

Caio Carvalho dos Santos

**“Síntese de nanopartículas de sulfeto de cobre, preparação e estabilidade coloidal de fluidos trocadores de calor em meio aquoso.”**

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

Orientador: Profº Dr. Miguel Jafelicci Junior.

Araraquara

2015

CAIO CARVALHO DOS SANTOS

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

Araraquara, 04 de março de 2015.

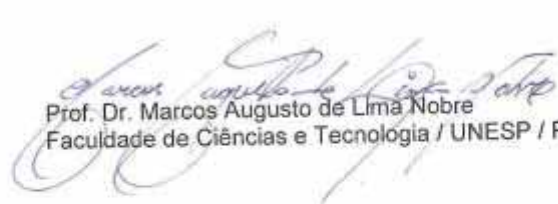
BANCA EXAMINADORA



Prof. Dr. Miguel Jafelicci Júnior - (Orientador)  
Instituto de Química / UNESP / Araraquara - SP



Prof. Dr. Pedro Henrique Cury Camargo  
Instituto de Química / USP / São Paulo - SP.



Prof. Dr. Marcos Augusto de Lima Nobre  
Faculdade de Ciências e Tecnologia / UNESP / Presidente Prudente - SP

## Súmula Curricular

### Dados pessoais

Nome: Caio Carvalho dos Santos

E-mail: caio.cvs@hotmail.com

### Dados Curriculares

#### Formação

#### acadêmica/titulação:

2013 - 2015

Mestrado em Química

Universidade Estadual Paulista Júlio de Mesquita Filho, UNESP, Instituto de Química de Araraquara, São Paulo, Brasil.

Título: Síntese, preparação e estabilidade coloidal de fluidos trocadores de calor a base de nanopartículas de sulfeto de cobre em meio aquoso.

Orientador: Miguel Jafelicci Junior

Bolsista da: Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior

2008 – 2012

Graduação em Licenciatura em Química.

Universidade Estadual Paulista Júlio de Mesquita Filho, UNESP, Instituto de Química de Araraquara, São Paulo, Brasil.

#### Formação

#### complementar:

2012

Curso de curta duração em ilhas interdisciplinares de racionalidade no processo de alfabetização científica Universidade Estadual Paulista Júlio de Mesquita Filho, UNESP, São Paulo, Brasil.

2011

Curso na disciplina de Cristalografia, disciplina obrigatória

|                       |                                                                                                                                                                                                                            |
|-----------------------|----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|
|                       | do curso de química (bacharelado) com carga horária de 60 horas.                                                                                                                                                           |
| 2011                  | Curso na disciplina de Físico-Química de superfícies, disciplina obrigatória do curso de química (bacharelado) com carga horária de 30 horas                                                                               |
| 2010                  | Curso de curta duração em Química Limpa. Universidade Estadual Paulista Júlio de Mesquita Filho, UNESP, São Paulo, Brasil.                                                                                                 |
| 2009                  | Curso de curta duração em Histórias em quadrinhos promovendo a inclusão digital no ensino de ciências/química. Universidade Estadual Paulista Júlio de Mesquita Filho, UNESP, São Paulo, Brasil.                           |
| 2008                  | Curso de curta duração em; Algumas experiências de Sala de Química com o uso do Computador. Universidade Estadual Paulista Júlio de Mesquita Filho, UNESP, São Paulo, Brasil.                                              |
| 2008                  | Curso de curta duração em: Química e investigação criminalística Universidade Estadual Paulista Júlio de Mesquita Filho, UNESP, São Paulo, Brasil.                                                                         |
| Atuação profissional: |                                                                                                                                                                                                                            |
| 2013                  | Monitor sob a supervisão do Prof. Dr. Rodrigo Fernando Costa Marques, junto à XVIII Disciplina intersemestral do Grupo Químicas Integradas – G6 “Biocombustíveis: Fontes de energia renováveis para um mundo sustentável”. |
| 2010-2012             | Vínculo: Bolsista da CNPq, enquadramento funcional: Iniciação científica Estudo da estabilidade coloidal de dispersões de nanopartículas magnéticas, Carga 12 horas, Regime: Dedicção exclusiva.                           |
| 2009                  | Vínculo: Bolsista de apoio acadêmico a extensão II-BAAE II, enquadramento funcional: monitor – Programa de ensino de ciências PROENC, Carga horária: 12 horas, Regime: Dedicção exclusiva.                                 |

2008 Vínculo: Bolsista de apoio acadêmico a extensão II-BAAE II, enquadramento funcional: monitor – Ciência vai à escola - CVE, Carga horária: 12 horas, Regime: Dedicação exclusiva.

Produção  
bibliográfica:

Artigos completos  
publicados em  
periódicos

2013 Doi: 10.1007/s11051-013-1824-x

VIALI, W. R. ; SILVA NUNES, E. ; SANTOS, C. C.; SILVA, SEBASTIÃO W. ; ARAGÓN, F. H.; COAQUIRA, J. A. H. ; MORAIS, P. C. ; JAFELICCI, M. . PEGylation of SPIONs by polycondensation reactions: a new strategy to improve colloidal stability in biological media. Journal of Nanoparticle Research, v. 15, p. 1824, 2013.

Citações:1

Trabalhos publicados  
em anais e eventos  
(resumo/ resumo  
expandido)

2014 Santos, C. C., Assis, D. R., Viali, W. R., Nunes, E. S., Moreira, T. A., Nascimento, F. J., Ribatski, G., Jafelicci Junior, M., One-pot synthesis copper sulfide based nanofluids for heat transfer applications In: XIII Encontro da Sociedade Brasileira de Pesquisa em Materiais, 2014, João Pessoa, PB. Livro de resumos do 13° Encontros da Sociedade Brasileira de Pesquisa em Materiais. , 2014

(Congresso,  
Apresentação de  
trabalho).

2012 Santos, C.. C, Viali, W. R., Jafelicci Junior, M., Estudo do

efeito da diluição na estabilidade coloidal de fluidos magnéticos de ferrita de cobalto  $\text{CoFe}_2\text{O}_4$ . 2012 (Congresso, Apresentação de trabalho). Referências adicionais: Brasil/Português; Local: Águas de Lindóia –SP : Evento: XXXV Reunião Anual da Sociedade Brasileira de Química.

2012

Santos, C.. C, Viali, W. R., Jafelicci Junior, M., Estudo da estabilidade coloidal de fluidos de ferrita de cobalto. 2012 (Congresso, Apresentação de trabalho).

Referências adicionais: Brasil/Português; Local: Instituto de Química - Araraquara; Cidade: Araraquara; Evento: XXIV Congresso de Iniciação Científica – UNESP.

2011

Santos, C.. C, Viali, W. R., Jafelicci Junior, M., Estudo sobre a estabilidade coloidal de nanopartículas magnéticas de ferrita de cobalto  $\text{CoFe}_2\text{O}_4$  em fluidos magnéticos. 2011 (Congresso, Apresentação de trabalho). Referências adicionais: Brasil/Português; Local: Instituto de Química - Araraquara; Cidade: Araraquara; Evento: XXIII Congresso de Iniciação Científica – UNESP.

### ***Dedicatória***

Dedico primeiramente à minha Mãe, Mariza pela força e pelo apoio sempre me incentivando a estudar e buscar meus objetivos superar os desafios impostos pela vida, ao meu pai pela força e compreensão em momentos difíceis.

À minha namorada, Fernanda pelo apoio, incentivo e auxílio nos momentos que mais precisei, pelo seu companheirismo carinho e amor.

## **AGRADECIMENTOS**

Ao professor doutor Miguel Jafelicci Júnior pela orientação, incentivo e compreensão, e pela confiança no desenvolvimento do trabalho.

Ao doutor Wesley Renato Viali que motivou o desenvolvimento do trabalho, que me incentivou nos momentos de dificuldades e coorientou as atividades de pesquisa, além de ter ensinado muito no laboratório desde a minha iniciação científica.

A todos os atuais alunos do laboratório de Materiais Magnéticos e Coloides, pela força, pela paciência, pelas discussões e reflexões que pudemos viver em nosso ambiente de trabalho. Aqueles mais velhos que hoje já não se encontram no grupo, mas que quando faziam parte me ensinaram e contribuíram para meu aperfeiçoamento e minha formação no grupo.

Aos meus colegas de graduação, Gustavo e Davi, que embora tenhamos seguidos em áreas diferentes sempre que possível estavam presentes para nos distrairmos e relembrarmos a época de graduação.

Aos técnicos e servidores do Instituto de Química que direta ou indiretamente forneceram condições para que o trabalho pudesse ser executado com sucesso.

Ao Laboratório de Microscopia Eletrônica LME/LNNano/CNPEM pelas análises de microscopia eletrônica de transmissão.

Às agências financiadoras, em especial à CAPES pela Bolsa de Mestrado concedida.

À todos mencionados eu agradeço muito.



“O começo de todas as ciências  
é o espanto de as coisas serem o que são”. (Aristóteles)

“God made solids but surfaces are work of the devil.”  
(Wolfgang Pauli)

## RESUMO

A busca por novos materiais com propriedades físicas e químicas melhoradas tem se intensificado nos últimos anos devido aos avanços na área da nanotecnologia. Esses avanços tem permitido a miniaturização e o aumento no desempenho de diversos sistemas e dispositivos. Nesse contexto tem se intensificado a busca por modos de aumentar a condutividade térmica ( $k$ ) de sistemas trocadores de calor, através do emprego de nanofluidos, que consistem na dispersão da nanomateriais em um fluido trocador de calor tradicional (água, etileno glicol e óleos). Essa dispersão visa permitir um grande aumento na taxa de transferência de calor dos dispositivos trocadores de calor. Os nanofluidos devem ser estáveis por longos períodos de tempo, para isso deve-se tentar inibir as tendências de agregação destes nanomateriais, através do uso de estratégias de proteção e estabilização das nanopartículas que o compõem. O uso de tais estratégias de estabilização da dispersão está correlacionando ao estudo da estabilidade de sistemas coloidais. Neste trabalho, foram obtidos nanofluidos aquosos contendo nanopartículas de sulfeto de cobre estáveis por longos períodos. O fluido aquoso é vantajoso por apresentar maior condutividade térmica entre os fluidos tradicionais, além de sua baixa toxicidade quando comparado a fluidos orgânicos. A obtenção de nanopartículas de cobre em meio aquoso é um desafio à estabilidade coloidal da dispersão formada, devido à oxidação das nanopartículas metálicas. Foram testados vários agentes de superfície para preparar nanofluidos aquosos estáveis. O nanofluido com alta estabilidade química e coloidal foi produzido com ácido tioglicólico como agente de superfície. A presença do grupo mercapto deste reagente levou à formação de nanopartículas de sulfeto cobre com estabilidade coloidal superior a 389 dias. As partículas foram caracterizadas em relação à morfologia e à distribuição de tamanho por microscopia eletrônica de transmissão (TEM) e microscopia eletrônica de varredura (MEV). A estabilidade coloidal dos nanofluidos foi avaliada através de medidas de potencial zeta e espalhamento dinâmico de luz. A condutividade térmica do nanofluido foi avaliada pelo método da sonda linear e o nanofluido produzido teve um aumento médio de 38% em relação ao fluido base aquoso.

**Palavras-Chave:** Estabilidade coloidal, nanofluidos, condutividade térmica, redução química e sulfeto de cobre.

## ABSTRACT

The search for new materials with improved physical and chemical properties has intensified in recent years due to advances in nanotechnology. These advances have allowed the miniaturization and increased performance of various systems and devices. In this context has intensified the search for ways to increase the thermal conductivity ( $k$ ) heat exchanger systems, through nanofluids employment, involving the dispersion of nanomaterials in a traditional fluid heat exchanger (water, ethylene glycol and oils). This dispersion is designed to enable a large increase in heat transfer rate of heat exchangers devices. Nanofluids must be stable for long periods of time, so it should try to inhibit the aggregation trends of these nanomaterials, through the use of protective strategies and stabilization of nanoparticles that comprise it. The use of such dispersion stabilization strategies are correlated to study the stability of colloidal systems. In this paper, nanofluids containing stable aqueous copper sulfide nanoparticles for long periods were obtained. The aqueous fluid is advantageous due to its higher thermal conductivity between traditional fluids, in addition to its low toxicity compared to body fluids. Obtaining copper nanoparticles in aqueous medium is a challenge to the stability of the colloidal dispersion formed due to oxidation of metallic nanoparticles. Various surfactants were tested to prepare stable aqueous nanofluids. The nanofluid with high chemical stability and was colloidal produced with thioglycolic acid as surfactant. The presence of mercapto group in this reaction led to the formation of copper sulfide nanoparticles with colloidal stability more than 389 days. The particles were characterized for morphology and size distribution by transmission electron microscopy (TEM) and scanning electron microscopy (SEM). The colloidal stability of nanofluids was assessed by zeta potential measurements and dynamic light scattering. The thermal conductivity of nanofluid was evaluated by the method of linear probe and produced nanofluid had an average 38% increase over the fluid aqueous base.

**Key Words:** Stability colloidal nanofluids, thermal conductivity, chemical reduction and copper sulfide.

## LISTA DE FIGURAS

|                                                                                                                                                                                                                                          |    |
|------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|----|
| Figura 1: Painel do software de aquisição de dados para obtenção da condutividade térmica das amostras, o software foi desenvolvido pelo laboratório de engenharia mecânica da USP de São Carlos. ....                                   | 28 |
| Figura 2: Nanofluido estável.....                                                                                                                                                                                                        | 31 |
| Figura 3: Nanofluido parcialmente estável e não estável. ....                                                                                                                                                                            | 31 |
| Figura 4: Micrografias (MEV) das amostras; a) NfCuEG0.004TGA120C120m b) NfCuDEG0.004TGA120C120m c) NfCuTTEG0.004TGA120C120m d) NfCuTEG0.004TGA120C120m e) NfCuTEG0.004TGA120C120m f) NfCuÁgua0.004TGA120m.....                           | 34 |
| Figura 5: Difratomogramas de raios-X das amostras NfCuTEG0.002TGA140C120m, NfCuTEG0.002TGA140C240m e NfCuTEG0.002MPA140C120m. ....                                                                                                       | 36 |
| Figura 6: Espectro de XPS da amostra revestida com Ácido Tioglicólico. ....                                                                                                                                                              | 38 |
| Figura 7: Espectro de XPS da amostra sem Ácido Tioglicólico.....                                                                                                                                                                         | 38 |
| Figura 8: Espectro de XPS de Cu 2p <sub>3/2</sub> amostra com ácido Tioglicólico.....                                                                                                                                                    | 39 |
| Figura 9: Espectro de XPS de Cu 2p <sub>3/2</sub> amostra sem ácido Tioglicólico.....                                                                                                                                                    | 39 |
| Figura 10: Espectro Auger C 1s amostra com revestimento. ....                                                                                                                                                                            | 39 |
| Figura 11: Espectro Auger C 1s amostra com revestimento. ....                                                                                                                                                                            | 39 |
| Figura 12: Espectro de XPS de O 1s amostra revestida. ....                                                                                                                                                                               | 41 |
| Figura 13: Espectro de XPS de O 1s da amostra sem revestimento. ....                                                                                                                                                                     | 41 |
| Figura 14: Espectro de XPS S 2p Amostra com TGA. ....                                                                                                                                                                                    | 42 |
| Figura 15: Espectro de XPS de C 1s amostra com revestimento.....                                                                                                                                                                         | 43 |
| Figura 16: Espectro de XPS de C 1s amostra com revestimento.....                                                                                                                                                                         | 43 |
| Figura 17: Espectros no infravermelho dos precursores e da amostra PEG0.002TGAPEGlado.....                                                                                                                                               | 45 |
| Figura 18: Espectros no infravermelho dos nanofluidos.....                                                                                                                                                                               | 46 |
| Figura 19: Curva de Tg/DTA da amostra NfCuTEG0.002TGA140C120m. ....                                                                                                                                                                      | 48 |
| Figura 20: Medidas de DSC para os nanofluidos NfCuTEG0.002TGA140C120m e NfCuTEG0.002MPA140C120m.....                                                                                                                                     | 49 |
| Figura 21: Micrografias eletrônicas de transmissão (MET) da NfCuTEG0.004TGA140C120m as imagens de a, b e c são regiões diferentes da mesma amostra, a letra d apresenta o histograma de distribuição de tamanhos das nanopartículas..... | 50 |

|                                                                                                                                                                                                                                                 |    |
|-------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|----|
| Figura 22: Micrografias eletrônicas de transmissão (MET) NfCuTEG0.002TGA140C120m e gráfico da distribuição de tamanho das amostras. ....                                                                                                        | 51 |
| Figura 23: Micrografias eletrônicas de transmissão (MET) da NfCuTEG0.002TGA140C120mPEGlado e gráfico da distribuição de tamanho das amostras.....                                                                                               | 52 |
| Figura 24: Micrografias eletrônicas de transmissão (MET) da amostra NfCuTEGREDD0.002TGA140C120m e gráfico da distribuição de tamanho das amostras.....                                                                                          | 53 |
| Figura 25: Micrografias eletrônicas de transmissão (MET) da amostra NfCuTEG120C120m e gráfico da distribuição de tamanho das amostras. ....                                                                                                     | 54 |
| Figura 26: Fotomicrografias eletrônicas de transmissão (MET) da NfCuTEG0.002TGA140C120mUp as imagens de a, b e c são regiões diferentes da mesma amostra, a letra d apresenta o histograma de distribuição de tamanhos das nanopartículas. .... | 55 |
| Figura 27: Microscopia de alta resolução da NfCuTEG0.002TGA140C120m e análise por FFT.....                                                                                                                                                      | 56 |
| Figura 28: Curva de calibração da absorção atômica de íons de cobre.....                                                                                                                                                                        | 57 |
| Figura 29: Fotografia das amostras que tiveram seu diâmetro hidrodinâmico ( $D_h$ ) analisados, da esquerda para direita estão os nanofluidos de TGA com as seguintes frações volumétricas 0,12%, 0,024% e 0,005% .....                         | 61 |
| Figura 30: Fotografia das amostras, 14 dias após a imagem inicial (figura 29), a) TGA 0,12%, b) TGA 0,024%, c) TGA 0,005%, d) TGA 0,12% na cubeta de análise, e) TGA 0,024% na cubeta de análise e f) TGA 0,005% na cubeta de análise. ....     | 62 |
| Figura 31: Potencial Zeta (mV) em função do pH para o nanofluido NfCuTEG0.002TGA140C120mUp. ....                                                                                                                                                | 63 |
| Figura 32: Potencial Zeta (mV) em função do pH para o nanofluido NfCuTEG0.002MPA140C120mUp.....                                                                                                                                                 | 64 |
| Figura 33: <b>Variação do diâmetro hidrodinâmico em função da temperatura NfCuTEG0.002TGA140C120mUp.</b> ....                                                                                                                                   | 65 |
| Figura 34: Diâmetro hidrodinâmico versus temperatura aquecendo e resfriando NfCuTEG0.002TGA140C120mUp. ....                                                                                                                                     | 66 |
| Figura 35: Variação do diâmetro hidrodinâmico do fluido diluído 10 x em função da temperatura aquecendo e resfriando. ....                                                                                                                      | 67 |

|                                                                                                                            |    |
|----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|----|
| Figura 36: Variação do diâmetro hidrodinâmico do fluido diluído 100x em função da temperatura aquecendo e resfriando. .... | 67 |
| Figura 37: Histogramas da condutividade térmica em função da temperatura para os nanofluidos estudados. ....               | 72 |
| Figura 38: Condutividade térmica em função da temperatura. ....                                                            | 73 |
| Figura 39: Condutividade térmica e diâmetro hidrodinâmico em função da temperatura para o nanofluido TGA 0,12%. ....       | 74 |
| Figura 40: Condutividade térmica e diâmetro hidrodinâmico em função da temperatura para o nanofluido TGA 0,01%. ....       | 75 |
| Figura 41 Condutividade térmica e diâmetro hidrodinâmico em função da temperatura para o nanofluido TGA 0,001%. ....       | 76 |

**LISTA DE ESQUEMAS**

|                                                                                                                                     |    |
|-------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|----|
| Esquema 1: Fluxograma de obtenção dos nanofluidos.....                                                                              | 18 |
| Esquema 2: Esquema experimental.....                                                                                                | 19 |
| Esquema 3: Fluxograma de obtenção dos nanofluidos com revestimento de polímeros.....                                                | 19 |
| Esquema 4: Reagentes utilizados como agentes de superfície das nanopartículas sintetizadas. ....                                    | 20 |
| Esquema 5: Reagentes utilizados como solvente das nanopartículas sintetizadas. ....                                                 | 21 |
| Esquema 6: Nomenclatura adotada para amostra dos nanofluidos sintetizados. ....                                                     | 22 |
| Esquema 7: Diagrama esquemático da Sonda Hukseflux TP-08 e da célula enjaquetada utilizada na medida de condutividade térmica. .... | 27 |
| Esquema 8: Diagrama esquemático do sistema utilizado na medida da condutividade térmica dos nanofluidos. ....                       | 27 |
| Esquema 9: Software de linearização utilizado para o cálculo da condutividade térmica dos nanofluidos. ....                         | 29 |

## LISTA DE TABELAS

|                                                                                                    |    |
|----------------------------------------------------------------------------------------------------|----|
| Tabela 1: Comparação entre micro e nanopartículas utilizadas em fluidos trocadores de calor. ....  | 9  |
| Tabela 2: Propriedades físico-químicas dos sulfetos de cobre. ....                                 | 13 |
| Tabela 3: Reagentes utilizados. ....                                                               | 17 |
| Tabela 4: Parâmetro das sínteses em função do agente de superfície.....                            | 30 |
| Tabela 5: Parâmetros experimentais dos fluidos em relação ao solvente.....                         | 32 |
| Tabela 6: Parâmetros de síntese. ....                                                              | 33 |
| Tabela 7: Parâmetros de síntese. ....                                                              | 36 |
| Tabela 8: Planos dos difratogramas da figura 13.....                                               | 37 |
| Tabela 9: Valores e atribuições dos picos de XPS da amostra revestida com Ácido Tioglicólico.....  | 38 |
| Tabela 10: Valores e atribuições dos picos de XPS da amostra revestida sem Ácido Tioglicólico..... | 38 |
| Tabela 11: Valores e atribuições do Cu 2p <sub>3/2</sub> com revestimento. ....                    | 39 |
| Tabela 12: Valores e atribuições do Cu 2p <sub>3/2</sub> sem revestimento. ....                    | 39 |
| Tabela 13: Valores e atribuições C 1s.....                                                         | 40 |
| Tabela 14: Valores e atribuições C 1s sem revestimento. ....                                       | 40 |
| Tabela 15: Valores e atribuições amostra revestida.....                                            | 41 |
| Tabela 16: Valores e atribuições amostra não revestida.....                                        | 41 |
| Tabela 17: Atribuições S 2p. ....                                                                  | 42 |
| Tabela 18: Valores e atribuições Figura 9.....                                                     | 43 |
| Tabela 19: Valores e atribuições Figura 10.....                                                    | 43 |
| Tabela 20: Proporção dos elementos das amostras obtidas por XPS em porcentagem atômica.....        | 44 |
| Tabela 21: Parâmetros de síntese. ....                                                             | 44 |
| Tabela 22: Parâmetros de síntese. ....                                                             | 48 |
| Tabela 23: Parâmetros de síntese. ....                                                             | 50 |
| Tabela 24: Parâmetros de síntese. ....                                                             | 65 |
| Tabela 25 : Medidas de condutividade térmica com glicerina para a calibração da sonda. ....        | 68 |
| Tabela 26: Medidas de condutividade térmica para água filtrada e borbulhada com argônio. ....      | 70 |



## LISTA DE SÍMBOLOS E ABREVIATURAS

|                                |                                                          |
|--------------------------------|----------------------------------------------------------|
| AA                             | Ácido L(+) Ascórbico                                     |
| Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | Alumina (Óxido de Alumínio)                              |
| ANL                            | Laboratório Nacional Argonne                             |
| AS                             | Agente de Superfície                                     |
| °C (graus Celsius)             | Unidade de temperatura                                   |
| CA                             | Ácido Cítrico                                            |
| C <sub>p</sub>                 | Calor específico a pressão constante                     |
| D                              | Coeficiente de difusão                                   |
| DEG                            | Dietilenoglicol                                          |
| D <sub>h</sub>                 | Diâmetro hidrodinâmico                                   |
| DTA                            | Análise Térmica Diferencial                              |
| D <sub>TEM</sub>               | Diâmetro médio por microscopia eletrônica de transmissão |
| EDS                            | Espectroscopia de energia dispersiva de raios X          |
| EG                             | Etilenoglicol                                            |
| f(ka)                          | Função de Henry                                          |
| HCl                            | Ácido clorídrico                                         |
| HR-TEM                         | Microscopia eletrônica de alta resolução                 |
| K                              | Condutividade Térmica                                    |
| K (Kelvin)                     | Unidade de temperatura                                   |
| k <sub>b</sub>                 | Constante de Boltzmann                                   |
| K <sub>camada</sub>            | Condutividade térmica da nanocamada                      |
| k <sub>eff</sub>               | Condutividade térmica específica da solução              |
| k <sub>f</sub>                 | Condutividade térmica do líquido                         |
| k <sub>p</sub>                 | Condutividade térmica do sólido                          |
| k <sub>pe</sub>                | Condutividade térmica modificada                         |
| M                              | Metro, unidade de comprimento                            |
| MPA                            | Ácido Mercaptopropiônico                                 |
| Np                             | Nanopartícula                                            |
| PEG                            | Polietilenoglicol                                        |
| PEGlação                       | Esterificação com polímero PEG                           |

|                    |                                         |
|--------------------|-----------------------------------------|
| PVP                | Polivinilpirrolidona                    |
| SEM                | Microscopia Eletrônica de Varredura     |
| $S^\circ$          | Entropia padrão                         |
| $\text{SiO}_2$     | Sílica (Óxido de silício)               |
| T                  | Temperatura                             |
| TEG                | Trietilenoglicol                        |
| TEM                | Microscopia Eletrônica de Transmissão   |
| $\text{TiO}_2$     | Titânia (Óxido de titânio)              |
| TG                 | Análise Termogravimétrica               |
| TGA                | Ácido tioglicólico                      |
| Triglima           | Trietilenoglicoldimetileter             |
| TTEG               | Tetraetilenoglicol                      |
| $U_e$              | Mobilidade eletroforética               |
| W                  | Watts                                   |
| XRD                | Difratometria de raios X                |
| $\Delta H_f^\circ$ | Entalpia padrão de formação             |
| $\Delta G_f$       | Energia de Gibbs padrão de formação     |
| $\Delta T$         | Variação de temperatura                 |
| Z                  | Potencial Zeta                          |
| $\xi$              | Constante dielétrica                    |
| $\Phi$             | Fração volumétrica                      |
| $\phi_m$           | Fração Massica                          |
| $\rho_f$           | Massa específica do líquido             |
| $\rho_p$           | Massa específica do sólido              |
| $\Gamma$           | Razão da nanocamada por $K_p$           |
| B                  | razão nanocamada pelo raio da partícula |

## Sumário

|                                                                                              |    |
|----------------------------------------------------------------------------------------------|----|
| 1. Introdução .....                                                                          | 1  |
| 1.1. Motivação.....                                                                          | 1  |
| 1.2. Revisão Bibliográfica .....                                                             | 2  |
| 1.2.1 Origem dos nanofluidos .....                                                           | 2  |
| 1.2.2 Os desafios da refrigeração.....                                                       | 3  |
| 1.2.3 Método tradicional de refrigeração.....                                                | 3  |
| 1.2.4 Histórico dos nanofluidos.....                                                         | 4  |
| 1.2.5 Avanços recentes dos nanofluidos.....                                                  | 5  |
| 1.2.6 Importância do tamanho dos nanomateriais.....                                          | 8  |
| 1.2.7 Síntese de nanofluidos .....                                                           | 9  |
| 1.2.8 Síntese de nanomateriais .....                                                         | 10 |
| 1.2.9 Os modelos matemáticos para predição da condutividade térmica de suspensões.....       | 13 |
| 2. Objetivos .....                                                                           | 16 |
| 3. Experimental .....                                                                        | 17 |
| 3.1. Materiais .....                                                                         | 17 |
| 3.2. Métodos .....                                                                           | 17 |
| 3.2.1 Síntese das nanopartículas a base de cobre .....                                       | 18 |
| 3.2.2 Esterificação dos nanofluidos com polímeros.....                                       | 19 |
| 3.2.3 Agentes de superfície.....                                                             | 20 |
| 3.2.4 Solventes.....                                                                         | 20 |
| 3.2.5 Nomenclatura do nanofluido .....                                                       | 21 |
| 3.3 Caracterização .....                                                                     | 22 |
| 3.3.1 Microscopia Eletrônica de Varredura (SEM) e Espectroscopia de energia dispersiva (EDS) | 22 |
| 3.3.2 Difractometria de Raios X (XRD) .....                                                  | 23 |
| 3.3.3 Espectroscopia de fotoemissão de elétrons excitados por Raios X (XPS).....             | 23 |
| 3.3.4 Espectroscopia no Infravermelho (IR).....                                              | 23 |
| 3.3.5 Análise térmica (TG) .....                                                             | 24 |

|                                                                                                                           |    |
|---------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|----|
| 3.3.6 Calorimetria exploratória diferencial (DSC) .....                                                                   | 24 |
| 3.3.7 Microscopia Eletrônica de transmissão (TEM) e Microscopia Eletrônica de Transmissão de alta resolução (HR-TEM)..... | 24 |
| 3.3.8 Espectroscopia de Absorção Atômica em Chama .....                                                                   | 25 |
| 3.3.9 Diâmetro Hidrodinâmico ( $D_h$ ).....                                                                               | 25 |
| 3.3.10 Potencial Zeta ( $\zeta$ ) .....                                                                                   | 25 |
| 3.3.11 Diâmetro hidrodinâmico em função da temperatura.....                                                               | 26 |
| 3.3.12 Condutividade térmica .....                                                                                        | 26 |
| 4. Resultados e Discussão .....                                                                                           | 30 |
| 4.1 Síntese de nanofluidos a base de cobre com diferentes agentes de superfície .....                                     | 30 |
| 4.1.1 Síntese de nanofluidos a base de cobre e ácido tioglicólico em função de diferentes solventes. ....                 | 31 |
| 4.1.2 Síntese de nanofluidos a base de cobre ácido tioglicólico otimização dos parâmetros de síntese. ....                | 32 |
| 4.2.1 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) e Espectroscopia de energia dispersiva (EDS)....                          | 33 |
| 4.2.2 Difractometria de Raios X (DRX) .....                                                                               | 35 |
| 4.2.3 Espectroscopia de fotoemissão de elétrons excitados por Raios-X (XPS) .....                                         | 37 |
| 4.2.4 Espectroscopia no Infravermelho (IR).....                                                                           | 44 |
| 4.2.5 Análise termogravimétrica e Análise diferencial Termogravimétrica (TG e DTA) .....                                  | 47 |
| 4.2.6 Calorimetria exploratória diferencial (DSC) .....                                                                   | 48 |
| 4.2.7 Microscopia Eletrônica de transmissão (TEM).....                                                                    | 49 |
| 4.2.8 Espectroscopia de Absorção Atômica de chama .....                                                                   | 56 |
| 4.2.8.1 Cálculo da fração volumétrica dos nanofluidos .....                                                               | 58 |
| 4.2.9 Diâmetro Hidrodinâmico.....                                                                                         | 60 |
| 4.2.10 Potencial Zeta.....                                                                                                | 62 |
| 4.2.10 Medidas de diâmetro hidrodinâmico em função da temperatura. ....                                                   | 65 |
| 4.2.11 Condutividade Térmica .....                                                                                        | 68 |
| 4. Conclusão .....                                                                                                        | 77 |

|                       |    |
|-----------------------|----|
| 5. Perspectivas ..... | 78 |
| Referências.....      | 79 |

## **1. Introdução**

### **1.1. Motivação**

Materiais com condutividade térmica eficiente tem despertado grande interesse tanto na área acadêmica como na indústria. Fluidos com alta condutividade térmica desempenham papel fundamental na refrigeração e no desenvolvimento de diversos equipamentos como por exemplo, em transformadores onde sua condutividade térmica permite uma refrigeração eficiente. Embora, a refrigeração seja fundamental no uso de diversos sistemas, os fluidos tradicionalmente utilizados apresentam baixa capacidade de troca de calor<sup>1-3</sup>. A baixa condutividade térmica dos fluidos tradicionais torna necessário o aumento da área de contato do objeto a ser refrigerado com o refrigerante para ampliar a troca de calor com o fluido refrigerante <sup>4</sup>. No entanto, esse método gera o aumento indesejado no tamanho dos componentes dos sistemas, e impossibilita a miniaturização de equipamentos e dispositivos.

Com os avanços da nanotecnologia e da engenharia a refrigeração o desempenho de trocadores de calor passou a ser um desafio. Sistemas miniaturizados apresentam componentes capazes de gerar grandes quantidades de calor, e para promover o resfriamento adequado de tais sistemas, existe a necessidade urgente da produção de novos materiais com propriedades térmicas eficientes<sup>2; 5; 6</sup>. Pesquisadores de diversas áreas da ciência, tais como a química, a física e as engenharias tem se dedicado ao estudo destes novos materiais<sup>1; 7</sup>.

Os fluidos utilizados como trocadores de calor são conhecidos como nanofluidos e consistem da dispersão de nanomateriais sólidos em um fluido tradicional<sup>7</sup>, tal como água ou etilenoglicol ou óleos. Esses nanomateriais apresentam tamanho entre 1 a 100 nm, cujos principais tipos estudados na literatura são: os materiais metálicos (ouro, prata, cobre, etc.) os materiais não metálicos constituídos principalmente por óxidos metálicos (titânia, alumina, óxido de cobre entre outros) os derivados de carbono (constituído principalmente por nanotubos de carbono e grafenos), os materiais cerâmicos, e mais recentemente os sulfetos de metais. Já os fluidos tradicionalmente utilizados são principalmente aqueles já utilizados como fluido de refrigeração, tais como água, etilenoglicol e óleos<sup>3; 5</sup>.

Nanofluidos são materiais com grande eficiência térmica e são promissores para a resolução do atual desafio da refrigeração, qual seja permitir a troca de calor

em altas temperaturas e em pequenas áreas. Contudo, para que o uso desses novos materiais torne-se possível faz-se necessário que o nanofluido seja estável nas condições de trabalho. Nesse sentido, o uso de estratégias de estabilização dos nanomateriais é crucial para o desenvolvimento de nanofluidos, pois as interações das nanopartículas levam à aglomeração destas e consequentemente à sedimentação, que gera a perda da eficiência térmica e pode gerar ainda o entupimento de microcanais e também a erosão dos dutos de refrigeração<sup>1; 2; 8</sup>.

Portanto, a utilização dos nanofluidos é um campo de pesquisa promissor e interdisciplinar, no qual a Ciência de Coloides torna-se primordial para o desenvolvimento de estratégias de estabilização coloidal dos nanomateriais para que os nanofluidos suportem as condições de uso e possam substituir os fluidos refrigerantes tradicionais utilizados atualmente.

## **1.2. Revisão Bibliográfica**

### **1.2.1 Origem dos nanofluidos**

Com o avanço das tecnologias industriais as necessidades de refrigeração eficiente tem se tornado um ponto vital em plantas e projetos industriais, visto que os fluidos tradicionais de refrigeração apresentam baixa condutividade térmica e por isso limitam a eficiência na troca de calor<sup>7</sup>. Além dos avanços há também a tendência nas tecnologias e nas ciências que é a miniaturização de sistemas<sup>1</sup> que estão diretamente relacionados com a necessidade de refrigerações eficientes.

A nanotecnologia moderna possibilitou a produção de materiais com dimensões nanométricas e com propriedades tais como, propriedades mecânicas, ópticas, elétricas, magnéticas e térmicas diferentes nos mesmos materiais em volume estendido<sup>8-12</sup>.

Em 1993 Choi introduziu o termo nanofluidos para descrever essa nova classe de materiais. Nanofluidos são suspensões estáveis de nanomateriais com tamanho médio inferior a 100 nm dispersos em fluidos refrigerantes tradicionais<sup>1; 2</sup>.

O estudo de nanofluidos está situado em um campo interdisciplinar de grande importância onde a nanociência e a engenharia térmica se encontram<sup>5; 13</sup> com o objetivo geral de alcançar os maiores valores de condutividade térmica com as menores concentrações de nanomateriais (de preferência menor que 1%) de forma

a resultar numa dispersão uniforme e estável deste nanomaterial cujo tamanho ideal é que seja menor que 10 nm <sup>7</sup>.

### **1.2.2 Os desafios da refrigeração**

Indispensável para manter o desempenho e a confiabilidade de muitos produtos tais como, computadores, motores, lasers de alta potência entre outros, a refrigeração tem recebido cada vez mais atenção devido às necessidades sem precedentes de trocas de calor, causada pelas maiores potências com tamanhos cada vez menores dos sistemas desenvolvidos atualmente. A refrigeração tem se tornado um dos maiores desafios de diversos setores industriais, um exemplo clássico é apresentado na literatura em que é relatado sobre a indústria de eletrônicos que fornece computadores cada vez mais velozes, tamanhos menores, e recursos expandidos o que gera maiores cargas e fluxos de calor que aquecem os chips e peças destes eletrônicos. Esses problemas também são encontrados em outras áreas industriais tal como a metalúrgica<sup>7</sup>.

A refrigeração utilizando ar é considerada o sistema mais básico de refrigeração principalmente para a refrigeração de sistemas eletrônicos, contudo está é limitada, em sistemas de alta produção de calor por unidade de área se faz necessário o uso de refrigerantes com maior eficiência como, por exemplo, a refrigeração líquida. Nesse sentido o uso de nanofluido se torna promissor por aumentar a eficiência da refrigeração líquida com custos reduzidos<sup>14</sup>.

### **1.2.3 Método tradicional de refrigeração**

Para melhorar a transferência de calor de diversos sistemas térmicos é utilizado o que se conhece por método convencional, que consiste em ampliar a superfície para um aumento da transferência de calor dos dispositivos de refrigeração e a velocidade de escoamento através de aletas e microcanais. Contudo fica claro que aumentar a área de contato é justamente o contrário da tendência atual de miniaturização de sistemas e que o método convencional de refrigeração começa a ficar defasado para diversos sistemas<sup>15</sup>.

Outro método convencional é adicionar partículas (micropartículas) sólidas em fluidos refrigerantes a dispersão de sólidos em líquidos com a finalidade de aumento da condutividade térmica é uma técnica centenária, contudo seu principal problema é o uso de materiais com escala milimétrica ou micrométrica e com isso não formam suspensões estáveis<sup>15; 16</sup>. Além da estabilidade da dispersão, o uso de matérias nessa faixa de tamanho pode causar entupimento de microcanais de escoamento do



fluido no dispositivo, além de exigirem uma grande quantidade de partículas (geralmente maior  $\phi 10\%$ ) o que causa queda significativa na pressão e uma necessidade de maior potência no bombeamento do líquido refrigerante.<sup>13</sup>

Outra maneira de refrigeração é o uso de microcanais para refrigeração seja por ar ou líquida. Microcanais apresentam como grande vantagem a redução do tamanho e melhora nas taxas de troca de calor de diversos dispositivos. Sistemas de microcanais são extremamente compactos e leves em relação a sistemas convencionais e com isso os custos de produção podem ser reduzidos. Dessa maneira o uso de nanofluidos em microcanais é promissor por sua escala nano evitar o entupimento dos microcanais e o nanofluido apresenta propriedades térmicas eficientes<sup>3; 17; 18</sup>.

#### **1.2.4 Histórico dos nanofluidos**

O surgimento deste novo campo de pesquisa está diretamente relacionado com as tendências de miniaturização das novas tecnologias. Foi em 1985 que o Argonne National Laboratory (ANL) começou o programa de pesquisas que mais tarde resultaria na invenção dos nanofluidos. O programa marca o início do desenvolvimento de fluidos avançados de transmissão de energia para uso em sistemas de aquecimento e refrigeração, os sistemas de refrigeração utilizados consistem de longos tubos de grande diâmetro por onde são bombeados os (nano)fluidos refrigerantes<sup>7</sup>.

Mais tarde um novo desafio para refrigeração foi responsável pela investigação que culminou no surgimento dos nanofluidos, esse desafio surgiu em uma das instalações de usuários no laboratório de pesquisa de luz síncrotron. O arrefecimento de elementos ópticos de raios X de alta energia gerou a necessidade de um novo método de refrigeração mais eficiente<sup>13</sup>.

Em 1991, Choi trabalhou em um projeto de refrigeração de microcanais com nitrogênio líquido como fluido refrigerante e ele observou a limitação da refrigeração utilizando nitrogênio líquido. Embora a transferência de calor fosse excelente o custo da energia de bombeamento em um sistema criogênico se mostrou demasiado caro e isso o levou a pensar em novas alternativas de refrigeração. Para isso era necessário desenvolver um novo fluido de transferência de calor que permitisse alta taxa de transferência de calor sem queda na pressão de bombeamento e sem refrigerantes criogênicos<sup>7</sup>. Dessa forma, ele se concentrou em melhorar a condutividade térmica dos nanofluidos já existentes estudando principalmente a

propriedade térmica do fluido e o tamanho dos microcanais utilizados na refrigeração.

Foi buscando inspiração na ideia de Maxwell que Choi obteve sua resposta, a ideia centenária de Maxwell de dispersar partículas sólidas em líquidos com a intenção de aumentar a condutividade térmica do líquido. Choi, no entanto, já havia estudado partículas micrométricas em 1980, contudo essas não poderiam ser utilizadas em microcanais. Foi então que ele voltou a ideia para uma escala ainda menor e previu no conceito dos nanofluidos uma nova geração de fluidos refrigerantes<sup>1</sup>.

Dessa forma foi concebida a ideia de nanofluidos, como fluidos de transferência de calor eficiente. A ideia tornou-se realidade quando investigando um relatório ele tomou conhecimento que a divisão de materiais de seu laboratório era capaz de produzir e caracterizar nanomateriais<sup>1; 7; 13</sup>.

Alguns artigos publicados descrevem fluidos semelhantes aos desenvolvidos na ANL, contudo deve-se salientar que foram trabalhos independentes que foram realizados no Japão e na Alemanha. O trabalho japonês descreve sobre a condutividade térmica e a viscosidade das suspensões de  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{TiO}_2$  e partículas ultrafinas, além disso vale destacar que as suspensões não eram estáveis e foi necessária a adição ácido clorídrico e hidróxido de sódio para estudo das suspensões<sup>1</sup>. Já em 1993, a Alemanha obteve a primeira patente relacionada à melhora da condutividade térmica de um fluido contendo partículas dispersas.

Desde as primeiras publicações o número de trabalhos relatados na literatura tem crescido exponencialmente devido ao grande potencial das propriedades dos nanofluidos, tais propriedades tem gerado grande interesse na comunidade científica.

#### **1.2.5 Avanços recentes dos nanofluidos**

Desde o início dos anos 2000 o número de artigos publicados relacionados ao tema tem sido cada vez maior. Realizando a busca bibliográfica com a ferramenta do ScienceDirect constata-se que foram publicados 2191 artigos relacionados ao tema, somente nos anos de 2013 e 2014. Sendo a grande maioria relacionada a publicações referentes à convecção e a condução dos nanofluidos.

Utilizando a base dados do ScienceDirect foram analisados os artigos publicados nos anos de 2013 e 2014 utilizando como filtro de busca os artigos que

relatavam sobre a condutividade térmica dos fluidos, somente neste período foram publicados 124 artigos, destes a grande maioria (aproximadamente 59 %) utiliza como fluido base dos nanofluidos, a água e aproximadamente 25 % utilizam etileno glicol, os outros 16% são fluidos bases hidrofóbicos diversos.

Também foram analisados os nanomateriais mais estudados, nesse período 25% dos nanomateriais produzidos não eram óxidos, e destes 67% são referentes a estudos com nanotubos de carbono, e os outros 33% referem-se a outros nanomateriais metálicos. A maioria esmagadora de publicações está relacionada aos nanomateriais de óxidos dentre estes os mais estudados são os óxidos de alumínio, de titânio, de ferro e de cobre.

A condutividade térmica e elétrica foi investigada em nanofluidos de alumina em misturas de água e etileno glicol de frações volumétricas iguais a 0,1 , 0,3 e 0,5 % e foram medidas a 20°C. Foi observado que há diminuição da condutividade térmica com o aumento da quantidade de água presente nas misturas de etileno glicol e água. Também foi observado que há um aumento da condutividade com aumento da fração volumétrica de partículas<sup>19</sup>.

Said et al (2014) recentemente observou efeitos de histerese na viscosidade em suspensões de alumina e titânia produzidas em água destilada com solução de pH controlado. Os materiais foram investigadas por varias técnicas e as frações volumétricas estudadas foram de 0,3% e foi analisado em 25 e 80°C. Observou a existência da temperatura crítica onde as propriedades das suspensões são afetadas drasticamente, o que desencadeia um fenômeno de histerese na viscosidade do nanofluido que pode prejudicar diretamente no uso de nanofluidos<sup>20</sup>.

Alawi et al (2014) relata os recentes trabalhos teóricos e experimentais sobre a transferência de calor por convecção utilizando nanopartículas metálicas ou não metálicas, em artigo recente mostra o aumento da condutividade térmica de alumina e que há uma fração ótima de volume de partículas que pode melhorar o desempenho de fluidos refrigerantes<sup>21</sup>.

Xia et al (2014) mostrou os efeitos dos surfactantes na estabilidade coloidal e na condutividade térmica em nanofluidos de alumina em diferentes frações volumétricas com surfactantes de diferentes massas molares. Os resultados demonstraram a importância da presença de agentes de superfície na dispersão de nanopartículas<sup>22</sup>.

Syam Sundar et al (2014) recentemente publicou a investigação sobre a condutividade térmica e a viscosidade de nanofluidos de alumina em misturas de água e etileno glicol. Trabalhando com frações volumétricas de 0,3 e 1,5% mostrou que a condutividade térmica aumenta com o aumento da temperatura e com o aumento do teor de partículas. Similarmente a viscosidade aumenta com o aumento da concentração de nanopartículas e diminui com o aumento da temperatura<sup>23</sup>.

Elias et al (2014) investigou a suspensão de nanopartículas de alumina suspensas em água e etileno glicol para refrigeração em um radiador automotivo. Os nanofluidos foram preparados pelo método de duas etapas usando ultrassom e surfactantes para estabilizar a suspensão. Ele investigou a viscosidade a condutividade térmica e o calor específico em diferentes frações volumétricas e em varias temperaturas de 10 a 50°C e observou o aumento dos valores das propriedades em função do aumento da concentração de nanomateriais<sup>24</sup>.

Ghanbarpour et al (2014) relatou o comportamento das propriedades térmicas e reológicas dos nanofluidos de alumina/água. Ele descreveu o teste variando a concentração de 3 a 50% e massa nas temperaturas de 293 a 323K, e seus resultados mostram que tanto a condutividade térmica quanto a viscosidade dos nanofluidos aumentam com a temperatura e concentração das partículas, a condutividade térmica aumenta de maneira não linear com a concentração e linearmente com o aumento da temperatura<sup>25</sup>.

Saleh et al (2014) relatou as aplicações de titânia como fluido trocador de calor, e descreveu a condutividade térmica e a viscosidade do nanofluido de nanopartículas de titânia dispersas em água destilada. Os resultados obtidos foram comparado com modelos teóricos e foi investigada a troca de calor em tubos<sup>26</sup>.

Farbod et al (2014) trabalhou com a condutividade térmica de nanofluidos a base de nanotubos de carbono em água. Foram preparados nanotubos de multicamadas em diferentes frações volumétricas (0,1%; 0,25% e 0,5%) e posteriormente modificou a superfície destes nanofluidos e com isso conseguiu aumentos na condutividade térmica e na estabilidade coloidal dos nanofluidos<sup>27</sup>.

Gong et al (2014) estudou os fenômenos de transporte térmico e as limitações de compósitos e polímeros heterogêneos contendo nanotubos de carbono e nanopartículas inorgânicas através de simulações. Os resultados mostram que a condutividade térmica efetiva aumenta com a concentração de nanotubos de carbono e que a condutividade térmica de compósitos com nanotubos de carbono

podem aumentar o fluxo crítico de calor aproximadamente 2,7 vezes em relação a dispersões aleatórias de nanotubos de carbono<sup>28</sup>.

Hajjar et al (2014) descreveu os aumentos na condutividade térmica de nanofluidos a base de óxido de grafeno. As estruturas foram caracterizadas por difração de raios X (DRX), microscopia eletrônica de varredura (MEV) e espectrofotometria no UV-vis. Os nanofluidos foram preparados em água e foi investigado o efeito da concentração e da temperatura na condutividade térmica. Os resultados mostram um grande aumento na condutividade térmica em relação ao fluido base. O aprimoramento da condutividade térmica depende fortemente da concentração de nanopartículas e aumenta com o aumento da concentração. Quando a nanofolha é de 0,25% em peso o aumento da condutividade é de 33,9% a 20°C e de 47,5% a 40°C<sup>29</sup>.

Singh et al (2014) relatou o uso de nanopartículas metálicas no aprimoramento das propriedades termofísicas em nanofluidos orgânicos. Em seu trabalho foi relatada a síntese e os resultados da investigação de nanopartículas de cobre dispersas em meios orgânicos e relatou um aumento de 20% na condutividade térmica para uma fração volumétrica de 2%<sup>30</sup>.

Foi pesquisado nos serviços de busca a literatura sobre nanofluidos a base de sulfeto de cobre e para isso foram variadas as palavras chaves para buscar o máximo de artigos relacionados com o tema. Foi constatada a grande variedade de sínteses de sulfeto de cobre na literatura, principalmente nos últimos anos. Contudo só foi encontrada uma referência que retrata um nanofluido de sulfeto de cobre.

Wei et al (2010) relata a síntese do nanofluido com fase dispersa do tipo casca caroço de CuS/Cu<sub>2</sub>S, no qual foi medida a condutividade térmica e foi observado o aumento na condutividade térmica de até 21% mais não fica clara a fração volumétrica do nanofluido, pois o autor normaliza o resultado em relação a fração da concentração de precursor da síntese<sup>31</sup>.

#### **1.2.6 Importância do tamanho dos nanomateriais**

Como foi relatada a técnica de dispersão de sólidos em líquidos com a finalidade de aumento da condutividade térmica é centenária, contudo limitada, pois embora os sólidos dispersos apresentem maior condutividade que o líquido, partículas grandes não formam dispersões estáveis e causam problemas devido à sedimentação e entupimento de tubos utilizados na refrigeração<sup>1; 13; 15</sup>.

A produção de suspensões estáveis abriu as portas para a produção de fluidos trocadores de calor eficientes, isso devido ao uso de nanomateriais para a produção de dispersões estáveis. Nanopartículas apresentam uma área superficial até 1000 vezes maior do que a de micropartículas e esta elevada área superficial é responsável pela melhora da condução de calor de nanofluidos<sup>7</sup>. Além disso, materiais nanométricos apresentam tamanhos tão pequenos que podem ser utilizados em microtubos para refrigeração sem causar entupimentos dos mesmos.

Outra vantagem do uso de nanopartículas é que estas não causam queda na potência de bombeamento do fluido e poderiam ser utilizadas sem a necessidade de mudanças nas plantas dos sistemas de refrigeração e com isso podem gerar economias nos custos de refrigeração. Na tabela 1 é apresentada uma comparação entre o uso de micro e nanopartículas em nanofluidos.

**Tabela 1:** Comparação entre micro e nanopartículas utilizadas em fluidos trocadores de calor.

|                                   | <b>Micropartícula</b> | <b>Nanopartícula</b>                     |
|-----------------------------------|-----------------------|------------------------------------------|
| <b>Estabilidade coloidal</b>      | Muito baixa           | Estável                                  |
| <b>Razão Superfície/Volume</b>    | 1                     | 1000 vezes (em relação à Micropartícula) |
| <b>Condutividade <sup>a</sup></b> | Baixa                 | Alta                                     |
| <b>Entupimento em microcanal</b>  | Sim                   | Não                                      |
| <b>Potência de bombeamento</b>    | Grande                | Pequeno                                  |

<sup>a</sup> mesma fração volumétrica

**Fonte:** DAS, S. K. 2008 adaptado pelo Autor

### 1.2.7 Síntese de nanofluidos

Os materiais disponíveis para a produção de nanofluidos são diversos, visto que qualquer nanomaterial pode ser disperso em fluido base e ser utilizado como fluido refrigerante desde que forme a suspensão estável.

Em geral nanofluidos podem ser produzidos de duas maneiras e diferem apenas se os nanomateriais são produzidos no fluido base final ou se estes são

produzidos e depois dispersos em um fluido base. Os dois métodos apresentam vantagens e desvantagens, mas o maior desafio dos dois métodos é produzir nanomateriais que não se aglomerem e com isso possam produzir nanofluidos sem aglomerados e com altas propriedades (condutividade térmica) de troca de calor<sup>32; 33</sup>.

No método denominado de um passo, a síntese dos nanomateriais é feita no fluido base, combinando assim as duas etapas, produção e dispersão dos materiais em uma única etapa, esse tipo de síntese apresenta como grande vantagem a produção de materiais metálicos e nanofluidos com nanomateriais quase livre de aglomerados, e a grande desvantagem é a relação custo/benefício, pois geralmente está envolvida com sínteses que são necessários materiais com baixa pressão de vapor e se faz necessário o uso de bombas a vácuo o que impede a produção em larga escala deste método de produção de nanofluidos<sup>7; 34-38</sup>.

O outro método denominado de método de dois passos consiste na produção do nanomaterial e posterior dispersão no fluido para a produção do nanofluido. Como desvantagem esse método apresenta a maior tendência à formação de aglomerados, contudo o método de dois passos é um método de baixo custo e que permite a produção de nanofluidos em alta escala<sup>1; 4; 7; 39</sup>.

### **1.2.8 Síntese de nanomateriais**

O surgimento da nanotecnologia foi fruto do desenvolvimento das ciências nas áreas de materiais e de equipamentos que permitiram alcançar a investigação de estruturas da matéria na escala nano ( $1\text{nm} = 10^{-9}\text{ m}$ ) resultando no surgimento de novas estratégias de fabricação, manipulação e caracterização de materiais com tamanho nanométrico<sup>40</sup>. Nanotecnologia é definida como a criação, manipulação ou exploração de materiais que apresentem pelo menos uma de suas dimensões na escala nanométrica. Quando um material apresenta dimensões na escala nanométrica o material possui uma grande quantidade de átomos em sua superfície em relação ao seu interior, isso faz com que o material apresente propriedades diferentes daquelas observadas em volume estendido. Dessa forma o controle e a manipulação destes materiais permitiu a criação de novas tecnologias<sup>41</sup>.

Nanopartículas são denominadas sistemas metaestáveis, ou seja, são sistemas que apresentam mínimos globais de energia. É conhecido que as nanopartículas apresentam energia mais elevada do que os materiais em volume

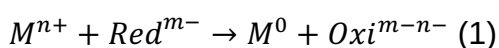
estendido, embora a nanoestrutura possa apresentar um mínimo local de energia em comparação a outras estruturas. Dessa forma nanopartículas apresentam a tendência natural a se agregar. Portanto, a produção de nanomateriais estáveis coloidalmente (sem agregação) e monodispersos é o grande desafio dos cientistas de colóides e de materiais, que para isso buscam novas maneiras e estratégias de sínteses para funcionalização e estabilização dos nanomateriais<sup>41</sup>.

Em geral para obtenção de nanopartículas podem ser utilizados dois métodos de síntese: os métodos denominados físicos e os métodos denominados químicos. Os processos físicos são também denominados na literatura como processos (*top down*), nesses processos o material precursor encontra-se em volume estendido e por métodos físicos os materiais são quebrados até que seu tamanho alcance a escala nanométrica. Nanolitografia e sonólise são alguns exemplos de nanofabricação e produção de nanomateriais a partir desta estratégia<sup>42; 43</sup>.

Os outros métodos de produção são denominados métodos químicos e na literatura são conhecidos como métodos (*bottom up*), esses são métodos mais eficazes e possibilitam o maior controle sobre o processo de produção do nanomaterial, esses processos são baseados em reações químicas e interações intermoleculares nas interfaces entre os precursores para obtenção dos nanomateriais desejados<sup>34; 44</sup>.

De uma maneira geral nos métodos químicos as sínteses são realizadas em solução onde as espécies precursoras (sejam íons, moléculas, óxidos, compostos organometálicos) são hidrolisadas, ou decompostas ou ainda reduzidas na presença ou não de um agente de superfície. Os ajustes dos parâmetros de síntese permitem que a nucleação das nanopartículas seja rápida e as nanopartículas sejam uniformes e estabilizadas pelo agente de superfície. Alguns métodos químicos de síntese de nanopartículas são: método do poliol, método da redução química, síntese hidrotermal, dentre outros<sup>34; 36; 44-47</sup>.

Dentre as rotas de síntese química há que se destacar a redução química na qual a solução de íons metálicos em solvente apropriado é submetida à condição de redução, após essa redução os átomos agregam e formam as nanopartículas, e este crescimento é impedido em algum estágio através de variações dos parâmetros que permitam a estabilização das nanopartículas (geralmente através do uso de agentes de superfície). A reação global dessa rota sintética é dada pela reação 1:





Com M igual ao metal, Red é o agente redutor que após a redução dos íons metálicos é representado por Oxi (agente oxidante) e m e n representam as valências dos átomos envolvidos<sup>7</sup>.

O método da redução química foi escolhido neste trabalho por ser um método relativamente simples, econômico e por permitir o controle do tamanho, distribuição e morfologia das partículas, adequando parâmetros experimentais tais como solventes surfactantes e outros<sup>48-50</sup>.

O grande desafio de obtenção das nanopartículas em dispersão se deve à característica intrínseca de colóides, sua instabilidade termodinâmica. Nanopartículas possuem alta energia de Gibbs de superfície e tendem a se aglomerar para diminuir essa energia. Esse processo geralmente é lento e está relacionado com a estabilidade cinética do colóide<sup>7</sup>.

Para garantir a estabilidade do nanofluido por um longo período se faz necessária a utilização de estratégias de estabilização das nanopartículas com agentes de superfície. Existem dois métodos de estabilização, o método de estabilização eletrostático e o método de estabilização estérica<sup>51</sup>.

O primeiro método impede a formação de agregados das nanopartículas devido à repulsão colombiana (geralmente utilizado em óxidos). Já o segundo método estabiliza as nanopartículas e impede sua aglomeração devido ao impedimento estérico de moléculas na superfície (geralmente são utilizados surfactantes ou polímeros), pode-se também combinar os dois métodos para promover uma estabilização tanto eletrostática quanto estérica e para isso utiliza-se polieletrólitos<sup>51</sup>.

A força do redutor utilizado na redução química também influencia o comportamento do nanofluido, pois redutores muito fortes e em excesso podem reduzir não somente os íons metálicos precursores da fase dispersa, mas também outros íons e moléculas presentes na solução. No presente trabalho as condições de síntese adotadas levaram a produção de um nanomaterial não metálico, mas com propriedades para o uso em nanofluidos.

Os nanomateriais produzidos foram à base de sulfeto de cobre (I) e (II) e algumas propriedades destes compostos são descritas abaixo baseadas no *Handbook* de compostos inorgânicos<sup>52</sup>. O sulfeto cuproso ou sulfeto de cobre (I) é usado como tintas luminosas, em tintas anti-incrustantes, em células solares como

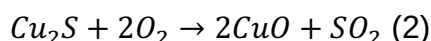
catalisador e por possuir uma baixa dureza em misturas de lubrificantes. Algumas propriedades físicas desse material são descritas na tabela 2.

**Tabela 2:** Propriedades físico-químicas dos sulfetos de cobre.

|                                                  | <b>Cu<sub>2</sub>S</b> | <b>CuS</b> |
|--------------------------------------------------|------------------------|------------|
| <b>Densidade (g/cm<sup>3</sup>)</b>              | 5,6                    | 4,6        |
| <b>Dureza (Mohs)</b>                             | 2,8                    | 1,8        |
| <b>Fusão (°C)</b>                                | 1100                   | ---        |
| <b>Solubilidade (H<sub>2</sub>O)</b>             | Insolúvel              | Insolúvel  |
| <b>Solubilidade (H<sub>3</sub>O<sup>+</sup>)</b> | baixa                  | ----       |
| Propriedades termodinâmicas                      |                        |            |
| <b>ΔH<sub>f</sub><sup>o</sup> (kcal/mol)</b>     | -19                    | -12,7      |
| <b>ΔG<sub>f</sub><sup>o</sup> (kcal/mol)</b>     | -20,6                  | -12,8      |
| <b>S<sup>o</sup> (cal/grau mol)</b>              | 28,90                  | 15,9       |
| <b>Cp (cal/grau mol)</b>                         | 18,24                  | 11,43      |

**Fonte:** Patnaik 2002 adaptado pelo Autor

Quando o sulfeto cuproso é aquecido exposto a oxigênio há formação de óxido de cobre (II) e dióxido de enxofre reação 2. O aquecimento na ausência de oxigênio leva à produção de sulfeto cúprico e cobre metálico como observado na reação 3.



Sulfeto cúprico ou sulfeto de cobre (II) consiste de uma estrutura complexa provavelmente formada por íons S<sub>2</sub><sup>-2</sup> e S<sup>-2</sup> bem como Cu<sup>+2</sup> e Cu<sup>+</sup>. É usado em tintas anti-incrustantes em tinta preta de anilina para o tingimento de tecidos e na preparação de catalisadores para reações orgânicas.

### 1.2.9 Os modelos matemáticos para predição da condutividade térmica de suspensões.

O primeiro trabalho relatado sobre a previsão da condutividade térmica de materiais em meios heterogêneos como suspensão do tipo sólido-líquido é o trabalho de Maxwell (Maxwell, apud Li 2009) equação 1. O modelo clássico da condutividade térmica foi proposto considerando as suspensões homogêneas e com

partículas esféricas grandes e é valido para concentrações diluídas onde não há interações entre as partículas da suspensão<sup>8; 13; 17; 32; 53; 54</sup>.

$$k_{eff} = k_f \left[ \frac{k_p + 2k_f + 2\phi_v(k_p - k_f)}{k_p + 2k_f - 2\phi_v(k_p - k_f)} \right] \quad (1)$$

Com  $k_{eff}$  igual a condutividade térmica efetiva da suspensão,  $k_f$  é a condutividade térmica do líquido,  $k_p$  a condutividade térmica do sólido e  $\phi$  é a fração volumétrica de sólidos presentes na suspensão e calculada pela equação 2.

$$\phi_v = \frac{\phi_m \rho_f}{\rho_p + \phi_m \rho_f - \phi_m \rho_p} \quad (2)$$

Com  $\rho_f$  e  $\rho_p$  iguais às massas específicas do líquido e do sólido, respectivamente, e  $\phi_m$  é a fração de massa do sólido. Como o modelo de Maxwell só considera a distribuição uniforme de partículas esféricas, outros modelos foram propostos para descrever melhor a condutividade de nanopartículas visto que, muitos outros possíveis fatores que influenciam a condutividade térmica tais como, o diâmetro, a área de superfície, a forma do agregado de partículas, o movimento browniano das nanopartículas em suspensão e as interfaces entre as partículas sólidas e o líquido.

Recentemente Yu e Choi perceberam que a interface sólido-líquido é extremamente importante para esse tipo de sistema e que a nanocamada entres os nanomaterias e os fluidos pode ser o fator dominante na influencia da condutividade térmica, sendo que esse critério não foi levado em conta nos modelos classicos de previsão da condutividade térmica e novos modelos estão sendo propostos levando esse fator em consideração.

Yu e Choi ( Yu e Choi apud Li 2009) modificaram o modelo de Maxwell levando em consideração os efeitos da nanocamada para calcular a condutividade térmica substituindo a condutividade térmica do sólido  $k_p$  na equação 3 por uma condutividade térmica modificada  $k_{pe}$  partículas<sup>8</sup>.

$$k_{pe} = k_p \frac{[2(1-\gamma) + (1+\beta)^3(1+2\gamma)\gamma]}{-((1-\gamma) + (1+\beta)^3(1+2\gamma))} \quad (3)$$

Com  $\gamma = K_{camada}/k_p$  igual a razão da nanocamada pela condutividade térmica do sólido e  $\beta = h/r$  é a razão da nanocamada e espessura do raio da partícula, assim a equação de Maxwell modificada é representada na equação 4

$$k_{eff} = k_b \frac{k_{pe} + 2k_b + 2(k_{pe} - k_b)(1+\beta)^3\phi}{k_{pe} + 2k_b - (k_{pe} - k_b)(1+\beta)^3\phi} \quad (4)$$

Esse modelo modificado de Maxwell pode prever a presença de nanocamadas particularmente quando a nanopartícula é menor que 10 nm. E pode se concluir que para nanopartículas menores a condutividade térmica aumenta.

Por fim há diversos modelos na literatura cada um levando em consideração fatores específicos que podem influenciar na condutividade dos nanofluidos, porém ainda não se obteve um modelo ideal capaz de descrever o comportamento real de nanopartículas em fluido mas a cada novo modelo, mais próximo da realidade ficam os modelos de predição da condutividade térmica de nanofluidos.

## **2. Objetivos**

O objetivo geral deste trabalho foi à obtenção de nanofluidos aquosos estáveis a base de nanopartículas de cobre, o estudo das propriedades coloidais dos sistemas, os efeitos do tamanho, da forma e da superfície das partículas na estabilidade coloidal dos nanofluidos.

O objetivo específico da dissertação versa sobre a síntese e caracterização de nanopartículas a base de cobre para obtenção de nanofluidos aquosos com vastas aplicações na área de trocadores de calor.

Sintetizar nanopartículas deste sistema, pelo método de redução química a fim de obter fluidos estáveis, para isto, utilizar diferentes agentes de superfície na obtenção destes fluidos. Após a obtenção de um sistema estável caracterizar as nanopartículas e o fluido a fim de melhorar os parâmetros de sínteses com a finalidade de adequá-los para a produção de nanofluidos estáveis por longos períodos e com condutividade térmica ( $k$ ) aprimorada em relação ao fluido tradicional.

### **3. Experimental**

#### **3.1. Materiais**

Os reagentes utilizados no trabalho para sínteses e caracterizações das amostras apresentam pureza analítica e compõe a Tabela 3. Para as sínteses utilizou-se como gás de purga o gás Argônio (Ar). Os reagentes foram utilizados sem nenhum tratamento prévio de purificação.

**Tabela 3:** Reagentes utilizados.

| <b>Reagentes</b>                   | <b>Fórmula molecular</b>                            | <b>Pureza (%)</b> | <b>Marca</b>  |
|------------------------------------|-----------------------------------------------------|-------------------|---------------|
| Acetona                            | C <sub>4</sub> H <sub>8</sub> O                     | 99,5              | Synth         |
| Ácido L(+) Ascórbico               | C <sub>6</sub> H <sub>8</sub> O <sub>6</sub>        | 99,7              | Merck         |
| Ácido Cítrico                      | C <sub>6</sub> H <sub>8</sub> O <sub>7</sub>        | 98                | Sigma Aldrich |
| Ácido clorídrico                   | HCl                                                 | 37                | Quemis        |
| Ácido tioglicólico                 | HSCH <sub>2</sub> CO <sub>2</sub> H                 | >98               | Sigma Aldrich |
| Ácido 3-Mercaptopropionico         | HSCH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> CO <sub>2</sub> H | >99               | Sigma Aldrich |
| Borohidreto de Sódio               | NaBH <sub>4</sub>                                   | 96                | Fluka         |
| Cloreto de Cobre (padrão)          | CuCl <sub>2</sub>                                   | -                 | Sigma Aldrich |
| Cloreto de sódio                   | NaCl                                                | 99,9              | Sigma Aldrich |
| Dietilenoglicol                    | C <sub>4</sub> H <sub>10</sub> O <sub>3</sub>       | >99               | Sigma Aldrich |
| Etanol                             | C <sub>2</sub> H <sub>6</sub> O                     | 99,5              | Synth         |
| Etilenoglicol                      | C <sub>2</sub> H <sub>6</sub> O <sub>2</sub>        | 99,5              | Merck         |
| Glicerina                          | C <sub>3</sub> H <sub>8</sub> O <sub>3</sub>        | -                 | Sigma Aldrich |
| Hidróxido de Sódio                 | NaOH                                                | 99                | Vetec         |
| Isopropanol                        | C <sub>3</sub> H <sub>8</sub> O                     | 99,5              | Synth         |
| Nitrato de Cobre (II) Trihidratado | Cu(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>                   | 98                | Sigma Aldrich |
| Polivinilpirrolidona (PVP)         | C <sub>6</sub> H <sub>9</sub> NO                    | 99                | Sigma Aldrich |
| Tetraetilenoglicol                 | C <sub>10</sub> H <sub>22</sub> O <sub>5</sub>      | 99                | Alfa easer    |
| Trietilenoglicol                   | C <sub>6</sub> H <sub>14</sub> O <sub>4</sub>       | 99                | Sigma Aldrich |
| Trietilenoglicoldimetileter        | C <sub>8</sub> H <sub>18</sub> O <sub>4</sub>       | 99                | Sigma Aldrich |

**Fonte:** Elaborado pelo Autor

#### **3.2. Métodos**

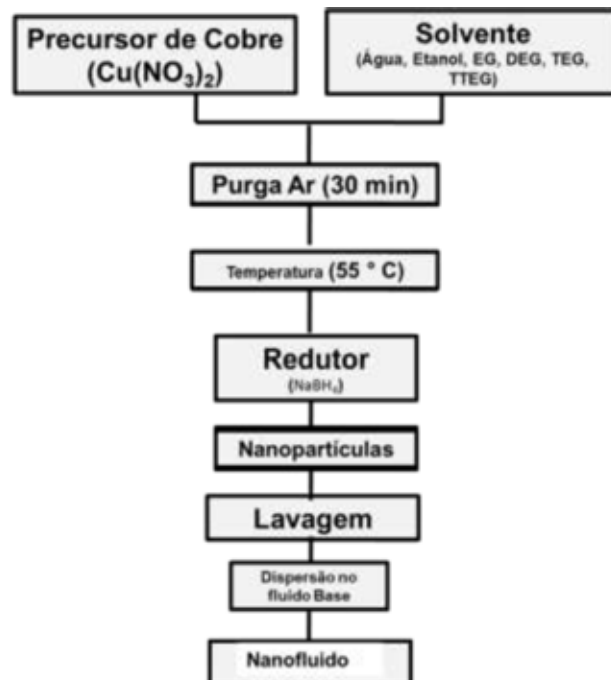
As nanopartículas a base de cobre foram sintetizadas pelo método de redução química<sup>49; 50; 55</sup>; devido este método ser relativamente simples, econômico, reprodutível e permitir o controle do tamanho das nanopartículas a partir da adequação dos parâmetros experimentais, tais como a proporção do agente de proteção, solventes tempo de reação e temperatura. As nanopartículas de cobre foram revestidas com diferentes agentes de superfície<sup>46; 56; 57</sup> tais como polivinilpirrolidona (PVP) e moléculas multifuncionais como o ácido cítrico e o ácido tioglicólico. As nanopartículas foram lavadas com etanol e acetona e centrifugadas

para total remoção dos agentes de superfície não ligados as nanopartículas. Posteriormente estas nanopartículas foram dispersadas em meio aquoso para a formação do nanofluido pelo método de duas etapas<sup>1; 8; 58</sup>.

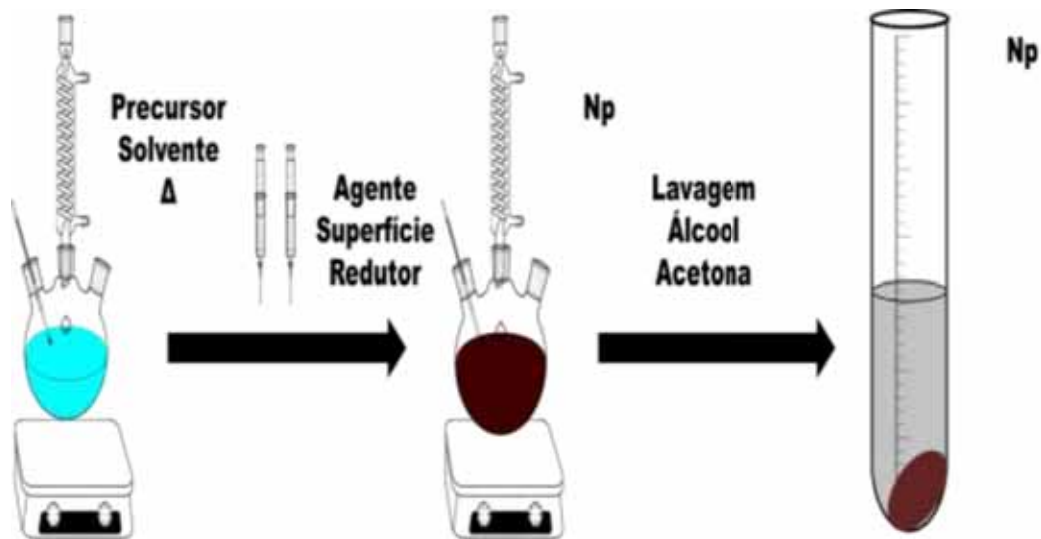
### 3.2.1 Síntese das nanopartículas a base de cobre

As nanopartículas foram sintetizadas com precursor de cobre<sup>7; 59; 60</sup> usando como agente redutor borohidreto de sódio  $\text{NaBH}_4$ . Estas foram lavadas com etanol e acetona, e após foram dispersas no fluido base aquoso (Esquema 1). Abaixo está descrito o esquema do método experimental de obtenção das nanopartículas e dos respectivos fluidos (Esquema 2).

**Esquema 1:** Fluxograma de obtenção dos nanofluidos.



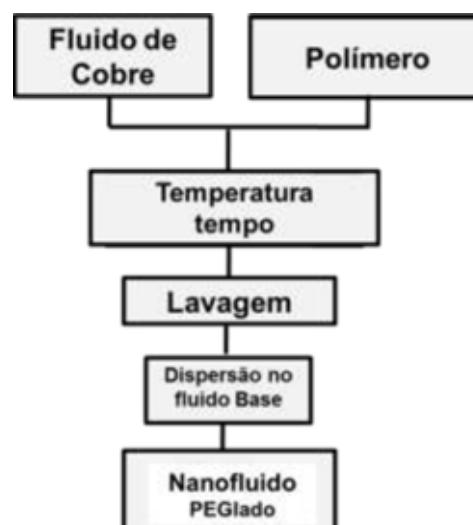
**Fonte:** Elaborado pelo Autor

**Esquema 2:** Esquema experimental.

Fonte: Elaborado pelo Autor

### 3.2.2 Esterificação dos nanofluidos com polímeros

Para o aumento na estabilidade dos fluidos obtidos procurou-se ligar o polímero polietilenoglicol (PEG) ao agente de superfície ligado as nanopartículas metálicas. O tratamento com o polímero foi realizado com o mesmo método experimental, no qual foi adicionado o fluido de cobre na presença do polímero (PEG), estes ficaram sobre agitação em temperatura controlada durante 24 horas, sendo as 12 primeiras horas à temperatura de 120°C e após 12 horas em 150°C. Após realizou-se a lavagem do fluido com etanol e acetona seguida da redispersão em água (Esquema 3)<sup>61; 62</sup>.

**Esquema 3:** Fluxograma de obtenção dos nanofluidos com revestimento de polímeros.

Fonte: Elaborado pelo Autor



### 3.2.3 Agentes de superfície.

Para obter nanofluidos estáveis, diferentes agentes de superfície foram utilizados na síntese das nanopartículas. No Esquema 4 estão descritas as fórmulas moleculares dos agentes de superfície que foram empregados.

**Esquema 4:** Reagentes utilizados como agentes de superfície das nanopartículas sintetizadas.

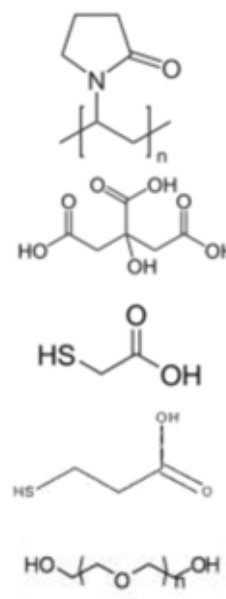
**Polivinilpirrolidona (PVP) 10000**

**Ácido Cítrico**

**Ácido Tioglicólico**

**Ácido Mercaptopropiônico**

**Polietilenoglicol**



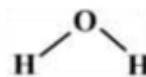
**Fonte:** Elaborado pelo Autor

### 3.2.4 Solventes.

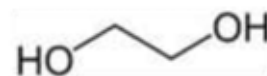
Diferentes solventes foram testados para a produção das nanopartículas para a obtenção de nanofluidos estáveis, no Esquema 5 estão descritos as formulas moleculares dos solventes empregados.

**Esquema 5:** Reagentes utilizados como solvente das nanopartículas sintetizadas.

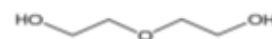
**Água**



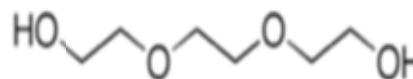
**Etilenoglicol**



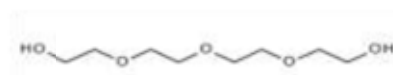
**Dietilenoglicol**



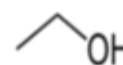
**Trietilenoglicol**



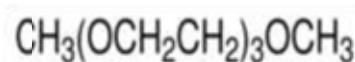
**Tetraetilenoglicol**



**Etanol Absoluto**



**Triglima**



**Fonte:** Elaborado pelo Autor

### 3.2.5 Nomenclatura do nanofluido

Como diversos parâmetros foram variados na síntese das nanopartículas, adotou-se a nomenclatura de abreviações de cada etapa da síntese até a formação do nanofluido final, como o representado no Esquema 6.

Amostra: NfCu **Solvente** XAS TEMPERATURA C TEMPO m

NfCu = Nanofluido com precursor de nitrato de cobre.

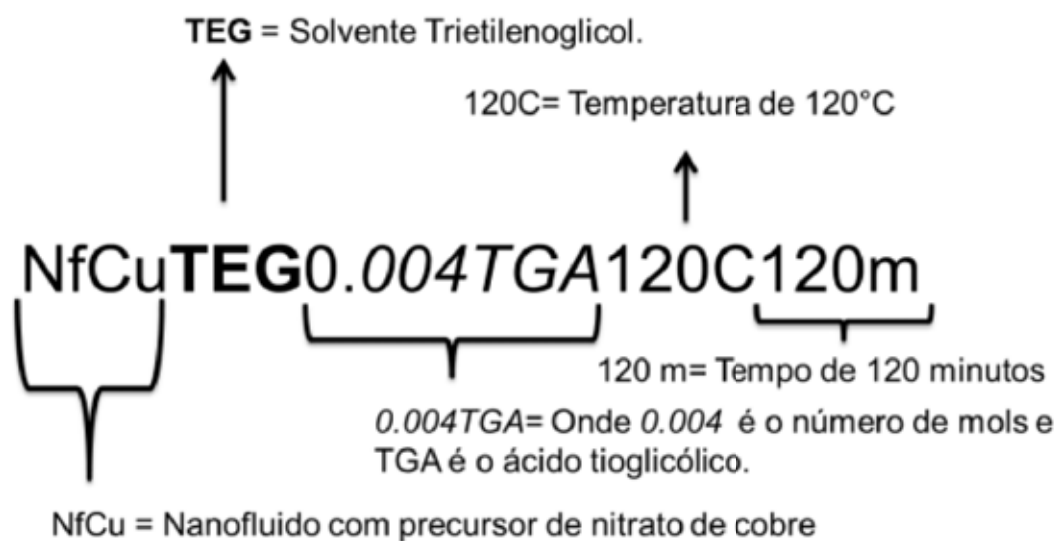
**Solvente** = Solvente utilizado na síntese das Np.

XAS= Onde X é o número de mols e AS é o agente de Superfície empregado na síntese das Np.

TEMPERATURA C= É a temperatura em graus Celsius °C na síntese das Np.

TEMPO m= É o tempo em minutos na síntese das Np.

**Esquema 6:** Nomenclatura adotada para amostra dos nanofluidos sintetizados.



**Fonte:** Elaborado pelo Autor

### 3.3 Caracterização

#### 3.3.1 Microscopia Eletrônica de Varredura (SEM) e Espectroscopia de energia dispersiva (EDS)

As amostras foram dispersas em isopropanol e suspensas em banho de ultrassom. Cerca de 2 gotas foram adicionadas sobre o substrato de silício. As amostras foram observadas pelo microscópio eletrônico de varredura JEOL JSM 7500F. A técnica de microscopia eletrônica de varredura é uma técnica que fornece informações sobre a morfologia da amostra observada. Quando a amostra é irradiada com elétrons de alta energia, esta energia de aceleração é de cerca de algumas dezenas de quilovolts, elétrons do caroço dos átomos constituintes são ejetados, resultando na ionização de átomos da amostra. Em geral os primeiros elétrons não podem ser utilizados para caracterização estrutural da amostra, por que parte da energia cinética deles é perdida nos vários caminhos percorridos ao longo da fase sólida da amostra. Logo os elétrons ejetados que podem ser identificados são os elétrons secundários que são utilizados na técnica de microscopia eletrônica de varredura (SEM) e que permitem identificar a forma os defeitos, precipitados e contornos de grãos<sup>2; 63</sup>.

As análises semi-quantitativas dos elementos com número atômico igual ou superior a 4 foram feitas pela técnica de espectroscopia de energia dispersiva (EDS) que permite o mapeamento dos elementos químicos que presentes na amostra. Os

espectros de EDS foram obtidos por meio de uma sonda Noran System 7 da Thermo Scientific, acoplada a um microscópio eletrônico de varredura por emissão no campo (MEV-FEG) instalado no Instituto de Química de Araraquara.

### **3.3.2 Difratometria de Raios X (XRD)**

Os difratogramas de raios X foram obtidos em um equipamento modelo 5005 com radiação  $\text{CuK}\alpha$  ( $\lambda = 1,5418 \text{ \AA}$ ) com tensão elétrica de 40 KV e corrente de 40 mA, com varredura de  $2\theta^\circ$  de 20 a  $80^\circ$ , com variação de  $0,02^\circ$ , as amostras foram secas em presença de gás argônio e foram armazenadas em gás inerte até a medida. O método de difração de raios X permite a determinação das estruturas cristalinas que compõem a matéria condensada. Isso devido à interferência entre as ondas que ocorre quando os feixes de raios X monocromáticos são direcionados a amostra e sofrem difração. Portanto, o XRD é uma poderosa técnica de identificação de materiais, pois cada sólido cristalino apresenta seu padrão único de difração, além disso, pode-se extrair informações tais como, estado de deformação das fases presentes, tamanho de grão, composição da fase, orientação preferencial da estrutura e defeitos<sup>64</sup>.

### **3.3.3 Espectroscopia de fotoemissão de elétrons excitados por Raios X (XPS)**

As medidas foram realizadas em um espectrômetro de fotoelétrons induzidos por raios X (XPS) UNI-SPECS UHV. As amostras foram lavadas em isopropanol e depois secas em dessecador com atmosfera de Argônio, transferidos para suporte de silício, a medida foi feita utilizando  $\text{Al-K}\alpha$  (1486,6 eV) utilizando energia de passo de 10 eV. A técnica de XPS permite estudar a composição dos estados eletrônicos dos sólidos usando fotoionização e a energia dispersiva de fotoelétrons emitidos quando amostra é irradiada com feixe de raios X<sup>64</sup>.

### **3.3.4 Espectroscopia no Infravermelho (IR)**

Os espectros IR foram obtidos em equipamento Thermo Nicolet IS5 na região de 4000 a  $400 \text{ cm}^{-1}$ , com 28 acumulações por espectro, utilizando-se pastilhas de brometo de potássio KBr (aproximadamente 1:99, com pressão de cerca de 10kbar do pastilhador). A radiação na espectroscopia no infravermelho ( $200\text{-}4000 \text{ cm}^{-1}$ ) é caracterizada por um número de onda  $\nu$  ( $\text{cm}^{-1}$ ) relaciona o comprimento de onda  $\lambda(\mu\text{m})$ , e uma frequência  $\tilde{\nu}$  ( $\text{s}^{-1}$ ), e frequência angular  $\omega$  ( $\text{s}^{-1}$ ). Pelo espectro infravermelho é possível obter informações sobre vibrações moleculares, ou seja, as deformações e os estiramentos das ligações químicas nas moléculas<sup>65</sup>.

### 3.3.5 Análise térmica (TG)

A análise termogravimétrica foi realizada em equipamento da marca Netzsch STA 409C/CD atmosfera oxidante. As amostras foram aquecidas até 1000° C com a taxa de aquecimento de 15°C min<sup>-1</sup> em gás oxigênio. Para realização da análise foi utilizado aproximadamente 13,1 mg da amostra. A TG é um método de análise térmica, que permite investigar as mudanças físicas e químicas dos materiais estudados em função da temperatura tais como transições de fase, decomposições oxidações e reduções<sup>66</sup>.

### 3.3.6 Calorimetria exploratória diferencial (DSC)

As análises de DSC foram realizadas em amostras de nanopartículas de sulfeto de cobre para determinação da temperatura de cristalização de fases existentes. As análises foram realizadas em um equipamento NETZSCH DSC 404 F3 Pegasus, no Laboratório de Vidros Especiais (Lavie, IQ-UNESP). A faixa de temperatura variou entre 25 °C e 600 °C com taxa de aquecimento utilizada de 10°Cmin<sup>-1</sup> e atmosfera de N<sub>2</sub> (50 mLmin<sup>-1</sup>). Foram usadas massas dos pós de aproximadamente 33,6 mg em cadinhos de alumínio fechados e selados, e tomado como referência o cadinho tampado vazio. O DSC é uma técnica que permite analisar as variações térmicas que ocorrem em uma amostra quando esta é submetida a um calorímetro diferencial.

### 3.3.7 Microscopia Eletrônica de transmissão (TEM) e Microscopia Eletrônica de Transmissão de alta resolução (HR-TEM)

As amostras foram dispersas em isopropanol e suspensas em banho de ultrassom, após gotejou-se uma gota sobre grade de cobre revestida com filme de carbono. As micrografias de baixa resolução foram obtidas em um microscópio eletrônico de transmissão modelo Philips CM 120 (DEMA-UFSCar) e as de alta resolução no modelo JEOL 3010 TEM-HR operando 300 kV, as amostras de alta resolução foram analisadas através da transformada de Fourier FFT que foram obtidas usando o *Digital Micrograph (Gatan)* software que permite obter os espaçamentos interplanares. Para o cálculo dos diâmetros médios das partículas foi feito uma contagem de 250 partículas com auxílio do programa “*imageJ*” com os dados foi calculada a média e o desvio padrão das partículas de cada síntese, a distribuição de partículas teve como limitação a medida de nanopartículas com diâmetro menor que 3 nm devido à resolução das imagens. A técnica de microscopia

eletrônica de transmissão (TEM) permite investigar a estrutura interna de sólidos, tal como a morfologia e o tamanho dos grãos que constituem o material <sup>67</sup>.

### **3.3.8 Espectroscopia de Absorção Atômica em Chama**

A análise quantitativa de cobre presente nos nanofluidos foi realizada pela técnica de espectrofotometria de absorção atômica em chama em um espectrômetro de chama modelo ContrAA 300 Analytic Jena utilizando como comburente acetileno. Para calibração foi feita a curva de calibração utilizando reagente padrão de cloreto de cobre.

### **3.3.9 Diâmetro Hidrodinâmico ( $D_h$ )**

A medida do diâmetro hidrodinâmico das amostras foi realizada com o equipamento Zetasizer Nano ZS, marca Malvern. Pela técnica de espalhamento de luz dinâmico (DLS), as amostras foram medidas a temperatura de 25 °C em cubetas de vidro. Nesta técnica o detector é posicionado em um ângulo de 173° em relação ao feixe de laser incidente na amostra. A técnica de espalhamentos dinâmico da luz relaciona o movimento Browniano das partículas com o tamanho destas, utilizando para isso a equação 5 de Stokes-Einstein;

$$D_h = \frac{k_B T}{3\pi\eta D} \quad (5)$$

Onde D corresponde ao coeficiente de difusão translacional;  $k_B$  é a constante de Boltzmann,  $\eta$  a viscosidade do meio e T a Temperatura. Dessa forma, ao incidir o feixe de luz na amostra, o detector registra as variações de intensidade da luz espalhada sobre as partículas em movimento <sup>68</sup>.

### **3.3.10 Potencial Zeta ( $\zeta$ )**

As medidas de potencial Zeta ( $\zeta$ ) foram realizadas no aparelho Zetasizer Nano ZS, Malvern. As amostras foram medidas usando como dispersão 20 microlitros de fluido para cada mililitro de água destilada. As amostras foram tituladas no intervalo de pH entre 7 e 11,5 e o potencial Zeta foi medido a cada variação de 0,5 unidade de pH em triplicata devido à alta coagulação da amostra foi necessário o uso de ultrassom de ponteira para dispersar a amostra em cada pH. Foi utilizado 21% de amplitude com modo pulsado (02 segundos ligado, 02 desligado), as amostras foram tituladas manualmente e durante a titulação foi borbulhado argônio para garantir uma atmosfera inerte. Os valores de potencial zeta

( $\zeta$ ) foram então determinados indiretamente, pois é calculado a partir da equação de Henry (equação 6) e da variação da mobilidade eletroforética. A mobilidade eletroforética é calculada a partir do potencial gerado em cada eletrodo da cubeta, desse modo as partículas carregadas se movem em direção ao eletrodo de carga oposta e sua velocidade é registrada.

$$U_e = \frac{2\varepsilon\zeta f(ka)}{3n} \quad (6)$$

Onde  $U_e$  é a mobilidade eletroforética,  $\zeta$  é o potencial zeta,  $\varepsilon$  é a constante dielétrica,  $n$  é a viscosidade do meio e  $f(ka)$  é a função de Henry<sup>68</sup>.

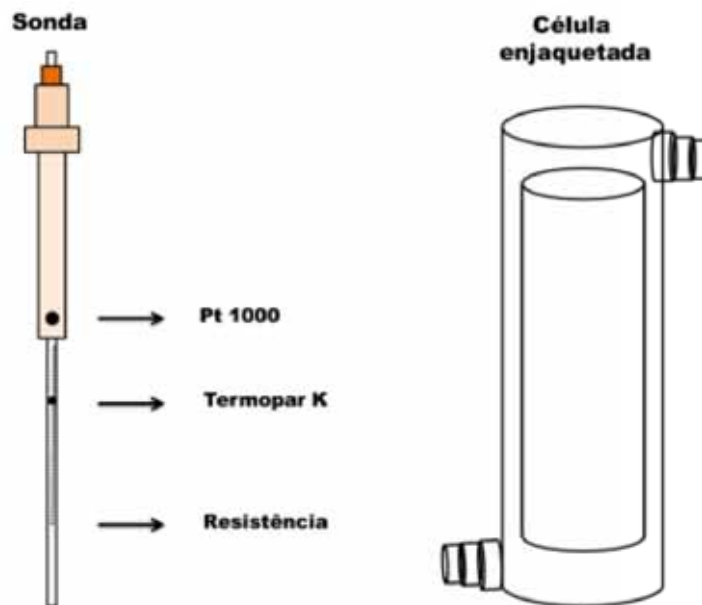
### **3.3.11 Diâmetro hidrodinâmico em função da temperatura**

As medidas foram feitas em cubetas de vidro utilizando um tempo de equilíbrio de no mínimo 120 segundos, foram feitas 3 medidas em cada temperatura, variando de 10 °C até 60 °C.

### **3.3.12 Condutividade térmica**

A medida de condutividade térmica foi realizada em parceria com o laboratório do curso de Engenharia Mecânica da USP São Carlos e foi realizada pelo método do fio quente<sup>17; 18; 69</sup>, com uma sonda da Hukseflux modelo TP-08 (sonda de aço inoxidável com 50 mm de comprimento e 10 mm de diâmetro externo), para isso foi necessário a síntese em alta escala para obtenção de nanofluido o suficiente para completar o volume da célula de medida. A sonda possui uma resistência elétrica interna (fonte de calor) um termopar e um termistor (semicondutor sensível à temperatura). O diagrama esquemático da sonda e da célula de medida está representado no Esquema 6. Quando o circuito é fechado a resistência interna da sonda gera calor no sistema, e a propagação do calor no sistema é registrada (Esquema 7). As temperaturas das medidas foram equilibradas com auxílio de um banho de refrigeração e a temperatura foi medida em termômetros de bulbo de mercúrio e foram realizadas cinco medidas em cada temperatura.

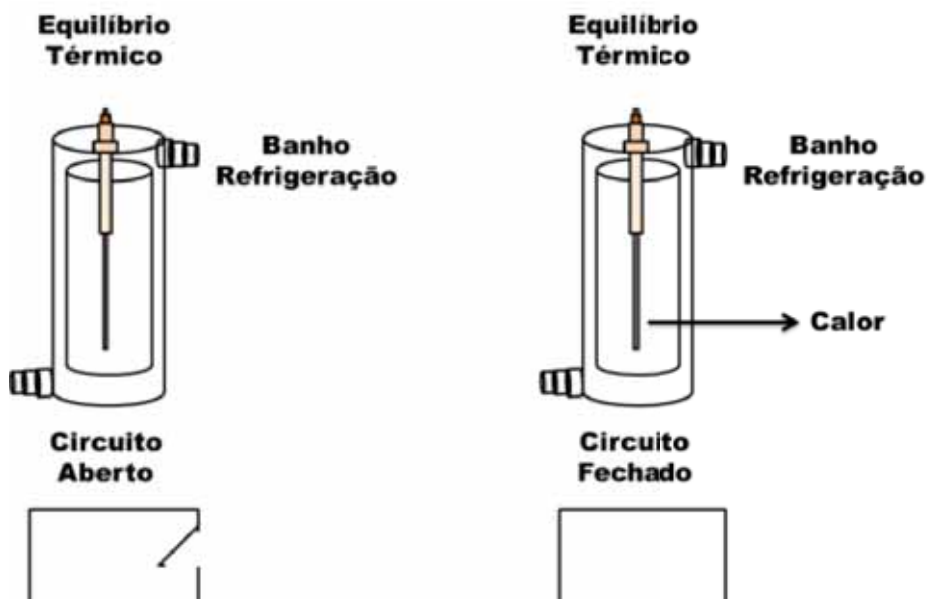
**Esquema 7:** Diagrama esquemático da Sonda Hukseflux TP-08 e da célula enjaquetada utilizada na medida de condutividade térmica.



Fonte: Elaborado pelo Autor

A sonda é indicada para medir a condutividade térmica de amostras entre 0,1 e 6 W/ m.K e apresenta um erro de  $\pm(3\% + 0,02)$ . Para a medição correta da condutividade do material a sonda deve estar completamente envolvida pelo material de interesse como o demonstrado no esquema 8.

**Esquema 8:** Diagrama esquemático do sistema utilizado na medida da condutividade térmica dos nanofluidos.

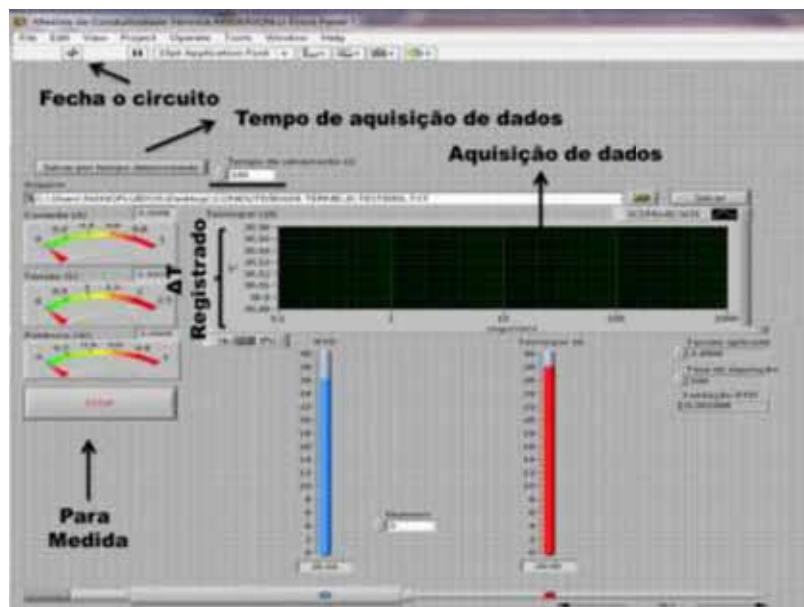


Fonte: Elaborado pelo Autor



Os dados foram coletados usando um programa desenvolvido pelos colaboradores do laboratório de engenharia da USP, o painel do software utilizado é apresentado na Figura 1.

**Figura 1:** Painel do software de aquisição de dados para obtenção da condutividade térmica das amostras, o software foi desenvolvido pelo laboratório de engenharia mecânica da USP de São Carlos.



**Fonte:** Laboratório de engenharia mecânica da USP São Carlos (Adaptado pelo autor)

Após a aquisição dos dados medidos pela sonda a medida da condutividade térmica é calculada pela medida pela inclinação da curva da temperatura pelo logaritmo neperiano do tempo. A condutividade térmica  $k$  do material é dada pela equação 7:

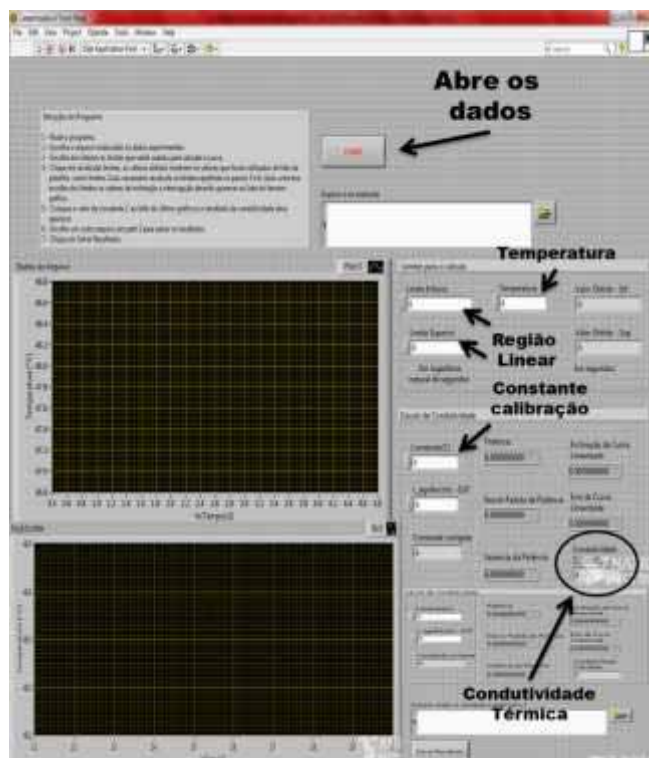
$$k = \frac{Q}{4 \cdot \pi \cdot \Delta T} \ln(t_2 - t_1) \quad (7)$$

O intervalo mínimo para a medida correta utilizando a sonda TP-08 é de 30 segundos para aquisição de dados. Por isso o valor utilizado na medida foi de 100 segundos (Figura 3) para que a aquisição de dados fosse superior ao mínimo de tempo, e desse modo obter resultados suficientes para o cálculo correto da condutividade térmica do nanofluido.

Após a aquisição dos dados, esses foram tratados utilizando outro software produzido pelos colaboradores da engenharia mecânica da USP de São Carlos, o software de linearização (ESQUEMA 9) permite o tratamento dos dados e o cálculo

da condutividade térmica do material. O software de linearização abre a curva da variação da temperatura em função do logaritmo neperiano do tempo, e permite o cálculo da região linear da curva, fornecendo os valores da condutividade térmica do material.

**Esquema 9:** Software de linearização utilizado para o cálculo da condutividade térmica dos nanofluidos.



**Fonte:** Laboratório de engenharia mecânica da USP São Carlos (Adaptado pelo autor)

As medidas foram realizadas em diversas temperaturas para determinar o comportamento da condutividade térmica dos nanofluidos em uma ampla faixa de trabalho, a tensão utilizada na medida foi de 1,5V para todas as medidas, esta tensão foi escolhida por ter apresentado a melhor aquisição de dados. Para uma maior confiabilidade das medidas foram feitas 5 medidas em cada temperatura.

A sonda foi calibrada para um fluido conhecido (Glicerina) esta calibração gerou uma constante de correção determinada empiricamente por medidas sucessivas em glicerina para cada uma das temperaturas em que foi medida a condutividade térmica dos nanofluidos.

## 4. Resultados e Discussão

### 4.1 Síntese de nanofluidos a base de cobre com diferentes agentes de superfície

Para o estudo dos nanofluidos as nanopartículas foram sintetizadas com sal de cobre na presença de diferentes agentes de superfície, PVP, ácido cítrico, ácido tioglicólico e ácido mercaptopropiônico. Os fluidos foram analisados de acordo com sua estabilidade após o preparo. Como já descrito na literatura o uso de PVP gera um nanofluido com baixa estabilidade em água <sup>11; 70-72</sup>, assim sendo, após as sínteses iniciais com PVP e ácido cítrico optou-se por utilizar os reagentes contendo grupos tiol por formarem fluidos com maior estabilidade cinética coloidal e por ser algo recente e pouco descrito na literatura <sup>1; 31; 34; 73</sup>. Os parâmetros das sínteses realizadas e que foram variados estão descritos na Tabela 4. As análises das amostras realizadas referem-se apenas às sínteses que apresentaram a formação de fluidos estáveis ou parcialmente estáveis, as sínteses que formaram nanofluidos que sedimentaram logo após o preparo não foram analisadas (Figuras 2 e 3).

**Tabela 4:** Parâmetro das sínteses em função do agente de superfície.

| Amostra                      | Solvente             | AS        | Concentração de AS (mol/Litro) | Temp. (°C) | Tempo (min) | Estabilidade coloidal |
|------------------------------|----------------------|-----------|--------------------------------|------------|-------------|-----------------------|
| NfCu <del>Água</del> 0.01PVP | Água                 | PVP 10000 | 0,01                           | -          | -           | -                     |
| NfCu <del>Água</del> 0.01PVP | Água                 | PVP 10000 | 0,01                           | -          | -           | -                     |
| NfCuTTEG0.004CA120C60m       | TEG                  | CA        | 0,004                          | 120        | 60          | Baixa                 |
| NfCuTTEG0.004TGA120C120m     | TTEG                 | TGA       | 0,004                          | 120        | 120         | Parcial               |
| NfCuTrigl <del>ima</del> PEG | Trigl <del>ima</del> | PEG 10mL  | -                              | *          | *           | Parcial               |
| NfCuTTEG0.02PVP120C120m      | TTEG                 | PVP 10000 | 0,02                           | 120        | 120         | -                     |
| NfCuTTEG0.02PVP120C120m      | TTEG                 | PVP 10000 | 0,02                           | 120        | 120         | -                     |
| NfCuTTEG0.004CA120C120m      | TTEG                 | CA        | 0,004                          | 120        | 120         | Baixa                 |
| NfCuTRIEG0.004TGA120C120m    | TRIEG                | TGA       | 0,004                          | 120        | 120         | Estável               |

\* Agitação magnética e temperatura durante 24 horas, sendo as 12 primeiras a temperatura de 120° C e após 12 horas em 150° C.

**Fonte:** Elaborado pelo Autor

**Figura 2:** Nanofluido estável.**Fonte:** Elaborado pelo Autor**Figura 3:** Nanofluido parcialmente estável e não estável.**Fonte:** Elaborado pelo Autor

As sínteses utilizando PVP resultaram em fluidos instáveis, não sendo possível a obtenção de dispersões, pois os mesmos já floculavam imediatamente após o preparo além da mudança na cor durante a etapa de lavagem que indica a oxidação das nanopartículas sintetizadas. Os fluidos sintetizados com ácido cítrico formaram nanofluidos com baixa estabilidade, sedimentaram poucas horas após a síntese. Os fluidos feitos com ácido tioglicólico resultaram em nanofluidos com estabilidade apreciável à alta. Devido à essa maior estabilidade dos fluidos com ácido tioglicólico optou-se por aperfeiçoar os parâmetros de síntese utilizando este agente de superfície e também o ácido mercaptopropiônico que possui a estrutura química semelhante, com um carbono a mais na cadeia, para avaliar o efeito do tamanho e da estabilidade química desse reagente no nanofluido.

#### **4.1.1 Síntese de nanofluidos a base de cobre e ácido tioglicólico em função de diferentes solventes.**

O estudo da influência do solvente na síntese da nanopartícula foi realizado na presença de diferentes tipos de solventes e condições experimentais. Os solventes utilizados foram água, etanol absoluto, etanol anidro, EG, DEG, TEG e TTEG. A obtenção de nanopartículas é a chave da obtenção dos nanofluidos estáveis no método de duas etapas. Os parâmetros das sínteses estão descritos na tabela 5.

**Tabela 5:** Parâmetros experimentais dos fluidos em relação ao solvente.

| Amostra                                 | Solvente | AS       | Concentração de AS (mol/ Litro) | Temperatura (°C) | Tempo (min.) |
|-----------------------------------------|----------|----------|---------------------------------|------------------|--------------|
| NfCu <b>TTEG</b> 0.004TGA120C120m       | TTEG     | TGA      | 0,004                           | 120              | 120          |
| **NfCu <b>DEG</b> 0.004TGA120C120m      | DEG      | TGA      | 0,004                           | 120              | 120          |
| NfCu <b>EG</b> 0.004TGA120C120m         | EG       | TGA      | 0,004                           | 120              | 120          |
| NfCu <b>EG</b> 0.004TGA120C120mPEGlado  | Triglima | PEG 10mL | -                               | *                | *            |
| NfCu <b>Água</b> 0.004TGA80C120m        | Água     | TGA      | 0,004                           | 80               | 120          |
| NfCu <b>DEG</b> 0.004TGA120C120m        | DEG      | TGA      | 0,004                           | 120              | 120          |
| NfCu <b>DEG</b> 0.004TGA120C120mPRGlado | Triglima | PEG 10mL | -                               | *                | *            |
| NfCu <b>Água</b> 0.004TGA120m           | Água     | TGA      | 0,004                           | -                | 120          |
| NfCu <b>TEG</b> 0.004TGA120C120m        | TEG      | TGA      | 0,004                           | 120              | 120          |
| NfCu <b>TEG</b> 0.004TGA120C120mPEGlado | Triglima | PEG 10mL | 0,004                           | *                | *            |

\* Agitação magnética e temperatura durante 24 horas, sendo as 12 primeiras a temperatura de 120° C e após 12 horas em 150° C. \*\* Adição do redutor foi a alta temperatura (90 °C) o nanofluido formado não ficou estável.

**Fonte:** Elaborado pelo Autor

Os nanofluidos produzidos mostram estabilidade parcial para as sínteses feitas nos solventes glicólicos, já em água o fluido formou uma suspensão com efeito visual cintilante que sedimentou após o preparo. Para a escolha do melhor solvente foi comparado o tempo de estabilidade dos nanofluidos (em dias em que o fluido manteve-se estável) e pela análise da microscopia eletrônica de transmissão das nanopartículas produzidas.

#### **4.1.2 Síntese de nanofluidos a base de cobre ácido tioglicólico otimização dos parâmetros de síntese.**

Para a produção de um nanofluido com alta estabilidade coloidal foram testadas variações nos parâmetros de síntese. Foram variados: a temperatura de síntese, e a concentração do agente de superfície. Os nanofluidos obtidos foram avaliados conforme a estabilidade coloidal em função do tempo. Os parâmetros da síntese avaliados estão na tabela 6.

**Tabela 6:** Parâmetros de síntese.

| Amostra                                  | Solvente | AS  | Concentração de AS (mol/ Litro) | Temperatura (°C) | Tempo (min.) |
|------------------------------------------|----------|-----|---------------------------------|------------------|--------------|
| NfCu <b>TEG0.004TGA</b> >200C120m        | TEG      | TGA | 0,004                           | >200             | 120          |
| NfCu <b>TEG0.0049TGA</b> 120C120m        | TEG      | TGA | 0,0049                          | 120              | 120          |
| NfCu <b>TEG0.0049TGA</b> 120C120mPEGlado | Triglima | PEG | -                               | *                | *            |
| NfCu <b>TEG0.004TGA</b> 140C120m         | TEG      | TGA | 0,004                           | 140              | 120          |
| NfCu <b>TEG0.004TGA</b> 140C120mPEGlado  | Triglima | PEG | -                               | *                | *            |
| NfCu <b>TEG0.0004TGA</b> 140C120m        | TEG      | TGA | 0,0004                          | 140              | 120          |
| NfCu <b>TEG0.001TGA</b> 140C120m         | TEG      | TGA | 0,001                           | 140              | 120          |
| NfCu <b>TEG0.001TGA</b> 140C120mPEGlado  | Triglima | PEG | -                               | *                | *            |
| NfCu <b>TEG0.002TGA</b> 140C120m         | TEG      | TGA | 0,002                           | 140              | 120          |
| NfCu <b>TEG0.002TGA</b> 140C120mPEGlado  | Triglima | PEG | -                               | *                | *            |
| <b>Triglima0.002TGA</b> PEGLADO          | Triglima | TGA | 0,002                           | *                | *            |
| <b>PEG0.002TGA</b> PEGlado               | PEG      | TGA | 0,002                           | *                | *            |
| NfCu <b>TEG</b> 120C120m                 | TEG      | -   | -                               | 120              | 120          |

\* Agitação magnética e temperatura durante 24 horas, sendo as 12 primeiras a temperatura de 120° C e após 12 horas em 150° C.

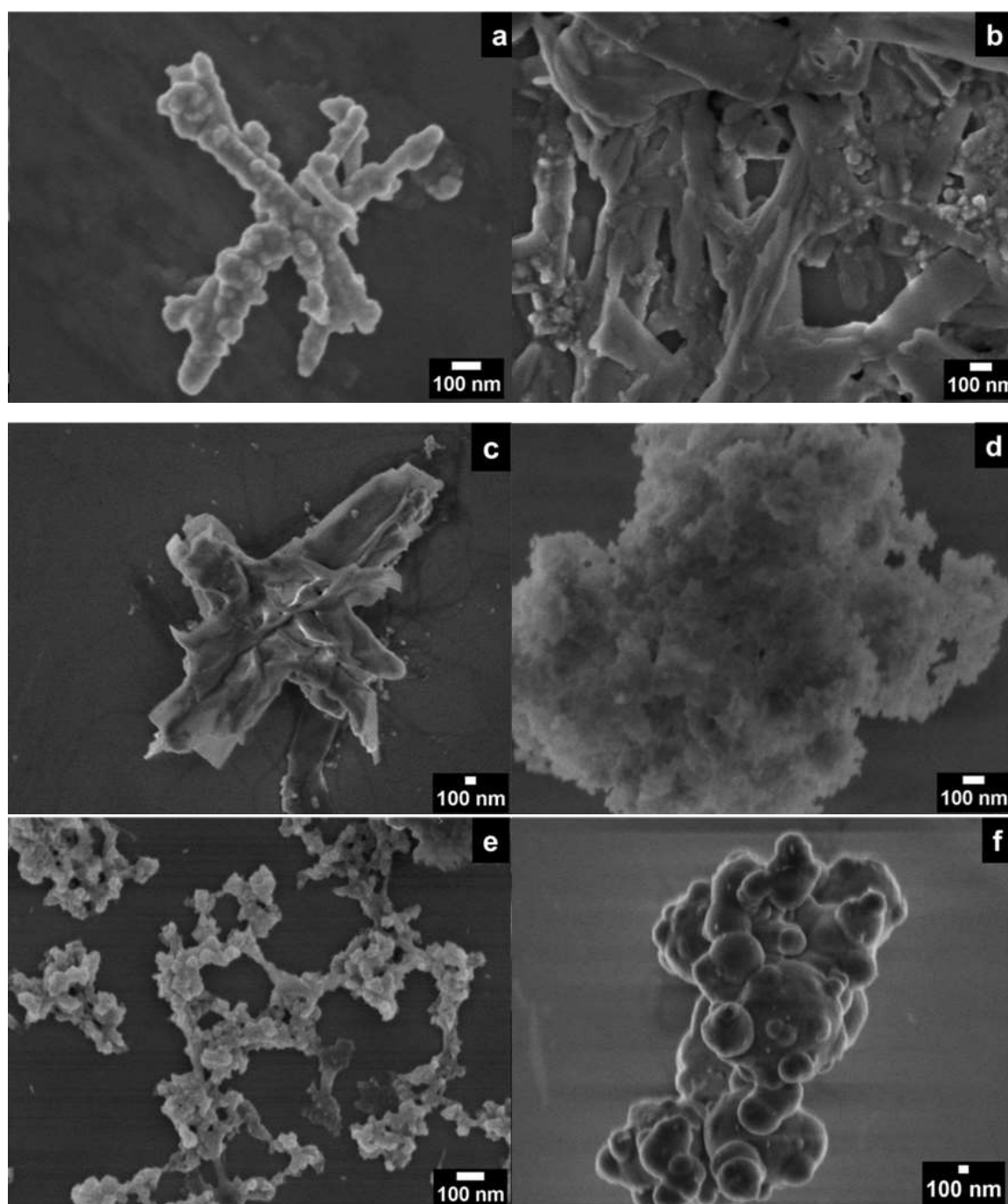
**Fonte:** Elaborado pelo Autor

A mudança do agente de superfície levou à formação de suspensões pouco estáveis, já as variações de temperatura geraram um aumento na cristalinidade das nanopartículas obtidas, que foram analisadas pelo DRX (figura 7). Com as variações concluiu-se que o fluido mais estável foi obtido com os parâmetros da amostra NfCu**TEG0.002TGA**140C120m.

#### 4.2.1 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) e Espectroscopia de energia dispersiva (EDS)

As micrografias eletrônicas de varredura (Figura 4) para as nanopartículas sintetizadas variando o solvente permitiram a análise da morfologia da amostra, verificou-se que a mudança do solvente acarreta mudança na morfologia da nanopartículas, observou-se ainda a formação de aglomerados, constituídos por partículas menores. Além disso, em amostras com muitas morfologias diferentes a está heterogeneidade de formas que pode ser atribuída à alta energia de agregação superficial das nanopartículas<sup>55; 56; 70</sup>, com base nas micrografias da amostra e na estabilidade inicial dos fluidos. Portanto estabeleceu-se como melhor solvente para síntese o Trietilenoglicol devido à formação de fluidos mais estáveis.

**Figura 4:** Micrografias (MEV) das amostras; a) NfCuEG0.004TGA120C120m b) NfCuDEG0.004TGA120C120m c) NfCuTTEG0.004TGA120C120m d) NfCuTEG0.004TGA120C120m e) NfCuTEG0.004TGA120C120m f) NfCuÁgua0.004TGA120m.



**Fonte:** Elaborado pelo Autor

A análise da micrografia de varredura das nanopartículas indica a influência do solvente na síntese, observou-se que em água as nanopartículas formaram grandes aglomerados constituídos de esferas menores, contudo a estabilidade do

nanofluido sintetizado em água foi a pior e por esse motivo não foi mais realizada sínteses em meio aquoso. Já, às nanopartículas sintetizadas nos solventes glicólicos se mostram mais estáveis, quanto a morfologia destas observa-se que o solvente de menor massa molar leva a formação de nanocristais aglomerados de esferas e placas, com o aumento da massa molar o mecanismo da reação leva a formação de nanoplacas e nanoagulhas. Em TEG há uma mudança levando a formação de aglomerados que lembram as nanoflores descritas na literatura,<sup>35; 75</sup> além disso na amostra que permaneceu estável observou-se uma morfologia de aglomerados aproximadamente esféricos com morfologia que sugere a coalescência do nanomaterial formado (figura e). Observou-se, pelo EDS, que todas as amostras tratadas com ácido tioglicólico apresentaram picos intensos de cobre e também de enxofre, com a ausência de contaminantes nas amostras, os elementos identificados foram oxigênio, enxofre, carbono e cobre.

#### 4.2.2 Difractometria de Raios X (DRX)

Os difratogramas de Raios X das amostras permitiram uma investigação da composição da estrutura cristalina da amostra, os picos mostraram se bastante alargados o que pode demonstrar um baixo grau de cristalinidade da amostra ou que as nanopartículas sintetizadas apresentam um tamanho muito pequeno, pela análise dos dados obtido no difratograma é possível estimar o tamanho de cristalito, utilizando a equação de Scherrer<sup>7; 76</sup>, contudo como há presença de mistura de fases de sulfeto de cobre,  $\text{Cu}_2\text{S}$  e  $\text{CuS}$ , e a baixa cristalinidade das amostras, optou-se por calcular o tamanho pela microscopia de transmissão que fornece um resultado de tamanho da nanopartícula.

As atribuições dos picos foram comparadas com as cartas cristalográficas 2-1272  $\text{Cu}_2\text{S}$ , 2-1284  $\text{Cu}_2\text{S}$  2-820  $\text{CuS}$  e comprovaram a mistura de sulfetos de cobre o que é muito comum devido ao fato do cobre formar estruturas de multivalências<sup>31; 77</sup>. A comparação dos difratogramas comprovou que um aumento no tempo da síntese leva a formação de estruturas mais cristalinas. Outra observação interessante foi que a mudança do agente de superfície levou a formação de estruturas mais cristalinas, a Tabela 7 apresenta os parâmetros dessas sínteses e as mudanças em relação ao tempo de síntese e ao agente de superfície, na tabela 8 estão os planos indexados dos difratogramas.



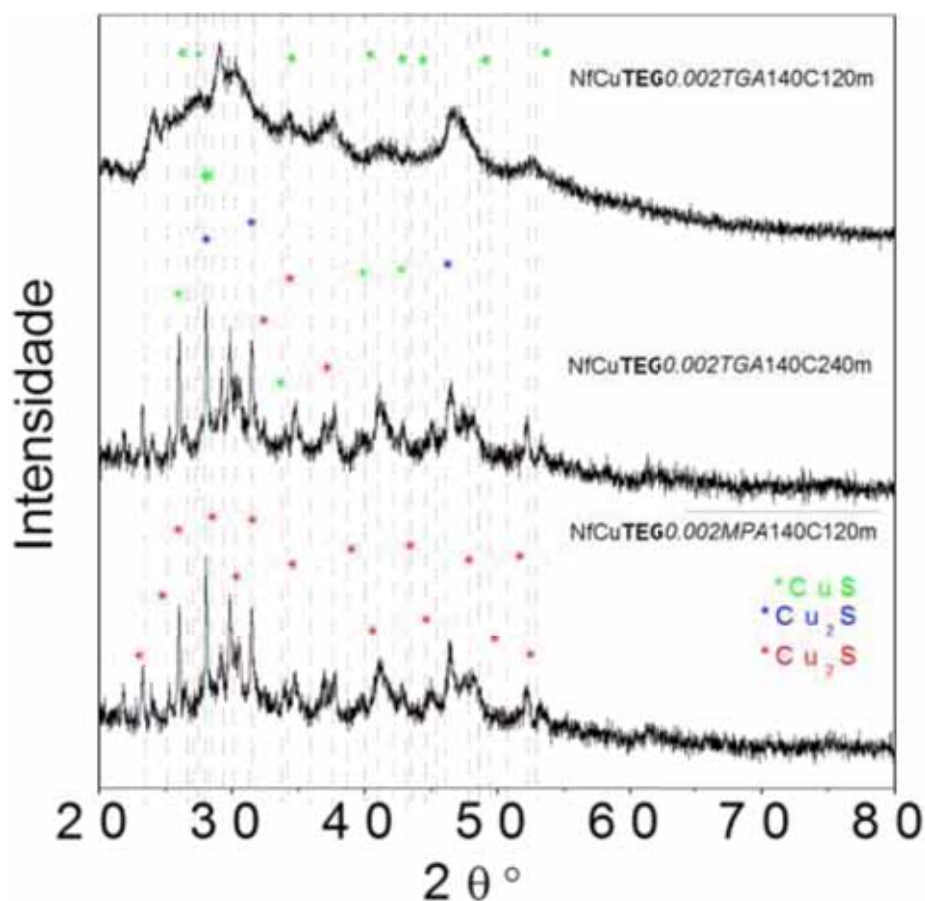
**Tabela 7:** Parâmetros de síntese.

| Amostra                 | Solvente | AS  | Concentração de AS (mol/ Litro) | Temperatura (°C) | Tempo (min.) |
|-------------------------|----------|-----|---------------------------------|------------------|--------------|
| NfCuTEG0.002TGA140C120m | TEG      | TGA | 0,002                           | 140              | 120          |
| NfCuTEG0.002TGA140C240m | TEG      | TGA | 0,002                           | 140              | 240          |
| NfCuTEG0.002MPA140C120m | TEG      | MPA | 0,002-                          | 140              | 120          |

Fonte: Elaborado pelo Autor

A figura 5 apresenta os difratogramas das amostras descritas na tabela 7 os planos em vermelho são referentes a  $\text{Cu}_2\text{S}$ , já os planos em azul 2-1284  $\text{Cu}_2\text{S}$  e os verdes  $\text{CuS}$  os valores colocados acima do gráfico são os valores de  $2\theta$  reais a qual os planos foram atribuídos.

**Figura 5:** Difratogramas de raios-X das amostras NfCuTEG0.002TGA140C120m, NfCuTEG0.002TGA140C240m e NfCuTEG0.002MPA140C120m.



Fonte: Elaborado pelo Autor

**Tabela 8:** Planos dos difratogramas da figura 13.

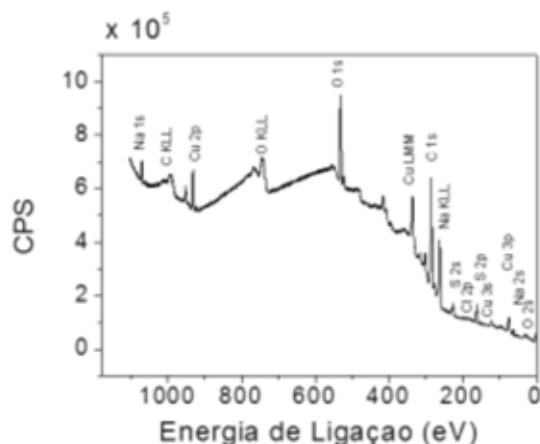
| <b>Carta</b>                         | <b>Planos</b> | <b>2<math>\theta</math> °</b> | <b>Carta</b>                             | <b>Planos</b> | <b>2<math>\theta</math></b> |
|--------------------------------------|---------------|-------------------------------|------------------------------------------|---------------|-----------------------------|
| <b>CuS 2-820 (Marrom)</b>            |               |                               | <b>Cu<sub>2</sub>S 2-1272 (Vermelho)</b> |               |                             |
|                                      | 100           | 26,73                         |                                          | 016           | 23,45                       |
|                                      | 110           | 27,55                         |                                          | 322           | 24,97                       |
|                                      | 006           | 33,01                         |                                          | 046           | 27,16                       |
|                                      | 105           | 39,15                         |                                          | 216           | 28,23                       |
|                                      | 106           | 43,02                         |                                          | 352           | 29,11                       |
|                                      | 008           | 44,61                         |                                          | 400           | 30,29                       |
|                                      | 110           | 48,25                         |                                          | 412           | 31,47                       |
|                                      | 144           | 52,88                         |                                          | 275           | 33,92                       |
| <b>Cu<sub>2</sub>S 2-1284 (Azul)</b> |               |                               |                                          | 029           | 36,21                       |
|                                      | 111           | 27,98                         |                                          | 1104          | 37,45                       |
|                                      | 200           | 32,24                         |                                          | 0105          | 38,88                       |
|                                      | ---           | 41,57                         |                                          | 540           | 40,50                       |
|                                      | 220           | 46,11                         |                                          | 490           | 42,77                       |
|                                      | 400           | 67,26                         |                                          | 279           | 45,64                       |
|                                      |               |                               |                                          | 1142          | 48,03                       |
|                                      |               |                               |                                          | 1212          | 49,30                       |
|                                      |               |                               |                                          | 478           | 50,46                       |

**Fonte:** Elaborado pelo Autor

#### **4.2.3 Espectroscopia de fotoemissão de elétrons excitados por Raios-X (XPS)**

A fim de verificar a presença cobre metálico nas nanopartículas formando estruturas do tipo caroço-casca (Cu@CuS) foi realizado medidas de XPS de duas amostras; NfCu**TEG0.002TGA140C120m** e NfCu**TEG120C120m** que foi feita sem revestimento o resultado da análise mostrou que as nanopartículas são compostas por sulfeto de cobre e não foi possível comprovar a presença de cobre metálico.

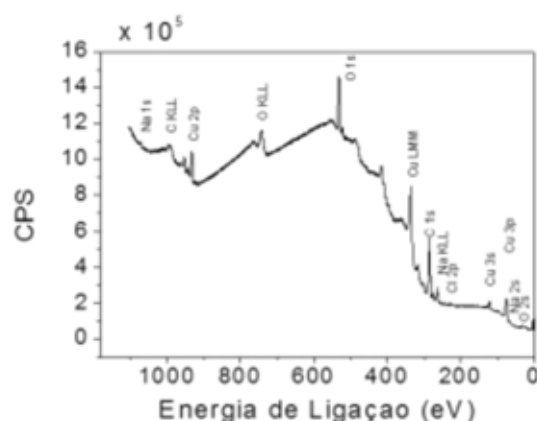
**Figura 6:** Espectro de XPS da amostra revestida com Ácido Tioglicólico.



**Tabela 9:** Valores e atribuições dos picos de XPS da amostra revestida com Ácido Tioglicólico.

| Nome  | Posição | FWHM  | %Area |
|-------|---------|-------|-------|
| C 1s  | 284,90  | 2,834 | 65,63 |
| O 1s  | 631,90  | 3,780 | 20,70 |
| Na 1s | 1070,65 | 2,427 | 1,63  |
| Cl 2p | 197,40  | 2,227 | 0,31  |
| S 2p  | 162,15  | 3,012 | 5,25  |
| Cu 2p | 931,90  | 2,531 | 1,56  |
| Cu 3p | 74,65   | 4,753 | 4,92  |

**Figura 7:** Espectro de XPS da amostra sem Ácido Tioglicólico.



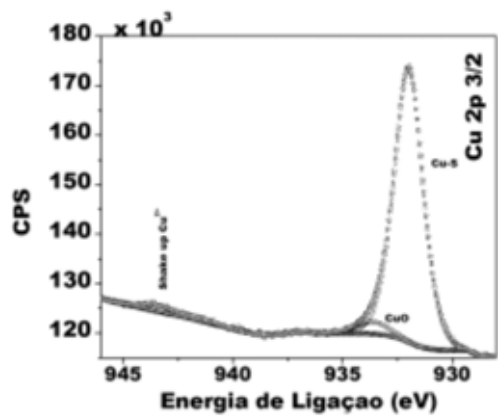
**Tabela 10:** Valores e atribuições dos picos de XPS da amostra revestida sem Ácido Tioglicólico.

| Nome  | Posição | FWHM  | %Area |
|-------|---------|-------|-------|
| C 1s  | 285,00  | 3,078 | 60,29 |
| O 1s  | 531,50  | 3,878 | 23,20 |
| Na 1s | 1071,25 | 2,323 | 0,43  |
| Cl 2p | 198,50  | 1,322 | 0,18  |
| Cu 2p | 932,00  | 3,615 | 3,17  |
| Cu 3p | 75,50   | 5,232 | 12,65 |

Fonte: Elaborado pelo Autor

Os espectros de XPS da NfCuTEG0.002TGA140C120m mostraram que a proporção molar de cobre para enxofre é de 1:1. O que evidencia que o agente de superfície levou a formação de sulfeto de cobre em toda a nanopartícula e não apenas uma camada superficial como se desejava. Observou-se que a uma grande quantidade de oxigênio na amostra NfCuTEG120C120m o que mostra que a ausência do revestimento da nanopartícula deixa esta suscetível à oxidação.

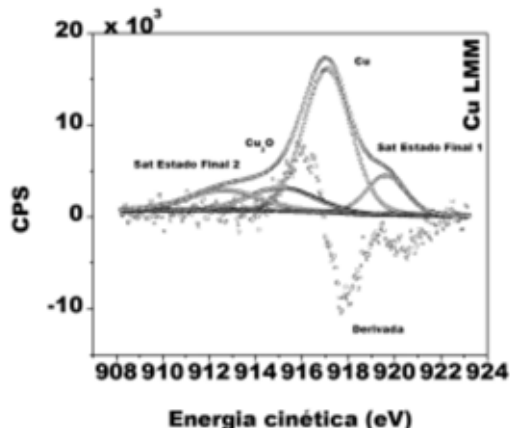
**Figura 8:** Espectro de XPS de Cu 2p3/2 amostra com ácido Tioglicólico.



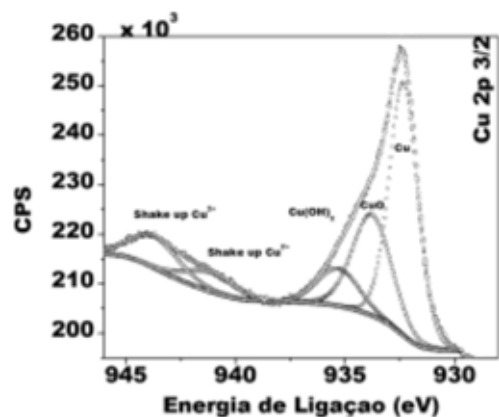
**Tabela 11:** Valores e atribuições do Cu 2p3/2 com revestimento.

| Nome                      | Posição | FWHM  | %Area |
|---------------------------|---------|-------|-------|
| CuO                       | 933,51  | 1,800 | 5,25  |
| Cu-S                      | 931,99  | 1,571 | 91,28 |
| Shake up Cu <sup>2+</sup> | 941,56  | 1,512 | 1,14  |
| Shake up Cu <sup>2+</sup> | 934,38  | 1,564 | 2,29  |

**Figura 10:** Espectro Auger C 1s amostra com revestimento.



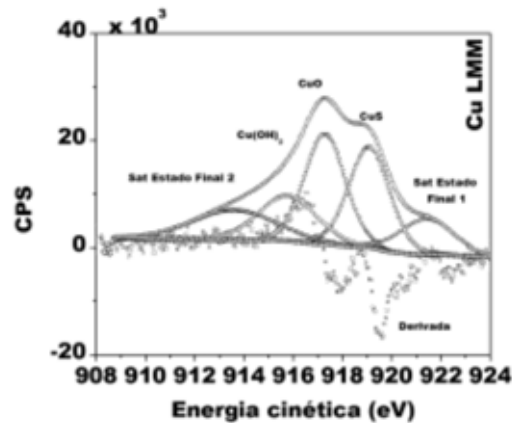
**Figura 9:** Espectro de XPS de Cu 2p3/2 amostra sem ácido Tioglicólico.



**Tabela 12:** Valores e atribuições do Cu 2p3/2 sem revestimento.

| Nome                      | Posição | FWHM  | %Area |
|---------------------------|---------|-------|-------|
| Cu                        | 932,32  | 1,529 | 47,85 |
| CuO                       | 933,77  | 2,100 | 26,06 |
| Cu(OH) <sub>2</sub>       | 935,31  | 2,200 | 10,09 |
| Shake up Cu <sup>2+</sup> | 941,17  | 2,598 | 6,10  |
| Shake up Cu <sup>2+</sup> | 943,70  | 2,636 | 9,93  |

**Figura 11:** Espectro Auger C 1s amostra com revestimento.



**Tabela 13:** Valores e atribuições C 1s.

| Nome                   | Posição | FWHM  | %Area |
|------------------------|---------|-------|-------|
| Estado final Sat 1     | 919,63  | 1,981 | 13,35 |
| <b>Cu</b>              | 917,09  | 2,391 | 59,61 |
| <b>Cu<sub>2</sub>O</b> | 915,12  | 3,412 | 13,99 |
| Estado final Sat 2     | 912,64  | 3,676 | 13,04 |

**Tabela 14:** Valores e atribuições C 1s sem revestimento.

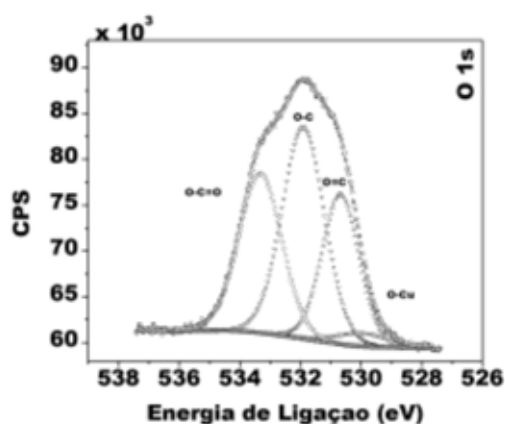
| Nome                      | Posição | FWHM  | %Area |
|---------------------------|---------|-------|-------|
| Estado final Sat 1        | 920,98  | 2,561 | 12,02 |
| <b>CU</b>                 | 918,63  | 1,973 | 26,46 |
| <b>CuO</b>                | 916,83  | 1,968 | 28,80 |
| <b>Cu(OH)<sub>2</sub></b> | 915,33  | 2,794 | 16,94 |
| Estado final Sat 2        | 913,12  | 4,000 | 15,78 |

Fonte: Elaborado pelo Autor

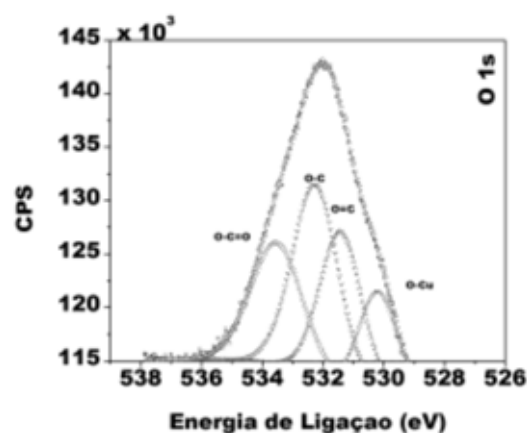
Os espectros de alta resolução do Cu 2p<sub>3/2</sub> mostram que para a amostra com revestimento a interação Cu-S (931,99 eV) é alta e que há pouca contribuição de outras formas oxidadas de cobre, enquanto que na síntese sem o agente de superfície há a contribuição de várias formas oxidadas de cobre. O espectro de alta resolução comprovou que o agente de superfície levou a formação de sulfeto de cobre e não foi possível verificar a presença de Cu<sup>0</sup> na amostra, visto que a energia entre o sulfeto de cobre é praticamente a mesma e para distinguir se faz necessário comparar as energias cinéticas <sup>78-80</sup>. Na ausência do ácido Tioglicólico o pico de cobre metálico é posicionado em 932,32 eV e observa-se um alargamento do pico que pode ser atribuído a diferentes graus de oxidação do cobre <sup>81</sup>.

O cálculo do parâmetro Auger ( $\alpha$ ) permitiu atribuir a principal componente do espectro de XPS da com TGA a ligação Cu-S, O  $\alpha$  é a soma da energia de ligação do pico principal XPS e a energia cinética deste pico na transição Auger <sup>82</sup>. Para a amostra com TGA temos  $E_B = 931,99$  eV e  $E_K = 917,73$  eV portanto o  $\alpha' = 1849,72$  que corresponde a  $\alpha'_{CuS} = 1850,0$ .

**Figura 12:** Espectro de XPS de O 1s amostra revestida.



**Figura 13:** Espectro de XPS de O 1s da amostra sem revestimento.



**Tabela 15:** Valores e atribuições amostra revestida.

| Nome  | Posição | FWHM  | %Area |
|-------|---------|-------|-------|
| O-Cu  | 530,56  | 1,998 | 7,29  |
| O=C   | 530,76  | 1,508 | 26,31 |
| O-C   | 531,97  | 1,512 | 34,39 |
| O-C=O | 533,31  | 1,651 | 32,01 |

**Tabela 16:** Valores e atribuições amostra não revestida.

| Nome  | Posição | FWHM  | %Area |
|-------|---------|-------|-------|
| O-Cu  | 530,19  | 1,485 | 15,32 |
| O=C   | 531,42  | 1,632 | 25,36 |
| O-C   | 532,26  | 1,774 | 34,45 |
| O-C=O | 533,54  | 1,998 | 24,88 |

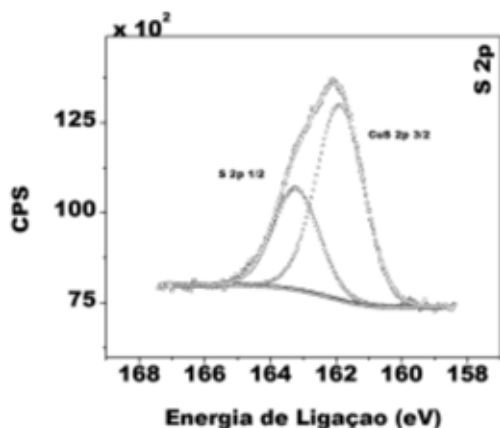
Fonte: Elaborado pelo Autor

Os espectros de alta resolução de XPS do O 1s evidenciam a presença de um pico largo que pode ser atribuído a O-Cu em 530,56 e 530,19 eV para a amostra revestida e não revestida respectivamente. Ao comparar o perfil das contribuições dessa banda larga, para amostra revestida com tioglicólico a contribuição do O-Cu é muito pequena isto demonstra que a quantidade de óxido de cobre formado nesta amostra é muito baixa o que concorda com o espectro anterior em que o cobre encontra-se em sua maioria na forma de sulfeto, as outras contribuições de oxigênio se devem a estrutura do ligante  $\text{HSCH}_2\text{CO}_2\text{H}$  o que demonstra que as condições da síntese não degradam o agente de superfície e que deve haver apenas a interação do tiol com o cobre levando a formação de sulfeto de cobre.

A comparação com a amostra não revestida permite concluir que a banda é muito mais intensa e que é formada de uma maior quantidade de O-Cu o que demonstra a oxidação do cobre metálico nesta amostra e concorda com o espectro de alta resolução Cu 2p<sub>3/2</sub> a presença das outras contribuições O=C, O-C e O-C=O

nesta amostra indica há participação do solvente na formação das nanopartículas e que deve haver a formação de um complexo solvente nanopartículas<sup>79</sup>.

**Figura 14:** Espectro de XPS S 2p Amostra com TGA.



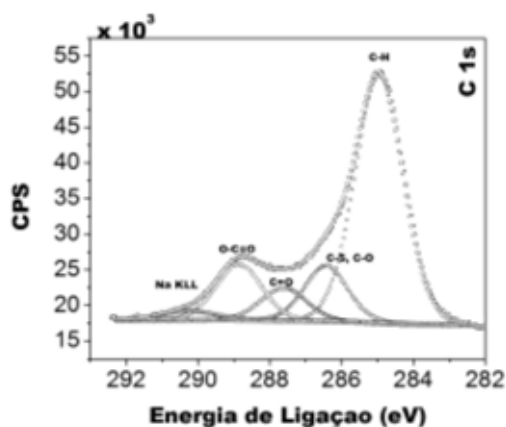
**Tabela 17:** Atribuições S 2p.

| Nome      | Posição | FWHM  | %Area |
|-----------|---------|-------|-------|
| CuS 2p3/2 | 161,88  | 1,694 | 66,66 |
| S 2p1/2   | 163,22  | 1,628 | 33,34 |

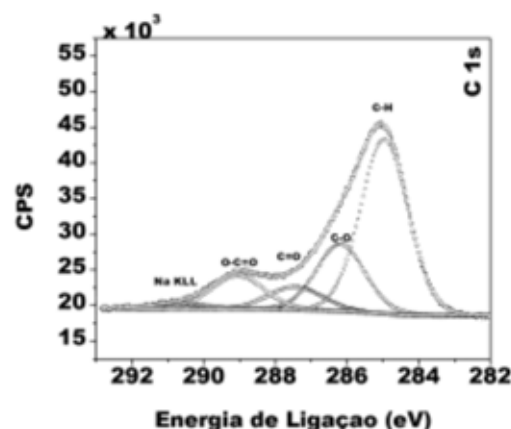
**Fonte:** Elaborado pelo Autor

A análise do espectro S 2p mostrou um pico largo formado pela contribuição do enxofre S p1/2 e p3/2 que se sobrepõem. Observa-se que a proporção de 2:1 é mantida como esperado para esse pico a posição de pico em 161,88 eV pode ser atribuída ao cobre ligado ao enxofre, essa baixa energia pode induzir a presença de sulfeto diretamente ligado ao cobre na superfície das partículas<sup>78</sup>.

**Figura 15:** Espectro de XPS de C 1s amostra com revestimento.



**Figura 16:** Espectro de XPS de C 1s amostra com revestimento.



**Tabela 18:** Valores e atribuições Figura 9.

| Nome     | Posição | FWHM  | %Area |
|----------|---------|-------|-------|
| C-H      | 284,91  | 1,564 | 62,73 |
| C-S, C-O | 286,39  | 1,428 | 12,91 |
| C=O      | 287,57  | 1,5   | 8,02  |
| O-C=O    | 288,82  | 1,5   | 13,64 |
| Na KLL   | 290,24  | 1,793 | 2,7   |

**Tabela 19:** Valores e atribuições Figura 10.

| Nome   | Posição | FWHM  | %Area |
|--------|---------|-------|-------|
| C-H    | 284,96  | 1,561 | 55,47 |
| C-O    | 286,18  | 1,599 | 22,01 |
| C=O    | 287,45  | 1,792 | 8,57  |
| O-C=O  | 288,04  | 1,718 | 11,84 |
| Na KLL | 290,24  | 1,930 | 2,11  |

Fonte: Elaborado pelo Autor

Os espectros de XPS do C 1s das amostras com e sem revestimento mostram uma maior contribuição do pico referente a C-O na amostra sem revestimento o que pode indicar a presença de CO adsorvido na superfície das nanopartículas sem revestimento, oriundo do solvente.

Com base nos espectros de XPS das amostras foi possível construir uma análise quantitativa de cada composto nas sínteses (Tabela 17) concluiu-se da análise de XPS que as nanopartículas que formaram um fluido estável e, portanto com possível aplicação comercial são nanopartículas de sulfeto de cobre apenas e não de uma estrutura do tipo casca@caroço que era desejado, entretanto como veremos posteriormente as propriedades de condução térmica, mostram que é possível a aplicação deste material como potencial nanofluido trocador de calor.



**Tabela 20:** Proporção dos elementos das amostras obtidas por XPS em porcentagem atômica.

|              | NfCuTEG0.002TGA140C120m<br>(% Atômica) | NfCuTEG120C120m<br>(% Atômica) |
|--------------|----------------------------------------|--------------------------------|
| <b>Cu 2p</b> | 5,8                                    | 12,1                           |
| <b>O 1s</b>  | 25,6                                   | 29,7                           |
| <b>C 1s</b>  | 63,1                                   | 58,2                           |
| <b>S 2p</b>  | 5,6                                    | -                              |

**Fonte:** Elaborado pelo Autor

#### 4.2.4 Espectroscopia no Infravermelho (IR)

Os espectros foram obtidos em pastilhas de KBr de suspensões dos nanofluidos, que foram secos em atmosfera de Argônio os espectros foram medidos na região de 4000 a 400  $\text{cm}^{-1}$ , os parâmetros das sínteses que foram analisados no infravermelho estão descritos na tabela 21, além destes foram medidos também os precursores das sínteses, TGA, MPA, PEG e também a amostra **PEG0.002TGAPEGlado**, que foi feita sem conter o precursor de cobre.

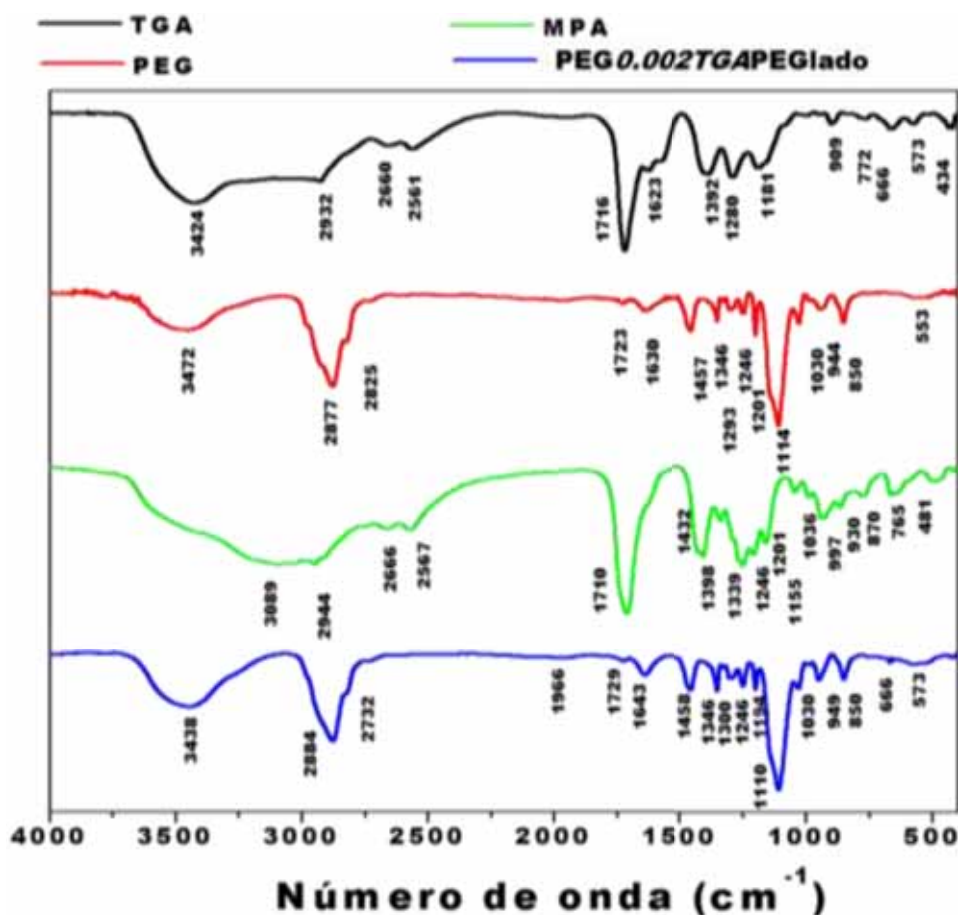
**Tabela 21: Parâmetros de síntese.**

| Nome                           | Solvente  | AS  | Concentração de AS (mol/ Litro) | Temperatura (°C) | Tempo (min.) |
|--------------------------------|-----------|-----|---------------------------------|------------------|--------------|
| <b>PEG0.002TGAPEGlado</b>      | PEG       | TGA | 0,002                           | 140              | 120          |
| NfCuTEG0.002TGA140C120m        | TEG       | TGA | 0,002                           | 140              | 120          |
| NfCuTEG0.002TGA140C120mPEGlado | Triglimma | PEG | -                               | *                | *            |
| NfCuTEG0.002TGA140C360m        | TEG       | TGA | 0,002                           | 140              | 360          |
| NfCuTEG0.002MPA140C120m        | TEG       | MPA | 0,002                           | 140              | 120          |

**Fonte:** Elaborado pelo Autor

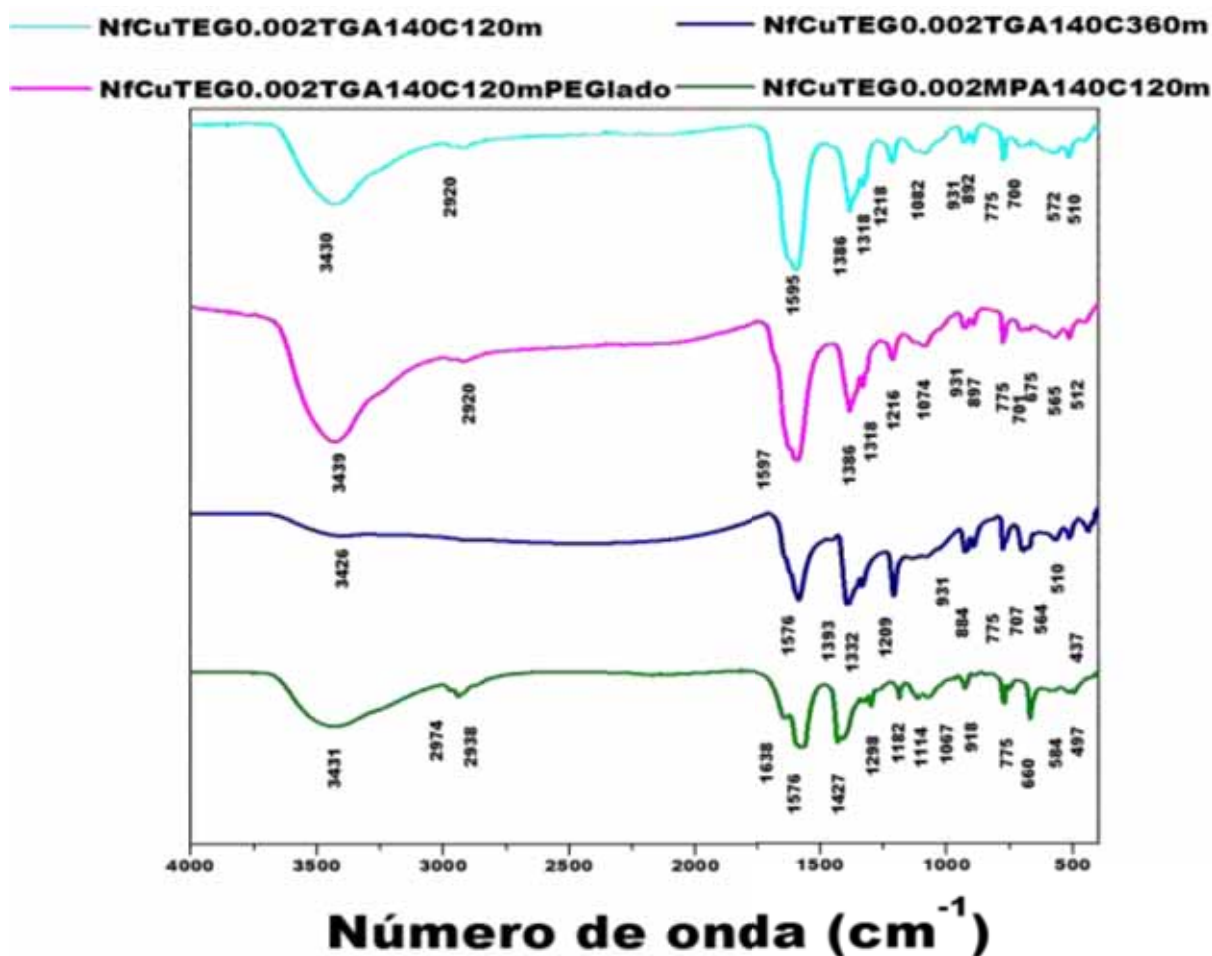
Pelos espectros no infravermelho das figuras 17 e 18 foi possível, identificar compostos através da energia característica na região do infravermelho. Para todas as amostras observou-se a banda larga na região de  $3700\text{--}3252\text{ cm}^{-1}$  que é característica do estiramento O-H da carboxila<sup>83; 84</sup>, em amostras muito concentradas essa banda larga pode se deslocar para  $3000\text{ cm}^{-1}$ , o que pode ter ocorrido na amostra do precursor de ácido mercaptopropiônico no qual a banda apresentou-se mais alargada na região de  $3089\text{ cm}^{-1}$ , na região entre  $3022$  e  $2760\text{ cm}^{-1}$  que foram atribuídas ao estiramento C-H<sup>84; 85</sup>, sendo essas bandas mais intensas nas amostras de polietilenoglicol e na amostra sem triglima que foi a síntese feita sem a presença do cobre, apenas do agente de superfície com o polímero. Também se observou maior contribuição destas bandas nas amostras de ácido mercaptopropiônico o que era esperado por essas amostras apresentarem mais ligações C-H.

**Figura 17:** Espectros no infravermelho dos precursores e da amostra PEG0.002TGAPEGlado.



Fonte: Elaborado pelo Autor

Figura 18: Espectros no infravermelho dos nanofluidos.



Fonte: Elaborado pelo Autor

As bandas em  $2920 \text{ cm}^{-1}$  que aparecem nas amostras NfCuTEG0.002TGA140C120m e NfCuTEG0.002TGA140C120mPEGlado são atribuídas a formação do sulfeto de cobre na literatura<sup>86</sup>, essa banda é descrita como uma de duas bandas características de sulfetos de cobre<sup>86</sup>, a segunda característica é na região de  $617 \text{ cm}^{-1}$ , contudo não foi observado essa banda característica.

Duas bandas em  $2660$  e  $2560 \text{ cm}^{-1}$  respectivamente foram observadas nas amostras dos precursores de ácido mercaptopropiônico e ácido tioglicólico, essas bandas são características do estiramento S-H<sup>87</sup> e a ausência dessas bandas após a reação pode indicar a ligação do enxofre ao cobre para a formação dos sulfetos de cobre.

As bandas em  $1716$ ,  $1710$ ,  $1729 \text{ cm}^{-1}$  das amostras; ácido tioglicólico, ácido mercaptopropiônico e PEG0.002TGAPEGlado respectivamente foram atribuídas a

ligação C=O de ácidos carboxílicos, a banda em  $1723\text{ cm}^{-1}$  da amostra de polietilenoglicol foi atribuído ao estiramento C=O<sup>84</sup>. As bandas na região de  $1643$  a  $1623\text{ cm}^{-1}$  foram atribuídas à ligação C-C. Observou-se que as bandas entre;  $1730$  a  $1620$  foram deslocadas para região de  $1576\text{ cm}^{-1}$  o que pode indicar a formação de carboxilato.

As bandas em  $1457$  e  $1458\text{ cm}^{-1}$  foram atribuídas a deformação da ligação C-H<sup>85; 87</sup> de grupo metil, as bandas na região de  $1393\text{ cm}^{-1}$  são características da ligação C=S<sup>36</sup>. As bandas presentes na região de  $1250$  a  $1315$  são atribuídas ao estiramento simétrico à ligação C-O de ácidos carboxílicos. A banda larga observada nas amostras de polietilenoglicol e **PEG0.002TGAPEGL**ado na região de  $1114\text{ cm}^{-1}$  foi atribuída ao estiramento assimétrico C-O-C<sup>60; 84; 85</sup>. As bandas observadas na região de  $645$  e  $575$  são atribuídas a deformação O-C-O de ésteres. Na região de  $570\text{ cm}^{-1}$  a absorção pode ser devido a ligação C-S, enquanto que as bandas na região de  $510$  a  $500\text{ cm}^{-1}$  podem ser devido a ligações S-S. As bandas na região de  $520$  a  $430$  podem ser atribuídas a deformação C-O-C em ésteres.

#### 4.2.5 Análise termogravimétrica e Análise diferencial Termogravimétrica (TG e DTA)

A análise termogravimétrica foi obtida da amostra em pó (a amostra foi seca com gás argônio após a etapa de lavagem das nanopartículas) a medida foi feita em atmosfera de oxigênio. A curva apresenta etapas de perda e ganho de massa em função da temperatura. Os parâmetros da síntese analisada estão descritos na tabela 22 seguida pela curva térmica (figura 19)

O primeiro evento térmico é uma perda de massa que ocorre lentamente até a temperatura de  $210\text{ °C}$  foi atribuída à perda de matéria orgânica (dessorção e decomposição) da amostra essa perda foi de  $26,500\%$  de massa ( $3,4715\text{ mg}$ ), foi acompanhada por um grande pico endotérmico de fluxo de calor da curva DTA. Os eventos seguintes são de ganhos de massa e estão associados à oxidação do sulfeto de cobre a sulfato, essa oxidação ocorre em duas etapas consecutivas uma rápida que ocorre até  $336\text{ °C}$  e outra mais lenta que ocorre até  $644\text{ °C}$ , os ganhos de massa associados a esses eventos são respectivamente de  $10,204\%$  ( $1,3367\text{ mg}$ ) e  $11,049\%$  ( $1,4475\text{mg}$ ) não se observou grandes variações no fluxo de calor associado a estes eventos térmicos. Acima de  $644\text{ °C}$  ocorre novamente à perda de

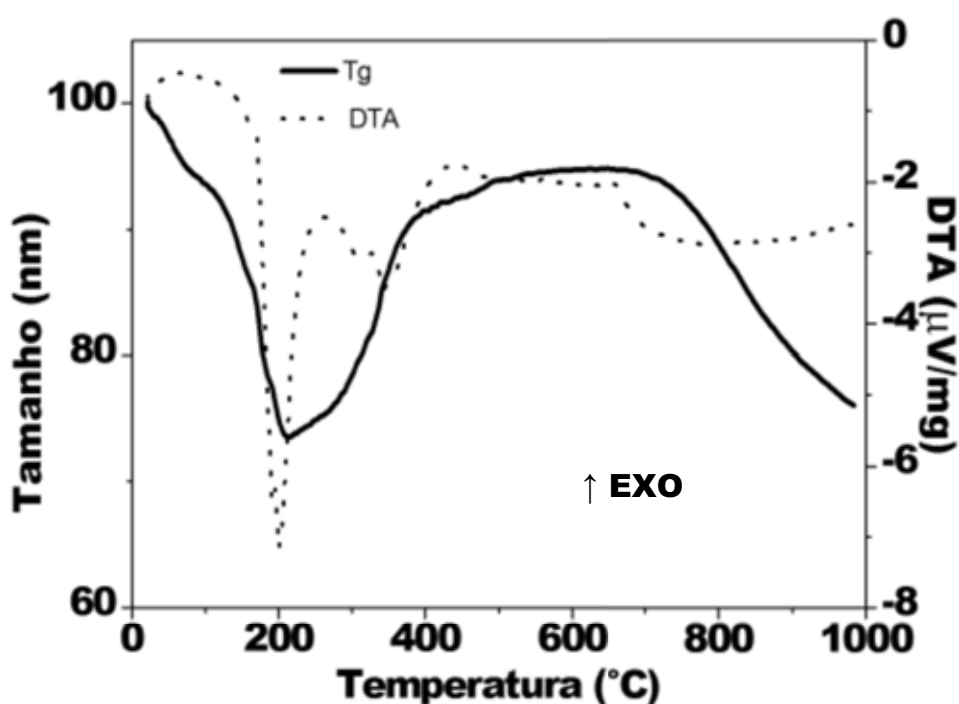
massa acompanhada de um pico endotérmico largo no DTA que pode ser associado à formação de óxido de cobre e liberação de dióxido de enxofre <sup>88</sup>, contudo não pode se afirmar as possíveis reações envolvidas, pois se faz necessário caracterizações complementares da amostra após o tratamento térmico.

**Tabela 22:** Parâmetros de síntese.

| Amostra                 | Solvente | AS  | Concentração de AS (mol/ Litro) | Temperatura (°C) | Tempo (min.) |
|-------------------------|----------|-----|---------------------------------|------------------|--------------|
| NfCuTEG0.002TGA140C240m | TEG      | TGA | 0,002                           | 140              | 240          |

Fonte: Elaborado pelo Autor

**Figura 19:** Curva de Tg/DTA da amostra NfCuTEG0.002TGA140C120m.



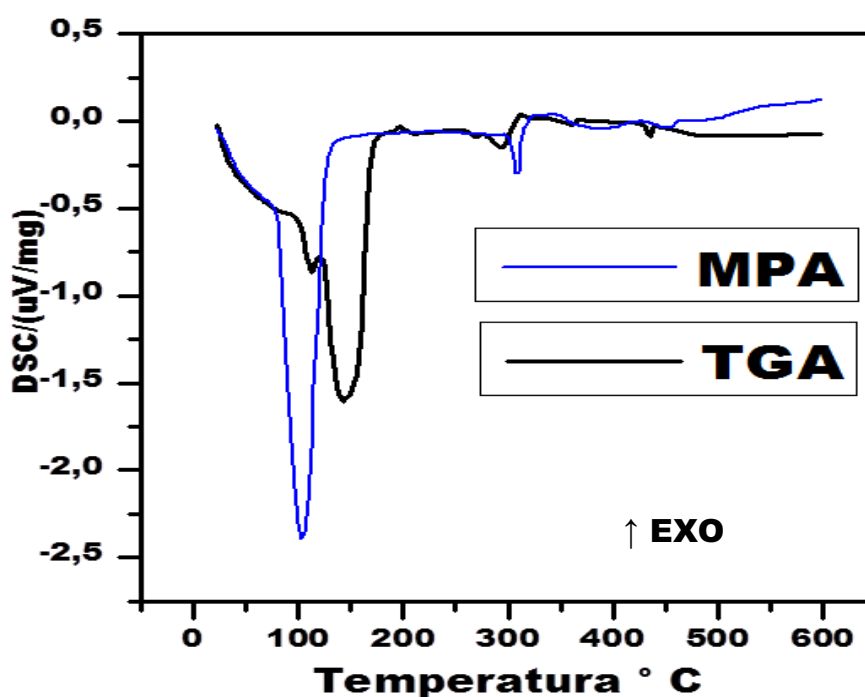
Fonte: Elaborado pelo Autor

#### 4.2.6 Calorimetria exploratória diferencial (DSC)

As análises de DSC foram realizadas em duas amostras diferentes uma amostra revestida com TGA e a outra com MPA (NfCuTEG0.002TGA140C120m) e (NfCuTEG0.002MPA140C120m) figura 20. Observou-se que o comportamento térmico das duas amostras é diferente sendo que na amostra com revestimento de MPA a curva é bem definida e é composta basicamente por dois eventos térmicos endotérmicos que ocorrem em 100 e 300° C respectivamente e possivelmente são atribuídos à dessorção de solvente 100° C, já para amostra com TGA esse primeiro evento térmico aparece em duas etapas consecutivas uma menos intensa em 120

°C e outra mais intensa em 150° C e são atribuídos possivelmente à perda de solvente. O segundo evento térmico observado ocorre em 290° C (MPA em 300 °C) onde se observa um pico endotérmico pouco intenso, a esse evento atribuiu-se a degradação da amostra em atmosfera não oxidante.

**Figura 20:** Medidas de DSC para os nanofluidos NfCuTEG0.002TGA140C120m e NfCuTEG0.002MPA140C120m



Fonte: Elaborado pelo Autor

#### 4.2.7 Microscopia Eletrônica de transmissão (TEM)

As micrografias eletrônicas de transmissão das nanopartículas permitiram calcular o diâmetro real das nanopartículas de sulfeto de cobre e analisar sua estrutura, elas mostram o pequeno tamanho destas, assim como a reprodutibilidade das sínteses. Os parâmetros são descritos pela tabela 23.

**Tabela 23:** Parâmetros de síntese.

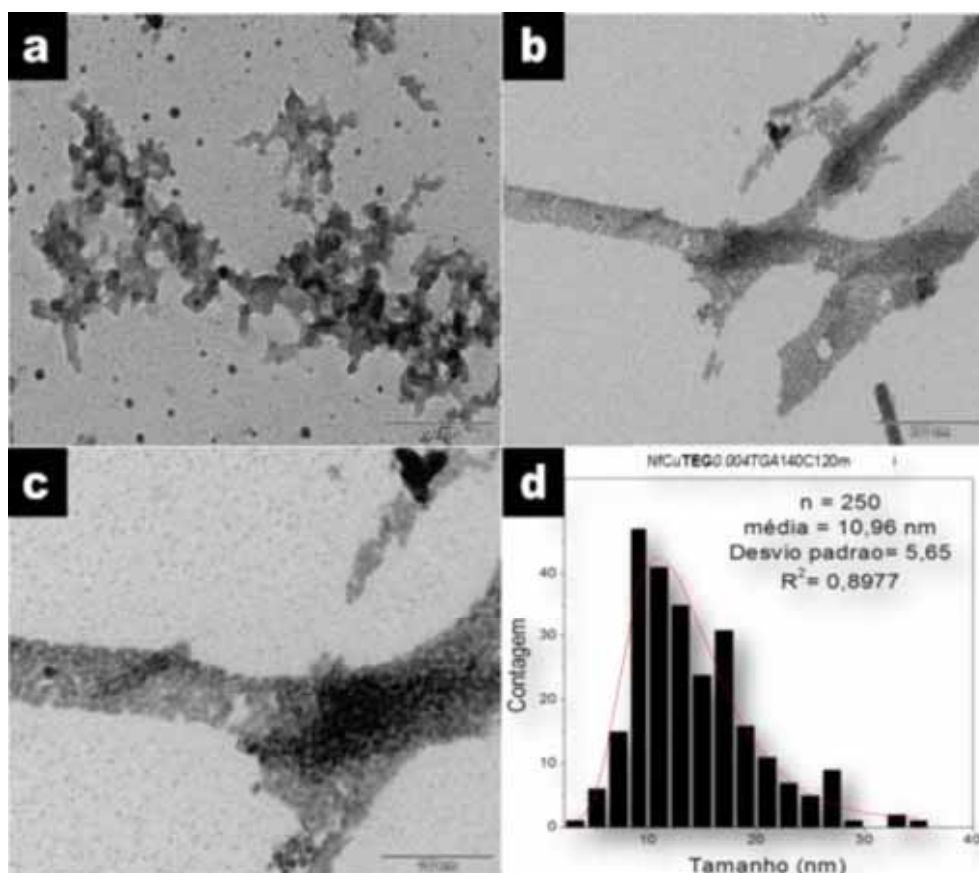
| Amostra                        | Solvente | AS  | Concentração de AS (mol/ Litro) | Temp. (°C) | Tempo (min.) |
|--------------------------------|----------|-----|---------------------------------|------------|--------------|
| NfCuTEG0.004TGA140C120m        | TEG      | TGA | 0,004                           | 120        | 120          |
| NfCuTEG0.002TGA140C120m        | TEG      | TGA | 0,002                           | 140        | 120          |
| NfCuTEG0.002TGA140C120mPEGlado | Triglima | PEG | -                               | *          | *            |
| NfCuTEGREDO.002TGA140C120m     | TEG      | TGA | 0,002                           | 140        | 120          |
| NfCuTEG120C120m                | TEG      | -   | -                               | 120        | 120          |
| NfCuTEG0.002TGA140C120mUp      | TEG      | TGA | 0,002                           | 140        | 120          |

\* Agitação magnética e temperatura durante 24 horas, sendo as 12 primeiras a temperatura de 120° C e após 12 horas em 150° C. \*\* Foi feito primeira a redução a temperatura ambiente com o sal precursor e o redutor e após foi adicionado o agente de superfície na mesma metodologia das demais.

**Fonte:** Elaborado pelo Autor

A micrografia da NfCuTEG0.004TGA140C120m, Figura 21 mostrou que estas nanopartículas são formadas por nanopartículas aproximadamente esféricas que tendem a se aglomerar formando estruturas como fios formados por pequenas nanopartículas de sulfeto de cobre<sup>35; 77</sup>. O diâmetro médio  $D_{MET}$  de 10,96 nm mostrou que o uso da concentração do agente de superfície dois para um do sal precursor resulta em nanopartículas pequenas.

**Figura 21:** Micrografias eletrônicas de transmissão (MET) da NfCuTEG0.004TGA140C120m as imagens de a, b e c são regiões diferentes da mesma amostra, a letra d apresenta o histograma de distribuição de tamanhos das nanopartículas.



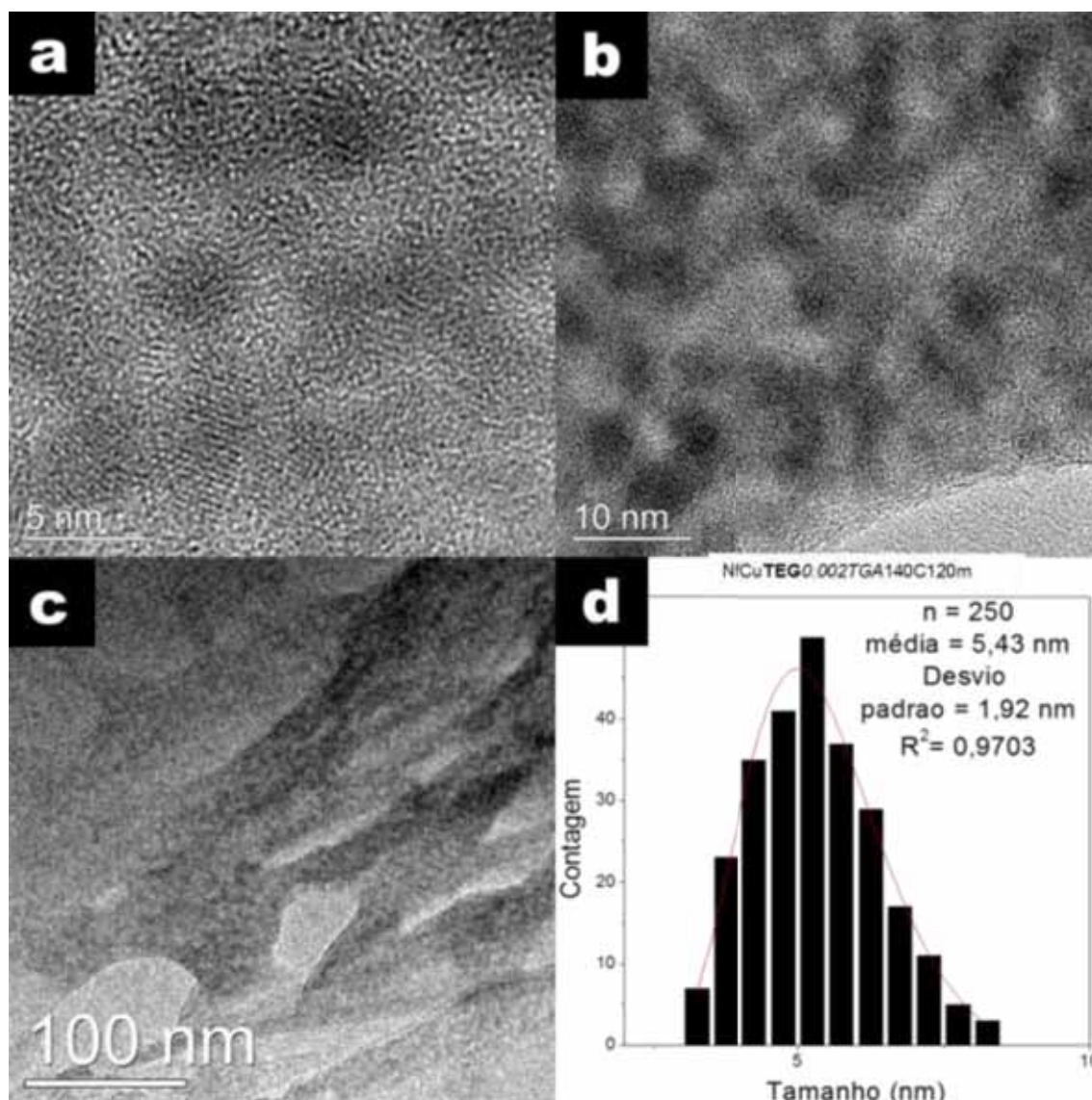
**Fonte:** Elaborado pelo Autor



As micrografias da amostra NfCuTEG0.002TGA140C120m, Figura 22 demonstraram que as nanopartículas formam uma estrutura como a de um nanocristal, formado por nanopartículas de forma aproximadamente esférica <sup>89</sup>. A distribuição de tamanhos médios das nanopartículas  $D_{MET}$  foi de 5,43 nm, o desvio padrão é muito pequeno.

As micrografias da amostra NfCuTEG0.004TGA140C120mPEGlado mostram diâmetro médio  $D_{MET}$  das nanopartículas de 5,08 nm próximo ao encontrado anteriormente, o que pode demonstrar que a etapa de reação com o polímero não leva a modificações no tamanho médio das nanopartículas de sulfeto de cobre.

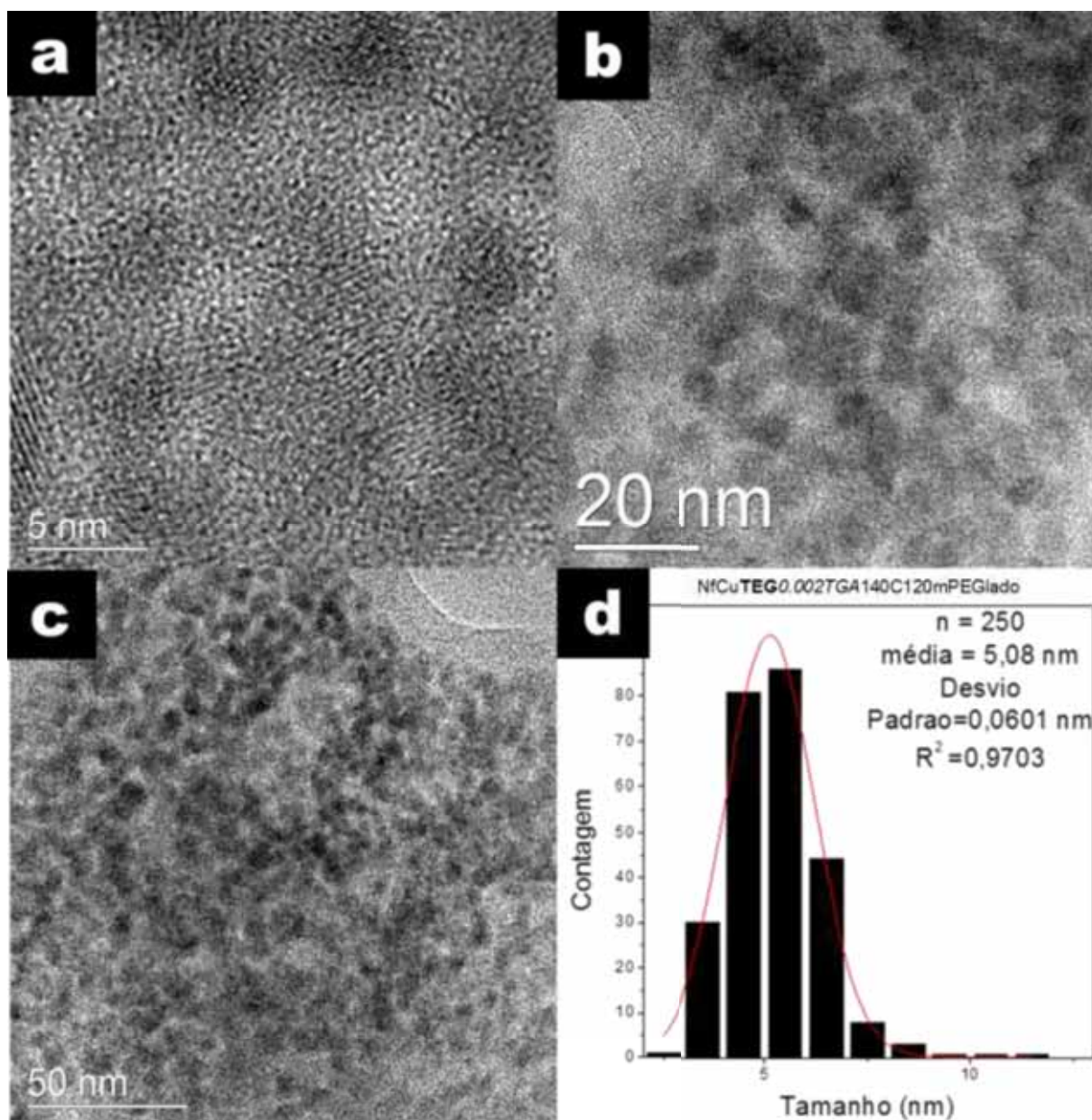
**Figura 22:** Micrografias eletrônicas de transmissão (MET) NfCuTEG0.002TGA140C120m e gráfico da distribuição de tamanho das amostras.



**Fonte:** Elaborado pelo Autor



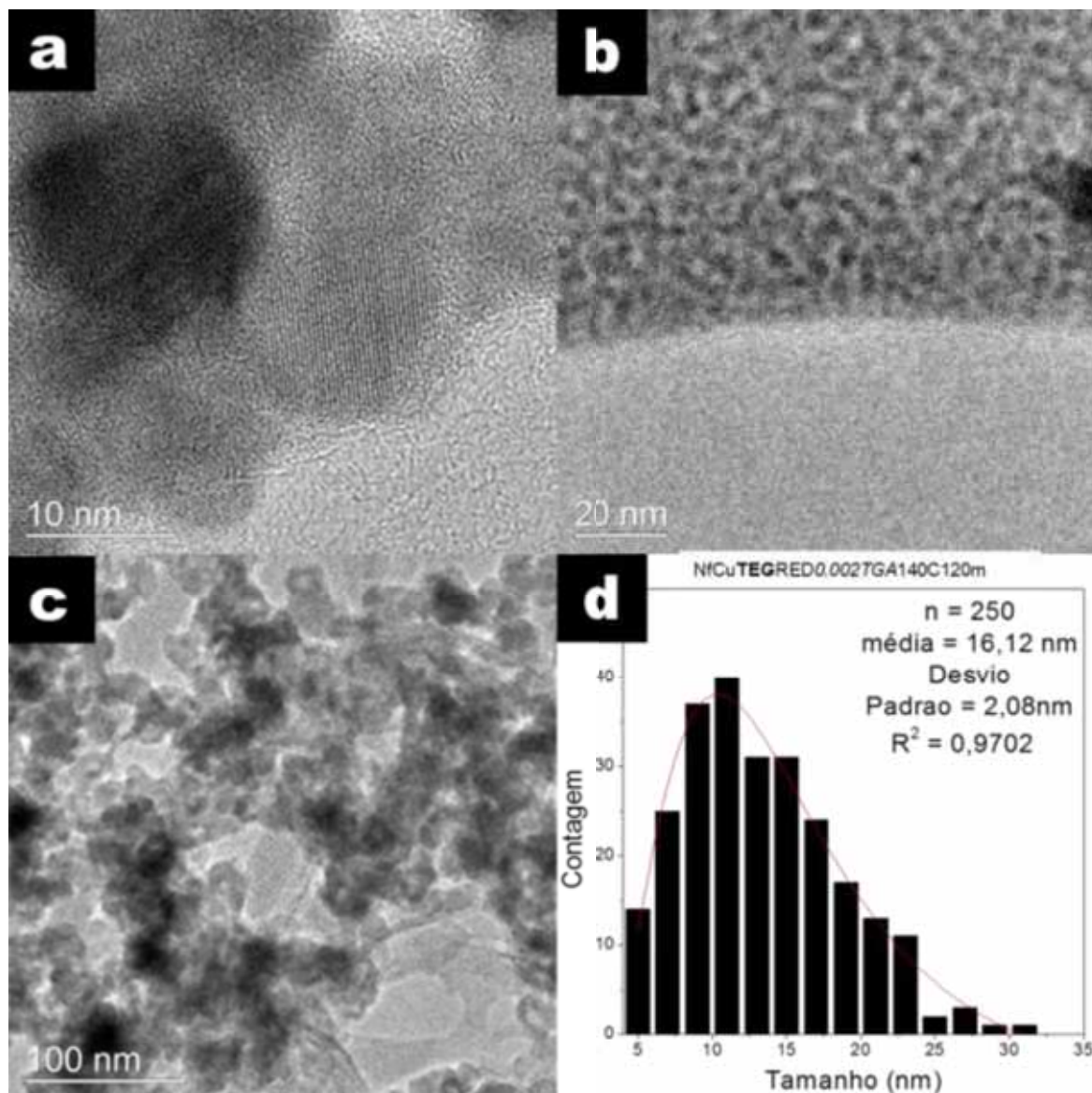
**Figura 23:** Micrografias eletrônicas de transmissão (MET) da NfCu**TEG**0.002TGA140C120mPEGlado e gráfico da distribuição de tamanho das amostras.



**Fonte:** Elaborado pelo Autor

As micrografias da amostra NfCu**TEG**RED0.002TGA140C120m, figura 24 mostraram que a redução das nanopartículas na ausência do agente de superfície, leva a um aumento de tamanho do diâmetro médio das nanopartículas, estas tem diâmetro médio  $D_{MET}$  de 16,12 nm, embora estas nanopartículas ainda sejam pequenas quando em fluido elas levam a formação de uma suspensão que sedimenta logo após serem preparadas.

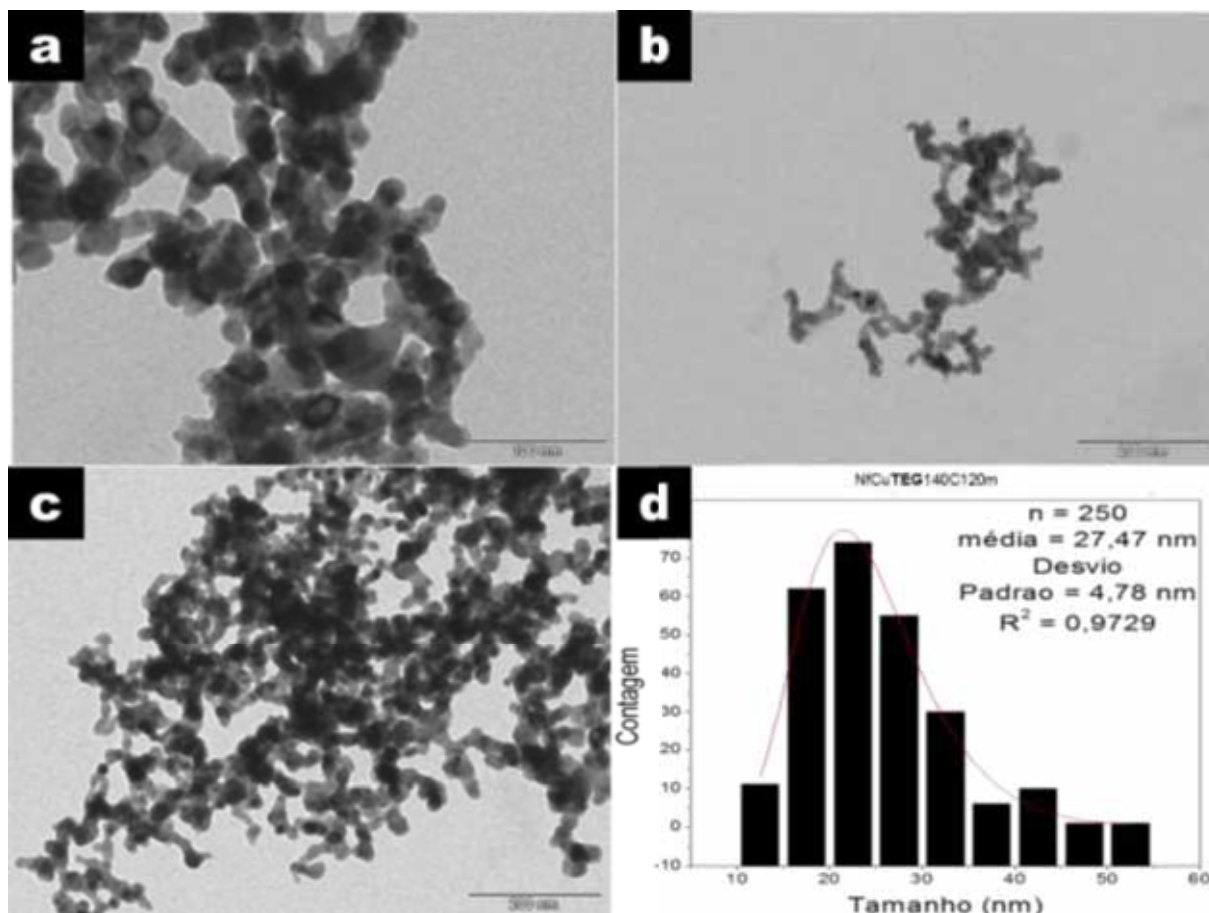
**Figura 24:** Micrografias eletrônicas de transmissão (MET) da amostra NfCuTEGRED0.002TGA140C120m e gráfico da distribuição de tamanho das amostras.



**Fonte:** Elaborado pelo Autor

As micrografias da amostra NfCuTEG120C120m, figura 25 que foi a síntese realizada sem revestimento mostraram que as nanopartículas sofreram um crescimento no tamanho médio 27,47 nm.

**Figura 25:** Micrografias eletrônicas de transmissão (MET) da amostra NfCuTEG120C120m e gráfico da distribuição de tamanho das amostras.

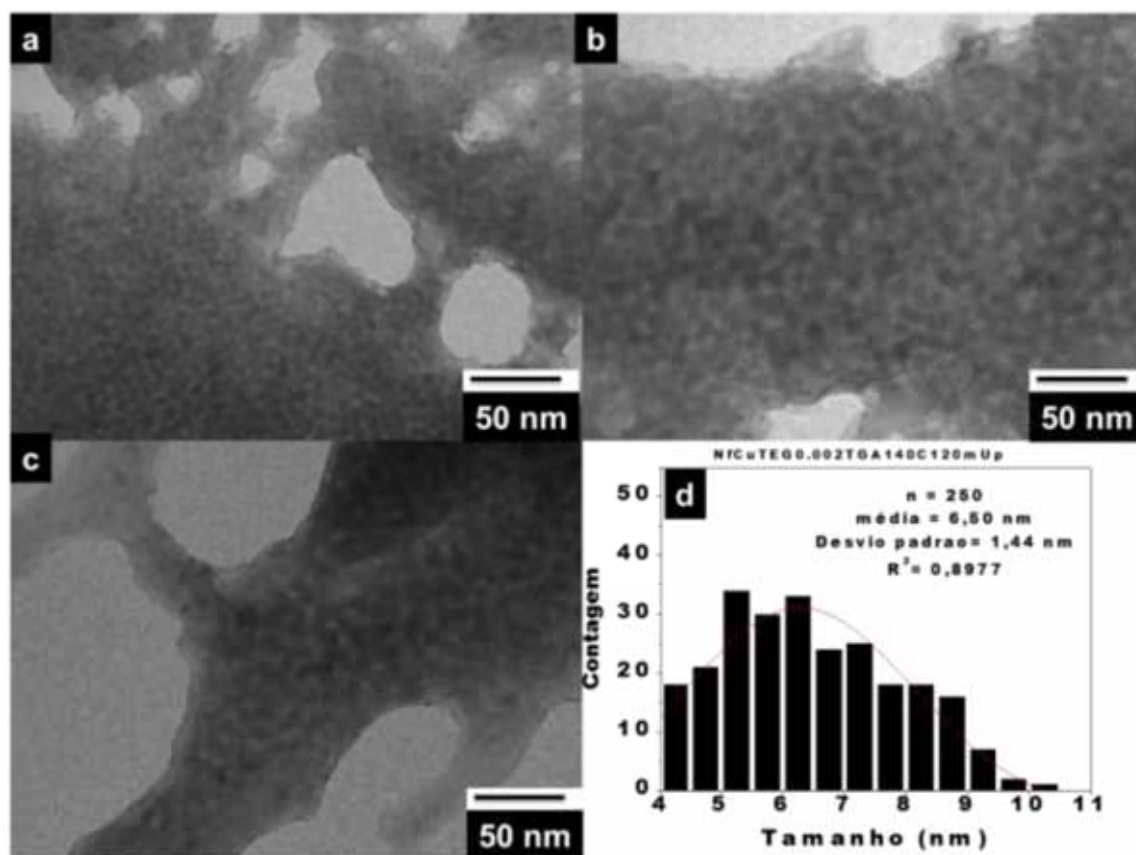


Fonte: Elaborado pelo Autor

As micrografias da síntese do nanofluido feita em alta escala NfCuTEG0.002TGA140C120mUp mostraram que síntese é reprodutiva e foi possível obter nanopartículas com tamanho muito próximos e um nanofluido com as mesmas propriedades mesmo aumentando os parâmetros de síntese (figura 26).

Foi observado que as nanopartículas formam um grande aglomerado constituído de pequenas nanopartículas de forma aproximadamente esférica<sup>89</sup>. A distribuição de tamanhos médios destas é de  $D_{MET}$  de  $6,50 \pm 1,44$  nm.

**Figura 26:** Fotomicrografias eletrônicas de transmissão (MET) da  $\text{NfCuTEG0.002TGA140C120mUp}$  as imagens de a, b e c são regiões diferentes da mesma amostra, a letra d apresenta o histograma de distribuição de tamanhos das nanopartículas.

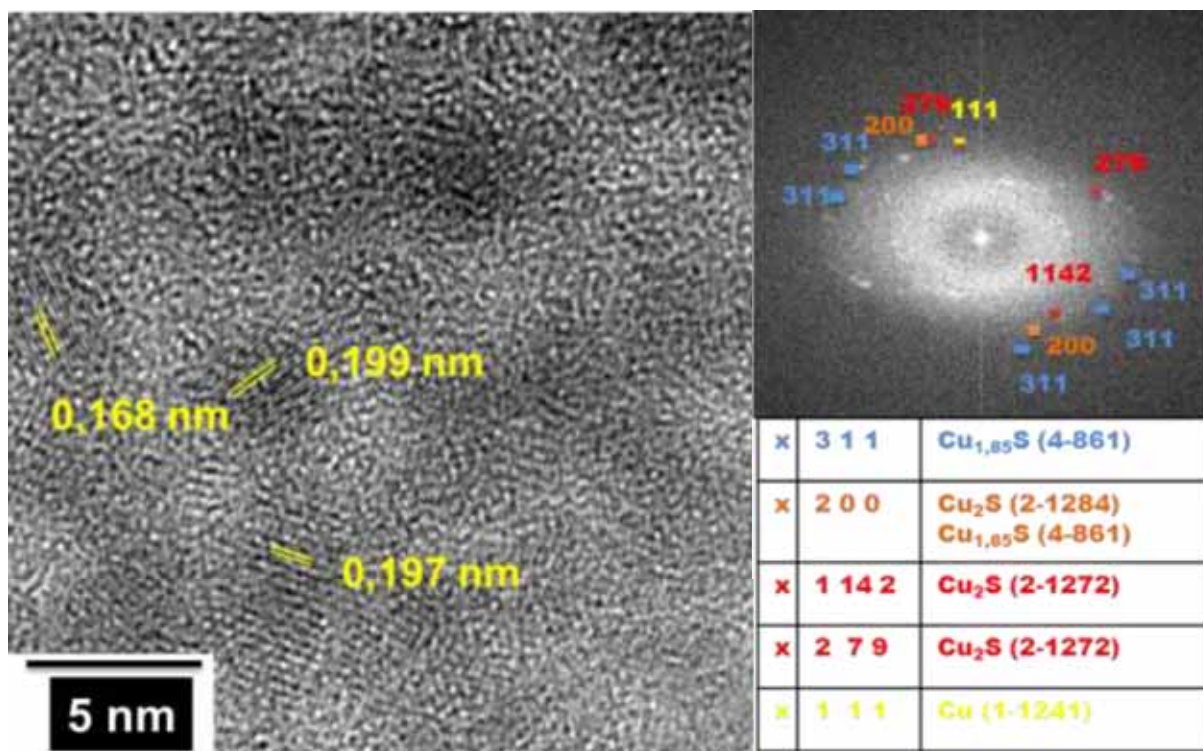


Fonte: Elaborado pelo Autor

A micrografia de alta resolução da amostra  $\text{NfCuTEG0.002TGA140C120m}$ , figura 27 permitiu a identificação de espaçamentos interplanares referentes aos planos 200, referentes ao espaçamento de sulfeto de cobre assim como a distância interplanar observada foi de 1.97 Å que é característico de fases de sulfeto de cuproso. Também observou-se a presença do plano 111, característico apenas do cobre metálico o que pode indicar que há presença de cobre metálico na amostra que não foi possível identificar com outras técnicas. Todos os outros planos atômicos identificados são referentes a planos de sulfeto de cobre tais como  $\text{Cu}_2\text{S}$  (2-1286),  $\text{Cu}_{1.8}\text{S}$  (4-861) e  $\text{Cu}_2\text{S}$  (2-1272)<sup>67</sup>.



**Figura 27:** Microscopia de alta resolução da NfCuTEG0.002TGA140C120m e análise por FFT.

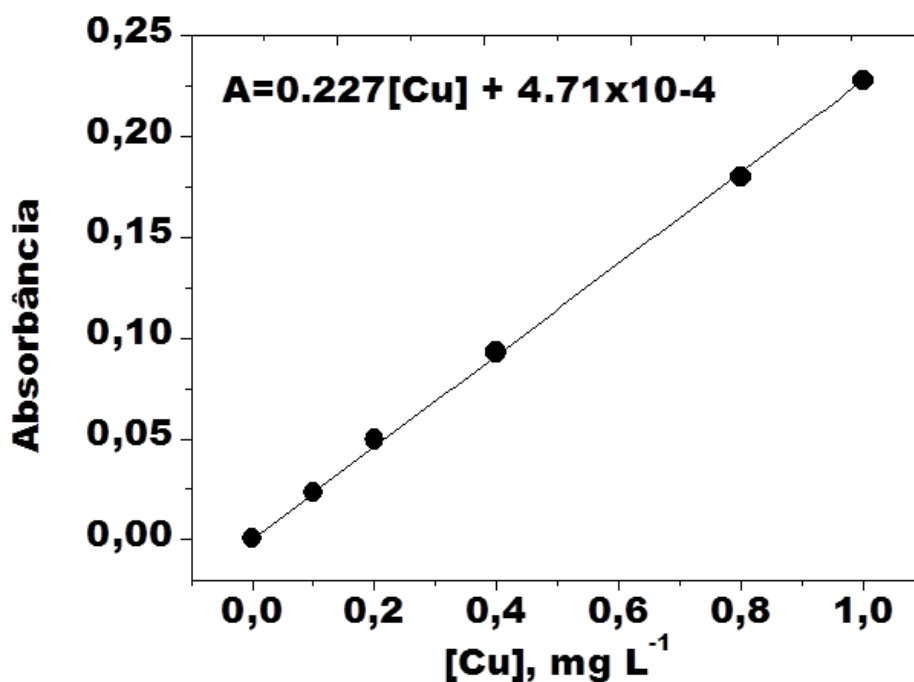


Fonte: Elaborado pelo Autor

#### 4.2.8 Espectroscopia de Absorção Atômica de chama

A determinação da quantidade de íons cobre presente no nanofluido final foi realizada pela técnica de espectroscopia de absorção atômica de chama. Para realização da medida foi construído uma curva de calibração utilizando solução padrão de cloreto de cobre (sigma-Aldrich) a curva foi traçada a partir de 5 pontos com as concentrações de 0,1; 0,2; 0,4; 0,8 e 1,0 ppm (Figura 28) a partir da linearização da reta da reta obtida por esses pontos foi possível obter equação da reta para determinação da concentração de cobre nos nanofluidos estudados.

**Figura 28:** Curva de calibração da absorção atômica de íons de cobre.



Fonte: Elaborado pelo Autor

Para analisar a concentração de cobre nos nanofluidos, adicionou-se uma alíquota de 50 µL de nanofluido a um béquer contendo 5 mL de água destilada filtrada e após adicionou-se 1 mL de ácido clorídrico as amostras foram tampadas com um vidro de relógio e foram colocadas por 15 minutos em banho de ultrassom para garantir a abertura da amostra. Esse procedimento foi tomado para dois nanofluidos diferentes e para uma amostra sem nanofluido (branco). Após a abertura as amostras foram aferidas a 25 mL em balões de borosilicato e foram analisadas. Os valores de absorção atômica obtidos foram de 0.1499 e 0.1309 para os nanofluidos NfCu**TEG0.002TGA140C120mUp** e NfCu**TEG0.002MPA140C120mUp** respectivamente que são os nanofluidos feitos em alta escala com TGA e MPA. Com o valores de absorção obtidos foram substituídos na equação da reta e utilizados para determinação da concentração de cobre presente nos nanofluidos, levando em consideração as diluições realizadas para que a quantidade de cobre presente na amostra ficasse dentro da faixa da curva de calibração. O cálculo está descrito abaixo:

$$A = 0,227[Cu] + 4,71 \times 10^{-4} \quad (8)$$

$$[Cu] = \frac{A-4,71 \times 10^{-4}}{0,227} \quad (9)$$

As concentrações obtidas para os nanofluidos foram de 2,62 e 2,28 gL<sup>-1</sup> para os nanofluidos com TGA e MPA respectivamente.

#### 4.2.8.1 Cálculo da fração volumétrica dos nanofluidos

A partir da determinação da quantidade de cobre presente nos nanofluidos foi possível calcular a fração volumétrica dos nanofluidos obtidos no trabalho. O cálculo para a determinação da fração volumétrica do nanofluido pode ser obtida de duas maneiras diferentes, para o nanofluido com TGA foi realizado as contas pelos dois métodos já para o nanofluido contendo MPA o cálculo utilizando o diâmetro das nanopartículas foi considerando que o diâmetro é o mesmo que o do nanofluido com TGA. O valor obtido é correto, pois no cálculo leva em consideração o número de partículas e o volume de uma partícula que são grandezas inversamente proporcionais, com o aumento do diâmetro da nanopartícula o número de partículas diminui e o volume de uma partícula aumenta e não afeta o volume total de nanopartículas. O cálculo da fração volumétrica ( $\phi$ ) é descrito abaixo para o nanofluido NfCuTEG0.002TGA140C120mUp;

$$[Cu] = 2,62 \text{ gL}^{-1} \quad (10)$$

A massa de cobre presente em 1 mL do nanofluido (considerando que o nanofluido é de cobre metálico) é de;

$$Cu = 2,62 \times 10^{-3} \text{ g} \quad (11)$$

Sabendo que a densidade do cobre é de 8,92 g.cm<sup>-3</sup> para um mililitro do nanofluido, se este fosse somente de cobre metálico a concentração volumétrica seria;

$$\phi_{Cu} = \frac{2,62 \times 10^{-3} \text{ g}}{8,92 \text{ g.cm}^{-3}} = 2,94 \times 10^{-4} \quad (12)$$

$$\phi_{Cu\%} = 0,03\% \quad (13)$$

Cálculo para o nanofluido considerando que o nanofluido é de sulfeto de cobre (I), portanto a massa de sulfeto de cobre (I) (Cu<sub>2</sub>S) presente em 1 mL (considerando que o nanofluido é somente de Cu<sub>2</sub>S) é de;

$$Cu_2S = 6,56 \times 10^{-3} \text{ g} \quad (14)$$

Sabendo que a densidade do sulfeto de cobre (I) é de 5,6 g.cm<sup>-3</sup> para um mililitro do nanofluido, se este fosse somente de sulfeto de cobre (I) a concentração volumétrica seria;

$$\phi_{Cu_2S} = \frac{6,56 \times 10^{-3} g}{5,6 g.cm^{-3}} = 1,17 \times 10^{-3} \quad (15)$$

$$\phi_{Cu_2S\%} = 0,12\% \quad (16)$$

Cálculo para o nanofluido considerando que o nanofluido é composto apenas por sulfeto de cobre (II). A massa de sulfeto de cobre (II) (CuS) presente em 1 mL (considerando que o nanofluido é somente de CuS) é de;

$$CuS = 3,94 \times 10^{-3} g \quad (17)$$

Sabendo que a densidade do sulfeto de cobre (II) é de  $4,96 g.cm^{-3}$  para um mililitro do nanofluido, se este fosse somente de sulfeto de cobre (II) a concentração volumétrica seria;

$$\phi_{CuS} = \frac{3,94 \times 10^{-3} g}{4,96 g.cm^{-3}} = 7,94 \times 10^{-4} \quad (18)$$

$$\phi_{CuS\%} = 0,08\% \quad (19)$$

Cálculo da concentração da fração volumétrica do nanofluido utilizando a concentração do nanofluido e o diâmetro das nanopartículas;

$$[Cu] = 2,62 gL^{-1} \quad (20)$$

A massa de cobre presente em 1 mL do nanofluido é de;

$$Cu = 2,62 \times 10^{-3} g \quad (21)$$

O volume de uma partícula é calculado considerando a nanopartícula esférica o volume é calculado pelo volume de uma esfera;

$$V_{esfera} = \frac{4}{3} \pi r^3 \quad (22)$$

$$V_{1particula} = \frac{4}{3} \pi r^3 = \frac{4}{3} \pi (0,000000325)^3 = 1,44 \times 10^{-19} cm^3 \quad (23)$$

Onde o r é o valor do raio da nanopartícula em centímetros.

A massa de uma partícula de cobre é dada pela multiplicação do volume de uma nanopartícula pela densidade do material, para o cobre temos;

$$M_{1particula} = V_{1particula} \times densidade_{cobre} = (1,44 \times 10^{-19} cm^3) \times (8,92 g.cm^3) = 1,28 \times 10^{-18} g \quad (24)$$

Do quociente entre a quantidade de cobre presente em um mililitro pela massa de uma partícula obtemos a quantidade de partículas presentes em um mL do nanofluido;

$$N_{particulas} = \frac{Massa Cu (g)}{M_{1particula}(g)} = \frac{2,62 \times 10^{-3} g}{1,28 \times 10^{-18} g} = 2,04 \times 10^{15} particulas \quad (25)$$

Conhecendo o número de partículas e o volume de uma partícula podemos calcular o volume total das nanopartículas pelo produto destas;



$$V_{partículas\ Total} = N_{partículas} \times V_{1partícula} = 2,04 \times 10^{15} \times 1,44 \times 10^{-19} \text{ cm}^3 = 2,93 \times 10^{-4} \text{ cm}^3 \quad (26)$$

Portanto a fração volumétrica para o nanofluido se este fosse somente de cobre metálico seria de;

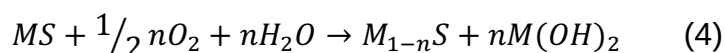
$$\phi_{Cu\%} = 0,03\% \quad (27)$$

O mesmo calculo foi utilizado para determinação da fração volumétrica considerando o nanofluido sendo constituído por  $\text{Cu}_2\text{S}$  e  $\text{CuS}$  as frações volumétricas obtidas foram 0,12 e 0,08 % respectivamente, já os valores calculados para o nanofluido **NfCuTEG0.002MPA140C120mUp** mostrou que as frações volumétricas são de 0,03; 0,10 e 0,07 % para cobre metálico,  $\text{Cu}_2\text{S}$  e  $\text{CuS}$  respectivamente.

Como a caracterização do nanofluido mostrou que este é composto por uma mistura dos dois sulfetos sendo o sulfeto de cobre (I) em maior quantidade considerou-se que a fração volumétrica real do nanofluido é obtida para  $\text{Cu}_2\text{S}$  portanto as frações volumétricas dos nanofluidos são; 0,12 e 0,10 % para os nanofluidos de TGA e MPA respectivamente.

#### 4.2.9 Diâmetro Hidrodinâmico

O diâmetro hidrodinâmico ( $D_h$ ) das nanopartículas foi medido através da técnica de espalhamento dinâmico da luz<sup>90</sup>. A análise foi utilizada para medir a estabilidade do nanofluido com TGA, contudo foi observado que as amostras que foram mantidas na cubeta de análise desestabilizaram rápido, possivelmente devido à oxidação do nanofluido, visto que para esta análise a cubeta não pode ser preenchida por completo, o que permite que a oxidação da superfície do nanofluido que fica exposta a atmosfera. O comportamento observado nas cubetas quando as amostras sedimentaram indica a oxidação das amostras de sulfeto<sup>91</sup> próximas à superfície na região mais rica em oxigênio, e que pode ser descrito pela seguinte reação 4;



Na literatura esse produto ( $M_{1-n}S$ ) é descrito como hidrofóbico e sua presença leva a flotação do sulfeto na superfície aquosa como observado nas cubetas analisadas<sup>91</sup>.

Contudo foi observado que o nanofluido fechado e sem o contato direto com o oxigênio atmosférico este permaneceu estável por 267 dias. Inicialmente a medida foi feita apenas para o nanofluido NfCuTEGO.002TGA140C120mUp após 267 dias, partiu-se de uma nova alíquota deste nanofluido que estava fechada e mediu-se novamente o  $D_h$  e também preparou-se dois nanofluidos diluídos a partir destes para analisar a influencia da diluição do nanofluido. A figura 29 mostra as três amostras analisadas.

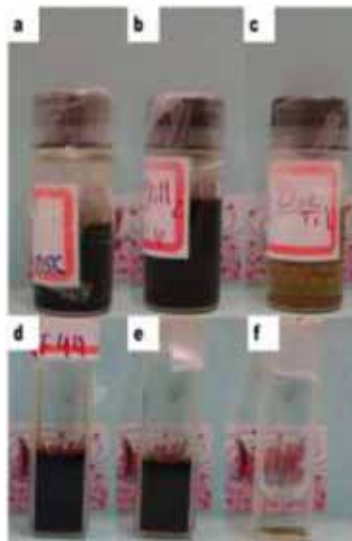
**Figura 29:** Fotografia das amostras que tiveram seu diâmetro hidrodinâmico ( $D_h$ ) analisados, da esquerda para direita estão os nanofluidos de TGA com as seguintes frações volumétricas 0,12%, 0,024% e 0,005%



**Fonte:** Elaborado pelo Autor

A medida do inicial do nanofluido com fração volumétrica 0,12% apresentava o  $D_h$  com  $28,8 \pm 0,6$  nm a amostra que havia sido medida na cubeta após 4 meses apresentou um  $D_h$  de  $161 \pm 0,6$  nm já amostra que não foi exposta que foi medida após 267 dias apresentou um  $D_h$  de  $36,5 \pm 0,2$  nm e que portanto na ausência do contato direto com a atmosfera o nanofluido é estável por longo período. A diluição mostrou uma pequena variação do  $D_h$  após a diluição inicial do nanofluido os valores de  $D_h$  medidos foram  $21,9 \pm 0,09$  nm e  $29,0 \pm 1,4$  nm respectivamente para os nanofluidos 0,024 e 0,005 %. Como esperado a diluição acelerou a desestabilização do nanofluido devido à perda de agentes de superfície e também devido a mecanismos de depleção<sup>92</sup> (figura 30). Além disso, através evidencia o comportamento de desestabilização da amostra na cubeta, as amostras da letra c e f são a mesma amostra nas mesmas condições, contudo enquanto a amostra da cubeta (f) já sedimentou totalmente a amostra da letra (c) começou a sedimentar após 14 dias após a foto inicial já amostra TGA 0,024% nesse intervalo de tempo sofreu um aumento no  $D_h$  de  $87,6 \pm 1,3$  e no décimo quinto dia sedimentou.

**Figura 30:** Fotografia das amostras, 14 dias após a imagem inicial (figura 29), a) TGA 0,12%, b) TGA 0,024%, c) TGA 0,005%, d) TGA 0,12% na cubeta de análise, e) TGA 0,024% na cubeta de análise e f) TGA 0,005% na cubeta de análise.



**Fonte:** Elaborado pelo Autor

#### 4.2.10 Potencial Zeta

A caracterização da superfície da amostra do fluido foi feita através de medidas de potencial Zeta da amostra em função do pH<sup>68; 91</sup>. Sabe-se da literatura que a superfície de sulfetos minerais é muito reativa, e começa a oxidar em contato com meio aquoso<sup>91</sup>. As características da amostra dificultam caracterização por titulação e potencial zeta, amostra apresentou uma sedimentação alta, e para análise se faz necessário que esta esteja completamente dispersa, para promover a dispersão da amostra foi necessário a utilização submeter a amostra ao ultrassom.

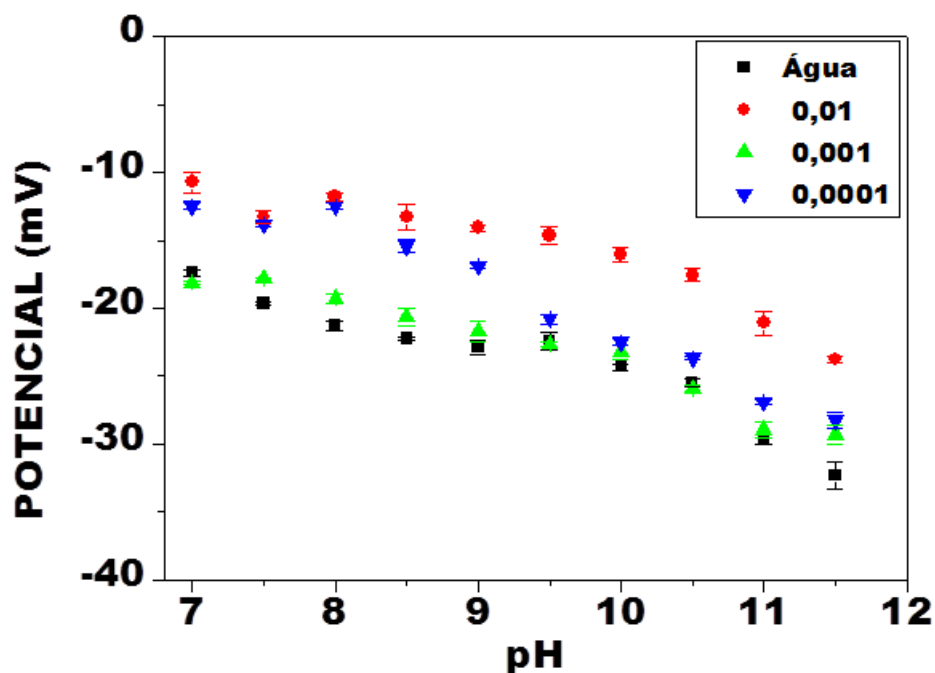
A titulação foi feita manualmente com essa submetida a agitação magnética e borbulhando gás argônio após o ajuste em cada pH a amostra foi colocada em ultrassom por 60 segundos com pulso alternado e amplitude de 21%, logo após uma alíquota da amostra era retirada, colocado na cubeta e analisada.

A titulação foi feita apenas de pH de 11,5 a pH neutro, não foi analisado a região de pH ácido devido a cubeta de análise ser composta por eletrodos de ouro, e em pH ácido a amostra poderia atacar a cubeta de análise na literatura<sup>91</sup> são relatados medidas até pH = 5 contudo a titulação a pH abaixo de 7 não mostrou resultados conclusivos, pois foi observado uma possível degradação da amostra, na qual a região em torno de pH =6.2 se comporta como uma possível região tampão, e

que qualquer variação de pH entre 5,5 e 6,5 deixam a amostra instável e esta retorna ao pH =6,2.

As amostras foram medidas em água e em eletrólitos o resultado está descrito na figura 31. A análise das medidas indica que o nanofluido é mais estável em pH acima de pH 10 o nanofluido deve ser muito estável pois seu potencial em módulo com a força iônica controlada é alto. Os nanofluidos também não apresentam ponto isoelétrico no intervalo de medida o que indica que em qualquer pH nessa região o nanofluido poderia ser utilizado, além disso os valores negativos em todas as medidas na literatura indicam que a amostra não encontra-se oxidada<sup>91</sup>.

**Figura 31:** Potencial Zeta (mV) em função do pH para o nanofluido NfCuTEG0.002TGA140C120mUp.



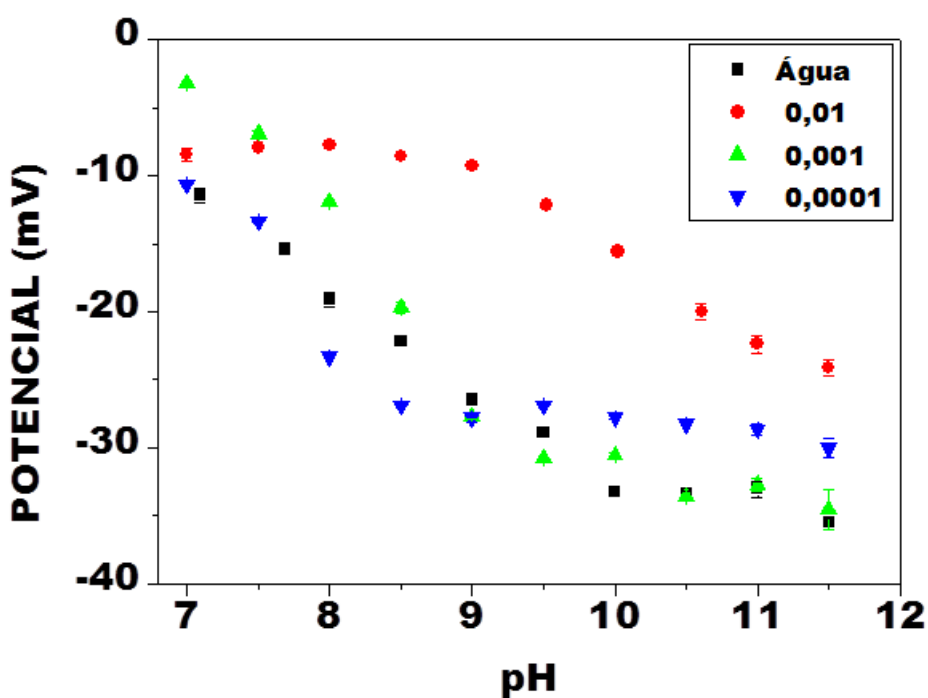
Fonte: Elaborado pelo Autor

Essa alta carga negativa na superfície das partículas do fluido também sugere que a carboxila do ácido tioglicólico está desprotonada o que já é esperado visto que este ácido apresenta  $pK_a = 3,82$ . Analisando as curvas em função dos eletrólitos é possível visualizar o comportamento das nanopartículas em função do pH, a variação de eletrólitos durante a titulação é utilizada para determinar o ponto isoelétrico de uma amostra, pois é esperado que todas apresentem o mesmo ponto na região de potencial igual a 0 (ponto isoelétrico). Também é esperado que os

valores de potencial sejam menores com o aumento da concentração de eletrólito, esse comportamento é verificado na figura 31 exceto para a curva com concentração de eletrólito de 0,0001 que na região abaixo do pH 9,5 apresentou um desvio no comportamento esperado, isso provavelmente foi devido a dificuldade da titulação da amostra.

Os valores de potencial zeta na titulação foram próximos para o nanofluido NfCuTEG0.002MPA140C120mUp o que indica que as nanopartículas dos nanofluidos são semelhantes embora tenham sido feitas por reagentes diferentes. A figura 32 apresenta as medidas de potencial zeta em função do pH para o nanofluido sintetizado com MPA. Embora os valores de potencial zeta tenha sido semelhante para o nanofluido com MPA as curvas de titulação em função dos diferentes eletrólitos não apresentaram um perfil bem definido como era o esperado, mais ainda é possível verificar que o perfil geral das curvas é o mesmo, com exceção da com maior quantidade de eletrólitos.

**Figura 32:** Potencial Zeta (mV) em função do pH para o nanofluido NfCuTEG0.002MPA140C120mUp



Fonte: Elaborado pelo Autor

#### 4.2.10 Medidas de diâmetro hidrodinâmico em função da temperatura.

O diâmetro hidrodinâmico do fluido foi avaliado em função da temperatura, com o intuito de analisar a agregação das nanopartículas do fluido, quando este é submetido às condições próximas das de trabalho. Para isso o nanofluido foi colocado em uma cubeta de vidro e foi medido o espalhamento de luz desses nanofluidos em função da temperatura até a temperatura de 60 ° C. Os parâmetros utilizados na síntese analisada são descritos pela tabela 24.

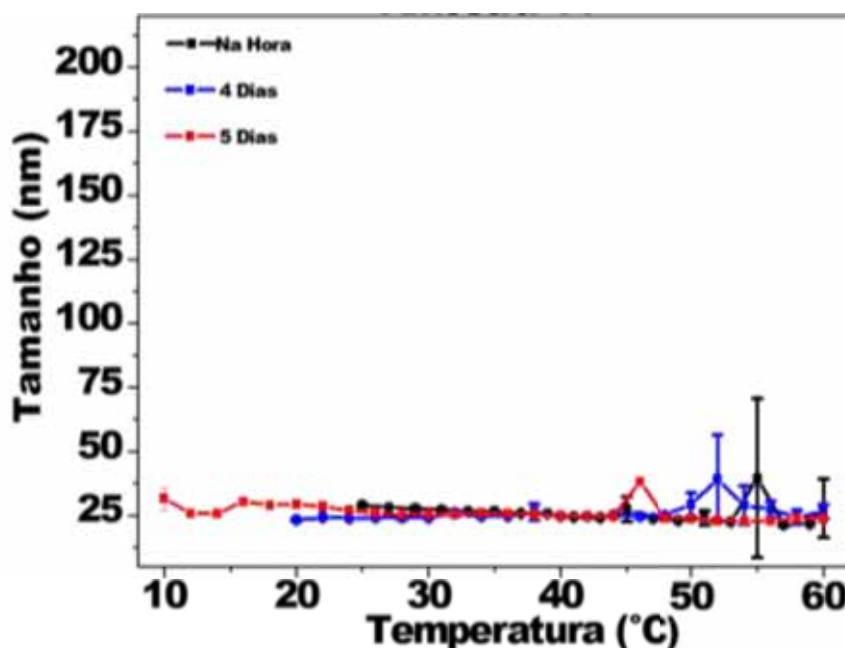
**Tabela 24:** Parâmetros de síntese.

| Amostra                   | Solvente | AS  | Concentração de AS (mol/ Litro) | Temperatura (°C) | Tempo (min.) |
|---------------------------|----------|-----|---------------------------------|------------------|--------------|
| NfCuTEG0.002TGA140C120mUp | TEG      | TGA | 0,002                           | 140              | 120          |

Up = síntese foi feita em alta escala com as condições de sínteses do fluido aumentada 10 vezes.

A medida mostrou que não há mudanças no diâmetro hidrodinâmico do nanofluido em função da temperatura, o que é um excelente resultado, pois demonstra que não há agregação nem dissolução das nanopartículas em função da temperatura, as medidas de DLS realizadas no nanofluido (Figura 33) mostraram que não há variações do perfil do nanofluido nos primeiros dias, além disso, observou-se que acima de 40 ° C existe uma temperatura de transição na qual há uma variação do diâmetro do nanofluido e com o tempo essa variação diminui para temperaturas menores.

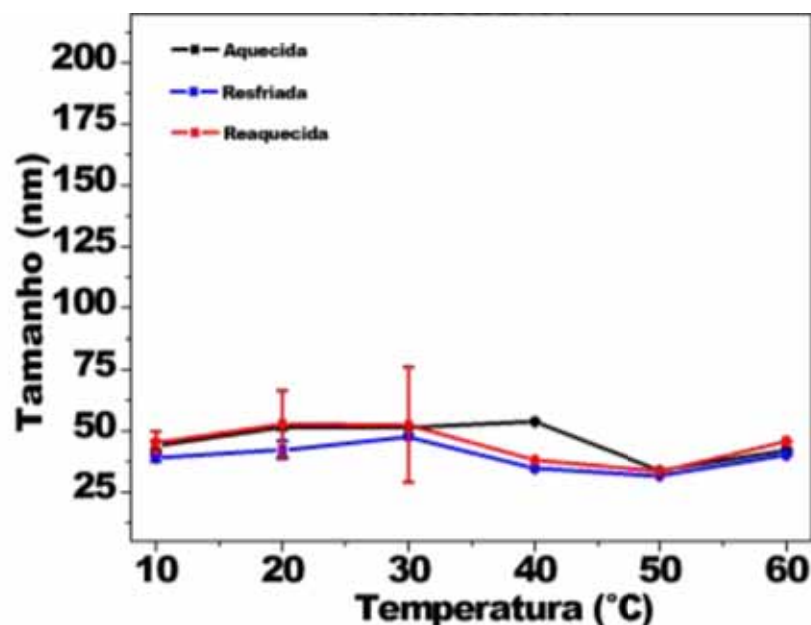
**Figura 33: Variação do diâmetro hidrodinâmico em função da temperatura**  
NfCuTEG0.002TGA140C120mUp.



Fonte: Elaborado pelo Autor

Após também foram realizadas medidas de aquecimento e resfriamento do nanofluido para simular o ambiente de trabalho do nanofluido. Nota-se que há mudança no diâmetro hidrodinâmico das nanopartículas do nanofluido é muito baixa o que demonstra que praticamente não há mudanças significativas em função dos ciclos de aquecimento e resfriamento das nanopartículas (Figura 34).

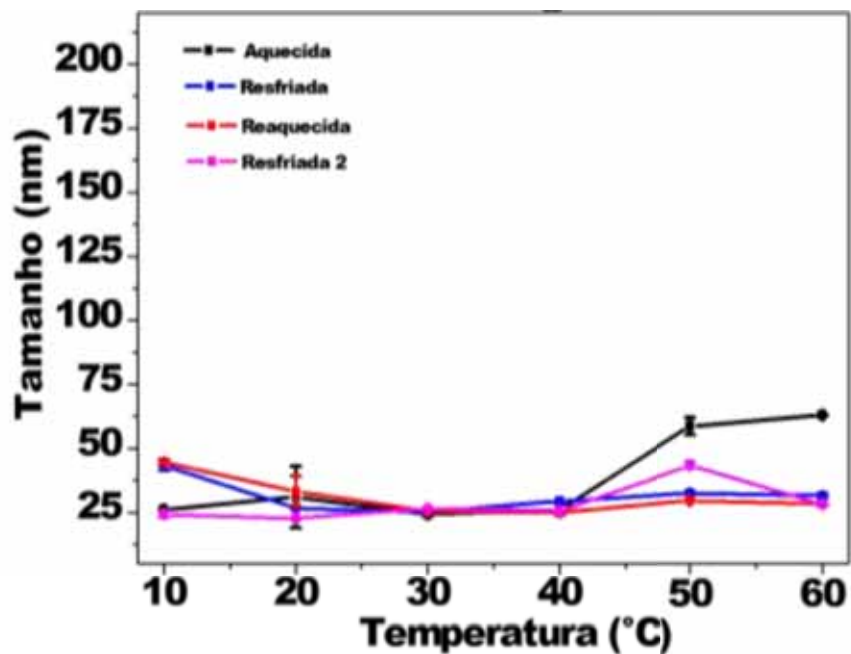
**Figura 34:** Diâmetro hidrodinâmico versus temperatura aquecendo e resfriando NfCuTEG0.002TGA140C120mUp.



Fonte: Elaborado pelo Autor

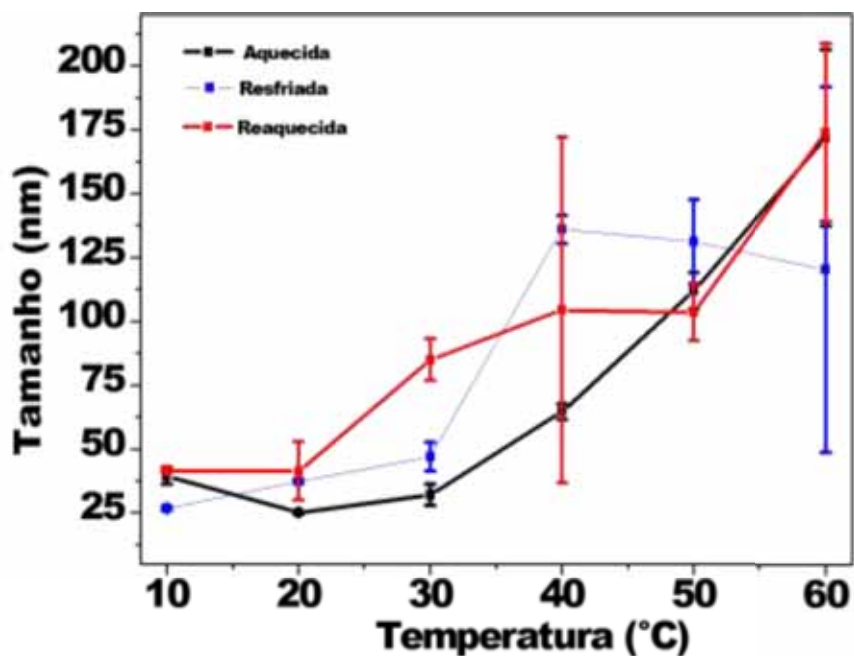
Quando se dilui as nanopartículas do fluido nota-se que o aquecimento gera um aumento do diâmetro hidrodinâmico na medida em que é feito o aquecimento da amostra, contudo não fica claro se o aquecimento nessas condições provoca a agregação das nanopartículas, pois seria esperado que após a formação do agregado esse se mantivesse, porém o que foi observado é que com o resfriamento o diâmetro hidrodinâmico volta ao valor inicial (Figuras 35 e 36).

**Figura 35:** Variação do diâmetro hidrodinâmico do fluido diluído 10 x em função da temperatura aquecendo e resfriando.



Fonte: Elaborado pelo Autor

**Figura 36:** Variação do diâmetro hidrodinâmico do fluido diluído 100x em função da temperatura aquecendo e resfriando.



Fonte: Elaborado pelo Autor



#### 4.2.11 Condutividade Térmica

Para a medida de condutividade térmica foi necessário à produção de uma grande quantidade do nanofluido visto que a célula utilizada para medida precisa estar totalmente preenchida com 200 mL do nanofluido a ser analisado. As medições da condutividade térmica foram realizadas como descrito anteriormente na seção 3.3.12.

Foram analisados dois nanofluidos diferentes, um produzido com TGA e outro com MPA. Devido à maior estabilidade do nanofluido com TGA foi medido também a condutividade térmica de diluições deste nanofluido (10 e 100 vezes diluídos).

O fluido utilizado para a calibração da sonda foi glicerina cujos valores de condutividade térmica são conhecidos<sup>18</sup> nas temperaturas de interesse as constantes de calibração obtidas são uma média de cinco medias em cada temperatura e estão descritas na (tabela 25).

**Tabela 25 :** Medidas de condutividade térmica com glicerina para a calibração da sonda.

| Temperatura (°C) | Constante | Ajuste<br>R <sup>2</sup> | Média   | Desvio Padrão |
|------------------|-----------|--------------------------|---------|---------------|
| 10,2             | 0,7656    | 0,9999                   | 0,7688  | 0,0741        |
|                  | 0,8191    | 0,9998                   |         |               |
|                  | 0,8645    | 0,9999                   |         |               |
|                  | 0,7034    | 0,9997                   |         |               |
|                  | 0,6915    | 0,9999                   |         |               |
| 20,1             | 0,76684   | 0,9999                   | 0,74789 | 0,05806       |
|                  | 0,68278   | 0,9998                   |         |               |
|                  | 0,73424   | 0,9999                   |         |               |
|                  | 0,82619   | 0,9999                   |         |               |
|                  | 0,69494   | 0,9999                   |         |               |
| 30,0             | 0,7161    | 0,9998                   | 0,7300  | 0,0514        |
|                  | 0,7975    | 0,9998                   |         |               |
|                  | 0,6595    | 0,9999                   |         |               |
|                  | 0,7571    | 0,9998                   |         |               |
|                  | 0,7199    | 0,9998                   |         |               |

**Tabela 25:** Continuação Medidas de condutividade térmica com glicerina para a calibração da sonda.

| Temperatura (°C) | Constante | Ajuste<br>$R^2$ | Média  | Desvio Padrão |
|------------------|-----------|-----------------|--------|---------------|
| 40,0             | 0,732     | 0,9998          | 0,6904 | 0,0566        |
|                  | 0,6475    | 0,9998          |        |               |
|                  | 0,6971    | 0,9998          |        |               |
|                  | 0,7554    | 0,9999          |        |               |
|                  | 0,62      | 0,9999          |        |               |
| 45,0             | 0,7203    | 0,9998          | 0,6897 | 0,0292        |
|                  | 0,7097    | 0,9998          |        |               |
|                  | 0,6453    | 0,9998          |        |               |
|                  | 0,6929    | 0,9998          |        |               |
|                  | 0,6802    | 0,9998          |        |               |
| 50,0             | 0,7367    | 0,9998          | 0,7549 | 0,0778        |
|                  | 0,6744    | 0,9998          |        |               |
|                  | 0,8847    | 0,9998          |        |               |
|                  | 0,7345    | 0,9998          |        |               |
|                  | 0,7444    | 0,9998          |        |               |
| 60,0             | 0,6559    | 0,9998          | 0,6946 | 0,0287        |
|                  | 0,6903    | 0,9998          |        |               |
|                  | 0,6811    | 0,9998          |        |               |
|                  | 0,7231    | 0,9998          |        |               |
|                  | 0,7226    | 0,9998          |        |               |

**Fonte:** Elaborado pelo Autor

Após a calibração da sonda foi realizada a medida da condutividade térmica dos nanofluidos dos diferentes nanofluidos nas regiões de interesse, através da técnica do fio quente<sup>17</sup>. Para quantificar o aumento da condutividade térmica do nanofluido, foi medida a condutividade térmica da água (fluido base) dos nanofluidos estudados, os valores da condutividade térmicos medidos foram corrigidos pelas constantes de calibração obtidas na medida da glicerina em cada temperatura. Os dados obtidos para a condutividade térmica da água estão descritos na tabela 26.

**Tabela 26:** Medidas de condutividade térmica para água filtrada e borbulhada com argônio.

| Temperatura (°C) | Constante | Ajuste $R^2$ | Média  | Desvio Padrão |
|------------------|-----------|--------------|--------|---------------|
| 10,2             | 0,5380    | 0,9998       | 0,5754 | 0,0284        |
|                  | 0,6137    | 0,9999       |        |               |
|                  | 0,5628    | 0,9998       |        |               |
|                  | 0,5734    | 0,9999       |        |               |
|                  | 0,5892    | 0,9999       |        |               |
| 20,1             | 0,5865    | 0,9999       | 0,5993 | 0,0237        |
|                  | 0,5859    | 0,9999       |        |               |
|                  | 0,5885    | 0,9999       |        |               |
|                  | 0,5945    | 0,9998       |        |               |
|                  | 0,6412    | 0,9998       |        |               |
| 30,0             | 0,6202    | 0,9997       | 0,6074 | 0,0325        |
|                  | 0,5701    | 0,9998       |        |               |
|                  | 0,6514    | 0,9998       |        |               |
|                  | 0,5812    | 0,9998       |        |               |
|                  | 0,6141    | 0,9999       |        |               |
| 40,0             | 0,6121    | 0,9998       | 0,6230 | 0,0114        |
|                  | 0,6109    | 0,9999       |        |               |
|                  | 0,6255    | 0,9998       |        |               |
|                  | 0,6287    | 0,9999       |        |               |
|                  | 0,6376    | 0,9999       |        |               |
| 45,0             | 0,6322    | 0,9998       | 0,6327 | 0,0410        |
|                  | 0,6722    | 0,9999       |        |               |
|                  | 0,6175    | 0,9997       |        |               |
|                  | 0,6691    | 0,9998       |        |               |
|                  | 0,5726    | 0,9999       |        |               |

**Tabela 26:** Continuação Medidas de condutividade térmica para água filtrada e borbulhada com argônio.

| Temperatura (°C) | Constante | Ajuste $R^2$ | Média  | Desvio Padrão |
|------------------|-----------|--------------|--------|---------------|
| 50,0             | 0,6590    | 0,9999       | 0,6378 | 0,0174        |
|                  | 0,6337    | 0,9999       |        |               |
|                  | 0,6479    | 0,9999       |        |               |
|                  | 0,6126    | 0,9997       |        |               |
|                  | 0,6360    | 0,9998       |        |               |
| 60,0             | 0,6540    | 0,9995       | 0,6425 | 0,0322        |
|                  | 0,6845    | 0,9999       |        |               |
|                  | 0,5954    | 0,9998       |        |               |
|                  | 0,6424    | 0,9998       |        |               |
|                  | 0,6362    | 0,9998       |        |               |

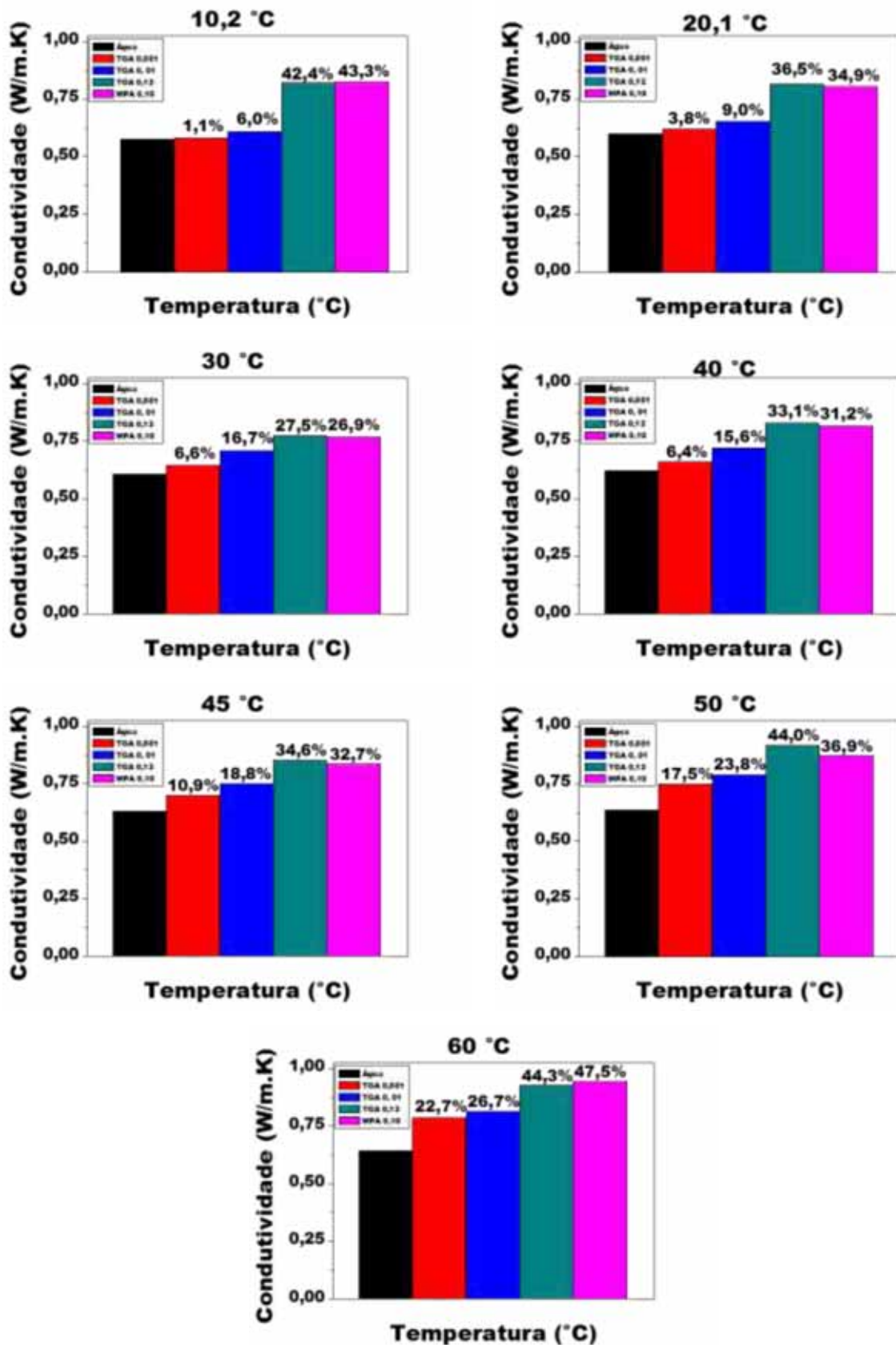
**Fonte:** Elaborado pelo Autor

Após foi realizada a medida para os nanofluidos TGA com fração volumétrica ( $\phi$ ) 0,12, 0,01 e 0,001% e para o nanofluido MPA ( $\phi$ ) 0,10%, não foi realizado medidas de diluições para o nanofluido com MPA, pois as diluições não formaram nanofluidos estáveis.

A medida para os nanofluidos com maior fração volumétrica apresentou um aumento da condutividade térmica acima de 25% para todas as temperaturas analisadas, já para os nanofluidos com fração volumétrica 0,01 e 0,001 o aumento da condutividade térmica foi de no mínimo 6% e 1,1% respectivamente.

A figura 37 apresenta os histogramas da condutividade térmica em função da temperatura comparando o aumento da condutividade térmica dos nanofluidos em relação à condutividade térmica da água.

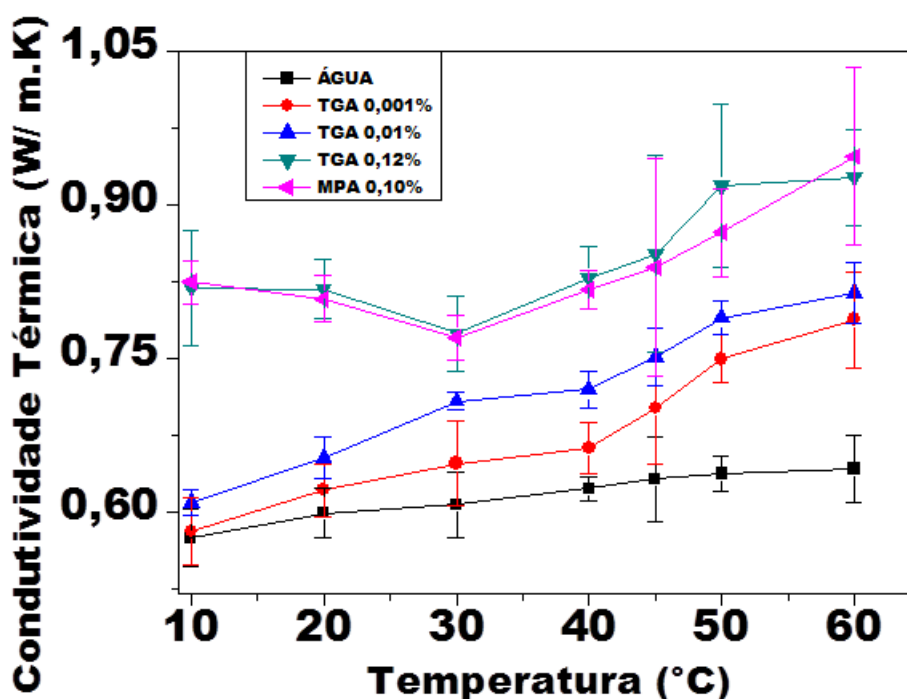
Figura 37: Histogramas da condutividade térmica em função da temperatura para os nanofluidos estudados.



Fonte: Elaborado pelo Autor

Conforme os histogramas adição das nanopartículas ao fluido base gera um aumento da condutividade térmica, o que possibilita o nanofluido formado um alto desempenho na troca de calor<sup>3; 17; 18; 93</sup>. Também é possível perceber que o aumento da fração volumétrica de nanopartículas gera um aumento na condutividade térmica do nanofluido (figura 38)<sup>2; 3; 17; 93</sup>.

**Figura 38:** Condutividade térmica em função da temperatura.



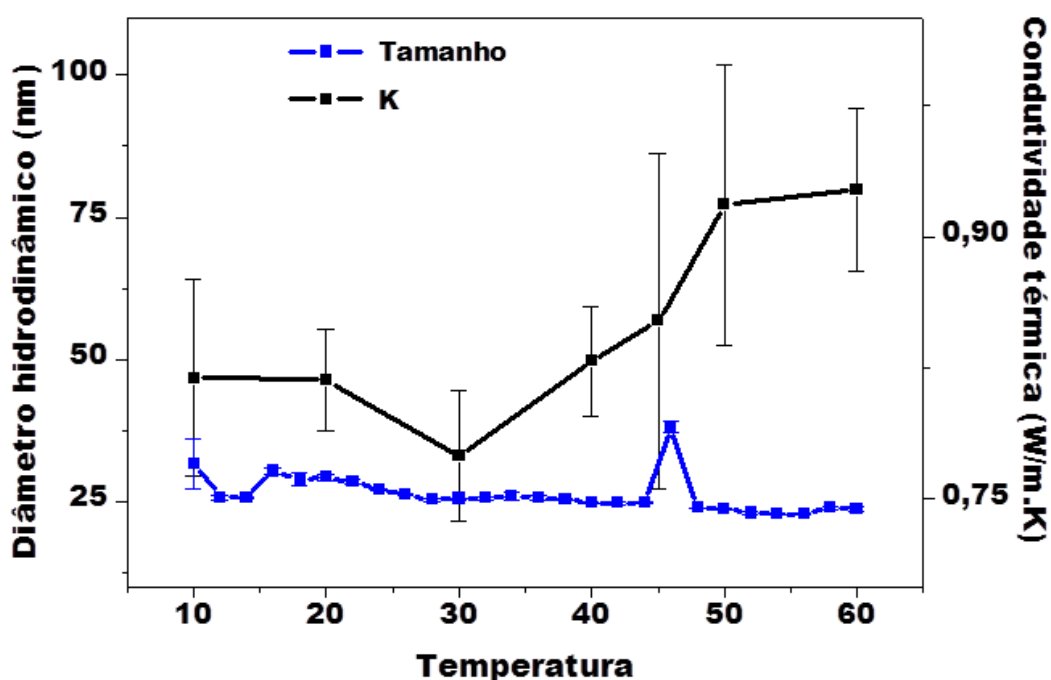
Fonte: Elaborado pelo Autor

Na figura 38 é observado o aumento significativo da condutividade térmica para os nanofluidos com menor fração volumétrica à medida que a temperatura aumenta. Na literatura é reportado que a adição de pequenas quantidades de nanopartículas é capaz de gerar grandes aumentos na condutividade térmica, contudo para os nanofluidos com maior concentração (TGA 0,12% e MPA 0,10%), com o aumento da temperatura a região linear da curva começa a sofrer flutuações atribuídas a outras trocas térmicas, tais como convecção térmica, e com isso o intervalo a ser linearizado teve que ser diminuído para fornecer valores reais de condutividade térmica.

Quando analisamos a variação do diâmetro hidrodinâmico em função da temperatura comparando com os valores de condutividade térmica observamos que

não há formação de agregados com o aquecimento da amostra e que está apresentou um grande aumento da condutividade térmica (figura 39). O alto valor da condutividade térmica do fluido e o baixo teor volumétrico de partículas mostram que o fluido possui alto potencial para se tornar um fluido refrigerante comercial devido tais características <sup>94</sup>.

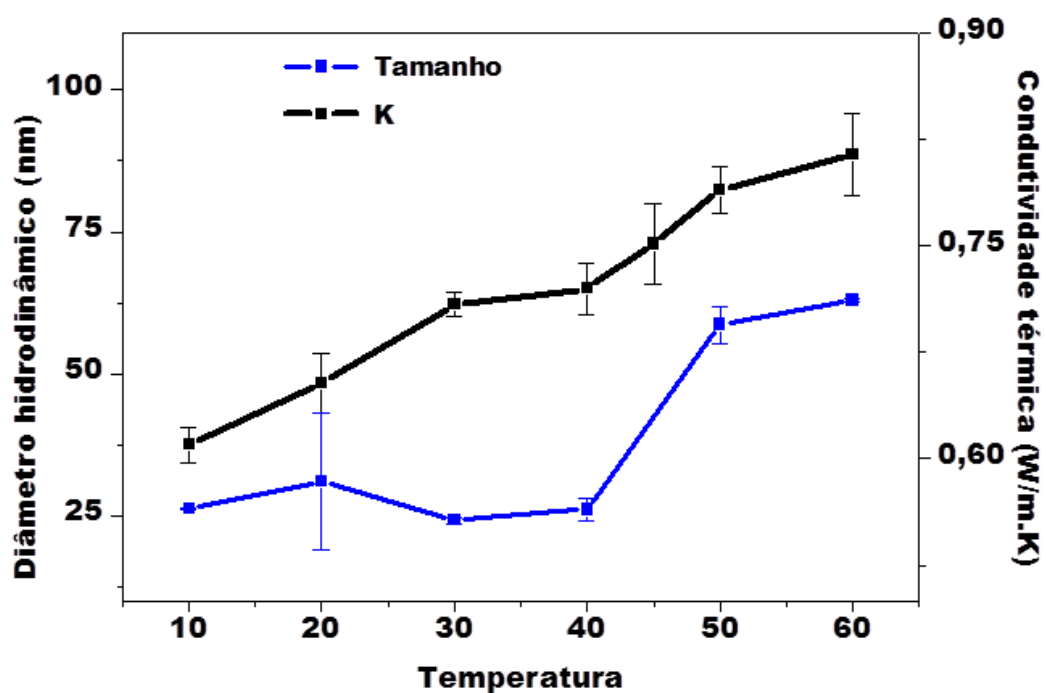
**Figura 39:** Condutividade térmica e diâmetro hidrodinâmico em função da temperatura para o nanofluido TGA 0,12%.



Fonte: Elaborado pelo Autor

O comportamento do nanofluido diluído TGA 0,01% em função da temperatura e os valores de condutividade térmica medida são apresentados na figura 40. Assim como existe um aumento da condutividade térmica do nanofluido com a temperatura também há o aumento do diâmetro hidrodinâmico, contudo sem formação de aglomerados, pois quando a amostra é resfriada o diâmetro hidrodinâmico retorna ao diâmetro inicial. O aumento da temperatura causa o aumento do diâmetro hidrodinâmico possivelmente devido a um aumento da nanopartícula devido à dilatação térmica acompanhado de um aumento da camada de solvatação e possivelmente são responsáveis pelo aumento significativo da condutividade térmica dos nanofluidos com menor fração volumétrica.

**Figura 40:** Condutividade térmica e diâmetro hidrodinâmico em função da temperatura para o nanofluido TGA 0,01%.

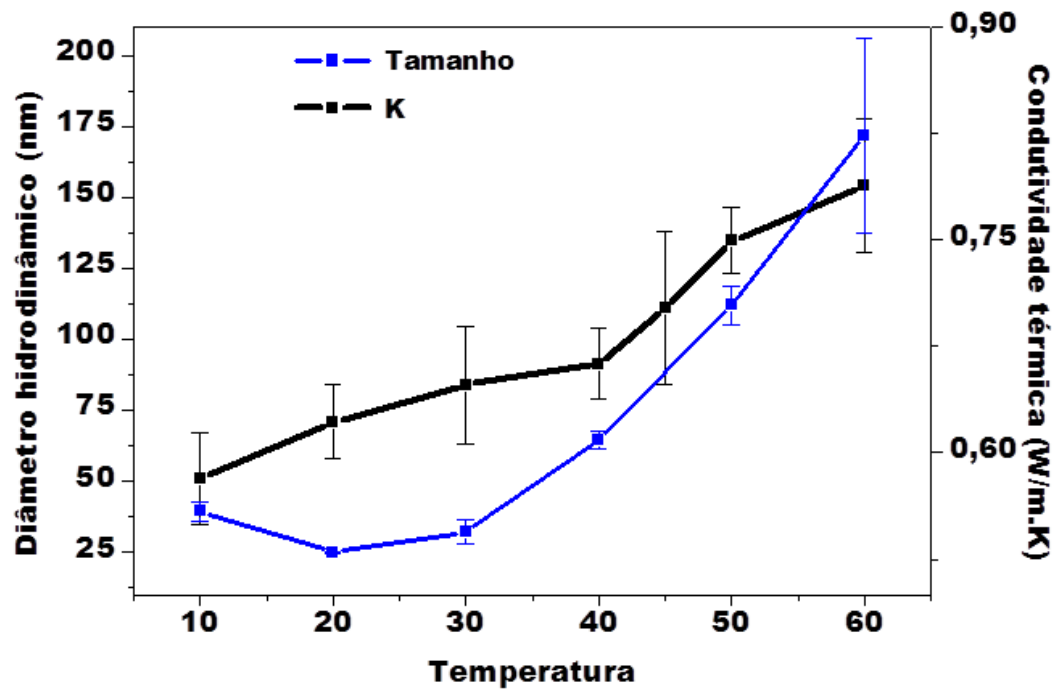


Fonte: Elaborado pelo Autor

Na figura 41, o comportamento do nanofluido TGA 0,001% confere acentuadamente que o aumento da temperatura gera o aumento da condutividade térmica acompanhado pelo aumento drástico no diâmetro hidrodinâmico do nanofluido que fica evidente a partir de 40° C.



**Figura 41** Condutividade térmica e diâmetro hidrodinâmico em função da temperatura para o nanofluido TGA 0,001%.



Fonte: Elaborado pelo Autor

#### **4. Conclusão**

Foram obtidos nanopartículas de sulfetos de cobre que produziram um nanofluido com excelentes propriedades térmicas e com baixa fração volumétrica (0,12%). As nanopartículas foram sintetizadas pela rota de redução química e foi produzido nanomateriais em uma faixa de tamanho estreita, a síntese é reprodutiva e permite a obtenção de nanopartículas sempre com as mesmas propriedades, além disso, observou-se que as nanopartículas possuem fortes interações que levam a formação de um cristal coloidal. As caracterizações das nanopartículas do nanofluido mostraram a presença do sulfeto de cobre (XPS e DRX) o tamanho das nanopartículas são menores de 10 nm (TEM).

A obtenção de nanofluidos estáveis se mostrou um grande desafio e foi necessários muitas variações de parâmetros de síntese para obtenção de nanofluidos estáveis e com propriedades térmicas eficientes, o uso dos agentes de superfície contendo grupos tiol mostrou-se fundamental para obtenção de nanofluidos eficientes e estáveis. A caracterização da condutividade térmica do nanofluido mostrou um aumento na condutividade térmica dos nanofluidos produzidos e estudados o aumento médio para os nanofluidos de TGA e MPA com frações volumétricas de 0,12 e 0,10% foi de 38 e 36% respectivamente.

Além do desempenho das propriedades térmicas dos nanofluidos estes também apresentaram estabilidade coloidal em meio aquoso, também se observou que a exposição do nanofluido a atmosfera de oxigênio acelera a desestabilização do nanofluido, mas em ambiente fechado e na ausência de oxigênio os nanofluidos permaneceram estáveis por longo período (acima de 389 dias).

### **5. Perspectivas**

- Estudar e caracterizar a etapa de esterificação com polímeros;
- Estudar e caracterizar os eventos térmicos dos nanomateriais produzidos;
- Dispersar e investigar o comportamento das nanopartículas obtidas em fluidos orgânicos;

## Referências

- 1 CHOI, S. U. S. Nanofluid technology: current status and future research. In: KOREAN-AMERICAN SCIENTISTS AND ENGINEERS ASSOCIATION RESEARCH, 2nd 1998, Vienna.[**Proceedings...**] [S.l.: s.n.], 1998. 26 p. Disponível em: <<http://www.osti.gov/scitech/servlets/purl/11048>>. Acesso em: 09 jan. 2015
- 2 KEBLINSKI, P.; CAHILL, D. G. Comment on "Model for heat conduction in nanofluids". **Physical Review Letters**, v. 95, n. 20, Nov. 2005. doi:10.1103/PhysRevLett.95.209401.
- 3 EAPEN, J. et al. The classical nature of thermal conduction in nanofluids. **Journal of Heat Transfer**, v. 132, n. 10, Oct. 2010. doi :10.1115/1.4001304.
- 4 PRIYA, K. R.; SUGANTHI, K. S.; RAJAN, K. S. Transport properties of ultra-low concentration CuO-water nanofluids containing non-spherical nanoparticles. **International Journal of Heat and Mass Transfer**, v. 55, n. 17/18, p. 4734-4743, 2012.
- 5 KEBLINSKI, P. et al. Nanofluids for thermal transport. **Materials Today**, v. 8, n. 6, p. 36-44, June 2005.
- 6 KEBLINSKI, P.; SCHELLING, P. K. Comment on "Thermal contraction of carbon fullerenes and nanotubes". **Physical Review Letters**, v. 94, n. 20, May 2005. doi:10.1103/PhysRevLett.94.209701.
- 7 DAS, S. K. et al. **Nanofluids: science and technology**. Hoboken: John Wiley & Sons, 2008.
- 8 LI, Y. J. et al. A review on development of nanofluid preparation and characterization. **Powder Technology**, v. 196, n. 2, p. 89-101, Dec. 2009.
- 9 ATHANASSIOU, E. K.; GRASS, R. N.; STARK, W. J. Large-scale production of carbon-coated copper nanoparticles for sensor applications. **Nanotechnology**, v. 17, n. 6, p. 1668-1673, 2006.
- 10 VODNIK, V. V. et al. Thermal and optical properties of silver-poly(methylmethacrylate) nanocomposites prepared by in-situ radical polymerization. **European Polymer Journal**, v. 46, n. 2, p. 137-144, 2010.
- 11 MISHRA, G. Synthesis and ultrasonic characterization of Cu/PVP nanoparticles-polymer suspensions. **Open Journal of Acoustics**, v. 1, n. 1, p. 9-14, 2011.
- 12 ROZENBERG, B. A.; TENNE, R. Polymer-assisted fabrication of nanoparticles and nanocomposites. **Progress in Polymer Science**, v. 33, n. 1, p. 40-112, 2008.
- 13 DAS, S. K.; CHOI, S. U. S. A review of heat transfer in nanofluids. **Advances in Heat Transfer**, v. 41, p. 81-197, 2009.

- 14 ZENG, J. L.; WU, C. W.; MOSHER, B. P. Thermal conductivity enhancement of Ag nanowires on an organic phase change material. **Journal of Thermal Analysis and Calorimetry**, v. 101, n. 1, p. 385-389, 2009.
- 15 ROUSSEL, T. J. et al. Aggregation of nanoparticles. In: LI, D. (Ed). **Encyclopedia of microfluidics and nanofluidics**. New York: Springer Science, 2008. p. 69.
- 16 JIANG, W. T. et al. Modeling of nanoparticles aggregation and sedimentation in nanofluid. **Current Applied Physics**, v. 10, n. 3, p. 934-941, May 2010.
- 17 WANG, X.-Q.; MUJUMDAR, A. S. Heat transfer characteristics of nanofluids: a review. **International Journal of Thermal Sciences**, v. 46, n. 1, p. 1-19, 2007.
- 18 XUAN, Y., LI, Q. Heat transfer enhancement of nanofluids. **International Journal of Heat and Fluid Flow**, v. 21, n. 1, p. 58-64, 2000.
- 19 ZAKARIA, I. et al. Experimental investigation of thermal conductivity and electrical conductivity of Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> nanofluid in water - ethylene glycol mixture for proton exchange membrane fuel cell application. **International Communications in Heat and Mass Transfer**, v. 61, p. 61-68, 2015.
- 20 SAID, Z. et al. New thermophysical properties of water based TiO<sub>2</sub> nanofluid - the hysteresis phenomenon revisited. **International Communications in Heat and Mass Transfer**, v. 58, p. 85-95, 2014.
- 21 ALAWI, O. A.; SIDIK, N. A. C. Mathematical correlations on factors affecting the thermal conductivity and dynamic viscosity of nanorefrigerants. **International Communications in Heat and Mass Transfer**, v. 58, p. 125-131, 2014.
- 22 XIA, G. et al. Effects of surfactant on the stability and thermal conductivity of Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/de-ionized water nanofluids. **International Journal of Thermal Sciences**, v. 84, p. 118-124, 2014.
- 23 SUNDAR, L. S. et al. Thermal conductivity and viscosity of stabilized ethylene glycol and water mixture Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> nanofluids for heat transfer applications: an experimental study. **International Communications in Heat and Mass Transfer**, v. 56, p. 86-95, 2014.
- 24 ELIAS, M. M. et al. Experimental investigation on the thermo-physical properties of Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> nanoparticles suspended in car radiator coolant. **International Communications in Heat and Mass Transfer**, v. 54, p. 48-53, 2014.
- 25 GHANBARPOUR, M.; HAGHINGI, E. B.; KHODABANDEH, R. Thermal properties and rheological behavior of water based Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> nanofluid as a heat transfer fluid. **Experimental Thermal and Fluid Science**, v. 53, p. 227-235, 2014.
- 26 SALEH, R. et al. Titanium dioxide nanofluids for heat transfer applications. **Experimental Thermal and Fluid Science**, v. 52, p. 19-29, 2014.

27 FARBOD, M. et al. Stability and thermal conductivity of water-based carbon nanotube nanofluids. **Particuology**, 2014. In press.  
doi:10.1016/j.9artic.2014.07.005.

28 GONG, F. et al. Thermal transport phenomena and limitations in heterogeneous polymer composites containing carbon nanotubes and inorganic nanoparticles. **Carbon**, v. 78, p. 305-316, 2014.

29 HAJJAR, Z. et al. Enhanced thermal conductivities of graphene oxide nanofluids. **International Communications in Heat and Mass Transfer**, v. 57, p. 128-131, 2014.

30 SINGH, D. et al. Use of metallic nanoparticles to improve the thermophysical properties of organic heat transfer fluids used in concentrated solar power. **Solar Energy**, v. 105, p. 468-478, 2014.

31 WEI, X. H. et al. CuS/Cu<sub>2</sub>S nanofluids: synthesis and thermal conductivity. **International Journal of Heat and Mass Transfer**, v. 53, n. 9/10, p. 1841-1843, Apr. 2010.

32 GHADIMI, A.; SAIDUR, R.; METSELAAR, H. S. C. A review of nanofluid stability properties and characterization in stationary conditions. **International Journal of Heat and Mass Transfer**, v. 54, n. 17/18, p. 4051-4068, 2011.

33 LI, Y. et al. A review on development of nanofluid preparation and characterization. **Powder Technology**, v. 196, n. 2, p. 89-101, 2009.

34 WANG, Y. et al. Two-phase microwave-assisted synthesis of Cu<sub>2</sub>S nanocrystals. **CrystEngComm**, v. 14, n. 22, p. 7560-7562, 2012.

35 LI, G.; LIU, M. Y.; LIU, H. J. Controlled synthesis of porous flowerlike Cu<sub>2</sub>S microspheres with nanosheet-assembly. **CrystEngComm**, v. 13, n. 17, p. 5337-5341, 2011.

36 HUANG, Q. L. et al. CuS nanostructures prepared by a hydrothermal method. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 509, n. 22, p. 6382-6387, June 2011.

37 JEONG, J. et al. Particle shape effect on the viscosity and thermal conductivity of ZnO nanofluids. **International Journal of Refrigeration**, v. 36, n. 8, p. 2233-2241, 2013.

38 SREEREMYA, T. S. et al. Synthesis and characterization of cerium oxide based nanofluids: an efficient coolant in heat transport applications. **Chemical Engineering Journal**, v. 255, p. 282-289, 2014.

39 LEE, J.-H. et al. A review of thermal conductivity data, mechanisms and models for nanofluids. **International Journal of Micro-Nano Scale Transport**, v. 1, n. 4, p. 269-322, 2010.

- 40 PASCHOALINO, M. P.; MARCONE, G. P. S.; JARDIM, W. F. Os nanomateriais e a questão ambiental. **Química Nova**, v. 33, n. 2, p. 421-430, 2010.
- 41 MORRIS, J. E. Nanoparticle properties In: \_\_\_\_\_. (Ed.). **Nanopackaging: nanotechnologies and electronics packaging**. New York: Springer, 2008. Chap. 5, p. 93-109.
- 42 KAESTNER, M.; RANGELOW, I. W. Scanning probe nanolithography on calixarene. **Microelectronic Engineering**, v. 97, p. 96-99, 2012.
- 43 DONALDSON, L. Nano-lithography for biomedicine. **Materials Today**, v. 15, n. 10, p. 429, 2012.
- 44 CASELLA, I. G. et al. Copper dispersed into polyaniline films as an amperometric sensor in alkaline solutions of amino acids and polyhydric compounds. **Analytica Chimica Acta**, v. 335, n. 3, p. 217-225, Dec. 1996.
- 45 BLOSI, M. et al. Microwave-assisted polyol synthesis of Cu nanoparticles. **Journal of Nanoparticle Research**, v. 13, n. 1, p. 127-138, Jan. 2011.
- 46 GIUFFRIDA, S. et al. Photochemical synthesis of copper nanoparticles incorporated in poly(vinyl pyrrolidone). **Journal of Nanoparticle Research**, v. 10, n. 7, p. 1183-1192, Oct. 2008.
- 47 PATEL, K. et al. Synthesis of nanosized silver colloids by microwave dielectric heating. **Journal of Chemical Sciences**, v. 117, n. 1, p. 53-60, Jan. 2005.
- 48 ALTINCEKIC, T. G.; BOZ, I. Influence of synthesis conditions on particle morphology of nanosized Cu/ZnO powder by polyol method. **Bulletin of Materials Science**, v. 31, n. 4, p. 619-624, Aug. 2008.
- 49 WU, C. W.; MOSHER, B. P.; ZENG, T. F. One-step green route to narrowly dispersed copper nanocrystals. **Journal of Nanoparticle Research**, v. 8, n. 6, p. 965-969, Dec. 2006.
- 50 PHAM, L. Q. et al. Copper nanoparticles incorporated with conducting polymer: effects of copper concentration and surfactants on the stability and conductivity. **Journal of Colloid and Interface Science**, v. 365, n. 1, p. 103-109, Jan. 2012.
- 51 DOBIÁS, B. Coagulation and flocculation: theory and applications. In: HUBBARD, A. T. (Ed.). **Liquid detergents**. 2nd ed. Santa Barbara: Taylor & Francis, 2006. Chap. 5, p. 67-68.
- 52 PATNAIK, P. Copper(i) sulfide. In: \_\_\_\_\_. (Ed.). **Handbook of inorganic chemicals**. New York: McGraw-Hill, 2003. p. 277-279.
- 53 SHEN, M.; SCHELLING, P. K.; KEBLINSKI, P. Heat transfer mechanism across few-layer graphene by molecular dynamics. **Physical Review B**, v. 88, n. 4, July 2013. doi: 10.1103/PhysRevB.88.045444.

54 YU, W. H. et al. Mechanisms and models of effective thermal conductivities of nanofluids. **Journal of Nanoscience and Nanotechnology**, v. 10, n. 8, p. 4824-4849, Aug. 2010.

55 ZHANG, H. X. et al. Facile fabrication of ultrafine copper nanoparticles in organic solvent. **Nanoscale Research Letters**, v. 4, n. 7, p. 705-708, July 2009.

56 TIAN, K. H. et al. In situ synthesis of copper nanoparticles/polystyrene composite. **Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects**, v. 397, p. 12-15, Mar. 2012.

57 LIN, S. H. et al. Polymeric coatings on silver nanoparticles hinder autoaggregation but enhance attachment to uncoated surfaces. **Langmuir**, v. 28, n. 9, p. 4178-4186, Mar. 2012.

58 YANG, J. G. et al. A new method for preparing hydrophobic nano-copper powders. **Journal of Materials Science**, v. 42, n. 18, p. 7638-7642, Sept. 2007.

59 LISIECKI, I.; PILENI, M. P. Synthesis of copper metallic clusters using reverse micelles as microreactors. **Journal of the American Chemical Society**, v. 115, n. 10, p. 3887-3896, May 1993.

60 CHENG, X. et al. Modifier effects on chemical reduction synthesis of nanostructured copper. **Applied Surface Science**, v. 253, n. 5, p. 2727-2732, 2006.

61 JOKERST, J. V. et al. Nanoparticle PEGylation for imaging and therapy. **Future Science Group**, v. 6, n.4, p. 715-728, 2011.

62 MARTIEN, R. et al. Chitosan-thioglycolic acid conjugate: an alternative carrier for oral nonviral gene delivery? **Journal of Biomedical Materials Research Part A**, v. 82, n. 1, p. 1-9, July 2007.

63 MARCUS, R. K.; BROEKAERT, J. A. C. Introduction. In:\_\_\_\_\_. (Ed.). **Glow discharge plasmas in analytical spectroscopy**. Chichester: John Wiley & Sons, 2003. p 1-12.

64 BORISENKO, V. E.; OSSICINI, S. **What is what in the nanoworld**: a handbook on nanoscience and nanotechnology. Weinheim: Wiley-vch, 2004. 347 p.

65 HARVEY, D. Ultraviolet-visible and infrared spectrophotometry. In:\_\_\_\_\_. (Ed.). **Modern analytical chemistry**. Boston: McGraw-Hill, 2000. Chap 10, p. 388-403.

66 HOUSE, J. E. Dynamic processes in inorganic solids. In:\_\_\_\_\_. (Ed.). **Inorganic chemistry**. Amsterdam: Academic Press, 2008. Chap 8, p. 266-267.

67 CHENG, G.; WALKER, A. R. H. Transmission electron microscopy characterization of colloidal copper nanoparticles and their chemical reactivity. **Analytical and Bioanalytical Chemistry**, v. 396, n. 3, p. 1057-1069, Feb. 2010.



- 68 MALVERN INSTRUMENTS. **Zetasizer nano series user manual**. 2004. 270 p. Disponível em: [http://www.biophysics.bioc.cam.ac.uk/files/Zetasizer\\_Nano\\_user\\_manual\\_Man0317-1.1.pdf](http://www.biophysics.bioc.cam.ac.uk/files/Zetasizer_Nano_user_manual_Man0317-1.1.pdf). Acesso em: 30 dez. 2014.
- 69 HWANG, Y. J. et al. Investigation on characteristics of thermal conductivity enhancement of nanofluids. **Current Applied Physics**, v. 6, n. 6, p. 1068-1071, 2006.
- 70 DANG, T. M. D. et al. The influence of solvents and surfactants on the preparation of copper nanoparticles by a chemical reduction method. **Advances in Natural Sciences: Nanoscience and Nanotechnology**, v. 2, n. 2, p. 025004/1-025004/7, 2011.
- 71 PARK, B. K. et al. Synthesis and size control of monodisperse copper nanoparticles by polyol method. **Journal of Colloid and Interface Science**, v. 311, n. 2, p. 417-424, July 2007.
- 72 DE, S.; MANDAL, S. Surfactant-assisted shape control of copper nanostructures. **Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects**, v. 421, p. 72-83, 2013.
- 73 KUMARAKURU, H. et al. Fabrication of Cu<sub>2</sub>S nanoneedles by self-assembly of nanoparticles via simple wet chemical route. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 589, p. 67-75, 2014.
- 74 JIANG, W.; WANG, L. Q. Monodisperse magnetite nanofluids: synthesis, aggregation, and thermal conductivity. **Journal of Applied Physics**, v. 108, n. 11, p. 114311/1-114311/11, Dec. 2010.
- 75 RAO, C. N. R.; MÜLLER, A.; CHEETHAM, A. K. **Nanomaterials chemistry: recent developments and new directions**. Weinheim: Wiley-vch, 2007. 420 p.
- 76 CULLITY, B. D.; GRAHAM, C. D. **Introduction to magnetic materials**. 2nd ed. Totowa: John Wiley, 2009. 544 p.
- 77 OU, S. M. et al. A precursor decomposition route to polycrystalline CuS nanorods. **Materials Chemistry and Physics**, v. 94, n. 2/3, p. 460-466, Dec. 2005.
- 78 BAHADUR, S.; GONG, D.; ANDEREGG, J. W. Tribochemical studies by xps analysis of transfer films of nylon-11 and its composites containing copper-compounds. **Wear**, v. 165, n. 2, p. 205-212, June 1993.
- 79 LU, Y. J. et al. In situ growth of CuS thin films on functionalized self-assembled monolayers using chemical bath deposition. **Journal of Colloid and Interface Science**, v. 356, n. 2, p. 726-733, Apr. 2011.
- 80 WANG, Y. et al. Friction-reducing properties of stearic acid modification of the Cu<sub>2</sub>S film on the copper substrate. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 557, p. 179-183, 2013.

- 81 GOH, S. W. et al. The oxidation states of copper and iron in mineral sulfides, and the oxides formed on initial exposure of chalcopyrite and bornite to air. **Geochimica et Cosmochimica Acta**, v. 70, n. 9, p. 2210-2228, May 2006.
- 82 YANG, D. Q.; SACHER, E. Initial- and final-state effects on metal cluster/substrate interactions, as determined by XPS: copper clusters on Dow Cyclotene and highly oriented pyrolytic graphite. **Applied Surface Science**, v. 195, n. 1/4, p. 187-195, July 2002.
- 83 SONG, X. et al. A method for the synthesis of spherical copper nanoparticles in the organic phase. **Journal of Colloid and Interface Science**, v. 273, n. 2, p. 463-469, May 2004.
- 84 SHAMELI, K. et al. Green biosynthesis of silver nanoparticles using *Callicarpa maingayi* stem bark extraction. **Molecules**, v. 17, n. 7, p. 8506-8517, 2012.
- 85 USMAN, M. S. et al. Copper nanoparticles mediated by chitosan: synthesis and characterization via chemical methods. **Molecules**, v. 17, n. 12, p. 14928-14936, Dec. 2012.
- 86 DIXIT, S. G.; MAHADESHWAR, A. R.; HARAM, S. K. Some aspects of the role of surfactants in the formation of nanoparticles. **Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects**, v. 133, n. 1/2, p. 69-75, Feb. 1998.
- 87 JIANG, L.; ZHU, Y. J. Cu<sub>2</sub>S nanostructures prepared by Cu-cysteine precursor templated route. **Materials Letters**, v. 63, n. 22, p. 1935-1938, Sept. 2009.
- 88 DUNN, J. G.; MUZENDA, C. Thermal oxidation of covellite (CuS). **Thermochimica Acta**, v. 369, n. 1/2, p. 117-123, Mar. 2001.
- 89 MAGESHWARI, K. et al. Low temperature growth of CuS nanoparticles by reflux condensation method. **Progress in Solid State Chemistry**, v. 39, n. 3/4, p. 108-113, 2011.
- 90 MISHRA, A.; RAM, S.; GHOSH, G. Dynamic light scattering and optical absorption in biological nanofluids of gold nanoparticles in poly(vinyl pyrrolidone) molecules. **The Journal of Physical Chemistry C**, v. 113, n. 17, p. 6976-6982, 2009.
- 91 FULLSTON, D.; FORNASIERO, D.; RALSTON, J. Zeta potential study of the oxidation of copper sulfide minerals. **Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects**, v. 146, n. 1/3, p. 113-121, Jan. 1999.
- 92 HAAS, I. et al. Pulsed sonoelectrochemical synthesis of size-controlled copper nanoparticles stabilized by poly (n -vinylpyrrolidone). **The Journal of Physical Chemistry B**, v. 110, p. 16947-16952, 2006.
- 93 XIE, H. Q. et al. Discussion on the thermal conductivity enhancement of nanofluids. **Nanoscale Research Letters**, v. 6, 2011. doi:10.1186/1556-276X-6-124.
- 94 HUSSEIN, A. M. et al. Heat transfer enhancement using nanofluids in an automotive cooling system. **International Communications in Heat and Mass Transfer**, v. 53, p. 195-202, Apr. 2014.