

Guilherme Cunha Maia Nobre

Investigação Experimental da Viscosidade de Nanofluidos a Baixas Temperaturas

Dissertação de Mestrado

Dissertação apresentada como requisito parcial para obtenção do grau de Mestre pelo Programa de Pós-Graduação em Engenharia Mecânica da PUC-Rio.

> Orientador: Prof. José Alberto dos Reis Parise Co-Orientadores: Dr. Paul Ortega Sotomayor Prof. Enio Pedone Bandarra Filho

Rio de Janeiro Setembro de 2017



Guilherme Cunha Maia Nobre

Investigação experimental da viscosidade de nanofluidos a baixas temperaturas

Dissertação apresentada como requisito parcial para obtenção do grau de Mestre pelo Programa de Pós-Graduação em Engenharia Mecânica do Centro Técnico Científico da PUC-Rio. Aprovada pela Comissão Examinadora abaixo assinada.

> Prof. José Alberto dos Reis Parise Orientador

Departamento de Engenharia Mecânica – PUC-Rio

Dr. Paul Ortega Sotomayor

Co-Orientador Departamento de Engenharia Mecânica – PUC-Rio

Prof. Enio Pedone Bandarra Filho

Co-Orientador Faculdade de Engenharia Mecânica – UFU

Prof. Sergio Leal Braga

Departamento de Engenharia Mecânica - PUC-Rio

Prof. Carlos Valois Maciel Braga Departamento de Engenharia Mecânica – PUC-Rio

Prof. Márcio da Silveira Carvalho

Coordenador Setorial do Centro Técnico Científico - PUC-Rio

Rio de Janeiro, 29 de setembro de 2017

Todos os direitos reservados. É proibida a reprodução total ou parcial do trabalho sem autorização da universidade, do autor e dos orientadores.

Guilherme Cunha Maia Nobre

Graduou-se em Engenharia Mecânica no Dept. de Engenharia Mecânica da PUC-Rio em 2014. Trabalha na área de Termociências.

Ficha Catalográfica

Nobre, Guilherme Cunha Maia

Investigação experimental da viscosidade de nanofluidos a baixas temperaturas / Guilherme Cunha Maia Nobre; orientador: José Alberto dos Reis Parise; coorientador: Paul Ortega Sotomayor; co-orientador: Enio Pedone Bandarra Filho. – 2017.

124 f. : il. color. ; 30 cm

Dissertação (mestrado) – Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro, Departamento de Engenharia Mecânica, 2017.

Inclui bibliografia

1. Engenharia Mecânica – Teses. 2. Nanofluidos. 3. Viscosidade dinâmica. 4. Viscosímetro. 5. Reologia. 6. Banho termostático. I. Parise, José Alberto dos Reis. II. Sotomayor, Paul Ortega. III. Bandarra Filho, Enio Pedone. IV. Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro. Departamento de Engenharia Mecânica. V. Título.

CDD: 621

PUC-Rio - Certificação Digital Nº 1421578/CA

Aos meus queridos pais Manoel e Rosane, pelo amor e carinho incondicionais

Agradecimentos

A Deus pela Graça da vida e por tudo que sou.

Aos meus orientadores Prof. José Alberto dos Reis Parise e Dr. Paul Ortega, pelo estímulo, confiança e dedicação durante a realização deste trabalho.

Ao Prof. Enio Bandarra Filho pela co-orientação e por ter disponibilizado os nanofluidos utilizados neste trabalho.

Aos meus pais pela educação, valores, amor e apoio logístico durante a realização de meus estudos na PUC-Rio.

À minha família, em particular meus avós que me receberam com tanto carinho em sua residência durante o período de minha graduação e início do mestrado.

Às minhas irmãs Gabriela e Isabela pela amizade e carinho constante.

Aos professores do Dept. de Engenharia Mecânica da PUC-Rio pelos ensinamentos que contribuíram à minha formação.

À técnica e amiga Danusa pelo auxílio na preparação de figuras de desenho técnico do Capítulo 3 da tese.

Aos professores Godoy e Omar do Laboratório de Química pelo suporte técnico e orientações sobre Segurança.

Ao técnico Leninaldo pelo auxílio na montagem da bancada experimental.

Ao CNPq e à PUC-Rio, pelos auxílios concedidos, sem os quais este trabalho não poderia ter sido realizado.

Resumo

Nobre, Guilherme Cunha Maia; Parise, José Alberto dos Reis; Sotomayor, Paul Ortega; Bandarra Filho, Enio Pedone. **Investigação Experimental da Viscosidade de Nanofluidos a Baixas Temperaturas**. Rio de Janeiro, 2017. 124 p. Dissertação de Mestrado - Departamento de Engenharia Mecânica, Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro.

O uso de nanofluidos na área de Termociências tem sido de grande interesse tendo em vista possibilitar uma melhora significativa na capacidade de transferência de calor em máquinas térmicas. Isto se deve em função da presença de partículas em suspensão com diâmetros menores que 100 nm que são dispersas em fluidos convencionais. Parâmetros como viscosidade e condutividade térmica são fatores determinantes no desempenho desses materiais como fluidos térmicos em diferentes aplicações. O presente trabalho teve como objetivo a realização de ensaios experimentais para determinação da viscosidade dinâmica (µ) e da tensão cisalhante (τ) de três nanofluidos com diferentes composições, sob condições de temperatura controlada (faixa de -10 °C a 30 °C). Dois parâmetros adicionais taxa de cisalhamento ($\dot{\gamma}$) e taxa de rotação (N) - foram condicionantes nos ensaios. A montagem da bancada experimental foi realizada a partir do acoplamento de um viscosímetro rotativo com um banho termostático. As curvas obtidas mostraram incremento da viscosidade dinâmica (µ) com a temperatura para os nanofluidos em relação aos seus fluidos base. Houve também incremento da viscosidade relativa (ξ), sobretudo para temperaturas mais elevadas. Os nanofluidos apresentaram comportamento não newtoniano. Para elevadas taxas de cisalhamento, as medições de viscosidade tendem a valores constantes. Correlações entre viscosidade com temperatura e com taxa de cisalhamento foram construídas seguindo funções exponenciais decrescentes e de potência, respectivamente. Os resultados obtidos neste trabalho acrescentam conhecimento à literatura científica sobre a viscosidade e o comportamento reólógico de nanofluidos a baixas temperaturas.

Palavras-chave

Nanofluidos; viscosímetro; viscosidade dinâmica; reologia; banho termoestático; ensaios experimentais.

Nobre, Guilherme Cunha Maia; Parise, José Alberto dos Reis (Advisor); Sotomayor, Paul Ortega (Co-advisor); Bandarra Filho, Enio Pedone (Coadvisor). **Experimental investigation on the viscosity of nanofluids in the low temperature range**. Rio de Janeiro, 2017. 124 p. Dissertação de Mestrado - Departamento de Engenharia Mecânica, Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro.

The use of nanofluids in the Thermosciences has been of great interest since it enables a substantial improvement in the heat transfer capacity in thermal machines. This is possible due to the presence particles in suspension, with diameters less than 100 nm, dispersed in conventional fluids. Parameters such as viscosity and thermal conductivity are determining factors in the performance of these materials as thermal fluids in different applications. The objective of the present work was to determine the dynamic viscosity (μ) and the shear stress (τ) of three distinct nanofluids under controlled temperature conditions (range -10 $^{\circ}C$ to 30 °C) at laboratory. In addition, shear rate ($\dot{\gamma}$) and rotation rate (N) were also conditioning parameters. The experimental apparatus was assembled coupling a viscometer with a thermal bath. The obtained results showed an increase of the dynamic viscosity (μ) with temperature for all nanofluids with respect to their base fluids. An increase of the relative viscosity (ξ) was also observed especially at higher temperatures. The three nanofluids have shown a non-newtonian behavior. With high shear rates, the measured viscosities tended towards constant values. Curve adjustments were performed between viscosity vs temperature and viscosity vs shear rate using exponential decay function and the Power Law, respectively. The achievements of this research added scientific understanding about the viscosity and rheological behavior of nanofluids at low temperatures.

Keywords

Nanofluids; viscometer; dynamic viscosity; rheology; thermostatic bath; experimental tests.

Sumário

1 Introdução 1		
1.1	Historico	
1.2	1.2 Motivação	
1.3	Objetivo	23
1.4	Organização	24
2 R	evisão Bibliográfica	25
2.1	Propriedades das Nanopartículas e dos Nanofluidos	25
2.2 Produção de Nanopartículas e de Nanofluidos		26
2.3 Viscosidade de Nanofluidos		28
2.3.1	Efeito da Concentração Volumétrica	29
2.3.2	Efeito da Temperatura	35
2.3.3 Comportamento Reológico		37
2.3.3.1 Viscosidade Relativa		42
2.3.3.2 Temperatura		45
2.3.3.3 Taxa de Cisalhamento		46
2.4	Uso das Correlações de Transferência de Calor Utilizando	
	Nanofluidos	47
3 M	edição da Viscosidade	49
3.1	Métodos de Medição da Viscosidade	49
3.2	Aparato Experimental	50
3.3	Procedimento Experimental	52
3.3.1	Viscosímetro Rotativo	52
3.3.2	Banho Termostático	56
3.3.3	Verificação da Bancada Experimental	58
3.3.3.1	Verificação com Etileno Glicol Puro	61
3.3.3.2	3.3.3.2 Verificação com Mistura de Etileno Glicol e Água Destilad	
	(30% em volume de EG)	62
3.3.3.3	Verificação com Mistura de Etileno Glicol e Água Destilada	
	(50% em volume de EG)	63

3.3.3.4		Verificação com Mistura de Etileno Glicol e Água Destilada	
		(30% em massa de EG)	64
3.3.3	3.5	Verificação com Mistura de Etileno Glicol e Água Destilada	
		(50% em massa de EG)	65
3.4		Etapas dos Ensaios com os Nanofluidos	66
3.5		Estimativa de Tempo de Ensaio com os Nanofluidos	67
4	Re	sultados e Discussões	68
4.1		Viscosidade Dinâmica do Nanofluido e Viscosidade Dinâmica	à
		do Fluido Base versus Temperatura	69
4.2		Viscosidade Relativa versus Temperatura	72
4.3		Viscosidade Dinâmica versus Taxa de Cisalhamento	75
4.4		Tensão Cisalhante versus Taxa de Cisalhamento	83
4.5		Construção de Correlações a partir dos Dados Experimentais	8 86
5	Co	nclusões	95
6	Su	gestões para Futuros Trabalhos	101
7 Referências bibliográficas 104			104
Apêr	ndice	e A – Cálculos e Procedimentos da Preparação da Mistura	
do Fluido Base no Laboratório 113			113
Apêndice B – Precauções quanto ao Manuseio dos Nanofluidos			
dura	nte	os Ensaios	120
Apêr	ndice	e C – Análise de Incertezas Experimentais das Medidas com	
os Nanofluidos 123			

Lista de Tabelas

Tabela 1.1 – Condutividade térmica de materiais sólidos e líquidos.	18
Tabela 2.1 – Resumo da revisão bibliográfica da viscosidade de .	
nanofluidos a baixas temperaturas.	43
Tabela 2.1 – Resumo da revisão bibliográfica da viscosidade de	
nanofluidos a baixas temperaturas (continuação).	44
Tabela 2.2 – Parâmetros da eq. (36) para duas faixas de temperatura.	45
Tabela 3.1 – Características e Acessórios do Viscosímetro V2-L.	54
Tabela 3.2 – Faixas de trabalho de viscosidades por haste.	55
Tabela 3.3 – Coeficientes da equação de Melinder (eq. 39).	59
Tabela 4.1 – Coeficientes da linha de tendência linear da viscosidade	
relativa dos três nanofluidos.	75
Tabela 4.2 – Parâmetros de ajuste da eq. (41) para os 3 nanofluidos.	87
Tabela 4.3 – Viscosidades dos nanofluidos calculados com a eq. (41).	89
Tabela 4.4 – Parâmetros de ajustes ao Modelo "Power Law".	90
Tabela C.1 – Escalas totais associadas às rotações do viscosímetro.	123
Tabela C.2 – Incertezas experimentais das medidas de viscosidade.	123

Lista de Figuras

18
21
26
28
31
50
51
52
53
54
55
61
62
63
64
65

Figura 4.1 – Variação da viscosidade dinâmica versus temperatura	
para o nanofluido 1 comparado ao seu fluido base (rotação aplicada	
de 200 rpm).	70
Figura 4.2 – Variação da viscosidade dinâmica versus temperatura	
para o nanofluido 2 comparado ao seu fluido base (rotação aplicada	
de 200 rpm).	70
Figura 4.3 – Variação da viscosidade dinâmica versus temperatura	
para o nanofluido 3 comparado ao seu fluido base (rotação aplicada	
de 200 rpm).	71
Figura 4.4 – Variação da viscosidade relativa versus temperatura para	
o nanofluido 1 comparado ao seu fluido base.	73
Figura 4.5 – Variação da viscosidade relativa versus temperatura para	
o nanofluido 2 comparado ao seu fluido base.	73
Figura 4.6 – Variação da viscosidade relativa versus temperatura para	
o nanofluido 3 comparado ao seu fluido base.	74
Figura 4.7 – Viscosidade relativa para os três nanofluidos e suas	
correlações.	74
Figura 4.8 – Variação da viscosidade dinâmica versus taxa de	
cisalhamento para o nanofluido 1.	76
Figura 4.9 – Variação da viscosidade dinâmica versus taxa de	
cisalhamento para o nanofluido 2.	77
Figura 4.10 – Variação viscosidade dinâmica versus taxa de	
cisalhamento para o nanofluido 3.	77
Figura 4.11 – Variação da viscosidade dinâmica versus taxa de	
cisalhamento para o nanofluido 1 (T entre -10 e 5 °C).	78
Figura 4.12 – Variação da viscosidade dinâmica versus taxa de	
cisalhamento para o nanofluido 1 (T entre 10 °C e 30 °C).	78
Figura 4.13 – Variação da viscosidade dinâmica versus taxa de	
cisalhamento para o nanofluido 2 (T entre -10 °C e 0 °C).	79
Figura 4.14 – Variação da viscosidade dinâmica versus taxa de	
cisalhamento para o nanofluido 2 (T entre 5 °C e 10 °C).	80
Figura 4.15 – Variação da viscosidade dinâmica versus taxa de	
cisalhamento para o nanofluido 2 (T entre 15 °C e 20 °C).	80

Figura 4.16 – Variação da viscosidade dinâmica versus taxa de	
cisalhamento para o nanofluido 3 (T entre -10 °C e 0 °C).	81
Figura 4.17 – Variação da viscosidade dinâmica versus taxa de	
cisalhamento para o nanofluido 3 (T entre 5 °C e 10 °C).	82
Figura 4.18 – Variação da viscosidade dinâmica versus taxa de	
cisalhamento para o nanofluido 3 (T entre 15 °C e 30 °C).	82
Figura 4.19 – Variação da tensão cisalhante versus taxa de	
cisalhamento para o nanofluido 1.	83
Figura 4.20 – Variação da tensão cisalhante versus taxa de	
cisalhamento para o nanofluido 2.	84
Figura 4.21 – Variação da tensão cisalhante versus taxa de	
cisalhamento para o nanofluido 3.	85
Figura 4.22 – Curvas exponenciais ajustadas aos dados experimentais	
de viscosidade dinâmica versus temperatura para o nanofluido 1.	87
Figura 4.23 – Curvas exponenciais ajustadas aos dados experimentais	
de viscosidade dinâmica versus temperatura para o nanofluido 2.	88
Figura 4.24 – Curvas exponenciais ajustadas aos dados experimentais	
de viscosidade dinâmica versus temperatura para o nanofluido 3.	88
Figura 4.25 – Curvas de potência ajustadas aos dados experimentais	
de viscosidade dinâmica versus taxa de cisalhamento para o	
nanofluido 1 (T entre -10°C e 5 °C).	91
Figura 4.26 – Curvas de potência ajustadas aos dados experimentais	
de viscosidade dinâmica versus taxa de cisalhamento para o	
nanofluido 1 (T entre 10°C e 30 °C).	91
Figura 4.27 – Curvas de potência ajustadas aos dados experimentais	
de viscosidade dinâmica versus taxa de cisalhamento para o	
nanofluido 2 (T entre -10°C e 0 °C).	92
Figura 4.28 – Curvas de potência ajustadas aos dados experimentais	
de viscosidade dinâmica versus taxa de cisalhamento para o	
nanofluido 2 (T entre -5°C e 10 °C).	92
Figura 4.29 – Curvas de potência ajustadas aos dados experimentais	
de viscosidade dinâmica versus taxa de cisalhamento para o	
nanofluido 2 (T entre -15°C e 20 °C).	93

Figura 4.30 – Curvas de potência ajustadas aos dados experimentais	
de viscosidade dinâmica versus taxa de cisalhamento para o	
nanofluido 3 (T entre -10°C e 0 °C).	93
Figura 4.31 – Curvas de potência ajustadas aos dados experimentais	
de viscosidade dinâmica versus taxa de cisalhamento para o	
nanofluido 3 (T entre 5°C e 10 °C).	94
Figura 4.32 – Curvas de potência ajustadas aos dados experimentais	
de viscosidade dinâmica versus taxa de cisalhamento para o	
nanofluido 3 (T entre 15°C e 30 °C).	94

Lista de Símbolos

Símbolos Gerais

- a,b,c Coeficientes de Ajustes de Equação da Reta (y = ax + b) e da Eq. (39) [-]
- A,B,C Coeficientes de Correlações entre Viscosidade Dinâmica e Temperatura [-]
- à Função de Ajuste da Eq. (42) [-]
- c_p Calor Específico [J/Kg·K]
- D Índice Fractário [-]
- d_p Diâmetro da Partícula [nm]
- h Espaço entre Partículas Esféricas [nm]
- K Índice de Consistência [-]
- k Condutividade Térmica [W/m·K]
- k_B Constante de Boltzmann [= 1,3806503 x 10⁻²³ J/Kelvin]
- M Massa [g]
- N Taxa de Rotação [rpm]
- Nu Número de Nusselt [-]
- Pr Número de Prandtl [-]
- Re Número de Reynolds [-]
- *r_a* Raio Efetivo dos Agregados de Nanopartículas [µm]
- r_p Raio da Partícula Primária [µm]
- T Temperatura [°C] e [Kelvin]
- V Volume [mL]

Símbolos Gregos

- δ Distância entre os Centros das Nanopartículas [nm]
- $\dot{\gamma}$ Taxa de Cisalhamento [s⁻¹]
- η Viscosidade Intrínseca [-]
- μ Viscosidade Dinâmica [mPa·s]
- μ_f Viscosidade Dinâmica de Fluidos Puros [mPa·s]
- μ_{bf} Viscosidade Dinâmica do Fluido Base [mPa·s]
- μ_{nf} Viscosidade Dinâmica do Nanofluido [mPa·s]
- ξ_{rel} Viscosidade Relativa [-]

- ρ_p Densidade Relativa da Partícula [-]
- τ Tensão Cisalhante [N/m²]
- φ Fração Volumétrica entre Fluidos [-]
- ϕ Concentração Volumétrica de Partículas em Suspensão [%]
- ϕ_a Concentração Volumétrica Variável de Partículas [%]
- ϕ_m Concentração Máxima Volumétrica de Partículas [%]

Lista de Abreviações

CFCs	Clorofluorcarbonetos
HFCs	Hidrofluorcarbonetos
HCFCs	Hidroclorofluorcarbonetos
HTFs	Fluidos de Transferência de Calor
MWCNT	Nanotubos de Carbono de Paredes Múltiplas
SWCNT	Nanotubos de Carbono de Paredes Simples

1 Introdução

1.1 Histórico

A área de Termociências se desenvolveu bastante nos últimos anos no que diz respeito a inovações que possibilitam o aumento da taxa de transferência de calor em máquinas térmicas e, como consequência, a produção de sistemas com maior eficiência (Motta, 2012). Essas novas tecnologias consistem no incremento da troca de calor por vias diversas.

Neste contexto, foram criadas diversas alternativas de intensificação da taxa de transferência de calor na engenharia térmica. Trocadores de calor compactos baseados em microcanais (com áreas de contato com o fluido refrigerante por unidade de volume superiores aos trocadores com canais convencionais), com a utilização de micro-aletas, superfícies estruturadas e várias outras técnicas, têm sido propostos com o intuito de se alcançar a mesma finalidade (Thome e Ribatski, 2007). Todas essas técnicas estão associadas apenas à alteração da geometria do trocador de calor.

Nos últimos anos - um pouco mais de duas décadas - uma alternativa adicional que vem sendo avaliada tem sido o desenvolvimento de novos fluidos que possam proporcionar desempenhos térmicos superiores aos convencionais com o objetivo de suas substituições em várias aplicações de engenharia térmica (Keblinski et al., 2005). Esses novos fluidos são, na maioria das vezes, materiais com propriedades termofísicas bastante atraentes para as aplicações de engenharia (Murshed et al., 2008). Os nanofluidos são os mais comuns e têm sido amplamente discutidos na literatura..

Sabe-se que, à temperatura ambiente, os metais na forma sólida possuem condutividade térmica com ordens de grandeza superiores às dos fluidos. Por este motivo, são comumente empregados como meios de transporte térmico. Os valores de condutividade térmica para alguns desses materiais encontram-se resumidos na Tabela 1.1.

	MATERIAL	CONDUTIVIDADE TÉRMICA k (W/m·K)
	Prata	429
SÓLIDOS METÁLICOS	Cobre	401
	Alumínio	237
cát mog Nĩ o	Silício	148
SOLIDOS NAO-	Alumina (Al_2O_3)	40
METALICOS	Nanotubos de carbono**	2000-6000
	Água	0,613
LIQUIDOS NAO- METÁLICOS	Óleo de motor	0,145
METALICOS	Etileno glicol	0,253

Tabela 1.1 - Condutividade térmica de materiais sólidos e líquidos. *

*Fontes: Eastman et al. (1997)

** Han e Fina (2011)

Desta forma, espera-se que as condutividades térmicas dos fluidos que possuam partículas metálicas sólidas suspensas, em sua composição, sejam favorecidas significativamente se comparadas com fluidos convencionais (Motta, 2012). Este fenômeno pode ser observado na Figura 1.1, em que é exposto a tendência do crescimento da condutividade térmica com o aumento da concentração volumétrica de nanopartículas (Mahbubul et al., 2013).



Figura 1.1 – Variação da condutividade térmica com a concentração volumétrica de partículas para " $Al_2O_3/R141b$ " (T=20 °C) (Mahbubul et al., 2013).

Surgem, neste contexto, os chamados "nanofluidos", que se definem por serem suspensões coloidais (uma ou mais de suas partículas com dimensões dentro do intervalo de 1 nm a 1μ m) em um fluido base (Keblinski e Thomin, 2006).

Estudos sobre a condutividade térmica de dispersões com partículas sólidas vêm sendo conduzidos há mais de um século. No entanto, todos esses estudos se limitavam às partículas da ordem de grandeza de milímetros ou micrômetros até a inovadora proposta de Choi (1995) que apresentou uma nova classe de fluidos de transferência de calor em que são suspensas nanopartículas metálicas em fluidos convencionais. As partículas propostas por Choi (1995) teriam um tamanho médio de 10 nanômetros e trariam diversas vantagens em relação às suspensões com partículas de tamanho superior.

Tendo em vista que a transferência de calor ocorre na superfície de contato da partícula, é desejável utilizar partículas com grande área superficial por unidade de volume (He et al., 2007; Das et al., 2008). As nanopartículas possuem uma alta relação de área superficial por volume, portanto elas apresentam um grande potencial de aplicação em transferência de calor. Desta forma, as nanopartículas devem possibilitar uma melhora substancial nas capacidades de transferência de calor e promover uma maior estabilidade das suspensões, quando comparadas às micropartículas até então utilizadas (Choi, 1995; Wang et al., 1999; Das et al., 2006).

Adicionalmente, as nanopartículas metálicas podem solucionar os problemas que as partículas do tamanho de micrômetros causavam, tais como a rápida sedimentação dos sólidos e o entupimento de microcanais dos trocadores. Acredita-se, inclusive, que as nanopartículas metálicas possuam a atribuição de se comportarem como moléculas de líquido, fazendo com que a mistura das duas fases não obstrua as passagens do escoamento em equipamentos (Choi, 1995).

A ampliação da tecnologia de nanofluidos se tornou viável para diferentes aplicações graças a sua fabricação por processos que foram simplificados com nanopartículas de óxidos metálicos (Keblinski et al., 2005).

Suas aplicações se estendem de maneira bastante vasta, uma vez que existe uma série de possibilidades em processos e máquinas que envolvam transferência de calor ou que afetem o aumento da eficiência energética. É possível citar grandes benefícios que os nanofluidos podem trazer além da melhora na transferência de calor, tais como: dimensões menores dos trocadores de calor e uma menor quantidade de material necessária para fabricação desses equipamentos (Choi et al., 2002).

Uma das mais importantes publicações na forma de revisão sobre a contribuição oferecida pelos nanofluidos na transferência de calor foi feita por Kakaç e Pramuanjaroenkij (2009). Foi possível mostrar que os nanofluidos melhoram consideravelmente a eficácia de transferência de calor comparada à dos fluidos base convencionais.

Outra área de grande interesse, que deve ser afetada positivamente pelo desenvolvimento dessa nova tecnologia, é a área ambiental. A emissão dos gases do efeito estufa na atmosfera tem aumentado exponencialmente sendo possível prever consequências preocupantes caso não seja alterada essa tendência (IPCC, 2005). Felizmente, mobilizações em nível mundial vêm acontecendo no sentido de atenuar os impactos ambientais provocados pelas ações da humanidade. O protocolo de Montreal é um grande exemplo de mobilização desse tipo.

A indústria da refrigeração e de condicionamento de ar também se mobilizou no sentido da busca por práticas sustentáveis. Foram adotadas sete mudanças tecnológicas para este fim: detecção de vazamentos, volume mínimo, melhores práticas, recuperação, reciclagem e a redução e substituição de refrigerantes (Shende, 2007).

Para reduzir as emissões diretas de gases de efeito estufa foram elaborados novos meios, considerando que os HFCs e HCFCs continuam sendo as principais alternativas aos CFCs. Foram propostas, portanto, as seguintes medidas (IPCC, 2005): aumentar o uso de fluidos alternativos aos fluocarbonetos, reduzir a carga de refrigerante nos sistemas, aumentar a utilização de sistemas de refrigeração indiretos usando HTFs no circuito secundário (reduzindo a carga de refrigerante) e investir no melhor confinamento das substâncias. "A utilização de nanofluidos, que são fluidos de alto desempenho térmico, como fluidos secundários, é uma das opções para o cumprimento das medidas acima" (Loaiza, 2009).

A partir de 1995, o número de publicações sobre nanofluidos por ano cresceu exponencialmente, ocasionado pela grande expansão de grupos de pesquisa pertencentes às instituições do mundo inteiro, que têm se dedicado às pesquisas no campo da nanotecnologia. Essa tendência de aumento anual pode ser constatada na Figura 1.2.

Esse crescente interesse no estudo de nanofluidos se deve ao grande potencial que eles têm como fluidos de resfriamento em diferentes aplicações na indústria e, ainda, por não haver tendências nítidas em seu comportamento na transferência de calor em certas situações (Bandarra Filho et al., 2008).



Figura 1.2 – Número de publicações sobre nanofluidos (ISI Web of Knowledge em ago/2017).

1.2 Motivação

Tendo em vista o potencial de aplicações dos nanofluidos, é de grande relevância uma análise mais detalhada da variação de suas propriedades termofísicas.

Nas regiões frias do mundo, uma grande quantidade de energia é necessária para promover o aquecimento de prédios residenciais, complexos comerciais assim como em plantas industriais. Nessas aplicações, a transferência de calor é realizada mediante um fluido (solução aquosa com baixa temperatura de fusão).

Outra aplicação adicional, com efeitos em larga escala, é na área automotiva em regiões de clima frio onde são usadas soluções aquosas nos sistemas de resfriamento dos motores de veículos. Nessas regiões, existe um cuidado permanente para que os fluidos não atinjam temperaturas abaixo do ponto de solidificação e, com isso, percam suas funcionalidades. Assim, são preparadas misturas de diferentes proporções de água com etileno glicol ou com propileno glicol para diminuir o ponto de solidificação da mistura.

Outrossim, os radiadores automotivos são dispositivos de grande importância para o funcionamento do motor de um veículo. Se a eficiência na transferência de calor nos radiadores aumenta, a área total de troca de calor e, consequentemente, o volume do radiador, pode ser reduzida diminuindo o peso total do componente e possibilitando uma maior economia de combustível (Elias et al., 2014).

Os nanofluidos representam uma possibilidade de cumprir o papel de incrementador da eficiência da transferência de calor. O estudo das propriedades termofísicas desses fluidos é de fundamental importância, tendo em vista o seu impacto na transferência de calor que ocorre nos radiadores.

Assim, a investigação da viscosidade dinâmica dos nanofluidos, a baixas temperaturas, tem grande relevância também nas aplicações automotivas em regiões frias do mundo. As regiões frias que possuem maior interesse destes estudos são Alasca, Canadá, Rússia, países nórdicos europeus e demais regiões circumpolares (Kulkarni et al., 2006). No Brasil, também existe interesse nesses estudos visando à região Sul, que fica sob temperaturas negativas durante alguns meses do ano.

Outra possibilidade muito atraente para o emprego dos nanofluidos é como fluido de trabalho secundário para fins de transferência de calor na área de refrigeração em supermercados. O trabalho de Vasconcelos et al. (2017) trata do uso de nanofluidos como fluidos secundários para promover a troca térmica até o local dos balcões de exposição de alimentos refrigerados em supermercados. Os nanofluidos podem evitar problemas de segurança que são enfrentados por causa de fluidos refrigerantes que são inflamáveis, tóxicos e que ainda oferecem riscos ao meio ambiente em escala planetária (aquecimento global).

A condutividade térmica tem sido a propriedade que vem recebendo a maior atenção nos estudos científicos na área de nanofluidos devido ao alto grau de impacto desta propriedade na transferência de calor (e.g. Choi, 1995). No entanto, a viscosidade dinâmica dos fluidos (incluindo a dos nanofluidos) também se constitui numa propriedade muito relevante no desempenho e nos custos de sistemas térmicos que envolvem escoamentos.

A viscosidade dinâmica dos fluidos é usada para calcular a potência de bombeamento necessária, já que o seu aumento provoca uma maior queda de pressão e perda de energia nas tubulações. A adição das nanopartículas sólidas pode aumentar a viscosidade e, com isto, afetar a eficiência de sistemas energéticos (Halelfadl et al., 2013). Ademais, os números de Nusselt, Reynolds e Prandtl, que afetam o coeficiente convectivo de transferência de calor, dependem da viscosidade.

Daungthongsuk e Wongwises (2007) e Keblinski et al (2005) enfatizaram a importância da viscosidade de nanofluidos para a transferência de calor convectiva.

A viscosidade possui, dessa forma, um grau de relevância similar ao da condutividade térmica e deve receber a mesma atenção de estudos científicos na área de nanofluidos nas aplicações em máquinas térmicas.

1.3 Objetivo

Os ensaios, realizados no laboratório de Refrigeração, Condicionamento de Ar e Criogenia da PUC-Rio, no âmbito da presente dissertação, tiveram como objetivo a determinação da viscosidade dinâmica (μ) e da tensão cisalhante (τ) de nanofluidos com diferentes composições, sob condições de baixa temperatura controlada (faixa de -10 °C a 30 °C). A taxa de cisalhamento ($\dot{\gamma}$) e a taxa de rotação (N) foram dois parâmetros adicionais condicionantes nos ensaios, isto é, foram parâmetros de entrada ou de imposição durante os ensaios.

A construção de novas correlações entre os parâmetros que caracterizam os escoamentos destes nanofluidos (viscosidade, tensão cisalhante, taxa de cisalhamento, rotação e temperatura) foi possível a partir desses resultados.

Foram investigadas três misturas distintas de nanofluido fornecidas pelo Laboratório de Energia e Sistemas Térmicos (LEST-nano) da Universidade Federal de Uberlândia, com as seguintes composições (Bandarra Filho, 2016):

- i. 70% de água e 30% de líquido de arrefecimento automotivo da marca Petronas (v.v.) com nanotubos de carbono de paredes múltiplas (0,2% em massa);
- ii. 70% de água e 30% de líquido de arrefecimento automotivo da marca Petronas (v.v.) com grafeno (0,2% em massa);
- iii.70% de água e 30% de etileno glicol (v.v.) com grafeno (0,32% em massa).

1.4 Organização

O presente trabalho divide-se em 6 capítulos. No Capítulo 2, a revisão bibliográfica é discutida em que foi dada ênfase a viscosidade dinâmica de nanofluidos a baixas temperaturas. Suas propriedades e comportamento reológicos são também apresentados. No Capítulo 3, são descritos os equipamentos e métodos empregados durante a realização dos experimentos no laboratório. No mesmo capítulo, é descrito o procedimento experimental adotado assim como as etapas dos ensaios com as amostras de nanofluidos. O Capítulo 4 apresenta os resultados obtidos nos diversos ensaios assim como as discussões pertinentes. No Capítulo 5, as conclusões da dissertação desta tese são apresentadas. Sugestões, para continuidade das investigações na mesma linha de pesquisa, são expostas no Capítulo 6.

2 Revisão Bibliográfica

2.1 Propriedades das Nanopartículas e dos Nanofluidos

As principais propriedades termofísicas dos nanofluidos, tais como a condutividade térmica (k), viscosidade dinâmica (μ) e calor específico (c_p) são, por sua vez, dependentes das propriedades dos fluidos base e das partículas que os constituem. Os fatores de maior relevância são: concentração volumétrica (ϕ), tamanho das partículas (d), morfologia (tamanho, forma, superfície fractal), aditivos empregados, forma de produção, pH, natureza do fluido base assim como as propriedades térmicas do material das nanopartículas (Philip e Shima, 2012; Xuan e Roetzel, 2000, Xuan e Li, 2000; Yu et al., 2011).

Além das propriedades do fluido base e das nanopartículas, os ingredientes químicos utilizados para estabilizar a suspensão (agentes dispersantes, agentes tensioactivos, etc.) são também determinantes para as propriedades dos nanofluidos. As diferentes tecnologias de produção (1 ou 2 etapas) podem também resultar em propriedades distintas do nanofluido, mesmo quando ingredientes idênticos são usados.

O comportamento reológico dos nanofluidos é uma questão importante (Chevalier et al., 2007). Embora a adição de nanopartículas aos fluídos base possa aumentar a condutividade térmica e alterar as propriedades térmicas, também afetará a viscosidade dos nanofluidos (Mirmohammadi, 2012). A grande maioria dos experimentos da literatura indica um aumento na condutividade térmica, viscosidade e convecção de calor em nanofluidos. No entanto, esses resultados não parecem seguir as teorias da mecânica clássica do contínuo, e uma explicação para esse comportamento anômalo de nanofluidos é ainda pouco conhecida (Philip e Shima, 2012).

A viscosidade e a condutividade térmica dependem, de fato, da forma das partículas primárias. A viscosidade é, por exemplo, fortemente aumentada por aglomerados ("clusters') com grandes proporções. Os nanofluidos são, na verdade, suspensões em duas fases e apresentam movimento browniano (Einstein, 1956). A hipótese de um fluido de fase única é aceito na maioria das aplicações. No entanto, ao determinar as propriedades térmicas de um nanofluido experimentalmente, o conceito de duas fases (líquido/sólido) não pode ser excluído a priori. Efeitos como sedimentação, aumento do movimento browniano e a difusão hidrodinâmica podem afetar as propriedades dos nanofluidos como as medidas de viscosidade dinâmica e condutividade térmica.

A estabilidade dos nanofluidos refere-se à estabilidade das nanopartículas dentro do fluido base e pode ser um parâmetro crítico. Quanto mais tempo as nanopartículas flutuam dentro do fluido, espera-se uma melhoria nas propriedades térmicas do nanofluido. O tamanho de partícula é um parâmetro físico importante, pois pode ser usado para melhorar a estabilidade da suspensão de nanopartículas.

2.2 Produção de Nanopartículas e de Nanofluidos

Os nanofluidos podem ser classificados de acordo com o tipo de nanopartículas suspensas na sua mistura. Os diferentes tipos de nanopartículas podem ser: óxidos cerâmicos (alumina, óxido de cobre), metálicos (cobre, prata, ouro), nanotubos de carbono (de paredes simples ou múltiplas), semicondutores (óxido de titânio, carbeto de silício), cerâmicos à base de carbeto (carbeto de titânio, carbeto de silício) e os nitridos cerâmicos (nitrido de alumínio, nitrido de silício) (Das et al., 2008). Podem ser observadas, na Figura 2.1 a seguir, imagens microscópicas de nanofluidos com nanotubos de carbono.



Figura 2.1 – Nanofluidos de Nanotubos de Carbono em Imagens com Escalas Distintas de 10nm, 300nm e 500nm (Hosokawa et al., 2007).

A produção de nanopartículas pode ser realizada de diferentes formas, sendo as duas categorias principais as seguintes: i) os processos físicos e ii) processos químicos (Yu et al., 2007).

Os processos físicos comumente utilizados são os métodos de trituração mecânica e técnicas de condensação em gás inerte. Por outro lado, os processos químicos mais utilizados incluem a precipitação química, deposição química de vapor, microemulsões e combinação de plasma em métodos de fase gasosa.

Os nanofluidos podem ser produzidos mediante duas técnicas distintas (Hosokawa et al., 2007):

i. A técnica do passo único, sob a qual se produz as nanopartículas e, ao mesmo tempo, elas são dispersas diretamente no fluido-base.

ii. A técnica de dois passos, em que os dois processos da técnica do passo único ocorrem em momentos diferentes. As nanopartículas são produzidas mediante métodos já descritos e, posteriormente, elas são introduzidas ao fluido-base (como exemplo, o homogeneizador de alta pressão).

Os nanofluidos que foram utilizados no presente trabalho foram produzidos no Laboratório de Energia e Sistemas Térmicos (LEST-nano) da Universidade Federal de Uberlândia mediante a técnica de dois passos, incluindo o processo de estabilização realizado no homogeneizador a alta pressão. As amostras foram entregues pré dispersas pela empresa fornecedora "Nanostructured and Amorphous Materials" (NanoAmor) e, em seguida, foram diluídas para que fossem obtidas as concentrações pretendidas de nanopartículas nos nanofluidos.

De acordo com Oliveira (2016), o princípio do homogeneizador consiste, em inicialmente, submeter a amostra (mistura de nanoparticulas com fluido base) a elevadas pressões e, em seguida, direcioná-la a uma "câmara de interação" onde a mistura é submetida também a altas taxas de cisalhamento associadas à energia de cavitação. O impacto com as paredes da câmara é responsável por quebrar as aglomerações de nanopartículas de forma a tornar a mistura estável (nanopartículas dispersas no fluido base). Uma ilustração esquemática desse equipamento pode ser vista na Figura 2.2.



Figura 2.2 – Homogenizador de alta pressão para a produção de nanofluidos em dois passos (Hosokawa et al., 2007).

2.3 Viscosidade de Nanofluidos

A revisão bibliográfica desta dissertação incluiu, além de muitos estudos que tratam da viscosidade de nanofluidos, trabalhos específicos de revisão relacionados a medições de viscosidade em baixas temperaturas. Foi observado, nessa revisão, que a descrição conjunta de todos os aspectos relacionados à viscosidade de nanofluidos não é comum.

Existe muita divergência na bibliografia sobre viscosidade de nanofluidos. Por exemplo, alguns autores afirmam que os nanofluidos são, de um modo geral, fluidos newtonianos (e.g. Prasher et al., 2006, Chandrasekar et al., 2010 e Zhu et al. 2010), enquanto que outros (e.g. Kole e Dey, 2010 e Phuoc et al., 2011) afirmam que eles são não-newtonianos.

Alguns pesquisadores mostram que a viscosidade dos nanofluidos cresce linearmente com a concentração volumétrica, enquanto que outros encontraram uma tendência não linear.

Outra inconsistência verificada, ou diversidade constatada, foi de que, para a mesma nanopartícula e mesma concentração, foram encontradas diferentes razões

de aumento de viscosidade. Muitas discussões técnicas ainda ocorrem acerca dos efeitos que o tamanho da partícula e seus formatos possuem na viscosidade (Pastoriza et al., 2011).

No que diz respeito à medida de viscosidade de nanofluidos a temperaturas abaixo de 20 °C, um número muito restrito de referências pode ser encontrado na literatura. A maior parte desses trabalhos foi conduzida nos últimos sete anos e foi realizada por pesquisadores de vários países do mundo.

As nanopartículas mais comumente estudadas são as de óxido de alumínio, óxido de cobre e de nanotubos de carbono. As menos comuns foram dióxido de titânio e óxido de zinco.

O fluido base mais empregado foi a água, seguido de etileno glicol. Como o ponto de solidificação da água é alto, para evitar o seu congelamento, as soluções de etileno glicol, propileno glicol, dietileno glicol e misturas destas com água são largamente utilizadas como fluido base. São também empregadas óleos e refrigerantes como fluidos base.

Nanofluidos com nanotubos de carbono têm a tendência a possuir concentrações volumétricas de nanopartículas menores do que as de outros nanofluidos (com outras nanopartículas). A maior concentração utilizada, e reportada, foi de aproximadamente 15% de concentração volumétrica (Kulkarni et al, 2006).

A maioria dos nanofluidos são preparados (mistura das nanopartículas com o fluido base) mediante o método de dois passos com ultrasonicação. Isso acontece pelo fato de que esse método vem sendo cada vez mais impulsionado pela larga produção industrial de nanopartículas.

Vale ressaltar que a maioria dos trabalhos encontrados na literatura, no âmbito da presente dissertação, foram produzidos em uma faixa de temperaturas de 0 °C a 20 °C. Portanto, poucos foram realizados em temperaturas negativas (graus Celsius).

2.3.1 Efeito da Concentração Volumétrica

A maioria dos pesquisadores concorda sobre o efeito que a concentração volumétrica das nanopartículas exerce sobre a viscosidade, ao contrário dos efeitos da temperatura e do tamanho das nanopartículas na viscosidade de nanofluidos. O efeito é o de aumento da viscosidade com a concentração volumétrica (Nguyen et al., 2007).

Mahbubul et al. (2012) elaboraram uma extensa revisão bibliográfica. Os autores construíram uma tabela em que são incluídos os principais trabalhos sobre a dependência da viscosidade de nanofluidos com a concentração volumétrica. Esse trabalho de revisão concluiu que ainda não existia um modelo ou correlação capaz de prever de maneira precisa o aumento da viscosidade de nanofluidos em função da concentração volumétrica e que as correlações existentes de viscosidade de nanofluidos em função da temperatura não são suficientemente versáteis.

O trabalho de revisão bibliográfica de Sundar et al. (2013) teve como foco as correlações construídas empíricas e teóricas da viscosidade de nanofluidos levando em consideração a concentração volumétrica, temperatura, tamanho das partículas e tipo de fluido base utilizado. Para os estudos experimentais revisados, os autores descrevem os resultados das investigações da viscosidade de nanofluidos considerando separadamente os efeitos de cada variável. Uma grande quantidade de correlações foi desenvolvida para se estimar a viscosidade dinâmica de nanofluidos em função da concentração volumétrica e da temperatura. Uma das conclusões deste estudo é que nenhuma dessas correlações ou modelos teóricos são suficientes para se estimar a viscosidade de todos os nanofluidos incluindo os efeitos da concentração de partículas, temperatura e tamanhos das partículas.

Sundar et al. (2013) concluem que a viscosidade de nanofluidos com nanopartículas de alumina e de dióxido de titânio tem a tendência de aumento da viscosidade com o crescimento da concentração volumétrica de partículas. Eles ressaltam a importância de se estudar a influência da temperatura na viscosidade de nanofluidos e descrevem vários trabalhos da literatura sobre esse efeito. Os autores afirmam que o efeito do tamanho da partícula é também muito importante na viscosidade dos nanofluidos, embora exista muita controvérsia na literatura a respeito desse aspecto.

Sundar et al. (2013) também tratam do efeito da viscosidade do fluido base na viscosidade de um nanofluido (Figura 2.3). Chamam atenção para a importância da estabilidade dos nanofluidos e do método de preparo que pode afetar suas propriedades.



Figura 2.3 – Viscosidade do nanofluido de óxido de Ferro com o efeito do fluido base (Sundar et al., 2013).

No trabalho de Azmi et al. (2016), é apresentada uma revisão sistemática dos trabalhos que analisaram o comportamento de aumento da viscosidade dos nanofluidos com o acréscimo de nanopartículas. Os autores fizeram uma descrição dos modelos teóricos realizados nesse campo e também descreveram os modelos semi-empíricos de viscosidade de nanofluido existentes. Concluíram que a viscosidade do nanofluido independe do material da partícula dispersa para concentrações menores que 4% e que os modelos clássicos existentes falharam em prever a viscosidade dos nanofluidos. Ademais, concluíram que os modelos desenvolvidos por vários investigadores são apenas aplicáveis para materiais específicos em suas faixas de estudo.

Foram desenvolvidas, ao longo do século XX, algumas correlações semiempíricas para estimar as viscosidades das suspensões de líquidos. A equação de Einstein (1906) é considerada a pioneira dessas estimativas. Ela foi construída considerando concentrações volumétricas baixas ($\phi < 1\%$), partículas de formato esférico e ausência de interações das partículas dentro da fase contínua. A correlação sugerida por Einstein (eq. 1), assim como as correlações seguintes, considera que " ϕ " é a concentração volumétrica de nanopartículas em porcentagem:

$$\mu_{nf} = \mu_{bf} (1 + 2,5\phi) \tag{1}$$

Várias outras correlações foram desenvolvidas baseadas na expressão acima. Há um conjunto de aproximadamente 30 correlações atualmente. As principais correlações (mais comuns e recorrentes) da literatura de viscosidade de nanofluidos serão descritas abaixo.

Brinkman (1952) estendeu a validade da eq. (1) de Einstein para concentrações volumétricas até 4% (concentrações consideradas moderadas) como se segue:

$$\mu_{nf} = \frac{\mu_{bf}}{(1-\phi)^{2,5}} \tag{2}$$

Krieger e Dougherty (1959) criaram uma expressão semi-empírica para a viscosidade que cobre toda a faixa de concentração volumétrica de partículas:

$$\mu_{nf} = \mu_{bf} (1 - \frac{\phi}{\phi_m})^{-\eta.\phi_m} \tag{3}$$

em que ϕ_m é a concentração máxima volumétrica de nanopartículas (densidade máxima possível de empacotamento) que varia entre 49,5% e 54% em condições de repouso, e " η " é a viscosidade intrínseca que possui uma valor típico de 2,5. A viscosidade intrínseca é definida como a razão entre a viscosidade específica $[(\mu_{nf} - \mu_{bf})/\mu_{bf})]$ e a concentração volumétrica de nanopartículas (ϕ).

Lundgren (1972) propôs uma correlação construída na forma da série de Taylor:

$$\mu_{nf} = \mu_{bf} \left(1 + 2.5\phi + \frac{25}{4}\phi^2 + f(\phi^3) \right)$$
(4)

Os efeitos do movimento browniano das partículas foram percebidos por Batchelor (1977) como relevantes no comportamento da viscosidade. Esse movimento consiste na interação hidrodinâmica entre as partículas, o qual fica mais intenso conforme a concentração de partículas aumenta. A equação desenvolvida por Batchelor (1977) é capaz de estimar a viscosidade para suspensões de até 10% de volume de partículas esféricas. A equação proposta foi a seguinte:

$$\mu_{nf} = \mu_{bf} (1 + 2.5\phi + 6.5\phi^2) \tag{5}$$

Kitano et al. (1981) propuseram uma expressão mais simples para a viscosidade de misturas de duas fases:

$$\mu_{nf} = \mu_{bf} (1 - \frac{\phi}{\phi_m})^{-2} \tag{6}$$

No mesmo ano, Graham (1981) explicitou a viscosidade dinâmica de suspensões também em função do raio da partícula " r_p " e do espaço "h" entre as partículas esféricas:

$$\mu_{nf} = \mu_{bf} \left\{ 1 + 2.5\phi + 4.5 \left(\frac{1}{\frac{h}{r_p} \left[2 + \frac{h}{r_p} \right] \left[1 + \frac{h}{r_p} \right]^2} \right) \right\}$$
(7)

No entanto, todas as correlações expressas acima foram desenvolvidas para previsão da viscosidade de suspensões com partículas micrométricas ou milimétricas. Isso ficou claro nos trabalhos realizados por Masuda (1993) e Pak e Cho (1998) que evidenciaram a incapacidade das correlações em prever a viscosidade das novas suspensões com nanopartículas que eles utilizaram em seus experimentos. Além disso, todas as correlações dos trabalhos foram desenvolvidas teoricamente. Deu-se início, com isso, uma fase de desenvolvimento de novas correlações para prever a viscosidade de suspensões com nanopartículas.

Nesse contexto, foi desenvolvida uma das primeiras expressões de viscosidade na forma de exponencial da concentração volumétrica das partículas por Tseng e Lin (2003):

$$\mu_{nf} = \mu_{bf} 13,47e^{35,98\phi} \tag{8}$$

Williams et al. (2008) também desenvolveram uma expressão na forma de exponencial:

$$\mu_{nf} = \mu_{bf} 13,47 e^{\left[\frac{4,91\phi}{0,21-\phi}\right]} \tag{9}$$

Maiga et al. (2005) e Bungiorno (2006) construíram correlações da mesma forma da equação de Batchelor, respectivamente:

$$\mu_{nf} = \mu_{bf} (1 + 7, 3\phi + 123\phi^2) \tag{10}$$

$$\mu_{nf} = \mu_{bf} (1 + 39,11\phi + 533,9\phi^2) \tag{11}$$

A equação de Krieger e Dougherty (1959) foi modificada por Chen et al. (2007) para levar em consideração os efeitos da concentração volumétrica variável (ϕ_a).

A expressão modificada pelos autores é dada por:

$$\mu_{nf} = \mu_{bf} (1 - \frac{\phi_a}{\phi_m})^{-2.5\phi_m} \tag{12}$$

sendo

$$\phi_a = \phi(\frac{r_a}{r_p})^{3-D} \tag{13}$$

em que " r_a " e " r_p " são os raios dos agregados e das partículas primárias, respectivamente; enquanto que "D" representa o índice fractário (valor típico de 1,8) relacionado à estrutura de agregados, tamanho e forma das partículas e da condição do escoamento cisalhante.

Chen et al. (2007, 2009) também utilizaram outra correlação baseada em dados experimentais com incerteza menor do que 6% que se desvia consideravelmente da equação de Einstein. A expressão desenvolvida é dada por:

$$\mu_{nf} = \mu_{bf} (1 + 10.6\phi + 10.6\phi^2) \tag{14}$$

2.3.2 Efeito da Temperatura

Esforços de várias comunidades científicas internacionais vêm sendo realizados, nas últimas décadas, com o objetivo de se desenvolver correlações da viscosidade com a temperatura para nanofluidos. A temperatura, como já afirmado anteriormente, representa um fator muito importante que pode influenciar a viscosidade dinâmica desses fluidos. As correlações mais representativas são apresentadas nesta seção.

Uma das primeiras correlações criadas, mostrando o efeito da temperatura, foi apresentada por White (1991). Entretanto, ela é destinada apenas para fluidos puros:

$$\ln\left(\frac{\mu_f}{\mu_0}\right) = A + B\left(\frac{T_0}{T}\right) + C\left(\frac{T_0}{T}\right)^2 \tag{15}$$

em que $\mu_0 e T_0$ são valores de referência de viscosidade dinâmica e temperatura, enquanto A, B e C são constantes adimensionais que variam de acordo com o tipo de fluido. As temperaturas são dadas em Kelvin e as viscosidades podem ser dadas em Pa·s.

Nguyen et al. (2007) investigaram a utilização de nanopartículas de alumina (36 nm e 47 nm) e de óxido de cobre (29 nm) em água destilada para um sistema de refrigeração de microprocessadores, e obtiveram o efeito de uma melhora no coeficiente convectivo do bloco refrigerado. mPa·s Os autores estudaram o comportamento da viscosidade com a temperatura variando de 22 °C a 75 °C. Concluíram que a viscosidade dos nanofluidos decresce com o aumento da temperatura. As correlações obtidas para os nanofluidos de alumina (com $\phi = 1\%$) e de óxido de cobre (com $\phi = 4\%$), respectivamente, com a temperatura expressa em graus Celsius (°C), foram as seguintes:

$$\frac{\mu_{nf}}{\mu_{bf}} = 1,125 - 0,007T \tag{16}$$

$$\frac{\mu_{nf}}{\mu_{bf}} = 2,1275 - 0,0215T + 0,0002T^2 \tag{17}$$

Outras correlações que merecem destaque foram aquelas em que os autores investigaram os efeitos da concentração volumétrica e da temperatura combinados na viscosidade.

Reid et al. (1987) apresentaram uma correlação simples que relaciona a temperatura com a viscosidade também para fluidos puros:

$$\mu_f = A e^{\left(\frac{B}{T}\right)} \tag{18}$$

onde A e B são funções da concentração volumétrica e a temperatura é dada em Kelvin.

Masoumi et al. (2009) desenvolveram uma correlação baseada em nanopartículas de alumina (13 e 28 nm) em água com dois termos somados:

$$\mu_{nf} = \mu_{bf} + \frac{\rho_p V_B d_p^2}{72W\delta} \tag{19}$$

sendo,

e

$$\delta = \sqrt[3]{\frac{\pi d_p}{6\phi}},\tag{20}$$

$$V_B = \frac{1}{d_p} \sqrt{\frac{18k_b T}{\pi \rho_p d_p}} \tag{21}$$

$$W = \frac{A\phi + B}{\mu_{bf}}.$$
 (22)

em que " V_B " é a velocidade browniana (nm/s), " δ " é a distância (nm) entre os centros das nanopartículas, "W" é um fator de correção, " d_p " é o diâmetro da partícula (nm), " ρ_p " é a densidade da partícula, " k_B " é a constante de Boltzmann (1,3806503 x 10⁻²³ J/Kelvin), A e B são coeficientes de ajustes com a temperatura (T) em Kelvin.

Yu et al. (2007) apresentaram uma correlação para a viscosidade de nanopartículas de "SiC" dispersas em água com temperaturas de 25 °C a 70 °C:

$$\frac{\mu_{nf}}{\mu_{bf}} = 0,00496e^{\left(\frac{1736,6}{T}\right)} \tag{23}$$

em que a temperatura deve ser utilizada em Kelvin.
Vakili-Nezhaad e Dorany (2012) propuseram uma correlação para a viscosidade de nanotubos de carbonos de paredes simples dispersos em óleo lubrificante com a temperatura, numa faixa de 25 °C a 100 °C:

$$\frac{\mu_{nf}}{\mu_{bf}} = 1048 - 30,3T + 0,2T^2 \tag{24}$$

em que a temperatura deve ser utilizada em graus Celsius (°C).

2.3.3 Comportamento Reológico

Vale lembrar que a viscosidade dinâmica dos fluidos newtonianos é constante em relação à taxa de cisalhamento, enquanto a viscosidade dinâmica varia em relação a essa taxa nos fluidos não-newtonianos. Por isso, para estes últimos fluidos, utiliza-se o termo "viscosidade aparente" tendo em vista que não pode ser dissociada da taxa de cisalhamento a que estão sendo submetidos. Daí a importância da avaliação, neste trabalho, da correlação entre viscosidade dinâmica versus taxa de cisalhamento para os três nanofluidos disponibilizados.

Na revisão de trabalhos sobre o comportamento reológico de nanofluidos a baixas temperaturas, outras correlações da viscosidade dinâmica com a concentração volumétrica de nanopartículas e com a temperatura também são descritas. No entanto, o enfoque principal dos trabalhos citados nesta seção é dado ao comportamento reológico das amostras de nanofluidos em que tratam das relações entre a viscosidade, tensão cisalhante e taxa de cisalhamento. Vale lembrar que, conceitualmente, tensão cisalhante é a grandeza física associada à força por unidade de área de contato entre o fluido e o corpo sólido.

Longo e Zilio (2011) relataram que os nanofluidos de " TiO_2 " e " Al_2O_3 " à base de água, numa faixa de temperatura de 1 °C a 40 °C, mostraram um aumento da viscosidade dinâmica em relação à água pura de 17% a 210% e de 15% a 150%, nas concentrações volumétricas de 1% a 6% e 1% a 4%, respectivamente.

Xing et al. (2015) encontraram um aumento máximo de 35,9%, numa faixa de temperaturas de 10 °C a 60 °C, para a viscosidade do SWCNT (nanotubos de carbono de paredes simples) em água na concentração de 1% em concentração mássica.

Kulkarni et al. (2006) estiveram dentre os primeiros autores a pesquisar as propriedades termofísicas de nanofluidos a baixas temperaturas. Eles avaliaram a dependência da temperatura no comportamento reológico de água com nanopartículas de óxido de cobre em uma faixa de temperaturas de 5 °C a 50 °C. Foi verificada a grande influência que a concentração volumétrica de nanopartículas e a temperatura exercem sobre a viscosidade dos nanofluidos, sendo constatado que a concentração afeta a viscosidade de forma direta (ambos crescem concomitantemente) enquanto que a temperatura afeta de maneira inversa. Foi observado que as amostras exibiam, na montagem das curvas viscosidade versus taxa de cisalhamento, da curva de 40 °C às curvas de temperaturas mais altas, comportamentos de fluido newtoniano. Uma correlação de viscosidade com a temperatura e concentração volumétrica foi apresentada pelos autores:

$$\ln \mu_{nf} = A\left(\frac{1}{T}\right) - B \tag{25}$$

em que a temperatura deve ser utilizada em Kelvin com os parâmetros "A " e "B" como funções da concentração volumétrica de partículas " ϕ " (que varia de 0,05 a 0,15 em volume) dados por:

$$A = 20587\phi^2 + 15857\phi + 1078,3 \tag{26}$$

$$B = -107,12 \phi^2 + 53,54\phi + 2,87 \tag{27}$$

No entanto, a correlação acima é limitada a aplicações com temperaturas acima de zero, o que motivou Namburu et al. (2007a) a investigar o comportamento da viscosidade das mesmas nanopartículas (CuO) dispersas em uma mistura de água com etileno glicol (40% por 60% em massa) para diferentes temperaturas (faixa de -35 °C a 50 °C) e concentração volumétrica de partículas entre 0% a 6,12%. Seus resultados indicaram um comportamento de fluido newtoniano com as concentrações empregadas. A influência do comportamento newtoniano da mistura dos líquidos base foi predominante no comportamento do nanofluido, segundo os autores. Além disso, a viscosidade relativa, isto é, a razão

entre a viscosidade do nanofluido e a viscosidade de seu fluido base respectivo, diminuiu com a temperatura a altas concentrações. Os dados experimentais obtidos geraram o modelo exponencial a seguir:

$$Log(\mu_{nf}) = Ae^{-BT}$$
⁽²⁸⁾

em que a temperatura deve ser utilizada em Kelvin e os parâmetros "A" e "B" são também funções da concentração volumétrica " ϕ " e são dados por:

$$A = 1,83(\phi)^2 - 29,64(\phi) + 165,56$$
⁽²⁹⁾

$$B = 4 \times 10^{-6} (\phi)^2 - 0,001(\phi) + 0,0186$$
(30)

Namburu et al. (2007b) também desenvolveram um estudo semelhante ao de Namburu et al. (2007a) em que utilizaram nanopartículas de dióxido de silício e variaram suas dimensões. Perceberam que existe uma relação entre o comportamento reológico (comportamento associado ao fluxo e deformações decorrentes deste fluxo) das suspensões com a temperatura. Os nanofluidos apresentaram uma mudança na viscosidade com a taxa cisalhante (comportamento não-newtoniano) para temperaturas inferiores a -10 °C. A viscosidade decresceu para o crescimento do diâmetro das partículas para a mesma concentração volumétrica. A mesma correlação da eq. (28) também foi utilizada em que os parâmetros "A" e "B" são funções da concentração volumétrica " ϕ " dados, desta vez, por:

$$A = 0,119(\phi)^3 - 1,92(\phi)^2 - 2,245(\phi) + 167,17$$
(31)

$$B = -7 \times 10^{-6} (\phi)^2 - 0,0004(\phi) + 0,0192$$
(32)

A validade da correlação acima, proposta por Namburu et al. (2007b), foi confirmada por Kole e Dey (2010). Estes realizaram um trabalho experimental com nanopartículas de alumina em um fluido comercial de resfriamento de motor em uma faixa de temperaturas de 10 °C a 50 °C e os dados obtidos também demonstraram uma tendência de queda exponencial da viscosidade com o

Kulkarni et al. (2007) desenvolveram um estudo utilizando uma mistura de propileno glicol e água (60% por 40% em massa, respectivamente) como o fluido base. Isto possibilitou diminuir a temperatura mínima empregada nos testes a -35 °C. Variando a concentração de 0% a 6%, eles chegaram a conclusões semelhantes às de Namburu et al. (2007a, 2007b), afirmando que o comportamento observado foi o de fluido newtoniano (o que também pode ser explicado pela baixa concentração de nanopartículas). Notaram uma relação exponencial da viscosidade com a temperatura e concentração, propondo a correlação abaixo:

$$\mu_{nf} = A e^{B\phi} \tag{33}$$

em que "A" e "B" são funções, desta vez, da temperatura (em Kelvin) e são correlacionados por:

$$\ln(A) = 736,9e^{-0,0199T} \tag{34}$$

$$B = 44,794 - 0,0765T \tag{35}$$

Turgut et al. (2009) realizaram medições de viscosidade de nanofluidos de dióxido de titânio em uma base de água, cobrindo uma faixa de temperaturas de 13 °C a 55 °C. Eles demonstraram que a equação de Einstein (1906) falha na previsão da viscosidade para concentrações superiores a 1%, subestimando em quase duas vezes os valores de viscosidade dessas medidas a 13 °C para uma concentração volumétrica de 3%.

Os nanofluidos de dióxido de titânio em polietileno glicol, estudados por Yapici et al. (2014), em uma faixa de temperaturas de -10 °C a 40 °C, também apresentaram o mesmo comportamento reológico de pseudoplasticidade (viscosidade decresce com a taxa cisalhante) para uma concentração mássica maior do que 1%.

Kole e Dey (2011), utilizando nanopartículas de óxido de cobre em óleo de engrenagem em uma faixa de temperaturas de 10 °C a 80 °C, puderam observar esta pseudoplasticidade para as amostras de nanofluidos contendo frações volumétricas de "*CuO*" maiores do que 0,5%. Outro resultado relevante deste trabalho foi a existência da tendência de que a diminuição da temperatura provoque o comportamento não-newtoniano (neste trabalho o de pseudoplástico). Os autores verificaram ainda que, aumentando a concentração volumétrica das partículas, a viscosidade dos nanofluidos aumentou em até três vezes.

Em trabalho adicional de Kole e Dey (2013), a mesma tendência do nanofluido apresentar um comportamento não-newtoniano à medida que se cresce a concentração de nanopartículas ocorreu para concentração de nanopartículas de cobre acima de 0,57%. Ainda, a viscosidade do nanofluido aumentou em 71% para uma concentração volumétrica de 2% de cobre em óleo de engrenagem.

Halelfadl et al. (2013) realizaram um estudo da viscosidade de nanotubos de carbono de paredes múltiplas em água, analisando a influência da concentração volumétrica e da temperatura para uma faixa de temperaturas de 0 °C a 40 °C. As conclusões foram de que o efeito de "*shear thinning*" (viscosidade decrescendo com a taxa cisalhante) ficou evidenciado nas amostras de concentração volumétrica de nanotubos de carbono acima de 0,055%. Ademais, para esta concentração, a viscosidade também cresceu significativamente. Ficou evidenciado também, pelos resultados, que quando aplicada uma taxa cisalhante elevada (1000 s⁻¹), a viscosidade relativa foi independente da temperatura, ou seja, a adição de nanopartículas não afetou a relação entre a viscosidade e a temperatura da água (fluido base) para qualquer uma das concentrações de nanotubos. Foi validada, ainda, uma correlação com os dados experimentais.

Fica evidente, pelo exposto nos trabalhos supracitados, que existe uma forte tendência de os nanofluidos apresentarem um comportamento não-newtoniano à medida em que se cresce a concentração volumétrica de nanopartículas em suas composições.

A Tabela 2.1 resume os principais trabalhos, no contexto da revisão desta dissertação, sobre a medida de viscosidade de nanofluidos a baixas temperaturas. Como pode ser observado, no contexto da literatura pesquisada, não foi

encontrado trabalho descrevendo a medição da viscosidade dos nanofluidos de grafeno na faixa de temperaturas abaixo de 20 °C ou medição da viscosidade de nanotubos de carbono de paredes múltiplas em temperaturas negativas (graus Celsius). Desta forma, este trabalho se propôs trazer uma contribuição à literatura científica nesse tema.

2.3.3.1 Viscosidade Relativa

Mediante a leitura dos trabalhos neste tema, não é possível afirmar que há um consenso claro na literatura sobre o comportamento da viscosidade relativa em função da temperatura dos nanofluidos.

Autores como Halelfadl et al. (2013) descobriram que, quando aplicada uma taxa cisalhante alta (1000 s⁻¹) na faixa de 0 °C a 40 °C, a viscosidade relativa resultou independente da temperatura, ou seja, a adição de nanopartículas não afetou a relação entre a viscosidade e a temperatura da água (fluido base) para qualquer uma das concentrações de nanotubos. Longo e Zilio (2011) chegaram a uma conclusão semelhante para nanopartículas de " Al_2O_3 " e de óxido de titânio de 1°C a 40 °C. Zhou et al. (2010), em uma faixa de temperaturas de 5 °C a 70 °C, encontraram resultados opostos para diferentes classes de nanofluidos, onde as primeiras classes de fluidos apresentaram uma independência da temperatura com a viscosidade relativa, enquanto que a última apresentou uma dependência entre elas.

Kulkarni et al. (2007) relataram que, para uma faixa de -35 °C a 50 °C, a viscosidade relativa de suspensões de óxido de cobre caiu gradualmente com o aumento da temperatura para uma determinada concentração, mas que o decréscimo foi significativo para concentrações maiores.

Ano de	Autores	Material das	Dimensões das	Fluido	Faixa de	Faixa de
publicação		nanopartículas	nanopartículas	base	concentrações	temperaturas
					(volumétricas)	(°C)
2006	Kulkarni et al.	CuO	29 nm	ÁGUA	5-15%	5 a 50
2007	Kulkarni et al.	CuO	29 nm	60% P. Glicol e 40% Água (em massa)	0-6%	-35 a 50
2007	Namburu et al.	CuO	29 nm	60% E.Glicol e 40 % Água (em massa)	0-6,12%	-35 a 50
2007	Namburu et al.	SiO ₂	20, 50 e 100 nm	60% E. Glicol e 40 % Água (em massa)	0-10%	-35 a 50
2009	Turgut et al.	TiO ₂	D=21 nm	Água	0-3%	13 a 55
2009	Sahoo et al.	AI_2O_3	53 nm	60% Etileno Glicol e 40% Água (em massa)	1-10%	-35 a 90
2010	Kole e Dey	Al ₂ O ₃	D=50nm	50% Propileno Glicol e 50% Água (em massa)	0,1-1,5%	10 a 50
2010	Zhou et al.	Al_2O_3	D=10 nm e 80X10 nm	Lubrificante PAO	1-3%	5 a 70
2011	Maré et al.	Al_2O_3eCNTs	D=37 nm e D=9-10 nm com L=2 μm	Água	1% e 0.55%, respectivamente	2 a 10
2011	Kole e Dey	CuO	D=40 nm	Óleo de engrenagem (IBP Haulic- 68)	0,5-2,5%	10 a 80
2011	Longo e Zilio	Al_2O_3e TiO ₂	D=30 ± 10 nm e D=30–50 ± 10 nm, respect.	Água	1-4% e 1-6%, respectivamente	1 a 40
2012	Zyła et al.	Y ₂ O ₃ ,Y3Al5O12 e MgAl ₂ O ₄	31 ± 1 nm, acima de 100 nm e 40 ± 1 nm, respectivamente	Álcool etílico	0-20% (Conc. Mássica)	-15 a 20
2012	Bobbo et al.	TiO ₂ e SWCNH	21 nm e 60 nm , respectivamente	Água	0,01; 0,1 e 1%(em massa)	10 a 80
2012	Aladag et al.	Al_2O_3 e CNT	30 nm e D=9 μm com L=200 μm	Água	1% e 1%	2, 5, 7 e 10
2012	Mahbubul et al.	Al ₂ O ₃	13 nm	Refrigerante R141b	0,5-2%	5 a 20
2013	Kole e Dey	Cobre	D=40 nm	Oleo de engrenagem (IBP Haulic- 68)	0.11 a 2%	10 a 80
2013	Halelfadl et al.	MWCNTs	D : 9-10 nm L : 1.5 μm	Água	0.01% (Conc. Mássica)	0 a 40
2013	Halelfadl et al.	MWCNTs	D : 9.2nm e L =1.5 μm	Água	0.0055%-0.55%.	0 a 40
2013	Suganthi et al.	ZnO	35-40 nm	Propileno Glicol	0-2%	10 a 140
2013	Zyła et al.	$MgAl_2O_4$	40 ± 1 nm	Dietileno glicol	5-25 % (Conc. Mássica)	0 a 50
2014	Elias et al.	Al_2O_3	13 nm	50% Etileno Glicol e 50% Água	0-1%	10 a 50
2014	Mahbubul et al.	Al ₂ O ₃	13 nm	Refrigerante R141b	0,05-0,15%	4 a 16
2014	Yapici et al.	TiO ₂	21 nm	Polyethylene	0.26-2.85%	-10 a 40

Tabela 2.1 – Resumo da revisão bibliográfica da viscosidade de nanofluidos a

baixas temperaturas.

Ano de publicação	Autores	Material das nanopartículas	Dimensões das nanopartículas	Fluido base	Faixa de concentrações (volumétricas)	Faixa de temperaturas (°C)
2015	Heris et al.	ZnO	D= 25mm	Óleo mineral	0,01-0,6%	0 a 60
2015	Mahbubul et al.	Al_2O_3	13 nm	Água	0,50%	10 a 50
2015	Xing et al.	SWCNTs	Dext= 1-2 nm e Dint=0.8-1.6 nm com L=5-30 μm	Água	0.1- 1% (Conc. Mássica)	10 a 60
2015	Vajjha et al.	Al ₂ O ₃ , CuO, Si, TiO ₂ e ZnO	53, 29, 30, 10 e 77, respectivamente	60% Propileno Glicol e 40% Água (em massa)	0-6%	-30 a 90
2015	Vajjha et al.	MWCNT	D : 15 nm L : 1-5 μm	20% Propileno Glicol e 80% Água (em massa)	0-0.229%	0 a 90
2016	Targut et al.	Al ₂ O ₃	D=10 nm e 30 nm	Água	1-3%	5 a 50
2017	Presente trabalho	Grafeno e MWCNT	Comprimento médio = 5-10 μm e D= 50 nm e comprimento = 10-20 μm;	30% de líquido de arrefecimento e 70% de água	0,2% e 0,32% (em massa) e 0,2% em massa, respectivamente	-10 a 30

Tabela 2.1 – Resumo da revisão bibliográfica da viscosidade de nanofluidos a baixas temperaturas (continuação).

2.3.3.2 Temperatura

Outro fenômeno relevante que pode ser destacado, comum em vários trabalhos da literatura (que estão descritos abaixo), é o fato de a temperatura exercer uma forte influência no comportamento reológico das amostras de nanofluidos. O comportamento reológico trata das relações entre os parâmetros mecânicos associados a escoamentos de materiais fluidos e deformáveis.

Baseando-se na literatura pesquisada, pode-se concluir que, nas temperaturas mais baixas, os nanofluidos tendem a se comportar como fluidos não-newtonianos. Esse fato pôde ser observado por diversos autores tais como, Kulkarni et al. (2006), Namburu et al. (2007) e Namburu et al. (2009), como já descritos anteriormente, e também nos trabalhos de Sahoo et al. (2009), Vajjha et al. (2015) e Zyla et al. (2012, 2013).

Sahoo et al. (2009) realizaram um estudo reológico de nanopartículas de óxido de alumínio suspensas em uma mistura de etileno glicol e água (60:40 % em massa). Concluíram que os nanofluidos de " Al_2O_3 " se comportaram como fluidos não-newtonianos a baixas temperaturas (-35 °C a 0 °C) e como newtonianos a altas temperaturas (0 °C a 90 °C), para todas as concentrações de partículas empregadas. O comportamento não-newtoniano se caracterizou pelo comportamento de "Bingham plástico", em que existe uma "tensão limite de escoamento" (tensão necessária para que o fluido comece a se deformar) e em que a correlação entre a tensão de cisalhamento com a taxa de cisalhamento é linear. A concentração afetou de maneira crescente os valores de viscosidade. Por outro lado, a temperatura afetou de maneira decrescente, o que ratifica os resultados obtidos por outros autores. A correlação construída por Sahoo et al. (2009) – com a temperatura em Kelvin – foi a seguinte:

$$\mu_{nf} = A e^{\left(\frac{B}{T} + C\phi\right)} \tag{36}$$

em que "A", "B" e "C" variam de acordo com o seguinte regime de temperaturas:

Temperatura	-35 °C a 0 °C	0 °C a 90 °C
А	$1,22 \times 10^{-6}$	$1,39 \times 10^{-4}$
В	4285	2903
С	0,14	0,126

Tabela 2.2 - Parâmetros da eq. (36) para duas faixas de temperatura.

Vajjha et al. (2015) realizaram um extenso estudo experimental com diferentes nanofluidos, tendo como fluidos bases água e propileno glicol e com nanopartículas de: " Al_2O_3 ","CuO"," SiO_2 "," TiO_2 ", "ZnO" e nanotubos de carbono de paredes múltiplas. Eles analisaram o comportamento da viscosidade dessas amostras em uma faixa de temperaturas de -30 °C a 90 °C e concluíram que o comportamento observado nos testes experimentais desses primeiros compostos suspensos (até óxido de zinco) foi de pseudoplasticidade para temperaturas negativas (graus Celsius). A transição no caso das suspensões de nanotubos de carbono aconteceu para a uma temperatura a partir de 60 °C. A tendência encontrada, foi a de que, quanto maiores são as partículas utilizadas, menores são as viscosidades dos nanofluidos.

2.3.3.3 Taxa de Cisalhamento

A taxa de cisalhamento é outra variável de grande impacto que pode afetar o comportamento reológico de nanofluidos, como já foi discutido anteriormente. O aumento da taxa de cisalhamento pode provocar uma certa estabilidade (ou tendência a um certo valor) da viscosidade das suspensões, caracterizando-os como fluidos newtonianos para elevadas taxas. Esse fenômeno foi observado por vários trabalhos e foi explicado por Aladag et al. (2012). Esses autores apontam que isto ocorre devido à desaglomeração das formações de nanopartículas e/ou realinhamento de aglomerados ("clusters") na direção do escoamento cisalhante, resultando em uma força menos viscosa que permanece constante após uma certa taxa de cisalhamento.

Aladag et al. (2012) também conduziram experimentos utilizando nanotubos de carbono e alumina (Al_2O_3) em água, numa faixa de temperaturas de 2 °C a 10 °C, para verificar o comportamento da viscosidade nessa condição. As suspensões de nanotubos de carbono se comportaram como fluidos não-newtonianos para a maior parte das taxas de cisalhamento (taxas abaixo de 100 s^{-1}), em que a viscosidade diminui quando a taxa de cisalhamento aumenta. Ao mesmo tempo, as suspensões de alumina apresentaram o comportamento não-newtoniano para praticamente toda a faixa de taxas de cisalhamentos aplicada.

Mahbubul et al. (2014) realizaram um estudo com nanorefrigerantes à base de R141b com partículas de " Al_2O_3 " em uma faixa de temperaturas de 4 °C a 16 °C. Os nanofluidos seguiram um comportamento de fluido não-newtoniano dilatante (a viscosidade do fluido aumenta com a taxa de cisalhamento) a baixas taxas de cisalhamento e de uma tendência muito próxima de fluido newtoniano em taxas elevadas.

A mesma tendência foi observada por Halelfadl et al. (2013) que conduziram experimentos com nanotubos de carbono em água em uma faixa de temperaturas entre 0 °C e 40 °C. Verificaram também que, para taxas de cisalhamento reduzidas, a viscosidade dos nanofluidos variou com a taxa cisalhante e que, a partir de uma taxa cisalhante de 100 s^{-1} , ela se manteve constante (comportando-se como fluido newtoniano).

2.4 Uso das Correlações de Transferência de Calor Utilizando Nanofluidos

As nanopartículas ultrafinas suspensas mudam as propriedades de transporte e o desempenho de transferência de calor dos nanofluidos (Chen et al., 2008; Anoop et al., 2009; Yang, et al., 2005). Um melhor entendimento desse desempenho é necessário para que sejam avaliadas as possibilidades em aplicações práticas da melhora de transferência de calor (Xuan e Roetzel, 2000; Buongiorno, 2006).

Prasher et al. (2006) estudaram os efeitos dos resultados de medições de viscosidade para as aplicações térmicas, avaliando o comportamento dos coeficientes de transferência de calor dos nanofluidos para números de Nusselt constantes. Obtiveram a resposta de que um nanofluido não auxilia na transferência de calor se a razão de aumento na viscosidade para condutividade térmica comparada à água for maior que quatro. No trabalho de Garg et al. (2008), em que assumiram a condição de coeficiente de fricção constante em escoamentos turbulentos, foi observado o mesmo fenômeno para uma razão de aumento da viscosidade para condutividade térmica sendo maior do que cinco.

No trabalho de Xuan e Roetzel (2000), foi analisado o desempenho da transferência de calor dos nanofluidos. Os autores derivaram correlações fundamentais para prever a transferência de calor convectiva a partir de duas perspectivas diferentes. Numa primeira perspectiva, trataram convencionalmente como fluidos unifásicos e, na segunda, como multifásicos.

Os autores afirmaram que, como fluidos unifásicos, as correlações já existentes de transferência de calor convectiva podem ser usadas para as aplicações correspondentes de nanofluidos. Essa hipótese é válida caso não exista um escorregamento entre as fases descontínuas das partículas e o equilíbrio térmico local entre as nanopartículas e o fluido. E, com isso, as equações de continuidade, movimento e energia do fluido puro também podem ser usadas para o nanofluido. Por exemplo, as seguintes relações para o cálculo do número de Nusselt podem ser aplicadas para calcular as taxas de transferência de calor de um nanofluido escoando em um tubo na região laminar e turbulenta, respectivamente:

$$Nu = 3,66$$
 (37)

$$Nu = 0,023 \times Re^{0,8} \times Pr^{0,33} \tag{38}$$

onde "*Pr*" é o número de Prandtl. Deve-se salientar, contudo, que as propriedades que devem ser usadas nas relações são as propriedades dos nanofluidos. As propriedades principais envolvidas são a viscosidade, condutividade térmica, calor específico e a massa específica.

A segunda perspectiva (como fluidos multifásicos) leva em consideração que o escorregamento entre as partículas e o fluido não é zero e, desta forma, o movimento caótico das partículas ultrafinas acelera o processo de troca de energia no fluido. Com isso, de acordo com (Xuan e Roetzel, 2000), as correlações existentes para escoamentos unifásicos não podem ser estendidas para as aplicações com os nanofluidos.

3 Medição da Viscosidade

3.1 Métodos de Medição da Viscosidade

A viscosidade dinâmica (µ) é a medida da resistência ao escoamento de fluidos e pode ser estimada experimentalmente por diversos métodos (e.g., Mirmohammadi, 2012), em que se destacam:

- Viscosímetro capilar ou viscosímetro de Ostwald: este método baseiase no uso de um tubo capilar graduado e no tempo necessário para que um volume de líquido passe pelo mesmo. São basicamente usados para líquidos newtonianos e incompressíveis.
- ii. Viscosímetro de copo (p.e., Zahn Cup): é um pequeno recipiente com uma alça e um pequeno orifício no fundo. A viscosidade é medida em função do tempo necessário para esvaziar o copo através deste orifício. Esses medidores são mais simples e baratos.
- iii. Viscosímetro de esfera ou viscosímetro de Stokes: neste método, uma esfera de densidade conhecida é imersa em um tubo vertical contendo o fluido e deixada cair livremente sob a ação da gravidade. Devido à resistência do fluido, a esfera atinge, depois de algum tempo, uma velocidade constante (velocidade terminal). A viscosidade é calculada a partir do tempo para que a esfera se move neste percurso a partir de princípios derivados da Lei de Stokes.
- iv. Viscosímetro vibratório: mede-se o amortecimento de um ressonador eletromecânico oscilante imerso em um fluido cuja viscosidade deve ser determinada. O ressonador geralmente oscila em torção ou transversalmente. Quanto maior a viscosidade, maior o amortecimento imposto ao ressonador.

- v. Viscosímetro rotativo: Os viscosímetros rotativos baseiam-se na ideia de que o torque necessário para girar um cilindro em um fluido é função da viscosidade desse fluido. A viscosidade é medida em função da resistência do fluido ao torque.
- vi. Reômetros: Os reômetros são normalmente usados para fluídos nãonewtonianos. Ao contrário dos viscosímetros, os reômetros possuem alta sensibilidade e um ótimo controle da temperatura e da taxa de cisalhamento, o que acarreta em resultados mais precisos.

3.2 Aparato Experimental

Os principais experimentos deste trabalho foram realizados no laboratório de "Refrigeração, Condicionamento de Ar e Criogenia" do setor de estudos de Termociências. Este laboratório faz parte do conjunto de laboratórios do Departamento de Engenharia Mecânica da PUC-Rio. Os laboratórios de "Caracterização de Águas" e "Caracterização de nanomateriais e compósitos" (Nano ChemLab) do Departamento de Química, também participaram do presente esforço.

O aparato experimental construído para a realização dos testes e obtenção dos dados experimentais está esquematizado na Figura 3.1.



Figura 3.1 – Esquema do aparato experimental utilizado no presente trabalho.

A bancada experimental é constituída de um banho termostático, um viscosímetro rotativo, um adaptador para amostras de pequenos volumes e mangueiras flexíveis que conectam o banho termostático ao adaptador para o bombeamento do fluido de trabalho. Esses equipamentos e acessórios serão descritos nas próximas seções.

A função do banho termostático no aparato é a de promover um ambiente de temperatura controlada dentro da câmara de testes de fluidos do viscosímetro. Ou seja, criar e manter a temperatura desejada para a execução dos testes experimentais. O banho termostático apresenta dois modos de trabalho básicos: aquecimento e refrigeração de seu fluido de trabalho. Um resistor elétrico é responsável pelo aquecimento do fluido no interior do banho, enquanto que um sistema de refrigeração por compressão de vapor faz o resfriamento do fluido.

Uma foto do aparato experimental com o banho térmico à direita encontrase na Figura 3.2.



Figura 3.2 – Foto do aparato experimental utilizado neste trabalho neste trabalho.

O fluido de trabalho, na sua temperatura ajustada, é bombeado através de uma mangueira flexível e circula através da jaqueta térmica do viscosímetro que envolve a câmara coaxial em que o fluido de teste está inserido. O fluido de trabalho percorre a jaqueta em um movimento descendente cedendo ou recebendo calor do fluido de teste. Após percorrer a jaqueta, ele retorna ao banho por outra mangueira. A Figura 3.3 ilustra duas vistas com os dois cilindros da jaqueta, com a identificação do fluido de trabalho e do fluido de teste (nanofluido).



Figura 3.3 – Esquema da jaqueta térmica.

3.3 Procedimento Experimental

Os ensaios com os nanofluidos consistiram na determinação da viscosidade dinâmica (μ) e da tensão cisalhante (τ) para diferentes temperaturas que foram controladas mediante o uso de um banho termostático. Estabeleceu-se, a princípio, a faixa de variação de temperatura a ser utilizada entre -15 °C e 30 °C (amplitude total de 45 °C). Valores mais elevados de temperatura seriam impostos, se necessários.

3.3.1 Viscosímetro Rotativo

As medições de viscosidade foram feitas utilizando um viscosímetro, marca MYR, da série VR 3000, modelo V2-L (Viscotech Hispania SL, 2011). O viscosímetro V2-L é um aparelho rotativo do tipo cilindro-coaxial que opera baseado na medição da força que deve ser aplicada para superar a resistência (tensão cisalhante que atua na haste) da amostra de líquido viscosa, a ser cisalhada em uma determinada da taxa de rotação (taxa de cisalhamento). O mesmo vem equipado, ainda, com um sensor de temperatura e o conjunto de hastes-padrão

(L1-L4). Uma ilustração do viscosímetro, com seus elementos funcionais, encontra-se na Figura 3.4. Fotos do mesmo encontram-se na Figura 3.5, incluindo detalhes laterais e frontais do equipamento.

A medição da força ou torque é feita por meio de uma mola que é conectada entre o eixo do motor do instrumento e a haste. O ângulo de desvio da haste com a mola medidora é medido eletronicamente obtendo-se um valor de torque associado. Este valor depende, neste caso, da velocidade de rotação e da geometria da haste inserida no líquido. Com isso, tem-se a leitura final do valor de viscosidade em "mPa·s" que é relacionado ao torque. Portanto, a combinação de velocidades de rotação e hastes diferentes possibilita uma ampla faixa de medições de viscosidade.



Figura 3.4 – Esquema do Viscosímetro (Viscotech Hispania SL, 2011).



Figura 3.5 – Vistas frontal e lateral do viscosímetro.

O viscosímetro V2-L/ VR 3000 MYR é um instrumento projetado para realizar medições de baixos valores de viscosidades de amostras líquidas. Ele possui as características técnicas e acessórios descritos na Tabela 3.1.

Tabela 3.1 - Características e Acessórios do Viscosímetro V2-L.

Número de hastes padrões	Faixa de velocidades (rpm)	Faixa de viscosidades (mPa·s)	Exatidão da viscosidade
4	0,1 a 200	3 a 6.000.000	±1% da faixa de escala
Repetibilidade da	Faixa de	Acurácia da	Temperatura
viscosidade	temperaturas (°C)	temperatura (°C)	ambiente (°C)
±0,2%	-15 a +180	$\pm 0,1$	10 a 40

O acessório "adaptador para amostras de pequenos volumes" foi utilizado a fim de que a temperatura da amostra do líquido de teste pudesse ser devidamente controlada ao longo dos testes experimentais, já que neste acessório está incluída a jaqueta de circulação do fluido de trabalho do banho termostático. Este adaptador tem como principais componentes a jaqueta, o recipiente cilíndrico da amostra, o gancho da haste e o conjunto de hastes especiais (TL5-TL7). Está ilustrado detalhadamente na Figura 3.6.

A seleção da combinação da haste e da velocidade de rotação vai determinar a faixa de trabalho de viscosidade, de acordo com a Tabela 3.2, que apresenta as hastes compatíveis ao acessório desta sub-seção (hastes especiais):

Haste	Faixa de trabalho de viscosidades (mPa·s)
TL5	1,5 a 30.000
TL6	150 a 300.000
TL7	300 a 600.000

Tabela 3.2 – Faixas de trabalho de viscosidades por haste.



Figura 3.6 – Detalhes e acessórios do adaptador das amostras (Viscotech Hispania SL, 2011).

Para realizar testes experimentais com o viscosímetro, alguns preparativos preliminares são necessários incluindo sua verificação. De início, o nivelamento do instrumento deve ser realizado utilizando os parafusos na base do mesmo. Em seguida, o instrumento deve ser conectado à fonte de energia para estar apto para o processo de "auto-zero", que consiste na verificação da leitura correta do instrumento ao percorrer as rotações de 0 a 100 rpm sem a haste estar inserida no mesmo. Por fim, tem-se a seleção da combinação da haste e da velocidade de rotação que estará atuando durante a operação do aparelho. Essa seleção, como já mencionado, deve atender a uma faixa de trabalho de viscosidade específica. Deve, portanto, se adequar à amostra de líquido de teste.

Em seguida aos passos supracitados, o viscosímetro já está pronto para ser utilizado nas medições experimentais. As teclas "up" (para cima), down" (para baixo), "enter" (seleção), "stop" (parar) e "start" (iniciar) são utilizadas durante o manuseio do instrumento para controlar a sua operação. A tela de operação fornece os seguintes parâmetros físicos: viscosidade, taxa de cisalhamento, tensão de cisalhamento e a temperatura. Ela mostra, ainda, a combinação de rotação e haste selecionada.

3.3.2 Banho Termostático

A escolha do banho termostático mais adequado para o trabalho experimental baseou-se na análise de seus dados técnicos e especificações para que ele atendesse aos requisitos necessários às condições de operação que iriam ocorrer durante os experimentos. As principais variáveis avaliadas foram: a faixa de trabalho da temperatura, resolução no ajuste da temperatura, potência do equipamento e estabilidade típica da temperatura.

A condição de operação necessária para a execução dos experimentos foi obter uma ampla faixa de trabalho de temperaturas dentro da jaqueta do viscosímetro, de modo a garantir baixas temperaturas na mesma (abaixo de -10 °C). O objetivo foi possibilitar a investigação central do trabalho, ou seja, estudo da viscosidade de nanofluidos a baixas temperaturas. Ademais, foram necessárias uma boa resolução no ajuste da temperatura (próxima a 0,1 °C), boa estabilidade típica da temperatura (próxima a 0,5 °C) e potência do banho termostático (acima de 200 W).

Em seguida, foi escolhido o banho termostático da marca Visomes Plus, modelo VBT 2050 devido às suas características corresponderem aos requisitos necessários.

No segundo momento de ensaios experimentais deste trabalho (ensaios com nanofluidos), foi utilizado outro banho termostático, desta vez, da marca "Julabo". Este banho também possuía as características técnicas citadas acima, necessárias para a execução dos ensaios experimentais. O modelo deste banho pertence à série "Economy", que possui banhos termostáticos que trabalham na faixa de temperaturas de -30 °C a +100 °C. Além disso, estes banhos possuem um controle de temperatura "PID1" com estabilidade de $\pm 0,03$ °C, potência de aquecimento de 2000 W, potência de resfriamento média de 320 W e também são banhos compactos.

A fim de atingir e manter a temperatura do fluido de trabalho que circula pelo sistema que envolve o viscosímetro e o banho termostático em um nível estável, foi necessária a realização de alguns testes com o equipamento, num total de seis. Estes testes antecederam os trabalhos experimentais e tiveram o propósito de estudar o comportamento do banho termostático em diversas faixas de temperatura, principalmente no que se refere ao tempo de resposta que ocorre quando ele é solicitado a alterar a sua temperatura de operação.

O banho termostático foi testado sob algumas combinações diferentes das de trabalho. Tendo em vista que este equipamento opera no modo de aquecimento ou de refrigeração, com uma tecla para cada caso, devia-se analisar o funcionamento do banho nas condições diferentes em que os modos foram selecionados (os dois selecionados simultaneamente ou separados). Era necessário comparar o seu funcionamento quando era utilizada a amostra de fluido (circuito) com aquele obtido quando ele trabalhava sozinho.

O primeiro objetivo, então, foi o de definir um procedimento que pudesse manter a temperatura em um ponto maior que a temperatura ambiente da sala (climatizada a 20 °C por um ar condicionado). O primeiro teste, em que se adotou o "set-point" (temperatura desejada) igual a 35 °C e foi utilizado todo o circuito, foi acionado o modo de aquecimento no início do teste e o modo de resfriamento no momento em que a temperatura atingiu 37 °C. Percebeu-se que o banho termostático diminuiu a temperatura em quase 10 graus e, mesmo com 10 horas de funcionamento, foi incapaz de atingir a temperatura desejada de 35 °C, em

regime permanente. Um segundo teste foi realizado para verificar se a dificuldade de reaquecimento era devido à perda de calor através das mangueiras, ao se utilizar apenas o banho, mas com o mesmo "set-point" e os dois modos de trabalho. Porém, ainda assim, o banho termostático não conseguiu atingir a temperatura de 35 °C.

Com isso, pode-se concluir que o modo de refrigeração poderia estar dificultando o processo de aquecimento da água. A partir desta conclusão, o terceiro teste consistiu no uso somente do modo de aquecimento para tentar obter, novamente, o "set-point" de 35 °C. Desta vez, o resultado foi positivo e o banho termostático conseguiu obter essa temperatura em um tempo ligeiramente superior a uma hora.

O quarto e o quinto testes foram realizados com a finalidade de confirmar a validade do procedimento adotado no terceiro teste. Utilizando como "set-point" as temperaturas de 45 °C e 50 °C, os testes mostraram o mesmo resultado do terceiro teste, confirmando que o procedimento em que o banho termostático trabalha apenas com o modo de aquecimento é válido para obter e manter uma temperatura acima da temperatura ambiente.

De modo a obter e manter uma temperatura abaixo da temperatura ambiente, foi conduzido um sexto e último teste (com várias repetições). Este teste consistiu no uso do modo de refrigeração acionado conjuntamente ao de aquecimento usando o "set-point" de 10 °C. A temperatura de regime permanente foi obtida em uma hora e meia de teste, o que determinou um procedimento bem sucedido e confiável para se obter uma temperatura abaixo da temperatura ambiente utilizando o banho termostático.

3.3.3 Verificação da Bancada Experimental

A validação do viscosímetro rotacional foi uma etapa importante do trabalho, uma vez que se tratou da verificação funcional do instrumento mais importante da bancada experimental. Este processo de verificação consistiu, inicialmente, na regulagem do viscosímetro e depois na checagem da sua acurácia utilizando fluidos base comuns de viscosidades amplamente conhecidas pela literatura.

A validação do viscosímetro rotacional, portanto, foi realizada em cinco fases: a primeira consistiu em sua verificação utilizando o etileno glicol puro em uma ampla faixa de temperaturas (de -10 °C a 60 °C) e as outras quatro verificações foram realizadas com misturas de etileno glicol (EG) e água em diferentes proporções (50% por 50% em volume, 50% por 50% em massa, 30% de EG por 70% de água em massa e 30% de EG por 70% de água em volume) nas temperaturas entre -10 °C e 20 °C. A única exceção ocorreu com a mistura de 50% por 50% em volume com medidas realizadas entre -5 °C e 50 °C. Os resultados das verificações são mostrados nas subseções seguintes e são comparados com algumas referências encontradas na literatura.

Uma referência que foi usada em quatro verificações foi o livro de Melinder (2010) que possui correlações de propriedades para fluidos secundários que são utilizados como fluidos de trabalho. A equação que foi usada neste trabalho para as verificações da viscosidade de misturas de água com etileno glicol leva em consideração a temperatura "T" (em graus Celsius) como variável e a temperatura de solidificação da mistura como constante. A expressão polinomial é extensa, contudo é a mais utilizada na prática para essa finalidade. Ela é dada por:

$$\mu = \exp[0,62 - 0,026 \times (T - a) + (T - a)^{2} \times 1,893 \times 10^{-4} - (T - a)^{3} \times 9,2 \times 10^{-7} - 2,36 \times 10^{-2} \times (c - b) + 1,16 \times (c - b) \times (T - a) \times 10^{-4} - 1,063 \times 10^{-6} \times (c - b) \times (T - a)^{2} + 1,691 \times 10^{-8} \times (c - b) \times (T - a)^{3} - 3,62 \times 10^{-4} \times (c - b)^{2} + 2,27 \times 10^{-6} \times (c - b)^{2} \times (T - a) - 3,2 \times 10^{-8} \times (c - b)^{2} \times (T - a)^{2} - 4 \times 10^{-10} \times (c - b)^{2} \times (T - a)^{3} - 2,6 \times 10^{-5} \times (c - b)^{3} + 1,15 \times 10^{-7} \times (c - b)^{3} \times (T - a) - 1,27 \times 10^{-10} \times (c - b)^{3} \times (T - a)^{2} - 2,53 \times 10^{-7} \times (c - b)^{4} + 3,51 \times 10^{-9} \times (c - b)^{4} \times (T - a) + 1,144 \times 10^{-8} \times (c - b)^{5}]$$

(39)

Tabela 3.3 – Coeficientes da equação de Melinder (eq. 39).

Coeficiente	Valor
А	31,728
В	20
С	20,7

A validação do instrumento em baixas temperaturas foi uma parte importante do trabalho, tendo em vista que a presente investigação experimental está voltada para esta faixa de temperaturas. Nessa faixa de trabalho, deve ser realizado um cálculo da proporção adequada de etileno glicol na mistura com a água, tanto no banho termostático quanto na câmara de testes, a fim de evitar o congelamento da mistura. Ou seja, foi calculada a quantidade de etileno glicol necessária, nos dois compartimentos, para ser misturada com a água para que os pontos de solidificação das misturas fossem menores que -10 °C.

3.3.3.1 Verificação com Etileno Glicol Puro

A proposta, nesta fase, foi de obter os pontos experimentais de viscosidade por temperatura do etileno glicol puro e compará-los com bases de dados conhecidas de referências na literatura, como por exemplo o manual do fabricante Huntsman (1998), Bohne et al. (1984), Nikos et al. (1998) e a tese de Mirmohammadi (2012). O gráfico da Figura 3.7 mostra os pontos experimentais obtidos para a viscosidade do etileno glicol variando com a temperatura e comparados com valores da literatura.



Figura 3.7 - Verificação do viscosímetro com etileno glicol puro.

Como pode ser observado na Figura 3.7, os pontos experimentais do presente trabalho são praticamente coincidentes com os demais resultados citados, promovendo um ajuste das curvas muito bom. Desta forma, a verificação do viscosímetro para o etileno glicol puro produziu valores experimentais muito próximos daqueles obtidos por outras referências da literatura. Erros relativos máximos ficaram em torno de 7%, a partir do que pode-se afirmar que o instrumento é capaz de realizar medições de amostras com elevados valores de viscosidade.

3.3.3.2 Verificação com Mistura de Etileno Glicol e Água Destilada (30% em volume de EG)

Esta verificação do viscosímetro rotacional foi realizada utilizando uma amostra de mistura com a mesma composição do fluido base de um dos nanofluidos avaliados no presente trabalho (mistura de 30% em volume de etileno glicol). Os resultados obtidos estão mostrados na Figura 3.8 e são comparados aos da literatura. Os erros percentuais calculados nesta verificação foram baixos quando comparados aos valores numéricos de Melinder (2010) e ficaram na faixa de 7%.



Figura 3.8 – Verificação do viscosímetro com a mistura de etileno glicol e água em 30% por 70% (volume).

3.3.3.3 Verificação com Mistura de Etileno Glicol e Água Destilada (50% em volume de EG)

Nesta fase, objetivou-se produzir os pontos experimentais de viscosidade variando com a temperatura para a mistura de etileno glicol e água e compará-los com dados das seguintes referências: Mirmohammadi (2012), Melinder (2010) e o Huntsman (1998). Na Figura 3.9, encontram-se os resultados obtidos para a mistura preparada na proporção de 50% em volume de água e 50% de água experimentalmente no viscosímetro comparados aos das referências citadas.



Figura 3.9 – Verificação do viscosímetro com a mistura de etileno glicol e água em 50% por 50% (volume).

Nesta fase de verificação (Figura 3.9) também podem ser visualizadas medições bastante próximas das três referências utilizadas, de modo que o viscosímetro se mostra capaz de medir adequadamente valores de viscosidade de amostras com baixos valores de viscosidade, como foi o caso da mistura de água e etileno glicol. Os erros relativos percentuais máximos obtidos foram em torno de 8%.

3.3.3.4 Verificação com Mistura de Etileno Glicol e Água Destilada (30% em massa de EG)

Misturas de etileno glicol e água foram preparadas baseando-se na metodologia de preparo pelo processo de medição da massa de cada um dos componentes, conforme descrito detalhadamente no Apêndice A.

Nesta seção, são apresentados os resultados experimentais obtidos dos ensaios em que foi utilizada uma mistura de etileno glicol e água na proporção de 30% por 70% em massa, que correspondem a 27,76% por 72,34% em volume respectivamente. Os resultados experimentais são comparados, novamente, com referências conhecidas da literatura, e estão representados na Figura 3.10, com todos os dados reunidos.

Os dados experimentais desta mistura forneceram valores de viscosidade próximos aos da literatura. Os erros percentuais quando comparados à correlação de Melinder (2010), ficaram em torno de 6%.



Figura 3.10 – Verificação do viscosímetro com a mistura de etileno glicol e água em 27,76% por 72,34% (volume).

3.3.3.5 Verificação com Mistura de Etileno Glicol e Água Destilada (50% em massa de EG)

Uma mistura de etileno glicol e água na proporção de 50% por 50% em massa (equivalente a 47,27% por 52,73% em volume) também foi preparada para ser ensaiada e verificada contra valores encontrados nas referências. Esse preparo também seguiu a metodologia das pesagens das substâncias. Os resultados experimentais obtidos estão mostrados no gráfico da Figura 3.11.

Os resultados experimentais seguiram uma tendência semelhante com os da literatura. No entanto, seus erros percentuais ficaram um pouco maiores que aos das outras verificações (em torno de 9%).



Figura 3.11 – Verificação do viscosímetro com a mistura de etileno glicol e água em 47,27% por 52,73% (volume).

3.4 Etapas dos Ensaios com os Nanofluidos

As seguintes etapas foram sempre adotadas:

- i. Foram definidos diferentes valores de temperatura sob as quais foram realizadas as medições da viscosidade dinâmica dos nanofluidos e a tensão cisalhante exercida sobre eles. Ao todo, os valores de temperatura adotados para os testes experimentais foram 8 (oito): -10 °C, -5 °C, 0 °C, 5 °C, 10 °C, 15 °C, 20 °C e 30 °C. Os valores foram escolhidos de maneira a considerar o fato de a sensibilidade da variação da viscosidade ser mais acentuada em temperaturas mais baixas. Por isso, estipulou-se o intervalo de 5 °C entre os pontos no início da faixa de temperaturas, e, a partir de 20 °C, um incremento de 10 °C foi utilizado para se ensaiar até 30 °C. O limite de temperatura inferior não foi menor que -10 °C devido à limitação operacional do banho termostático e à temperatura de solidificação das amostras fluidas. Fixando-se, portanto, uma determinada temperatura (ou seja, aguardando o regime permanente ser alcançado) no sistema, a taxa de cisalhamento atuante nas amostras de nanofluidos foi variada para que as medidas pudessem ser realizadas. Com isso, após todas as medidas serem realizadas, foi possível construir as relações de (viscosidade vs temperatura) e (tensão cisalhante vs temperatura) para uma determinada taxa de cisalhamento.
- Repetindo-se o passo "i" para diferentes taxas de cisalhamento, foi possível obter famílias de curvas (cada curva associada a uma taxa de cisalhamento específica) de viscosidade vs temperatura e tensão cisalhante vs temperatura.
- iii. Em seguida, foram utilizados os mesmos pontos obtidos dos valores de medição para extrair os valores de taxa de cisalhamento e de viscosidade. Construíram-se, então, curvas de viscosidade em função da taxa de cisalhamento para valores de temperatura constante. Foi

obtida, desta forma, uma outra família de curvas. Equações de ajustes também foram produzidas e utilizadas.

 iv. Todos os passos acima foram repetidos utilizando diferentes nanofluidos. Foram gerados, desta forma, resultados com novas relações entre as mesmas grandezas físicas para cada nanofluido.

3.5 Estimativa de Tempo de Ensaio com os Nanofluidos

Considerando que em cada ensaio teve que se percorrer toda a faixa de temperaturas estabelecida, a princípio, de -10 °C e 30 °C e com oito conjuntos de resultados por temperatura (taxa de cisalhamento fixa assim como a velocidade de rotação), então, o tempo total médio foi calculado por ensaio pela soma dos tempos necessários para que cada temperatura fosse alcançada e estabilizada (regime permanente) e ainda o tempo total de execução das medições. Entende-se por ensaio uma "jornada" diária de experimentos.

Foram necessárias aproximadamente 3 horas para que o regime permanente no sistema fosse atingido, para a temperatura limite inferior, de -10 °C, mais 30 minutos para ocorrer o mesmo processo em cada um dos outros pontos e mais 30 minutos para executar as medições a uma determinada temperatura, chegou-se a um total de cerca de 11 horas por ensaio.

4 Resultados e Discussões

Conforme mencionadas no Capítulo 1 (seção 1.3), as amostras de nanofluidos utilizadas nos ensaios deste trabalho eram compostas pelos seguintes materiais:

- i. Mistura de líquido de arrefecimento "Petronas" e água destilada em 30% por 70% em volume com nanotubos de carbono de paredes múltiplas (MWCNT *Multi Wall Carbon Nanotubes*) na concentração de 0,2% em massa. A geometria dos nanotubos utilizados possuía as seguintes dimensões: diâmetro = 50 nm e comprimento = 10-20 µm (denominado como "nanofluido 1" ou NF1).
- ii. Mistura de líquido de arrefecimento "Petronas" e água destilada em 30% por 70% em volume com nanopartículas de grafeno na concentração de 0,2% em massa. Foram utilizadas, nesta solução, 50 camadas de folhas de grafeno com comprimento médio de 5-10 μm (denominado como "nanofluido 2" ou NF2).
- iii. Mistura de etileno glicol e água destilada em 30% por 70% em volume com nanopartículas de grafeno na concentração de 0,32% em massa. Foram utilizadas, nesta solução, 50 camadas de folhas de grafeno com comprimento médio de 5-10 μm (denominado como "nanofluido 3" ou NF3).

A pureza das nanopartículas dos três nanofluidos foi de 90%. Este valor indica a porcentagem de partículas na amostra que representa a característica nominal.

O procedimento da Seção 3.3 (Procedimento Experimental) foi seguido sistematicamente para a obtenção dos dados experimentais para cada uma das amostras de nanofluidos supracitadas. A partir dos valores das medidas dos parâmetros que foram tabelados, os resultados experimentais puderam ser construídos na forma de gráficos do "Excel 2010", que foi utilizado para correlacionar os parâmetros de interesse ao presente trabalho. O comportamento da viscosidade dinâmica de cada um dos nanofluidos pôde ser investigada sob vários aspectos e foi correlacionada com os demais parâmetros obtidos. Os quatro tipos de correlações que serão mostrados são: viscosidade dinâmica vs temperatura, viscosidade relativa vs temperatura, viscosidade dinâmica vs taxa de cisalhamento e tensão cisalhante vs taxa de cisalhamento.

Viscosidade Dinâmica do Nanofluido e Viscosidade Dinâmica do Fluido Base versus Temperatura

As medidas das viscosidades dinâmicas de cada um dos nanofluidos foram comparadas aos valores de medição das viscosidades dinâmicas de seus fluidos base respectivos variando com a temperatura. Nessa análise, a taxa de cisalhamento foi constante e igual a 264 s^{-1} .

Observou-se nitidamente um decréscimo da viscosidade dinâmica do nanofluido (assim como do fluido base respectivo) com a temperatura para as três amostras de nanofluidos. Essa tendência era esperada devido ao grande número de trabalhos na literatura indicar esse comportamento (como exemplos Kulkarni et al (2006), Kulkarni et al (2007), Namburu et al (2007a), Namburu et al (2007b) e Sahoo et al (2009)). Além disso, foi confirmada outra hipótese unânime da literatura de nanofluidos, ou seja, que a viscosidade dinâmica do nanofluido aumenta em relação ao seu fluido base respectivo na mesma temperatura. Esse fenômeno pode ser explicado pela resistência ao cisalhamento que é adicionalmente oferecida pelas partículas à camada de fluido, de acordo com Sundar et al. (2012).

A diminuição exponencial da viscosidade dinâmica versus temperatura ocorreu para as três nanofluidos. Os gráficos das Figuras 4.1 a 4.3 evidenciam este comportamento.



Figura 4.1 – Variação da viscosidade dinâmica versus temperatura para o nanofluido 1 comparado ao seu fluido base (rotação aplicada de 200 rpm).



Figura 4.2 – Variação da viscosidade dinâmica versus temperatura para o nanofluido 2 comparado ao seu fluido base (rotação aplicada de 200 rpm).



Figura 4.3 – Variação da viscosidade dinâmica versus temperatura para o nanofluido 3 comparado ao seu fluido base (rotação aplicada de 200 rpm).

Como podem ser verificadas mediante as figuras acima, as variações de viscosidade dinâmica com a temperatura para os três nanofluidos foram distintas. Para o nanofluido 1, com a menor temperatura imposta (-10 °C) o valor da viscosidade foi de 9,2 mPa·s e, com a maior temperatura imposta (30 °C), a viscosidade foi de 4,3 mPa·s.

Para o nanofluido 2, com a menor temperatura imposta (-10 °C) o valor da viscosidade foi de 9,5 mPa·s e, com a maior temperatura imposta (30 °C), a viscosidade foi de 2,7 mPa·s. Este valor de viscosidade foi o mais reduzido dentre todos tendo em vista que foi obtido para a maior taxa de cisalhamento utilizada (264 s⁻¹) e maior temperatura imposta.

Para o nanofluido 3, com a menor temperatura imposta (-10 °C) o valor da viscosidade foi de 10,5 mPa \cdot s e, com a maior temperatura imposta (30 °C), a viscosidade foi de 5,7 mPa \cdot s.

A maior amplitude entre o valor máximo (a 30 °C) e o valor mínimo a (-10 °C) ocorreu, portanto, para o nanofluido 2.

4.2 Viscosidade Relativa versus Temperatura

A viscosidade relativa é definida como sendo a razão entre a viscosidade dinâmica do nanofluido e a viscosidade dinâmica do fluido base que constitui esse mesmo nanofluido (Namburu et al, 2007a). Portanto:

$$\xi_{rel} = \frac{\mu_{nf}}{\mu_{fb}} \tag{40}$$

A viscosidade relativa foi calculada a partir das medidas realizadas das viscosidades dos nanofluidos e das medidas realizadas das viscosidades dos fluidos base associados a esses nanofluidos para os mesmos valores de temperatura imposta. Essas medidas são as mesmas que foram exibidas na subseção anterior nas Figuras 4.1 a 4.3 (mantidas a uma taxa de cisalhamento constante e igual a 264 s⁻¹). Desta forma, foi possível obter uma variação da viscosidade relativa com a temperatura para cada um dos nanofluidos e construir os gráficos dessas variações, que podem ser vistos nas Figuras 4.4 a 4.6.

Coincidentemente, todos os nanofluidos apresentaram a mesma tendência, de crescimento da viscosidade relativa com a temperatura, demonstrando que a viscosidade dinâmica do nanofluido decresce a uma taxa menor com a temperatura do que a do seu respectivo fluido base.

Na Figura 4.6, pode ser visto que a viscosidade relativa do nanofluido com grafeno a 0,32% em massa (nanofluido 3) tende à unidade em -15 °C, ou seja, a viscosidade do nanofluido tende a se igualar a viscosidade de seu fluido base nessa temperatura.

A maior variação de viscosidade relativa, para a faixa de temperaturas em que foram também medidas as viscosidades dos fluido base (-5 °C a 20 °C), ocorreu para o nanofluido 3 em que foi de 1,4 para 2,4.


Figura 4.4 – Variação da viscosidade relativa versus temperatura para o nanofluido 1 comparado ao seu fluido base.



Figura 4.5 – Variação da viscosidade relativa versus temperatura para o nanofluido 2 comparado ao seu fluido base.



Figura 4.6 – Variação da viscosidade relativa versus temperatura para o nanofluido 3 comparado ao seu fluido base.

Ajustes dos dados de viscosidade relativa versus temperatura foram realizados para equações de reta como podem ser observados na Figura 4.7 abaixo. Essas tendências lineares são aplicáveis apenas para as faixas de temperatura utilizadas.



Figura 4.7 – Viscosidade relativa para os três nanofluidos e suas correlações.

A Tabela 4.1 apresenta os parâmetros de ajustes obtidos para as relações de viscosidade relativa versus temperatura para cada nanofluido e seus respectivos coeficientes de determinação. A equação de melhor ajuste foi para o nanofluido 3 com o R^2 muito próximo à unidade.

Nanofluido	a	b	Coef. de determinação (R ²)		
NF 1	0,0117	1,5185	0,8085		
NF 2	0,0102	1,5178	0,8715		
NF 3	0,0390	1,6004	0,9927		

Tabela 4.1 – Coeficientes da linha de tendência linear da viscosidade relativa dos três nanofluidos.

4.3 Viscosidade Dinâmica versus Taxa de Cisalhamento

Conforme já discutido na seção 2.3.3, a reologia de cada um dos três nanofluidos ensaiados neste trabalho pode ser obtida pela variação entre a viscosidade dinâmica versus taxa de cisalhamento para diferentes temperaturas. Assim, pode ser determinado se são fluidos newtonianos ou não-newtonianos.

Ressalta-se que, neste trabalho, o termo "viscosidade dinâmica" foi sempre utilizado, pois trata-se de investigações em que são se sabia, a princípio, o comportamento reológico dos três nanofluidos ensaiados. Nos gráficos de viscosidade dinâmica versus taxa de cisalhamento, portanto, poderia ter sido utilizado o termo "viscosidade aparente".

As Figuras 4.8, 4.9 e 4.10 apresentam as curvas isotérmicas da viscosidade dinâmica versus taxa de cisalhamento para os nanofluidos 1, 2 e 3 respectivamente. Todas as curvas evidenciaram decréscimos da viscosidade dinâmica com a taxa de cisalhamento seguindo uma função de potência.

Maiores decréscimos das viscosidades dinâmicas dos nanofluidos ocorrem para isotérmicas de temperaturas mais elevadas. Ou seja, os valores de viscosidade dinâmica para as isotérmicas de temperaturas mais baixas se tornam maiores que os valores de viscosidade dinâmica para as isotérmicas de temperaturas mais altas com o aumento das taxas de cisalhamento. As taxas de cisalhamento para as quais essas inversões ocorrem variaram com a temperatura para cada nanofluido. Este comportamento pode ser justificado pelo realinhamento de nanopartículas e seus aglomerados ("clusters") na direção do escoamento cisalhante ser mais pronunciado com as temperaturas mais altas.

Com o acréscimo de valores de taxa de cisalhamento, observa-se a tendência para valores constantes de viscosidades dinâmicas. Este comportamento se mostrou mais evidente para os nanofluidos 2 e 3. Ambos possuem nanopartículas de grafeno (0,2% e 0,32%), mas com fluidos base distintos (mistura de líquido de arrefecimento com água e mistura de etileno glicol com água, respectivamente). O nanofluido 1 foi o único a ter nanopartículas de nanotubos de carbono embora com o fluido base constituído da mistura de líquido de arrefecimento com água (mesmo fluido base do nanofluido 2). O material e a forma da nanopartícula, portanto, certamente têm impacto sobre essa tendência.



Figura 4.8 – Variação da viscosidade dinâmica versus taxa de cisalhamento para o nanofluido 1.



Figura 4.9 – Variação da viscosidade dinâmica versus taxa de cisalhamento para o nanofluido 2.



Figura 4.10 – Variação viscosidade dinâmica versus taxa de cisalhamento para o nanofluido 3.

Para fins de comparação e melhor visualização das tendências, as mesmas curvas foram desmembradas por faixas de temperatura. As Figuras 4.11 e 4.12 apresentam os gráficos para o nanofluido 1.



Figura 4.11 – Variação da viscosidade dinâmica versus taxa de cisalhamento para o nanofluido 1 (T entre -10 e 5 °C).



Figura 4.12 – Variação da viscosidade dinâmica versus taxa de cisalhamento para o nanofluido 1 (T entre 10 °C e 30 °C).

Os cruzamentos (ou inversões dos valores de viscosidade) ocorreram para o nanofluido 1 de forma mais evidente para o conjunto de isotérmicas de temperaturas mais baixas apresentadas na Figura 4.11 (-10°C a 5 °C). No entanto, essas inversões continuaram a ocorrer para o conjunto de isotérmicas de temperaturas mais altas (Figura 4.12), mas com tendência a valores de viscosidade mais próximos para a taxa de cisalhamento mais elevada (264 s⁻¹).

As Figuras 4.13 a 4.15 apresentam três conjuntos separados de curvas isotérmicas para o nanofluido 2.



Figura 4.13 – Variação da viscosidade dinâmica versus taxa de cisalhamento para o nanofluido 2 (T entre -10 °C e 0 °C).



Figura 4.14 – Variação da viscosidade dinâmica versus taxa de cisalhamento para o nanofluido 2 (T entre 5 °C e 10 °C).



Figura 4.15 – Variação da viscosidade dinâmica versus taxa de cisalhamento para o nanofluido 2 (T entre 15 °C e 20 °C).

Para o conjunto de curvas isotérmicas de temperaturas mais baixas (Figura 4.13), os valores de viscosidade decresceram mais rapidamente até a taxa de cisalhamento de 39,6 s⁻¹. Os cruzamentos das curvas ocorreram entre essa taxa de cisalhamento e o valor de 66 s⁻¹. Os valores de viscosidade permanecem distintos até a taxa mais elevada aplicada de 264 s⁻¹.

O cruzamento de valores de viscosidade ocorreu entre as taxas de cisalhamento de 79 s⁻¹ e 132 s⁻¹ para as curvas isotérmicas de 5 °C e 10 °C para o nanofluido 2. Para as curvas isotérmicas de 15 °C e 20 °C do mesmo nanofluido, os valores de viscosidade são bem mais próximos a partir da taxa de cisalhamento de 79 s⁻¹, como é mostrado na Figura 4.15.

As Figuras 4.16 a 4.18 apresentam as curvas isotérmicas para o nanofluido 3. Os cruzamentos também ocorreram para as curvas isotérmicas deste nanofluido, embora os valores de viscosidade tenham sido próximos para os três conjuntos de curvas isotérmicas separadas nas Figuras 4.16 a 4.18 para as diferentes taxas de cisalhamento. Isto decorre da maior amplitude de viscosidades medidas. As maiores diferenças entre as viscosidades das diferentes curvas isotérmicas ocorreram com o nanofluido 3 para a menor taxa de cisalhamento comum a todas elas.



Figura 4.16 – Variação da viscosidade dinâmica versus taxa de cisalhamento para o nanofluido 3 (T entre -10 °C e 0 °C).



Figura 4.17 – Variação da viscosidade dinâmica versus taxa de cisalhamento para o nanofluido 3 (T entre 5 °C e 10 °C).



Figura 4.18 – Variação da viscosidade dinâmica versus taxa de cisalhamento para o nanofluido 3 (T entre 15 °C e 30 °C).

4.4 Tensão Cisalhante versus Taxa de Cisalhamento

Os resultados obtidos para os três nanofluidos nos gráficos de tensão cisalhante versus taxa de cisalhamento foram um pouco distintos entre si, como podem ser visualizados nas Figuras 4.19, 4.20 e 4.21. No entanto, existe similaridade entre eles no que diz respeito ao comportamento não newtoniano. Ou seja, as variações desses parâmetros entre si não passam pela origem e, para trechos dos gráficos, não são lineares. Os resultados foram gerados para diferentes curvas isotérmicas (em cores diferentes).

Na Figura 4.19, pode ser observado que para o nanofluido 1, em geral, há uma tendência de crescimento linear da tensão cisalhante com o aumento da taxa de cisalhamento aproximando-se do comportamento de um fluido plástico de Bingham para temperaturas mais baixas. Para as temperaturas mais elevadas impostas (15 °C, 20 °C e 30 °C), essa tendência é menos pronunciada e com claras anomalias para as taxas de cisalhamento de 66 s⁻¹ e 79,2 s⁻¹.



Figura 4.19 – Variação da tensão cisalhante versus taxa de cisalhamento para o nanofluido 1.

Para o nanofluido 2, com concentração igual de nanopartículas àquela do nanofluido 1, a tendência é menos evidente como pode ser observado na Figura 4.20, mas também apresenta um crescimento aproximadamente linear da tensão cisalhante com a taxa de cisalhamento (próxima a de um fluido plástico de Bingham) principalmente para temperaturas mais baixas (-10 °C, -5 °C e 0 °C). Anomalias também ocorreram para taxas de cisalhamento de 66 s⁻¹ e 79,2 s⁻¹ para temperaturas mais elevadas (5 °C a 20 °C).



Figura 4.20 – Variação da tensão cisalhante versus taxa de cisalhamento para o nanofluido 2.

Para os nanofluidos 1 e 2, os prolongamentos das curvas interceptariam o eixo de tensão cisalhante em torno de 0,75 Pa (ou 750 mPa). Este seria, portanto, um valor aproximado da "tensão limite de escoamento" para ambos os nanofluidos.

Conforme pode ser observado na Figura 4.21, os resultados para o nanofluido 3, com maior concentração de nanopartículas, não permitiram observação de tendências similares para as diferentes temperaturas empregadas. Para temperaturas mais baixas, a tendência foi, a grosso modo, de aumento da tensão cisalhamento com a taxa de cisalhamento, enquanto que, para temperaturas

mais elevadas e com taxas de cisalhamento até 132 s⁻¹, a tendência foi de decréscimo da tensão cisalhante com o aumento da taxa de cisalhamento. Uma possível justificativa poderia estar relacionada ao surfactante utilizado na composição dos nanofluidos.

Outra explicação estaria relacionada aos elevados valores de viscosidade associados ao nanofluido 3, principalmente para as mais baixas taxas de cisalhamento, que podem impedir a transferência de tensão entre o nanofluido e a haste do viscosímetro utilizado. Isto pode resultar numa aparente diminuição da tensão cisalhante ("deslizamento" da haste no fluido dentro da jaqueta térmica) com o aumento da taxa de cisalhamento. A partir do maior realinhamento das nanopartículas e seus aglomerados ("clusters") na direção do escoamento cisalhante, com o aumento da taxa de cisalhamento, ocorreu o esperado aumento da tensão cisalhante para diferentes temperaturas, excetuando-se para as temperaturas mais elevadas impostas (de 15 °C a 30 °C).



Figura 4.21 – Variação da tensão cisalhante versus taxa de cisalhamento para o nanofluido 3.

4.5 Construção de Correlações a partir dos Dados Experimentais

A partir dos pontos discretos de medição é possível gerar curvas de ajustes para correlacionar os parâmetros por funções matemáticas para os três nanofluidos. As correlações podem ser criadas mediante várias ferramentas.

Para correlação de viscosidade vs temperatura, a eq. (36), que foi desenvolvida por Sahoo et al. (2009), foi ajustada para os três nanofluidos utilizando a caixa de ferramenta (*Toolbox*) "*Curve Fitting*" do Matlab. Aquela equação pode ser reescrita da seguinte forma:

$$\mu_{nf} = A\left(e^{\frac{B}{T}} \times e^{c\phi}\right) = \tilde{A}e^{\frac{B}{T}}$$
(41)

em que a temperatura deve ser em Kelvin e

$$\tilde{A} = A e^{C\phi}.$$
(42)

Considerou-se, para cada nanofluido ensaiado, que a concentração volumétrica (ϕ) é constante tendo em vista que os nanofluidos utilizados já haviam sido preparados com concentrações em massa pré-determinadas. Vale ressaltar aqui que, com diferentes concentrações volumétricas e temperatura constante ($\frac{B}{T} = cte$), considerando o mesmo fluido base e as mesmas nanopartículas, diferentes medições de viscosidade dinâmica possibilitam a obtenção dos parâmetros de ajuste "A" e "C" da equação de Sahoo et al. (2009) para avaliação dos efeitos da concentração volumétrica de nanopartículas. Não foi realizado esse procedimento neste trabalho, pois seriam necessários ensaios com outras concentrações volumétricas para o mesmo fluido base para ajuste à eq. (41).

Dessa forma, neste trabalho, os ajustes das curvas de viscosidade dinâmica vs temperatura se restringiram à obtenção dos parâmetros "B" e "Ô e avaliação da aplicabilidade da eq. (41) para verificação apenas dos efeitos da temperatura.

A Tabela 4.2 apresenta os parâmetros de ajuste das correlações de viscosidade dinâmica versus temperatura obtidas para os três nanofluidos para a equação desenvolvida por Sahoo et al. (2009).

Parâmetro	Nanofluido 1	Nanofluido 2	Nanofluido 3		
Ã	0,01684	0,003247	0,1216		
В	1642	2088	1168		
R^2	0,9471	0,9531	0,9899		

Tabela 4.2 – Parâmetros de ajuste da eq. (41) para os 3 nanofluidos.

Os coeficientes de determinação resultantes evidenciam a boa aplicabilidade dessa expressão tendo em vista valores próximos à unidade; em especial, para o nanofluido 3 ($R^2 = 0.99$).

As Figuras 4.22 a 4.24 apresentam as curvas ajustadas e os dados primários medidos em laboratório para os três nanofluidos.



Figura 4.22 – Curvas exponenciais ajustadas aos dados experimentais de viscosidade dinâmica versus temperatura para o nanofluido 1.



Figura 4.23 – Curvas exponenciais ajustadas aos dados experimentais de viscosidade dinâmica versus temperatura para o nanofluido 2.



Figura 4.24 – Curvas exponenciais ajustadas aos dados experimentais de viscosidade dinâmica versus temperatura para o nanofluido 3.

A Tabela 4.3 abaixo apresenta os valores de viscosidades obtidas mediante as equações ajustadas para as temperaturas de -10 °C e 30 °C para os três nanofluidos e também apresenta as diferenças entre essas viscosidades de forma a possibilitar a constatação de suas amplitudes na faixa de temperaturas dos ensaios.

Τ ([°] C)	Nanofluido 1	Nanofluido 2	Nanofluido 3
-10	8,66	9,11	10,32
30	3,80	3,19	5,74
Δ	4,86	5,92	4,58

Tabela 4.3 – Viscosidades dos nanofluidos calculados com a eq. (41).

A maior amplitude de viscosidades calculadas ocorreu para o nanofluido 2 (5,92 mPa·s). As amplitudes para os nanofluidos 1 e 3 foram próximas (4,86 mPa·s e 4,58 mPa·s, respectivamente), embora o valor máximo de viscosidade dinâmica (10,32 mPa·s) tenha ocorrido para o nanofluido 3, como era esperado, tendo em vista que tinha a maior concentração de nanopartículas. Os resultados primários fornecem as mesmas evidências.

Vale ressaltar que outras equações foram ajustadas para as correlações viscosidade dinâmica versus temperatura acima. Equações exponenciais com os expoentes negativos ($\mu_{nf} = A \times e^{-BT}$) também apresentaram boas correlações, mas com coeficientes de determinação inferiores em relação aos da tabela acima para todos os três nanofluidos.

Quanto às correlações construídas de viscosidade dinâmica vs taxa de cisalhamento, o modelo "Power Law" pode ser utilizado como referência uma vez que os dois parâmetros também seguem uma tendência de função de potência entre si, como são mostradas nas Figuras 4.25 a 4.32. As correlações foram criadas mediante a ferramenta "linha de tendência" que constrói curvas de ajustes no Excel utilizando o método de mínimos quadrados.

A expressão abaixo é a expressão geral do modelo "Power Law" entre a viscosidade e a taxa de cisalhamento, em que "K" é o índice de consistência no escoamento e "n" é o índice de comportamento do escoamento.

$$\mu = K \times \dot{\gamma}^{n-1} \tag{44}$$

A Tabela 4.4 apresenta os parâmetros de ajuste da função de potência (eq. 44) ou "Power Law" aos dados medidos de viscosidade dinâmica versus taxa de cisalhamento. Todos os valores de "*n*" são inferiores à unidade, implicando em comportamento de fluidos não newtonianos, conforme já discutido em seções anteriores. Os coeficientes de determinação evidenciam ajustes bem satisfatórios ao modelo "Power Law".

Os dados obtidos para os nanofluidos 1 e 2 também podem ser ajustados ao modelo de fluido plástico de Bingham para temperaturas mais baixas (-10 °C a 0 °C). Para demais temperaturas, contudo, podem ser melhor ajustados ao modelo de fluido viscoplástico Herschel-Bulkley (Barnes, 2000). Para tanto, seriam necessárias as tensões limites de escoamento dos 3 nanofluidos que são os valores de interceptação das curvas de escoamento no eixo da tensão cisalhante. Para os nanofluidos 1 e 2, os valores de suas tensões limites poderiam ser aproximados em torno de 750 mPa·s (vide Figuras 4.19 e 4.20). Para o nanofluido 3, entretanto, não seria possível uma aproximação para a tensão limite de escoamento devido ao comportamento ocorrido de decréscimo inicial de tensão cisalhante com o aumento da taxa de cisalhamento para as diferentes temperaturas impostas (vide Figura 4.21). Optou-se, assim, pelo ajuste a um único modelo ("Power Law") nesta dissertação de forma a aplicá-lo aos 3 nanofluidos ensaiados.

T (⁰ C)	nanofluido 1		nanofluido 2			nanofluido 3			
I (C)	K	п	\mathbf{R}^2	K	п	\mathbf{R}^2	K	n	\mathbf{R}^2
-10 °C	145,8	0,49	0,91	304,1	0,36	0,97	1395,0	0,10	0,96
-5 °C	164,0	0,44	0,97	398,6	0,26	0,98	989,3	0,16	0,98
0 °C	335,8	0,27	0,95	413,6	0,23	0,93	2327,0	-0,02	0,99
5 °C	429,7	0,21	0,97	674,6	0,14	0,97	7212,0	-0,24	0,99
10 °C	877,5	0,08	0,99	786,2	0,10	0,98	4605,0	-0,15	0,99
15 °C	888,7	0,07	0,98	1468,0	-0,02	0,97	8198,0	-0,26	0,99
20 °C	859,6	0,08	0,97	1516,0	-0,04	0,96	12113,0	-0,35	0,99
30 °C	897,0	0,06	0,98	-	_	_	24199,0	-0,48	0,99

Tabela 4.4 – Parâmetros de ajustes ao Modelo "Power Law".



Figura 4.25 – Curvas de potência ajustadas aos dados experimentais de viscosidade dinâmica versus taxa de cisalhamento para o nanofluido 1 (T entre - 10°C e 5 °C).



Figura 4.26 – Curvas de potência ajustadas aos dados experimentais de viscosidade dinâmica versus taxa de cisalhamento para o nanofluido 1 (T entre 10°C e 30 °C).



Figura 4.27 – Curvas de potência ajustadas aos dados experimentais de viscosidade dinâmica versus taxa de cisalhamento para o nanofluido 2 (T entre - 10°C e 0 °C).



Figura 4.28 – Curvas de potência ajustadas aos dados experimentais de viscosidade dinâmica versus taxa de cisalhamento para o nanofluido 2 (T entre - 5°C e 10 °C).



Figura 4.29 – Curvas de potência ajustadas aos dados experimentais de viscosidade dinâmica versus taxa de cisalhamento para o nanofluido 2 (T entre - 15°C e 20 °C).



Figura 4.30 – Curvas de potência ajustadas aos dados experimentais de viscosidade dinâmica versus taxa de cisalhamento para o nanofluido 3 (T entre - 10°C e 0 °C).







Figura 4.32 – Curvas de potência ajustadas aos dados experimentais de viscosidade dinâmica versus taxa de cisalhamento para o nanofluido 3 (T entre 15°C e 30 °C).

5 Conclusões

Esta dissertação acrescenta dados sobre a viscosidade de nanofluidos constituídos por nanopartículas e fluidos base ainda não investigados sob condições controladas de temperatura negativa (graus Celsius) no contexto da literatura pesquisada.

Os nanofluidos alteram as propriedades de transporte e o desempenho de transferência de calor em máquinas térmicas quando comparadas com as dos fluidos base que os compõem. É de grande interesse o conhecimento dos seus reais potenciais de aplicação prática. A viscosidade desses fluidos merece receber a mesma atenção que a condutividade térmica já vem recebendo em estudos científicos tendo em vista que ela também afeta os mecanismos de transferência de calor assim como a potência de bombeamento necessária nas tubulações.

Em condições de baixas temperaturas, há um cuidado adicional para que o fluido não se solidifique e perca a sua funcionalidade. Portanto, o estudo da viscosidade de nanofluidos a baixas temperaturas é de grande importância em regiões de clima frio bem como na área de refrigeração especialmente em supermercados.

Apesar da maioria das investigações concordarem acerca do efeito da concentração volumétrica de nanofluidos sobre a viscosidade, não há modelos teóricos conclusivos que simulem a viscosidade de nanofluidos em função da concentração bem como em função da temperatura. Ademais, há divergências na bibliográfica de nanofluidos na definição de serem fluidos newtonianos ou não-newtonianos. Em temperaturas mais baixas, há um consenso em afirmar que os nanofluidos tendem a se comportar como fluidos não-newtonianos.

Assim, o principal objetivo deste trabalho foi de investigar o comportamento da viscosidade das amostras de nanofluidos nas condições acima descritas, em função de parâmetros físicos relevantes na caracterização do escoamento de fluidos.

A fim de alcançar essa proposta, a montagem da bancada experimental foi realizada a partir do acoplamento de um viscosímetro rotacional com um banho

termostático. Verificações dos equipamentos que compuseram o aparato experimental foram necessárias com misturas de etileno glicol e água para diferentes proporções e bons ajustes foram obtidos quando comparados com a base de dados de referências da literatura para essas soluções.

Este trabalho tratou de uma investigação experimental utilizando três nanofluidos com distintas composições e fluidos base : (i) 70% de água e 30% de líquido de arrefecimento automotivo (v.v) com nanotubos de carbono de paredes múltiplas (0,2% em massa) ; (ii) 70% de água e 30% de líquido de arrefecimento automotivo (v.v) com grafeno (0,2% em massa); e (iii) 70% de água e 30% de etileno glicol (v.v) com grafeno (0,32% em massa). Essas misturas foram denominadas de nanofluidos 1, 2 e 3, respectivamente.

Foram realizados ensaios para medição da viscosidade dinâmica (μ) e da tensão cisalhante (τ) desses nanofluidos, sob condições de temperatura controlada (faixa de -15 °C a 30 °C). Dois parâmetros adicionais, como a taxa de cisalhamento " $\dot{\gamma}$ " e taxa de rotação "N", foram condicionantes nos ensaios.

As principais conclusões deste trabalho são as seguintes:

- i. Parâmetros relacionados ao fenômeno de escoamento de fluidos (viscosidade dinâmica, taxa de cisalhamento, taxa de rotação e tensão cisalhante), em função da temperatura, foram devidamente medidos e/ou controlados nos ensaios realizados para os três diferentes nanofluidos estudados. Os ensaios também permitiram a avaliação do comportamento da viscosidade dinâmica em relação à temperatura, taxa de cisalhamento e viscosidade do fluido base de cada nanofluido.
- ii. As medidas das viscosidades dinâmicas dos três nanofluidos puderam ser comparadas com as medidas das viscosidades dinâmicas de seus respectivos fluidos base para diferentes temperaturas. Foi possível obter as mesmas tendências encontradas na literatura, ou seja, de diminuição exponencial da viscosidade dinâmica do nanofluido com a temperatura com a taxa de cisalhamento constante de 264 s⁻¹.

- iii. As variações de viscosidade dinâmica com a temperatura para os três nanofluidos foram distintas. Com a menor temperatura imposta (-10 °C), os valores foram mais próximos entre si (9,2 mPa·s, 9,5 mPa·s e 10,5 mPa·s para os nanofluidos 1, 2 e 3 respectivamente); enquanto que, com a maior temperatura imposta (30 °C), os valores de viscosidade medidos foram mais distintos (4,3 mPa·s, 2,7 mPa·s e 5,7 mPa·s para os nanofluidos 1, 2 e 3 respectivamente). Concentrações e tipos de nanopartículas exercem influências relevantes e distintas sobre a viscosidade dinâmica dos três nanofluidos na faixa de temperaturas adotada nos ensaios deste trabalho.
- iv. Os valores de viscosidade dos três nanofluidos, para a faixa de temperaturas dos ensaios, foram significativamente superiores aos valores medidos de viscosidade dos fluidos base que os compõem. As viscosidades relativas apresentaram variações crescentes com a temperatura para os três nanofluidos tendo em vista que essas taxas de decréscimo de suas viscosidades em relação à temperatura foram inferiores que as taxas de decréscimo da viscosidade dos fluidos base em relação à temperatura. A presença de nanopartículas, portanto, tem efeito sobre esse comportamento, certamente porque elas reduzem a sensibilidade da variação da viscosidade com a temperatura do nanofluido em relação à sensibilidade de variação da viscosidade com a temperatura do fluido base.
 - v. As variações de viscosidade relativa em função da temperatura forneceram correlações lineares para a faixa de temperaturas utilizada. O melhor ajuste foi obtido para o nanofluido 3 que apresentou a maior taxa de variação da viscosidade relativa, para a faixa de temperaturas em que também foram medidas as viscosidades dos três fluidos base (-5 °C a 20 °C). Na temperatura de -5 °C, as viscosidades relativas dos três nanofluidos são similares (em torno de 1,45), enquanto que, na temperatura de 20 °C, as viscosidades relativas foram de 1,84, 1,77 e 2,42 para os nanofluidos 1, 2 e 3 respectivamente. O etileno glicol, que foi utilizado como fluido base do nanofluido 3, pode ser responsável

por esse nanofluido ter apresentado a maior variação da viscosidade relativa, certamente por ser mais sensível à variação de temperatura em relação ao líquido de arrefecimento automotivo utilizado nas misturas dos fluidos base do NF1 e do NF2.

- vi. O comportamento que os três nanofluidos apresentaram foi de decréscimo da viscosidade dinâmica com o aumento da taxa de cisalhamento para as diferentes temperaturas impostas. A presença das nanopartículas é principal fator responsável pelo comportamento observado para os três nanofluidos, tendo em vista que os dados da literatura pesquisada indicam que os fluidos base utilizados neste trabalho são newtonianos.
- Foram observados decréscimos das viscosidades dinâmicas dos vii. nanofluidos com o aumento das temperaturas impostas pelo sistema termostático para a maior taxa de cisalhamento dos ensaios (264 s⁻¹). No entanto, ocorreram inversões desse comportamento com a diminuição das taxas de cisalhamento. As taxas de cisalhamento para as quais essas inversões ocorrem variaram com a temperatura para cada pode nanofluido. Este comportamento ser justificado pelo realinhamento das nanopartículas e seus aglomerados ("clusters") na direção do escoamento cisalhante ser mais pronunciado com as temperaturas mais altas.
- viii. Com o acréscimo de valores de taxa de cisalhamento, observou-se a tendência para valores constantes de viscosidades dinâmicas. Este comportamento se mostrou mais evidente para os nanofluidos 2 e 3 com nanopartículas de grafeno, mas com fluidos base distintos. O nanofluido 1 foi o único a ter nanopartículas de nanotubos de carbono embora com o mesmo fluido base do nanofluido 2. O material e a forma da nanopartícula, portanto, certamente têm impacto sobre a convergência para um valor constante de viscosidade dinâmica para elevadas taxas de cisalhamento.

- ix. A temperatura afetou a relação entre tensão cisalhante versus taxa de cisalhamento para os três nanofluidos. De modo geral, os nanofluidos 1 e 2 apresentaram a esperada tendência de aumento da tensão cisalhante com o aumento da taxa de cisalhamento. Os resultados também indicaram a existência de uma tensão limite de escoamento para ambos os nanofluidos. Para as temperaturas mais baixas impostas (-10 °C a 0 °C), os resultados tanto para o nanofluido 1 como para o nanofluido 2 sugerem um comportamento do tipo plástico de Bingham. Para as demais temperaturas, as variações de tensão cisalhante com a taxa de cisalhamento sugerem um comportamento que pode ser melhor aproximado por modelos de fluidos viscoplásticos para ambos os nanofluidos.
- Os resultados para o nanofluido 3, com a maior concentração de х. nanopartículas, não permitiram observação da mesma tendência de aumento da tensão cisalhante com o aumento da taxa de cisalhamento para as diferentes temperaturas empregadas. Para as temperaturas mais elevadas impostas e com taxas de cisalhamento inferiores a 132 s⁻¹, a tendência foi de decréscimo da tensão cisalhante com o aumento da taxa de cisalhamento. Uma possível justificativa seria a influência do surfactante utilizado na composição dos nanofluidos. Outra explicação pode estar relacionada aos mais elevados valores de viscosidade dinâmica associados ao nanofluido 3 que podem ter impedido a transferência de tensão entre o nanofluido e a haste do viscosímetro utilizado. Isto poderia resultar numa aparente diminuição da tensão cisalhante ("deslizamento" da haste no fluido) com o aumento da taxa de cisalhamento. A partir do maior realinhamento das nanopartículas e seus aglomerados ("clusters") na direção do escoamento cisalhante, com o aumento da taxa de cisalhamento, ocorreu o esperado aumento da tensão cisalhante para diferentes temperaturas, excetuando-se para as temperaturas mais elevadas impostas (de 15 °C a 30 °C).
- xi. Ajustes de dados de correlação de viscosidade dinâmica versus temperatura para os três nanofluidos foram realizados para equação de

decaimento exponencial (com temperatura em Kelvin), já desenvolvida na literatura, em que são consideradas tanto a temperatura como também a concentração volumétrica como variáveis. Os coeficientes de determinação indicaram bons ajustes e melhores que os obtidos para outras famílias de equações utilizadas. Os parâmetros de ajustes obtidos possibilitam, assim, a avaliação da influência também da concentração volumétrica de nanopartículas relacionada aos três nanofluidos.

xii. Foram também realizados ajustes matemáticos de curvas a partir dos dados medidos de viscosidade dinâmica versus taxa de cisalhamento. Todas as curvas foram melhor ajustadas a uma função de potência de acordo com modelo já conhecido na literatura ("Power Law") em relação a funções exponenciais. Os bons resultados dos ajustes matemáticos efetuados aos dados dos ensaios, ratificaram que os três nanofluidos disponibilizados para este trabalho têm comportamento não newtoniano.

6 Sugestões para Futuros Trabalhos

As principais sugestões desta dissertação, para a continuidade das investigações na mesma linha de pesquisa, são:

- Realizar ensaios com nanofluidos com as mesmas composições utilizadas neste trabalho (fluidos base, nanopartículas, modo de preparo etc), mas com diferentes concentrações volumétricas para avaliação de seus efeitos na viscosidade dinâmica e tensão cisalhante. A equação ajustada para a correlação das curvas "viscosidade dinâmica versus temperatura", neste trabalho, já permite a obtenção dos parâmetros de ajuste adicionais ("A" e "C") desde que se construam gráficos de "Ô versus concentração volumétrica (φ) com a relação "B/T" constante.
- ii. Utilizar um reômetro para medição da viscosidade dinâmica e da tensão cisalhante para diferentes temperaturas e taxas de cisalhamento com os três nanofluidos e comparar com os resultados obtidos neste trabalho. A utilização de taxas de cisalhamento mais baixas poderão favorecer a obtenção de valores mais aproximados para as tensões limites de escoamento, para diferentes temperatura, de forma a possibilitar ajustes das curvas "tensão cisalhante versus taxa de cisalhamento" para modelos de fluido plástico de Bingham e de fluido viscoplástico de Herschel-Bulkley.
- iii. Avaliar se o comportamento reológico observado apenas para o nanofluido 3, de decréscimo de tensão cisalhante com o aumento da taxa de cisalhamento, está relacionado, de fato, com sua maior concentração de nanopartículas e/ou limitação do viscosímetro para elevadas tensões cisalhantes.

- iv. Caso seja confirmado este comportamento para o nanofluido 3 (item anterior), realizar ensaios com os nanofluidos com as mesmas composições deste trabalho, mas com concentrações mais elevadas de nanopartículas. Concentrações elevadas de nanopartículas podem ter impacto sobre a hipótese do contínuo, principalmente para taxas de cisalhamento mais baixas e viscosidades dinâmicas mais elevadas.
- Realizar ensaios com os mesmos nanofluidos deste trabalho com outras taxas de cisalhamento (inferiores a 264 s⁻¹) para obtenção de novas curvas de "viscosidade dinâmica versus temperatura" de forma a complementar os resultados obtidos.
- vi. Realizar ensaios para medição de viscosidade dinâmica e tensão cisalhante para diferentes taxas de cisalhamento com os fluidos base dos nanofluidos utilizados neste trabalho para confirmar que são fluidos newtonianos.
- vii. Realizar ensaios com os mesmos nanofluidos deste trabalho sob temperaturas mais altas (acima de 30 °C) para verificação das tendências observadas. Temperaturas mais elevadas podem ser alcançadas mediante o uso do aparato experimental que já foi montado neste trabalho.
- Viii. Usar os parâmetros obtidos neste trabalho na avaliação e na modelagem de sistemas de refrigeração considerando a utilização dos três nanofluidos ensaiados como fluidos secundários.
 - ix. Realizar ensaios com os nanofluidos de nanotubos de carbono e de grafeno com concentrações de partículas distintas, de forma a possibilitar definição de qual das duas é a mais adequada à tarefa em função de custos e de outros parâmetros técnicos, tais como a condutividade térmica.

- Utilizar sistemas e softwares de aquisição de dados automáticos de forma a tornarem os procedimentos mais eficientes para a determinação dos parâmetros de escoamento de nanofluidos.
- xi. Aperfeiçoar o isolamento térmico do aparato experimental (mangueiras e acessórios) para se obter maior eficiência quanto à prevenção de perda de calor.
- xii. Utilizar um instrumento de melhor resolução para realizar a aferição da temperatura no interior da câmara de testes experimentais (dentro da jaqueta térmica).

7 Referências bibliográficas

ALADAG B., HALEFADL S., DONER N., MARÉ T., DURET S., ESTELLÉ P. **Experimental investigations of the viscosity of nanofluids at low temperatures**. Applied Energy, 97, p. 876-880, 2012.

ANOOP K.B., KABELAC S., SUNDARARAJAN T., DAS S.K. Rheological and flow characteristics of nanofluids: influence of electroviscous effects and particle agglomeration. J. Appl. Phys., 106 (3), 034909, 2009.

ASHRAE HVAC. Fundamentals Handbook. (SI). 892 p., 2001.

AZMI W.H., SHARMA K.V., MAMAT R., NAJAFI G., MOHAMAD M.S. The enhancement of effective thermal conductivity and effective dynamic viscosity of nanofluids: a review. Renewable and Sustainable Energy Reviews, 53, p. 1046-1058, 2016.

BANDARRA FILHO E.P., RIBATSKI G., PARISE J.A.R., PASSOS J.C. **Singlephase flow of nanofluids inside tubes.** Proceedings of the 12th Brazilian Congress of Thermal Engineering and Sciences. November 10-14, Belo Horizonte, MG, 2008.

BANDARRA FILHO E.P. **Publicação eletrônica** [mensagem pessoal], agosto de 2016.

BARNES H. A. A handbook of elementary rheology. Aberystwyth. Institute of Non-Newtonian Fluid Mechanics, University of Wales, 2000.

BATCHELOR G. The effect of brownian motion on the bulk stress in a suspension of spherical particles. J. Fluid Mech., 83 (01), p. 97–117, 1977.

BOBBO S. et ali. Viscosity of water based SWCNH and TiO2 nanofluids. Exp. Therm. Fluid Sci., 36, p. 65-71, 2012.

BOHNE D., Fischer S., Obermeier E. Thermal conductivity, density, viscosity and Prandtl-numbers of ethylene glycol-water mixtures. Ber. Bunsenges. Phys. Chem., 88, 739, 1984.

BRINKMAN H. The viscosity of concentrated suspensions and solutions. J. Chem. Phys., V.20, 571, 1952.

BUONGIORNO J. Convective transport in nanofluids. Journal of Heat Transfer, 128, p. 240-250, 2006.

CHANDRASEKAR M., SURESH S., CHANDRA BOSE A., Experimental investigations and theoretical determination of thermal conductivity and

viscosity of alumina/water nanofluid. Exp. Therm. Fluid Sci. 34 (2), p. 210-216, 2010.

CHEN H., DING Y., HE Y., TAN C. **Rheological behaviour of ethylene glycol based titania nanofluids.** Chem. Phys. Lett., 444 (4–6), p. 333–337, 2007.

CHEN H., YANG W., HE Y., DING Y., ZHANG L., TAN C., LAPKIN A. A. E BAVYKIN D. V. Heat transfer and flow behavior of aqueous suspensions of titanate nanotubes (Nanofluids). Powder Technology, 183, p. 63-72, 2008.

CHEN H., DING Y., LAPKIN A., FAN X. Rheological behavior of ethylene glycol titanate nanotube nanofluids. J. Nanoparticle Research, 11(6), p. 1513-1520, 2009.

CHEVALIER J., TILLEMENT O., AYELA F. Rheological properties of nanofluids flowing through microchannels. Appl. Phys. Lett., 91 (23), 233103, 2007.

CHOI, U.S. Enhancing thermal conductivity of fluid with nanoparticles. in: D.A.Siginer, H.P. Wang (Eds.). Developments and Applications of Non-Newtonian Flows, ASME FED-231, New York, p. 99–105, 1995.

CHOI U.S., XU X., KEBLINSKI P., YU W. Nanofluids can take the heat. Illinois: ANL, 9p. Relatório Técnico, 2002.

DAS S., CHOI S., PATEL H. Heat transfer in nanofluids: a review. Heat Transfer Eng. 27 (10), p. 3-19, 2006.

DAS S.K., NARAYAN G.P., BABY A.K. Survey on nucleate pool boiling of nanofluids: the effect of particle size relative to roughness. Journal of Nanoparticle Research.Vol 10, Issue 7, p. 1099–1108, 2008.

DAUNGTHONGSUK W., WONGWISES S. A critical review of convective heat transfer of nanofluids. Renew. Sustain. Energy Rev., 11 (5), p. 797-817, 2007.

EASTMAN J. A., CHOI U. S., LI S., THOMPSON L.J., LEE S. Enhanced thermal conductivity through the development of nanofluids. Volume 457 of Materials Research Society Symposium - Proceedings, 3–11. Materials Research Society, Pittsburgh, PA, USA, Boston, MA, USA, 1997.

EINSTEIN A. **Eineneuebestimmung der moleküldimensionen.** Ann. Phys. 324 (2), p. 289–306, 1906.

EINSTEIN A. Investigations on the theory of the brownian movement. Dover Publications, New York, 1956.

ELIAS ET AL. Experimental investigation on the thermo-physical properties of Al2O3 nanoparticles suspended in car radiator coolant. International Communications in Heat and Mass Transfer, 2014.

FERROUILLAT S., BONTEMPS A., RIBEIRO J.P., GRUSS J.A., SORIANO O. Hydraulic and heat transfer study of SiO2/water nanofluids in horizontal tubes with imposed wall temperature boundary conditions. International Journal of Heat and Fluid Flow, Vol. 32, p. 424-439, 2011.

GARG J., POUDEL B., CHIESA M., GORDON J., MA J., WANG J., REN Z., KANG Y., OHTANI H., NANDA J. Enhanced thermal conductivity and viscosity of copper nanoparticles in ethylene glycol nanofluid. J. Appl. Phys. 103, 074301, 2008.

GRAHAM A.L. On the viscosity of suspensions of solid spheres. Appl. Sci. Res. 37 (3), p. 275-286, 1981.

HALEFADL S., MARÉ T., ESTELLÉ P., MOHD-GHAZALI N. Experimental investigation of rheological behavior and pressure drop of aqueous suspensions of carbon nanotubes in a horizontal tube. Procedia Engineering, 56, p. 344-349, 2013.

HAN Z., FINA A. Thermal Conductivity of carbon nanotubes and their polymer nanocomposites: a review. Progress in Polymer Science. 36, p. 914-944, 2011.

HE Y., JIN Y., CHEN H., DING Y., CANG D., LU H. Heat transfer and flow behavior of aqueous suspensions of TiO2 nanoparticles (nanofluids) flowing upward through a vertical pipe. International Journal of Heat and Mass Transfer, 50 (11-12), p. 2272-2281, 2007.

HERIS S.Z., RAZBANI M.A., ESTELLÉ P., MAHIAN O. **Rheological behavior** of zinc-oxide nanolubricants. J. Dispers. Sci. Tecnol., 36, p. 1073-1079, 2015.

HOSOKAWA, M., NOGI, K., YOKOYAMA, T. Nanoparticle Technology Handbook. Ed. Elsevier, Netherlands, 2007.

HUNTSMAN. Ethylene Glycol, Diethylene Glycol, and Triethylene Glycol. Manual do Fabricante da empresa Huntsman, 1998.

IPCC. Informe especial IPCC/GETE sobre a proteção da camada de ozônio e o sistema climático mundial, questões referentes aos hidrofluorcarbonetos e aos perfluorcarbonetos, 2005.

KAKAÇ, S.; PRAMUANJAROENKIJ, A. **Review of Convective Heat Transfer Enhancement with Nanofluids.** International Journal of Heat and Mass Transfer, V. 52, p. 3187-3196, 2009.

KEBLINSKI, P.; EASTMAN, J.A.; CAHILL, D.G. Nanofluids for thermal transport. Materials Today, p.36-44, 2005.

KEBLINSKI, P., THOMIN, J. **Hydrodynamic field around a brownian particle.** In: Physical Review, E 73 (1) - Part 1, Jan. 2006.

KITANO T., KATAOKA T., SHIROTA T. An empirical equation of the relative viscosity of polymer melts filled with various inorganic fillers. Rheol. Acta, 20 (2), p. 207–209, 1981.

KOLE M., DEY T.K. Viscosity of alumina nanoparticles dispersed in car engine coolant. Experimental Thermal and Fluid Science, Vol 34 (6), p. 677-683, 2010.

KOLE M., DEY T.K., Effect of aggregation on the viscosity of copper oxidegear oil nanofluids. International Journal of Thermal Sciences, 2011.

KOLE M., DEY T.K., **Investigation of thermal conductivity, viscosity, and electrical conductivity of graphene based nanofluids.** Journal of Applied Physics. 113, 084307, 2013.

KRIEGER, I.M.; DOUGHERTY, T.J. A mechanism for non newtonian flow in suspensions of rigid spheres. Trans. Soc. Rheol. Vol 3, p. 137–152, 1959.

KULKARNI D.P., DAS D.K., CHUKWU G.A. **Temperature dependent rheological property of copper oxide nanoparticles suspension.** J. Nanosci. Nanotechnol., V. 6, p. 1150–1154, 2006.

KULKARNI D.P., DAS D.K., PATIL S.L. Effect of temperature on rheological properties of copper oxide nanoparticles dispersed in propylene glycol and water mixture. J. Nanosci. Nanotechnol., V.6, p. 1150–1154, 2007.

LOAIZA J.C.V. Simulação de um sistema de refrigeração operando com nanofluido como fluido secundário. Dissertação de Mestrado, Dept. de Engenharia Mecânica, PUC-Rio, 2009.

LONGO G.A., ZILIO C. Experimental measurement of thermophysical properties of oxide–water nano-fluids down to ice-point. Experimental Thermal and Fluid Science, 2011.

LU W. and FAN Q. Study for the particle's scale effect on some thermophysical properties of nanofluids by a simplified molecular dynamics method. Eng. Anal. Boundary Elem. 32 (4), p. 282-289, 2008.

LUNDGREN T.S. Slow flow through stationary random beds and suspensions of spheres. J. Fluid Mech. 51 (2), p. 273–299, 1972.

MAHBUBUL I.M., SAIDUR R., AMALINA M.A. Influence of particle concentration and temperature on thermal conductivity and viscosity of Al2O3/R141b nanorefrigerant. International Communications in Heat and Mass Transfer, 43, p. 100-104, 2013.

MAHBUBUL I.M., SAIDUR R., AMALINA M.A. Latest developments on the viscosity of nanofluids. International Journal of Heat and Mass Transfer, 55, p. 874-885, 2012.

MAHBUBUL I.M., KHALEDUZZAMAN S.S., SAIDUR R., AMALINA M.A. **Rheological behavior of Al2O3/R141b nanorefrigerant.** International Journal of Heat and Mass Transfer, 73, p. 118-123, 2014.

MAHBUBUL I.M., SHAHRUL I.M., KHALEDUZZAMAN S.S., SAIDUR R., AMALINA M.A., TURGUT A. **Experimental investigation on effect of ultrasonication duration on colloidal dispersion and thermophysical properties of alumina–water nanofluid.** International Journal of Heat and Mass Transfer, 88, p. 73-81, 2015.

MAIGA S.E.B., NGUYEN C.T., GALANIS N., ROY G. Heat transfer behaviours of nanofluids in a uniformly heated tube. Superlattices Microstruct, 35, p. 543-57, 2005.

MARÉ T., HALEFADL S., SOW O., ESTELLÉ P., DURET S., BAZANTAY F. Comparison of the thermal performances of two nanofluids at low temperature in a plate heat exchanger. Experimental Thermal and Fluid Science, 35, p.1535-1543, 2011.

MASOUMI N. SOHRABI N. AND BEHZADMEHR A. A new model for calculating the effective viscosity of nanofluids. J. Phys.D.Appl.Phys., 42 (5), 055501, 2009.

MASUDA H., EBATA A., TERAMAE K., AND HISHINUMA, N. Alteration of thermal conductivity and viscosity of liquid by dispersing ultra-fine particles (dispersion of Al2O3, SiO2, and TiO2 ultra-fine particles). Netsu Bussei, 7(4), p. 227–233, 1993.

MATERIAL SAFETY DATA SHEET - Manufacturer/Supplier: Graphene Supermarket. www.graphene-supermarket.com, Graphene Laboratories, Inc. 4603 Middle Country Road, Calverton, NY 11933, 2010.

MELINDER A. Properties of Secondary Working Fluids for Indirect Systems, IIR Book, 2010.

MINSTA H.A., ROY G., NGUYEN C.T., DOUCET D. New temperature dependent thermal conductivity data for water-based nanofluids. International Journal of Thermal Sciences, 48, p. 363–371, 2009.

MIRMOHAMMADI M.B.S.A. Investigation of thermal conductivity, viscosity and stability of nanofluids. Master of Science Thesis, Royal Institute of Technology (KTH), Department of Energy Technology, Estocolmo, Suécia, 2012.

MOTTA F.C. Caracterização da condutividade térmica, viscosidade dinâmica e ângulo de contato de nanofluidos baseados em partículas de alumina-gama em água. Tese de Mestrado. Escola de Engenharia de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos, 2012.
MURSHED S., LEONG K., YANG C. Thermophysical and electrokinetic properties of nanofluids – a critical review. Appl. Therm. Eng. 28 (17–18), p. 2109-2125, 2008.

NAMBURU P.K., KULKARNI D.P., MISRA D., DAS D.K. Viscosity of copper oxide nanoparticles dispersed in ethylene glycol and water mixture. Experimental Thermal and Fluid Sciences, 32, p. 397–402, 2007a.

NAMBURU P.K., KULKARNI, D.P., DANDEKAR, A., DAS, D.K. **Experimental investigation of viscosity and specific heat of silicon dioxide nanofluids.** Micro Nano Lett., 2(3), p. 67–71, 2007b.

NAMBURU P.K., DAS, D.K., TANGUTURI, K.M., VAJJHA, R.S. Numerical study of turbulent flow and heat transfer characteristics of nanofluids considering variable properties. International Journal of Thermal Sciences, 48 (2), p. 290-302, 2009.

NGUYEN C.T., DESGRANGES F., ROY G., GALANIS N., MARÉ T., BOUCHER S., H. ANGUEMINTSA. Temperature and particle-size dependent viscosity data for water-based nanofluids-hysteresis phenomenon. Int J Heat Fluid Flow, 28, p. 1492-1506, 2007.

NIKOS ET AL. Thermodynamic properties of water + ethylene glycol at 283.15, 293.15, 303.15, 313.15 K. J. Chem. Eng. Data, 43 (6), p. 989–993, 1998.

OFFICE OF ENVIROMENT, HEALTH AND SAFETY. Fact sheet, nanotechnology: guidelines for safe research practices, University of California No.73, 2007.

OLIVEIRA, G.A., Análise experimental do desempenho térmico de nanofluidos em radiadores automotivos. Tese de Doutorado. 180 fl., Universidade Federal de Uberlândia, Uberlândia, 2016.

PAK B.C., CHO, Y.I. Hydrodynamic and heat transfer study of dispersed fluids with submicron metallic oxide particles. Experimental Heat Transfer, V.11, p.151-170, 1998.

PASTORIZA-GALLEGO M.J., CASANOVA C., LEGIDO J.L., PINEIRO. CuO in water nanofluid: influence of particle size and polydispersity on volumetric behavior and viscosity. Fluid Phase Equilib, 300 (1-2), p. 188-196, 2011.

PHILIP. J., SHIMA, P.D. Thermal properties of nanofluids. Advances in Colloid and Interface Science. V. 83-184, p. 30-45, 2012.

PHUOC T.X., MASSOUDI M., CHEN R.H. Viscosity and thermal conductivity of nanofluids containing multi-walled carbon nanotubes stabilized by chitosan. Int. J. Thermal Science. 50 (1), p. 12-18, 2011.

PRASHER R., SONG D., WANG J., PHELAN P. Measurements of nanofluid viscosity and its implications for thermal applications. Appl. Phys Lett., 89 (13), 133108, 2006.

REID R., PRAUSNITZ J., SHERWOOD. **The properties of gases and liquids**. Forth ed., McGraw-Hill, New York, 1987.

SAHOO B. C., VAJJHA R. S., GANGULI R., CHUKWU G. A., DAS D. K. **Determination of rheological behavior of aluminum oxide nanofluid and development of new viscosity correlations.** Petroleum Science and Technology, 27, p. 1757–1770, 2009.

SHENDE R. The refrigerant industry's journey towards sustainability. Chapter 5, United Nations Environment Programme, August, 2007.

SUGANTHI K.S., ANUSHA N., RAJAN K.S. Low viscous ZnO propylene glycol: a potential coolant candidate. Journal of Nanoparticle Research, 15, 2013.

SUNDAR L.S., RAMANA E.V., SINGH K., DE SOUZA A.C.M. Viscosity of low volume concentrations of magnetic Fe3O4 nanoparticles dispersed in ethylene glycol and water mixture. Chemical Physics Letters, 554, p. 236-242, 2012.

SUNDAR L.S., SHARMA K.V., NAIK M.T., SINGH M.K. Empirical and theoretical correlations on viscosity of nanofluids: a review. Renewable and Sustainable Energy Reviews. 25, p. 670-686, 2013.

THOME J.R., RIBATSKI, G. **Boiling and two-phase flow in micro-channels.** In: Albert Renken; Volker Hessel; Yong Wang; Jaap Schouten; Jun-ichi Yoshida. Handbook of Micro Process Engineering, 2007.

TSENG W.J., LIN K.C. Rheology and colloidal structure of aqueos TiO2 nanoparticle suspensions. Mater Sci. Eng. A 355 (1-2), p. 186-192, 2003.

TURGUT A., TAVMAN I., CHIRTOC M., SCHUCHMANN H.P., SAUTER C., TAVMAN S. Thermal conductivity and viscosity measurements of waterbased TiO2 nanofluids. International Journal of Thermophysics, 30 (4), p. 1213-1226, 2009.

TURGUT A., SAGLAMAK S., DOGANAY S. Experimental investigation on thermal conductivity and viscosity of nanofluids: particle size effect. J. Fac. Eng. Archit Gazi Univ. 31 (1), p. 95-103, 2016.

VAJJHA R.S., DAS D. K., CHUKWU G.A. An experimental determination of the viscosity of propylene glycol/water based nanofluids and development of new correlations. Journal of Fluids Engineering, 137, 2015.

VAKILI-NEZHAAD G., DORANY A. Effect of single-walled carbon nanotube on the viscosity of lubricants. Energy Procedia, 14, p. 512-517, 2012. VASCONCELOS A.A., GÓMEZ A.O.C., BANDARRA FILHO E.P., PARISE, J.A.R. Experimental evaluation of SWCNT- water nanofluid as a secondary fluid in a refrigeration system. V.111, p. 1487-1492, 2017.

VISCOTECH HISPANIA SL. User Manual Version 7.09, Myr Rotary Viscometer serie VR 3000, 2011.

WANG X , XU, S.U.S. CHOI. Thermal conductivity of nanoparticle–fluid mixture. J. Thermophys.Heat Transfer. V. 13 (4), p. 474–480, 1999.

WHITE F.M. Viscous Fluid Flow, McGraw-Hill, New York, 1991.

WILLIAMS W., BUONGIORNO J., HU L.W. Experimental investigation of turbulent convective heat transfer and pressure loss of alumina/water and zirconia/water nanoparticle colloids (nanofluids) in horizontal tubes. J. Heat Transfer, 130(4), 042412, 2008.

XING M., YU J., WANG R. Thermo-physical properties of water-based single-walled carbon nanotube nanofluid as advanced coolant. Applied Thermal Engineering, V. 87, 2015.

XUAN Y., ROETZEL W., Conceptions for heat transfer correlation of nanofluids. International Journal of Heat and Mass Transfer. 43, p. 3701-3707, 2000.

XUAN Y., LI Q. Heat transfer enhancement of nanofluids. International Journal of Heat and Fluid Flow, V. 21, p. 58–64, 2000.

YAPICI K., CAKMAK N.K., ILHAN N., ULUDAG Y. **Rheological** characterization of polyethylene glycol based TiO2 nanofluids. Korea-Australia Rheology Journal. V. 26, p. 355-363, 2014.

YANG Y., ZHANG Z.G., GRULKE E.A., ANDERSON W.B., WU G. Heat transfer properties of nanoparticle-in-fluid dispersions (nanofluids) in laminar flow. International Journal of Heat and Mass transfer, 48 (6), p. 1107-1116, 2005.

YU W., FRANCE D.M., CHOI, S., ROUTBORT. **Review and assessment of nanofluid technology for transportation and other applications.** Energy Systems Division, Argonne National Laboratory, 2007.

YU W., XIE H., LI Y., CHEN L. Experimental investigation on thermal conductivity and viscosity of aluminum nitride nanofluid. Particuology, 9, p. 187-191, 2011.

ZHOU S.Q., NI R., FUNFSCHILLING D. Effects of shear rate and temperature on viscosity of alumina polyalphaolefins nanofluids. Journal of Applied Physics, 107(5), 2010.

ZHU H., LI C., WU D., ZHANG C., YIN Y., Preparation characterization viscosity and thermal conductivity of *CaCO*₃ aqueos nanofluids. Sci. China Technol. Sci.53 (2), p. 360-368, 2010.

ZYLA G., CHOLEWA M., WITEK A. Dependence of viscosity of suspensions of ceramic nanopowders in ethyl alcohol on concentration and temperature. Nanoscale Research Letters, 2012.

ZYLA G., CHOLEWA M., WITEK A. Rheological properties of diethylene glycol-based MgAl2O4 nanofluids. The Royal Society of Chemistry, 2013.

Apêndice A Cálculos e Procedimentos da Preparação da Mistura do Fluido Base no Laboratório

O objetivo no preparo do laboratório de química era de obter uma mistura de 70%/30% em volume de água e etileno glicol, respectivamente. No entanto, para auxiliar no preparo dos fluidos, só havia disponível no laboratório uma proveta e uma balança com limitação de pesagem. A limitação da pesagem na balança era de 60 gramas = [220 g (capacidade máxima) - 160 g (massa da garrafa)]. Portanto, a massa total da mistura deveria ser estimada considerando essa limitação.

Considerando um volume total da mistura de 50 ml, por exemplo, temos:

$$V_{Agua} + V_{Etilenoglicol} = 50 ml \tag{A.1}$$

$$V_{Aaua} = 0,70 \times 50 = 35 \, ml \tag{A.2}$$

$$V_{Etilenoglicol} = 0,30 \times 50 = 15 ml \tag{A.3}$$

Usando os valores de referência de densidade de Bohne *et al* (1984) a 20 °C ($\rho_{Água} = 1,00 \frac{g}{ml}, \rho_{Etilenoglicol} = 1,1155 \frac{g}{ml}$), e para um volume de 50 ml acima, temos as seguintes massas totais:

$$M_{Aaua} = 1 \times 35 = 35 g$$
 (A.4)

$$M_{Etilenoglicol} = 1,1155 \times 15 = 16,7325 g \tag{A.5}$$

Portanto, para um volume de 50 ml, a massa total da mistura é igual a 51,7325 gramas e a sua densidade (massa específica) igual a

$$\rho_{mistura} = \frac{M_{mistura}}{V_{mistura}} = \frac{51,7325}{50} = 1,035\frac{g}{ml} \tag{A.6}$$

De uma forma geral, os percentuais em peso, necessários para preparar a mistura de água com etileno glicol são:

Percentual de Água
$$=$$
 $\frac{35 g}{51,7325 g}$ $=$ 67,66 % (A.7)

Percentual de Etilenoglicol =
$$\frac{16,7325 \ g}{51,7325 \ g}$$
 = 32,34 % (A.8)

As proporções acima garantem, aproximadamente, uma mistura (de etileno glicol com água) a 30% em volume de etileno glicol.

Como há uma limitação da balança, foi adotado um valor máximo igual a 50 g para a mistura de etileno glicol com água para não ultrapassar o valor permitido. Portanto, os valores utilizados para cada substância, para o preparo da mistura, seguem indicados abaixo:

$$M_{Agua} = 50 \ g \times 67,66\% = 33,83 \ g \tag{A.9}$$

$$M_{Etilenoglicol} = 50 \ g \times 32,34\% = 16,17 \ g \tag{A.10}$$

Então, as medições de massa na balança deveriam se aproximar o máximo possível desses valores.

Utilizando-se uma proveta (de resolução de 1 ml), foram inseridos os volumes de líquido corretos de cada uma das substâncias e despejados em garrafas que haviam sido devidamente utilizadas para tarar a balança. Os dados lidos na balança foram:

Massa de Água	Massa de Etileno Glicol	Massa da mistura
33,82 g	16,26 g	48,88 g

Na transferência de água de uma garrafa para a outra garrafa, houve perda de água, fazendo com que a leituras da massa da mistura não fosse igual à soma das duas primeiras leituras. Pode ser considerado um valor de massa real de água usado na mistura igual a 32,62 g (= 48,88 g -16,26 g), uma vez que a medição da massa da mistura foi realizada na segunda garrafa.

A densidade da mistura também foi obtida utilizando um picnômetro de 25 ml, que é um instrumento que faz a medição de densidade de líquidos mediante duas leituras na balança: uma medida é feita com o instrumento vazio e a outra com ele cheio do líquido de medição. Com isso feito, o instrumento forneceu uma densidade de:

$$\rho_{mistura} = 1,116 \ g/ml$$

Cálculos das Incertezas na Preparação da Mistura do Fluido Base dos Nanofluidos (70% de Água Destilada e 30% de Etileno Glicol em Volume)

A fração volumétrica de água destilada na mistura de fluidos é calculada pela seguinte equação:

$$\varphi_{Agua,vol} = \frac{V_I + V_{II} + V_{III}}{V_I + V_{II} + V_{III} + V_{IV}}$$
(A.11)

Em que " V_I, V_{II}, V_{III} " foram as medidas de volume das porções de água realizadas com uma proveta. E " V_{IV} " foi a medida de volume da porção de etileno glicol também realizada com uma proveta.

Neste trabalho, foi preparada uma solução de volume total de mistura de 300 ml, em que V_I =100 ml, V_{II} =100 ml, V_{III} =10 ml e V_{IV} =90 ml, $\varphi_{Agua,vol}$ =0,7 e $\varphi_{EG,vol}$ =0,3, sendo essas frações volumétricas calculadas mediante a equação acima.

Pode-se estimar a incerteza de uma grandeza física pela expressão de Kline e Mcclintock (1953) (uma das mais usadas para cálculos de incertezas experimentais):

$$\delta_{y} = \sqrt{\sum_{i=1}^{k} (\frac{\partial y}{\partial x_{i}} \delta_{x_{i}})^{2}}$$
(A.12)

Em que "y" é uma grandeza física e função matemática das variáveis experimentais (obtidas diretamente do processo de medição) " x_i ".

Seguindo a expressão A.12, tem-se que a incerteza experimental da fração volumétrica de água é dada por:

$$\delta_{\varphi_{\acute{A}gua,vol}} =$$

$$\sqrt{\left(\frac{\partial\varphi_{\dot{A}gua,vol}}{\partial V_{I}}\delta_{V_{I}}\right)^{2} + \left(\frac{\partial\varphi_{\dot{A}gua,vol}}{\partial V_{II}}\delta_{V_{II}}\right)^{2} + \left(\frac{\partial\varphi_{\dot{A}gua,vol}}{\partial V_{III}}\delta_{V_{III}}\right)^{2} + \left(\frac{\partial\varphi_{\dot{A}gua,vol}}{\partial V_{IV}}\delta_{V_{IV}}\right)^{2}}{(A.13)}$$

A1

Então, é necessário calcular as derivadas parciais e as incertezas de cada uma das quatro medidas de volume para se obter a incerteza da fração volumétrica.

As derivadas parciais da fração volumétrica em relação às medidas de volume deverão ser calculadas pela regra da derivada do quociente com respeito a cada uma delas:

$$\frac{\partial \varphi_{Agua,vol}}{\partial V_{I}} = \frac{\partial \left(\frac{V_{I} + V_{II} + V_{III}}{V_{I} + V_{III} + V_{III}}\right)}{\partial V_{I}}$$
$$= \frac{\frac{\partial (V_{I} + V_{II} + V_{III})}{\partial V_{I}} \times (V_{I} + V_{II} + V_{III} + V_{IV}) - (V_{I} + V_{II} + V_{III}) \times \frac{\partial (V_{I} + V_{III} + V_{III})}{\partial V_{I}}}{(V_{I} + V_{II} + V_{III} + V_{III})^{2}}$$

$$=\frac{1\times(V_{I}+V_{II}+V_{III}+V_{IV})-(V_{I}+V_{II}+V_{III})\times1}{(V_{I}+V_{II}+V_{III}+V_{IV})^{2}}=\frac{300-210}{300^{2}}=10^{-3}$$
(A.14)

Seguindo a mesma regra de derivação, as contas são análogas para as variáveis " V_{II} " e " V_{III} " e as derivadas chegam ao mesmo valor. Portanto:

$$\frac{\partial \varphi_{\dot{A}gua,vol}}{\partial V_{I}} = \frac{\partial \varphi_{\dot{A}gua,vol}}{\partial V_{II}} = \frac{\partial \varphi_{\dot{A}gua,vol}}{\partial V_{III}} = 10^{-3}$$
(A.15)

A quarta derivada parcial segue um cálculo diferente:

$$\frac{\partial \varphi_{Agua,vol}}{\partial V_{IV}} = \frac{\partial \left(\frac{V_I + V_{II} + V_{III}}{V_I + V_{III} + V_{IV}}\right)}{\partial V_{IV}}$$

$$=\frac{\frac{\partial(V_{I}+V_{II}+V_{III})}{\partial V_{IV}} \times (V_{I}+V_{II}+V_{III}+V_{IV}) - (V_{I}+V_{II}+V_{III}) \times \frac{\partial(V_{I}+V_{II}+V_{III}+V_{IV})}{\partial V_{IV}}}{(V_{I}+V_{II}+V_{III}+V_{IV})^{2}}$$

$$=\frac{-(V_I+V_{II}+V_{III})*1}{(V_I+V_{II}+V_{III}+V_{IV})^2}=\frac{-210}{300^2}=-2,3\times10^{-3}$$
 (A.16)

Para o cálculo das incertezas experimentais associadas às medidas de volume, pode-se utilizar uma distribuição estatística para estimar incertezas a

partir das resoluções dos instrumentos de medição, que também são denominadas de "incertezas do tipo B".

Uma distribuição estatística amplamente utilizada na literatura para essa finalidade é a distribuição retangular (ou uniforme) em que considera a variabilidade da grandeza de entrada (neste caso, as medições de volume obtidas por uma proveta) tal que a base do retângulo é a resolução do instrumento. A equação que calcula essa incerteza de acordo com essa distribuição é a seguinte:

$$\delta_{DistribuiçãoRetangular} = \frac{Resolução}{2 \times \sqrt{3}}$$
(A. 17)

Usando essa expressão para calcular as incertezas das medições de volume (o valor da resolução é o mesmo para todas as medidas), obtém-se que:

$$\delta_{V_I} = \delta_{V_{II}} = \delta_{V_{III}} = \delta_{V_{IV}} = \frac{Resolução}{2 \times \sqrt{3}} = \frac{1ml}{2 \times \sqrt{3}} = 0,289 \ ml$$
 (A. 18)

Deste modo, com todos os termos da expressão de "Kline e Mcclintock" calculados, é possível utilizá-la para que a incerteza experimental da fração volumétrica de água seja obtida:

$$\delta_{\varphi_{Agua,vol}} = \sqrt{(0,289 \times 10^{-3})^2 + (0,289 \times 10^{-3})^2 + (0,289 \times 10^{-3})^2 + (-2,3 \times 0,289 \times 10^{-3})^2}$$
$$= 8,31 \times 10^{-4}$$
(A. 19)

Portanto, a fração volumétrica da água assume o seguinte valor:

0

$$\varphi_{Agua,vol} = 0.7 \pm 8.31 \times 10^{-4} \tag{A.20}$$

A incerteza da fração volumétrica de etileno glicol pode ser calculada pela mesma expressão de "Kline e Mcclintock":

$$\varphi_{EG,vol} = 1 - \varphi_{Agua,vol} \tag{A.21}$$

$$\delta_{\varphi_{EG,vol}} = \sqrt{\left(\frac{\partial \varphi_{EG,vol}}{\partial \varphi_{Agua,vol}} \times \delta_{\varphi_{Agua,vol}}\right)^2} = \frac{\partial \varphi_{EG,vol}}{\partial \varphi_{Agua,vol}} \times \delta_{\varphi_{Agua,vol}} = -8,31 \times 10^{-4}$$

$$(A.22)$$

Ou seja, a incerteza da fração volumétrica do etileno glicol é igual ao da água. Com isso, esta grandeza é representada por:

$$\varphi_{EG,vol} = 0.3 \pm 8.31 \times 10^{-4} \tag{A.23}$$

A.2 Cálculos e Dados da Preparação das Outras Misturas no Laboratório

No preparo das outras duas misturas de etileno glicol e água destilada (solução de 50% em massa de etileno glicol e solução de 30% em massa de etileno glicol) não é incluso o passo de medições de volume com uma proveta no roteiro, já que o objetivo final nesses preparos é de preparar apenas as misturas sob especificação das massas. Desta forma, o roteiro "IV" deste apêndice também foi seguido para estas duas misturas com exceção do item "2".

Nos preparos, o objetivo foi de obter uma mistura de 35 gramas de água com 35 gramas de etileno glicol na primeira solução e uma mistura de 35 gramas de água e 15 gramas de etileno glicol na segunda solução. As quantidades experimentais medidas na balança no laboratório das substâncias foram as seguintes:

Mistura 1 (30% em massa de etileno glicol):

Massa de Água	Massa de Etileno Glicol	Massa da mistura
35,04 g	15,06 g	49,61 g

Mistura 2 (50% em massa de etileno glicol):

Massa de Água	Massa de Etileno Glicol	Massa da mistura
35,08 g	34,94 g	>68 g

Roteiro da Preparação da Mistura do Fluido Base mediante a Pesagem das Substâncias em uma Balança

O processo de preparação da mistura de água destilada com etileno glicol deve seguir uma medição das massas dessas substâncias para garantir a proporção correta das mesmas (70% de água com 30% de etileno glicol em volume) na solução. Esta verificação consiste nos seguintes passos:

- i. Medir a temperatura do laboratório;
- Repetir o preparo dos dois fluidos pelo processo de medição de volumes. Sem misturar os dois fluidos, colocá-los em recipientes separados;
- iii. Com o conhecimento das massas dos recipientes, tarar devidamente a balança;
- iv. Retirar ou acrescentar quantidades devidas das substâncias dos recipientes até que as massas de água destilada e de etileno glicol sejam 33,83 gramas e 16,17 gramas, respectivamente, sendo o somatório das massas igual a 50 gramas (ou proceder a medição da massa de apenas uma das substâncias e depois da mistura);
- V. Calcular a concentração resultante, em volume, utilizando as densidades de cada substância na temperatura reinante no laboratório;
- vi. Misturar os dois fluidos num mesmo recipiente até formar uma mistura homogênea;
- vii. Medir a massa e volume da mistura; e
- viii. Medir densidade (massa específica) da mistura.

A.3

Apêndice B Precauções quanto ao Manuseio dos Nanofluidos durante os Ensaios

Durante os ensaios com os nanofluidos, cuidados especiais tiveram que ser tomados tendo em vista que as nanopartículas podem oferecer riscos potenciais à saúde humana. A toxicologia desses materiais ainda não é completamente conhecida.

De um modo geral, no manuseio de nanopartículas, as principais vias de ingresso que devem ser evitadas são: *inalação*, ingestão, contato dérmico e injeção. Esta última via de exposição não foi alvo de atenção já que não foram utilizadas seringas com agulhas durante os ensaios.

As questões de segurança para as atividades experimentais deste trabalho demandaram, basicamente, precauções no manuseio dos nanomateriais no laboratório. Em caso de exposição indesejada (ou acidental) a uma ou mais vias de ingresso citadas, a depender do nível de intensidade, medidas de primeiros socorros (como as listadas mais abaixo) devem ser seguidas já em laboratório até que um atendimento médico esteja disponível.

Tendo em vista que as medidas de precaução para se evitar as citadas vias de ingresso são essencialmente as mesmas, independente do nanofluido, optou-se por utilizar as mesmas medidas abaixo, para todos os nanofluidos, considerandose sempre as mais restritivas.

Conforme os manuais dos fabricantes do grafeno e dos nanotubos de carbono de paredes múltiplas, as principais medidas de precaução são:

- i. Evitar alimentos e bebidas no ambiente de laboratório;
- Usar máscara de pó de alta eficiência. Usar respirador adequado quando altas concentrações estiverem presentes, principalmente com o manuseio de grafeno;
- iii. Usar protetor para as mãos (luvas impermeáveis);
- iv. Usar protetor para os olhos (óculos de segurança);

- v. Usar roupa de trabalho que inclua calça e jaleco apropriados para o manuseio de nanofluidos;
- vi. Utilizar botas de borracha;
- vii. Em caso de contaminação da roupa de trabalho, proceder a sua imediata remoção e seu descarte; e
- viii. Lavar as mãos antes das pausas e no final do trabalho.

Para os ensaios desta dissertação, não foram utilizadas nanopartículas em pó ou numa matriz sólida. Os ensaios se restringiram ao manuseio apenas de nanofluidos já preparados com as nanopartículas em suspensão. O risco de exposição por inalação é bem mais reduzido nesta forma, em comparação ao manuseio de nanopartículas que forem produzidas sob a forma de pós finos, poeiras ou materiais empoeirados. As principais vias de exposição neste trabalho, portanto, foram as de contato dérmico e de ingestão acidental. A pesquisa pela universidade "University of South Australia" de 2017, aponta que, na maioria dos cenários, os mesmos controles de segurança que são eficazes para produtos químicos perigosos também são eficazes para controlar a exposição aos nanomateriais, como o uso de EPI's de laboratório e uma ventilação de exaustão local.

Caso haja alguma exposição acidental, adotar as medidas de primeiros socorros listadas abaixo:

- i. Caso haja ingestão acidental, lavar a boca com água em abundância;
- Caso haja inalação acidental, sair imediatamente do laboratório para ambiente de ar fresco. Se a respiração estiver difícil, utilizar balão com oxigênio;
- iii. Caso haja contato dérmico, lavar a área afetada com sabão e com quantidade de água em abundância; e
- iv. Em caso de contato com os olhos, lavar os olhos com água em abundância por, pelo menos, 15 minutos.

As rotinas dos ensaios que apresentaram maiores riscos potenciais de exposição foram:

- i. Colocação do nanofluido na câmara de teste;
- ii. Respingo do nanofluido durante a aferição dos parâmetros; e
- iii. Descarte do nanofluido em recipiente específico de vidro.

Cuidados especiais foram seguidos na limpeza de pequenos derrames acidentais, destacando-se o uso imediato de panos úmidos e papel toalha para se evitar a formação de aerossóis. O uso dos EPI's foi fundamental em todas as situações.

As amostras de nanofluidos ensaiadas foram descartadas em recipientes de vidro que foram identificados devidamente para seu destino final fora do campus da universidade. Materiais contaminados tais como papel toalha e panos úmidos também foram descartadas como possíveis contaminantes e tiveram o mesmo tratamento que as amostras de nanofluidos ensaiadas.

Manuais de Segurança Consultados:

- Purdue University, Nanoparticle Safety and Health Guidelines, 2010.
 [Endereço na internet: <u>https://www.purdue.edu/ehps/rem/home/booklets/nanopolicy.pdf]</u>
- ii. Fact Sheet, Nanotechnology: Guidelines for Safe Research Practices, Office of Enviroment, Health and Safety, University of California No.73, 2007.
- iii. Material Safety Data Sheet- (Grafeno) Manufacturer/Supplier:Graphene Supermarket www.graphene-supermarket.com Graphene Laboratories, Inc.4603 Middle Country Road, Calverton, NY 11933, 2010.
- iv. CNT Co., Ltd. Material Safety Data Sheet- (Nanotubos de Carbono de Paredes Múltiplas) MANUFACTURER C-2116 The #1st World officetel, 4-1 Songdo-dong Yeonsu-gu Incheon, Korea, 406-840, 2010.
- v. University of South Australia, Safe Management of Chemical, Safety and Wellbeing Team, January 2017.

Apêndice C Análise de Incertezas Experimentais das Medidas com os Nanofluidos

C.1 Viscosidade Dinâmica

As medições de viscosidade realizadas com as amostras de nanofluidos, neste trabalho, possuem incertezas em seus valores que estão, basicamente, associadas à acurácia do viscosímetro (incertezas do tipo "B"). Isso se deve pelo fato de que as incertezas associadas à variação dos valores das medidas podem ser consideradas desprezíveis (incertezas do tipo "A").

A acurácia do viscosímetro utilizado neste trabalho é de \pm 1% da escala total. A escala total, por sua vez, varia de acordo com a haste utilizada e a rotação aplicada no procedimento de ensaio. Como só foi utilizada a haste "TL5" para realização dos ensaios deste trabalho, só serão exibidas as suas respectivas escalas ou faixas de medição da viscosidade na tabela abaixo:

Rotação (rpm)	Escala total (mPa·s)
200	15
100	30
60	50
50	60
30	100
20	150

Tabela C.1 – Escalas totais associadas às rotações do viscosímetro.

Portanto, as incertezas das medidas de viscosidade dinâmica realizadas nas amostras deste trabalho assumem os valores desta tabela:

Tabela C.2 – Incertezas experimentais das medidas de viscosidade.

Rotação (rpm)	Incertezas experimentais (mPa·s)
200	$\pm 0,15$
100	$\pm 0,3$
60	$\pm 0,5$
50	$\pm 0,6$
30	\pm 1,0
20	$\pm 1,5$

C.2 Temperatura

Na análise das incertezas experimentais dos valores medidos de temperatura, também pode ser feita a mesma hipótese de que a variação nos valores das medidas foi muito pequena e considerar apenas a acurácia do instrumento de medição.

Neste caso, a acurácia do sensor de temperatura utilizado neste trabalho é de $\pm 0,1$ °C. Isto significa que a incerteza experimental para todas as medidas realizadas de temperatura deste trabalho é de $\pm 0,1$ °C.