onde, $\mu$ é a viscosidade dinâmica do meio fluido $[Pa \cdot s]$, $T$ é a temperatura do meio fluido $[K]$ e $k_B$ é constante de Boltzmann $[1{,}3806 \cdot 10^{-23} \frac{J}{moléculas \cdot K}]$.

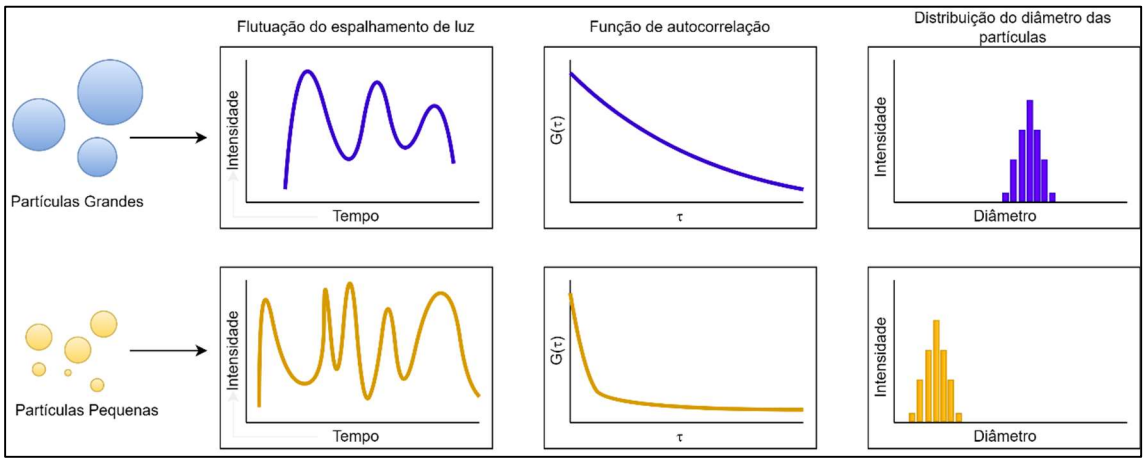
É conhecido que sistemas reais não possuem partículas perfeitamente cilíndricas e todas no mesmo tamanho. Por conta disso, o DLS também possui o terceiro tipo de resultado disponível, que é a distribuição do tamanho de partícula. Esse resultado permite demonstrar os tamanhos das partículas dispersas no meio fluido de acordo com número, volume ou intensidade. Os

Docusign Envelope ID: 92752F7F-30E8-4100-890A-B17A95D5D77D



resultados que podem ser extraídos de um equipamento de DLS é representado pela Figura 13.

Figura 13. Demonstração dos resultados que podem ser obtidos a partir da análise de DLS para partículas grandes e partículas pequenas.




Fonte: Adaptado de (Jia et al., 2023).

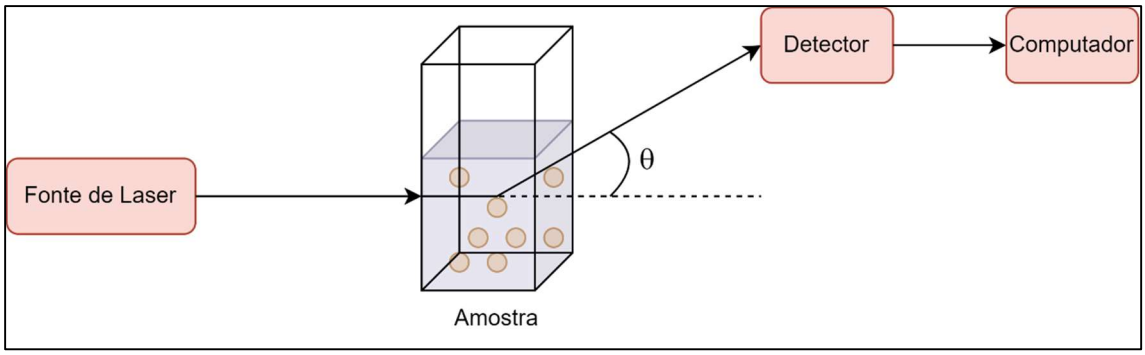
O funcionamento de um equipamento de DLS tem como princípio inicialmente o posicionamento da amostra em uma cubeta. Posteriormente ao posicionamento da amostra, uma fonte de laser incide uma radiação a essa cubeta atingindo as partículas. As partículas por sua vez espalham a luz a um ângulo determinado o qual está posicionado o detector. Por fim, o detector transmite o sinal elétrico recebido para um sinal digital onde a informação é mostrada no computador (Jia et al., 2023).

O posicionamento do detector tem total importância no tamanho da partícula que se deseja determinar o diâmetro. O posicionamento do detector em 173°, conhecido como detecção de espalhamento traseiro, é utilizado para grandes partículas e amostras com altas concentrações. Já o posicionamento do detector no ângulo de 90°, ou seja, detecção de espalhamento lateral, é utilizado para pequenas partículas e amostras transparentes. Por fim, o posicionamento do detector no ângulo de 15°, conhecido como detecção de espalhamento frontal, é utilizado para pequenas partículas com pequenas quantidades de partículas grandes (Jia et al., 2023). A representação visual de um equipamento de espalhamento de luz dinâmico é dada pela Figura 14.

Docusign Envelope ID: 92752F7F-30E8-4100-890A-B17A95D5D77D



Figura 14. Representação esquemática do funcionamento de um equipamento de espalhamento de luz dinâmico (DLS).




Fonte: Adaptado de (Jia et al., 2023).

O espalhamento de luz dinâmico é uma técnica extremamente importante para a análise de diâmetro de partículas, porém assim como as outras possui suas vantagens e desvantagens, conforme Tabela 7.

Tabela 7. Prós e contras da metodologia de espalhamento de luz dinâmico (DLS).

| Prós | Contras |
|---|---|
| Metodologia rápida e não destrutiva. | Temperatura e viscosidade do meio fluido são altamente impactantes para a análise. |
| Não é necessário preparo de alto número de amostras. | A resolução é limitada pelo procedimento cumulativo. |
| Metodologia de baixo custo que permite ampla faixa de análise para diversas temperaturas. | Pode gerar picos artificiais caso haja bolhas, partículas opacas ou refletivas. |
| É necessário um simples preparo da amostra que será analisada. | Não é possível analisar sistemas concentrados. |
| Boa repetibilidade dos diâmetros obtidos | Pode ocorrer distorção dos resultados caso haja uma mínima quantidade de partículas grandes no meio fluido. |

Fonte: Adaptado de (Jia et al., 2023)

### 1.3.6. ANÁLISE DE PROPRIEDADES TÉRMICAS (KD2-PRO)

Para medir a condutividade térmica de um material, normalmente é utilizado um equipamento que consiste em uma sonda que possui o aquecedor e o medidor de temperatura em um único local. Para esse tipo de equipamento, uma corrente elétrica passa pelo aquecedor e a temperatura é medida em relação ao tempo (Decagon Devices, 2016). Recentemente foi introduzido um novo modelo de sonda, no qual o aquecedor e o medidor ficam em locais separados. Esse modelo é denominado de sonda dupla. Com ele, é possível

Docusign Envelope ID: 92752F7F-30E8-4100-890A-B17A95D5D77D



produzir informações, como difusividade, capacidade térmica e condutividade (Decagon Devices, 2016).

Sondas ideais deveriam possuir um diâmetro muito pequeno e um comprimento de pelo menos cem vezes o seu diâmetro. Elas deveriam estar 100% em contato com a superfície do material analisado e deveriam medir a temperatura no aquecimento e no resfriamento. Além disso, nos modelos ideais, a temperatura e a composição dos materiais analisados não deveriam sofrer alterações (Decagon Devices, 2016).

Essas sondas ideais fogem dos modelos reais por diversos motivos. O primeiro deles seria em relação ao diâmetro e o comprimento. Um diâmetro muito pequeno e um comprimento muito grande geraria um material extremamente frágil para diversas aplicações. O segundo seria em relação a variação de temperatura, no qual não é possível obter um sistema em que não haja uma mínima variação de temperatura, ainda mais se a medida for realizada em sistemas externos. O terceiro seria o contato íntimo entre a sonda e o material, o qual também não é possível em sistemas que possuem água por exemplo, pois o aquecimento faz com que a água se afaste da fonte de calor gerando uma fresta entre o material e a sonda causando convecção (Decagon Devices, 2016).

Para minimizar os possíveis erros gerados pelas sondas reais são utilizados dois tipos de algoritmos para sondas duplas e sondas únicas.

#### 1.3.6.1. ALGORITMO PARA SONDAS DUPLAS

Em sistemas que utiliza as sondas duplas é aplicado calor para a sonda aquecedora por um tempo determinado. A temperatura é então medida pela sonda que contém o sensor de temperatura a uma distância de 6 mm entre elas. As medidas quando computadas são processadas de modo que a temperatura medida é subtraída da temperatura medida no início ($t = 0$), multiplicada pro $4 \cdot \pi$ e dividida pelo calor por unidade de comprimento ($q$) (Decagon Devices, 2016). Os resultados são linearizados pelas equações 13 e 14 abaixo utilizando um procedimento de mínimos quadrados não linear, na qual a equação 13 é utilizada quando o calor é aplicado até o tempo $t_h$ a sonda e a equação 14 é aplicada quando o aquecimento é desligado (Decagon Devices, 2016).

$$T^* = b_0 \cdot t + b_1 \cdot \left[ E_i \cdot \left( \frac{b_2}{t} \right) - E_i \cdot \left( \frac{b_2}{t - t_h} \right) \right] \quad 13$$

Docusign Envelope ID: 92752F7F-30E8-4100-890A-B17A95D5D77D



$$T^* = b_0 \cdot t + b_1 \cdot \left[E_i \cdot \left(\frac{b_2}{t}\right)\right] \quad 14$$

Onde:

$$T^* = \frac{4 \cdot \pi \cdot (T - T_0)}{q} \quad 15$$

$E_i$ é a integral exponencial e $b_0$, $b_1$ e $b_2$ são as constantes a serem linearizadas pelo modelo. Além disso, $T_0$ é a temperatura inicial no início das medições e $q$ é o calor aplicado pela sonda (Decagon Devices, 2016).

Substituindo os dados obtidos nas equações 13 e 14 acima é possível obter a condutividade térmica e a difusividade por meio das equações 16 e 17, respectivamente (Decagon Devices, 2016).

$$k = \frac{1}{b_1} \quad 16$$

$$D = \frac{r^2}{4 \cdot b_2} \quad 17$$

#### 1.3.6.2. ALGORITMO PARA SONDA ÚNICA

Em sistemas em que é utilizado sondas únicas é aplicado calor por um determinado tempo e a alteração de temperatura é medida pelo sensor na mesma sonda. Além disso, a temperatura é medida também por um tempo determinado adicional após o fim do aquecimento. A temperatura durante a etapa de aquecimento é determinada pela equação 18, já para etapa de resfriamento, a temperatura pode ser determinada pela equação 19.

$$T = m_0 + m_2 \cdot t + m_3 \cdot \ln(t) \quad 18$$

$$T = m_0 + m_2 \cdot t + m_3 \cdot \ln\left[\frac{t}{(t - t_h)}\right] \quad 19$$

Onde, $m_0$ é a temperatura medida no instante inicial da medição, $m_2$ é a taxa de variação da temperatura de fundo e $m_3$ é a inclinação de uma reta que relaciona o aumento da temperatura com o logaritmo da temperatura (Decagon Devices, 2016).

Substituindo os dados obtidos nas equações 18 e 19 mostradas acima é possível determinar a condutividade térmica por meio da equação 20.

$$\mathrm{k} = \frac{q}{4 \cdot \pi \cdot m_3} \quad 20$$

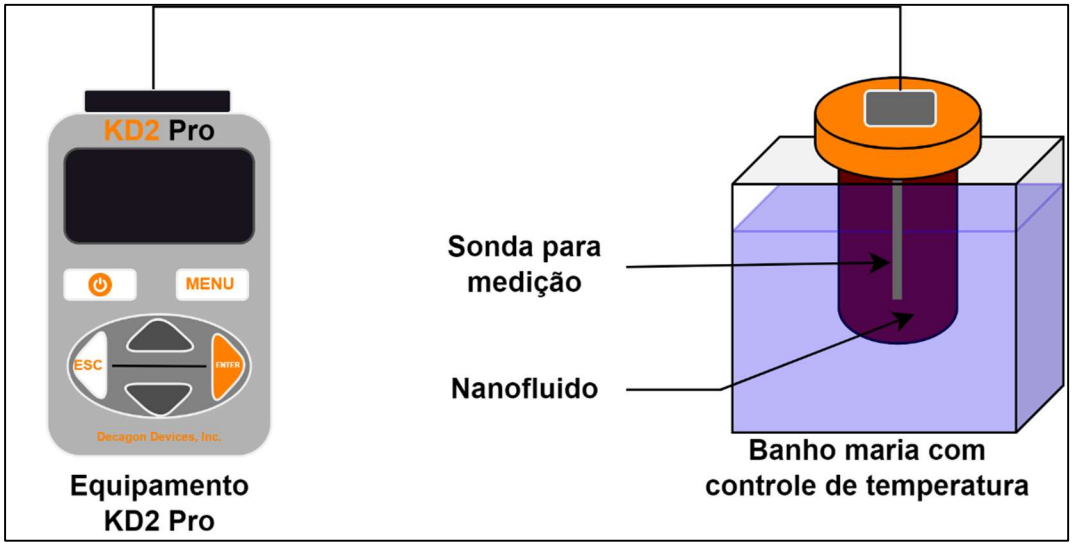
Para realizar a medição é necessário conectar a sonda a um tubo de ensaio por meio de um furo na tampa. Para evitar convecção livre é interessante

Docusign Envelope ID: 92752F7F-30E8-4100-890A-B17A95D5D77D



que o tubo de ensaio esteja cheio de amostra de modo a cobrir toda a sonda. Durante as medidas o tubo de ensaio contendo a amostra deve ser posicionado no interior de um banho maria no qual é possível realizar o controle de temperatura, de modo a ser possível realizar a medida de condutividade do nanofluido em diversas temperaturas (Decagon Devices, 2016). Uma representação simplificada de montagem do aparato para realizar as medidas de análises térmicas é demostrado pela Figura 15.

Figura 15. Representação simplificada da montagem do equipamento para análise de propriedades térmicas para nanofluidos.




Fonte: elaborado pelo Autor, 2024.

## 1.4. ESTABILIDADE COLOIDAL

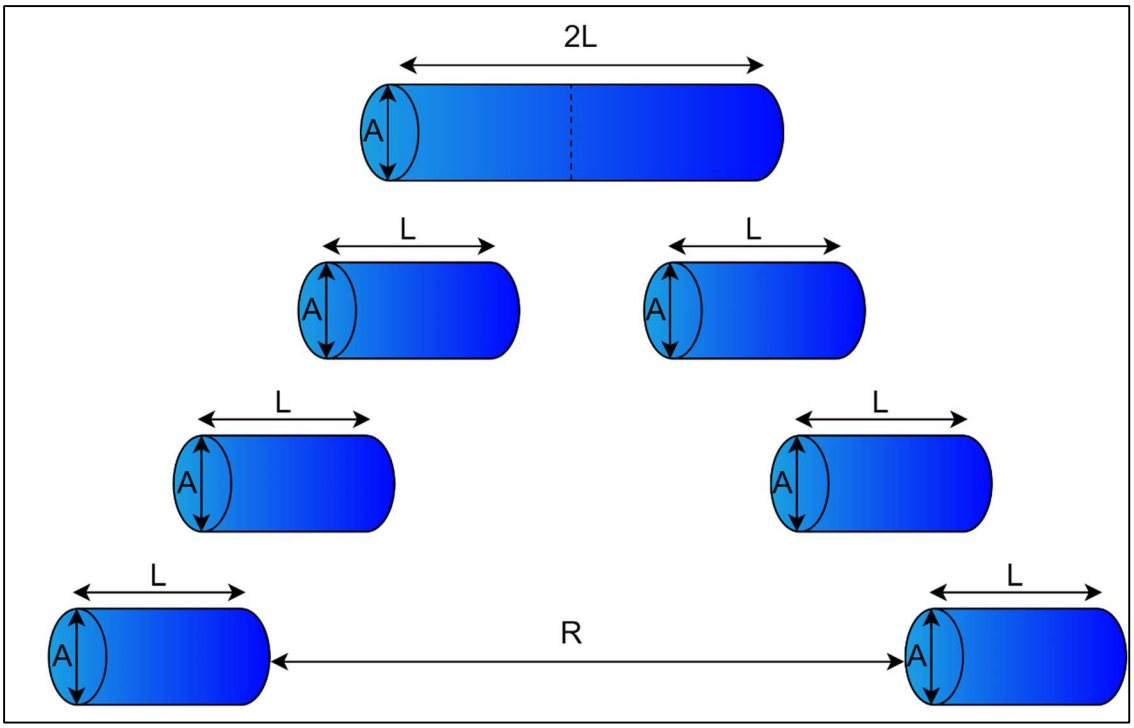
O grande desafio da síntese de nanocompósitos inorgânicos é a estabilidade coloidal. Nanomateriais sintetizados possuem uma grande relação área por volume, de modo a possuírem um grande número de átomos para uma pequena quantidade de vizinhos de coordenação em relação aos átomos anteriores (Cao, 2004; De Castro, 2009).

De modo a exemplificar e facilitar a visualização do desafio que é a síntese de nanocompósitos, considera-se o cilindro, representado na Figura 16, sendo separado em duas partes iguais.

Docusign Envelope ID: 92752F7F-30E8-4100-890A-B17A95D5D77D



Figura 16. Cilindro sendo separado em duas partes iguais até uma distância R, possuindo uma força atrativa entre eles.




Fonte: Adaptado de (Kulkarni, 2014).

Considerando que os cilindros separados de tamanho "$L$" possuem uma interação atrativa entre si, de modo que quanto mais a distância R aumenta, maior é a energia atrativa (Kulkarni, 2014). Esse fenômeno pode ser exemplificado pela equação de Lennard-Jones:

$$dG_1 = \left(\frac{A}{R^{12}}\right) \cdot \left(\frac{B}{R^6}\right) \quad 21$$

Onde $R$ é a distância entre os cilindros separados, $A$ e $B$ são constantes da equação e $dG_1$ é a energia de interação entre os dois corpos.

Os efeitos de atração entre os corpos são resultados da interação entre os dipolos permanentes dos átomos. A interação atrativa ocorre é de longo alcance, já o efeito repulsivo ocorre apenas a curtas distâncias pelas nuvens de elétrons.

Deste modo, para que os cilindros se mantenham separados, mais energia aplicada ao sistema é necessária. Essa energia pode ser descrita como energia livre de superfície ("$\gamma$") (Cao, 2004; Kulkarni, 2014).

$$\gamma = \left(\frac{\partial G}{\partial A}\right)_{n,T,P} \quad 22$$

Docusign Envelope ID: 92752F7F-30E8-4100-890A-B17A95D5D77D



Onde $A$ é a área da superfície, $T$ a temperatura do sistema, $P$ a pressão, $G$ a energia livre de Gibbs e $n$ o número de mols.

A energia livre de Gibbs pode ser obtida a partir de

$$G = H - T \cdot \Delta S \quad (23)$$

Onde $H$ é a entalpia, $T$ a temperatura e $\Delta S$ a entropia do sistema.

Considerando um processo reversível e utilizando a primeira lei da termodinâmica e onde o trabalho realizado para aumentar a área de superfície é realizado apenas pelo sistema (onde volume, temperatura e pressão são constantes), a energia livre de Gibbs se relaciona com a energia livre de superfície por unidade de área (Cardoso, 2019).

$$dG = \gamma \cdot dA \quad (24)$$

Deste modo, o exemplo mostrado anteriormente pode ser relacionado à nanopartículas, as quais possuem uma alta energia livre de Gibbs na etapa de síntese e possuem uma tendência a agregar e perder a estabilidade na escala nanométrica (Matos, 2012). Para isso, existem metodologias de estabilização coloidais para que essas nanopartículas quando entram em contato com um meio fluido mantenham-se estáveis.

Em meio fluido, as nanopartículas estão sujeitas a um complexo balanço de forças nas quais são destacadas: forças atrativas (forças de Van der Walls) e forças repulsivas (Eletrostática, Estérica e Eletrostérica) (Chakraborty; Panigrahi, 2020).

O balanço dessas forças é responsável pela agregação das partículas no meio, uma vez que elas estão sujeitas ao movimento Browniano de modo que a colisão entre elas é inevitável, causando aglomeração e desestabilização da dispersão coloidal (Chakraborty; Panigrahi, 2020). Por conta disso, modificar a superfície do material fornecendo uma força eletrostática no meio é uma forma de favorecer o balanço de forças, visando atingir a estabilidade coloidal.

Aplicando essa força eletrostática no meio, cria-se um método de estabilização denominado “Estabilização Eletrostática”, o qual consiste em promover cargas na superfície do nanomaterial, para causar a repulsão entre as partículas por conta da sobreposição da dupla camada elétrica, permitindo a dispersão das partículas no meio (Chakraborty; Panigrahi, 2020).

Docusign Envelope ID: 92752F7F-30E8-4100-890A-B17A95D5D77D



Para obter nanofluidos estáveis é necessário conhecer a natureza da polaridade da nanopartícula que está dispersa no meio, pois as que possuem natureza apolar (ou hidrofóbicas), como nanomateriais derivados de carbono são mais fáceis de serem dispersadas em fluidos apolares. O mesmo ocorre com nanomateriais de natureza polar, como óxidos metálicos, serem mais fáceis de dispersar em meio polar (Chakraborty; Panigrahi, 2020). Além disso, para nanomateriais, como os óxidos metálicos, a estabilização eletrostática pode ser atingida controlando o pH do fluido base ou ainda modificando a superfície com o uso de surfactantes iônicos ou moléculas multifuncionais (Chakraborty; Panigrahi, 2020; Sharaf; Taylor; Abu-Nada, 2020).

Além da estabilização eletrostática, é possível adotar outras duas estratégias de estabilização, como a “Estabilização Estérica” a qual consiste em criar uma barreira física por meio de polímeros ou surfactantes, responsável por evitar o contato entre os núcleos das partículas controlando o comprimento da cadeia do polímero, a densidade de cobertura da superfície e a afinidade da barreira física criada com o meio dispersante (Sharaf; Taylor; Abu-Nada, 2020). A outra forma possível de estabilização é conhecida como “Estabilização Eletrostérica” que é possível de ser realizada através de polieletrólitos, surfactantes iônicos e não iônicos (Sharaf; Taylor; Abu-Nada, 2020).

Docusign Envelope ID: 92752F7F-30E8-4100-890A-B17A95D5D77D



## 2. OBJETIVOS

O seguinte trabalho teve como objetivos sintetizar, caracterizar e estudar a estabilidade coloidal de novos nanocompósitos produzidos a partir da síntese e modificação do óxido de cobre funcionalizados com moléculas multifuncionais.

Os objetivos específicos para a execução do projeto foram:

- Realizar a revisão da literatura sobre a síntese de nanopartículas de cobre.
- Sintetizar e caracterizar nanopartículas possíveis de serem utilizadas em fluidos refrigerantes em diferentes frações volumétricas.
- Realizar um estudo de estabilidade coloidal das nanopartículas de cobre obtidas.

Docusign Envelope ID: 92752F7F-30E8-4100-890A-B17A95D5D77D



## 3. MATERIAL E MÉTODOS

Os reagentes utilizados para a realização da síntese de nanopartículas de cobre possuíam pureza analítica, não havendo necessidade de tratamento prévio. Os reagentes, a fórmula molecular, a pureza e a marca estão dispostas na Tabela 8.

Tabela 8. Reagentes utilizados para o desenvolvimento atual da síntese de nanopartículas de cobre metálico.

| Reagentes | Fórmula molecular | Pureza (%) | Marca |
|---|---|---|---|
| Acetona | $C_4H_8O$ | 99,5 | Synth |
| Ácido L(+) Ascórbico | $C_6H_8O_6$ | 99,7 | Merck |
| β-Alanina | $C_3H_7NO_2$ | 99,0 | INLab |
| Etanol | $C_2H_6O$ | 99,5 | Synth |
| Glicina | $C_2H_5NO_2$ | 99,0 | Sigma Aldrich |
| Nitrato de Cobre (II) Trihidratado | $Cu(NO_3)_2 .3H_2O$ | 98,0 | Sigma Aldrich |
| Monoetilenoglicol | $C_2H_6O_2$ | 99,0 | Sigma Aldrich |

Fonte: elaborado pelo Autor, 2024.

As NP de cobre foram sintetizadas por meio do método da redução química. Esse material foi obtido por meio de uma metodologia barata e simples sendo possível controlar o tamanho das nanopartículas e funcionalizando-as em uma única etapa.

A metodologia de síntese inicia-se na adição de monoetilenoglicol (solvente) e ácido ascórbico (agente redutor) em um balão volumétrico onde é mantida agitação mediana, aquecimento a 80°C durante 30 minutos. A coloração dessa solução é amarelada devido ao ácido ascórbico. Em seguida, preparou-se uma solução aquosa com glicina até a dissolução completa e em seguida adicionou-se uma solução aquosa de nitrato de cobre (II). A solução preparada foi então adicionada à mistura do solvente com o agente redutor, passando por uma agitação mediana e aquecimento a 80°C por 2 horas. Durante a etapa de adição é possível visualizar uma coloração bastante azulada devido ao sal de cobre, porém conforme o passar do tempo a coloração torna-se marrom avermelhado, sendo coloração característica de nanopartículas de cobre (Markin; Markina, 2019).

Docusign Envelope ID: 92752F7F-30E8-4100-890A-B17A95D5D77D



Finalizada a etapa da síntese, inicia-se a etapa da lavagem. Durante essa etapa, as nanopartículas foram lavadas com acetona e etanol até a remoção total do solvente. As quantidades de reagentes utilizados para a realização das sínteses podem ser observadas na Tabela 9.

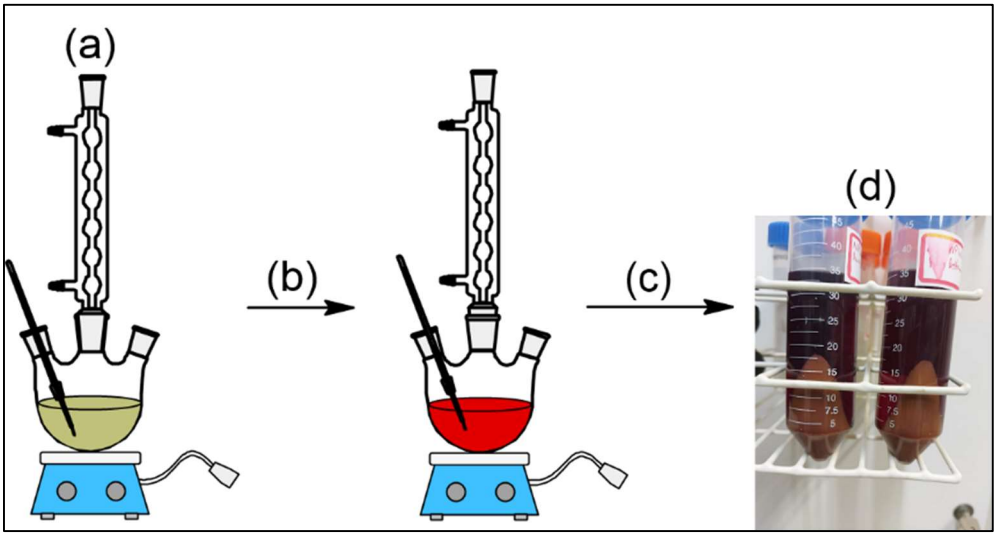
Tabela 9. Quantidades utilizadas de reagente para a realização das sínteses.

| Reagente | Quantidade |
|---|---|
| Monoetilenoglicol | 45 mL |
| Ácido ascórbico | 1,2083 g |
| Glicina | 1,3348 g |
| Nitrato de Cobre (II) Triidratado | 0,4315 g |
| Água | 5 mL |

Fonte: elaborado pelo Autor, 2024.

Uma representação visual da metodologia experimental utilizada durante o trabalho é dada conforme Figura 17.

Figura 17. Metodologia experimental para a síntese de nanopartículas de cobre.




Legenda: **(a)** Ácido ascórbico, etilenoglicol, aquecimento (80°C), agitação (0,5h); **(b)** Precursor de Cobre II, Glicina, aquecimento (80°C), agitação (2h); **(c)** Lavagem com acetona; **(d)** Obtenção das nanopartículas de cobre metálico.

Fonte: elaborado pelo Autor, 2024.

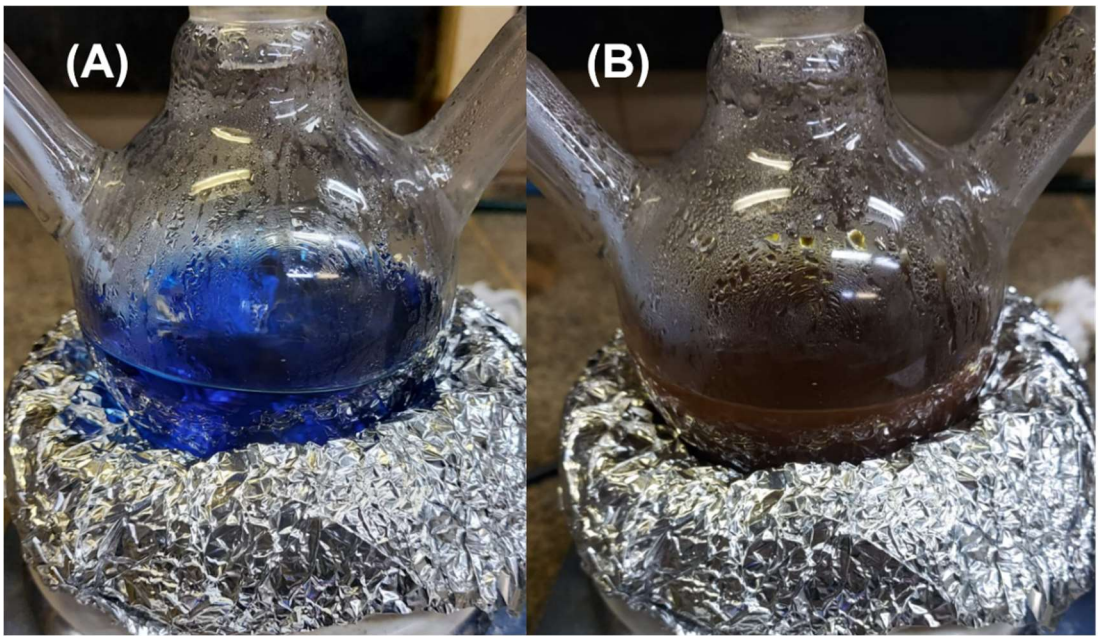
A Figura 18 representa algumas fotografias retiradas durante o período de síntese, no qual é possível verificar o momento inicial em que o sal de cobre é adicionado mostrando uma coloração azulada. Ao passar 40 minutos é possível

Docusign Envelope ID: 92752F7F-30E8-4100-890A-B17A95D5D77D



identificar a coloração característica das nanopartículas de cobre, conforme Figura 18(B).

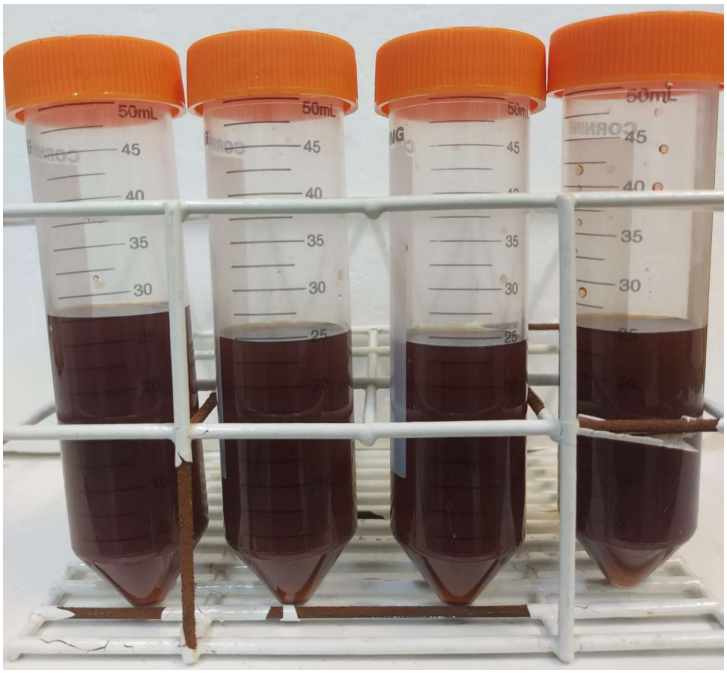
Figura 18. Fotografias retiradas das sínteses de nanopartículas de cobre. **(A)** momento em que é inserido o precursor de cobre ao balão volumétrico; **(B)** 40 minutos após o início da síntese.




Fonte: **e**laborado pelo Autor, 2024.

A Figura 19 exemplifica o processo de separação em tubos de centrífuga das sínteses realizadas. É possível notar no interior dos tubos a coloração característica das nanopartículas de cobre.

Figura 19. Fotografia retirada da separação das amostras para a centrifugação com finalidade de retirar o excesso do solvente para a secagem das nanopartículas sintetizadas.




Fonte: **e**laborado pelo Autor, 2024.

Docusign Envelope ID: 92752F7F-30E8-4100-890A-B17A95D5D77D



A Figura 20 representa nanopartículas de cobre dispersas em etilenoglicol para formação do nanofluido.

Figura 20. Nanopartículas de cobre dispersas em etilenoglicol para formação do nanofluido CuNF120080°C_3

Fonte: **e**laborado pelo Autor, 2024.

Ao final das sínteses as amostras foram caracterizadas utilizando as seguintes metodologias e equipamentos:

- Difração de raios-X (XRD): As amostras foram analisadas quanto a sua estrutura, e distribuição de tamanho dos nanomateriais, por meio dos picos de difração característicos do material em um equipamento cujo modelo é Siemens D5005 com um ângulo de varredura entre 10 e 80 2θ graus.
- Espectroscopia de absorção na região do infravermelho (FTIR): A avaliação da funcionalização por moléculas multifuncionais foi realizada pela FTIR, onde é possível visualizar bandas características do revestimento. As amostras em forma de pó serão misturadas com KBr também em forma sólida e serão analisadas no espectrômetro Frontier FTIR da marca PerkinElmer com o comprimento de onda variando de 400 a 4000 $cm^{-1}$.
- Espalhamento de Luz Dinâmico (DLS): A avaliação do tamanho hidrodinâmico dos nanofluidos foi realizada pela DLS utilizando o equipamento Zetasizer Nano ZS da Malvern.

Docusign Envelope ID: 92752F7F-30E8-4100-890A-B17A95D5D77D



- Espectroscopia na região do ultravioleta-visível (UV-vis): A banda plasmônica de superfície dos nanofluidos de cobre foram avaliados pela UV-vis, por meio do equipamento Lambda 465 da marca PerkinElmer.

Docusign Envelope ID: 92752F7F-30E8-4100-890A-B17A95D5D77D



## 4. RESULTADOS E DISCUSSÃO

Todas as sínteses foram analisadas por difração de raios X, de modo que os picos característicos foram analisados conforme a literatura, sendo eles em 43, 53 e 75 $2\theta$ graus referentes aos planos cristalinos (111), (200) e (220) respectivamente (Deng et al., 2013). Com base nisso, é possível confirmar a formação das nanopartículas de cobre metálico por meio da difração de raios X, explicitada pela Figura 21.

Com o auxílio do Microsoft Excel foi possível realizar o cálculo dos diâmetros médios dos cristalitos formados a partir da equação de Scherrer (Equação 25) (Monshi; Foroughi; Monshi, 2012).

$$D_{cristalito} = \frac{K \cdot \lambda}{\beta \cdot cos\theta} \qquad 25$$

Realizando um ajuste da largura a meia altura dos picos característicos de cada síntese é possível obter os parâmetros necessários para o cálculo dos diâmetros médio de cristalito. Os diâmetros médios das nanopartículas podem ser consultados conforme Tabela 10.

Tabela 10. Cálculo dos diâmetros médios dos cristalitos obtidos a partir da equação de Scherrer.

| XRD | $2\theta$ (°) | $\theta$ (°) | $\theta$ (rad) | $\beta$ (°) | $\beta$ (rad) | $\lambda$ (nm) | D (nm) |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| NPCuGL/120080°C_1 | 43,28 | 21,64 | 0,38 | 0,23642 | 0,004126 | 1,54 | 36,58 |
| NPCuGL/120080°C_2 | 43,37 | 21,69 | 0,38 | 0,22677 | 0,003958 | 1,54 | 38,15 |
| NPCuGL/120080°C_3 | 53,04 | 26,52 | 0,46 | 3,83438 | 0,066923 | 1,54 | 2,34 |

Fonte: **e**laborado pelo Autor, 2024.

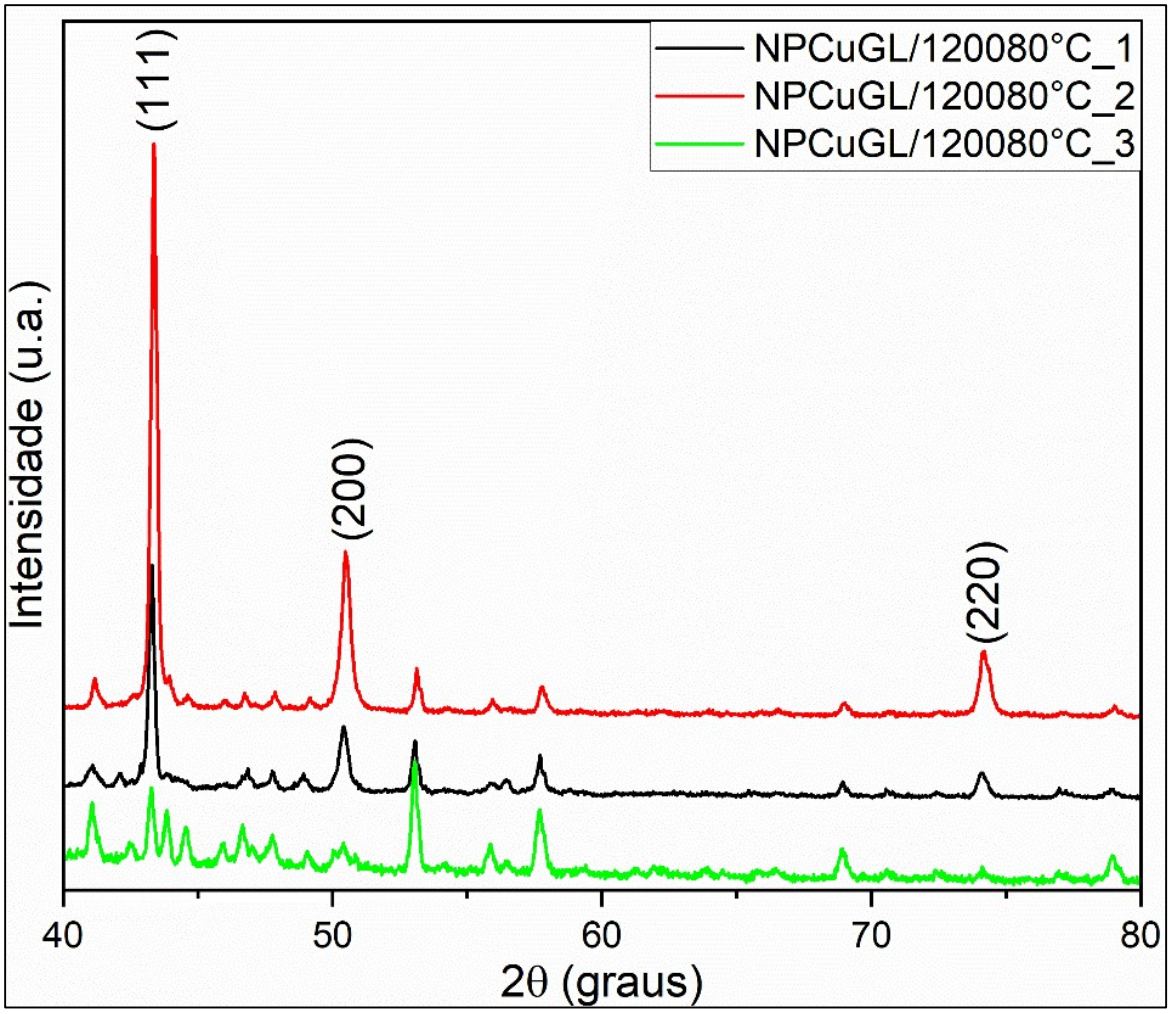
Os diâmetros obtidos foram de 36,58; 38,15 e 2,34 nm respectivamente para as sínteses NPCuGL/120080°C_1, NPCuGL/120080°C_2 e NPCuGL/120080°C_3.

Uma causa possível para a diminuição abrupta do diâmetro médio da síntese de número 3 é o excesso de reagente utilizado, uma vez que nessa síntese foi realizado um teste em que os reagentes foram dobrados em quantidade visando a observação de um aumento no rendimento. Deste modo, ao adicionar mais agente redutor com mais precursor de cobre ocasiona num diâmetro de cristalito menor.

Docusign Envelope ID: 92752F7F-30E8-4100-890A-B17A95D5D77D



Figura 21. Difratograma de raios-x para as sínteses de nanopartículas de cobre realizadas.



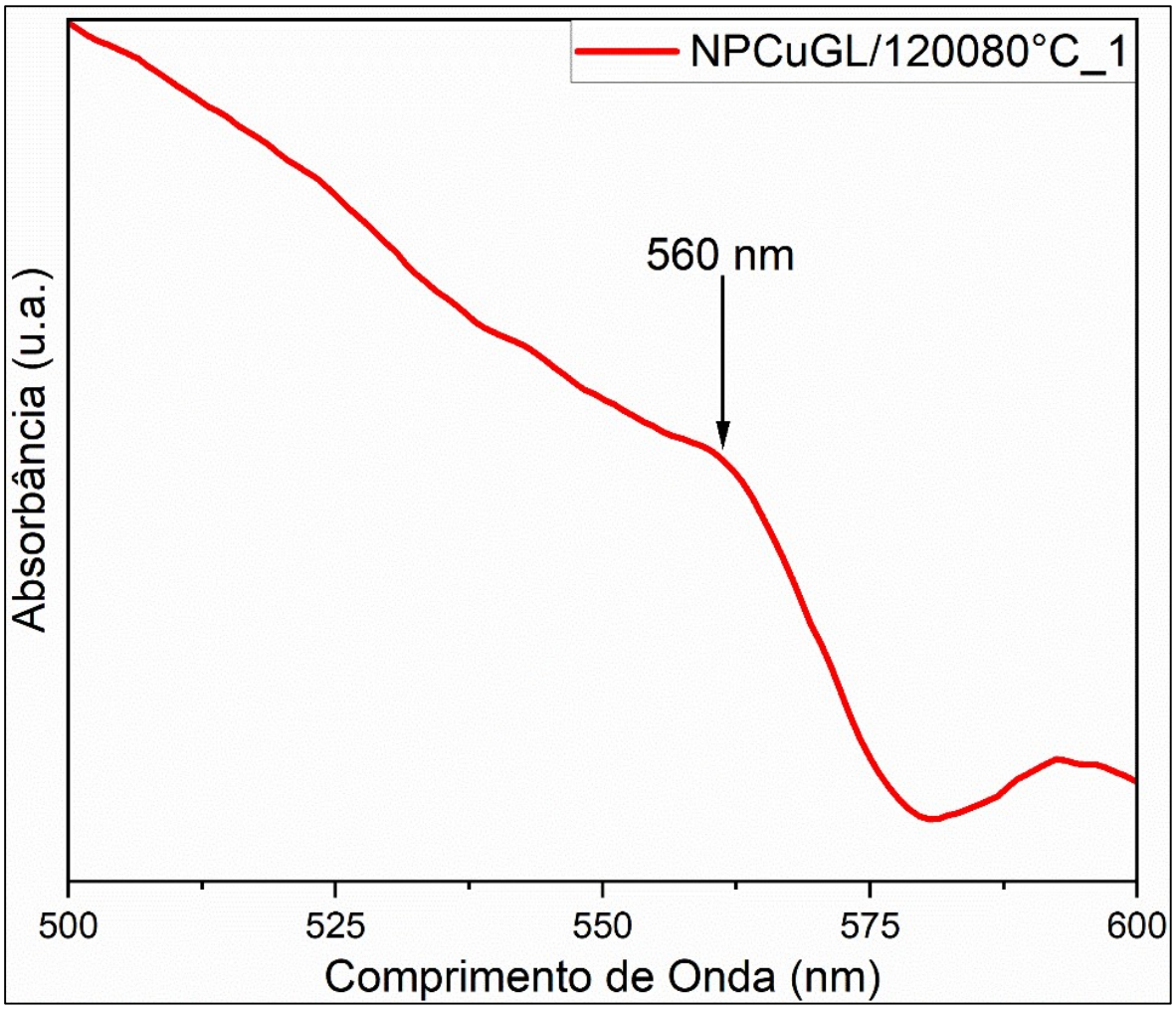

Fonte: **e**laborado pelo Autor, 2024.

Além disso, é possível confirmar a formação das NP de cobre por meio da banda plasmônica de superfície utilizando a espectroscopia na região do ultravioleta-visível explicitada na Figura 22. O pico observado é na região de 560 nm e deve-se ao fato da formação de nanopartículas de cobre não oxidadas (Ramyadevi et al., 2011).

Docusign Envelope ID: 92752F7F-30E8-4100-890A-B17A95D5D77D



Figura 22. Espectroscopia na região do ultravioleta-vísivel para a síntese 1 de nanopartículas de cobre.



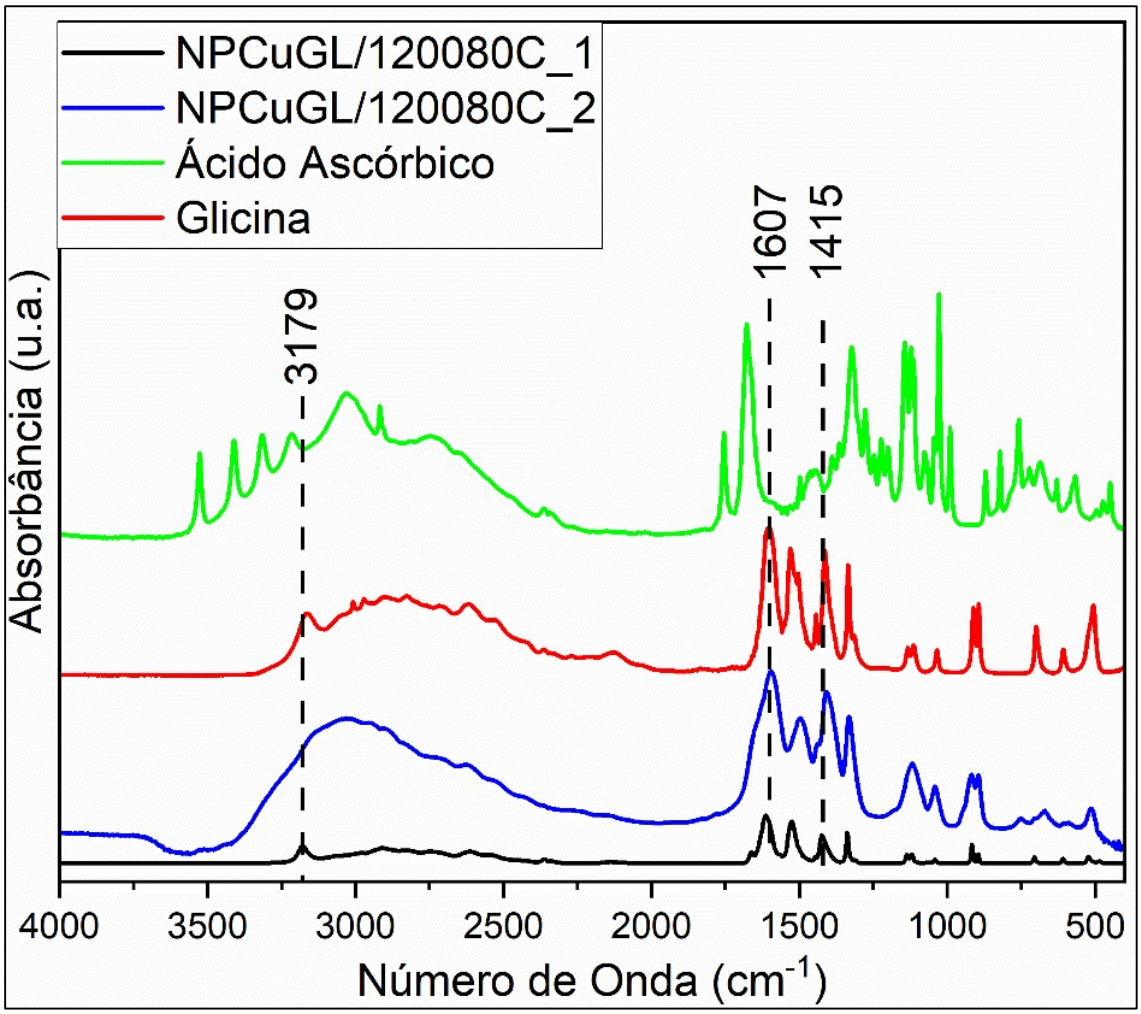

Fonte: **e**laborado pelo Autor, 2024.

Para identificar o revestimento das nanopartículas de cobre, foi realizado uma análise de espectroscopia de absorção na região do infravermelho (FTIR) a qual é explicitada na Figura 23.

Docusign Envelope ID: 92752F7F-30E8-4100-890A-B17A95D5D77D



Figura 23. Espectroscopia na região do infravermelho para as sínteses de nanopartículas de cobre para identificar o agente de superfície.




Fonte: **e**laborado pelo Autor, 2024.

Por meio da análise da Figura 23, é possível identificar que o agente de superfície, ou seja, a substância que reveste as nanopartículas impedindo a agregação e crescimento do nanomaterial é a glicina por meio das bandas características dos grupos funcionais que correspondem com os mesmos das NP.

As bandas mais características visualizadas se encontram em 3179, 1607 e 1415 $cm^{-1}$ referentes a um estiramento de amina primária ($NH_3^+$), ácido carboxílico ($COO^-$) e alcano ($CH_2$) respectivamente (Sigma aldrich, [s.d.]).

Com as nanopartículas de cobre devidamente sintetizadas e caracterizadas houve a dispersão desse nanocompósito em monoetilenoglicol para a formação do nanofluido. Em seguida, vê-se necessário a realização de

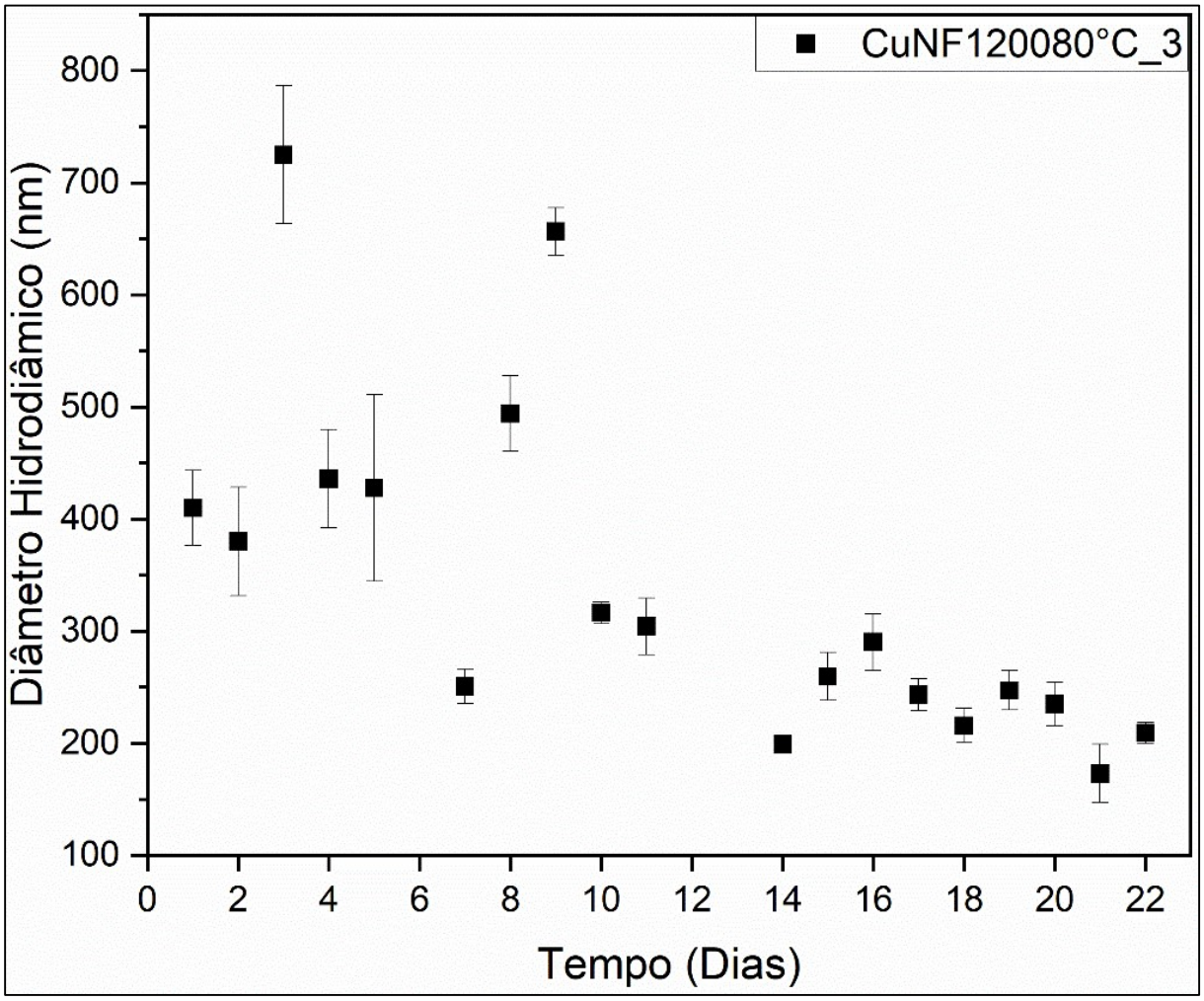
Docusign Envelope ID: 92752F7F-30E8-4100-890A-B17A95D5D77D



um estudo relativo à estabilidade coloidal do nanofluido formado de forma a validar uma possível aplicação em um estudo real.

Deste modo, a Figura 24 demonstra um estudo de estabilidade coloidal com duração de 22 dias por meio da variação do diâmetro hidrodinâmico do material em relação ao tempo, utilizando a técnica de Espalhamento de Luz Dinâmico (DLS).

Figura 24. Espalhamento de Luz Dinâmico (DLS) para identificação da variação do diâmetro hidrodinâmico com o tempo.




Fonte: **e**laborado pelo Autor, 2024.

No primeiro dia de análise foi retirado uma alíquota e realizada a medida, registrando um valor próximo a 400 nm de diâmetro hidrodinâmico. No segundo dia de análise houve uma pequena precipitação do nanomaterial relacionada à instabilidade da glicina no etilenoglicol. No entanto, para dar continuidade ao estudo, a amostra foi submetida a uma agitação na frequência de ultrassom para a completa dispersão e em seguida a realização da medida de DLS. Nos dias seguintes, as amostras continuaram a demonstrar uma leve precipitação quando

Docusign Envelope ID: 92752F7F-30E8-4100-890A-B17A95D5D77D



ficavam em descanso e retornavam a dispersão assim que fossem submetidas ao ultrassom. Os diâmetros médios obtidos conforme a análise de DLS e seus respectivos desvios padrões podem ser encontrados na Tabela 11.

Tabela 11. Diâmetros obtidos a partir da análise de espalhamento de luz dinâmico (DLS) ao decorrer do tempo utilizando como base a amostra CuNF120080°C_3.

| Tempo (dias) | Diâmetro médio (nm) | Desvio padrão |
|---|---|---|
| 1 | 410,17 | 33,34 |
| 2 | 380,13 | 48,38 |
| 3 | 724,93 | 61,36 |
| 4 | 436,10 | 43,62 |
| 5 | 427,80 | 83,21 |
| 7 | 250,93 | 15,18 |
| 8 | 494,17 | 33,80 |
| 9 | 656,33 | 21,61 |
| 10 | 316,43 | 9,64 |
| 11 | 304,37 | 25,31 |
| 14 | 199,30 | 7,27 |
| 15 | 259,67 | 21,57 |
| 16 | 290,33 | 25,42 |
| 17 | 243,40 | 13,89 |
| 18 | 215,90 | 15,48 |
| 19 | 247,33 | 17,70 |
| 20 | 235,13 | 19,42 |
| 21 | 173,30 | 25,98 |
| 22 | 209,53 | 9,25 |

Fonte: **e**laborado pelo Autor, 2024.

No entanto, é possível relatar uma falta de controle qualitativo das análises, uma vez que durante o período de amostragem foram retiradas diferentes alíquotas de um mesmo tubo, não sendo estudado o mesmo espaço amostral, o que pode ter interferido nos resultados obtidos. Além disso, ao decorrer dos dias as amostras foram submetidas a diferentes tempos no banho de ultrassom, ou seja, elas foram submetidas a maiores ou menores energias, o que pode ter interferido no tamanho hidrodinâmico das nanopartículas.

Docusign Envelope ID: 92752F7F-30E8-4100-890A-B17A95D5D77D



Mediante a essa análise realizada, é possível sugerir três pontos de observação importantes para um estudo de estabilidade coloidal de nanopartículas de cobre, sendo eles:

1. Estudo de estabilidade do agente de superfície no fluido base escolhido para evitar precipitações e instabilidade coloidal.
2. Controle qualitativo da amostra em que será estudado a variação do diâmetro hidrodinâmico, de modo a não alterar essa alíquota.
3. Controle qualitativo de agitação em caso de pequenas precipitações, de modo a simular um regime turbulento real.

Com tudo isso, apesar de o Espalhamento de Luz Dinâmico ser uma técnica de caracterização extremamente eficiente e capaz de relatar os resultados de forma clara, pela maneira que foi conduzido não condiz com os dados reais possíveis de serem obtidos.

Figura 25. Fotografias retiradas da síntese NPCuGL/120080°C_3 para acompanhamento da alteração de coloração da amostra em relação ao tempo.

Fonte: **e**laborado pelo Autor, 2024.

A Figura 25 relata fotografias retiradas da amostra durante o estudo de estabilidade coloidal. É possível verificar um escurecimento da coloração ao passar do tempo, indicando a agregação das nanopartículas (Markin; Markina, 2019).

Docusign Envelope ID: 92752F7F-30E8-4100-890A-B17A95D5D77D



## 5. CONCLUSÕES

Durante o período de revisão bibliográfica foi possível identificar que as nanopartículas fazem parte da história há bastante tempo. Com o passar dos anos, esse campo de pesquisa vem crescendo cada vez mais pelas incríveis propriedades que as nanopartículas podem fornecer a humanidade em todos os ramos.

As nanopartículas vêm ganhando cada vez mais espaço nas mais diversas áreas, como componentes na área da tecnologia, como biossensores, sistemas de liberação de medicamentos na área da medicina e por fim como os nanofluidos que atualmente são bastante desejados nos sistemas de troca de calor e também para resfriamento de placas solares.

Além disso, durante as pesquisas bibliográficas foi bastante engrandecedor o conhecimento obtido referente a síntese e aplicações referente as nanopartículas e referente as metodologias de caracterização.

Com os dados obtidos durante o tempo de pesquisa foi possível obter as nanopartículas de cobre desejadas, conforme evidencias das análises de difração de raios X, espectroscopia na região do ultravioleta-visível (Figura 21 e Figura 22 respectivamente). Além disso, por meio da espectroscopia de absorção na região do infravermelho foi possível confirmar o revestimento do nanomaterial com glicina de maneira efetiva, conforme Figura 23. Já o ácido ascórbico tem como função ser o agente redutor do nanomaterial.

Durante a realização do estudo de estabilidade coloidal por meio das análises de espalhamento de luz dinâmico houve a falta da padronização dos tempos de agitação utilizando ultrassom para a quebra dos materiais que poderiam estar aglomerando-se. Por conta disso, foram identificados desvios nas análises seguintes. Dessa forma, é importante ressaltar que para realizar uma análise efetiva de estabilidade coloidal é necessário desenvolver uma metodologia padronizada para realizar a quebra dos possíveis materiais aglomerados de modo que as análises consigam refletir a realidade.

Docusign Envelope ID: 92752F7F-30E8-4100-890A-B17A95D5D77D



## 6. REFERÊNCIAS

ABBAS, F. et al. Nanofluid: Potential evaluation in automotive radiator. **Journal of Molecular Liquids**, v. 297, 1 jan. 2020.

ALTAMMAR, K. A. A review on nanoparticles: characteristics, synthesis, applications, and challenges. **Frontiers in Microbiology**, v. 14, 17 abr. 2023.

BAIRRAL, J. R. DOS S. **Espectroscopia de Absorção no Infravermelho (IRS)**. Disponível em: <https://www.sorocaba.unesp.br/#!/pesquisa/laptec/linhas-de-pesquisa/caracterizacao-de-materiais/ftir/>. Acesso em: 27 maio. 2024.

BAYDA, S. et al. The History of Nanoscience and Nanotechnology: From Chemical–Physical Applications to Nanomedicine. **Molecules**, v. 25, n. 1, p. 112, 27 dez. 2019.

BUNACIU, A. A.; UDRIŞTIOIU, E. GABRIELA; ABOUL-ENEIN, H. Y. X-Ray Diffraction: Instrumentation and Applications. **Critical Reviews in Analytical Chemistry**, v. 45, n. 4, p. 289–299, 2 out. 2015.

BURLEC, A. F. et al. Current Overview of Metal Nanoparticles' Synthesis, Characterization, and Biomedical Applications, with a Focus on Silver and Gold Nanoparticles. **Pharmaceuticals**, v. 16, n. 10, p. 1410, 4 out. 2023.

BYAKODI, M. et al. Emerging 0D, 1D, 2D, and 3D nanostructures for efficient point-of-care biosensing. **Biosensors and Bioelectronics: X**, v. 12, p. 100284, dez. 2022.

CAO, G. **Nanostructures and Nanomaterials: Synthesis, Properties & Applications**. Londres: Imperial College Press, 2004.

CARDOSO, R. P. **Termodinâmica de Materiais/Sólidos: Termodinâmica de Interfaces**. Disponível em: <http://ftp.demec.ufpr.br/disciplinas/TEM701/12_Equilibrio entre fases.pdf>. Acesso em: 5 out. 2023.

CARLOS VALDEZ LOAIZA, J. **SIMULAÇÃO DE UM SISTEMA DE REFRIGERAÇÃO OPERANDO COM NANOFLUIDO COMO FLUIDO SECUNDÁRIO**. Rio de Janeiro, Brazil: PONTIFÍCIA UNIVERSIDADE CATÓLICA DO RIO DE JANEIRO, 16 abr. 2009.

ÇENGEL, Y. A.; CIMBALA, J. M. Mecânica dos fluidos - 3.ed. p. 1016, 2015.

CHAKRABORTY, S.; PANIGRAHI, P. K. Stability of nanofluid: A review. **Applied Thermal Engineering**, v. 174, n. March, 2020.

CHOI, S. U. S.; EASTMAN, J. A. Enhancing thermal conductivity of fluids with nanoparticles. **American Society of Mechanical Engineers, Fluids Engineering Division (Publication) FED**, v. 231, p. 99–105, 1995.

DE CARO, C. A.; CLAUDIA, H. **UV/VIS Spectrophotometry - Fundamentals and Applications**. [s.l.] Mettler-Toledo Publication, 2015.

Docusign Envelope ID: 92752F7F-30E8-4100-890A-B17A95D5D77D



DE CASTRO, E. G. **Nanopartículas de Platina e seus Nanocompósitos com Nanotubos e Outras Formas de Carbono: Preparação, Caracterização e Propriedades.** [s.l.] UNIVERSIDADE FEDERAL DO PARANÁ, 2009.

DECAGON DEVICES. **KD2 Pro Operator's Manual**. PullmanDecagon Devices, , 2016.

DENG, D. et al. Copper nanoparticles: Aqueous phase synthesis and conductive films fabrication at low sintering temperature. **ACS Applied Materials and Interfaces**, v. 5, n. 9, p. 3839–3846, 2013.

EDITORS OF ENCYCLOPAEDIA BRITTANICA. **Bragg's Law**, 2024. (Nota técnica).

EMPRESA DE PESQUISA ENERGÉTICA (BRASIL). BALANÇO ENERGÉTICO NACIONAL BRAZILIAN ENERGY BALANCE. 2021.

FATEHAH, M. O.; AZIZ, H. A.; STOLL, S. Nanoparticle Properties, Behavior, Fate in Aquatic Systems and Characterization Methods. **Journal of Colloid Science and Biotechnology**, v. 3, n. 2, p. 111–140, 1 jun. 2014.

INTERNATIONAL ENERGY AGENCY (IEA). **Energy Statistics Data Browser – Data Tools - IEA**. Disponível em: <https://www.iea.org/data-and-statistics/data-tools/energy-statistics-data-browser?country=WORLD&fuel=Energy consumption&indicator=TFCbySector>. Acesso em: 20 out. 2023.

JIA, Z. et al. Dynamic Light Scattering: A Powerful Tool for In Situ Nanoparticle Sizing. **Colloids and Interfaces**, v. 7, n. 1, p. 15, 16 fev. 2023.

KHAN, S. A. et al. Fourier Transform Infrared Spectroscopy: Fundamentals and Application in Functional Groups and Nanomaterials Characterization. Em: **Handbook of Materials Characterization**. Cham: Springer International Publishing, 2018. p. 317–344.

KULKARNI, S. K. **Nanotechnology : principles and practices**. 3. ed. Pune: Springer International Publisher, 2014.

KUMARI, S. et al. A comprehensive review on various techniques used for synthesizing nanoparticles. **Journal of Materials Research and Technology**, v. 27, p. 1739–1763, nov. 2023.

LAZADA. **ZETA Potential Sample Cell Malvern Cuvette For Particle Size Analyzer DTS1070 Disposable Folding Capillary PS Cuvette 1 / PK STEM Toys Learning Education**. Disponível em: <https://www.lazada.com.my/products/zeta-potential-sample-cell-malvern-cuvette-for-particle-size-analyzer-dts1070-disposable-folding-capillary-ps-cuvette-1-pk-stem-toys-learning-education-i3733219883.html>. Acesso em: 30 maio. 2024.

LI, J. et al. Nanofluid research and applications: A review. **International Communications in Heat and Mass Transfer**, v. 127, p. 105543, out. 2021.

Docusign Envelope ID: 92752F7F-30E8-4100-890A-B17A95D5D77D



LUNARDI, C. N. et al. Experimental methods in chemical engineering: Zeta potential. **The Canadian Journal of Chemical Engineering**, v. 99, n. 3, p. 627–639, 12 mar. 2021.

MARKIN, A. V.; MARKINA, N. E. Experimenting with Plasmonic Copper Nanoparticles to Demonstrate Color Changes and Reactivity at the Nanoscale. **Journal of Chemical Education**, v. 96, n. 7, p. 1438–1442, 9 jul. 2019.

MASUDA, H. et al. Alteration of Thermal Conductivity and Viscosity of Liquid by Dispersing Ultra-Fine Particles. Dispersion of Al2O3, SiO2 and TiO2 Ultra-Fine Particles. **Netsu Bussei**, v. 7, n. 4, p. 227–233, 1993.

MATOS, C. R. S. **SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO DE NANOPARTÍCULAS DE SEMICONDUTORES METÁLICOS DO TIPO II-VI**. São Cristovão: Universidade Federal de Sergipe, 2012.

MONSHI, A.; FOROUGHI, M. R.; MONSHI, M. R. Modified Scherrer Equation to Estimate More Accurately Nano-Crystallite Size Using XRD. **World Journal of Nano Science and Engineering**, v. 02, n. 03, p. 154–160, 2012.

NIKKHAH, V. et al. Particulate fouling of CuO–water nanofluid at isothermal diffusive condition inside the conventional heat exchanger-experimental and modeling. **Experimental Thermal and Fluid Science**, v. 60, p. 83–95, 1 jan. 2015.

PARDAKHE, P. K. et al. A Review on Basics of Heat Exchanger. **International Research Journal of Engineering and Technology**, v. 6, n. 10, p. 416–420, 2019.

PARVEEN, F. et al. Copper nanoparticles: Synthesis methods and its light harvesting performance. **Solar Energy Materials and Solar Cells**, v. 144, p. 371–382, jan. 2016.

PATEL, D. et al. A Review on UV Visible Spectroscopy. **International Journal of Creative Research Thoughts (IJCRT)**, v. 10, n. 10, 2022.

PEIRIS, S.; MCMURTRIE, J.; ZHU, H.-Y. Metal nanoparticle photocatalysts: emerging processes for green organic synthesis. **Catalysis Science & Technology**, v. 6, n. 2, p. 320–338, 2016.

RAMYADEVI, J. et al. Copper nanoparticles synthesized by polyol process used to control hematophagous parasites. **Parasitology Research**, v. 109, n. 5, p. 1403–1415, nov. 2011.

REN21 RENEWABLES NOW. **Renewables 2019 Global Status Report**. Paris: [s.n.].

ROYAL SOCIETY OF CHEMISTRY. **Ultraviolet - Visible Spectroscopy (UV)**, 2009. (Nota técnica).

SENTHILRAJA, S.; VIJAYAKUMAR, K.; GANGADEVI, R. A comparative study on thermal conductivity of Al2O3/water, CuO/water and Al2O3–CuO/water

Docusign Envelope ID: 92752F7F-30E8-4100-890A-B17A95D5D77D



nanofluids. **Digest Journal of Nanomaterials and Biostructures**, v. 10, n. 4, p. 1449–1458, 2015.

SERRANO-LOTINA, A. et al. Zeta potential as a tool for functional materials development. **Catalysis Today**, v. 423, p. 113–862, nov. 2023.

SHARAF, O. Z.; TAYLOR, R. A.; ABU-NADA, E. On the colloidal and chemical stability of solar nanofluids: From nanoscale interactions to recent advances. **Physics Reports**, v. 867, p. 1–84, 25 jun. 2020.

SIGMA ALDRICH. **Tabela de espectro IV**. Disponível em: <https://www.sigmaaldrich.com/BR/pt/technical-documents/technical-article/analytical-chemistry/photometry-and-reflectometry/ir-spectrum-table>. Acesso em: 29 set. 2023.

THE BRITISH MUSEUM. **The Lycurgus Cup**. Disponível em: <https://www.britishmuseum.org/collection/object/H_1958-1202-1>. Acesso em: 28 maio. 2024.

THE ENGINEERING TOOLBOX. **Prandtl Number**. Disponível em: <https://www.engineeringtoolbox.com/prandtl-number-d_1068.html>. Acesso em: 3 out. 2023.

WANG, X.-Q.; MUJUMDAR, A. S. A REVIEW ON NANOFLUIDS - PART I: THEORETICAL AND NUMERICAL INVESTIGATIONS. **Brazilian Journal of Chemical Engineering**, v. 25, n. 4, p. 613–630, 2008.

WOŹNIAK-BUDYCH, M. J.; STASZAK, K.; STASZAK, M. Copper and Copper-Based Nanoparticles in Medicine—Perspectives and Challenges. **Molecules**, v. 28, n. 18, p. 6687, 18 set. 2023.

YOUNES, H. et al. Thermal Conductivity of Nanofluids: Review. **Journal of Nanofluids**, v. 4, n. 2, p. 107–132, 1 jun. 2015.