

**UNIVERSIDADE FEDERAL DE SANTA CATARINA  
DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA QUÍMICA E  
ENGENHARIA DE ALIMENTOS  
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA  
QUÍMICA**

**JÚLIA CRISTIÊ KESSLER**

**COMPORTAMENTO REOLÓGICO DE UMA SUSPENSÃO  
AQUOSA DE NANOPRATA SOB ALTO CISALHAMENTO**

**FLORIANÓPOLIS  
2017**



Júlia Cristiê Kessler

COMPORTAMENTO REOLÓGICO DE UMA SUSPENSÃO  
AQUOSA DE NANOPRATA SOB ALTO CISALHAMENTO

Dissertação submetida ao Programa de  
Pós-Graduação em Engenharia  
Química da Universidade Federal de  
Santa Catarina para a obtenção do grau  
de mestre em Engenharia Química.

Orientadora: Prof.<sup>a</sup> Dr.<sup>a</sup> Cíntia Soares

Coorientadores: Prof. Dr. Dachamir  
Hotza e Prof. Dr. Natan Padoin

Florianópolis  
2017

Ficha de identificação da obra elaborada pelo autor  
através do Programa de Geração Automática da Biblioteca Universitária  
da UFSC.

KESSLER, JÚLIA CRISTIÊ

Comportamento Reológico de Uma Suspensão Aquosa de Nanoprata sob  
Alto Cisalhamento / Júlia Cristiê Kessler; Orientadora, Cíntia Soares ;  
Coorientador, Dachamir Hotza ; Coorientador, Natan Padoin. 2017.  
Florianópolis, SC.

112 p.

Dissertação (mestrado) – Universidade Federal de Santa Catarina, Centro  
Tecnológico. Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química.

Inclui referências

1. Engenharia Química. 2. Reologia. 3. Modificação superficial. 4.  
Nanopartículas. 5. Nanofluido. I. SOARES, CÍNTIA. II. HOTZA, DACHAMIR.  
III. PADOIN, NATAN. IV. Universidade Federal de Santa Catarina. Programa  
de Pós-Graduação em Engenharia Química. V. Título.

# **Comportamento Reológico de uma Suspensão Aquosa de Nanoprata sob Alto Cisalhamento**

**Júlia Cristião Kessler**

Dissertação foi julgada adequada para obtenção do título de Mestre em Engenharia Química, área de Concentração de **Desenvolvimento de Processos Químicos e Biotecnológicos** e aprovada em sua forma final pelo Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química da Universidade Federal de Santa Catarina.

---

Prof<sup>a</sup>. Dr<sup>a</sup>. Cintia Soares  
**Orientadora**

---

Prof. Dr. Dachamir Hotza  
**coorientador**

---

Prof. Dr. Natan Padoin  
**coorientador**

---

Prof<sup>a</sup>. Dr<sup>a</sup>. Cintia Soares  
**Orientadora**

## **Banca Examinadora:**

---

Prof. Dr. Marco Dí Luccio

---

Dr<sup>a</sup>. Andréa Granada Ferreira

---

Dr. Mateus Vieira Carlesso

**Florianópolis, 14 de junho de 2017**



Este trabalho é dedicado às pessoas de espírito leve.





## AGRADECIMENTOS

Àqueles que depositaram em mim confiança, sabedoria e, de boa fé, acreditaram no meu potencial.

Às forças superiores, pela energização e proteção.

Aos docentes, em especial à minha orientadora Prof.<sup>a</sup> Dr.<sup>a</sup> Cíntia Soares e aos meus coorientadores Prof. Dr. Dachamir Hotza e Prof. Dr. Natan Padoin, pela motivação e ensinamentos.

À minha mãe, Zaneti Delarmelin, e ao meu pai, Lúcio Simão Kessler, pelo amor incondicional, acolhimento e paciência.

Ao meu companheiro de vida, Sálvio Lima de Carvalho Neto.

Às minhas irmãs do coração, Délis Brand, Patrícia Walter e Stephany Rezende.

À Harlei Zilles, pelo exemplo e carinho.

Aos colegas de pós-graduação e laboratório: Camila Gonçalves, Camila Rodrigues, Eliana Wakassugui, Francesca Albino, Francisco Vicente, Frederico Mattoso, Gabriela Zanghelini, Giorgio Miraglia, Janaína Nones, Jaqueline Brotto, Jarina Moreira, Jonas Valente, Leidiani Müller, Luana Locks, Luiz Flores, Lusitâneo Macuvele, Marla Chraim, Priscila Lemes e Rozineide Boca Santa, agradeço a colaboração e amizade.

À TNS, pelos conhecimentos compartilhados.

Ao Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico (CNPq), pela concessão da bolsa de estudos.

À Universidade Federal de Santa Catarina (UFSC), ao Laboratório de Materiais e Corrosão (LABMAC), ao Laboratório de Materiais Cerâmicos e Compósitos (CERMAT), ao Laboratório de Controle e Processos de Polimerização (LCP) e ao Laboratório Central de Microscopia Eletrônica (LCME), pela oportunidade e disponibilidade.

Muito obrigada!



“A natureza parece ter escondido no fundo do nosso espírito todos os talentos e habilidades que desconhecemos; só as paixões conseguem trazê-las à superfície, e dar-nos às vezes ideias mais acertadas e concretas que a arte não saberia fazer.”  
(François de La Rochefoucauld, 1613-1680)



## RESUMO

KESSLER, JÚLIA C. **Comportamento reológico de uma suspensão aquosa de nanop prata sob alto cisalhamento.** 2017. 112p. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química). Universidade Federal de Santa Catarina. Florianópolis – SC.

Estruturas com dimensão nanométrica possuem alta área superficial, e conseqüentemente suas características intrínsecas são potencializadas. No entanto, uma forte inclinação à aglomeração de partículas pode ser notada e evitada a partir de mecanismos protetores, como a estabilização estérica e/ou eletrostática. Portanto, o objetivo deste trabalho foi determinar o comportamento reológico de uma suspensão aquosa de nanop prata, estabilizada em um surfactante à base de aminosilano, simulando o efeito do escoamento em confinamento. Nanopartículas esféricas e bem distribuídas com tamanho médio de 21 nm e concentração de 0,0091 vol%, dispersas em uma suspensão com densidade de 0,9985 g·mL<sup>-1</sup> a 25 °C, foram submetidas a procedimentos de caracterização física e química. A suspensão foi investigada em 3 níveis de estabilidade, conforme determinado pelo potencial zeta: máxima (41,73 mV, pH 4,3), intermediária (10,44 mV, pH 7,4), e mínima (0,74 mV, pH 8,6). A carga superficial das nanopartículas se manteve positiva e a formação de aglomerados não foi observada. Assim, em função do recobrimento estérico das nanopartículas, somado a uma dupla camada elétrica formada pela ionização de grupos amino do surfactante, presume-se que a estabilização tenha caráter eletroestérico. Taxas de cisalhamento variando de 50 a 1000 s<sup>-1</sup>, e tensões de cisalhamento entre 0,02 e 1,20 Pa, nas temperaturas de 15, 25 e 35 °C foram empregadas na reometria. O comportamento reológico foi mensurado para tamanhos de fenda de 100, 300, ou 500 µm e ajustou-se à lei da potência, com uma correlação de 0,9991. Uma tendência ao comportamento dilatante foi observada para o maior tamanho de fenda (500 µm). Em repouso, os grupos hidroxílicos de superfície foram bloqueados pelo recobrimento estérico das nanopartículas de prata, evitando a formação de aglomerados. Sob altas taxas de cisalhamento, interações nanopartícula-OH podem ter causado a redução do espaço intermolecular. Dessa forma, o raio equivalente foi aumentado, a mobilidade das partículas diminuída e a viscosidade da nanossuspensão elevada. O comportamento foi observado com menor intensidade em condições de confinamento a 100 µm, com diferenças de até 60% nas viscosidades mensuradas. Além disso, nos intervalos de pH avaliados,

não houve variação do comportamento reológico e a viscosidade não se mostrou dependente do tempo. Ainda, com o aumento da temperatura, menores valores de viscosidade foram obtidos. Devido à natureza hidrofóbica da nanopartícula estabilizada e às forças atrativas entre o nanofluido e a superfície de aço inoxidável usada nas análises de reometria, a tensão superficial média foi de  $38,7 \text{ mN}\cdot\text{m}^{-1}$ , com ângulo de contato médio de  $71,5^\circ$ .

**Palavras-chave:** Reologia. Modificação superficial. Nanopartículas. Nanofluido. Estabilidade.

## ABSTRACT

KESSLER, JÚLIA C. **Rheological behavior of an aqueous suspension of nanosilver under high shear**. 2017. 112p. Dissertation (Master in Chemical Engineering). Federal University of Santa Catarina. Florianópolis – SC.

Structures with nanometric dimension present large surface area and, consequently, their intrinsic characteristics are enhanced. However, a strong tendency to particle agglomeration can be noticed and avoided through protective mechanisms, such as steric and/or electrostatic stabilization. Thus, the aim of this work was to determine the rheological behavior of an aqueous suspension of nanosilver particles, stabilized with an aminosilane-based surfactant, simulating the effect of flow inside confinement. Spherical and well distributed nanoparticles with an average size of 21 nm and concentration of 0.0091 vol%, dispersed in a suspension with density of  $0.9985 \text{ g}\cdot\text{mL}^{-1}$  at  $25 \text{ }^\circ\text{C}$ , were submitted to physical and chemical characterization. Suspension was investigated in 3 stability levels, as determined by the zeta potential: high (41.73 mV, pH 4.3), medium (10.44 mV, pH 7.4), and low (0.74 mV, pH 8.6). The nanoparticles surface charges remained positive, and the formation of agglomerates was not observed. Thus, due to the high particle coating, together with the double electric layer formation by the ionization of the amino groups in the surfactant, it is presumed that the character of the stabilization was electrosteric. A shear rate ranging from 50 to  $1000 \text{ s}^{-1}$  and shear stress between 0.02 and 1.20 Pa, at temperatures of 15, 25 or  $35 \text{ }^\circ\text{C}$ , were employed in rheometry. The rheological behavior was determined for slit size of 100, 300, and  $500 \text{ }\mu\text{m}$  and fitted to the power law model with correlation of 0.9991. A trend to dilatant behavior was observed in the highest slit size ( $500 \text{ }\mu\text{m}$ ). At rest, the surface hydroxyl groups were blocked by the silver nanoparticles coating, preventing the formation of agglomerates. Under high shear rates, the nanoparticle-OH interaction may have caused the reduction of intermolecular space. Thus, the equivalent radius increased, the mobility of the particles decreased and the viscosity of the nanosuspension increased. The behavior was observed with lower intensity in confinement conditions at  $100 \text{ }\mu\text{m}$ , with differences up to 60% in the measured viscosities. Moreover, at the pH ranges evaluated, the rheological behavior presented no variations and the viscosity showed no time-dependency. Besides, with the increase in temperature, lower viscosity values were obtained. Due to the hydrophobic nature of the

stabilized nanosilver and the attractive forces between the nanofluid and the stainless steel surface used in the rheometry analyzes, the average surface tension was  $38.7 \text{ mN}\cdot\text{m}^{-1}$ , with an average contact angle of  $71.5^\circ$ .

**Keywords:** Rheology. Surface modification. Nanoparticles. Nanofluid. Stability.



## LISTA DE FIGURAS

Figura 1 - Imagens de MET de nanopartículas de prata: (a) dispersas e (b) agregadas. ....	37
Figura 2 - Típico comportamento do potencial zeta e do tamanho de partícula em função do pH de um nanofluido genérico. ....	40
Figura 3 - Esquema da dupla camada elétrica em relação ao potencial zeta, em meio aquoso. ....	42
Figura 4 - Perfis: (a) de tensão de cisalhamento e (b) da viscosidade em função da taxa de cisalhamento. ....	43
Figura 5 - Reprodução de dados de nanofluidos de prata e de dióxido de silício, respectivamente, para a tensão de cisalhamento e para a viscosidade em função da taxa de cisalhamento, determinados: (a) em reômetro e (b) em viscosímetro capilar. ....	46
Figura 6 - Representação cronológica dos procedimentos experimentais. ....	52
Figura 7 - Nanofluido de prata comercial. ....	53
Figura 8 - Ilustração do equipamento de análise de dispersão LUMiSizer e seu princípio de funcionamento. ....	54
Figura 9 - Curvas de estabilidade medidas para um ano, em função do percentual de transmitância. ....	61
Figura 10 - Curvas de estabilidade medidas para um ano, em função do percentual de clarificação. ....	62
Figura 11 - Células de amostra: (a) antes e (b) depois da análise do tempo de estabilidade para um ano. ....	63
Figura 12 - Distribuição cumulativa de velocidade em função da velocidade de sedimentação do nanofluido de prata estabilizado. ....	64
Figura 13 - Distribuição de tamanho de partículas do nanofluido de prata estabilizado. ....	65
Figura 14 - Imagens de MET da distribuição de tamanho de partículas do nanofluido de prata estabilizado. ....	66
Figura 15 - Níveis de estabilidade de acordo com o potencial zeta em função do pH. ....	68
Figura 16 - Comparação de resultados de potencial zeta em função do pH. ....	69
Figura 17 - Proposta de representação da ação do surfactante aminossilano sobre as nanopartículas de prata suspensas em meio aquoso, em diferentes valores de pH. ....	70
Figura 18 - Distribuição de tamanho de partículas no nível máximo de estabilidade (pH 4,3). ....	71

Figura 19 - Distribuição de tamanho de partículas no nível intermediário de estabilidade (pH 7,4). .....	72
Figura 20 - Distribuição de tamanho de partículas no nível mínimo de estabilidade (pH 8,6). .....	73
Figura 21 - Imagem de MET da distribuição de tamanho de partículas no nível máximo de estabilidade (pH 4,3). .....	74
Figura 22 - Imagem de MET da distribuição de tamanho de partículas no nível intermediário de estabilidade (pH 7,4). .....	74
Figura 23 - Imagem de MET da distribuição de tamanho de partículas no nível mínimo de estabilidade (pH 8,6). .....	74
Figura 24 - Espectrograma do surfactante à base de aminossilano. ....	75
Figura 25 - Estrutura química de um (amino) silano genérico. ....	77
Figura 26 - Distribuição cumulativa de velocidade em função da velocidade de sedimentação no nível máximo de estabilidade (pH 4,3). .....	78
Figura 27 - Distribuição cumulativa de velocidade em função da velocidade de sedimentação no nível intermediário de estabilidade (pH 7,4). .....	79
Figura 28 - Distribuição cumulativa de velocidade em função da velocidade de sedimentação no nível mínimo de estabilidade (pH 8,6). .....	80
Figura 29 - Desestabilização do nanofluido nos níveis de estabilidade máximo, intermediário e mínimo quando submetido à força centrífuga. ....	81
Figura 30 - Perfis da tensão de cisalhamento e da viscosidade do nanofluido de prata, na temperatura de 15 °C, para os três níveis de estabilidade (pH), no tamanho de fenda de: (a) 500 µm, (b) 300 µm e (c) 100 µm. ....	82
Figura 31 - Perfis da tensão de cisalhamento e da viscosidade do nanofluido de prata, na temperatura de 25 °C, para os três níveis de estabilidade (pH), no tamanho de fenda de: (a) 500 µm, (b) 300 µm e (c) 100 µm. ....	83
Figura 32 - Perfis da tensão de cisalhamento e da viscosidade do nanofluido de prata, em temperatura de 35 °C, para os três níveis de estabilidade (pH), no tamanho de fenda de: (a) 500 µm, (b) 300 µm e (c) 100 µm. ....	85
Figura 33 - Viscosidade atingida na faixa de taxa de cisalhamento de 800 a 1000 s <sup>-1</sup> , do nanofluido de prata, em função da temperatura e do tamanho da fenda. ....	87
Figura 34 - Proposta de representação do rearranjo molecular sob alto cisalhamento. ....	89

Figura 35 - Perfis da tensão de cisalhamento e da viscosidade do surfactante à base de aminosilano, em temperatura de 25 °C, no tamanho de fenda de 500 $\mu\text{m}$ . .....	91
Figura 36 - Imagem de uma gota do nanofluido sobre a placa de aço inox.....	92
Figura 37 - Gráficos de superfície de resposta para a viscosidade do nanofluido ( $\text{mPa}\cdot\text{s}$ ) em função de: (a) o tamanho de fenda ( $\mu\text{m}$ ) e pH, (b) a temperatura ( $^{\circ}\text{C}$ ) e pH e (c) a temperatura ( $^{\circ}\text{C}$ ) e tamanho de fenda ( $\mu\text{m}$ ). .....	93



## LISTA DE TABELAS

Tabela 1 - Resumo da literatura em estudos reológicos de nanofluidos.....	38
Tabela 2 - Fatores e níveis do planejamento experimental fatorial $3^3$ ...	58
Tabela 3 - Distribuição cumulativa de velocidade em função da velocidade de sedimentação do nanofluido de prata estabilizado. ....	64
Tabela 4 - Distribuição de tamanho de partículas do nanofluido de prata estabilizado.....	65
Tabela 5 - pH e potencial zeta inicial, máximo, intermediário e mínimo. ....	68
Tabela 6 - Distribuição de tamanho de partículas no nível máximo de estabilidade (pH 4,3). ....	71
Tabela 7 - Distribuição de tamanho de partículas no nível intermediário de estabilidade (pH 7,4). ....	72
Tabela 8 - Distribuição de tamanho de partículas no nível mínimo de estabilidade (pH 8,6). ....	73
Tabela 9 - Comparação dos comprimentos de onda ( $\text{cm}^{-1}$ ), obtidos por espectroscopia, do surfactante de acordo com as ligações químicas.....	76
Tabela 10 - Distribuição cumulativa de velocidade em função da velocidade de sedimentação em nível máximo de estabilidade (pH 4,3). ....	79
Tabela 11 - Distribuição cumulativa de velocidade em função da velocidade de sedimentação em nível intermediário de estabilidade (pH 7,4). ....	79
Tabela 12 - Distribuição cumulativa de velocidade em função da velocidade de sedimentação em nível mínimo de estabilidade (pH 8,6). ....	80
Tabela 13 - Análise de variância (ANOVA) para a avaliação dos fatores com capacidade de alterar significativamente a viscosidade do nanofluido. ....	94



## LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

ANOVA	Análise de Variância
CERMAT	Laboratório de Materiais Cerâmicos e Compósitos
DLVO	Derjaguin-Landau-Verwey-Overbeek
DPPC	Dipalmitoilfosfatidilcolina
EQA	Departamento de Engenharia Química e de Alimentos
FTIR	Espectroscopia de Infravermelho por Transformada de Fourier
GL	Graus de Liberdade
LABMAC	Laboratório de Materiais e Corrosão
LCME	Laboratório Central de Microscopia Eletrônica
LCP	Laboratório de Controle e Processos Poliméricos
MET	Microscopia Eletrônica de Transmissão
MQ	Média Quadrática
PI	Ponto Isoelétrico
PMAA	Poli(ácido metacrílico)
PVP	Poli(vinilpirrolidona)
PZ	Potencial Zeta
SQ	Soma Quadrática
TMPE	N-[3-(trimetoxisilil)propil] etilenodiamina
UFSC	Universidade Federal de Santa Catarina





## LISTA DE SÍMBOLOS

$C$	Fator de correção
$D$	Índice fractal
$D_0$	Comprimento externo do microcanal
$\epsilon$	Constante dielétrica do meio
$d_N$	Diâmetro da partícula
$\epsilon_0$	Permissividade elétrica do vácuo
$G$	Parâmetro de ajuste
$m$	Massa da amostra
$R$	Raio máximo da célula de amostra
$R_g$	Raio de giração das moléculas
$RPM_{\min\text{-req}}$	Velocidade mínima requerida
$V$	Volume da amostra
$V_B$	Velocidade browniana
$x_{g\text{req}}$	Força requerida
$\alpha$	Eletromobilidade ou mobilidade eletroforética
$\alpha_\alpha$	Raio médio de agregação
$\zeta$	Potencial zeta
$\gamma$	Constante adimensional
$\dot{\gamma}$	Taxa de cisalhamento
$\tau$	Tensão de cisalhamento
$\delta$	Distância entre os centros das partículas
$\eta$	Índice do comportamento do fluido
$\lambda$	Livre caminho médio
$\mu_{\text{eff}}$	Viscosidade efetiva
$\mu_f$	Viscosidade do fluido
$\mu_i$	Viscosidade intrínseca
$\mu_r$	Viscosidade relativa
$\mu_v^0$	Viscosidade em massa
$\phi_p$	Concentração de partículas



## SUMÁRIO

<b>1 INTRODUÇÃO.....</b>	<b>29</b>
1.1 OBJETIVOS.....	30
<b>1.1.1 Objetivo geral.....</b>	<b>30</b>
<b>1.1.2 Objetivos específicos.....</b>	<b>30</b>
2.1 NANOTECNOLOGIA E MICROFLUÍDICA.....	31
2.2 ESTABILIDADE DE SUSPENSÕES DE NANOPARTÍCULAS..	33
<b>2.2.1 Distribuição de tamanho de partículas.....</b>	<b>35</b>
<b>2.2.2 Concentração de nanopartículas e temperatura.....</b>	<b>36</b>
<b>2.2.3 pH de nanossuspensões.....</b>	<b>39</b>
2.3 COMPORTAMENTO REOLÓGICO DE NANOFLUIDOS.....	42
<b>2.3.1 Viscosidade de nanofluidos.....</b>	<b>41</b>
<b>2.3.2 Influência das taxas e tensões de cisalhamento em nanofluidos.....</b>	<b>42</b>
<b>2.3.3 Modelos teóricos da viscosidade de suspensões.....</b>	<b>46</b>
<b>3 MATERIAL E MÉTODOS.....</b>	<b>51</b>
3.1 NANOFLUIDO.....	52
3.2 MÉTODOS DE CARACTERIZAÇÃO.....	53
<b>3.2.1 Tempo de estabilidade do nanofluido.....</b>	<b>53</b>
<b>3.2.2 Distribuição de tamanho de partículas.....</b>	<b>55</b>
<b>3.2.3 Densidade da nanossuspensão.....</b>	<b>55</b>
<b>3.2.4 Concentração do nanofluido.....</b>	<b>56</b>
<b>3.2.5 Potencial zeta.....</b>	<b>56</b>
<b>3.2.6 Composição do estabilizante.....</b>	<b>57</b>
<b>3.2.7 Reometria.....</b>	<b>57</b>
<b>3.2.8 Tensão superficial do nanofluido.....</b>	<b>58</b>
<b>3.2.9 Análise estatística.....</b>	<b>58</b>

<b>4 RESULTADOS E DISCUSSÃO.....</b>	<b>61</b>
4.1 ANÁLISES PRELIMINARES.....	61
<b>4.1.1 Tempo de estabilidade do nanofluido.....</b>	<b>61</b>
<b>4.1.2 Distribuição de tamanho de partículas.....</b>	<b>64</b>
<b>4.1.3 Densidade da nanossuspensão.....</b>	<b>66</b>
<b>4.1.4 Concentração de nanopartículas.....</b>	<b>67</b>
4.2 NÍVEIS DE ESTABILIDADE.....	67
4.3 CARACTERIZAÇÃO GERAL.....	71
<b>4.3.1 Distribuição de tamanho de partículas.....</b>	<b>71</b>
<b>4.3.2 Composição do surfactante.....</b>	<b>75</b>
<b>4.3.3 Tempo de estabilidade do nanofluido.....</b>	<b>78</b>
4.4 COMPORTAMENTO REOLÓGICO.....	81
<b>4.4.1 Comportamento reológico do nanofluido.....</b>	<b>81</b>
<b>4.4.2 Comportamento reológico do surfactante em água.....</b>	<b>90</b>
<b>4.4.3 Tensão superficial do nanofluido sobre aço inox.....</b>	<b>91</b>
4.5 ANÁLISE ESTATÍSTICA.....	92
<b>5 CONCLUSÕES.....</b>	<b>95</b>
<b>6 SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS.....</b>	<b>97</b>
<b>REFERÊNCIAS.....</b>	<b>99</b>

## 1 INTRODUÇÃO

Materiais em escala nanométrica possuem dimensão na faixa de, aproximadamente, 1 a 100 nm (DELAY et al., 2011) e apresentam elevada razão área/volume. Suspensões de nanopartículas, comumente denominadas nanofluidos, são capazes de fornecer propriedades específicas do ponto de vista tecnológico e variam de acordo com as características morfológicas e físicas, como a distribuição de tamanho de partícula, forma, concentração, densidade, pH e/ou presença de aditivos.

A nanotecnologia associada à microfluídica permite a potencialização dos efeitos inerentes, cuja área é dedicada à investigação e aplicação de escoamentos em dispositivos constituídos por microcanais, nos quais o comprimento característico situa-se na faixa de poucas centenas de micrômetros. O escoamento de nanofluidos em microcanais é alvo recente de estudos e relevante em diversos domínios de aplicação (microeletrônica, geração de energia, biomedicina e manufatura de nanoestruturas, etc). Em particular, o uso de suspensões de nanopartícula em confinamento resulta em vantagens devido à elevada taxa de transferência de calor e massa, além da alta atividade antimicrobiana, dada a significativa densidade de área superficial.

No entanto, o comportamento reológico de nanofluidos é compreendido como complexo em virtude das características superficiais das nanopartículas. Interação partícula-fluido base e partícula-partícula podem levar a um cenário indesejável, a exemplo da formação de aglomerados e conseqüente diminuição da densidade de área superficial. Além disso, a concentração das nanopartículas pode influenciar consideravelmente nas propriedades reológicas do fluido, assim como variações de temperatura e a ação da taxa de cisalhamento. Considerando o escoamento de nanofluidos em microcanais, que expostos a condições de alto cisalhamento e confinamento podem maximizar o efeito das condições de superfície sobre a estabilidade da nanossuspensão e invalidar as propriedades específicas de nanopartículas, torna-se evidente a necessidade de investigações no sentido de avaliar em profundidade o comportamento reológico de nanofluidos escoando em dispositivos microfluídicos, com vistas à otimização das condições de operação e potencialização da aplicabilidade desta tecnologia.

Nessa direção, este estudo buscou avaliar o comportamento reológico de uma suspensão de nanopartículas de prata disponível comercialmente, funcionalizada superficialmente com surfactante à base de aminossilano, escoando em condições que mimetizam dispositivos

microfluídicos. Convém destacar que, embora alguns estudos recentes tenham se dedicado à investigação da reologia de nanofluidos de prata, este trabalho distingue-se pela consideração dos efeitos de química de superfície na estabilização das nanopartículas, assim como quanto às condições específicas de temperatura, fluido base e distribuição de tamanho de partícula, em decorrência do confinamento micrométrico do material, no estudo reológico, um viés escasso na literatura.

## 1.1 OBJETIVOS

### 1.1.1 Objetivo geral

Este trabalho tem como objetivo principal investigar o comportamento reológico de um nanofluido de prata funcionalizado (estabilizado) em condições que mimetizam o escoamento em confinamento.

### 1.1.2 Objetivos específicos

Para o entendimento do comportamento reológico do nanofluido de prata em confinamento procurou-se:

- a) identificar lacunas na literatura quanto investigações reológicas de nanossuspensões de prata.
- b) compreender os efeitos de química de superfície das nanopartículas de prata sobre a estabilidade da nanossuspensão comercial.
- c) verificar se o comportamento reológico da nanossuspensão está sujeito a mudanças frente a diferentes tamanhos de fenda.
- d) determinar se há influência da eventual aglomeração de partículas no comportamento reológico da nanossuspensão.
- e) investigar o quanto a viscosidade do nanofluido em confinamento é alterada com a aplicação de taxas e tensões de cisalhamento em diferentes temperaturas.

## 2 ESTADO DA ARTE

Este capítulo é destinado a descrever o estado da arte e mostrar dados de diferentes nanofluidos com relação ao comportamento reológico geral e quando introduzido em microcanais ou em confinamento. São discutidos mecanismos de agregação das partículas e sua condição de estabilidade. Por fim, são apresentados modelos teóricos de viscosidade e exploradas suas limitações.

### 2.1 NANOTECNOLOGIA E MICROFLUÍDICA

Nanofluidos são suspensões de nanopartículas dispersas em um meio líquido (ZILA et al., 2015), os quais apresentam propriedades melhoradas em relação à transferência de calor e transferência de massa quando comparadas a materiais em escala macro (CHEN; DING; TAN, 2007).

Diferentemente dos coloides, cujas dimensões de partículas situam-se abaixo de 1  $\mu\text{m}$ , o conceito de nanoestruturas corresponde a partículas que apresentam dimensão entre 1 a 100 nm (DELAY et al., 2011).

Nanopartículas, em especial a nanoprata, têm atraído atenção pelo vasto campo de aplicação, devido a propriedades antimicrobianas (KVÍTEK et al., 2008; SHI et al., 2011), condutividade (CHEN et al., 2010; NIITYNEN et al., 2014) e elevado efeito catalítico (PARK et al., 2011). Ainda é mencionado o uso de nanopartículas em processos adsorptivos (PATRA et al., 2016) e absorptivos (AHLATLI et al., 2016).

Aplicações de nanofluidos são relatados em circuitos eletrônicos (MAGDASSI et al., 2010; PARK et al., 2011), tintas de impressão a jato (KUMPULAINEN et al., 2011; NIITYNEN et al., 2014), termossifão (PARAMETTHANUWAT et al., 2011; PARAMETTHANUWAT; RITTIDECH, 2013; HEDAYATI; DOMAIRRY, 2015), géis (LEE et al., 2012; GONZÁLEZ-SÁNCHEZ et al., 2015), polímeros (GUO et al., 2013), cerâmicas (VASILIEV et al., 2015), sistemas solares (AHLATLI et al., 2016) e na associação de diferentes aplicações (HALONEN et al., 2011; HUMMELGARD et al., 2011; PERELAER et al., 2012).

Comumente, nanofluidos são analisados de acordo com a viscosidade e a condutividade (térmica e/ou elétrica). Neste trabalho serão abordados apenas influências sobre a viscosidade das nanossuspensões.

Simultaneamente, dispositivos miniaturizados, carreadores de líquidos puros ou de nanossuspensões, são identificados como

elementos potenciais de intensificação na microeletrônica, geração de energia, biomedicina, manufatura de nanoestruturas e nanocomposições, por exemplo (RAO, 2010; PAUL et al., 2012).

A microfluídica se apresenta como uma ciência que estuda o comportamento dos fluidos em microcanais, podendo os dispositivos microfluídicos ser usados na triagem de princípios ativos na indústria farmacêutica e no desenvolvimento de microarranjos, com aplicação na classificação de células, sequenciamento de DNA, eletroforese capilar (RAO et al., 2015), bem como no diagnóstico e tratamento de câncer com nanopartículas de óxido de ferro, simultaneamente (RODRIGUES et al., 2016). Ainda, os microcanais são associados à dissipação de calor, como é o caso de um nanofluido de cobre em meio aquoso (CHEIN; HUANG, 2005).

Uma das formas para se obter nanopartículas funcionalizadas é a partir da síntese baseada na microfluídica (FENG; SUN; JIANG, 2016; SOLORZANO et al., 2016). Além disso, as nanopartículas podem ser incorporadas na manufatura de microcanais (SENKBEIL et al., 2016).

Vinculando ambas as tecnologias, a literatura reporta algumas investigações hidrodinâmicas para nanofluidos em confinamento, como microcanais, especialmente devido ao mínimo entupimento em passagens de fluxo, prolongando sua estabilidade e homogeneidade (CHANDRASEKAR; SURESH; BOSE, 2010). Ho, Wei e Li (2010) conduziram experimentos para avaliar o desempenho do resfriamento por convecção forçada de um nanofluido de alumina em água, em microcanais. Yao e Kim (2002) investigaram o efeito da microescala no comportamento reológico de polímeros. Outros autores realizaram estudos experimentais e numéricos da geometria dos microcanais para melhor entendimento do fenômeno microfluídico (SINGH et al., 2012; RAO et al., 2015).

Com base nisso, diferentes questões têm emergido acerca da dependência do estado físico e químico das nanopartículas quando dissolvidos em água, e as condições do meio que possam favorecer a agregação e/ou a dissolução (ELZEY; GRASSIAN, 2010).

O estudo da reologia diz respeito à deformação e ao escoamento de corpos sólidos ou fluidos (gases ou líquidos), e apresenta importância na determinação dos parâmetros microfluídicos que estão condicionados à estabilidade da suspensão em relação à sedimentação, características intrínsecas das nanopartículas (tamanho e sua distribuição, forma e concentração), além de características inerentes ao líquido (como pH e densidade).



## 2.2 ESTABILIDADE DE SUSPENSÕES DE NANOPARTÍCULAS

A estabilidade de suspensões nanoparticuladas obedece às forças de van der Waals, descrita em função da soma das forças atrativas e repulsivas entre as partículas. Tal interação é responsável pela formação de agregados, que leva à necessidade de tratamentos químicos e físicos que garantam e mantenham as características dispersivas (SAIDUR; LEONG; MOHAMMAD, 2011). Isto é possível por meio da adição de surfactantes, modificação da superfície das partículas suspensas ou a partir da aplicação de outras forças sobre os aglomerados (GHADIMI; SAIDUR; METSELAAR, 2011). Esses mecanismos protetores compreendem as ações repulsivas estérica e/ou eletrostática.

Os mecanismos protetores e a estabilidade coloidal podem variar de acordo com os diferentes métodos de síntese (SHI et al., 2011; KUMPULAINEN et al., 2011) e também pela otimização de variáveis reológicas (MAHBUBUL; SAIDUR; AMALINA, 2012).

Além disso, colisões entre partículas suspensas em um meio fluido e átomos ou moléculas termicamente animadas deste fluido, conhecido por movimento browniano, sobressai-se em sistemas coloidais instáveis (RAO, 2010) e na ausência de mecanismos protetores possibilitam a formação de estruturas secundárias.

Nesse contexto, a homogeneidade dos nanofluidos é garantida pelo uso de agentes dispersantes ou anfifílicos, capazes de conferir estabilidade estérica à superfície das nanopartículas. Essa modificação superficial evita a formação de aglomerados e favorece a funcionalidade das nanopartículas.

Do mesmo modo, a estabilidade eletrostática pode ser obtida mantendo a suspensão afastada do ponto isoelétrico (PI), proveniente da presença de uma dupla camada elétrica de contra-íons. Para um nanofluido de prata com pH igual a 1,5, correspondente ao PI, houve diminuição da dispersão dos sólidos suspensos devido à formação de aglomerados (ELZEY; GRASSIAN, 2010).

Para Georgieva et al. (2010), a agregação de nanopartículas não metálicas (poliuretano, poliestireno e policloropreno) reduz a eficiência de muitos processos técnicos, com relevância em revestimentos, bombeamentos, filtrações e recentemente para a aplicação nas tecnologias baseadas em dispositivos microfluídicos.

Efeitos positivos foram observados na dispersão de nanopartículas de prata usando goma arábica como surfactante (BALANTRAPU; GOIA, 2009). Esse agente estabilizante, com associação ao polímero PVP (poli(vinilpirrolidona)), foi também usado

por Lin et al. (2012) e mostrou eficiência para estabilização estérica e eletrostática em poros superficiais da sílica.

Chen et al. (2010) avaliaram as características reológicas de nanopartículas de prata suspensas, adicionadas de três diferentes surfactantes poliméricos comerciais de composição desconhecida, pelo período de 35 dias. A eficácia do surfactante com concentração de 0,5 vol% foi determinada por sedimentação gravitacional da suspensão. Os resultados mostraram que, apesar do tratamento de estabilização parcial apresentar afinidade para adsorção, as forças de atração permaneceram atuando sobre a superfície das partículas.

A importância da estabilidade das suspensões foi reforçada por Kvítek et al. (2008). Os autores consideraram a influência de vários surfactantes não-iônicos e aniônicos em uma suspensão de nanopartículas de prata sobre a atividade antibacteriana. A dispersão da nanopartícula em meio aquoso foi fundamental à aplicação, já que esta favoreceu a permeabilidade da parede celular dos organismos, comparáveis aos efeitos da prata iônica. Além disso, impediu o processo de agregação, que tende a levar à perda ou redução da atividade antimicrobiana.

Da mesma forma, Kole e Dey (2010) estimaram a proporção de surfactante adicionado (ácido oleico), de modo a manter a estabilidade da suspensão por 80 dias. Os pesquisadores dispuseram de nanopartículas de alumina com tamanho médio inferior a 50 nm, dispersas em líquido de resfriamento de automóveis comercial. Já Sharma et al. (2011) observaram maior agregação de nanopartículas de prata, em fluido base de etileno glicol, após os 15 primeiros dias do total de 30, acarretando no aumento do diâmetro da partícula. Esse efeito não alterou significativamente a estabilidade da suspensão no estágio inicial, devido à presença do agente dispersante.

Além disso, dispositivos microfluídicos foram usados para a recuperação de óleo de petróleo, com efeito sinérgico de surfactantes e nanopartículas de sílica estabilizadas em emulsão. Uma concentração de nanopartículas de 2% (m/m) mostrou excelente capacidade para estabilização com quantidades vestigiais do agente dispersante (XU; ZHU, 2016).

Contrariamente, nenhum dispersante foi usado por Chen, Ding e Tan (2007) em líquido base de etileno glicol contendo nanopartículas de dióxido de titânio, e a interpretação dos resultados experimentais foi comprometida devido à grande formação de aglomerados. Por fim, mecanismos de estabilização de nanopartículas de alumina, ferro, óxido

de cobre e zinco, dióxido de titânio e silício foram discutidos por Ghadimi, Saidur e Metselaar (2011).

### **2.2.1 Distribuição de tamanho de partículas**

Na literatura, descreve-se o uso de nanopartículas de prata com tamanhos que variam de 2 nm (PUROHIT; MURTY, 2015; KARAKASHEV et al., 2011) a 100 nm (PARAMETTHANUWAT et al., 2015). Discutido por Mahbubul, Saidur e Amalina (2012), o tamanho da nanopartícula tende a influenciar nas características reológicas do nanofluido, especialmente sobre a viscosidade. Interferências também foram mencionadas sobre a tensão de cisalhamento, na distribuição de poros, na densidade e nas propriedades condutivas (GODSON et al., 2010).

Xie, Chen e Wu (2008) questionaram a funcionalidade de partículas com tamanho acima de 100 nm, devido à consequente redução da área superficial. Entretanto, salientam que partículas com pequenas dimensões são mais propensas à coagulação e exigem maior esforço para que a estrutura ligante seja quebrada, diferentemente de suspensões com grandes partículas.

Além disso, o tamanho de partícula se mostrou vinculado à velocidade de reação para nanopartículas de prata com 55 a 95 nm (PAUL et al., 2012). Baseado nisso, reações a altas temperaturas resultaram no aumento do tamanho médio de partícula. Tais observações foram realizadas por Li et al. (2010), com a preparação e distribuição de nanopartículas de prata em um fluido a base de óleo, em temperaturas de 25 a 120 °C.

Nanossuspensões de alumina em etileno glicol foram usadas por Zila et al. (2015) para testes reológicos e modelagem. Os autores determinaram tamanho médio de partícula de 230 nm e densidade de 3,8 g·mL<sup>-1</sup>.

Oliveira, Filho e Wen (2014), por sua vez, obtiveram nanopartículas de prata dispersas em água com diâmetro de 10 a 80 nm, enquanto Li et al. (2010) conduziram estudos com nanoprata de tamanho médio de 5 nm. As diferenças são devidas às condições experimentais, métodos de preparação, concentração e surfactante empregado.

Balantrapu e Goia (2009) definiram em técnica experimental a razão estabilizante/prata, pH, temperatura e o método de mistura dos reagentes que afetam na distribuição de tamanho de partícula. O mesmo foi feito por Sharma et al. (2011), que descreveram o efeito da

temperatura, agente dispersante, distribuição e tempo de estabilidade dependente do tamanho de nanopartículas de prata.

Embora raramente reportadas, as características de nanossuspensões em fluxo são dependentes da forma da partícula, sendo as esféricas aquelas que têm viscosidades inferiores (MAHBUBUL; SAIDUR; AMALINA, 2012). Paul et al. (2012) descreveram nanopartículas de prata esféricas e bem distribuídas em água, assim como notado por Chen et al. (2010) para partículas de nanoprata em uma mistura de solventes orgânicos com tamanho de 82 nm, esféricas, bem distribuídas e com área superficial específica de  $7 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ .

A orientação das nanopartículas em um fluido é influenciada pela sua forma, e apresenta grande contribuição sobre a viscosidade da suspensão. Interações entre partículas também contribuem nesse sentido, especialmente com o acréscimo da concentração de sólidos (MUELLER; LLEWELLIN; MADER, 2010).

A área superficial específica de nanopartículas de prata foi determinada sendo  $3 \pm 2 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$  para uma distribuição bimodal de tamanho de partícula entre 2 a 10 nm para pequenas partículas (85 a 90%) e 15 a 30 nm para grandes partículas ( $\leq 15\%$ ) (ELZEY; GRASSIAN, 2010). Os resultados apontaram aglomeração para pequenas partículas em fase aquosa devido ao fenômeno de difusão browniana.

Ainda, a estabilidade de um nanofluido de alumina e brometo de lítio em água foi obtido experimentalmente por Jung et al. (2011) a partir de um raio máximo de partícula, com  $1,3 \mu\text{m}$ .

Paralelamente, a hidrodinâmica de nanofluidos em microcanais foi investigada em diâmetros de 211 e 301  $\mu\text{m}$ , com nanopartículas de alumina de 45 e 150 nm. Foi observada diferença no comportamento do coeficiente de atrito do nanofluido, ainda que pouco significativa (SINGH et al., 2012).

## **2.2.2 Concentração de nanopartículas e temperatura**

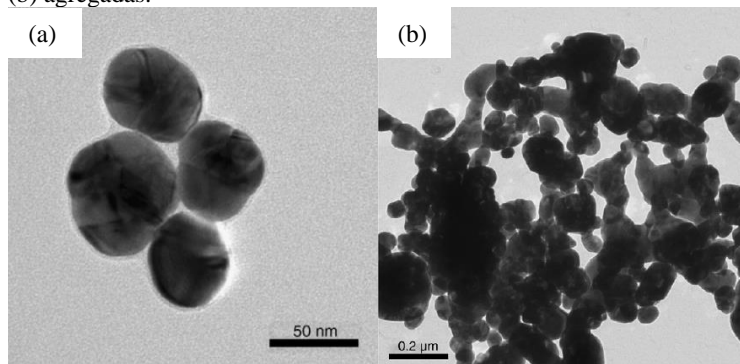
A concentração de nanopartículas pode ter efeito expressivo sobre o escoamento de nanofluidos. Procedimentos experimentais variando a concentração de nanopartículas de prata em óleo de 0,12, 0,26 e 0,72 vol% (ABEROUHAND et al., 2016), nanoprata em água de 0,30, 0,60 e 0,90 vol% (GODSON et al., 2010) e nanopartículas de prata em agentes orgânicos de 1 a 16 vol% (CHEN et al., 2010) foram estudados.

Chen, Ding e Tan (2007) descreveram três tipos de nanofluido: (a) semidiluído  $\sim 0,01$  a  $0,05$  vol%, com nanopartículas agregadas e sem claro comportamento não-newtoniano, (b) semiconcentrado  $\sim 0,05$  a  $0,1$  vol%, com nanopartículas agregadas e provável comportamento não-newtoniano e (c) concentrado  $> 0,1$  vol%. Este último se apresenta com interpenetração de agregados, conforme calculado pelos autores.

Tamjid e Guenther (2010) estimaram a concentração mássica máxima de nanopartículas de prata em solução de dietileno glicol a partir da equação derivada do modelo proposto por Krieger e Dougherty (1959). O resultado apontou concentração mássica máxima igual a 11%, havendo influência do movimento browniano e maior grau de interação entre as partículas, tendendo à formação de aglomerados. Os autores explicaram que muitas colisões são necessárias para a formação desses aglomerados, também condicionadas à distância entre as partículas. Na Figura 1a são mostradas imagens de microscopia eletrônica de transmissão (MET) de nanopartículas dispersas obtidas no estudo de Tamjid e Guenther (2010), enquanto na Figura 1b é apresentada a imagem de MET dos aglomerados formados.

A máxima concentração de sólidos também foi calculada por Chen et al. (2010) por meio do modelo proposto por Liu (2000) para o empacotamento de partículas suspensas altamente concentradas. Apesar do bom ajuste às suspensões concentradas de nanopartículas de prata, o valor adimensional da máxima concentração de sólidos (0,45) se mostrou menor ao estimado em partículas polidispersas (0,64). O resultado é justificado pela maior interação entre as partículas e a consequente redução da ação do estabilizante em altas concentrações.

Figura 1 - Imagens de MET de nanopartículas de prata: (a) dispersas e (b) agregadas.



Fonte: adaptado de Tamjid e Guenther (2010).

Nanofluido de alumina foi usado em frações volumétricas de 2 e 4 vol%, com área superficial específica de 122 e 124  $\text{m}^2\cdot\text{g}^{-1}$ , respectivamente. A nanoalumina foi dispersa em água e etileno glicol, sendo que esses fluidos apresentaram um aumento na viscosidade da suspensão (XIE; CHEN; WU, 2008). Com a aplicação de altas taxas de cisalhamento, houve uma significativa redução na viscosidade da amostra de etileno glicol comparado à água. Isto ocorreu porque o etileno glicol possui viscosidade 20 vezes superior, mostrando que o fluido base é dominante sobre a viscosidade do nanofluido em baixas concentrações.

Comumente, o estudo da concentração de nanopartículas em suspensão é acompanhado da variação da temperatura. Godson et al. (2010) intensificaram essa investigação para diferentes concentrações de nanopartículas de prata e movimento browniano, sob o efeito de um gradiente de temperatura. Foi observado que o movimento browniano aumentou linearmente com a elevação da temperatura e a curva de inclinação se acentuou em 40 a 60% para cada incremento de 0,3 vol% na concentração.

Já Lee et al. (2008) confirmaram que a viscosidade decresce à medida que a temperatura é elevada e a concentração é reduzida (0,01 a 0,3 vol%). O estudo foi realizado com nanopartículas de alumina em meio aquoso, e as variações da viscosidade foram pouco notadas em baixas concentrações de sólidos.

Experimentos conduzidos com nanopartículas de dióxido de titânio em etileno glicol indicaram comportamento newtoniano em 20, 30 e 40 °C, com expressivo efeito da temperatura sobre a viscosidade. Notou-se que a convecção em altas taxas de cisalhamento é mais significativa que a difusão browniana (CHEN; DING; TAN, 2007). Da mesma maneira, nanofluidos de alumina estabilizados em etileno glicol se mostraram dependentes da temperatura e puderam ser modelados por Zila et al. (2015).

Não somente diferentes concentrações de nanopartículas são descritas. Parametthanuwat et al. (2015) variaram a concentração de dois surfactantes, ácido oleico e oleato de potássio, em 0,5, 1,0 e 1,5% (m/m) para nanofluido de prata em água, a 20 e 80 °C. Os resultados obtidos em concentração de 1,0% (m/m) foram favoráveis à estabilidade da nanossuspensão e capazes de reduzir a tensão superficial com mudanças de viscosidade toleráveis.

### 2.2.3 pH de nanossuspensões

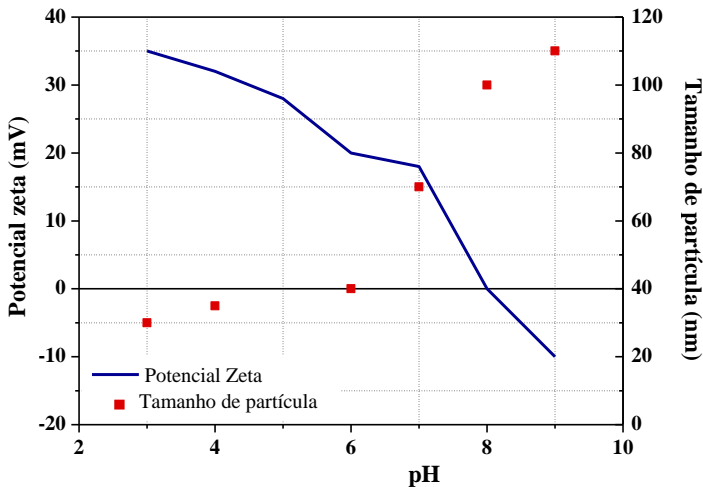
As propriedades de estabilização de nanofluidos estão associadas ao pH. Todas as suspensões apresentam um pH correspondente a um valor de potencial zeta. A partir do potencial zeta é determinada a intensidade das cargas superficiais aniônicas e catiônicas (GHADIMI; SAIDUR; METSELAAR, 2011).

Singh et al. (2012), por exemplo, descreveram que a estabilidade de suspensões de nanopartículas de alumina em água foi alcançada entre pH de 3,5 a 5,0, mostrando-se distante do ponto isoelétrico (PI) de 8,7, e conduzido à constância das forças de repulsão entre as partículas. Valores similares foram encontrados por Xie, Chen e Wu (2008), com alta aglomeração próximo ao ponto isoelétrico (9,2) de uma nanossuspensão de alumina. Frente às forças repulsivas, em pH ácido, a suspensão apresentou baixa viscosidade e maior estabilidade.

Considerou-se pH ideal para um nanofluido de cobre estabilizado em 8,5 a 9,5 com ponto isoelétrico em pH 2,0, havendo mais cargas repulsivas de superfície em torno das partículas. Isto porque, de acordo com a teoria de *Derjaguin-Landau-Verwey-Overbeek* (DLVO), no PI as forças repulsivas entre as partículas são próximas a zero, promovendo a coagulação e a conseqüente redução de estabilidade da suspensão (LI et al., 2008).

Um típico comportamento de potencial zeta em função do pH de um nanofluido genérico é observado na Figura 2. À medida que as cargas superficiais catiônicas e aniônicas se anulam, há a proximidade ao PI determinado em pH 8,0. Simultaneamente, é apresentada a variação do tamanho de partícula ao longo do pH, com aglomeração crescente em regiões próximas ao ponto isoelétrico.

Figura 2 - Típico comportamento do potencial zeta e do tamanho de partícula em função do pH de um nanofluido genérico.



Fonte: adaptado de Particle Metrix, Stabino Nanoflex (2017).

Para nanopartículas de prata, estudos mostraram que o ponto isoeletrico, ou o pH em que as cargas superficiais são nulas, é influenciado pelo processo de síntese. Para diferentes tipos de nanopartículas de prata são reportados valores de PI entre 6,2 e 7,4 (SAHA; WANG; PAL, 2012). Delay et al. (2011) observaram cargas superficiais de nanopartículas de prata com potencial zeta entre  $-39$  a  $-20 \pm 1,0$  mV em pH 8,7 a 7,8, respectivamente, a partir de síntese realizada com três materiais orgânicos naturais diferentes.

Uma investigação detalhada das propriedades físico-químicas e da dependência da solubilidade com o pH de nanopartículas de prata foi realizado por Elzey e Grassian (2010). Em valores de pH entre 3,5 e 6,5 não foram notadas diferenças significativas no tamanho de partícula ( $<2$  nm). Em pH entre 2,5 e 3,0, o tamanho de partícula se manteve em 10 nm e, para pH=1,0 foi observado tamanho de partícula inferior a 1,5 nm.

Todas as mensurações se mostraram iguais ao longo de 2 meses, sendo imediato o efeito do pH na distribuição de tamanho de partícula e, por meio do potencial zeta, foi confirmada a estabilidade da suspensão. Próximo ao pH=2,5 a magnitude decresceu significativamente para -5,5 mV, indicando instabilidade. O contrário foi provado em pH=3,0, no qual a nanossuspensão exibiu boa estabilidade (-30,7 mV), apesar de



inferior à maior magnitude encontrada (-42,7 mV) em pH de 6,5 (ELZEY; GRASSIAN, 2010). Valores de potencial zeta, em módulo, entre 30 a 40 mV promovem a estabilidade de suspensões nanoparticuladas.

Sadowski et al. (2008) mencionaram o ponto isoelétrico em pH abaixo de 2,0, indicando instabilidade dos agregados e mostrando maior potencial zeta no território negativo em pH acima de 8,0, para nanopartículas de prata.

Li et al. (2010) mostraram que o pH tem uma importante função na determinação da taxa de reação para formação das nanopartículas de prata e em sua morfologia. Os autores observaram que em pH acima de 10,0, o meio reacional permaneceu uma solução clara na forma de nanopartículas uniformes, para pH entre 10,0 e 9,0, identificou-se uma emulsão branca, enquanto em pH de 9,0 a 7,0, houve o aparecimento de flocos.

Na síntese de nanopartículas de sílica com dupla casca, o PI foi determinante para a estabilidade de nanocompósitos. Isso porque, a influência do pH foi observada na espessura e uniformidade da camada do invólucro por controle da taxa de formação das nanopartículas (HELLSTERN et al., 2016). Para a adsorção do invólucro na superfície da nanopartícula, o conhecimento do ponto isoelétrico (5,5) foi de fundamental importância, já que o processo de difusão foi baseado na formação de complexos iônicos (PATRA et al., 2016).

Outro ponto mencionado é quanto ao risco nanotoxicológico da prata, tendo sido as condições de pH um importante fator às propriedades físicas, químicas e de superfície, quanto a morfologia, dissolução e reatividade (ELZEY; GRASSIAN, 2010).

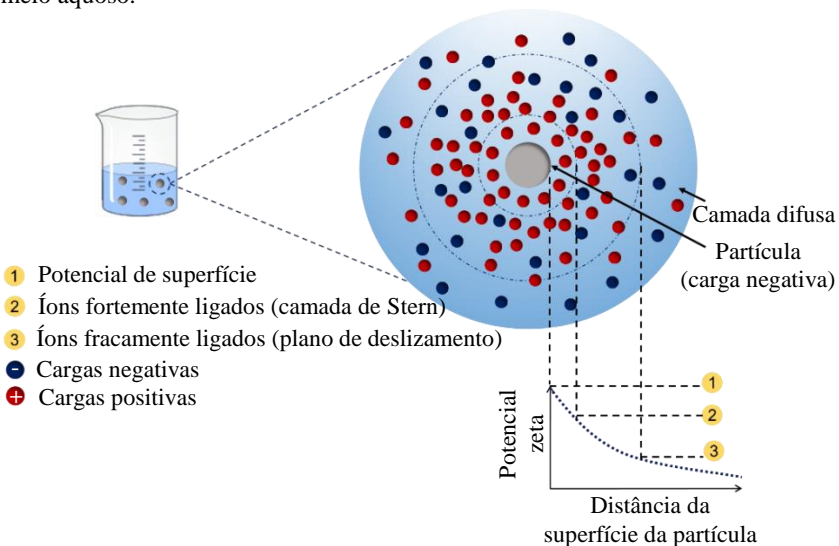
Neste sentido, Leo et al. (2013) investigaram a estabilidade de uma suspensão em surfactante dipalmitoilfosfatidilcolina (DPPC) em função do pH. Foram preparadas nanopartículas com tamanho médio de 14 nm em pH de 3,5 a 7,0. Para altos valores de pH, o potencial zeta foi de -32,3 mV, para pH 5,0 e 3,0 foi de -22,5 mV e 18,2 mV, respectivamente. No primeiro caso, houve a estabilização da suspensão, enquanto no segundo caso as forças atrativas de van der Waals prevaleceram.

Os dados obtidos por Leo et al. (2013) foram modelados por Mukherjee et al. (2014). Considerando as interações físico-químicas e a agregação das nanopartículas de prata através do diâmetro esférico efetivo, ou diâmetro hidrodinâmico, Mukherjee et al. (2014) compararam vários tipos de nanomateriais. Os autores explicaram que a redução no pH é acompanhada por um aumento na força iônica, o que

leva à compressão da dupla camada elétrica, assim elevando a interação interparticular (DELAY et al., 2011; LIN et al., 2012) e iniciando o processo de aglomeração. Na Figura 3, está apresentada a dupla camada elétrica, formada por íons fortemente ligados (camada de Stern) e íons fracamente ligados (plano de deslizamento). Além disso, é possível notar a diminuição das forças repulsivas em direção a camada difusa, medidas a partir do potencial zeta (mV).

Nanopartículas que apresentam carga superficial, em ambientes aquosos, estão suscetíveis a ionização/dissociação. Moléculas ou íons adsorvidos na superfície da partícula balanceiam as cargas do sistema pela formação de uma nuvem de contra-íons em torno da partícula (MOORE et al., 2015). A intensidade das forças atrativas entre as partículas também pode ser reduzida a partir da estabilização estérica (LIN et al., 2012).

Figura 3 - Esquema da dupla camada elétrica em relação ao potencial zeta, em meio aquoso.



Fonte: a autora (2017).

### 2.3 COMPORTAMENTO REOLÓGICO DE NANOFUIDOS

O estudo do comportamento reológico de nanofluidos permite a compreensão da estrutura fluídica e é uma importante tarefa para

aplicações futuras na engenharia (RAO, 2010). O conhecimento das propriedades dos nanofluidos é um desafio e, para Kole e Dey (2010), o nanomaterial em suspensão apresenta características comparáveis às misturas de líquidos-sólidos (KOLE; DEY, 2010).

Complexas e carentes de otimização, as características reológicas dos nanofluidos são discutidas frequentemente, a exemplo de Hojjat et al. (2011). Os autores investigaram a reologia de nanofluidos de alumina, dióxido de titânio e óxido de cobre e os identificaram com comportamento não-newtoniano. No entanto, escassos trabalhos de revisão bibliográfica buscam elucidar o tema (SRIDHARA; SATAPATHY, 2011).

Recentemente, o efeito sobre o comportamento reológico causado pela forma da partícula e a taxa de cisalhamento aplicada em nanofluidos de diferentes naturezas foi publicado por Sharma, Tiwari e Dixit (2016).

Em muitas investigações reológicas, o número de Peclet e o número de Reynolds - números adimensionais para escoamento de fluidos - foram considerados, geralmente na determinação da transferência de calor. No entanto, sabe-se que há uma extensa gama de propriedades a serem examinadas, e coletivamente apresentam maior influência sobre a estrutura da nanossuspensão (STICKEL; POWELL, 2005). Uma análise contributiva às influências citadas foi realizada em microcanais de diferentes geometrias para determinar o desempenho de um dissipador de calor usando nanofluidos de cobre. Os testes apresentaram aumento na condutividade térmica de duas a três vezes em comparação à água pura, apesar da dificuldade encontrada na dispersão uniforme das nanopartículas (CHEIN; HUANG, 2005).

Sohrabi et al. (2016), por sua vez, propuseram o modelamento do transporte de nanopartículas em microcanais. Foram discutidos os efeitos conjuntos da taxa de cisalhamento, densidade, interação entre partículas, distribuição de partículas e geometria do canal.

Propriedades físicas e químicas são observadas com implicações na viscosidade, taxa de cisalhamento e tensão de cisalhamento. Na Tabela 1 está listado um resumo da literatura em estudos reológicos de nanofluidos.

Tabela 1 - Resumo da literatura em estudos reológicos de nanofluidos.

Nanopartícula		Fluido base	Taxa de cisalhamento ( $s^{-1}$ )	Tensão de cisalhamento (Pa)	Concentração (vol%)	Temperatura ( $^{\circ}C$ )	Comportamento	Referência
Tipo	Tamanho (nm)							
Ag	20	Óleo	0 a 25	5 a 35	0,12 a 0,72 % (m/m)	25 a 60	Newtoniano e pseudoplástico	Aberomand et al. (2016)
Ag	82	Agentes orgânicos	2,2 a 5,9	0 a 2	1 a 16	25	Pseudoplástico	Chen et al. (2010)
Ag	10 e 80	Água	700 a 1200	0,60 a 1	0,10 a 0,30	25	Newtoniano	Oliveira et al. (2014)
Ag	95 a 100	Água	10 a 1000	0,05 a 5	0,50 % (m/m)	20 a 80	Newtoniano	Parametthanut et al. (2015)
Ag	30 a 60	Etanol	100 a 180	-	1	10 a 50	Newtoniano	Singh e Raykar (2008)
Ag	40	Etileno glicol	1 a 200	0 a 20	0,11 a 4,38	25	Pseudoplástico	Tamjid e Guenther (2010)
Ag e Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub>	20 a 50	Etileno glicol	12 a 122	0 a 7,50	0,0375 a 1,20	25 a 50	Newtoniano e pseudoplástico	Afrand et al. (2016)

(continua)

(continua)

Nanopartícula		Fluido base	Taxa de cisalhamento (s <sup>-1</sup> )	Tensão de cisalhamento (Pa)	Concentração (vol%)	Temperatura (°C)	Comportamento	Referência
Tipo	Tamanho (nm)							
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	43	Água	0 a 800	0 a 1,6	0,33 a 5	-	Newtoniano	Chandrasekar et al. (2010)
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	50	Líquido refrigerante	0 a 80	0 a 6	0,001 a 0,015	10 a 50	Newtoniano	Kole e Dey (2010)
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	-	Água e etileno glicol	0 a 400	-	2 a 4	-	Newtoniano	Xie et al. (2008)
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	230	Etileno glicol	1 a 1000	0,01 a 0,10	5,0 a 25	-10 a 50	Pseudoplástico	Zila et al. (2015)
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , TiO <sub>2</sub> e CuO	10 a 50	Água	350 a 1000	0,40 a 1	0,1 a 4,0	5 a 45	Pseudoplástico	Hojjat et al. (2011)
TiO <sub>2</sub>	20 a 45	Água	0,03 a 300	0 a 7	0,12 a 0,50 % (m/m)	25 a 70	Pseudoplástico e dilatante	Abbasi et al. (2015)
TiO <sub>2</sub>	50 a 150	Etileno glicol	100 a 600	0,05 a 10000	0,50 a 8 % (m/m)	20 a 40	Newtoniano	Chen et al. (2007)

(conclusão)

Nanopartícula		Fluido base	Taxa de cisalhamento ( $s^{-1}$ )	Tensão de cisalhamento (Pa)	Concentração (vol%)	Temperatura ( $^{\circ}C$ )	Comportamento	Referência
Tipo	Tamanho (nm)							
TiO <sub>2</sub>	21	Água	100 a 10000	-	0,20 a 2	15 a 35	-	Duanghongsuk e Wongwises (2009)
CuO	29	Água e etileno glicol	0 a 9	0 a 4	1 a 6,12	-35 a 50	Newtoniano	Namburu et al. (2007)
SiO <sub>2</sub>	35 a 190	Etanol	$5 \times 10^3$ a $5 \times 10^4$	1 a 100	1,40 a 7	-	Newtoniano	Chevalier et al. (2007)
SiO <sub>2</sub>	20 a 30	Água e etileno glicol	0,6 a 122	0 a 0,62	0,0625 a 2	25 a 50	Newtoniano e Pseudoplástico	Eshgarf e Afrand (2016)

Fonte: a autora (2017).

O comportamento reológico obtido em cada um dos trabalhos mencionados apresentou variação em função do tipo de partícula, tamanho, fluido base, taxa e tensão de cisalhamento aplicados ao sistema, além da concentração e temperatura. Na sua maioria, os resultados apontaram à fluidos newtonianos sem qualquer padrão clarificante.

### **2.3.1 Viscosidade de nanofluidos**

Comumente mensurada, a viscosidade está relacionada à taxa de cisalhamento e à tensão de cisalhamento aplicada ao sistema, temperatura e propriedades físicas e químicas.

Godson et al. (2010) discutiram a mudança da viscosidade de uma suspensão de nanopartícula em diferentes temperaturas, associando-a com a condutividade térmica. Os autores relataram o clássico efeito de redução da viscosidade com o aumento da temperatura, com maiores viscosidades em concentrações mais elevadas. Dados similares foram descritos por Chen et al. (2010), Kole e Dey (2010), Lee et al. (2012), Utomo et al. (2014) e Abbasi et al. (2015).

Mahbul, Saidur e Amalina (2012) citaram resultados contraditórios da literatura quanto aos efeitos da temperatura sobre a viscosidade de nanofluidos. Em maior número, os resultados indicam a diminuição da viscosidade de nanofluidos de alumina, óxido de cobre e dióxido de silício com o aumento da temperatura (NAMBURU et al., 2007; KULKARNI; DAS; VAJJHA, 2009). Já Chen et al. (2007) notaram a elevação da viscosidade para nanossuspensões de dióxido de titânio com o aumento da temperatura. Além disso, não foi mencionada nenhuma alteração significativa ou consistente nos dados de viscosidade versus temperatura (PRASHER; SONG; WANG, 2006).

Essa observação foi evidenciada por Haghghi et al. (2015) mostrando pouca influência da temperatura sobre a viscosidade de diferentes nanofluidos, sendo o seu aumento definido, principalmente, pela elevação da concentração de partículas e confirmado através do modelo teórico de Krieger e Dougherty (1959).

Murshed, Leong e Yang (2008a) apresentaram incrementos na viscosidade de 82% para amostras de alumina e de 60% em amostras de óxido de titânio, conforme aumento da concentração. Os resultados diferem dos publicados por Masuda et al. (1993) para nanossuspensões de alumina, dióxido de titânio e dióxido de silício em água, assim como dos observados por Wang, Xu e Choi (1999) para nanopartículas de alumina e óxido de cobre em suspensão aquosa. As diferenças são

justificadas pela natureza das nanopartículas, tamanho, técnicas de dispersão e surfactante empregado.

Outra importante consideração refere-se à agregação das nanopartículas e ao efetivo tamanho dos agregados (CHEN; DING; TAN, 2007). A estabilidade garantida pelo revestimento de PMAA (poli(ácido metacrílico)) em nanopartículas de prata, com dimensões de 1 a 2 nm e dispersas em solução aquosa, foi responsável por baixos valores de viscosidade em um estado de confinamento (KARAKASHEV et al., 2011).

Yao e Kim (2002) simularam a viscosidade de materiais poliméricos em função do diâmetro de microcanais. Os autores obtiveram viscosidades aumentadas em torno de 1,5% em 1  $\mu\text{m}$  e 130% em 0,1  $\mu\text{m}$  quando comparadas a condições de não-confinamento, justificado pelo movimento molecular ou imobilidade das camadas moleculares em contato com a superfície do sólido.

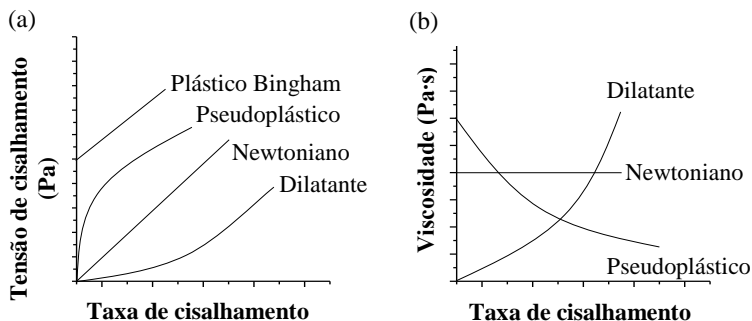
Tais aumentos na viscosidade podem ser devido aos mecanismos de aglomeração nos microcanais. Eles são causados pela deposição de partículas, resultante da atração à superfície da parede por interações hidrofóbicas e hidrofílicas. O transporte das partículas ocorre por meio das forças inerciais, como a difusão browniana, sedimentação e intercepção, influenciadas pelas forças de van der Waals e forças eletrostáticas (GEORGIEVA et al., 2010).

### **2.3.2 Influência das taxas e tensões de cisalhamento em nanofluidos**

Associada à tensão de cisalhamento, a taxa de cisalhamento é discutida em vários estudos fluídicos de nanossuspensões, apresentando comportamento newtoniano e não-newtoniano, especialmente pseudoplástico (TAMJID; GUENTHER, 2010; CHEN et al., 2010; RAO et al., 2015). Na Figura 4 é ilustrada a tensão de cisalhamento e a viscosidade em função da taxa de cisalhamento.



Figura 4 - Perfis: (a) de tensão de cisalhamento e (b) da viscosidade em função da taxa de cisalhamento.



Fonte: a autora (2017).

As curvas correspondem a equações de ajuste. Um fluido com comportamento newtoniano é expresso pela razão entre a taxa de cisalhamento ( $\dot{\gamma}$ ) e a tensão de cisalhamento ou força externa ( $\tau$ ), conforme apresentado na Equação 1:

$$\tau = \mu_f \cdot \dot{\gamma}, \quad (1)$$

sendo  $\tau$  (Pa) a tensão de cisalhamento,  $\mu_f$  (mPa·s) a viscosidade do fluido e  $\dot{\gamma}$  ( $s^{-1}$ ) a taxa de cisalhamento.

Os comportamentos pseudoplástico e dilatante correspondem a fluidos não-newtonianos, e ambos podem ser descritos pela equação da lei da potência (Equação 2):

$$\tau = \mu_f \cdot \dot{\gamma}^\eta, \quad (2)$$

sendo  $\eta$  o índice de comportamento do fluido. Para fluidos pseudoplásticos  $\eta < 1$ , e para fluidos dilatantes  $\eta > 1$ .

As equações 1 e 2 são ajustáveis à fluidos newtonianos e não-newtonianos, respectivamente, que apresentam tensão de cisalhamento inicial ( $\tau_0$ ), ou tensão de escoamento (*yield stress*), com o acréscimo do termo correspondente. A Equação 3 define a curva de ajuste para um fluido plástico de Bingham:

$$\tau = \tau_0 + \mu_f \cdot \dot{\gamma}, \quad (3)$$

Aspectos como a concentração e distribuição de tamanho de partículas, intervalo de cisalhamento aplicado e propriedades do líquido dispersante apresentam forte influência sobre o comportamento reológico.

Normalmente, o comportamento pseudoplástico não é atribuído a nanofluidos com concentração inferior a 0,1 vol%. Nesse caso, são desconsiderados os efeitos de aglomeração (CHEN; DING; TAN, 2007). O fenômeno ocorre em virtude do movimento das partículas causado pela difusão browniana, como mencionado anteriormente, e dependente da ação recíproca entre os coloides e as interações hidrodinâmicas (GEORGIEVA et al., 2010). Além disso, o comportamento pseudoplástico somente ocorre em baixas taxas de cisalhamento nos nanofluidos, segundo Abbasi et al. (2015). Os autores analisaram um nanofluido de dióxido de titânio em taxa de cisalhamento de 0 a 275 s<sup>-1</sup> com diferentes concentrações mássicas e temperaturas.

Taxas de cisalhamento entre 10<sup>1</sup> e 10<sup>3</sup> s<sup>-1</sup> foram aplicadas em uma suspensão estável de nanopartículas de prata. Observou-se redução na viscosidade em alto cisalhamento e comportamento newtoniano com bom ajuste ao modelo da lei da potência ( $\eta=1$ ) (PARAMETTHANUWAT et al., 2015).

Resultado semelhante foi observado frente a variações no comportamento de fluxo newtoniano para não-newtoniano. Com a aplicação de altas taxas de cisalhamento, em diferentes concentrações de nanopartículas de prata, houve redução na viscosidade do nanofluido (TAMJID; GUENTHER, 2010). Xie, Chen e Wu (2008) notaram esse fenômeno variando a taxa de cisalhamento de 0 a 400 s<sup>-1</sup> e aplicando uma tensão de cisalhamento superior a 10 Pa.

Embora a estabilidade coloidal esteja dependente do processo de aglomeração, altas taxas de cisalhamento tendem a dificultar a aproximação e colisão das partículas. Acredita-se que o cisalhamento leve ao alinhamento e possível desaglomeração dos sólidos suspensos, e assim favoreça às reduções de viscosidade. Contudo, Chen, Ding e Tan (2007) afirmaram que as forças hidrodinâmicas provenientes da taxa de cisalhamento são insuficientes para romper uma rede de partículas agregadas, fazendo somente que os agregados formem unidades esféricas de fluxo.

Considerando o comportamento de fluxo, Mueller, Llewellyn e Mader (2010) criticaram algumas condições experimentais aplicadas. Os autores afirmaram que elas não são sempre bem determinadas, uma vez que a viscosidade aparente do fluido com comportamento não-

newtoniano é interpretada apenas como um valor pontual e não em função da taxa de cisalhamento.

Investigações das propriedades hidrodinâmicas a altas taxas de cisalhamento em dispositivos microfluídicos, tais como microcanais, foram realizados por Ho, Wei e Li (2010). Aspectos como o fator de atrito e o número de Reynolds influenciaram no fluxo de nanoalumina em água (HO; WEI; LI, 2010).

Singh et al. (2012) também apresentaram variações no comportamento fluidodinâmico de acordo com o diâmetro de microcanais. Eles observaram fluxo hidrodinâmico em regime transitório para nanopartículas de alumina em número de Reynolds igual a 1000 e 800, respectivamente, em microcanais de 301  $\mu\text{m}$  e 211  $\mu\text{m}$ .

No estudo do entupimento de microcanais de 21  $\mu\text{m}$  com nanossuspensões de látex, notou-se que o fenômeno não é influenciado por interações da partícula com a parede. Além da ação das forças repulsivas entre as partículas e o aço inoxidável, houve forte dependência com a taxa de cisalhamento, excluindo a possibilidade de entupimento pela transição hidrodinâmica. Também, sob a aplicação de maiores tensões de cisalhamento nenhuma mudança significativa foi confirmada (GEORGIEVA et al., 2010).

Usualmente, o comportamento reológico de nanofluidos é mensurado em reômetros (TAMJID; GUENTHER, 2010) ou viscosímetros capilares (CHEVALIER; TILLEMENT; AYELA, 2007), apesar do segundo método apresentar um inconveniente, é válido somente para fluidos newtonianos. A reprodução de diferentes tensões de cisalhamento e viscosidade de nanofluidos em função da taxa de cisalhamento é mostrada na Figura 5, com medidas realizadas em reômetro (Fig. 5a) e em viscosímetro capilar (Fig. 5b). Os dados não são passíveis de comparação de acordo com a natureza do nanofluido, taxa de cisalhamento e tensão de cisalhamento, tamanho de partícula ou viscosidade.

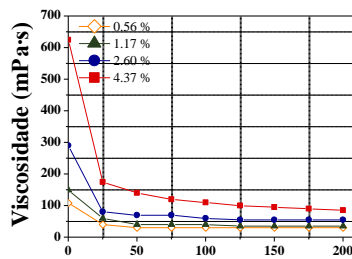
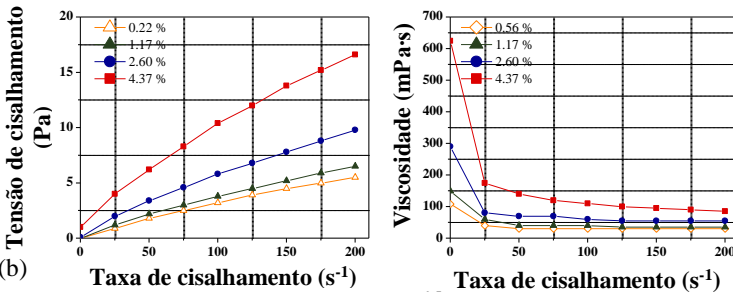
Na Figura 5a, é apresentado um típico comportamento não linear em altas concentrações. Houve bom ajuste dos dados com o modelo de Herschel-Bulkley com índice de confiança próximo a  $R^2 \approx 1$ . A redução na viscosidade ocorreu pela diminuição da resistência ao fluxo, e pela desagregação de nanopartículas de prata em taxas de cisalhamento maiores (TAMJID; GUENTHER, 2010). Enquanto isso, na Figura 5b, o nanofluido de dióxido de silício apresentou comportamento linear. No entanto, os dados experimentais não corresponderam à Equação de Einstein (1926) - um modelo newtoniano. O fato foi atribuído aos

agregados formados, que podem ser superados com o modelo de Krieger e Dougherty (1959).

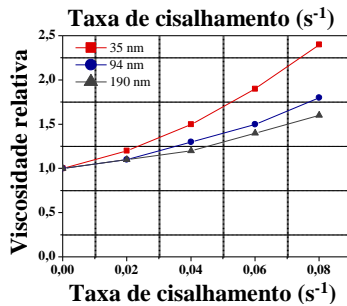
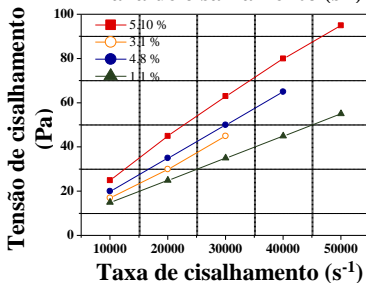
No entanto, os autores confirmaram que conclusões definitivas relativas ao aumento anômalo da viscosidade não podem ser tomadas (CHEVALIER; TILLEMENT; AYELA, 2007).

Figura 5 - Reprodução de dados de nanofluidos de prata e de dióxido de silício, respectivamente, para a tensão de cisalhamento e para a viscosidade em função da taxa de cisalhamento, determinados: (a) em reômetro e (b) em viscosímetro capilar.

(a)



(b)



Fonte: adaptado de (a) Tamjid e Guenther (2010) e (b) Chevalier, Tillement e Ayela (2007).

### 2.3.3 Modelos teóricos da viscosidade de suspensões

Modelos teóricos que descrevem o comportamento reológico de nanofluidos devem fornecer dados experimentais de qualidade (ZILA et al., 2015).

Prevendo a viscosidade de suspensões de nanopartículas com concentração abaixo de 2% em volume, o modelo teórico de Einstein (1926) tem sido empregado e é apresentado na Equação 4:

$$\frac{\mu_{eff}}{\mu_f} = 1 + \mu_i \varphi_p, \quad (4)$$

sendo  $\mu_{eff}$  a viscosidade efetiva,  $\mu_f$  a viscosidade do fluido,  $\mu_i$  a viscosidade intrínseca (2,5 para esferas rígidas) e  $\varphi_p$  a concentração de partículas.

Contudo, apesar de validados, os resultados para o modelo subestimam os dados experimentais coletados em altas concentrações (CHEVALIER; TILLEMENT; AYELA, 2007; LEE et al., 2008; CHANDRASEKAR et al., 2010). Além disso, o modelo não tem apresentado bons ajustes a dados experimentais de nanofluidos (CHEVALIER; TILLEMENT; AYELA, 2007).

Para Chevalier, Tillement e Ayela (2007), na presença de aglomerados, o nanofluido se comporta como um concentrado em massa devido à imobilização do líquido entre as partículas. Além disso, o fenômeno está associado ao tamanho de partícula e ao movimento browniano. Há o favorecimento ao aumento da viscosidade e redução do caminho livre médio entre as partículas.

Modelos mais complexos, tais como os baseados na lei da potência, são capazes de descrever melhor a viscosidade de nanofluidos com concentrações elevadas. A equação semi-empírica de Krieger e Dougherty (KRIEGER; DOUGHERTY, 1959), é um exemplo e é expressa por:

$$\frac{\mu_{eff}}{\mu_f} = \left(1 - \frac{\varphi_p}{\varphi_m}\right)^{-[\mu_i]\varphi_m}, \quad (5)$$

sendo  $\varphi_m$  a concentração máxima (0,64 para esferas monodispersas).

Para Murshed, Leong e Yang (2008a) o modelo não se ajustou aos dados experimentais, possivelmente pela formação de aglomerados que levaram ao aumento da viscosidade. Ainda, na equação não são considerados a natureza da superfície das partículas, força iônica do fluido base, adição de surfactantes, modificação de pH, magnitude do potencial zeta, ou forças repulsivas e atrativas.

Tal equação é limitada a altas concentrações de pequenas partículas em função da viscosidade relativa e deve assumir a forma descrita na Equação 6:

$$\lim_{\varphi_p \rightarrow 0} \frac{\mu_r - 1}{\varphi_p} = [\mu_i], \quad (6)$$

sendo  $\mu_r = \frac{\mu_{eff}}{\mu_f}$  a viscosidade relativa do nanofluido,  $\varphi_p$  a concentração de partículas e  $\mu_i$  a viscosidade intrínseca (2,5 para esferas rígidas).

Como meio alternativo, Chen, Ding e Tan (2007) obtiveram uma expressão considerando o raio médio de agregação ( $\alpha_a$ ) e o número de partículas contidas em um agregado, descrita na Equação 7:

$$\frac{\mu_{eff}}{\mu_f} = \left( 1 - \frac{\varphi}{\varphi_m(\infty)} \left( \frac{\alpha_a}{a} \right)^{3-D} \right)^{-[\mu_i]\varphi_m(\infty)}, \quad (7)$$

sendo D o índice fractal (1,8 a 2,3 para nanopartículas). Acredita-se que a equação se ajuste a concentrações inferiores a 0,2 vol% porque a nucleação simultânea ocorre com o aumento da concentração de partículas.

Uma suspensão monodispersa de nanopartículas de prata foi alvo de estudos para comparação com cinco modelos empíricos (CHEN et al., 2010). Além do modelo de Krieger e Dougherty (1959), foram considerados os modelos propostos por Quemada (1977), Chong, Christiansen e Baer (1971), Dabak e Yucel (1986) e Mooney (1951). Mooney (1951) é descrito na Equação 8:

$$\frac{\mu_{eff}}{\mu_f} = \exp \left( \frac{[\mu_i]\varphi_p}{1-G\varphi_p} \right), \quad (8)$$

sendo G o parâmetro de ajuste da equação (1,5 para a maioria das suspensões).

Foram capazes de prever razoavelmente os valores experimentais apenas as equações de Krieger e Dougherty (1959) e Mooney (1951), ao longo de uma ampla concentração de sólidos.

A literatura descreve modelos da viscosidade para nanofluidos, como Brinkman (1952) uma extensão da equação de Einstein, o modelo de Chen, Ding e Tan (2007) uma extensão da equação de Krieger e Dougherty, o modelo de Kitano, Kataoka e Shirota (1981) para misturas de duas fases e mais recentemente, o modelo de Masoumi, Sohrabi e Behzadmehr (2009). Este último considera o movimento browniano e é expresso na Equação 9:

$$\frac{\mu_{eff}}{\mu_f} = \frac{\rho_N V_B d_N^2}{72\zeta\delta}, \quad (9)$$

sendo  $\rho_N$  e  $d_N$  a densidade e o diâmetro da partícula,  $V_B$  a velocidade browniana,  $\zeta$  o fator de correção e  $\delta = \left( \sqrt[3]{\frac{\pi}{6\phi_p d_N}} \right)$  a distância entre o centro das partículas.

A equação foi usada por Kole e Dey (2010), e bons ajustes foram obtidos para um nanofluido de alumina. Masoumi, Sohrabi e Behzadmehr (2009) também compararam o modelo com os resultados experimentais de diferentes nanofluidos, cobre em água, titânio em etileno glicol e alumina em água, entre outros. Os autores chegaram a bons ajustes teóricos, no entanto, apenas para tamanhos de partícula entre 13 a 36 nm. Isto devido, especialmente, à condição de contorno aplicada como meio de simplificação.

A viscosidade de suspensões em baixas concentrações foi novamente abordada por Batchelor (1977), que aplicado ao estudo de Xie, Chen e Wu (2008) ficaram aquém dos valores experimentais. O modelo não considera a viscosidade do fluido base, que é determinante quando empregados surfactantes orgânicos. Outros autores fizeram uso da mesma correlação, considerando interações hidrodinâmicas entre as partículas (DUANGTHONGSUK; WONGWISES, 2009). Essas interações podem ser causadas pela autodifusão ou migração de partículas, e embora tenham a mesma origem, foram tratadas separadamente por Stickel e Powell (2005).

Considerando a contribuição que uma partícula individual tem sobre a viscosidade da suspensão, Mueller, Llewellyn e Mader (2010) desenvolveram uma equação para quantificar o comportamento não-newtoniano em suspensões com partículas esféricas e não-esféricas. Além disso, a predição do comportamento pseudoplástico foi proposto por Wildemuth e Williams (1984). Nesse estudo, foram analisadas as alterações da microestrutura de acordo com a tensão de cisalhamento e sua relação com a concentração de partículas.

Por outro lado, a distribuição de tamanho de partículas esféricas foi aplicada ao modelo de empacotamento (OUCHIYAMA; TANAKA, 1981). Para isto, assumiu-se que a porosidade superficial é independente do tamanho e, portanto, a distribuição de partículas esféricas é uniforme. Os autores obtiveram boa concordância entre a teoria e os dados experimentais, ainda que notadas algumas discrepâncias entre as proporções de tamanho menores no empacotamento, causada eventualmente pelos macroporos. A mesma consideração foi feita por

Zou et al. (2003) para a porosidade do empacotamento na distribuição de tamanho de partícula.

Para simular os efeitos da viscosidade em microcanais, o modelo proposto por Eringen e Okada (ERINGEN; OKADA, 1995) é apresentado na Equação 10:

$$\int_{-\infty}^{\infty} \mu_v dx' = \bar{\mu}_v = \mu_v^0 \left[ 1 + \gamma \left( \frac{R_g}{D_0} \right)^2 \right], \quad (10)$$

sendo  $\mu_v^0$  a viscosidade em massa,  $\gamma$  a constante adimensional,  $R_g$  o raio de giração das moléculas do fluido e  $D_0$  o comprimento externo do microcanal.

Os efeitos da orientação das moléculas na direção do fluido, considerados na equação, são observados experimentalmente e foram adotados por Yao e Kim (2002). Os autores assumiram que o comportamento de fluxo newtoniano e a viscosidade, na microescala, podem ser determinados em estado estacionário, sendo esses parâmetros dependentes da dimensão do microcanal. Os resultados indicaram que o efeito da taxa de cisalhamento sobre a viscosidade é mais lento em microescala quando comparada a viscosidade em massa, 2, 5, 36 e 94% para fendas de 100, 10, 1 e 0,1  $\mu\text{m}$ , respectivamente.

Outros modelos teóricos da viscosidade efetiva de nanofluidos são apresentados por Chandrasekar, Suresh e Bose (2010), com suas limitações e aplicações listadas.

Com vista nas discussões apresentadas, lacunas emergiram em favor dos efeitos de química de superfície de nanopartículas de prata e sua influência no comportamento reológico de uma nanossuspensão. Em especial, apenas investigações numéricas e computacionais descreveram o escoamento de nanofluidos de prata submetidos a condições de confinamento, sem que, no entanto, situações reais fossem capazes de indicar o comportamento do nanomaterial e avaliar condições operacionais e funcionais para uma possível aplicação tecnológica.



### **3 MATERIAL E MÉTODOS**

Este capítulo apresenta as análises experimentais de caracterização do nanofluido de prata e de seu comportamento reológico. São indicadas técnicas de engenharia reversa para a determinação das propriedades físicas e químicas da nanossuspensão.

Análises preliminares foram realizadas sem qualquer modificação do nanofluido. Após a identificação de três níveis de estabilidade de acordo com o pH, as técnicas foram novamente reproduzidas nas mesmas condições. Uma representação cronológica dos procedimentos experimentais é apresentada na Figura 6.

Figura 6 - Representação cronológica dos procedimentos experimentais.



Fonte: a autora (2017).

### 3.1 NANOFUIDO

Um nanofluido de prata comercial foi utilizado na investigação (Figura 7). A nanossuspensão consiste em nanopartículas de prata suspensas em água e estabilizadas à base de aminossilano. As nanopartículas de prata foram sintetizadas pela redução de nitrato de prata.

Figura 7 - Nanofluido de prata comercial.



Fonte: a autora (2017).

## 3.2 MÉTODOS DE CARACTERIZAÇÃO

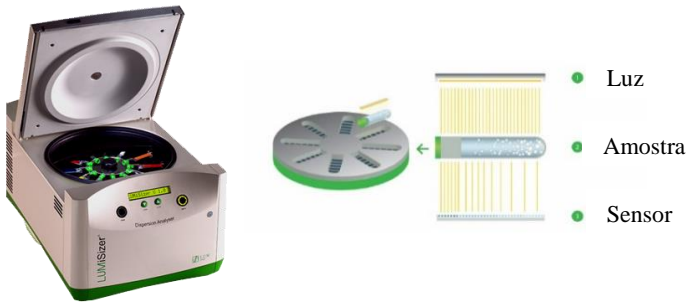
### 3.2.1 Tempo de estabilidade do nanofluido

A estabilidade da suspensão e a distribuição de tamanho de partículas do nanofluido foram determinadas em equipamento de análise de dispersões (LUMiSizer, modelo 6110-87, Alemanha), disposto no Laboratório de Materiais Cerâmicos e Compósitos (CERMAT) do Departamento de Engenharia Mecânica da Universidade Federal de Santa Catarina (EMC/UFSC).

O equipamento é composto por uma centrífuga analítica, em que medidas de sedimentação são realizadas a partir da transmissão de luz infravermelha. Os sensores presentes ao longo da célula de amostra permitem a formação de perfis. Segue-se o mesmo princípio empregado em sedimentações estáticas; no entanto, nesse equipamento o processo é acelerado.

O equipamento foi operado a 25 °C, com fator de luz igual a 1,0. A análise foi realizada em duplicata com células de amostra de policarbonato (LUM 2 mm, PC, sintética (110-1310X)), própria para o método. Na Figura 8 é ilustrado o equipamento e seu princípio de funcionamento.

Figura 8 - Ilustração do equipamento de análise de dispersão LUMiSizer e seu princípio de funcionamento.



Fonte: adaptado de LUMiSizer Technology (2017).

A velocidade rotacional associada ao número de perfis gerados e ao intervalo de medidas é equivalente a um determinado tempo de estabilidade da suspensão. Em particular, considerou-se um tempo de prateleira de um ano. Para tanto, foram considerados:

- o raio máximo da célula de amostra ( $R = 0,113 \text{ m}$ );
- o número máximo de perfis (255) multiplicado pelo intervalo máximo entre os perfis (600 s);
- o tempo, em segundos, correspondente a um ano de estabilidade ( $31104 \cdot 10^3 \text{ s}$ ).

A força requerida ( $xg_{req}$ ) para a medição da vida de prateleira no tempo estimado é obtida pela Equação 11:

$$xg_{req} = \frac{\text{tempo de estabilidade}}{(\text{n}^\circ \text{ de perfis} \cdot \text{intervalo de perfis})} \quad (11)$$

Para se chegar à velocidade mínima requerida ( $RPM_{\text{min-req}}$ ), a força requerida ( $xg_{req} \approx 203,3$ ) é aplicada à Equação 12:

$$xg_{req} = \left\{ \left( 2\pi \cdot \frac{RPM}{60} \right)^2 \cdot \frac{R(m)}{9,81} \right\} = 1,1179 \cdot 10^{-6} \cdot (RPM)^2 * R(m), \quad (12)$$

Rearranjando a Equação 12 e isolando o termo da velocidade mínima requerida ( $RPM_{\text{min-req}}$ ), obtém-se a Equação 13:

$$RPM_{min-req} = \frac{60}{2\pi} \cdot \sqrt{xg_{req} \cdot \frac{9,81}{R(m)}} = 29,9093 \cdot \sqrt{\frac{xg_{req}}{R(m)}}, \quad (13)$$

O valor de  $RPM_{min-req}$  (utilizado nos experimentos) foi de aproximadamente 4000 rpm.

### 3.2.2 Distribuição de tamanho de partículas

A estabilidade da nanossuspensão está diretamente correlacionada aos aspectos morfológicos da nanopartícula. Portanto, medidas de distribuição de tamanho de partículas foram realizadas concomitantemente à análise do tempo de estabilidade no mesmo equipamento (LUMiSizer, modelo 6110-87, Alemanha).

A geometria e a confirmação da distribuição de tamanho de partículas foram realizadas pela análise de microscopia eletrônica de transmissão (MET), que forneceu imagens em escala nanométrica.

As imagens foram obtidas em equipamento de MET 100 (Jeol, modelo JEM-1011 Electron Microscope, Japão), com voltagem máxima do feixe de 100 kV, acoplado a câmera Erlangshen ES500W (Gatan, modelo 782, Estados Unidos). A análise foi realizada no Laboratório Central de Microscopia Eletrônica da Universidade Federal de Santa Catarina (LCME/UFSC).

O preparo da amostra ocorreu por gotejamento da nanossuspensão em grade comercial recoberta por filme de carbono e secas naturalmente por 24 h. Foram necessárias duas gotas para chegar-se aos resultados desejados.

### 3.2.3 Densidade da nanossuspensão

Para determinação da densidade da nanossuspensão, usou-se a técnica de picnometria, em que são considerados a massa e o volume da amostra para fins de cálculo a partir da Equação 14:

$$\rho = \frac{m}{V}, \quad (14)$$

sendo  $\rho$  a densidade absoluta,  $m$  a massa da amostra e  $V$  o volume da amostra.

Empregou-se picnômetro de 25 ml e balança eletrônica analítica (Bioprecisa, modelo FA-2104N, Brasil), do Laboratório de Materiais e Corrosão (LABMAC) do Departamento de Engenharia Química e de Alimentos da Universidade Federal de Santa Catarina (EQA/UFSC).

### 3.2.4 Concentração do nanofluido

Por meio da técnica de espectroscopia de absorção atômica por chama (Perkin Elmer, modelo Pinaacle 900T, Estados Unidos), determinou-se a concentração de nanopartículas presentes na suspensão.

Para a análise, realizada na Central de Análises Químicas do Departamento de Química da UFSC, seguiram-se as condições de trabalho recomendadas pelo fabricante do equipamento.

Com o resultado obtido, determinou-se o livre caminho médio das partículas a partir da equação de Fullman (1953):

$$\lambda = \frac{2}{3} d_N \frac{(1-\varphi_p)}{\varphi_p}, \quad (15)$$

sendo  $\lambda$  o livre caminho médio,  $d_N$  o tamanho médio de partícula e  $\varphi_p$  a concentração volumétrica de partículas suspensas.

### 3.2.5 Potencial zeta

A partir da mobilidade eletroforética, as medidas de potencial zeta, expressas em mV, permitiram a determinação aproximada das forças atrativas de van der Waals e de interação eletrostática. Tais forças atuam sobre as nanopartículas de acordo com sua carga superficial e podem ser responsáveis por processos de aglomeração.

O cálculo de eletroforese, ou campo elétrico, seguiu a equação proposta por Smoluchowski (1916). O modelo assume o escoamento paralelo do fluido em relação à superfície, com maiores velocidades em planos mais afastados, sendo este fluido um fluido newtoniano. São considerados ainda, uma distribuição permanente de íons da dupla camada. Assim, a igualdade da velocidade do fluido e da velocidade da partícula levam aos valores de potencial zeta ( $\zeta$ ):

$$\zeta = \frac{\alpha \mu_f}{\varepsilon_0 D}, \quad (16)$$

sendo  $\alpha$  a eletromobilidade ou mobilidade eletroforética,  $\mu_f$  a viscosidade do fluido,  $\epsilon_0$  a permissividade elétrica do vácuo e  $\epsilon$  a constante dielétrica do meio. Embora válida para uma gama limitada de tamanho de partículas e concentração, a equação é amplamente aceita.

No equipamento utilizado para as medidas de potencial zeta (Stabino, Particle Metrix, Alemanha), foi realizada uma titulação automática em função do pH com adição de hidróxido de sódio a  $0,01 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ , ao longo da faixa de pH de 3 a 10. Foram identificados o ponto isoelétrico, a amplitude de estabilidade e os efeitos sobre o processo de aglomeração.

Nessa técnica, foram definidos três níveis de estabilidade, que associados aos procedimentos preliminares conduziram aos experimentos subsequentes.

A análise foi realizada no Laboratório de Controle e Processos Poliméricos (LCP) do EQA/UFSC.

### **3.2.6 Composição do estabilizante**

Os grupos funcionais presentes na composição do estabilizante à base de aminosilano foram verificados por espectroscopia de infravermelho por transformada de Fourier (FTIR, Shimadzu, modelo IRPrestige-21, Japão), no LCP/EQA/UFSC.

A amostra líquida foi distribuída sobre pastilhas de KBr na proporção de 1% (m/m). Os espectros no infravermelho foram obtidos em região de  $400$  a  $4000 \text{ cm}^{-1}$ .

### **3.2.7 Reometria**

Os parâmetros adotados para a análise reológica do nanofluido seguiram um conjunto de informações disponíveis na literatura, apresentados no item 2.3 - comportamento reológico de nanofluidos - do estado da arte.

O comportamento reológico do nanofluido de prata estabilizado foi analisado em reômetro rotacional (Haake, modelo MARS II, Alemanha), em configuração de placas paralelas de aço inox com diâmetro de 35 mm. O ajuste do espaçamento milimétrico das fendas foi realizado de acordo com o planejamento experimental (item 3.2.9).

Adotou-se tensão de cisalhamento variando entre  $0,02$  a  $1,2 \text{ Pa}$ , com taxa de cisalhamento entre  $50$  a  $1000 \text{ s}^{-1}$ . Após atingido o cisalhamento máximo, foi imposta uma taxa descendente sobre o sistema até  $50 \text{ s}^{-1}$  para avaliação de possíveis efeitos do tempo. A

influência da temperatura foi considerada, assim como a contribuição do estabilizante sobre o comportamento reológico do nanofluido, tendo sido analisado sob as mesmas condições.

As análises reológicas foram realizadas no LCP/EQA/UFSC.

Paralelamente, compararam-se os dados experimentais às curvas de ajuste das equações para fluidos newtonianos e não-newtonianos. Foram considerados as equações de Newton (Equação 1), lei da potência (Equação 2) e Herschel-Bulkley (Equação 17) para descrever o comportamento dos fluidos não-newtonianos:

$$\tau = \tau_o + \mu_f \cdot \dot{\gamma}^\eta, \quad (17)$$

sendo  $\tau$  (Pa) a tensão de cisalhamento,  $\tau_o$  (Pa) a tensão de cisalhamento inicial,  $\mu_f$  (mPa·s) a viscosidade do fluido e  $\eta$  o índice de comportamento do fluido ( $\eta < 1$  para fluidos pseudoplásticos e  $\eta > 1$  para fluidos dilatantes).

### 3.2.8 Tensão superficial do nanofluido

A tensão superficial foi determinada em um goniômetro (Ramé-Hart, modelo 250-F1, Estados Unidos), realizada na Central de Análises do EQA/UFSC.

Os resultados apresentaram o ângulo de contato entre a gota do nanofluido e a configuração de placas paralelas, de aço inox, utilizada nas análises reológicas. A análise foi realizada em triplicata.

### 3.2.9 Análise estatística

Foi proposto um planejamento fatorial com 3 fatores, avaliados em 3 níveis, não fracionado, resultando em 27 experimentos. O objetivo foi determinar a influência dos fatores e suas interações sobre a viscosidade do nanofluido, tendo alcançado a taxa de cisalhamento máxima e igual a  $1000 \text{ s}^{-1}$ .

A Tabela 2 apresenta os níveis e fatores analisados.

Tabela 2 - Fatores e níveis do planejamento experimental fatorial 3<sup>3</sup>.

Níveis de estabilidade (pH)	Tamanho da fenda ( $\mu\text{m}$ )	Temperatura ( $^{\circ}\text{C}$ )
4,3	100	15
7,4	300	25
8,6	500	35

Fonte: a autora (2017).



Os dados foram interpretados em software *Statistica 13*, com nível de confiança de 95% para análise de variância (ANOVA) e por meio de gráficos de superfície com interação entre os fatores.



## 4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

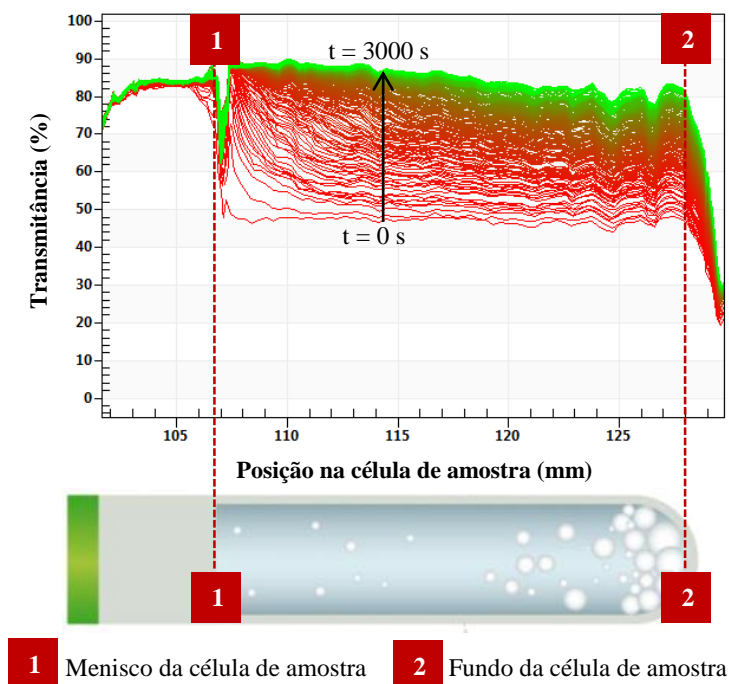
### 4.1 ANÁLISES PRELIMINARES

Nas análises preliminares, trabalhou-se com o nanofluido em condições idênticas às encontradas comercialmente, em pH de 3,1.

#### 4.1.1 Tempo de estabilidade do nanofluido

Admitindo estabilidade de um ano, avaliaram-se os perfis de percentual de transmitância de luz em função da posição das nanopartículas ao longo da célula de amostra, medido em mm. Na Figura 9, as posições de fundo e de menisco são destacadas na célula de amostra.

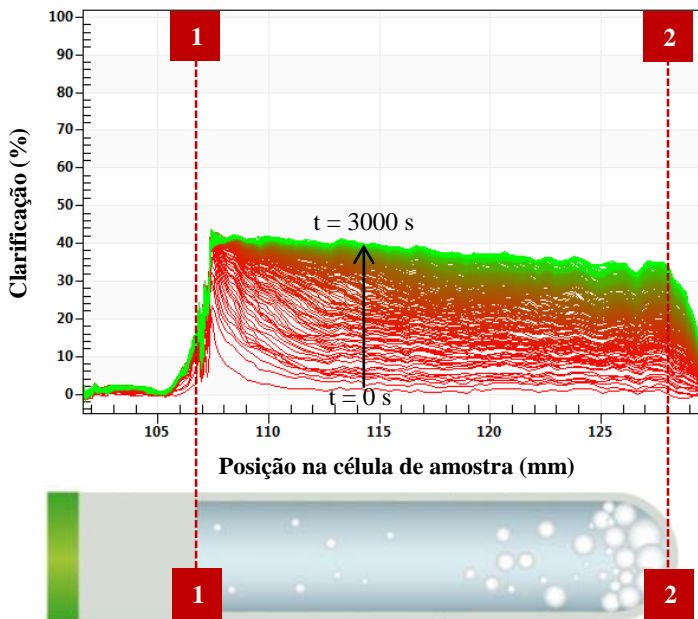
Figura 9 - Curvas de estabilidade medidas para um ano, em função do percentual de transmitância.



Fonte: a autora (2017).

A formação dos 255 perfis mostrou um aumento no percentual de transmitância ao longo dos 3000 s de análise. Transmitância com valores próximos a 50%, inicialmente, sofreram acréscimo de até 40%. O fenômeno pode também ser entendido como um processo de clarificação do meio e os respectivos perfis de percentual são apresentados na Figura 10.

Figura 10 - Curvas de estabilidade medidas para um ano, em função do percentual de clarificação.



**1** Menisco da célula de amostra      **2** Fundo da célula de amostra

Fonte: a autora (2017).

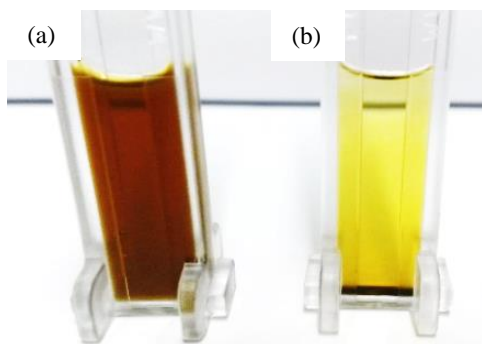
O processo de clarificação consiste na separação de partículas de um fluido por meio de forças centrífugas que agem sobre os sólidos em proporções substancialmente maiores que as forças gravitacionais (GEANKOPLIS, 1993).

Como resultado da desestabilização das partículas, tem-se a queda das ações repulsivas de forças eletrostáticas ou estéricas. O balanço dessas forças determina a estabilidade das nanopartículas na

suspensão aquosa (MOORE et al., 2015). À medida que as cargas superficiais das partículas são neutralizadas, mecanismos de coagulação são notados (REED, 1995).

Imagens das células de amostra, antes e depois da realização da análise do tempo de estabilidade para um ano, são apresentadas na Figura 11.

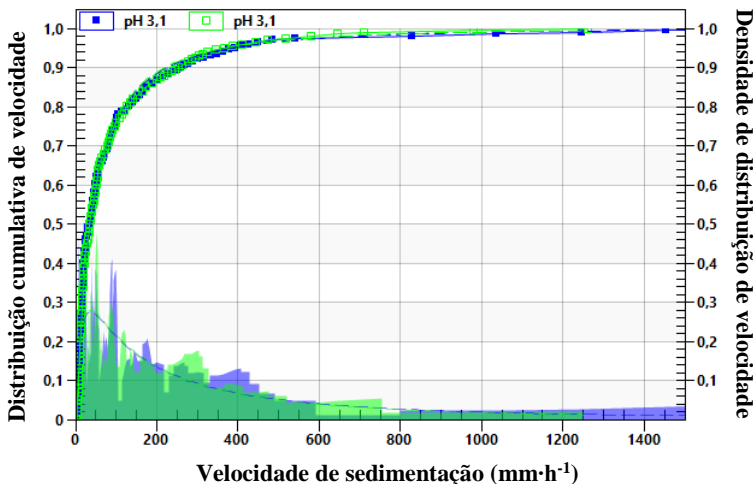
Figura 11 - Células de amostra: (a) antes e (b) depois da análise do tempo de estabilidade para um ano.



Fonte: a autora (2017).

Graficamente e numericamente, o processo de sedimentação é descrito na Figura 12 e na Tabela 3, respectivamente, correspondendo à distribuição cumulativa de velocidade das partículas na célula de amostra e à densidade de distribuição de velocidade, em função da velocidade de sedimentação, dada em  $\text{mm}\cdot\text{h}^{-1}$ . A análise foi realizada em duplicata na condição de análise preliminar.

Figura 12 - Distribuição cumulativa de velocidade em função da velocidade de sedimentação do nanofluido de prata estabilizado.



Fonte: a autora (2017).

Tabela 3 - Distribuição cumulativa de velocidade em função da velocidade de sedimentação do nanofluido de prata estabilizado.

$10\% \leq$ ( $\text{mm}\cdot\text{h}^{-1}$ )	$16\% \leq$ ( $\text{mm}\cdot\text{h}^{-1}$ )	$50\% \leq$ ( $\text{mm}\cdot\text{h}^{-1}$ )	$84\% \leq$ ( $\text{mm}\cdot\text{h}^{-1}$ )	$90\% \leq$ ( $\text{mm}\cdot\text{h}^{-1}$ )
27	35	125	599	921

Fonte: a autora (2017).

Os valores sugerem que a uma velocidade de sedimentação próxima a  $900 \text{ mm}\cdot\text{h}^{-1}$  as partículas, na sua maioria, já estão sedimentadas ao fundo da célula de amostra.

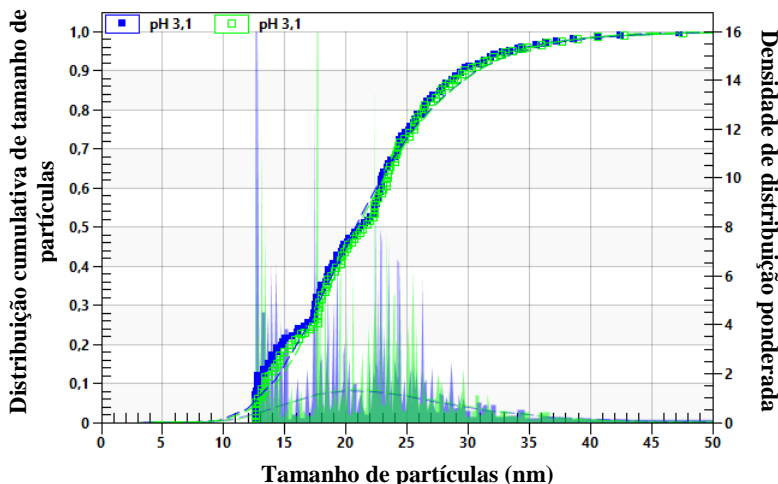
Quanto à densidade de distribuição de velocidade, nota-se que à medida que as partículas são desestabilizadas e sedimentadas, há a redução dos picos formados para ambas as células de amostra. O resultado condiz com a diminuição de sólidos suspensos no meio aquoso.

#### 4.1.2 Distribuição de tamanho de partículas

A determinação da distribuição de tamanho de partículas do nanofluido de prata estabilizado à base de aminossilano é mostrada na Figura 13, realizada em duplicata. Em simultâneo, é apresentada a distribuição cumulativa de tamanho de partículas e a densidade de

distribuição ponderada em função do tamanho de partícula, em nm. Os dados numéricos médios estão dispostos na Tabela 4.

Figura 13 - Distribuição de tamanho de partículas do nanofluido de prata estabilizado.



Fonte: a autora (2017).

Tabela 4 - Distribuição de tamanho de partículas do nanofluido de prata estabilizado.

<b>10% ≤ (nm)</b>	<b>16% ≤ (nm)</b>	<b>50% ≤ (nm)</b>	<b>84% ≤ (nm)</b>	<b>90% ≤ (nm)</b>
13	14	21	27	30

Fonte: a autora (2017).

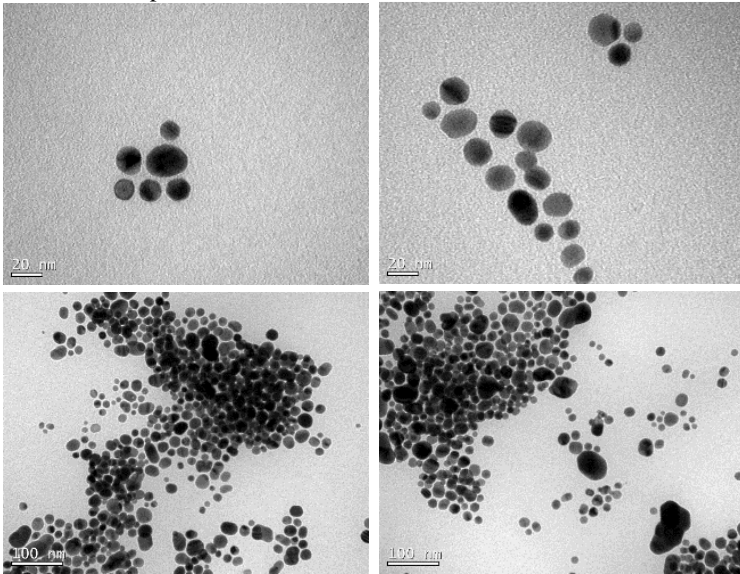
Os sólidos nanoparticulados apresentaram  $D_{50}$  de 21 nm. Os maiores tamanhos de partículas mensurados foram de 30 nm para menos de 90% do conteúdo suspenso. Partículas de prata em escala nanométrica similar foram apresentadas por Tamjid e Guenther (2010) e Aberoumand, Jafarimoghaddam e Moravej (2016), com  $D_{50}$  em 40 e 20 nm, respectivamente.

A densidade de distribuição ponderada apresentou picos mais acentuados em tamanho de partículas variando de 13 a 18 nm, com comportamento característico de uma distribuição multimodal ao longo da faixa nanométrica avaliada.

Confirmando os valores obtidos, a técnica de microscopia eletrônica de transmissão (MET), apresentada na Figura 14, corresponde

a nanopartículas em formato esférico, bem distribuídas e em tamanho condizente ao esperado.

Figura 14 - Imagens de MET da distribuição de tamanho de partículas do nanofluido de prata estabilizado.



Fonte: a autora (2017).

Partículas bem distribuídas de nanop prata e nanoalumina foram mencionadas por Paul et al. (2012) e Mahbulul, Saidur e Amalina (2012), respectivamente. Influências de geometria e interação das partículas sobre a distribuição dos sólidos também foram investigadas (MUELLER; LLEWELLIN; MADER, 2010), e a ação das forças atrativas de aglomeração frente ao diâmetro das partículas se mostrou relevante na distribuição de nanop prata (CHEN et al., 2010).

#### 4.1.3 Densidade da nanossuspensão

A investigação da densidade do nanofluido limitou-se à temperatura de 25 °C. Nas condições apresentadas, a densidade medida foi de 0,9985 g·mL<sup>-1</sup>, similar à densidade da água destilada mensurada, 0,9919 g·mL<sup>-1</sup>.

Rao e colaboradores (2015) obtiveram valores maiores para nanopartículas de alumina em água. O cálculo da densidade se deu em



função da concentração de nanopartículas no meio e alcançou o valor de  $1,1015 \text{ g}\cdot\text{mL}^{-1}$  em 0,035 vol%,  $1,071 \text{ g}\cdot\text{mL}^{-1}$  em 0,025 vol% e  $1,041 \text{ g}\cdot\text{mL}^{-1}$  em 0,015 vol%.

Shoghl, Jamali e Moraveji (2016), por sua vez, realizaram a análise da densidade de nanossuspensões de alumina e dióxido de titânio, em função da temperatura. A densidade máxima atingida a  $40 \text{ }^\circ\text{C}$  foi de  $1,01 \text{ g}\cdot\text{mL}^{-1}$  e  $1,015 \text{ g}\cdot\text{mL}^{-1}$  a  $30 \text{ }^\circ\text{C}$ , para a suspensão de nanoalumina. O nanofluido de dióxido de titânio apresentou densidade máxima de  $1,007 \text{ g}\cdot\text{mL}^{-1}$  a  $40 \text{ }^\circ\text{C}$  e  $1,01 \text{ g}\cdot\text{mL}^{-1}$  a  $30 \text{ }^\circ\text{C}$ .

#### 4.1.4 Concentração de nanopartículas

A concentração de nanopartículas de prata presente no nanofluido foi de 956 ppm, igual a, aproximadamente, 0,1% (m/m) ou 0,0091 vol%.

Pela Equação de Fullman (1953), chegou-se a um valor de livre caminho médio igual a  $154 \text{ }\mu\text{m}$ . Segundo Chen, Ding e Tan (2007), trata-se de um nanofluido semidiluído ( $\sim 0,01$  a  $0,05$  vol%), com possível comportamento não-newtoniano.

Concentrações superiores não foram capazes de dispersar-se adequadamente, devido à limitação da capacidade dispersante do surfactante e a redução do livre caminho médio. Aberoumand, Jafarimoghaddam e Moravej (2016) citaram concentrações de nanopartículas de prata de, aproximadamente, 0,12 a 0,72 % (m/m), suspensas em óleo.

Parametthanuwat e colaboradores (2015), diferentemente, utilizaram 0,5% (m/m) de nanopartículas de prata em meio aquoso, com tamanho de partículas entre 95 a 100 nm. Outros valores de concentração, em volume, foram empregados por Oliveira, Filho e Wen (2014), Singh e Raykar (2008), Afrand, Toghraie e Ruhani (2016) e Chen et al. (2010), com 0,3; 1,0; 1,2 e 16 vol%, respectivamente.

Como critério experimental, a concentração de nanopartículas não foi alterada, mantendo-se, portanto, a fração mássica original do produto comercializado.

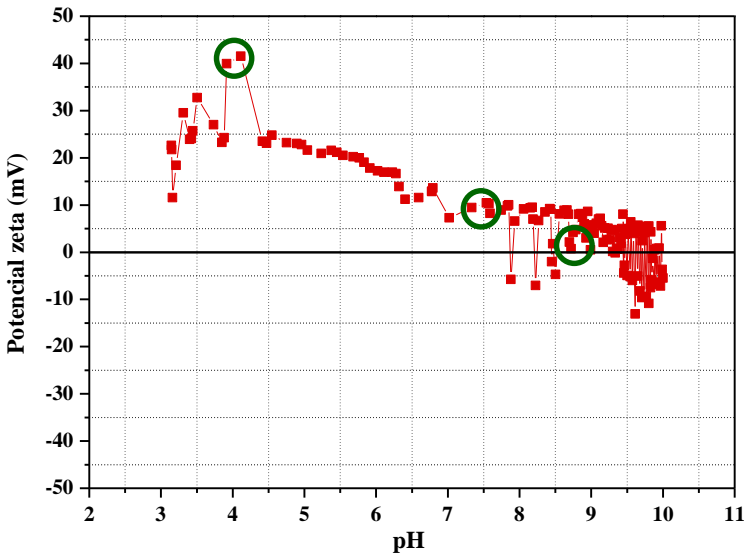
#### 4.2 NÍVEIS DE ESTABILIDADE

Os níveis de estabilidade foram determinados a partir da magnitude alcançada pela diferença de potencial, em mV, das nanopartículas de prata. Tais medidas são fornecidas pelo potencial zeta, variavelmente de acordo com o pH atingido.

O critério empregado para a determinação dos níveis de estabilidade foi destacar os valores de pH correspondentes à medida de potencial zeta máximo, intermediário e mínimo, conforme valores de pH no qual as cargas superficiais são mais, intermediariamente e menos repulsivas.

As medidas obtidas no intervalo de pH de 3 a 10 estão dispostas na Figura 15. Em verde, os círculos correspondem aos três níveis de estabilidade selecionados.

Figura 15 - Níveis de estabilidade de acordo com o potencial zeta em função do pH.



Fonte: a autora (2017).

As regiões de potencial zeta (PZ) inicial, máximo, intermediário e mínimo podem ser observadas na Tabela 5.

Tabela 5 - pH e potencial zeta inicial, máximo, intermediário e mínimo.

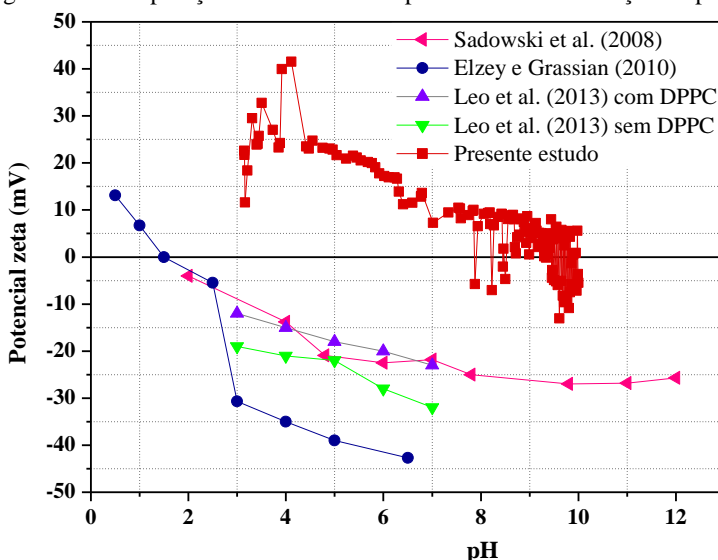
pH	PZ (mV)	Estabilidade
3,1	22,60	inicial
4,3	41,73	máximo
7,4	10,44	intermediário
8,6	0,74	mínimo

Fonte: a autora (2017).

Nota-se, pela Figura 15, que a maior repulsividade das partículas se encontra em pH ácido, próximo a 4,0. Alta instabilidade e redução da dupla camada elétrica, resultante das forças eletrostáticas, se estende de pH neutro ao básico, com o ponto isoelétrico (PI) correspondendo ao pH de 8,6.

O ponto isoelétrico de nanopartículas suspensas também foi determinado para partículas obtidas por síntese em meio fúngico (SADOWSKI et al., 2008), dispersas em ácido nítrico (ELZEY; GRASSIAN, 2010), e estabilizadas em DPPC (LEO et al., 2013). Para os três casos, a carga superficial da prata se concentrou na região negativa, com ponto isoelétrico em pH ácido, 2,0; 2,5 e 3,0, respectivamente. A comparação dos resultados de potencial zeta em função do pH, da literatura e do presente estudo, são mostrados na Figura 16.

Figura 16 - Comparação de resultados de potencial zeta em função do pH.



Fonte: adaptado de Sadowski et al. (2008), Elzey e Grassian (2010) e Leo et al. (2013).

Observa-se discrepância dos dados apresentados pela literatura àqueles obtidos para a nanossuspensão de prata estabilizada. A diferença se deve a modificação da superfície das partículas, que é capaz de interromper e reverter processos de aglomeração pela anulação das cargas eletrostáticas, a exemplo do efeito do aminossilano presente na

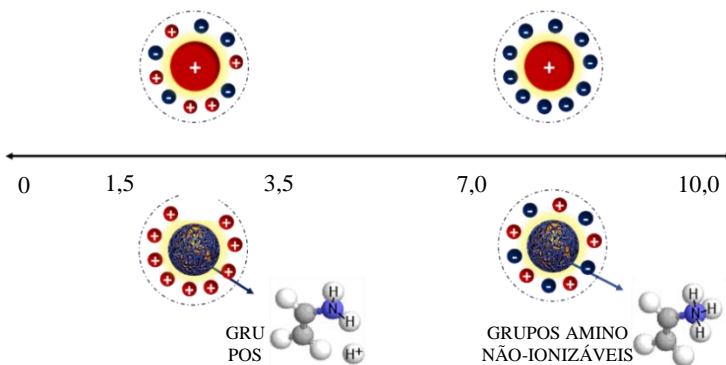
nanossuspensão comercial avaliada neste estudo. Esse surfactante fornece uma camada estérica com grupos ionizáveis que levam à repulsão eletrostática, dependente do pH (LOTFIZADEH et al., 2016).

De acordo com Lotfizadeh et al. (2016), os grupos amino, constituintes do surfactante aminossilano, ionizam-se completamente em pH ácido, e são capazes de deslocar o potencial zeta para a região positiva, fornecendo estabilização eletroestérica em um sistema totalmente disperso. Isso porque as nanopartículas de prata têm sua superfície revestida durante a ionização, levando à saturação do meio com cargas positivas em baixos valores de pH e abaixo do  $pK_a$ , enquanto o silano reage com grupos hidroxílicos de superfície (carregados negativamente na faixa de pH analisada). Já em pH neutro a pH alcalino, os grupos amino não são capazes de reagir, há a condensação dos grupos hidroxílicos de superfície, e o potencial zeta é direcionado ao eixo de zero, levando à gelificação do sistema. Nessa condição, o estado de dispersão é dominado pelo equilíbrio das forças eletrostáticas e interações hidrofóbicas entre as cadeias de aminossilano não carregadas e o ambiente aquoso (LOTFIZADEH et al., 2016).

O esquema da Figura 17 apresenta uma proposta de representação das cargas superficiais mediante adição do surfactante aminossilano, em função do pH.

Figura 17 - Proposta de representação da ação do surfactante aminossilano sobre as nanopartículas de prata suspensas em meio aquoso, em diferentes valores de pH.

#### Prata sem modificação superficial



#### Prata com modificação superficial

Fonte: a autora (2017).

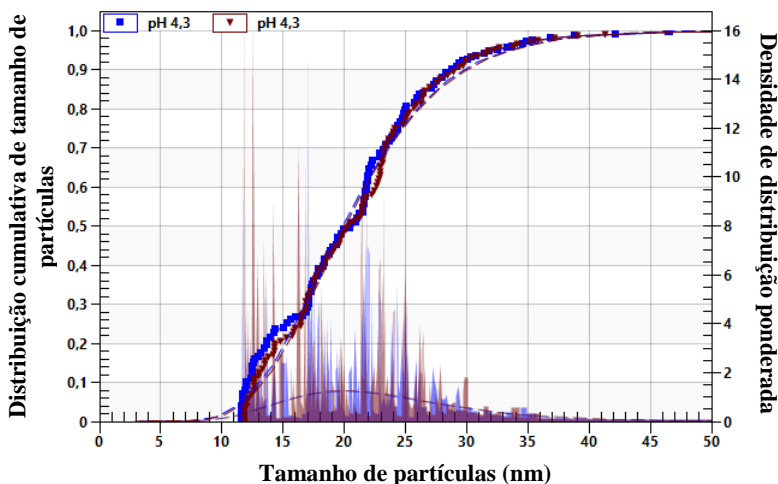
### 4.3 CARACTERIZAÇÃO GERAL

Em acordo com os níveis de estabilidade definidos, o nanofluido modificado foi novamente submetido às análises de caracterização.

#### 4.3.1 Distribuição de tamanho de partículas

Para a distribuição de tamanho de partículas, o resultado obtido no nível máximo de estabilidade, em pH 4,3, é apresentado na Figura 18, seguido das Figuras 19 e 20, para o nível intermediário (pH 7,4) e mínimo (pH 8,6) de estabilidade, respectivamente. As análises foram realizadas em duplicata. Conjuntamente, são dispostas as Tabelas 6, 7 e 8 com os valores numéricos médios do tamanho de partícula alcançados para cada nível de estabilidade. Todos os dados foram obtidos após 20 dias da modificação dos valores de pH.

Figura 18 - Distribuição de tamanho de partículas no nível máximo de estabilidade (pH 4,3).



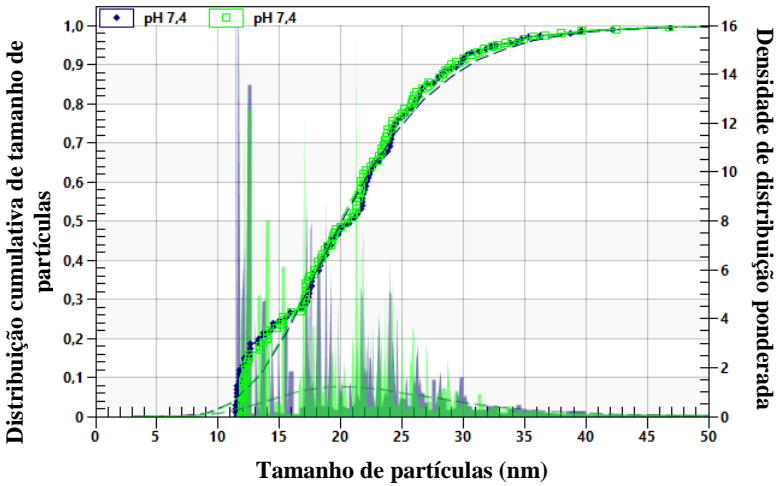
Fonte: a autora (2017).

Tabela 6 - Distribuição de tamanho de partículas no nível máximo de estabilidade (pH 4,3).

10% ≤ (nm)	16% ≤ (nm)	50% ≤ (nm)	84% ≤ (nm)	90% ≤ (nm)
12	13	20	26	29

Fonte: a autora (2017).

Figura 19 - Distribuição de tamanho de partículas no nível intermediário de estabilidade (pH 7,4).



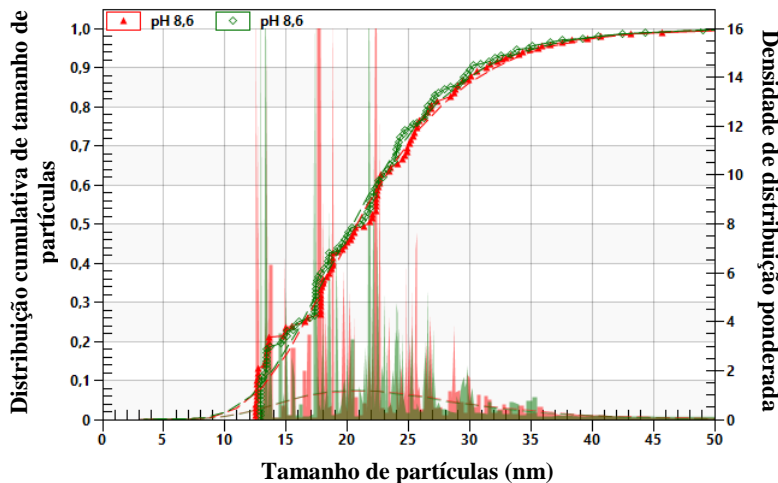
Fonte: a autora (2017).

Tabela 7 - Distribuição de tamanho de partículas no nível intermediário de estabilidade (pH 7,4).

<b>10% ≤ (nm)</b>	<b>16% ≤ (nm)</b>	<b>50% ≤ (nm)</b>	<b>84% ≤ (nm)</b>	<b>90% ≤ (nm)</b>
12	13	21	27	29

Fonte: a autora (2017).

Figura 20 - Distribuição de tamanho de partículas no nível mínimo de estabilidade (pH 8,6).



Fonte: a autora (2017).

Tabela 8 - Distribuição de tamanho de partículas no nível mínimo de estabilidade (pH 8,6).

<b>10% ≤ (nm)</b>	<b>16% ≤ (nm)</b>	<b>50% ≤ (nm)</b>	<b>84% ≤ (nm)</b>	<b>90% ≤ (nm)</b>
13	14	21	28	31

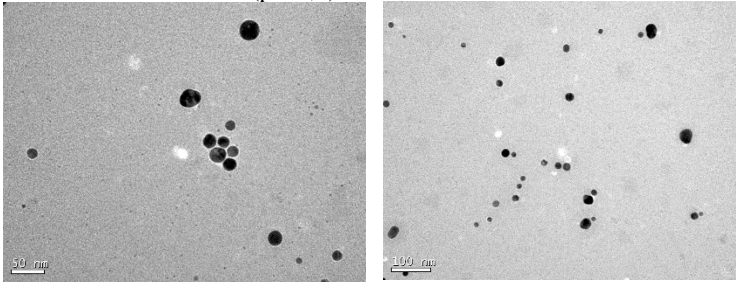
Fonte: a autora (2017).

Os três níveis de estabilidade apresentaram distribuição de tamanho de partículas muito similar ao obtido nas análises preliminares, com diferenças de 2 nm, no máximo, entre si. Uma distribuição multimodal foi notada pela densidade de distribuição ponderada, ao longo da faixa de pH adotada.

As nanopartículas não aumentaram de tamanho mesmo diante da redução do potencial zeta, de modo que o processo de aglomeração ficou aquém do previsto. No entanto, leve distinção pode ser observada na distribuição de densidade em pH 8,6, correspondente ao ponto isoelétrico. Picos de até 22 nm foram observados para esse caso, enquanto nos demais cenários o máximo valor obtido foi 17 nm.

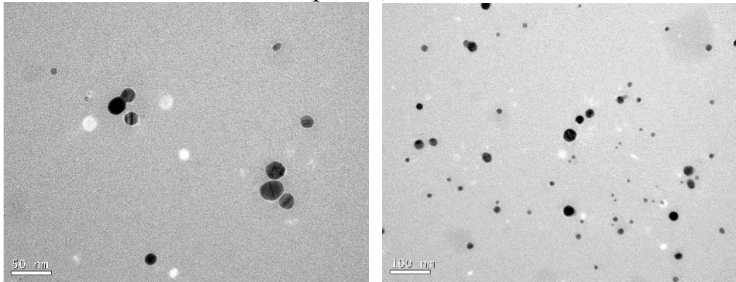
O tamanho de partículas também foi observado qualitativamente nas imagens de microscopia eletrônica de transmissão (MET), mostradas nas Figuras 21, 22 e 23, para o nível máximo, intermediário e mínimo de estabilidade, respectivamente.

Figura 21 - Imagem de MET da distribuição de tamanho de partículas no nível máximo de estabilidade (pH 4,3).



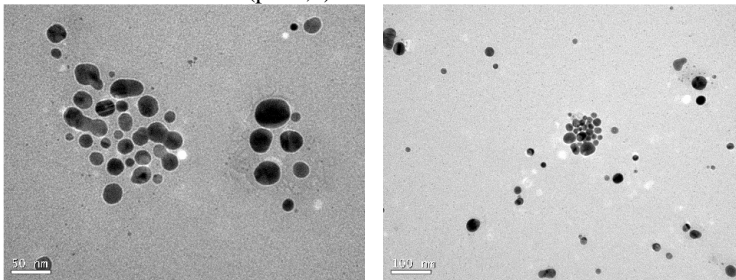
Fonte: a autora (2017).

Figura 22 - Imagem de MET da distribuição de tamanho de partículas no nível intermediário de estabilidade (pH 7,4).



Fonte: a autora (2017).

Figura 23 - Imagem de MET da distribuição de tamanho de partículas no nível mínimo de estabilidade (pH 8,6).



Fonte: a autora (2017).

Contrariamente, Elzey e Grassian (2010) encontraram variação para o tamanho de partícula na faixa de pH entre 0,5 a 6,5. As nanopartículas de prata apresentaram uma distribuição média de 5 nm,



com tendência à aglomeração em pH de 2,5 em virtude, especialmente, do meio de dispersão e funcionalização.

Para nanopartículas de prata com superfície revestida com o surfactante DPPC, Leo et al. (2013) obtiveram uma distribuição multimodal de tamanho. Foram identificados agregados em pH 3,0 consideravelmente maiores que em pH 5,0 e 7,0. Anteriormente à adição do DPPC, as nanopartículas apresentaram tamanhos médios de 44 nm, 32 nm e 16 nm, respectivamente. Valores médios de 24 nm, 20 nm e ~16 nm foram obtidos na presença do surfactante (LEO et al., 2013).

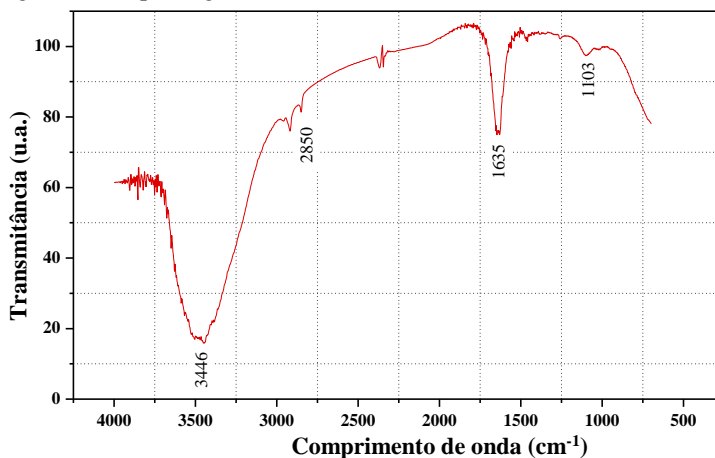
A redução da formação de aglomerados geralmente é observada na presença de alguma espécie dispersiva. Para o aminossilano os efeitos são similares, apesar da especificidade desse surfactante na estabilização de nanopartículas de prata. Portanto, os diferentes aspectos podem ser melhor compreendidos a partir da verificação dos grupos funcionais presentes na composição do mesmo.

#### 4.3.2 Composição do surfactante

Aminossilanos são derivados de silanos e constituem uma classe de surfactantes que evitam a agregação irreversível de partículas através do bloqueio de grupos hidroxílicos de superfície carregados negativamente (LOTFIZADEH et al, 2016).

Pela análise de espectroscopia de infravermelho (FTIR), gerou-se o espectro apresentado na Figura 24.

Figura 24 - Espectrograma do surfactante à base de aminossilano.



Fonte: a autora (2017).

Os picos obtidos foram comparados aos dados apresentados na literatura para espécies dispersantes do tipo (amino) silano e são mostrados na Tabela 9.

Tabela 9 - Comparação dos comprimentos de onda ( $\text{cm}^{-1}$ ), obtidos por espectroscopia, do surfactante de acordo com as ligações químicas.

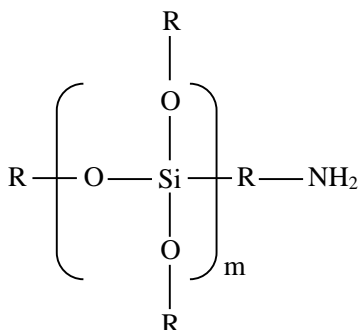
<b>Ligação química</b>	<b>Comprimento de onda (<math>\text{cm}^{-1}</math>) presente estudo</b>	<b>Comprimento de onda (<math>\text{cm}^{-1}</math>) literatura</b>	<b>Referência</b>
Si-O-Si	1103	1089	Wang et al. (2016)
C-H	2850	2850	Nowicki et al. (2016)
N-H <sub>2</sub>	3446	3450-3250	Nowicki et al. (2016)

Fonte: a autora (2017).

Algumas possíveis ligações químicas comuns aos aminossilanos foram identificadas, a exemplo da Si-O-Si no comprimento de onda de  $1103 \text{ cm}^{-1}$ , semelhante ao valor determinado por Wang et al. (2016) e caracteristicamente observado entre  $1080$  a  $1195 \text{ cm}^{-1}$ . Em  $2850 \text{ cm}^{-1}$  o pico se mostrou correspondente à ligação C-H, também apresentado por Nowicki et al. (2016), que ainda apontaram a presença de N-H<sub>2</sub> em comprimento de onda na faixa de  $3450$ - $3250 \text{ cm}^{-1}$ , similar à identificada no presente estudo, em  $3446 \text{ cm}^{-1}$ . Em virtude da menor polaridade em comparação aos grupos hidroxílicos de superfície, o pico de vibração do N-H pode ser obscurecido por ligações O-H, as quais são mais intensas e podem constituir o surfactante. Por sua vez, o pico acentuado a  $1635 \text{ cm}^{-1}$  é atribuído a moléculas de água fisicamente absorvidas (NOWICKI et al., 2016).

Tais ligações químicas equivalem a estrutura de um (amino) silano genérico, disposta na Figura 25. Os silanos distinguem-se pelos radicais aderidos a molécula principal e a quantidade (m) de moléculas presentes na composição da substância. Alguns grupos são capazes de fornecer maior estabilização, que varia conforme a disponibilidade de grupos amino (LOTFIZADEH et al., 2016).

Figura 25 - Estrutura química de um (amino) silano genérico.



Fonte: adaptado de Lotfizadeh et al. (2016).

A cinética da reação de ionização dos grupos amino é fortemente influenciada pelo tipo de silano, meio de reação e condições de temperatura, concentração e pH (SAINI et al., 2016; NOWICKI; GASOWSKA; KIRSZENSZTEJN, 2016).

O aminossilano analisado é capaz de modificar a superfície da nanopartícula de prata, de modo a conferir a propriedade estérica, pelo revestimento das partículas ao ser adsorvido. A repulsão eletrostática é resultado da ionização dos grupos amino, que balançam as cargas do sistema pela formação de uma nuvem de contra-íons em torno da partícula (MOORE et al., 2015).

Os resultados mostraram que os valores de potencial zeta chegaram a 0,74 mV em meio alcalino, correspondente à redução das cargas repulsivas de superfície (cargas positivas), em pH 8,6. Ainda assim, a anulação das cargas superficiais não pode formar um estado de agregação, ficando condicionado a outros fatores externos, como alterações na concentração de nanopartículas ou mesmo à presença de forças mecânicas, que venham a reverter o processo de adsorção das cadeias do aminossilano à nanopartícula de prata.

Na análise de diferentes espécies de aminossilanos, Lotfizadeh et al. (2016) identificaram o revestimento superficial fornecido pelo N-[3-(trimetoxisilil)propil]etilenodiamina (TMPE). Neste caso, ocorreu a ionização dos grupos amino em pH ácido e a formação de uma dupla camada elétrica de carga positiva, sem que, no entanto, em pH básico (11) houvesse aglomeração das partículas de sílica. Com um revestimento de 88%, a magnitude alcançada pelo potencial zeta não ultrapassou o eixo  $x=0$ , mesmo em pH elevado. Dada a menor

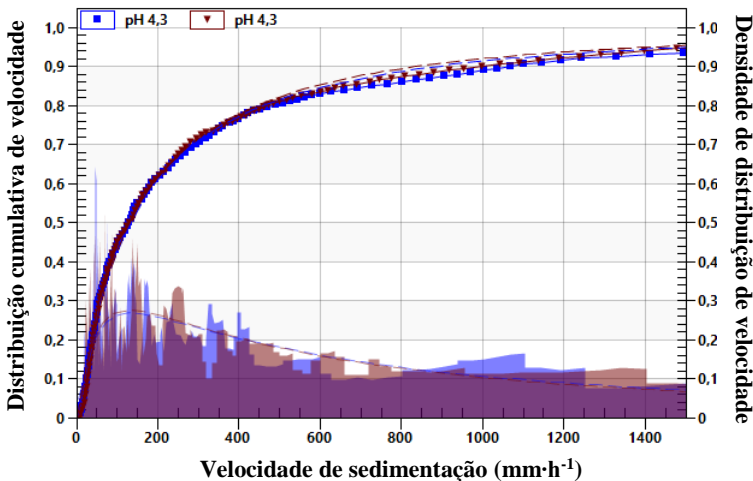
capacidade de ionização dos grupos amino nessa região, o diâmetro hidrodinâmico diminuiu em torno das partículas revestidas.

Nanopartículas protonadas, com menor recobrimento, foram capazes de redispersar-se pela adição de íons, quebrando o gel anteriormente formado (LOTFIZADEH et al, 2016).

### 4.3.3 Tempo de estabilidade do nanofluido

Assim como para as análises preliminares, o tempo de vida de prateleira do nanofluido foi determinado para um ano, e após 20 dias à alteração do pH. Sua variabilidade condicionada à velocidade de sedimentação em conjunto à distribuição cumulativa de velocidade e à densidade de distribuição de velocidade, para cada um dos níveis de estabilidade anteriormente definidos, são apresentados nas Figuras 26, 27 e 28. As tabelas correspondentes às distribuições cumulativas de velocidade em função da velocidade de sedimentação são mostradas em seguida (Tabelas 10, 11 e 12).

Figura 26 - Distribuição cumulativa de velocidade em função da velocidade de sedimentação no nível máximo de estabilidade (pH 4,3).



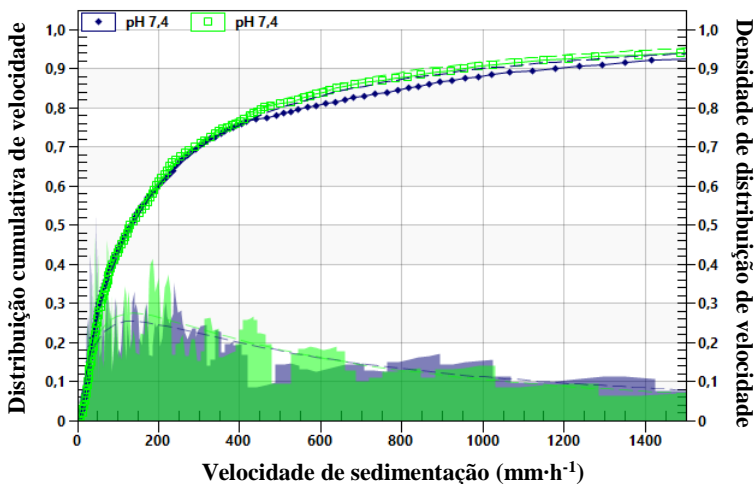
Fonte: a autora (2017).

Tabela 10 - Distribuição cumulativa de velocidade em função da velocidade de sedimentação em nível máximo de estabilidade (pH 4,3).

<b>10% ≤ (mm·h<sup>-1</sup>)</b>	<b>16% ≤ (mm·h<sup>-1</sup>)</b>	<b>50% ≤ (mm·h<sup>-1</sup>)</b>	<b>84% ≤ (mm·h<sup>-1</sup>)</b>	<b>90% ≤ (mm·h<sup>-1</sup>)</b>
26	34	130	639	1033

Fonte: a autora (2017).

Figura 27 - Distribuição cumulativa de velocidade em função da velocidade de sedimentação no nível intermediário de estabilidade (pH 7,4).



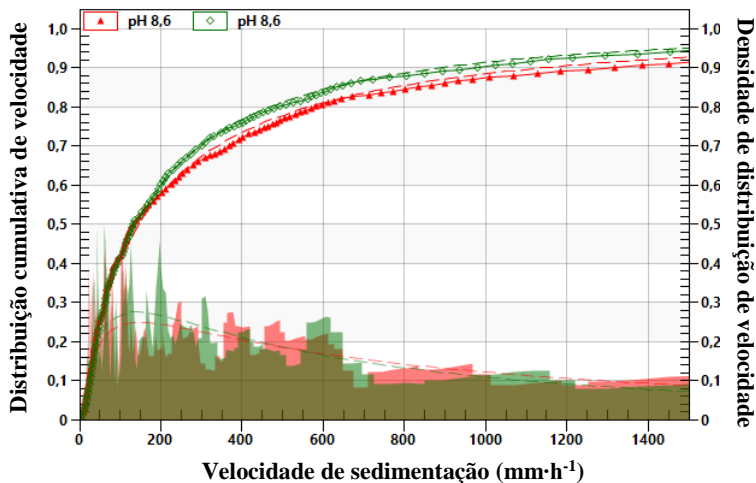
Fonte: a autora (2017).

Tabela 11 - Distribuição cumulativa de velocidade em função da velocidade de sedimentação em nível intermediário de estabilidade (pH 7,4).

<b>10% ≤ (mm·h<sup>-1</sup>)</b>	<b>16% ≤ (mm·h<sup>-1</sup>)</b>	<b>50% ≤ (mm·h<sup>-1</sup>)</b>	<b>84% ≤ (mm·h<sup>-1</sup>)</b>	<b>90% ≤ (mm·h<sup>-1</sup>)</b>
25	33	131	685	1067

Fonte: a autora (2017).

Figura 28 - Distribuição cumulativa de velocidade em função da velocidade de sedimentação no nível mínimo de estabilidade (pH 8,6).



Fonte: a autora (2017).

Tabela 12 - Distribuição cumulativa de velocidade em função da velocidade de sedimentação em nível mínimo de estabilidade (pH 8,6).

<b>10% ≤ (mm·h<sup>-1</sup>)</b>	<b>16% ≤ (mm·h<sup>-1</sup>)</b>	<b>50% ≤ (mm·h<sup>-1</sup>)</b>	<b>84% ≤ (mm·h<sup>-1</sup>)</b>	<b>90% ≤ (mm·h<sup>-1</sup>)</b>
25	34	131	690	1149

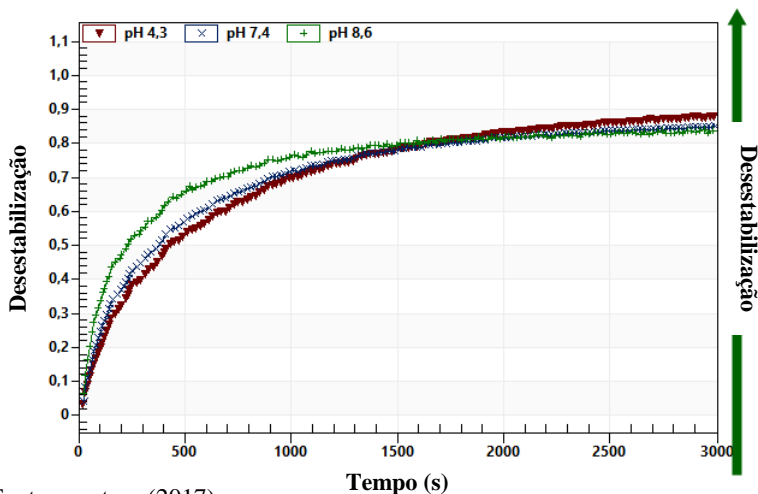
Fonte: a autora (2017).

A distribuição cumulativa de velocidade em função da velocidade de sedimentação se mostrou semelhante em todos os níveis de estabilidade analisados. Pequenas variações são observadas na velocidade máxima necessária para que 90% das nanopartículas alcançassem o fundo das células de amostra, de 1033 a 1149 mm·h<sup>-1</sup>.

Da mesma forma, a densidade de distribuição de velocidade apresentou valores aproximados à medida que a velocidade de sedimentação limite foi alcançada, em 1500 mm·h<sup>-1</sup>.

A desestabilização originada pela força centrífuga aplicada, atribuída ao tempo de vida de prateleira simulado, é passível de comparação na Figura 29 para os níveis de estabilidade máximo (pH 4,3), intermediário (pH 7,4) e mínimo (pH 8,6).

Figura 29 - Desestabilização do nanofluido nos níveis de estabilidade máximo, intermediário e mínimo quando submetido à força centrífuga.



Fonte: a autora (2017).

Apesar das pequenas diferenças de curvatura, ao final da análise as três amostras apresentaram desestabilização semelhante. Mensurada em uma escala de 0 a 1, com desestabilização crescente, chegou-se aos valores de 0,89; 0,85 e 0,85 para os níveis de estabilidade máximo, intermediário e mínimo, respectivamente.

Em nenhum dos casos, a força eletroestérica foi capaz de sobrepor-se à instabilidade proporcionada pela velocidade centrífuga de 4000 rpm atingida durante os 3000 s de análise.

#### 4.4 COMPORTAMENTO REOLÓGICO

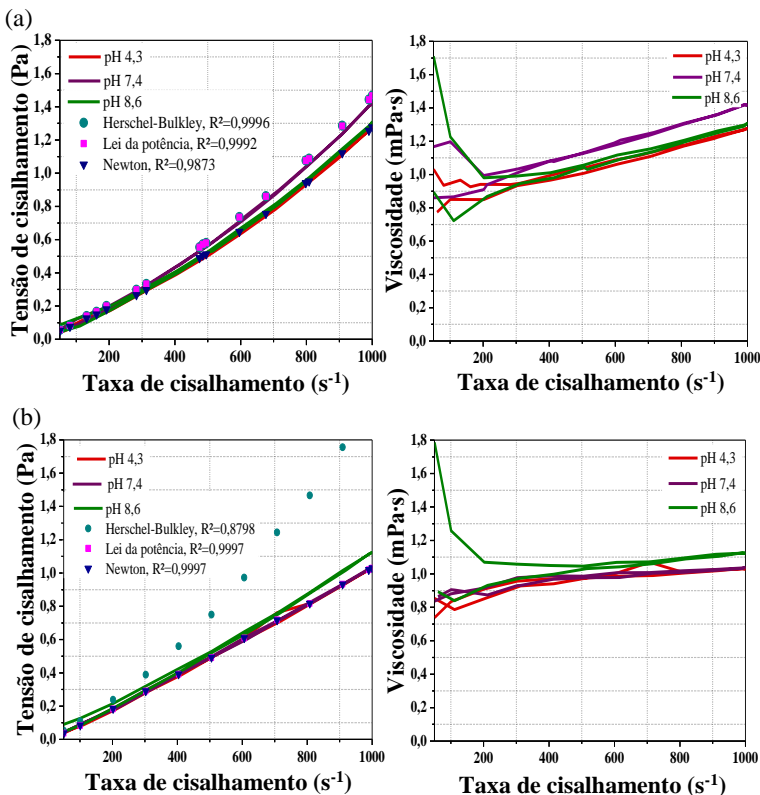
##### 4.4.1 Comportamento reológico do nanofluido

A simulação de um estado de confinamento, realizado a partir de placas paralelas em reômetro rotacional, tem por motivação a determinação do comportamento das nanopartículas estabilizadas e suspensas em água, frente a variações de tensão e taxa de cisalhamento, em função da temperatura.

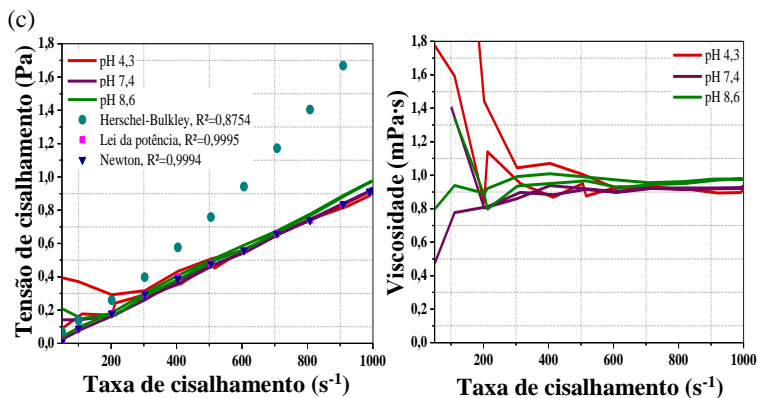
Esse artifício operacional foi também usado por Hedayati e Domairry (2015) com um nanofluido de dióxido de titânio, na determinação da convecção forçada com fluxo laminar em microcanal de placas paralelas.

As análises reológicas foram realizadas seguindo o planejamento experimental definido no item 3.2.9. Inicialmente, fixada a temperatura em 15 °C, foram obtidos os perfis da tensão de cisalhamento e da viscosidade do nanofluido de prata para os três níveis de estabilidade (pH), no tamanho de fenda de (a) 500  $\mu\text{m}$ , (b) 300  $\mu\text{m}$  e (c) 100  $\mu\text{m}$ , dispostos na Figura 30.

Figura 30 - Perfis da tensão de cisalhamento e da viscosidade do nanofluido de prata, na temperatura de 15 °C, para os três níveis de estabilidade (pH), no tamanho de fenda de: (a) 500  $\mu\text{m}$ , (b) 300  $\mu\text{m}$  e (c) 100  $\mu\text{m}$ .



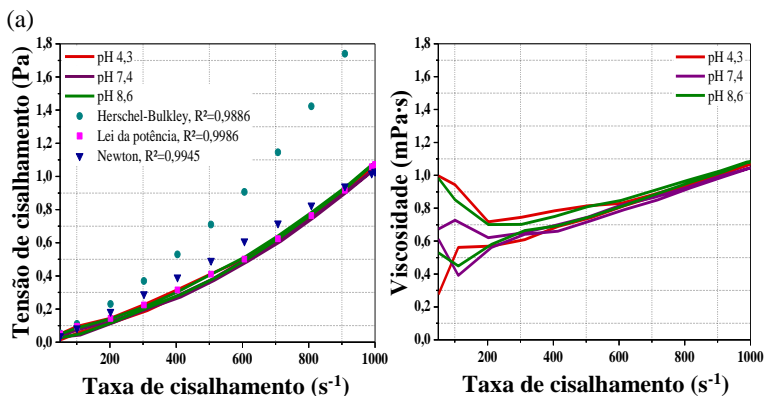


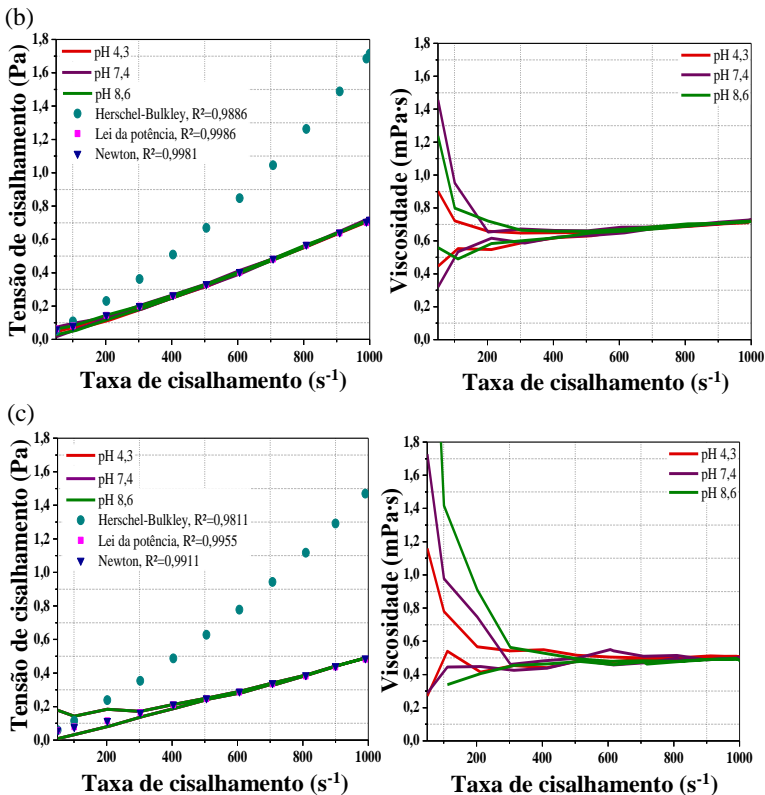


Fonte: a autora (2017).

Da mesma forma, são apresentados na Figura 31 os resultados referentes aos perfis da tensão de cisalhamento e da viscosidade do nanofluido de prata, em temperatura de 25 °C, para os três níveis de estabilidade (pH), no tamanho de fenda de (a) 500  $\mu\text{m}$ , (b) 300  $\mu\text{m}$  e (c) 100  $\mu\text{m}$ .

Figura 31 - Perfis da tensão de cisalhamento e da viscosidade do nanofluido de prata, na temperatura de 25 °C, para os três níveis de estabilidade (pH), no tamanho de fenda de: (a) 500  $\mu\text{m}$ , (b) 300  $\mu\text{m}$  e (c) 100  $\mu\text{m}$ .

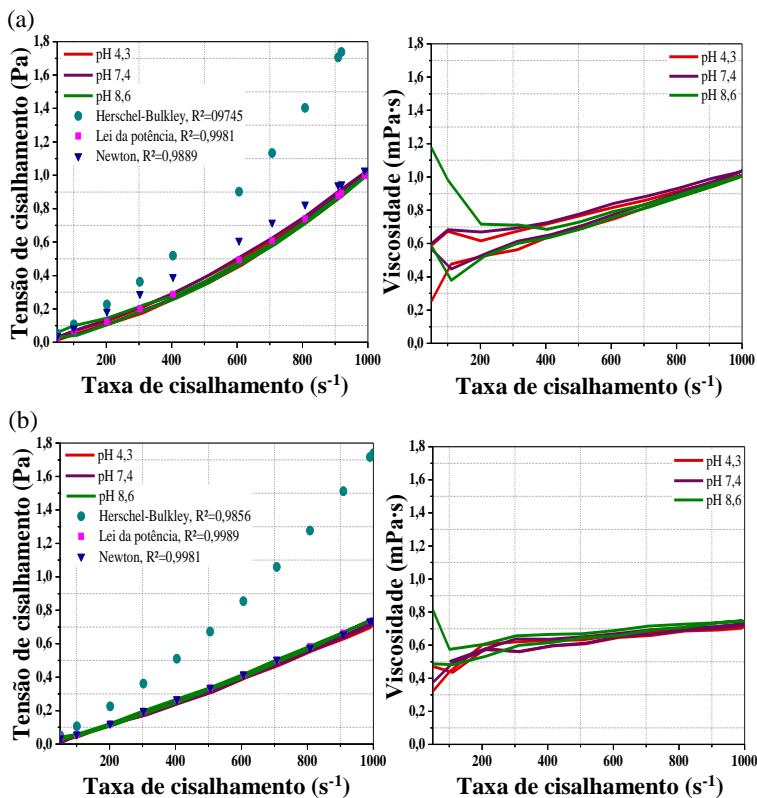


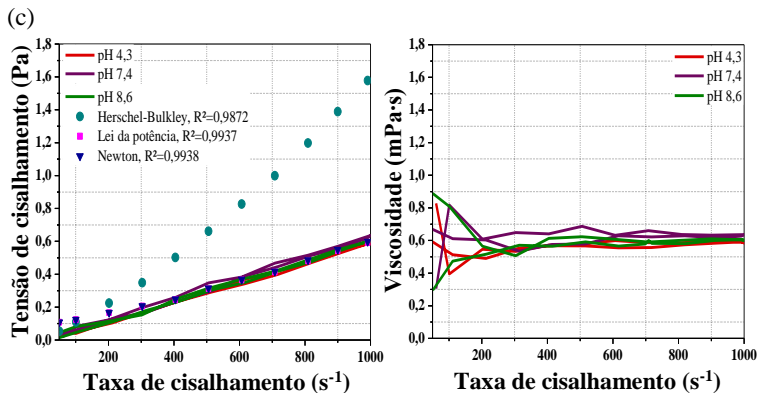


Fonte: a autora (2017).

Na Figura 32 são mostrados os perfis da tensão de cisalhamento e da viscosidade do nanofluido de prata, em temperatura de 35 °C, para os três níveis de estabilidade (pH), no tamanho de fenda de (a) 500 μm, (b) 300 μm e (c) 100 μm.

Figura 32 - Perfis da tensão de cisalhamento e da viscosidade do nanofluido de prata, em temperatura de 35 °C, para os três níveis de estabilidade (pH), no tamanho de fenda de: (a) 500  $\mu\text{m}$ , (b) 300  $\mu\text{m}$  e (c) 100  $\mu\text{m}$ .





Fonte: a autora (2017).

As curvas de ajuste para o comportamento reológico se adequaram à equação da lei da potência, com  $R^2 \approx 1$ , similar ao modelo de Newton. Distanciou-se dos perfis o modelo de Herschel-Bulkley, dada a soma da tensão de cisalhamento inicial sobre o sistema. Todas as curvas de ajuste foram calculadas conforme os dados experimentais obtidos e as descontinuidades observadas se devem a sensibilidade do método.

Frente aos perfis de comportamento reológico gerados, notou-se a tendência a um nanofluido dilatante, quando submetido ao alto cisalhamento, em tamanho de fenda de 500  $\mu\text{m}$ . À medida que o tamanho de fenda foi reduzido, o nanofluido passou a se comportar como newtoniano, especialmente em 100  $\mu\text{m}$ . A análise se estende a todas as temperaturas mensuradas e pode representar um maior grau de complexidade para aplicações tecnológicas, em vista da controlabilidade do processo.

Não-linearidade também foi determinada por Mostafizur et al. (2014) em nanofluido de alumina e de dióxido de titânio em metanol. O comportamento dilatante sobressaiu-se para temperaturas de 1 a 20  $^{\circ}\text{C}$  em concentrações que variaram de 0,01 a 0,15 vol%.

Para os diferentes níveis de estabilidade (pH), não houve variação da viscosidade mensurada nas mesmas condições de ensaio. O nanofluido demonstrou sobreposição dos valores em relação ao tempo, e na ausência de histerese se apresentou sem efeito tixotrópico ou reopéxico.

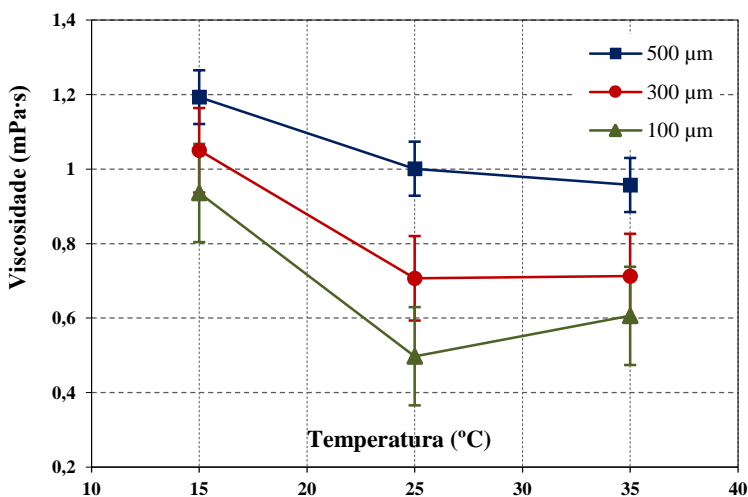
A influência da temperatura pode ser observada sobre as viscosidades atingidas na faixa de taxa de cisalhamento entre 800 a 1000

$s^{-1}$ , ascendente e descendente. Comparando-as em mesmo tamanho de fenda (500  $\mu m$ ), a viscosidade decresceu em torno de 25,2% de 15  $^{\circ}C$  para 25  $^{\circ}C$  e 4,6% de 25  $^{\circ}C$  para 35  $^{\circ}C$ . A diminuição também foi evidente entre os diferentes tamanhos de fenda, alcançando 47,3% de redução de 500  $\mu m$  para 300  $\mu m$ , a 25  $^{\circ}C$ .

Sob alto cisalhamento, viscosidades médias entre 1,193 a 0,936 mPa·s foram mensuradas em temperatura de 15  $^{\circ}C$ , 1,001 a 0,497 mPa·s em temperatura de 25  $^{\circ}C$  e 0,957 a 0,606 mPa·s em temperatura de 35  $^{\circ}C$  nos tamanhos de fenda de 500 e 100  $\mu m$ , respectivamente.

O conjunto de informações são mostrados na Figura 33, explicitando a viscosidade atingida em função da temperatura e do tempo na faixa de taxa de cisalhamento entre 800 e 1000  $s^{-1}$ .

Figura 33 - Viscosidade atingida na faixa de taxa de cisalhamento de 800 a 1000  $s^{-1}$ , do nanofluido de prata, em função da temperatura e do tamanho da fenda.



Fonte: a autora (2017).

A viscosidade da suspensão aquosa de nanoprata apresentou valores menores de acordo com o aumento da temperatura. Leves acréscimos são notados em temperatura de 35  $^{\circ}C$  quando comparado a temperatura de 25  $^{\circ}C$  para os tamanhos de fenda de 300 e 100  $\mu m$ , o que, no entanto, não se configura assertivo em função do erro associado.

O aumento da temperatura de um fluido tende a diminuir o tempo de interação entre moléculas vizinhas devido à maior velocidade das mesmas. Esta velocidade corresponde ao movimento browniano das partículas, que leva à redução da viscosidade do meio (MOSTAFIZUR et al., 2014). Nessas condições, há o enfraquecimento das forças de adesão entre as partículas e, conseqüentemente, entre as moléculas. Resultados similares são apresentados para diferentes nanofluidos na literatura (NAMBURU et al., 2007; KOLE; DEY, 2010; HOJJAT et al., 2011).

Os resultados apontaram comportamentos distintos com a variação dos tamanhos de fenda em microescala. No confinamento de 100  $\mu\text{m}$  o nanofluido apresentou viscosidade inferior, 60% abaixo das mensuradas em 500  $\mu\text{m}$ .

Na literatura, a investigação da viscosidade em microcanais é mencionada apenas para materiais poliméricos (YAO; KIM, 2002). O estudo apontou para o aumento da viscosidade de até 130% em canais de 0,1  $\mu\text{m}$  quando comparados a viscosidade do mesmo material em estado de não-confinamento, resultante da imobilidade das camadas moleculares em contato com a superfície do microcanal. Ainda assim, os autores consideraram os efeitos da tensão superficial pouco importantes, negligenciando a natureza da superfície.

Apesar da tendência ao comportamento dilatante em 500  $\mu\text{m}$ , correspondente ao aumento da viscosidade em maiores taxas de cisalhamento, o fenômeno não ocorreu em razão de processos de aglomeração, como mencionado por Mahbulul, Saidur e Amalina (2013) e Mostafizur et al. (2014), uma vez que mediante a redução da taxa de cisalhamento, o nanofluido apresentou a mesma viscosidade inicial.

Maiores taxas e tensões cisalhantes induzem ao contato por fricção das partículas, que dependem tanto das interações hidrodinâmicas, quanto das forças superficiais (YANG et al., 2017). Wyart e Cates (2014) descreveram o comportamento dilatante em suspensões como um fluxo em transição de partículas separadas por camadas de lubrificação ao domínio do contato de atrito, levando ao aumento da viscosidade.

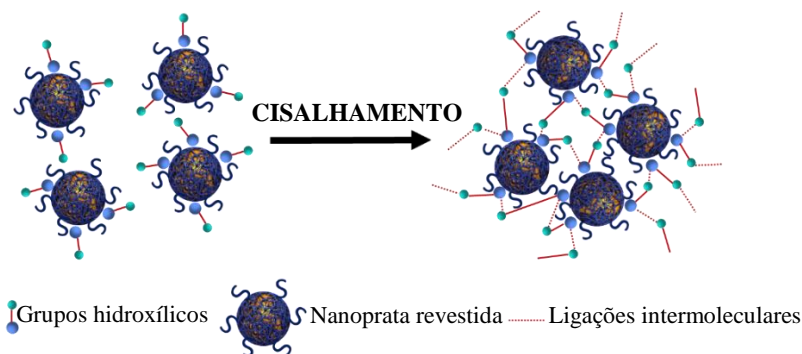
O comportamento dilatante foi observado por Yang et al. (2017) para nanopartículas de dióxido de sílica com superfície modificada por grupos amino. Moléculas de hidroxila (O-H) ligadas às nanopartículas revestidas foram a causa mencionada para o fenômeno. A diminuição da densidade de grupos O-H decorrente do tratamento térmico empregado a 600  $^{\circ}\text{C}$  levou a baixa força de atração e conseqüente baixo coeficiente de

atrito. A viscosidade da nanossuspensão aumentou de 1,1 Pa·s para 1,5 Pa·s, mediante elevação da taxa de cisalhamento em amostras sem tratamento térmico (YANG et al., 2017).

Assim como descrito por Yang et al. (2017), acredita-se que a interação nanopartícula-O-H possa ter se sobressaído em alto cisalhamento, levando à redução do espaço intermolecular.

Os grupos hidroxílicos de superfície provenientes da funcionalização das nanopartículas de prata, que durante o processo de ionização foram bloqueados pela estabilização estérica (LOTFIZADEH et al, 2016), em estado de agitação e por meio de ligações de hidrogênio ou outras forças intermoleculares, foram capazes de aumentar o raio equivalente e reduzir a mobilidade das partículas. Desta forma, indica-se que o comportamento dilatante é resultado de um estado de escoamento em que as partículas permanecem separadas por camadas de lubrificação quando submetidas ao atrito, sendo o aumento da viscosidade favorecido pelas forças atrativas entre as partículas de nanop prata e os grupos hidroxílicos de superfície. Essa influência cessou na ausência de cisalhamento e o sistema apresentou reorganização termodinâmica. As interações foram notadas com o aumento da viscosidade do nanofluido e a inexistência de agregação das nanopartículas (AHAMMED; ASIRVATHAM; WONGWISES, 2015). Uma proposta de representação do rearranjo molecular sugerido sob alto cisalhamento é apresentada na Figura 34.

Figura 34 - Proposta de representação do rearranjo molecular sob alto cisalhamento.



Fonte: adaptado de Yang et al. (2017).

O comportamento dilatante é notado com menor intensidade em condições de confinamento correspondente a tamanho de fenda de 100  $\mu\text{m}$ .

Apesar de discutidos, nenhuma explicação microscópica detalhada foi capaz de elucidar o fenômeno. Suspensões particuladas que não se compactam quando deixadas em repouso, mas apresentam comportamento oposto quando sujeitas a taxas de cisalhamento ou vibrações, são comparáveis aos efeitos observados em amostras de carbopol (polímero hidrossolúvel), com comportamento dilatante e sem tixotropia (MOLLER; FALL; BONN, 2009). Moller et al. (2009) associam o fenômeno aos processos de envelhecimento – sob cisalhamento – e rejuvenescimento – em repouso. São efeitos contrários aos observados em materiais tixotrópicos e chamados de *overaging* (VIASNOFF; LEQUEUX, 2002).

#### **4.4.2 Comportamento reológico do surfactante em água**

O comportamento reológico do surfactante foi igualmente analisado, ainda que sua concentração não correspondesse àquela adicionada ao nanofluido comercial, dado o desconhecimento desta.

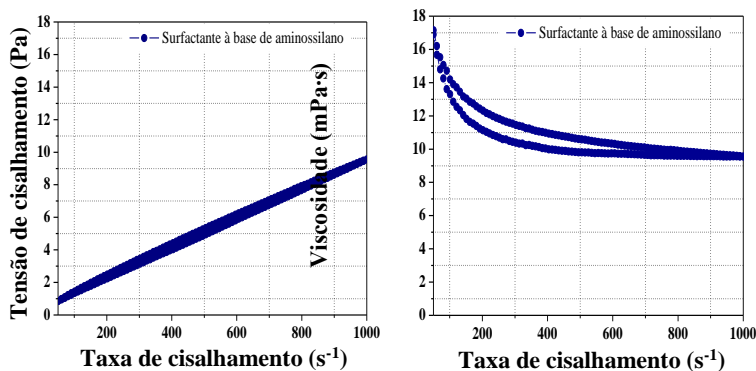
O perfil do comportamento reológico apresentado pelo surfactante, assim como a viscosidade atingida, ambos em função da taxa de cisalhamento, são mostrados na Figura 35. A análise foi realizada em temperatura de 25 °C e tamanho de fenda de 500  $\mu\text{m}$ .

Os resultados expressam o comportamento newtoniano para o surfactante à base de aminosilano, com viscosidade, em média, 13 vezes superior à mensurada para o nanofluido nas mesmas condições.

Apesar de não passível de comparação, visto a inconsistência quanto à concentração do surfactante no nanofluido, o comportamento reológico do aminosilano se mostrou coerente ao determinado para a nanossuspensão. A curva de ajuste adequou-se à equação de Newton, com uma correlação de 0,9940. Além disso, a pequena histerese apresentada sugere comportamento tixotrópico.



Figura 35 - Perfis da tensão de cisalhamento e da viscosidade do surfactante à base de aminossilano, em temperatura de 25 °C, no tamanho de fenda de 500  $\mu\text{m}$ .



Fonte: a autora (2017).

#### 4.4.3 Tensão superficial do nanofluido sobre aço inox

Interações hidrodinâmicas entre parede-nanofluido, especialmente em regiões de confinamento, estão susceptíveis às forças de tensão superficial (AHAMMED; ASIRVATHAM; WONGWISES, 2015).

A nanoprata estabilizada, recoberta por uma nuvem eletrônica positiva, em contato com a superfície da configuração de placas paralelas de aço inox, carregado negativamente, formam condições químicas e físicas propícias a aumentar as forças de atração.

Assim, determinaram-se valores de tensão superficial média de  $38,7 \text{ mN}\cdot\text{m}^{-1}$ , com ângulo de contato médio de  $71,5^\circ$ . A imagem de uma gota do nanofluido disposto sobre a placa de aço inox é apresentada na Figura 36.

Valores de tensão superficial maiores foram encontrados por Karakashev et al. (2011), entre  $64,1$  a  $69,7 \text{ mN}\cdot\text{m}^{-1}$ . A diferença se deve, especialmente, a não homogeneidade do recobrimento fornecido pelo surfactante na estabilização estérica em nanopartículas de prata.

Figura 36 - Imagem de uma gota do nanofluido sobre a placa de aço inox.



Fonte: a autora (2017).

As nanopartículas de prata apresentaram estabilidade de natureza hidrofóbica e, quando adsorvidas na interface em estado de repouso, tendem a se manter na superfície sólida. Em virtude disso, há o aumento das forças de repulsão entre as partículas e as moléculas de água levando, conseqüentemente, ao aumento do espaço intermolecular na interface (AHAMMED; ASIRVATHAM; WONGWISES, 2015). Com as forças de atração partícula-água reduzidas, a tensão superficial medida foi baixa.

Efeitos de superfície em microcanais foram responsáveis pelo comprometimento da estabilidade de uma nanossuspensão de sílica, levando-as à precipitação (ANOOP et al., 2012). Ainda, são discutidas variações no escoamento provenientes da tensão superficial, sendo as nanopartículas grandes influenciadoras na redução desta, condicionadas também à forma com que o surfactante está presente no nanofluido (WEN et al., 2009).

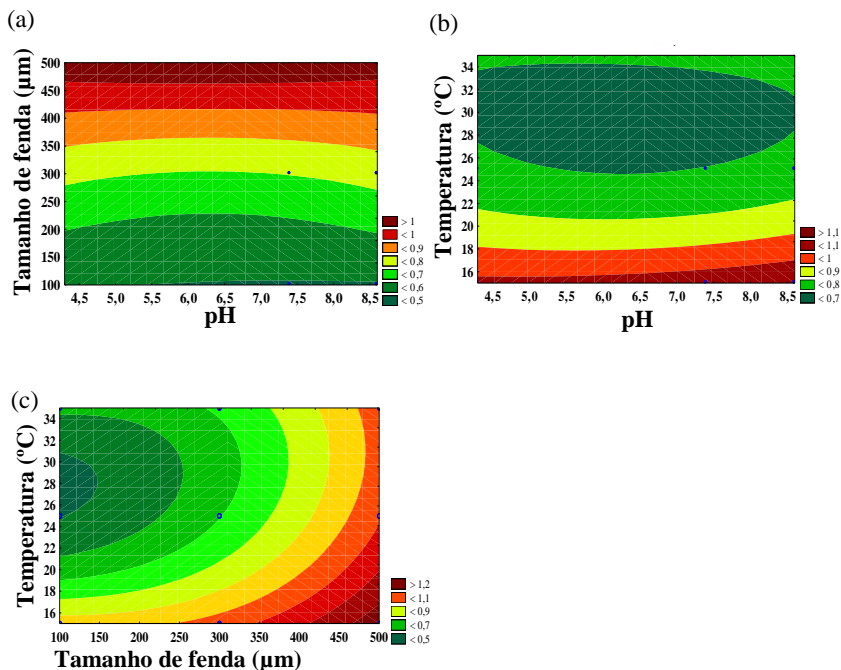
Murshed, Tan e Nguyen (2008b) notaram que os nanofluidos estão propícios à redução da tensão superficial em temperaturas menores, pela menor ação do movimento browniano e pela adsorção das nanopartículas à interface da parede. Já Ahammed, Asirvatham e Wongwises (2015) observaram a redução da tensão superficial com o aumento da concentração de sólidos e conseqüente aumento da viscosidade. O mesmo foi notado por Das et al. (2016).

#### 4.5 ANÁLISE ESTATÍSTICA

Os resultados já discutidos são também observados nos gráficos de superfície gerados para a viscosidade em função do tamanho de fenda e do pH (Figura 37a), assim como da viscosidade em função da temperatura e do pH (Figura 37b).

É notado efeito significativo do tamanho de fenda sobre a viscosidade atingida em elevada taxa de cisalhamento e a influência da temperatura sobre a viscosidade da suspensão nanoparticulada. Na Figura 37c é mostrado o perfil obtido.

Figura 37 - Gráficos de superfície de resposta para a viscosidade do nanofluido (mPa.s) em função de: (a) o tamanho de fenda ( $\mu\text{m}$ ) e pH, (b) a temperatura ( $^{\circ}\text{C}$ ) e pH e (c) a temperatura ( $^{\circ}\text{C}$ ) e tamanho de fenda ( $\mu\text{m}$ ).



Fonte: a autora (2017).

Os gráficos de superfície expressam a redução da viscosidade frente o aumento do movimento browniano resultante de maiores temperaturas, além do erro somado às viscosidades mensuradas na faixa de 25 a 35  $^{\circ}\text{C}$  nos tamanhos de fenda de 300 e 100  $\mu\text{m}$ . Da mesma forma, evidencia-se o comportamento dilatante com maior intensidade em confinamento de 500  $\mu\text{m}$ , decorrente de interações entre as nanopartículas de prata e os grupos hidroxílicos de superfície presentes na composição do surfactante à base de aminosilano, sob alto cisalhamento.

Na Tabela 13, é apresentada a análise de variância ANOVA, na qual se observa a não-significância do pH na alteração da viscosidade. Mesmo no ponto isoelétrico não houve agregação das partículas de nanopata funcionalizadas, visto a estabilização eletroestérica. Contrariamente, o tamanho de fenda e a temperatura individualmente e combinados mostram grande influência sobre a variável dependente, a viscosidade, alcançando fator F de 385,9; 269,5 e 5,9, respectivamente. Obteve-se valor de  $p \approx 0$ , indicando não aleatoriedade dos resultados, ao nível de confiança de 95%.

Tabela 13 - Análise de variância (ANOVA) para a avaliação dos fatores com capacidade de alterar significativamente a viscosidade do nanofluido.

<b>Fator</b>	<b>SQ (<math>\cdot 10^{-3}</math>)</b>	<b>GL</b>	<b>MQ (<math>\cdot 10^{-3}</math>)</b>	<b>Fator F</b>	<b>p</b>
pH	3,6	2	1,8	0,0	0,28
*Tamanho de fenda ( $\mu\text{m}$ )	942,4	2	471,2	385,9	0,00
*Temperatura ( $^{\circ}\text{C}$ )	658,2	2	329,1	269,5	0,00
pH x Tamanho de fenda ( $\mu\text{m}$ )	3,2	4	0,8	0,6	0,63
pH x Temperatura ( $^{\circ}\text{C}$ )	4,4	4	1,1	0,9	0,50
*Tamanho de fenda x Temperatura ( $^{\circ}\text{C}$ )	28,8	4	7,2	5,9	0,02

\* $p < 0,05$ , SQ=Soma Quadrática, GL=Graus de Liberdade, MQ=Média Quadrática.

Fonte: a autora (2017).

## 5 CONCLUSÕES

Estudos reológicos de nanossuspensões em confinamento revelaram-se um viés na literatura, especialmente quanto aos efeitos de química de superfície associados à estabilidade do material nanoparticulado.

O comportamento reológico do nanofluido de prata, estabilizado à base de aminossilano, se mostrou sujeito a mudanças frente a diferentes tamanhos de fendas. Em 500  $\mu\text{m}$  houve a tendência a um comportamento dilatante, prevalecendo o comportamento newtoniano em tamanhos inferiores.

A viscosidade apresentou valores maiores de acordo com o aumento do tamanho de fenda, simulando um confinamento micrométrico. Em maiores temperaturas foi observada a redução da viscosidade em virtude da maior mobilidade das moléculas promovida do movimento browniano.

Não foram notados efeitos sobre o comportamento reológico resultante da distribuição de tamanho de partículas. A ação da estabilização eletroestérica, fornecida pela modificação superficial, foi capaz de evitar o processo de aglomeração das nanopartículas.

Além disso, interações entre grupos hidroxílicos de superfície e nanopartículas de prata podem ter se sobrelevado em altas taxas cisalhantes, reduzindo a mobilidade das partículas no meio aquoso e aumentando a viscosidade da nanossuspensão. No entanto, o estudo microscópico do fenômeno ainda se mostra desafiador e fortemente associado à modificação superficial.



## 6 SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

Investigações futuras das interações microscópicas entre nanopartículas e surfactante podem permitir melhor compreensão do comportamento dilatante. Um maior detalhamento da composição e concentração do surfactante na nanossuspensão também pode elucidar o fenômeno.

A síntese da nanoprata, em diferentes concentrações, na presença e ausência do surfactante, pode ampliar a discussão sobre o comportamento reológico e propriedades físicas e químicas do nanofluido.

Por sua vez, a simulação numérica dos dados experimentais pode estender o conhecimento sobre o escoamento de nanofluidos em confinamento. Além disso, um modelamento da viscosidade de nanossuspensões em confinamento pode ser proposto.





## REFERÊNCIAS

ABBASI, S.; ZEBARJAD, S. M.; BAGHBAN, S. H. N.; YOUSSEFI, A.; EKRAMI-KAKHKI, M. S. Experimental investigation of rheological behavior and viscosity of decorated multi-walled carbon nanotubes with TiO<sub>2</sub> nanoparticles/water nanofluids. **Journal Thermal Analysis and Calorimetry**, v. 123, p.81-89, jun. 2015.

ABEROUMAND, S.; JAFARIMOGHADDAM, A.; MORAVEJ, M. Experimental study on the rheological behavior of silver-heat transfer oil nanofluid and suggesting two empirical based correlations for thermal conductivity and viscosity of oil based nanofluids. **Applied Thermal Engineering**, v. 101, p.362-372, mai. 2016.

AFRAND, M.; TOGHRAIE, D.; RUHANI, B. Effects of temperature and nanoparticles concentration on rheological behavior of Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>-Ag/EG hybrid nanofluid: An experimental study. **Experimental Thermal and Fluid Science**, v. 77, p.38-44, out. 2016.

AHAMMED, N.; ASIRVATHAM, L. G.; WONGWISES, S. Effect of volume concentration and temperature on viscosity and surface tension of graphene-water nanofluid for heat transfer applications. **Journal of Thermal Analysis and Calorimetry**, v. 123, p. 1399-1410, 2015.

AHLATLI, S.; MARÉ, T.; ESTELLÉ, P.; DONER, N. Thermal performance of carbon nanotube nanofluids in solar microchannels collectors: an experimental study. **International Journal of Technology**, v. 2, p.78-85, 2016.

ANOOP, K.; SADR, R.; YU, J.; KANG, S.; JEON, S.; BANERJEE, D. Experimental study of forced convective heat transfer of nanofluids in a microchannel. **International Communications in Heat and Mass Transfer**, v. 39, p.1325-1330, ago. 2012.

BALANTRAPU, K.; GOIA, D.V. Silver nanoparticles for printable electronics and biological applications. **Journal Materials Research Society**, v. 24, n. 9, set. 2009.

BATCHELOR, G.K. The effect of brownian motion on the bulk stress in a suspension of spherical particles. **Journal Fluid Mechanics**, v. 83, p.97-117, 1977.

BRINKMAN, H. C. The viscosity of concentrated suspensions and solutions. **The Journal of Chemical Physics**, v. 20, n. 4, p.571, 1952.

CHANDRASEKAR, M.; SURESH, S.; BOSE, A. C. Experimental investigations and theoretical determination of thermal conductivity and viscosity of Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/water nanofluid. **Experimental Thermal and Fluid Science**, v. 34, n. 2, p.210-216, fev. 2010.

CHEIN, R.; HUANG, G. Analysis of microchannel heat sink performance using nanofluids. **Applied Thermal Engineering**, v. 25, p.3104-3114, jun. 2005.

CHEN, C. N.; HUANG, C. T.; TSENG, W. J.; WEI, M. H. Dispersion and rheology of surfactant-mediated silver nanoparticle suspensions. **Applied Surface Science**, v. 257, n. 2, p.650-655, nov. 2010.

CHEN, H.; DING, Y.; TAN, C. Rheological behaviour of nanofluids. **New Journal of Physics**, v. 367, n. 9, p.1-24, 2007.

CHEVALIER, J.; TILLEMENT, O.; AYELA, F. Rheological properties of nanofluids flowing through microchannels. **Applied Physics Letters**, v. 91, n. 23, p.1-3, 2007.

CHONG, J. S.; CHRISTIANSEN, E. B.; BAER, A. D. Rheology of concentrated suspensions. **Journal of Applied Polymer Science**, v. 15, p.2007-2021, 1971.

DABAK, T.; YUCCEL, O. Shear viscosity behavior of highly concentrated suspensions at low and high shear-rates. **Rheologica Acta**, v. 25, p.527-533, 1986.

DAS, P. K.; MALLIK, A. K.; GANGULY, R.; SANTRA, A. K. Synthesis and characterization of TiO<sub>2</sub>-water nanofluids with different surfactants. **International Communication in Heat and Mass Transfer**, v. 75, p.341-348, mai. 2016.

DELAY, M.; DOLT, T.; WOELLHAF, A.; SEMBRITZKI, R.; FRIMMEL, F. H. Interactions and stability of silver nanoparticles in the aqueous phase: Influence of natural organic matter (NOM) and ionic strength. **Journal of Chromatography A**, v. 1218, p.4206-4212, mar. 2011.

DUANGTHONGSUK, W.; WONGWISES, S. Measurement of temperature-dependent thermal conductivity and viscosity of TiO<sub>2</sub>-water nanofluids. **Experimental Thermal and Fluid Science**, v. 33, p.706-714, 2009.

EINSTEIN, A. **Investigations on the theory of, the brownian movement**. United State of America: Dove Publications, 1926.

ELZEY, S.; GRASSIAN, V. H. Agglomeration, isolation and dissolution of commercially manufactured silver nanoparticles in aqueous environments. **Journal of Nanoparticle Research**, v. 12, p.1945-1958, 2010.

ERINGEN A. C.; OKADA, K. A lubrication theory for fluids with microstructure. **International Journal of Engineering Science**, v. 33, n. 15, p.2297-2308, 1995.

ESHGARF, H.; AFRAND, M. An experimental study on rheological behavior of non-Newtonian hybrid nano-coolant for application in cooling and heating systems. **Experimental Thermal and Fluid Science**, v. 76, p.221-227, mar. 2016.

FENG, Q.; SUN, J.; JIANG, X. Microfluidic-mediated assembly of functional nanoparticles for cancer-related pharmaceutical applications. **Nanoscale**, v. 8, n. 25, p.12430-12443, 2016.

FULLMAN, R. L. Measurement of particle size in opaque bodies. **Journal of Metals**, p.447-452, 1953.

GEANKOPLIS, C. J. **Transport processes and unit operations**. 3. ed. Nova Jersey: Prentice-hall International, Inc., 1993. 937 p.

GEORGIEVA, K.; DIJKSTRA, D. J.; FRICKE, H.; WILLENBACHER, N. Clogging of microchannels by nano-particles due to heterocoagulation in elongational flow. **Journal of Colloid and Interface Science**, v. 352, p.265-277, 2010.

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

- GODSON, L.; RAJA, B.; MOHAN LAL, D.; WONGWISES, S. Experimental investigation on thermal conductivity and viscosity of silver-deionized water nanofluid. **Experimental Heat Transfer: A Journal of Thermal Energy Generation, Transport, Storage, and Conversion**, v. 23, n. 4, p.317-332, set. 2010.
- GONZÁLEZ-SÁNCHEZ, M. I.; PERNI, S.; TOMMASI, G.; MORRIS, N. G.; HAWKINS, K.; LÓPEZ-CABARCOS, E.; PROKOPOVICH, P. Silver nanoparticle based antibacterial methacrylate hydrogels Potential for bone graft applications. **Materials Science and Engineering C**, v. 50, p.332-340, fev. 2015.
- GUO, L.; YUAN, W.; LU, Z.; LI, C. M. Polymer/nanosilver composite coatings for antibacterial applications. **Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects**, v. 439, p.69-83, dez. 2013.
- HALONEN, E.; PYNTTÄRI, V.; LILJA, J.; SILLANPÄÄ, H.; MÄNTYSALO, M.; HEIKKINEN, J.; MÄKINEN, R.; KAIJA, T.; SALONEN, P. Environmental protection of inkjet-printer Ag conductors. **Microelectronic Engineering**, v. 88, n. 9, p.2970-2976, set. 2011.
- HAGHIGHI, E. B.; UTOMO, A. T.; GHANBARPOUR, M.; ZAVAREH, A. I. T.; NOWAK, E.; KHODABANDEH, R.; PACEK, A. W.; PALM, B. Combined effect of physical properties and convective heat transfer coefficient of nanofluids on their cooling efficiency. **International Communications in Heat and Mass Transfer**, v. 68, p.32-42, nov. 2015.
- HEDAYATI, F.; DOMAIRRY, G. Nanoparticle migration effects on fully developed forced convection of TiO<sub>2</sub>-water nanofluid in a parallel plate microchannel. **Particuology**, v. 24, p.96-107, fev., 2015.
- HELLSTERN, H. L.; MAMAKHEL, A.; BREMHOLM, M.; IVERSEN, B. B. Core-shell nanoparticles by silica coating of metal oxides in a dual-stage hydrothermal flow reactor. **Chemical Communications**, v. 52, n. 16, p.3434-3437, jan. 2016.
- HO, C. J.; WEI, L. C.; LI, Z. W. An experimental investigation of forced convective cooling performance of a microchannel heat sink with Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/water nanofluid. **Applied Thermal Engineering**, v. 30, n. 2-3, p.96-103, fev. 2010.

HOJJAT, M.; ETEMAD, S. G.; BAGHERI, R.; THIBAUT, J. Rheological characteristics of non-Newtonian nanofluids: Experimental investigation. **International Communications in Heat and Mass Transfer**, v. 38, n. 2, p.144-148, fev. 2011.

HUMMELGARD, M.; ZHANG, R.; NILSSON, H. E.; OLIN, H. Electrical sintering of silver nanoparticle ink studied by *in-situ* tem probing. **Plos ONE**, v. 6, n. 2, fev. 2011.

JUNG, J. Y.; CHO, C.; LEE, W. H.; KANG, Y. Y. Thermal conductivity measurement and characterization of binary nanofluids. **International Journal of Heat and Mass Transfer**, v. 54, n. 9-10, p.1728-1733, abr. 2011.

KARAKASHEV, S. I.; GROZEV, N.; DÍEZ, I.; RAS, R. H. A.; TSEKOV, R. Rheology of silver nanocluster solutions under confinement. **Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects**, v. 384, n. 1-3, p.570-573, jul. 2011.

KITANO, T.; KATAOKA, T.; SHIROTA, T. An empirical equation of the relative viscosity of polymer melts filled with various inorganic fillers. **Rheological Acta**, v. 20, p.207-209, 1981.

KOLE, M.; DEY, T. K. Viscosity of alumina nanoparticles dispersed in car engine coolant. **Experimental Thermal and Fluid Science**, v. 34, n. 6, p.677-683, set. 2010.

KRIEGER, I. M.; DOUGHERTY, T. J. A mechanism for non-Newtonian flow in suspensions of rigid spheres. **Transactions of the Society of Rheology**, v. 3, p.137-152, 1959.

KULKARNI, D. P.; DAS, D. K.; VAJJHA, R. S. Application of nanofluids in heating buildings and reducing pollution. **Applied Energy**, v. 86, p.2566-2573, 2009.

KUMPULAINEN, T.; PEKKANEN, J.; VALKAMA, J.; LAAKSO, J.; TUOKKO, R.; MÄNTYSALO, M. Low temperature nanoparticle sintering with continuous wave and pulse lasers. **Optics & Laser Technology**, v. 43, n. 3, p.570-576, abr. 2011.

KVÍTEK, L.; PANÁČEK, A.; SOUKUPOVÁ, J.; KOLÁR, M.; VECEROVÁ, R.; PRUCEK, R.; HOLECOVÁ, M.; ZBORIL, R. Effect

of surfactants and polymers on stability and antibacterial activity of silver nanoparticles (NPs). **The Journal of Physical Chemistry C**, v. 112, p.5825-5834, 2008.

LEE, J. H.; KANG, S.; LEE, J. Y.; JUNG, J. H. A tetrazole-based metallogel induced with Ag<sup>+</sup> ion and its silver nanoparticle in catalysis. **Soft Matter**, v. 8, p.6557-6565, abr. 2012.

LEE, J. H.; HWANG, K. S.; JANG, S. P.; LEE, B. H.; KIM, J. H.; CHOI, S. U. S.; CHOI, C. J. Effective viscosities and thermal conductivities of aqueous nanofluids containing low volume concentrations of Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> nanoparticles. **International Journal of Heat and Massa Transfer**, v. 51, p.2651-2656, 2008.

LEO, B. F.; CHEN, S.; KYO, Y.; HERPOLDT, K. L.; TERRILL, N. J.; MCPHAIL, D.; SHAFFER, M. S. P.; SCHWANDER, S.; GOW, A.; ZHANG, J.; CHUNG, K. F.; TETLEY, T.; PORTER, A. E.; RYAN, M. P. The stability of silver nanoparticles in a model of pulmonary surfactant. **Environmental Science & Technology**, v. 47, n. 19, p.11232-11240, 2013.

LI, D.; HONG, B.; FANG, W.; GUO, Y.; LIN, R. Preparation of well-dispersed silver nanoparticles for oil-based nanofluids. **Industrial & Engineering Chemistry Research**, v. 49, n. 4, p.1697-1702, out. 2010.

LI, X. F.; ZHU, D. S.; WANG, X. J.; WANG, N.; GAO, J. W.; LI, H. Thermal conductivity enhancement dependent pH and chemical surfactant for Cu-H<sub>2</sub>O nanofluids. **Thermochimica Acta**, v. 469, p.98-103, jan. 2008.

LIN, S.; CHENG, Y.; LIU, J.; WIESNER, M. R. Polymer coatings on silver nanoparticles hinder autoaggregation but enhance attachment to uncoated surfaces. **Langmuir**, n. 28, p.4178-4186, 2012.

LIU, D. M. Particle packing and rheological property of highly-concentrated ceramic suspensions:  $\phi_m$  determination and viscosity prediction. **Journal of Materials Science**, v. 35, p.5503-5507, 2000.

LOTFIZADEH, S.; ALJAMA, H.; REILLY, D. T.; MATSOUKAS, T. Formation of reversible clusters with controlled degree of aggregation. **Langmuir**, v. 32, n. 19, p.4862-4867, abr. 2016.

LUMISIZER. **LUMiSizer Technology**: Dispersion Analyser. 2017. Disponível em: < <http://www.lumisizer.com/>>. Acesso em: 06 abr. 2017.

MAGDASSI, S.; GROUCHKO, M.; BEREZIN, O.; KAMYSHNY, A. Triggering the sintering of silver nanoparticles at room temperature. **American Chemical Society Nano**, v. 4, n. 4, p.1943-1948, abr. 2010. MAHBUBUL, I. M.; SAIDUR, R.; AMALINA, M. A. Latest developments on the viscosity of nanofluids. **International Journal of Heat and Mass Transfer**, v. 55, n. 4, p.874-885, jan. 2012.

MAHBUBUL, I. M.; SAIDUR, R.; AMALINA, M. A. Influence of particle concentration and temperature on thermal conductivity and viscosity of Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/R141b nanorefrigerant. **International Communication in Heat and Mass Transfer**, v. 43, p.100-104, mar. 2013.

MASOUMI, N.; SOHRABI, N.; BEHZADMEHR, A. A new model for calculating the effective viscosity of nanofluids. **Journal of Physics D: Applied Physics**, v. 42, p.1-6, 2009.

MASUDA, H.; EBATA, A.; TERAMAE, K.; HISHINUMA, N. Alteration of thermal conductivity and viscosity of liquid by dispersing ultra-fine particles (dispersion of  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, SiO<sub>2</sub> and TiO<sub>2</sub> ultra-fine particles). **Netsu Bussei**, v. 7, n. 4, p.227-233, 1993.

MOLLER, P. C. F.; FALL, A.; BONN, D. Origin of apparent viscosity in yield stress fluids below yielding, v. 87, n. 3, 2009.

MOLLER, P. C. F.; FALL, A.; CHIKKADI, V.; DERKS, D.; BONN, D. An attempt to categorize yield stress fluid behavior. **Philosophical Transactions of the Royal Society A**, v. 367, n. 1909, p.5139-5155, nov. 2009.

MOONEY, M. The viscosity of a concentrated suspension of spherical particles. **Journal of Colloid Science**, v. 6, n. 2, p.162-170, abr. 1951.

MOORE, T. L.; RODRIGUEZ-LORENZO, L.; HIRSCH, V.; BALOG, S.; URBAN, D.; JUD, C.; ROTHEN-RUTISHAUSER, B.; LATTUADA, M.; PETRI-FINK, A. Nanoparticle colloidal stability in

cell culture media and impact on cellular interactions. **Chemical Society Reviews**, v. 44, p.6287-6305, 2015.

MOSTAFIZUR, R. M.; AZIZ, A. R. A.; SAIDUR, R.; BHUIYAN, M. H. U.; MAHBUBUL, I. M. Effect of temperature and volume fraction on rheology of methanol based nanofluids. **International Journal of Heat and Mass Transfer**, v. 77, p.765-769, jul. 2014.

MUELLER S.; LLEWELLIN, E. W.; MADER, H. M. The rheology of suspensions of solid particles. **Proceedings of the Royal Society**, v. 466, p.1201-1228, 2010.

MUKHERJEE, D.; LEO, B. F.; ROYCE, S. G.; PORTER, A. E.; RYAN, M. P.; SCHWANDER, S.; CHUNG, K. F.; TETLEY, T. D.; ZHANG, J.; GEORGOPOULOS, P. G. Modeling physicochemical interaction affecting in vitro cellular dosimetry of engineered nanomaterials: application to nanosilver. **Journal of Nanoparticle Research**, v. 16, p.2616, 2014.

MURSHED, S. M. S.; LEONG, K. C.; YANG, C. Investigations of thermal conductivity and viscosity of nanofluids. **International Journal of Thermal Sciences**, v. 47, p.560-568, 2008a.

MURSHED, S. M. S.; TAN, S. H.; NGUYEN, N. T. Temperature dependence of interfacial properties and viscosity of nanofluids for droplet-based microfluidics. **Journal of Physics D: Applied Physics**, v. 41, n. 8, abr. 2008b.

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 Science**, v. 32, p.397-402, 2007.

NIITTYNEN, J.; ABBEL, R.; MÄNTYSALO, M.; PERELAER, J.; SCHUBERT, U. S.; LUPO, D. Alternative sintering methods compared to conventional thermal sintering for inkjet printed silver nanoparticle ink. **Thin Solid Films**, v. 556, p.452-459, abr. 2014.

NOWICKI, W.; GASOWSKA, A.; KIRSZENSZTEJN, P. Investigation of interaction between the Pt (II) ions and aminosilane-modified silica surface in heterogeneous system. **Applied Surface Science**, v. 371, p.494-503, mar. 2016.



OLIVEIRA, G. A.; FILHO, E. P. B.; WEN, D. Synthesis and characterization of silver/water nanofluids. **High Temperatures – High Pressures**, v. 43, n. 1, p.69-83, 2014.

OUCHIYAMA N.; TANAKA, T. Porosity of a Mass of Solid Particles Having a Range of Sizes. **Industrial & Engineering Chemistry Fundamentals**, v. 20, p.66-71, 1981.

PARAMETTHANUWAT, T.; RITTIDECH, S.; PATTIYA, A.; DING, Y.; WITHARANA, S. Application of silver nanofluid containing oleic acid surfactant in a thermosiphon economizer. **Nanoscale Research Letters**, v. 6, p.315-325, 2011.

PARAMETTHANUWAT, T.; RITTIDECH, S. Silver nanofluid containing oleic acid surfactant as working fluid in two-phase closed thermosiphon (TPCT): A thermodynamic study. **Nanoscale and Microscale Thermophysical Engineering**, v. 17, n. 3, p.216-235, jun. 2013.

PARAMETTHANUWAT, T.; BHUWAKIETKUMJOHN, N.; RITTIDECH, S.; DING, Y. Experimental investigation on thermal properties of silver nanofluids. **International Journal of Heat and Fluid Flow**, v. 56, p.80-90, dez. 2015.

PARK, E. J.; LEE, S. W.; BANG, I. C.; PARK, H. W. Optimal synthesis and characterization of Ag nanofluids by electrical explosion of wires in liquids. **Nanoscale Research Letters**, v. 6, p. 223-233, mar. 2011.

PARTICLE METRIX. **Stabino Nanoflex**: Particle Charge Titration Zeta Potential. 2017. Disponível em: <[https://www.particle-metrix.de/fileadmin/pdf/Stabino\\_Nanoflex\\_0416\\_EN.pdf](https://www.particle-metrix.de/fileadmin/pdf/Stabino_Nanoflex_0416_EN.pdf)>. Acesso em: 05 abr. 2017.

PATRA, A. S.; GHORAI, S.; GHOSH, S.; MANDAL, B.; PAL, S. Selective removal of toxic anionic dyes using a novel nanocomposite derived from cationically modified guar gum and silica nanoparticles. **Journal of Hazardous Materials**, v. 301, p.127-136, jan. 2016.

PAUL, G.; SARKAR, S.; PAL, T.; DAS, P. K.; MANNA, I. Concentration and size dependence of nano-silver dispersed water based

nanofluids. **Journal of Colloid and Interface Science**, v. 371, n. 1, p.20-27, abr. 2012.

PERELAER, J.; JANI, R.; GROUCHKO, M.; KAMYSHNY, A.; MAGDASSI, S.; SCHUBERT, U. S. Plasma and microwave flash sintering of a tailored silver nanoparticle ink, yielding 60% bulk conductivity on cost-effective polymer foils. **Advanced Materials**, v. 24, n. 29, p.3993-3998, 21 jun. 2012.

PRASHER, R.; BHATTACHARYA, P.; PHELAN, P. E. Brownian-motion-based convective-conductive model for the thermal conductivity of nanofluids. **Journal of Heat Transfer**, v. 128, n. 6, p.588-595, jun. 2006.

PUROHIT, K.; MURTY, V. V. S. Novel method to synthesize silver nanofluid for solar energy applications. **International Research Journal of Engineering and Technology**, v. 2, n. 4, p.478-481, jul. 2015.

QUEMADA, D. Rheology of concentrated disperse systems and minimum energy dissipation principle. **Rheologica Acta**, v. 18, p.82-94, 1977.

RAO, K. D.; VASUKIRAN, M.; GOLLAKOTA, A. R. K.; KISHORE, N. Buoyancy driven bubble rise and deformation in milli/micro channels filled with shear-thinning nanofluids. **Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects**, v. 467, p.66-77, fev. 2015.

RAO, Y. Nanofluids: stability, phase diagram, rheology and applications. **Particuology**, v. 8, n. 6, p.549-555, dez. 2010.

REED, J. S. **Principles of ceramics processing**. 2. ed. Nova York: John Wiley & Sons, Inc., 1938. 655 p.

RODRIGUES, R. O.; BAÑOBRE-LÓPEZ, M.; GALLO, J.; TAVARES, P. B.; SILVA, A. M. T.; LIMA, R.; GOMES, H. T. Haemocompatibility of iron oxide Nanoparticles synthesized for theranostic applications: a high-sensitivity microfluidic tool. **Journal of Nanoparticle Research**, v. 18, p.194-211, jul. 2016.

SADOWSKI, Z.; MALISZEWSKA, I. H.; GROCHOWALSKA, B.; POLOWCZYK, I.; KOZLECKY, T. Synthesis of silver nanoparticles

using microorganisms. **Materials Science-Poland**, v. 26, n. 2, p.419-424, 2008.

SAIDUR, R.; LEONG, K. Y.; MOHAMMAD, H. A. A review on applications and challenges of nanofluids. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 15, p.1646-1668, 2011.

SAINI, S.; BELGACEM, M. N.; SALON, M. C. B.; BRAS, J. Non leaching biomimetic antimicrobial surfaces via surface functionalization of cellulose nanofibers with aminosilane. **Cellulose**, v. 23, p. 795-810, fev. 2016.

SAHA, S.; WANG, J. M.; PAL, A. Nano silver impregnation on commercial TiO<sub>2</sub> and a comparative photocatalytic account to degrade malachite green. **Separation and Purification Technology**, v. 89, p.147-159, 2012.

SENKBEIL, S.; AHO, J.; YDE, L.; LINDVOLD, L. R.; STENSBORG, J. F.; RANTANEN, J.; LAFLEUR, J. P.; KUTTER, J. P. Roll-to-plate fabrication of microfluidic devices with rheology-modified thiol-ene resins. **Journal of Micromechanics and Microengineering**, v. 26, n. 7, 2016.

SHARMA, A. K.; TIWARI, A. K.; DIXIT, A. R. Rheological behavior of nanofluids: a review. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 53, p.779-791, 2016.

SHARMA, P.; BAEK, I. H.; CHO, T.; PARK, S.; LEE, K. B. Enhancement of thermal conductivity of ethylene glycol based silver nanofluids. **Powder Technology**, v. 208, n. 1, p.7-19, mar. 2011.

SHI, Y. Y.; SUN, B.; ZHOU, Z.; WU, Y. T.; ZHU, M. F. Size-controlled and large-scale synthesis of organic-soluble Ag nanocrystals in water and their formation mechanism. **Progress in Natural Science: Materials International**, v. 21, p.447-454, nov. 2011.

SHOGLH, S. N.; JAMALI, J.; MORAVEJI, M. K. Electrical conductivity, viscosity, and density of different nanofluids: an experimental study. **Experimental Thermal and Fluid Science**, v. 74, p.339-346, jan. 2016.

SINGH, A.; RAYKAR, V.S. Microwave synthesis of silver nanofluids with polyvinylpyrrolidone (PVP) and their transport properties. **Colloid and Polymer Science**, v. 286, p.1667-1673, 2008.

SINGH, P.; HARIKRISHNA, P. V.; SUNDARARAJAN, T.; DAS, S. K. Experimental and numerical investigation into the hydrodynamics of nanofluids in microchannels. **Experimental Thermal and Fluid Science**, v. 42, p.174-186, out. 2012.

SOHRABI, S.; YUNUS, D. E.; XU, J.; YANG, J.; LIU, Y. Characterization of nanoparticle blinding dynamics in microcirculation using an adhesion probability function. **Microvascular Research**, v. 108, p.41-47, nov. 2016.

SOLORZANO, I. O.; USON, L.; LARREA, A.; MIANA, M.; SEBASTIAN, V.; ARRUEBO, M. Continuous synthesis of drug-loaded Nanoparticles using microchannels emulsification and numerical modeling: effect of passive mixing. **International Journal Nanomedicine**, v. 11, p.3397-3416, 2016.

SRIDHARA, V.; SATAPATHY, L. N. Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-based nanofluids: a review. **Nanoscale Research Letters**, v. 6, p. 456-472, jul. 2011.

STICKEL, J. J.; POWELL, R. L. Fluid mechanics and rheology of dense suspensions. **Annual Review of Fluid Mechanics**, v. 37, p.129-49, 2005.

TAMJID, E.; GUENTHER, B. H. Rheology and colloidal structure of silver nanoparticles dispersed in diethylene glycol. **Powder Technology**, v. 197, n. 1-2, jan. 2010.

UTOMO, A. T.; HAGHIGHI, E. B.; ZAVAREH, A. I. T.; GHANBARPOURGERAVI, M.; POTH, H.; KHODABANDEH, R.; PALM, B.; PACEK, A. W. The effect of nanoparticles on laminar heat transfer in a horizontal tube. **International Journal of Heat and Mass Transfer**, v. 69, p.77-91, 2014.

VASILIEV, A. A.; SOKOLOV, A. V.; LEGIN, A. V.; SAMOTAIEV, N. N.; OBLOV, K. Y.; KIM, V. P.; TKACHEV, S. V.; GUBIN, S. P.; POTAPOV, G. N.; KOKHTINA, Y. V.; NISAN, A. V. Additive

technologies for ceramic MEMS sensors. **Procedia Engineering**, v. 120, p.1087-1090, 2015.

VIASNOFF, V.; LEQUEUX, F. Rejuvenation and overaging in a colloidal glass under shear. **Physical Review Letters**, v. 89, n. 6, jul. 2002.

XIE, H.; CHEN, L.; WU, Q. Measurements of the viscosity of suspensions (nanofluids) containing nanosized  $Al_2O_3$  particles. **High Temperatures-High Pressures**, v. 37, p.127-135, 2008.

XU, K.; ZHU, P. **A microfluidic investigation of the synergistic effect of nanoparticles and surfactants in macro-emulsion based EOR.** Society of Petroleum Engineers, Tulsa, Oklahoma: SPE International, 2016. 16 p.

YANG, W.; WU, Y.; PEI, X.; ZHOU, F.; XUE, Q. Contribution of surface chemistry to the shear thickening of silica nanoparticle suspensions. **Langmuir**, v. 33, n. 4, p.1037-1042, jan. 2017.

YAO, D.; KIM, B. Simulation of the filling process in micro channels for polymeric materials. **Journal of Micromechanics and Microengineering**, v. 12, p.604-610, 2002.

WANG, L.; LIANG, Y.; YIN, Y.; ZHAO, L.; CAI, M.; NIE, J. Enhancing the green mechanical strength of colloidal silica-bonded alumina castables using a silane coupling agent. **Ceramics International**, v. 42, p.11496-11499, abr. 2016.

WANG, X.; XU, X.; CHOI, S. U. S. Thermal conductivity of nanoparticle-fluid mixture. **Journal of Thermophysics and Heat Transfer**, v. 13, n. 4, p.474-480, 1999.

WEN, D.; LIN, G.; VAFAEI, S.; ZHANG, K. Review of nanofluids for heat transfer applications. **Particuology**, v. 7, p.141-150, 2009.

WILDEMUTH, C. R.; WILLIAMS M. C. Viscosity of suspensions modeled with a shear-dependent maximum packing fraction. **Rheologica Acta**, v. 23, p.627-635, 1984.

WYART, M.; CATES, M. E. Discontinuous shear thickening without inertia in dense non-brownian suspensions. **Physical Review Letters**, v. 112, n. 9, mar. 2014.

ZILA, G.; FAL, J.; GIZOWSKA, M.; WITEK, A.; CHOLEWA, M. Dynamic viscosity of aluminum oxide-ethylene glycol ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ -EG) nanofluids. **Acta Physica Polonica A**, v. 128, n. 2, p.240-242, 2015.

ZOU, R. P.; XU, J. Q.; FENG, C. L.; YU, A. B.; JOHNSTON, S.; STANDISH, N. Packing of multi-sized mixtures of wet coarse spheres. **Powder Technology**, v. 130, p. 77-83, 2003.