

INSTITUTO FEDERAL GOIANO – CAMPUS Rio Verde

Licenciatura em Química

Ian Ferreira Lima

Obtenção de nanofluidos à base de nanopartículas de magnetita e ferritas de cobalto em misturas água e propilenoglicol para utilização em sistemas de refrigeração

**Rio Verde – GO
2022**

Ian Ferreira Lima

Obtenção de nanofluidos à base de nanopartículas de magnetita e ferritas de cobalto em misturas água e propilenoglicol para utilização em sistemas de refrigeração

Trabalho de conclusão de curso apresentado ao curso de Licenciatura em Química do Instituto Federal Goiano – Campus Rio Verde, como requisito parcial para a obtenção do título de Licenciado em Química, sob orientação do Prof. Dr. Wesley Renato Viali.

**Rio Verde – GO
2022**

Sistema desenvolvido pelo ICMC/USP
Dados Internacionais de Catalogação na Publicação (CIP)
Sistema Integrado de Bibliotecas - Instituto Federal Goiano

Lima, Ian Ferreira
LL732o Obtenção de nanofluidos à base de nanopartículas de magnetita e ferritas de cobalto em misturas água e propilenoglicol para utilização em sistemas de refrigeração / Ian Ferreira Lima; orientador Prof. Dr. Wesley Renato Viali. -- Rio Verde, 2022.
37 p.

TCC (Graduação em Licenciatura em Química) --
Instituto Federal Goiano, Campus Rio Verde, 2022.

1. Nanofluido. 2. Estabilidade Coloidal . I.
Viali, Prof. Dr. Wesley Renato, orient. II. Título.

TERMO DE CIÊNCIA E DE AUTORIZAÇÃO PARA DISPONIBILIZAR PRODUÇÕES TÉCNICO-CIENTÍFICAS NO REPOSITÓRIO INSTITUCIONAL DO IF GOIANO

Com base no disposto na Lei Federal nº 9.510, de 19 de fevereiro de 1998, AUTORIZO o Instituto Federal de Educação, Ciência e Tecnologia Goiano a disponibilizar gratuitamente o documento em formato digital no Repositório Institucional do IF Goiano (RIIF Goiano), sem ressarcimento de direitos autorais, conforme permissão assinada abaixo, para fins de leitura, download e impressão, a título de divulgação da produção técnico-científica no IF Goiano.

IDENTIFICAÇÃO DA PRODUÇÃO TÉCNICO-CIENTÍFICA

- Tese (doutorado)
 Dissertação (mestrado)
 Monografia (especialização)
 TCC (graduação)
 Artigo científico
 Capítulo de livro
 Livro
 Trabalho apresentado em evento

Produto técnico e educacional - Tipo: _____

Nome completo do autor:

Ian Ferreira Lima

Matrícula:

2018102221530068

Título do trabalho:

OBTENÇÃO DE NANOFLUIDOS À BASE DE NANOPARTÍCULAS DE MAGNETITA E FERRITAS DE COBALTO EM MEIO TERMO À CIA E DISPONIBILIZAÇÃO PARA UTILIZAÇÃO EM SISTEMAS DE DEBILITADAÇÃO

RESTRICÇÕES DE ACESSO AO DOCUMENTO

Documento confidencial: Não Sim, justifique:

Protótipo desenvolvido pode ser patenteado.

Informe a data que poderá ser disponibilizado no RIIIF Goiano: 09 / 08 / 2023

O documento está sujeito a registro de patente? Sim Não

O documento pode vir a ser publicado como livro? Sim Não

DECLARAÇÃO DE DISTRIBUIÇÃO NÃO-EXCLUSIVA

O(a) referido(a) autor(a) declara:

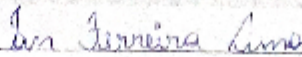
- Que o documento é seu trabalho original, detém os direitos autorais da produção técnico-científica e não infringe os direitos de qualquer outra pessoa ou entidade;
- Que obtive autorização de quaisquer materiais incluídos no documento de qual não tenha os direitos de autoria, para conceder ao Instituto Federal de Educação, Ciência e Tecnologia Goiano os direitos requeridos e que este material cujos direitos autorais são de terceiros, estão claramente identificados e reconhecidos no texto ou conteúdo do documento entregue;
- Que cumpri quaisquer obrigações exigidas por contrato ou acordo, caso o documento entregue seja baseado em trabalho financiado ou apoiado por outra instituição que não o Instituto Federal de Educação, Ciência e Tecnologia Goiano.

Rio Verde

Local

09 / 08 / 2023

Data


Assinatura do autor e/ou detentor dos direitos autorais

Ciente e de acordo:


Assinatura do(a) orientador(a)



SERVIÇO PÚBLICO FEDERAL
MINISTÉRIO DA EDUCAÇÃO
SECRETARIA DE EDUCAÇÃO PROFISSIONAL E TECNOLÓGICA
INSTITUTO FEDERAL DE EDUCAÇÃO, CIÊNCIA E TECNOLOGIA GOIANO

Ata nº 55/2022 - GGRAD-RV/DE-RV/CMPRV/IFGOIANO

ATA DE DEFESA DE TRABALHO DE CURSO

Aos nove dias do mês de agosto de 2022, às 09 horas e 00 minutos, reuniu-se a banca examinadora composta pelos docentes: Prof. Dr. Wesley Renato Viali, Prof. Dra. Eloiza da Silva Nunes Viali e Dr. Caio Carvalho dos Santos, para examinar o Trabalho de Curso intitulado "OBTENÇÃO DE NANOFLUIDOS À BASE DE NANOPARTÍCULAS DE MAGNETITA E FERRITAS DE COBALTO EM MISTURAS ÁGUA E PROPILENOGLICOL PARA UTILIZAÇÃO EM SISTEMAS DE REFRIGERAÇÃO" do estudante Ian Ferreira Lima, Matrícula nº 2018102221530068 do Curso de Licenciatura em Química do IF Goiano - Campus Rio Verde. A palavra foi concedida ao estudante para a apresentação oral do TC, houve arguição do candidato pelos membros da banca examinadora. Após tal etapa, a banca examinadora decidiu pela APROVAÇÃO do estudante. Ao final da sessão pública de defesa foi lavrada a presente ata que segue assinada pelos membros da Banca Examinadora.

(Assinado Eletronicamente)

Dr. Wesley Renato Viali
Orientador

(Assinado Eletronicamente)

Dra. Eloiza da Silva Nunes Viali
Membro

(Assinado Eletronicamente)

Dr. Caio Carvalho dos Santos
Membro

Observação:

() O(a) estudante não compareceu à defesa do TC.

Documento assinado eletronicamente por:

- Rodrigo Braghinioli, PROFESSOR LVS BASICO TECN TECNOLOGICO, em 05/08/2022 16:09:23
- Caio Carvalho dos Santos, Caio Carvalho dos Santos - Professor Assessor de Rector - Universidade Estadual Paulista (18031918000174), em 05/08/2022 13:27:36.
- Eloiza da Silva Nunes Violi, PROFESSOR LVS BASICO TECN TECNOLOGICO, em 08/08/2022 13:11:09.
- Wesley Renato Viali, PROFESSOR LVS BASICO TECN TECNOLOGICO, em 05/08/2022 11:19:23.

Fim do documento em mídia física SIA? em 05/08/2022. Para comprovar sua autenticidade, faça a leitura do QRCode ao lado ou acesse https://sua.ufpaiano.edu.br/autenticar_documento/ e forneça os dados abaixo:

Código Verificador: 416024

Código de Autenticação: 7E57B06026



INSTITUTO FEDERAL GOIÁS

Campus Rio Verde

Rodovia AL-Goiana, Km 01, Zona Rural, Nome, Nome, RIO VERDE - GO, CEP: 75961-970

(64) 3620-0000

*Dedico este trabalho in memoriam à minha querida avó
Luzia das Graças. Seu carinho e seu amor vão sempre estar
presentes em meu coração.*

AGRADECIMENTOS

Agradeço a Deus pelo dom da vida.

Agradeço a minha família pelo amor, apoio e compreensão. Em especial, a querida minha mãe e ao meu querido pai pelo carinho e dedicação. Agradeço por estarem comigo em todos os momentos, sem eles eu não seria quem eu sou hoje e nem estaria concluindo o curso de licenciatura em Química. Agradeço também ao meu padrasto Edgar pelo apoio.

Agradeço a minha madrinha Leânia, ao meu tio Cleone, e ao meu primo Davi pelo carinho e apoio.

Agradeço aos professores do curso de Licenciatura em Química do Instituto Federal Goiano, Campus Rio Verde.

Agradeço ao meu orientador Dr. Wesley Renato Viali por me orientar e ajudar nas disciplinas do curso, nos projetos de Iniciação Científica, e na escrita deste presente trabalho. Agradeço também pela compreensão.

Agradeço aos meus amigos de curso Ana Luiza Arantes, Gabriel Fonseca, João Vitor Ferreira, Victor Hugo Confessor, e Geovanna pela ajuda durante esse período de faculdade, e pelos momentos de confraternização.

Agradeço aos meus amigos Raniel, Marcinho, Taís, Laura Castro, e Paulo Vitor Fagundes pelos momentos de risadas e tensões.

Agradeço a minha querida namorada Lorena por estar comigo.

Agradeço ao Instituto Federal Goiano, Campus Rio Verde, e ao CNPq pelas bolsas de Iniciação Científica concedidas.

Agradeço ao professor Dr. Hugo Souza Lara Leão pelas contribuições na aquisição e tratamento de dados de fluxo de calor obtidos no protótipo.

Agradeço ao professor Dr. Thiago Lopes Rocha, a Rafaela da Silva Brito e ao Laboratório de Biotecnologia Ambiental e Ecotoxicologia (LaBAE), do Instituto de Patologia Tropical e Saúde Pública, da Universidade Federal de Goiás (UFG) pelas medidas de potencial zeta (ζ), e espalhamento de luz dinâmico (DLS).

“A ciência não pode resolver o mistério final da natureza. E isso é porque, em última análise, nós mesmos somos parte da natureza e, portanto, parte do mistério que estamos tentando resolver.”

Max Planck

“Nossa existência não é mais do que um curto-circuito de luz entre duas eternidades de escuridão.”

Vladimir Nabokov

RESUMO

Nanofluidos são suspensões de nanomateriais em fluidos base com propriedades térmicas. Estes nanofluidos podem ser à base de nanopartículas de óxidos com propriedades térmicas para refrigeração ou arrefecimento suspensas em fluidos base, tais como água, etilenoglicol ou óleos minerais, que tem despertado recentemente a atenção devido às vantagens e à eficiência que apresentam na transferência de calor quando comparados com fluidos condutores tradicionais em uma ampla gama de aplicações em microfluídica. O objetivo dos nanofluidos é atingir os maiores valores possíveis das propriedades térmicas nas menores concentrações de nanopartículas. Um dos principais desafios em se aplicar os nanofluidos em dispositivos trocadores de calor está relacionado à sua estabilidade coloidal. Para aplicar os nanofluidos em dispositivos trocadores de calor eficientes é indispensável a sua dispersão adequada e alta estabilidade coloidal das nanopartículas no intervalo de temperatura, evitando assim além da aglomeração e a sedimentação das nanopartículas no fluido base, a corrosão, os entupimentos e o esforço de bombeamento. Neste trabalho voltamos nossas atenções para a síntese de nanofluidos à base de nanopartículas de óxido de ferro e óxido de cobalto dispersas em misturas água propilenoglicol para a utilização em sistemas trocadores de calor.

Palavras-chave: Nanofluido; Estabilidade coloidal; Trocadores de calor.

ABSTRACT

Nanofluids are suspensions of nanomaterials in base fluids with thermal properties. These nanofluids can be based on oxide nanoparticles with thermal properties for cooling or refrigeration, suspended in fluids such as water, ethylene glycol or mineral oils, which have recently attracted attention due to the advantages and efficiency they present in heat transfer when compared to traditional conductive fluids in a wide range of microfluidics applications. The objective of nanofluids is to achieve the highest possible values of thermal properties at the lowest concentrations of nanoparticles. One of the main challenges in applying nanofluids in heat exchange devices is related to colloidal stability. The objective of nanofluids is to achieve the highest possible values of thermal properties at the lowest concentrations of nanoparticles. One of the main challenges in applying nanofluids in heat exchange devices is related to colloidal stability. In order to apply nanofluids in efficient heat exchanger devices, their adequate dispersion and high colloidal stability of the nanoparticles in the temperature range are essential, thus avoiding, in addition to the agglomeration and sedimentation of the nanoparticles in the base fluid, the corrosion, clogging and the effort of pumping. In this work we turn our attention to the synthesis of nanofluids based on iron oxide and cobalt oxide nanoparticles dispersed in water-propylene glycol mixtures for use in heat exchange systems.

Keywords: Nanofluid; Colloidal stability; Heat exchangers.

LISTA DE ILUSTRAÇÕES

Figura 1 - Preparação do NF pela abordagem de uma etapa via método VEROS	4
Figura 2 - Preparação de NF pela abordagem de duas etapas.....	5
Figura 3 – Etapa de síntese por co-precipitação das NPs de óxido de ferro.....	12
Figura 4 – Etapa de obtenção de NF à base de NPF dispersas em água propilenoglicol ...	14
Figura 5 - Sólido Preto obtido na etapa de síntese das NPFs (Seção 6.1.1.)	16
Figura 6 - Difratoograma de raios X das amostras de NPFs	17
Figura 7 – Espectro na região do infravermelho da amostra NPF-Ac	17
Figura 8 – Espectro na região do infravermelho das amostras NPF-Ac, NPF-Ac-PEG 400 e NPF-Ac-PEG 1500	18
Figura 9 - Foto inicial: NF à base de NPF classificados em fração volumétrica de água a) 0,00; b) 0,25; c) 0,50; d) 0,75; e) 1,00	19
Figura 10 - Foto após 15 dias da síntese do NF à base de NPF classificados em fração volumétrica de água a) 0,00; b) 0,25; c) 0,50; d) 0,75; e) 1,00.....	19
Figura 11 - Foto após 62 dias da síntese do NF à base de NPF classificados em fração volumétrica de água a) 0,00; b) 0,25; c) 0,50; d) 0,75; e) 1,00.....	20
Figura 12 - Foto após 76 dias da síntese do NF à base de NPF classificados em fração volumétrica de água a) 0,00; b) 0,25; c) 0,50; d) 0,75; e) 1,00.....	20
Figura 13 - Foto após 127 dias do NF à base de NPF classificados em fração volumétrica de água a) 0,00; b) 0,25; c) 0,50; d) 0,75; e) 1,00	20
Figura 14 - Difratoograma de raios X das amostras de NPCs.....	22
Figura 15 – Espectro na região de infravermelho da amostra NPC-Ac.....	23
Figura 16 – Espectro na região do infravermelho das amostras NPC-Ac, NPC-Ac-PEG 400 e NPC-Ac-PEG 1500	23
Figura 17 - NF1 classificados em teor de propilenoglicol: a) 0%; b) 25%; c) 50%; d) 75%; e) 100%.....	24
Figura 18 - NF2 classificados em teor de propilenoglicol: a) 0%; b) 25%; c) 50%; d) 75%; e) 100%.....	25
Figura 19 - NF3 classificados em teor de propilenoglicol: a) 0%; b) 25%; c) 50%; d) 75%; e) 100%.....	25
Figura 20 - NF1 classificados em teor de propilenoglicol: a) 0%; b) 25%; c) 50%; d) 75% e) 100%.....	26
Figura 21 - NF2 classificados em teor de propilenoglicol a) 0%; b) 25%; c) 50%; d) 75%; e) 100%.....	27
Figura 22 - NF3 classificados em teor de propilenoglicol: a) 0%; b) 25%; c) 50%; d) 75%; e) 100%.....	27

Figura 23 – Curvas de distribuição de tamanhos do diâmetro hidrodinâmico de (a) amostra 1 (NF1), e (b) amostra 4 (NF1) após 204 dias.....	28
Figura 24 – Curvas de distribuição de tamanhos do diâmetro hidrodinâmico de (a) amostra 2 (NF2), e (b) amostra 5 (NF2) após 204 dias.....	29
Figura 25 – Curvas de distribuição de tamanhos do diâmetro hidrodinâmico de (a) amostra 3 (NF3), e (b) amostra 6 (NF3) após 204 dias.....	30
Figura 26 - Protótipo de sistema de troca de calor desenvolvido (a) versão 1, e (b) versão 2	32
Figura 27 - Fluxo de calor de água e do NF	33

LISTA DE TABELAS

TABELA 1 – Acompanhamento visual da estabilidade coloidal do NF obtido da amostra NPFs-Ac-PEG 1500.....	18
TABELA 2 – Acompanhamento visual da estabilidade coloidal do NF1 (NPC-Ac-PEG 1500).....	25
TABELA 3 – Acompanhamento visual da estabilidade coloidal do NF2 (NPC-Ac-PEG 400-1).....	26
TABELA 4 – Acompanhamento visual da estabilidade coloidal dos NF3 (NPC-Ac-PEG 400-2).....	26
TABELA 5 - Estabilidade coloidal das amostras 1-6 avaliadas pelo diâmetro hidrodinâmico.....	28
TABELA 6 - Estabilidade coloidal avaliada pelo potencial zeta (ζ) das amostras 1-6	30

LISTA DE ABREVIações

Ac – Ácido cítrico

NF – Nanofluido

NP – Nanopartícula

NPF – Nanopartícula à base de óxido de ferro

NPF-Ac – Nanopartícula à base de óxido de ferro com superfície revestida por ácido cítrico

NPF-Ac-PEG 400 – Nanopartícula à base de óxido de ferro com superfície revestida por ácido cítrico e funcionalizada com PEG 400

NPF-Ac-PEG 1500 – Nanopartícula à base de óxido de ferro com superfície revestida por ácido cítrico e funcionalizada com PEG 1500

NPC – Nanopartícula à base de óxido de cobalto

NPC-Ac – Nanopartícula à base de óxido de cobalto com superfície revestida por ácido cítrico

NPC-Ac-PEG 400-1 – Nanopartícula à base de óxido de cobalto com superfície revestida por ácido cítrico e funcionalizada com PEG 400 deixada em tombamento por sete dias

NPC-Ac-PEG 400-2 – Nanopartícula à base de óxido de cobalto com superfície revestida por ácido cítrico e funcionalizada com PEG 400

NPC-Ac-PEG 1500 – Nanopartícula à base de óxido de cobalto com superfície revestida por ácido cítrico e funcionalizada com PEG 1500 deixada em tombamento por sete dias

PEG 400 – Polietilenoglicol de massa molar média 400

PEG 1500 – Polietilenoglicol de massa molar média 1500

SUMÁRIO

1. INTRODUÇÃO	1
2. REVISÃO LITERÁRIA	2
3. JUSTIFICATIVA	10
4. OBJETIVOS	11
4.1. Objetivo Geral	11
4.2. Objetivos específicos	11
5. MATERIAIS	11
6. MÉTODOS	12
6.1. Desenvolvimento do NF à base de NPs de óxido de ferro em água propilenoglicol (síntese 1)	12
6.1.1. Síntese das NPs	12
6.1.2. Funcionalização da superfície das NPFs	13
6.1.3. Obtenção do NF	13
6.2. Desenvolvimento do NF à base de NPs de óxido de cobalto em água propilenoglicol (síntese 2)	14
6.2.1. Síntese das NPs	14
6.2.2. Funcionalização das superfícies das NPCs	14
6.2.3. Obtenção do NF	15
7. RESULTADOS E DISCUSSÕES DA SÍNTESE 1	16
7.1. Caracterização das NPFs	16
7.2. Estabilidade dos NFs à base de NPFs	18
8. RESULTADOS E DISCUSSÕES DA SÍNTESE 2	21
8.1. Caracterização das NPs	22
8.2. Estabilidade dos NFs à base de NPs de ferrita de cobalto	24
9. DESENVOLVIMENTO DO PROTÓTIPO E ANÁLISE DO FLUXO DE CALOR DO NF	30
10. CONSIDERAÇÕES FINAIS	34
11. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	35

1. INTRODUÇÃO

A nanotecnologia surge no século XX como uma atraente área de estudos tanto para a ciência quanto para a tecnologia, que apresenta fenômenos únicos e pode ser utilizada em diferentes aplicações. Richard Feynman é considerado o pai da nanotecnologia por sua contribuição através da célebre palestra “*There’s Plenty of Room at the Bottom*”, em 1959. Nessa palestra, Feynman trata da matéria em escala muito pequena, e embora não tenha utilizado o termo “nanotecnologia” suas contribuições foram importantes para o surgimento e avanço dessa área de estudos (Hulla et al., 2015).

A nanotecnologia pode ser definida como o entendimento e a manipulação de materiais em um tamanho de 1-100nm que são chamados de nanomateriais. O grande interesse que a nanotecnologia tem fomentado na pesquisa em diversas áreas está no comportamento singular que os nanomateriais apresentam.

Quando um material que está em macroescala muda para a nanoescala suas propriedades mudam significativamente se comparadas às do mesmo material em escalas maiores (*bulk*). Essa mudança ocorre nas propriedades químicas, térmicas, mecânicas, ópticas, elétricas e magnéticas, e é devida, dentre outras razões, ao efeito do tamanho quântico (Thomas et al., 2019).

Os nanofluidos (NFs), que são suspensões de nanopartículas (NPs) em fluidos como propilenoglicol, etilenoglicol, óleos minerais ou água (Choi, 1995), podem ser de materiais metálicos (Neogy et al., 2017), materiais não metálicos (Logesh et al., 2018; Kiruba et al., 2018), derivados de carbono (Soleimani et al., 2018), e outros.

A literatura tem mostrado que os NFs apresentam propriedades térmicas que podem ser utilizadas para refrigeração ou arrefecimento devido a maior eficiência na transferência de calor se comparada aos fluidos condutores usuais (Choi et al., 1999). Com esse comportamento de maior eficiência térmica, os NFs têm sido usados em diferentes áreas, como por exemplo, em sistemas de aquecimento/arrefecimento de edifícios, sistemas de refrigeração, resfriamento de dispositivos eletrônicos, veículos, aeronaves, e em sistemas de energia renovável (Mahian et al., 2021).

Desse modo, os pesquisadores têm trabalhado no desenvolvimento de diferentes rotas de obtenção de NF, e no aperfeiçoamento de metodologias, uma vez que o grande desafio da aplicação de NF em sistemas de refrigeração depende da sua estabilidade coloidal, que pode ser obtida através da modificação ou

funcionalização da superfície das NPs (dos Santos et al., 2020). Esta modificação por sua vez tem o objetivo de evitar a agregação das NP no meio dispersante, em geral, de três maneiras. A primeira estratégia consiste em carregar eletrostaticamente a superfície da NP, de modo que se produza a estabilidade eletrostática (Okubo, 2015) (Bajpai, 2018). A segunda estratégia, que pela literatura é mais eficiente para a estabilidade coloidal do sistema se comparada à estabilidade eletrostática, é chamada de estabilidade estérica, que consiste na formação de uma barreira física em volta da NP (Ohshima, 2014). A terceira estratégia, a estabilidade eletrostérica, combina as duas anteriores obtendo uma melhor estabilidade coloidal para aplicação do NF em diferentes situações (dos Santos et al., 2020).

Portanto, neste trabalho sintetizamos NPs de ferritas, obtidas por coprecipitação da mistura de metal divalente (Fe(II) e Co(II)) e ferro(III) em meio alcalino, e modificamos as superfícies das NPs em duas etapas. A primeira com a adsorção de ácido cítrico, e posteriormente, com a peglação que consiste na ligação por policondensação de um poliol na superfície das NPs. Após a funcionalização das NPs, dispersamos as mesmas em mistura de água propilenoglicol, obtendo o NF. As NPs foram caracterizadas por difratometria de raios-X (DRX), e espectroscopia vibracional de absorção no infravermelho (FTIR-ATR). O nanofluido teve sua estabilidade coloidal acompanhada por observação visual e as amostras estáveis foram avaliadas por espalhamento de luz dinâmico (DLS) e potencial zeta (ζ). A condutividade térmica do NF foi analisada em relação ao fluxo de calor em um protótipo desenvolvido.

2. REVISÃO LITERÁRIA

A humanidade utiliza, sem saber, processos que ocorrem em nanoescala há milhares de anos. Há 4500 anos, os seres humanos exploravam nanofibras de amianto para reforçar cerâmicas. No Egito Antigo, NPs de sulfeto de chumbo (PbS) eram utilizadas para o tingimento de vestes (Baig et al., 2021). A famosa Taça de Licurgo, artefato romano produzido no século IV, apresenta colorações diferentes de acordo com a luz incidente por ser formado de NPs de ouro (Au). A cerâmica Deruta, artefato produzido durante a Idade Média, é revestida por nanopartículas de cobre (Cu) e prata (Ag) que causam iridescência. Nesse mesmo período, os chineses

utilizavam NPs de ouro (Au) para dar a coloração avermelhada em cerâmicas e porcelanas (Thomas et al., 2019).

A utilização de NPs para produção de tecnologia não é novidade na história. O cientista James Clerk Maxwell, em 1861, produziu a primeira fotografia colorida, processo que utiliza fenômenos que ocorrem em nanoescala. Michael Faraday fez publicação explicando o efeito que as partículas de prata (Ag) e de outros metais produziam nos vitrais de Igrejas. Mas somente no século XX a nanotecnologia surgiu enquanto disciplina científica. Em 1925, Richard Zsigmondy cunhou o termo “nanômetro” para medir o tamanho de partículas de ouro (Au). Anos depois, em 1959, a palestra de Richard Feynman lançou as bases teóricas da nanotecnologia, termo que só foi utilizado pela primeira vez pelo cientista Norio Taniguchi, em 1974 (Hulla et al., 2015).

O final do século XX foi um momento de grande avanço para a nanociência e a nanotecnologia. Na década de 1980, Kroto e Smalley, descobriram os Fullerenos, a terceira forma alotrópica mais estável do carbono que se encontra como um nanomaterial (Hulla et al., 2015). Essa descoberta rendeu aos cientistas o Prêmio Nobel de Química em 1996. Choi e Eastman, na década de 1990, produziram um nanomaterial que apresentava maior condutividade térmica (Choi, 1995).

Diante deste quadro, o século XXI se iniciou com grandes expectativas em relação aos nanomateriais. As novas possibilidades que surgiram estão baseadas nas diferentes propriedades físicas e químicas apresentadas pelos nanomateriais. Essas diferenças não são resultantes da mudança de composição, mas sim pela redução do tamanho do material para a nanoescala (Thomas et al., 2019).

Os nanomateriais podem ser classificados de acordo com suas dimensões em quatro tipos: zero-dimensional (0-D), e.g., quantum dots, esferas ocas, etc.; unidimensional (1-D), e.g., nanofibras e nanotubos; bidimensional (2-D), e.g., nanofilmes e nanocamadas; e tridimensional (3-D), e.g. nanocompósitos e feixes de nanofibras (Singh et al., 2020)

Uma classe de fluidos condutores de calor que podem ser entendidos como suspensões de NPs metálicas em um fluido condutor usual, produzidos pela primeira vez por Choi e Eastman, em 1995. Desde então as pesquisas em NFs têm tido uma crescente significativa (Ali et al., 2018).

Os NFs apresentam propriedades termofísicas interessantes para sistemas de troca de calor. Na literatura, as propriedades termofísicas dos NFs são mencionadas junto a palavra “efetiva” para que se diferencie das propriedades do fluido base. Suas propriedades de densidade efetiva, calor específico efetivo, condutividade térmica efetiva, transferência de calor por convecção efetiva, difusividade térmica efetiva, e viscosidade efetiva são diferentes do fluido base, fluido em que as NPs estão dispersas. Por estas diferenças os NFs são considerados superiores aos fluidos convencionais utilizados em sistemas de troca de calor (Ali et al., 2018).

Um dos fatores que causam a diferença de condutividade térmica nos NFs é a presença das nanopartículas metálicas (NPs). A condutividade térmica dos metais em temperatura ambiente é maior do que a dos fluidos (óleos ou água, por exemplo). Este é um dos motivos de a condutividade térmica dos NFs ser maior (Ali et al., 2018).

As NPs dos NFs podem ser de um elemento (Cu, Fe ou Ag), de um óxido (CuO, Cu₂O), de ligas metálicas (Cu-Zn, Ag-Cu), de múltiplos óxidos (CuZnFe₄O₄), de carbonetos metálicos (SiC), nitretos metálicos (SiN), materiais de carbono (nanotubos, grafite e diamante), e podem estar em suspensão em água, etanol, etileno glicol, óleo. Os NFs podem ser classificados em duas categorias. A primeira, o NF possui somente um tipo de NP e são chamados de nanofluidos de único material. A segunda, o NF possui uma combinação de mais de uma NP e são chamados de nanofluidos híbridos (Ali et al., 2018).

Os NFs podem ser sintetizados por duas abordagens. A abordagem de uma etapa, e a abordagem de duas etapas. Em uma etapa, as NPs são produzidas e dispersadas, simultaneamente, no fluido, como mostra a figura (1) abaixo:

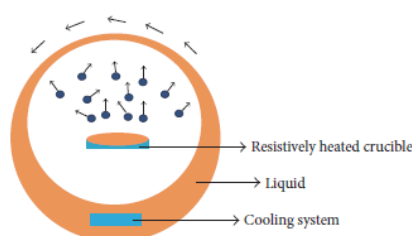


Figura 1 - Preparação do NF pela abordagem de uma etapa via método VEROs

Fonte: (Ali et al., 2018)

A figura 1 mostra o método chamado *Vacuum Evaporation onto a Running Oil Substrate* (VEROS). Neste método os precursores estão, inicialmente, em estado

gasoso no fluido base. Os precursores são aquecidos e condensados pelo sistema de arrefecimento, e dispersas no fluido base produzindo o NF (Ali et al., 2018).

A abordagem de duas etapas por ser a de menor custo, e as NPs serem comercializadas por diversas empresas, é a mais utilizada para a síntese de NF. Nesta abordagem, primeiro as NPs são obtidas, e posteriormente são dispersas no fluido base. A figura 2 mostra esquematicamente a síntese por meio desta abordagem. Primeiro adiciona-se as NPs que podem ser comerciais ou ter sido sintetizadas, posteriormente o fluido base, neste caso, água destilada, é introduzido no sistema e misturado pelo banho ultrassônico.

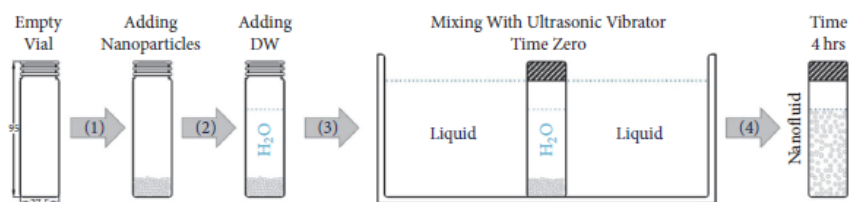


Figura 2 - Preparação de NF pela abordagem de duas etapas

Fonte: (Ali et al., 2018)

O objetivo mais importante a ser considerado na síntese de NF é a estabilidade coloidal. Um NF que tenha NP com alto grau de dispersabilidade no fluido base ainda é um grande desafio para a produção de NF. Devido às forças de van der Waals entre as NPs, há uma tendência de formar agregados de NPs. Quando isto ocorre, a estabilidade coloidal diminui gradativamente, e por consequência, as propriedades termofísicas dos NFs são comprometidas (Awais et al., 2021).

A estabilidade coloidal dos NFs pode ser avaliada pelas técnicas a seguir: i) fotografia de sedimentação e centrifugação; ii) medição do potencial zeta (ζ); iii) espalhamento dinâmico de luz; iv) método 3ω (Ali et al., 2018) (Chakraborty & Panigrahi, 2020).

i) A técnica de fotografia de sedimentação é a mais utilizada para avaliação da estabilidade coloidal dos NFs. Nessa técnica observa-se a formação de sedimento no fundo do líquido pela ação da gravidade. Quanto maior for o tempo gasto para a formação de sedimento, maior é a estabilidade coloidal do NF. A técnica de centrifugação é uma maneira alternativa de avaliar também a formação de sedimento na coluna de líquido em relação ao tempo. Essa técnica consiste em aplicar uma força

centrífuga no NF para acelerar o processo de sedimentação (Chakraborty & Panigrahi, 2020);

ii) A medição de potencial zeta (ζ) é uma medida em milivolts da diferença de potencial entre o fluido base e a camada interna em contato com a NP. Esta medida oferece uma boa estimativa sobre a estabilidade coloidal do NF. Valores altos de potencial zeta, negativos ou positivos, implicam em uma maior força repulsiva entre as NPs impedindo a formação de agregados. Os valores de potencial zeta (ζ) podem variar de acordo com o pH. Em pH ácido, o potencial zeta (ζ) adquire valores positivos, em pH básico, o potencial zeta (ζ) adquire valores negativos. NFs que apresentam valores de potencial zeta (ζ) $> \pm 30$ mV são considerados estáveis (Chakraborty & Panigrahi, 2020);

iii) O espalhamento dinâmico de luz (DLS) é uma técnica que consiste em utilizar um feixe de laser para iluminar NPs e/ou aglomerados em uma suspensão coloidal e medir seus tamanhos médios. Um detector monitora a flutuação de luz espalhada pelo movimento destas NPs e/ou aglomerados. O espalhamento do feixe de laser em baixa intensidade indica partículas sólidas menores. Em um determinado tempo, o aumento da intensidade do espalhamento do feixe de laser, pode indicar o aumento na média dos tamanhos das NPs e/ou aglomerados, e por consequência, um indicativo de instabilidade coloidal (Awais et al., 2021).

iv) O método 3ω é a análise da condutividade térmica efetiva em relação ao tempo como uma medida de estabilidade do NF. A diminuição da condutividade térmica efetiva ao passar do tempo é associada a formação de aglomerações e agregados, que diminuem a razão entre a área superficial das NPs e a área de interação térmica efetiva. Essa formação de aglomerações e agregados é indicativo de instabilidade do NF (Ali et al., 2018).

Em linhas gerais, além das técnicas de avaliação, a estabilidade coloidal pode ser entendida pela teoria DLVO, proposta por Derjaguin, Landau, Vewey e Overbeek. Esta teoria se baseia nas seguintes suposições: 1) a dispersão das partículas é diluída; 2) as únicas forças atuando sobre as NPs em suspensão são as forças atrativas de van der Waal, e a força eletrostática repulsiva; 3) a força da gravidade e de empuxo não são consideradas; 4) a suspensão coloidal é homogênea; e 5) a distribuição dos íons no sistema coloidal depende da força eletrostática, do movimento Browniano, e da dispersão induzida por entropia.

Deste modo, a estabilidade coloidal depende da energia potencial total que é dada pela seguinte equação:

$$V_T = V_A + V_R$$

Onde a V_A e V_R são as forças atrativas e repulsivas de van der Waals, respectivamente. As expressões de forças repulsivas variam de acordo com o tamanho, a forma, e a distância de separação das partículas (Chakraborty & Panigrahi, 2020).

A estabilidade coloidal além de ser avaliada pelos fatores mencionados acima, e entendida, em linhas gerais, pela teoria DLVO, é influenciada pelos seguintes fatores: a) constante dielétrica do fluido base; b) potencial zeta (ζ); c) valor de pH; d) tamanho e forma das NPs; e) concentração das NPs (Chakraborty & Panigrahi, 2020).

a) A constante dielétrica do fluido base é diretamente proporcional ao potencial repulsivo. Como mencionado acima, se o potencial repulsivo é maior a tendência de formar aglomerações e agregados diminui, e a estabilidade coloidal aumenta. Portanto, quanto maior for a constante dielétrica do fluido base, maior será a estabilidade do NF;

b) O potencial zeta (ζ) em relação às forças repulsivas de van der Waals foi mencionado acima;

c) O valor do pH está relacionado aos valores do potencial zeta (ζ). O valor do pH afeta a densidade de carga elétrica na superfície das NPs. No ponto isoelétrico, os valores do potencial zeta (ζ) se aproximam de zero, que por sua vez deixa o NF instável.

O valor do pH também afeta o tamanho e a forma das NPs. Por isso, as condições de preparo das NPs devem ser avaliadas, uma vez que na literatura é relatado que valores diferentes de pH produzem morfologias diferentes;

d) O tamanho e a forma das NPs determinam as forças atrativas de van der Waals, e a força elétrica repulsiva da dupla camada. Por exemplo, quanto menor for o tamanho das NPs, maior será o número de átomos presentes na superfície da NP resultando no aumento da densidade de sítios ativos;

e) A concentração de NPs influencia a estabilidade coloidal dos NFs por influenciar as forças atrativas e repulsivas entre as NPs. A distância média de separação das NPs diminui com o aumento da concentração. E diminuindo esta distância média, as

forças atrativas entre as NPs aumentam, favorecendo, deste modo, a aglomeração, e instabilidade dos NFs (Chakraborty & Panigrahi, 2020).

Diante destes fatores, algumas técnicas podem ser utilizadas para aumentar a estabilidade coloidal dos NFs. Dentre elas, estão a (w) adição de surfactante; (x) técnicas de modificação da superfície; (y) controle de pH; e (z) agitação ultrassônica (Ali et al., 2018).

w) A adição de surfactante é um método químico simples que aumenta a estabilidade coloidal dos NFs. Esse método consiste na adição de um surfactante para aumentar a dispersabilidade das NPs por meio do efeito estérico que consiste na solvatação das cadeias ligadas na superfície das NPs ;

x) As técnicas de modificação da superfície via funcionalização consistem em funcionalizar as NPs e introduzi-las no fluido base para obter um NF. Essa técnica pode ser categorizada em duas abordagens. A primeira, o ligante funcional é introduzido à superfície da NP em uma única etapa. Esta abordagem requer compostos orgânicos bifuncionais. A segunda abordagem consiste em introduzir um ligante funcional na superfície da NP para que posteriormente ele seja um local de acoplamento de outro ligante funcional (Ali et al., 2018);

y) O tamanho e a forma das NPs, e o potencial zeta (ζ) dependem do valor do pH, como descrito acima. Por isso, a manipulação do pH é importante para a estabilidade do NF;

z) A agitação ultrassônica é uma técnica física que consiste em aplicar ondas ultrassônicas para romper as forças de atração entre as NPs no NF. Este procedimento, por consequência, diminui a tendência de formar aglomerações e agregados aumentando a estabilidade do NF (Ali et al., 2018).

Todos estes fatores descritos devem ser considerados, além da escolha dos NPs, e do fluido base, e das abordagens e métodos de síntese que serão utilizados. Os NFs desde que surgiram no final do século XX até os dias de hoje despertam o interesse devido suas propriedades termofísicas apresentarem um melhor desempenho se comparadas às dos fluidos convencionais, como mencionado acima.

Dentre estas propriedades termofísicas dos NFs, a condutividade térmica efetiva (κ), a viscosidade efetiva (μ), a densidade efetiva (ρ), e o calor específico efetivo (C_p) serão discutidas abaixo.

A condutividade térmica efetiva dos NFs desperta grande interesse dos pesquisadores. As NPs aumentam a transferência de calor por convecção quando dispersas no fluido base. Esse aumento está ligado a diversos fatores, dentre eles o movimento browniano, mecanismo central do comportamento térmico do NF. Outra razão para o aumento da condutividade térmica está relacionada à formação de nanocamadas. As moléculas líquidas que cercam as NPs formam uma estrutura em camadas que funciona como ponte térmica entre o líquido e as NPs. Além disso, o transporte de calor em sólidos cristalinos ocorre através dos fônons, que são formados e se propagam aleatoriamente (Ali et al., 2018).

A viscosidade efetiva dos NFs é uma medida da tendência de a suspensão resistir ao escoamento, definida como a razão entre a tensão de cisalhamento e a taxa de cisalhamento. Nos NFs os principais fatores que influenciam a viscosidade são a taxa de cisalhamento, temperatura, valor do pH, pressão, o tipo de NP utilizada e suas formas, diâmetros e concentrações, além da viscosidade do fluido base. O aumento do rendimento em transferência de calor dos NFs é compensado pelo aumento da viscosidade efetiva pela adição de NPs no fluido base, que por consequência leva a redução da pressão no sistema causando uma demanda maior na potência de bombeamento (Ali et al., 2018).

A densidade efetiva dos NFs, que é a densidade da mistura do fluido base e das NPs, tem uma relação direta com a concentração volumétrica das NPs. O ideal é que a diferença de densidade entre as NPs e o fluido base seja grande para que o processo de sedimentação seja prevenido. Por outro lado, se a densidade das NPs for menor do que a do fluido base, as NPs tendem a se acumularem na superfície de transferência de calor resultando no aumento da pressão, e por consequência no aumento da potência de bombeamento. Para contornar esse problema, a adição de surfactante é realizada, visto que nesse processo a tensão superficial do sistema diminui, e a dispersibilidade das NPs aumenta (Awais et al., 2021).

O calor específico é uma propriedade térmica que implica na quantidade de energia necessária para elevar em um grau Celsius a temperatura de determinado material. Diversos estudos relatam uma maior capacidade de calor específico dos NFs. Embora o calor específico efetivo dos NFs seja de maior eficiência, a dependência significativa desta propriedade à temperatura do sistema, à concentração volumétrica das NPs, e às propriedades químicas e características do

fluido base, faz com que seja necessário o estudo de uma concentração ideal de NPs para o sistema. O aumento da concentração de NPs aumenta a capacidade de calor específico pela formação de nanocamadas, entretanto a tendência de formar aglomerações e agregados também aumenta em concentrações altas de NPs (Awais et al., 2021).

Os NFs à base de óxidos de nanopartículas têm sido amplamente relatados na literatura nos últimos anos. Estas NPs à base de óxidos se destacam nos estudos por serem facilmente obtidas se comparadas, por exemplo, a NPs de carbono. Dentre elas, as dispersões coloidais de nanopartículas magnéticas são estudadas antes do surgimento dos NFs (dos Santos et al., 2020).

As nanopartículas superparamagnéticas de óxido de ferro (SPIONs) têm sido estudadas há décadas, e são amplamente aplicadas em várias áreas de estudos. Muitas pesquisas relatam rotas de síntese eficientes para produzir estas nanopartículas de óxido de ferro que já se mostraram controláveis, estáveis e biocompatíveis (Viali et al., 2013).

Além disso, as NPs de óxido de ferro (ou ferritas) podem ser funcionalizadas, ou seja, é possível realizar a modificação de sua superfície para o aumento da estabilidade coloidal do NF. Além de apresentarem propriedades térmicas interessantes para sistemas de troca de calor (Piazza et al., 2020).

3. JUSTIFICATIVA

As propriedades termofísicas dos NFs apresentam grande interesse para a pesquisa e aplicação em diversas áreas como energias renováveis, em indústrias de biomedicina, cosméticos, automóveis, microeletrônicos, etc. (Mahian et al., 2021) (Awais et al., 2021). Entretanto, um dos fatores que impede a aplicação dos NFs é a estabilidade coloidal. Ao longo do tempo, a instabilidade coloidal dos NFs diminui a eficiência de suas capacidades termofísicas, e torna inviável a utilização desse nanomaterial (Chakraborty & Panigrahi, 2020).

Deste modo, o presente trabalho visa desenvolver um NF com apreciável estabilidade coloidal, para isso, além da estabilidade coloidal dos NFs obtidos ter sido estudada, o tipo de NP, seu tamanho, forma e concentração foram considerados e estudados, bem como as técnicas de modificação da superfície das NPs.

Posteriormente, foi desenvolvido um protótipo de sistema de troca de calor para testagem da eficiência do NF produzido.

4. OBJETIVOS

4.1. Objetivo Geral

Sintetizar NFs à base de NPs de ferritas (ferro e cobalto) funcionalizadas com polietilenoglicol dispersas em misturas de água propilenoglicol com características coloidais adequadas para utilização em sistemas de troca de calor.

4.2. Objetivos específicos

- Sintetizar NPs de óxido de ferro e óxidos de ferro e cobalto (ferritas) modificadas com ácido cítrico e polietilenoglicol com alta dispersabilidade nos meios fluidos;
- Obter NFs com apreciável estabilidade coloidal em sistemas água propilenoglicol de teores variados;
- Estudar a estabilidade coloidal em função da composição da fase dispersante em variação nas frações volumétricas de propilenoglicol em água;
- Desenvolver um protótipo de troca de calor e analisar a eficiência do NF obtido.

5. MATERIAIS

5.1. Síntese das nanopartículas e obtenção dos nanofluidos

Neste trabalho foram utilizados os seguintes reagentes sem purificação prévia: Álcool etílico (Synth, 99%), argônio, acetona (Neon, 99,5%), ácido cítrico (Alphatec, 99,5%), sulfato de ferro(II) (Alphatec, 99%), cloreto de ferro(III) (Alphatec, 97%), cloreto de cobalto(II) (Sigma-Aldrich, 98%), NaOH 1,5 molL⁻¹, HCl 0,1 molL⁻¹, Triglima 99% (Sigma-Aldrich, 99%), PEG 400 (Synth), Propilenoglicol (Synth, 99%).

5.2. Montagem do protótipo

Fonte comum de alimentação 12v; reservatório de água; termostato eletrônico com visor digital; termopares com visor digital; ventoinha FAN Rise Mode; radiador water

cooler customn; pastilha termoelétrica; dissipador de temperatura; termopar digital; water block (bomba); amperímetro.

6. MÉTODOS

O desenvolvimento do trabalho foi dividido em dois momentos. No primeiro momento, síntese do NF à base de NPs de óxido de ferro em água propilenoglicol, caracterização e estudo deste. O segundo momento foi dedicado à síntese do NF à base de NPs de óxido de cobalto em água propilenoglicol, caracterização e estudo deste.

6.1. Desenvolvimento do NF à base de NPs de óxido de ferro em água propilenoglicol (síntese 1)

6.1.1. Síntese das NPs

As nanopartículas foram sintetizadas por co-precipitação, sendo os precursores: sulfato de ferro(II) 0,04 mol e cloreto de ferro(III) 0,08 mol. Foi preparado uma solução com a mistura dos precursores, e depois foram gotejados em meio alcalino, NaOH 1,5mol L⁻¹, atmosfera inerte em argônio, com agitação mecânica de 650 rpm (dos Santos et al., 2020), como mostra a Figura 3.



Figura 3 – Etapa de síntese por co-precipitação das NPs de óxido de ferro

Após a adição dos precursores de ferro, as NPs foram separadas por centrifugação e lavadas com água por dez vezes a 4000 rpm até pH 8,0.

6.1.2. Funcionalização da superfície das NPFs

A superfície das NPFs foi modificada por adsorção de citrato. O procedimento consistiu em revestir as NPFs por meio da adsorção de ácido cítrico. Uma quantidade de 0,37mmol de citrato por grama de óxido de ferro foi utilizada. As NPFs foram dispersas em água, foi adicionado o ácido cítrico (sólido), e deixadas sob agitação magnética por 21h. Após este procedimento as mesmas foram lavadas e centrifugadas com água e etanol, por três vezes a 4000 rpm.

As NPFs com citrato tiveram o pH ajustado com HCl 0,1molL⁻¹ até pH 3,03 (Viali et al., 2013). As NPFs foram centrifugadas a 4000 rpm por 10 minutos nove vezes com álcool etílico 95%. O sólido resultante foi disperso em 50ml de triglima 99% e deixado sob agitação por tombamento durante sete dias.

Após a modificação da superfície das NPFs com ácido cítrico (NPF-Ac) as mesmas foram submetidas a etapa de peglação.

As NPFs foram separadas em duas alíquotas da suspensão de NPF em 20 ml de triglima. O processo de funcionalização foi realizado utilizando PEGs de cadeias diferentes, 400 e 1500.

Foram adicionadas 20ml de triglima mais 30g de PEG 1500 na primeira alíquota. Depois foram adicionadas 20ml de triglima mais 30ml de PEG 400 na segunda alíquota. Posteriormente, foram aquecidas à 120 °C por 3 horas, sob atmosfera inerte, depois a temperatura foi elevada para 150 °C, por 21h. Após a funcionalização foi obtido amostras de NPF-Ac-PEG 400 e NPF-Ac-PEG 1500.

6.1.3. Obtenção do NF

Posteriormente, 15ml das respectivas dispersões NPF-Ac-PEG 400 e NPF-Ac-PEG 1500 foram lavadas com 15 ml de acetona e centrifugadas por 10 minutos a 400 rpm por onze vezes. As amostras centrifugadas foram dispersas em água

Para obtenção do NF, dispersou-se 500µl de NPF-Ac-PEG 400 e NPF-Ac-PEG 1500 em 4,5ml da mistura água propilenoglicol, aumentando a proporção de propilenoglicol (PROP) no meio (0,00; 0,25; 0,50; 0,75; 1,00), como mostra a Figura 4.



Figura 4 – Etapa de obtenção de NF à base de NPF dispersas em água propilenoglicol

6.2. Desenvolvimento do NF à base de NPs de óxido de cobalto em água propilenoglicol (síntese 2)

6.2.1. Síntese das NPs

As nanopartículas foram sintetizadas por co-precipitação, sendo os precursores: cloreto de cobalto(II) 0,04 mol e cloreto de ferro(III) 0,08 mol. Foi preparado uma solução com a mistura dos precursores, e depois foram gotejados em meio alcalino, NaOH 1,5mol L⁻¹, atmosfera inerte em argônio, com agitação mecânica de 650 rpm (dos Santos et al., 2020).

Após a adição dos precursores, as NPs foram separadas por centrifugação e lavadas com água por dez vezes a 4000 rpm até pH 8,0.

6.2.2. Funcionalização das superfícies das NPCs

A superfície das NPCs foi modificada por adsorção de citrato. O procedimento consistiu em revestir as NPCs por meio da adsorção de ácido cítrico. Uma quantidade de 0,37mmol de citrato por grama de óxido de cobalto foi utilizada. As NPCs foram dispersas em água, foi adicionado o ácido cítrico (sólido), e deixadas sob agitação magnética por 21h. Após este procedimento as mesmas foram lavadas e centrifugadas com água e etanol por três vezes a 4000 rpm.

As NPCs com citrato tiveram o pH ajustado com HCl 0,1molL⁻¹, até pH 3,03 (Viali et al., 2013). As NPCs foram centrifugadas a 4000 rpm por 10 minutos nove vezes com álcool etílico 95%. O sólido resultante foi disperso em 50ml de triglicina 99% e deixado sob agitação por tombamento durante sete dias.

Após a modificação da superfície das NPCs com ácido cítrico (NPC-Ac) as mesmas foram submetidas a etapa de peglação.

As NPCs foram separadas em duas alíquotas da suspensão de NPC em 20 ml de triglima. O processo de funcionalização foi realizado utilizando PEGs de cadeias diferentes, 400 e 1500.

Foram adicionadas 20ml de triglima mais 30g de PEG 1500 na primeira alíquota. Depois foram adicionadas 20ml de triglima mais 30ml de PEG 400 na segunda alíquota. Posteriormente, foram aquecidas à 120 °C por 3 horas, sob atmosfera inerte, depois a temperatura foi elevada para 150 °C, por 21h. Após a funcionalização foi obtido amostras de NPC-Ac-PEG 400 e NPC-Ac-PEG 1500.

6.2.3. Obtenção do NF

Posteriormente, 15mL das respectivas dispersões NPC-Ac-PEG 400 e NPC-Ac-PEG 1500 foram lavadas com 15 ml de acetona e centrifugadas onze vezes por dez minutos a 4000 rpm. Para obtenção do NF, dispersou-se 500µl de NPC-Ac-PEG 400 e NPC-Ac-PEG 1500 em 4,5ml da mistura água propilenoglicol, aumentando a proporção de propilenoglicol (PROP) no meio (0,00; 0,25; 0,50; 0,75; 1,00).

6.3. Métodos de Caracterização

6.3.1. Caracterização das NPs

As NPs (de ferro e cobalto) foram caracterizadas através de medidas de difração de raios X em um difratômetro Shimadzu XRD 6000, utilizando radiação Cu-K α ($\lambda = 1,54 \text{ \AA}$), 40 kV e 30mA, variando o ângulo de varredura 2θ entre 10 e 80 graus a velocidade de 2 graus min^{-1} .

O revestimento orgânico foi caracterizado através de espectroscopia na região do infravermelho médio com refletância total atenuada. FTIR-ATR. Os espectros foram obtidos em um equipamento Frontier 400 da Perkin Elmer na Central Multiusuário de Análises do Instituto Federal Goiano, utilizando um acessório de ATR com cristal de ZnSe. Foram acumuladas 32 varreduras para cada espectro cuja resolução foi de 4 cm^{-1} .

6.3.2. Caracterização dos NFs

Os NFs à base de NPF e NPC obtidos foram acompanhados visualmente (Tabelas 1-4), e os que se apresentaram estáveis foram investigados por potencial zeta (ζ), e espalhamento dinâmico de luz (DLS) em um equipamento Zetasizer Lab-blue da Malvern Panalytical do Laboratório de Biotecnologia Ambiental e Ecotoxicologia (LaBAE), no Instituto de Patologia Tropical e Saúde Pública (IPTSP), da Universidade Federal de Goiás (UFG).

7. RESULTADOS E DISCUSSÕES DA SÍNTESE 1

7.1. Caracterização das NPFs

7.1.1. Obtenção das NPs à base de óxido de ferro

Foi obtido um sólido preto magnético (Figura 5). Posteriormente, através das análises de DRX foi obtido o difratograma de raios X das amostras (Figura 5). Pode-se observar os planos de reflexão (220), (311), (400), (422), (511), (440), (533) característicos de ferritas do tipo espinélio invertido (Cullity, 1978). Portanto, a partir da Figura 6, conclui-se que a obtenção das NPs magnéticas foi realizada com sucesso.

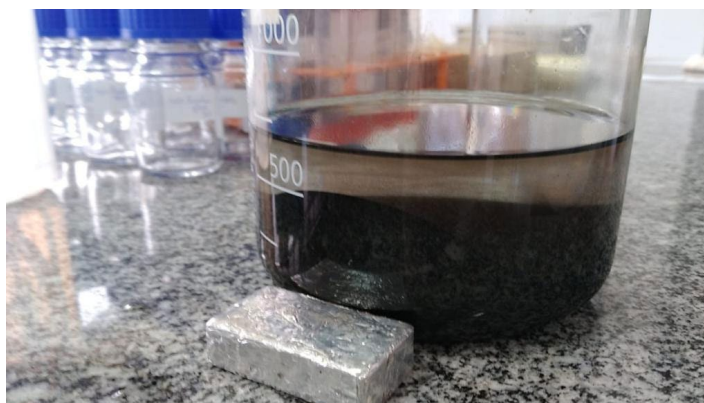


Figura 5 - Sólido Preto obtido na etapa de síntese das NPFs (Seção 6.1.1.)

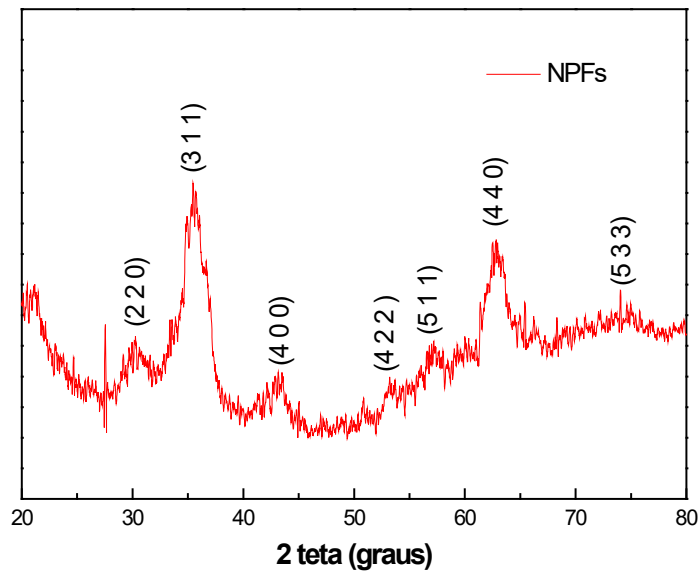


Figura 6 - Difratoograma de raios X das amostras de NPFs

7.1.2. Adsorção do Ácido Cítrico na superfície das NPFs

Após a obtenção das NPs e sua funcionalização com ácido cítrico, foi realizada análise de espectro na região de infravermelho (IV) como mostra a Figura 7. A banda característica na região 3362 cm^{-1} é atribuída à presença de grupos O-H (Nakamoto, 2009). As bandas características nas regiões 1598 cm^{-1} e 1388 cm^{-1} são atribuídas ao estiramento assimétrico e simétrico, respectivamente, de grupos carboxila COOH (Nakamoto, 2009). Esses dados obtidos através do espectro de infravermelho confirmam a funcionalização das superfícies das NPs pela adsorção de ácido cítrico.

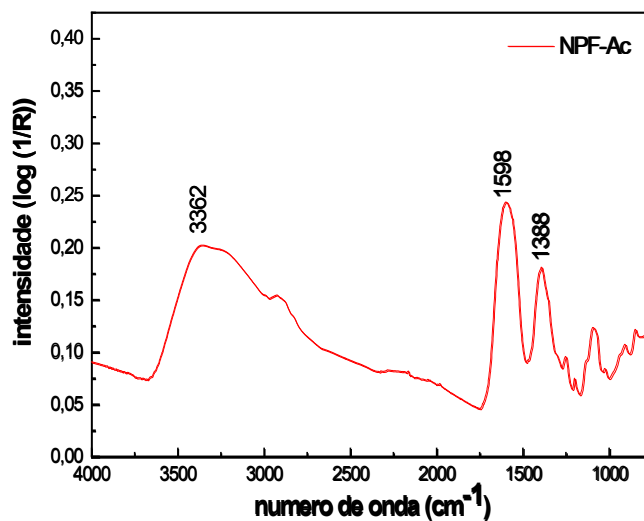


Figura 7 – Espectro na região do infravermelho da amostra NPF-Ac

7.1.3. Funcionalização das NP-Ac com PEG

Após a obtenção das NPFs-Ac, foi realizada a modificação da superfície das amostras por peglação. Pode-se observar na Figura 8 que a funcionalização das NPF-Ac com PEG 400 e 1500 foi realizada, pois a banda em 1085 cm^{-1} que é atribuída à grupos C-O-C teve sua intensidade relativa aumentada, quando comparada com os grupos carboxilatos (Tapadiya & Vasanthan, 2017). A intensidade relativa aumenta conforme a quantidade de grupos C-O-C aumenta na cadeia do polímero utilizado, o que pode ser observado quando comparamos as amostras funcionalizadas com PEG 400 e PEG1500.

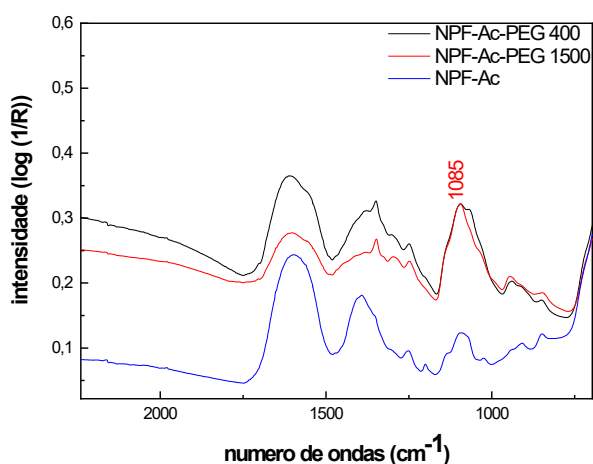


Figura 8 – Espectro na região do infravermelho das amostras NPF-Ac, NPF-Ac-PEG 400 e NPF-Ac-PEG 1500

7.2. Estabilidade dos NFs à base de NPFs

O estudo da estabilidade coloidal do NF à base de nanopartículas de óxido de ferro foi realizado visualmente com acompanhamento periódico semanal como mostra a Tabela 1. O NF acompanho foi somente das amostras NPFs-Ac-PEG 1500.

TABELA 1 – Acompanhamento visual da estabilidade coloidal do NF obtido da amostra NPFs-Ac-PEG 1500

AMOSTRA	SITUAÇÃO
0% Propilenoglicol – 100% Água	Sedimento com 13 dias
25% Propilenoglicol – 75% Água	Turvou com 13 dias Sedimentou com 29 dias
50% Propilenoglicol – 50% Água	Turvou com 13 dias

	Sedimentou com 89 dias
75% Propilenoglicol – 25% Água	Turvou com 13 dias Sedimentou com 89 dias
100% Propilenoglicol – 0% Água	Turvou com 13 dias Começou a sedimentar com 106 dias

Pode-se observar a partir das figuras (9-13) abaixo as mudanças consideradas na Tabela 1.

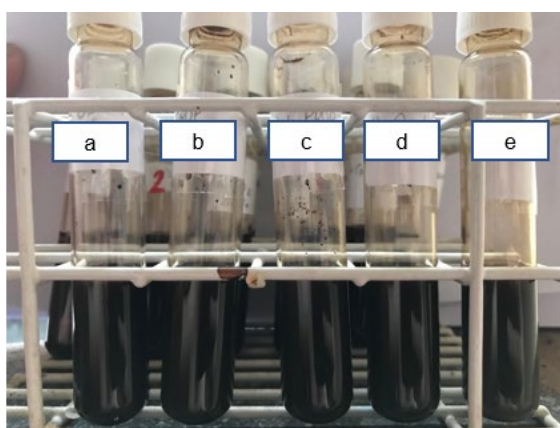


Figura 9 - Foto inicial: NF à base de NPF classificados em fração volumétrica de água a) 0,00; b) 0,25; c) 0,50; d) 0,75; e) 1,00

Percebe-se na figura 10 que o brilho diminuiu, um sinal de oxidação. E o NF disperso na proporção volumétrica de água 1,00 (e) sedimentou.

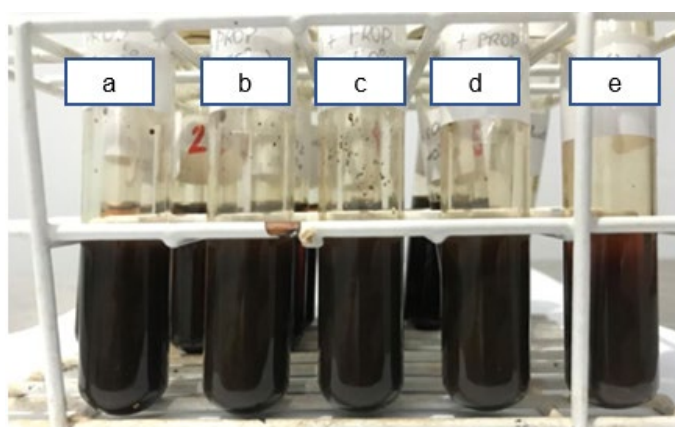


Figura 10 - Foto após 15 dias da síntese do NF à base de NPF classificados em fração volumétrica de água a) 0,00; b) 0,25; c) 0,50; d) 0,75; e) 1,00

Como as Figuras 11 e 12 mostram, o NF disperso na proporção volumétrica de água 0,75 (d) sedimentou.

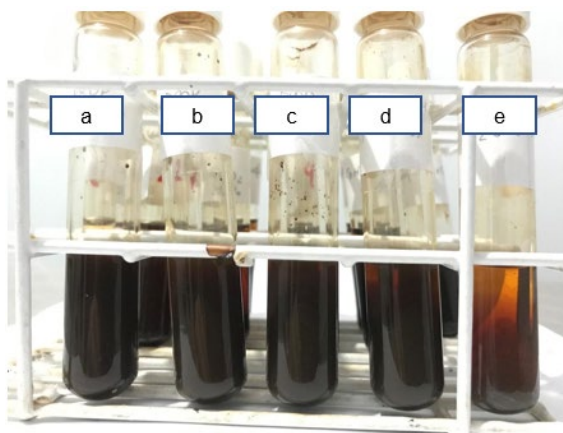


Figura 11 - Foto após 62 dias da síntese do NF à base de NPF classificados em fração volumétrica de água a) 0,00; b) 0,25; c) 0,50; d) 0,75; e) 1,00

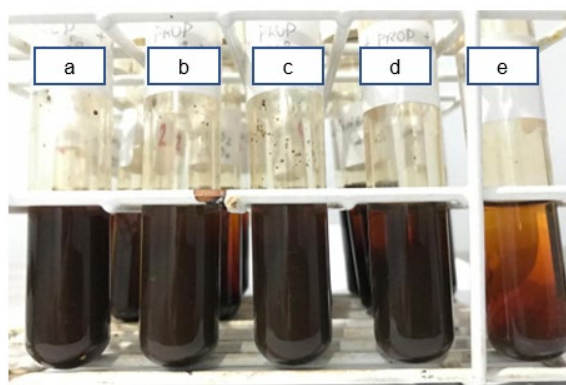


Figura 12 - Foto após 76 dias da síntese do NF à base de NPF classificados em fração volumétrica de água a) 0,00; b) 0,25; c) 0,50; d) 0,75; e) 1,00

Na figura 13 percebe-se que as frações volumétricas de água 0,25 (b) e 0,50 (c) sedimentaram.

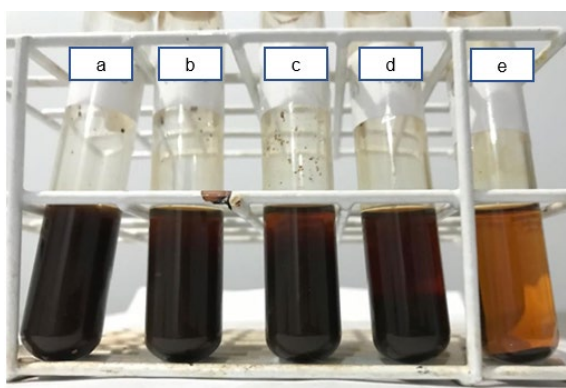


Figura 13 - Foto após 127 dias do NF à base de NPF classificados em fração volumétrica de água a) 0,00; b) 0,25; c) 0,50; d) 0,75; e) 1,00

Pode-se observar que na figura 9 o brilho é intenso, indicando dispersabilidade estável das NPFs no fluido base. Porém, na figura 13 a coloração se tornou turva, indicando a perda da estabilidade coloidal pela formação de agregados de NPs.

Pode-se observar também que à medida que a proporção de propilenoglicol aumenta, a agregação e a sedimentação das NPFs são mais lentas se comparadas às proporções menores de propilenoglicol (Tabela 1), indicando que a estabilidade coloidal também aumenta. Em outras palavras, nessas proporções maiores a dispersibilidade das NPFs é maior devido ao aumento da viscosidade da fase dispersante.

Em relação à estabilidade coloidal, o grau de revestimento da superfície da NPF tem uma influência importante. Um dos indicativos da Tabela 1 e das Figuras 8-12 é que se obteve um grau de revestimento ainda não satisfatório para garantir a estabilidade, se mostrando necessário otimizar a adsorção de ácido cítrico e a peglação, uma vez que esses processos trazem uma eficiente estabilidade coloidal ao sistema (dos Santos et al., 2020).

8. RESULTADOS E DISCUSSÕES DA SÍNTESE 2

De acordo com a análise da síntese 1, a estabilidade coloidal dos NFs precisaria ser melhorada. Portanto, trocamos os precursores da síntese para cloreto de cobalto(II) e cloreto de ferro(III) a fim de eliminar uma possível influência do sulfato no revestimento das NPs. Visto que para a estabilidade coloidal, íons volumosos e com carga alta, como o sulfato, permanecem na superfície da NP podendo impedir um grau de funcionalização por ácido cítrico satisfatório, por consequência a peglação, e assim diminuir a estabilidade do NF.

Na síntese 1, a utilização de sulfato de ferro(II) ao invés de cloreto de ferro(II), poderia ter evitado esse efeito indesejável do sulfato no revestimento das NPs. Infelizmente não foi possível a substituição do sulfato por cloreto de ferro durante as sínteses devido a disponibilidade no laboratório.

Para a caracterização do NF obtido na síntese 2 realizamos a análise de potencial zeta (ζ), espalhamento dinâmico de luz (DLS), e observação visual da estabilidade coloidal.

8.1. Caracterização das NPs

8.1.1. Obtenção das NPs à base de óxido de cobalto

Foi obtido um sólido preto magnético. Posteriormente, através das análises de DRX foi obtido o difratograma de raios X das amostras (Figura 14). Pode-se observar os planos de reflexão (220), (311), (400), (422), (511), (440), (533) característicos de ferritas do tipo espinélio invertido (Cullity, 1978). Portanto, a partir da Figura 14, conclui-se que a obtenção das NPs magnéticas foi realizada com sucesso.

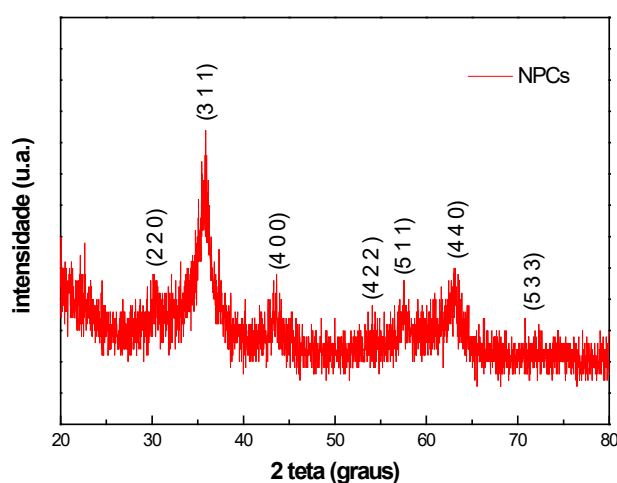


Figura 14 - Difratograma de raios X das amostras de NPCs

8.1.2. Adsorção do Ácido Cítrico na superfície das NPCs

Após a obtenção das NPs e seu revestimento com ácido cítrico, foi realizada análise de espectro na região do infravermelho (IV) como mostra a Figura 15. A banda característica na região 3362 cm^{-1} é atribuída à presença de grupos O-H (Nakamoto, 2009). As bandas características nas regiões 1598 cm^{-1} e 1388 cm^{-1} são atribuídas ao estiramento assimétrico e simétrico, respectivamente, de grupos carboxila COOH (Nakamoto, 2009). Esses dados obtidos através do espectro na região de infravermelho confirmam o revestimento das superfícies das NPs pela adsorção de ácido cítrico.

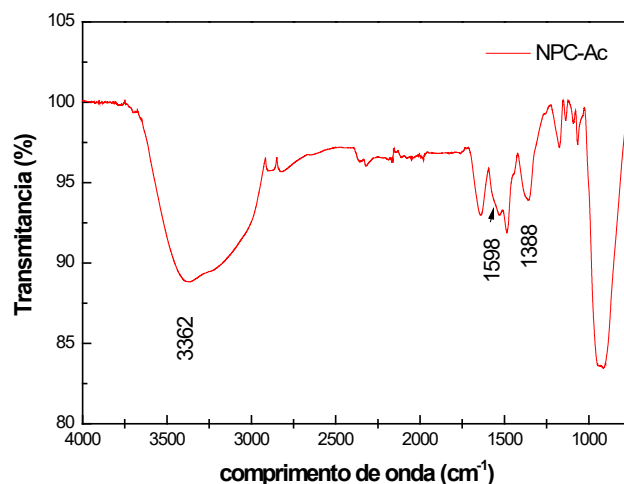


Figura 15 – Espectro na região de infravermelho da amostra NPC-Ac

8.1.3. Funcionalização das NPC-Ac com PEG

Após a obtenção das NPFs-Ac, foi realizada a modificação da superfície das amostras por peglação. Pode-se observar na Figura 16 que a funcionalização das NPC-Ac com PEG 400 e 1500 foi realizada, pois a banda em 1085 cm^{-1} que é atribuída à grupos C-O-C teve sua intensidade relativa aumentada, quando comparada com os grupos carboxilatos (Tapadiya & Vasanthan, 2017). A intensidade relativa aumenta conforme a quantidade de grupos C-O-C aumenta na cadeia do polímero utilizado, o que pode ser observado quando comparamos as amostras funcionalizadas com PEG 400 e PEG 1500.

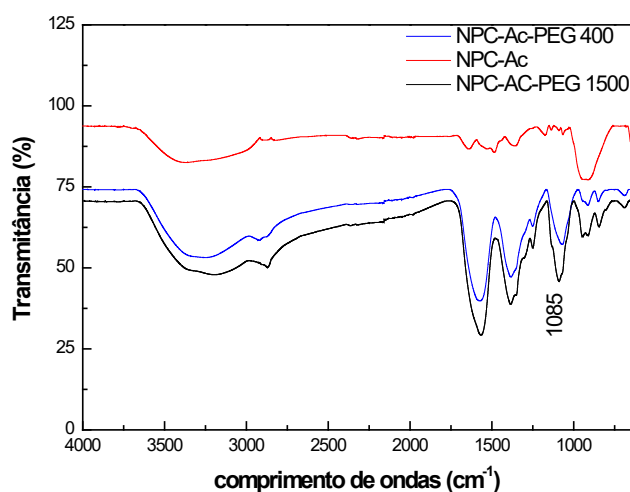


Figura 16 – Espectro na região do infravermelho das amostras NPC-Ac, NPC-Ac-PEG 400 e NPC-Ac-PEG 1500

8.2. Estabilidade dos NFs à base de ferrita de cobalto

Para a caracterização do NF realizamos a observação visual, espalhamento dinâmico de luz (DLS), e potencial zeta (ζ).

8.2.1. Observação visual da estabilidade coloidal

O estudo da estabilidade coloidal do NF à base de NPs de cobalto foi realizado visualmente com acompanhamento periódico semanal como mostra a Tabela 2. As amostras NF1, ou NPC-Ac-PEG 1500 disperso em água propilenoglicol (Figura 17), são as NPs de cobalto devidamente funcionalizadas (Métodos 6.2) com PEG 1500, deixadas posteriormente em tombamento por sete dias, e dispersas em água propilenoglicol. As amostras NF2, ou NPC-Ac-PEG 400-1 disperso em água propilenoglicol (Figura 18), são as NPCs também devidamente funcionalizadas com PEG 400, dispersas em água propilenoglicol, mas não foram deixadas em tombamento. As amostras NF3, ou NPC-Ac-PEG 400-2 disperso em água propilenoglicol (figura 19), são as NPCs funcionalizadas com PEG 400, dispersas em água propilenoglicol e deixadas por sete dias em tombamento.

As figuras 17 e 18 são dos NF1 e NF2, respectivamente, e datam do dia 16 de dezembro de 2021. A figura 19 é do NF3 e data de 22 de dezembro de 2021.

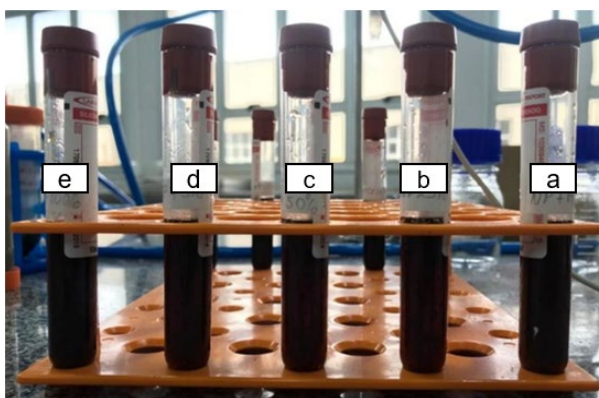


Figura 17 - NF1 classificados em teor de propilenoglicol: a) 0%; b) 25%; c) 50%; d) 75%; e) 100%

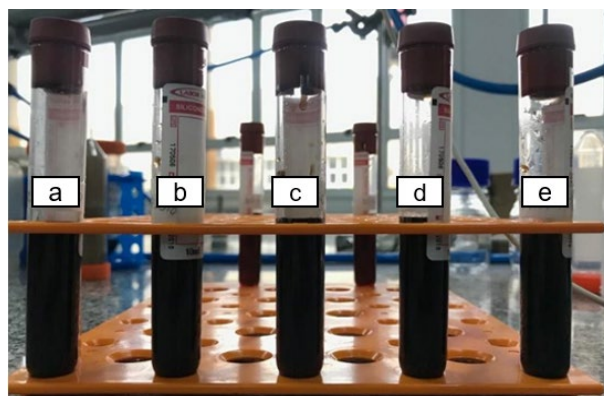


Figura 18 - NF2 classificados em teor de propilenoglicol: a) 0%; b) 25%; c) 50%; d) 75%; e) 100%

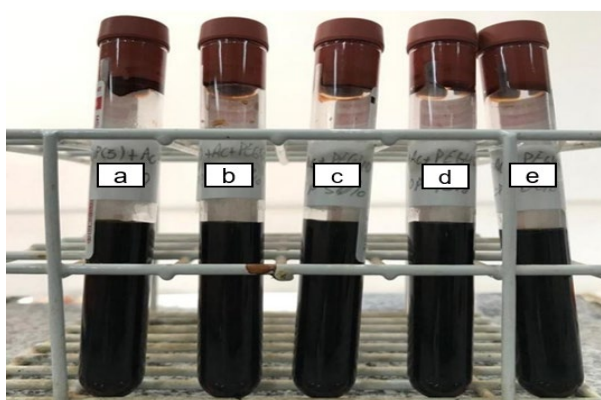


Figura 19 - NF3 classificados em teor de propilenoglicol: a) 0%; b) 25%; c) 50%; d) 75%; e) 100%

Os NF1 e NF3 apresentaram uma quantidade pequena de sedimentos dia 31 de janeiro de 2022. Já o NF2 não apresentou sedimentos. Vide Tabelas 2-4. As proporções de propilenoglicol não influenciaram na quantidade de sedimentos visualmente constatados.

TABELA 2 – Acompanhamento visual da estabilidade coloidal do NF1 (NPC-Ac-PEG 1500)

Amostra NF1	Situação
0% Propilenoglicol – 100% Água	Apresentou sedimentos com 46 dias
25% Propilenoglicol – 75% Água	Apresentou sedimentos com 46 dias
50% Propilenoglicol – 50% Água	Apresentou sedimentos com 46 dias
75% Propilenoglicol – 25% Água	Apresentou sedimentos com 46 dias
100% Propilenoglicol – 0% Água	Apresentou sedimentos com 46 dias

TABELA 3 – Acompanhamento visual da estabilidade coloidal do NF2 (NPC-Ac-PEG 400-1)

Amostra NF2	Situação
0% Propilenoglicol – 100% Água	Sem mudança visual significativa
25% Propilenoglicol – 75% Água	Sem mudança visual significativa
50% Propilenoglicol – 50% Água	Sem mudança visual significativa
75% Propilenoglicol – 25% Água	Sem mudança visual significativa
100% Propilenoglicol – 0% Água	Sem mudança visual significativa

TABELA 4 – Acompanhamento visual da estabilidade coloidal dos NF3 (NPC-Ac-PEG 400-2)

Amostra NF3	Situação
0% Propilenoglicol – 100% Água	Apresentou sedimentos com 46 dias
25% Propilenoglicol – 75% Água	Apresentou sedimentos com 46 dias
50% Propilenoglicol – 50% Água	Apresentou sedimentos com 46 dias
75% Propilenoglicol – 25% Água	Apresentou sedimentos com 46 dias
100% Propilenoglicol – 0% Água	Apresentou sedimentos com 46 dias

As figuras 20, 21 e 22 datam do dia 21 de julho de 2022. Observou-se que os NFs à base de cobalto produzidos obtiveram maior estabilidade se comparados aos NFs à base de óxido de ferro. O NF1 foi o mais translúcido das três amostras desde 16 de dezembro de 2021, dia da dispersão das NPCs em água propilenoglicol. Os NF2 e NF3 não apresentaram tanta translucidez, desde 16/12/2021 e 22/12/2021, respectivamente.

Desde 16 de dezembro de 2021 até o dia 21 de julho de 2022 as amostras não apresentaram outras mudanças além das citadas acima. Percebe-se, por meio da fotografia de sedimentação (figuras 20-22), e das Tabelas 2-4, que após 217 dias os NFs continuam estáveis.



Figura 20 - NF1 classificados em teor de propilenoglicol: a) 0%; b) 25%; c) 50%; d) 75% e) 100%

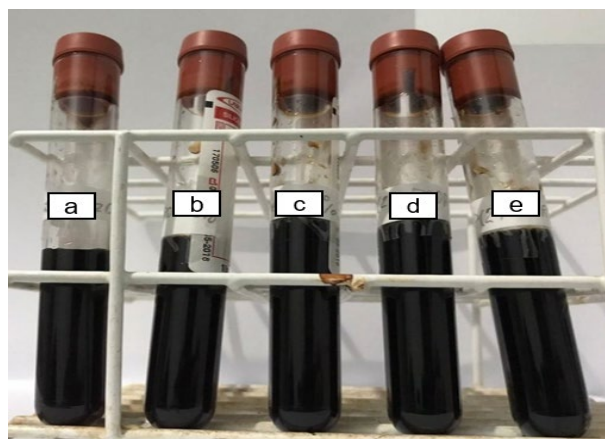


Figura 21 - NF2 classificados em teor de propilenoglicol a) 0%; b) 25%; c) 50%; d) 75%; e) 100%

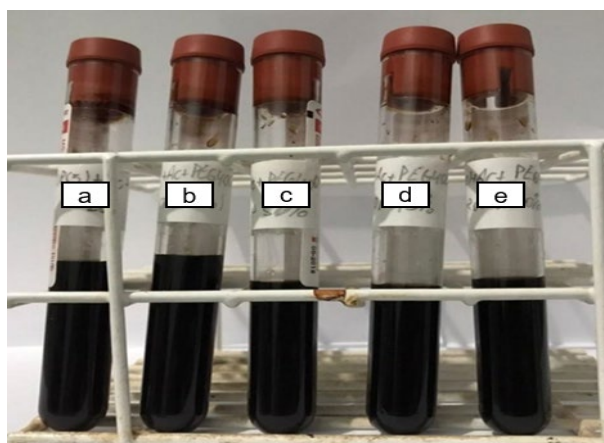


Figura 22 - NF3 classificados em teor de propilenoglicol: a) 0%; b) 25%; c) 50%; d) 75%; e) 100%

8.2.2. Análise de espalhamento de luz dinâmico (DLS)

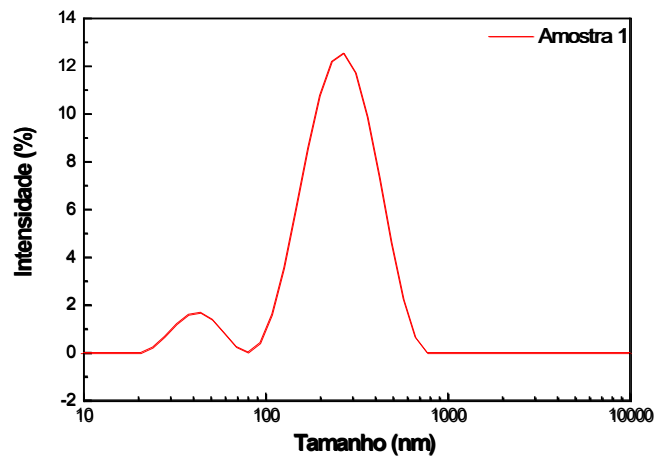
A estabilidade coloidal do NF obtido pela síntese 2 foi avaliada por DLS. A amostra 1 é o NF1 inicial disperso em água. A amostra 2 é o NF2 inicial disperso em água. A amostra 3 é o NF3 inicial disperso em água. A amostra 4 é o NF1 após 204 dias. A amostra 5 é o NF2 após 204 dias. E a amostra 5 é o NF 3 após 204 dias.

A Tabela 5 mostra as relações da média do diâmetro hidrodinâmico (z) em nanômetros das amostras e seus respectivos índices de dispersão. Percebe-se que a NPC-Ac funcionalizada com PEG 1500 apresentou maior estabilidade coloidal em comparação às outras amostras. Pode-se entender que o NF1 teve uma maior estabilidade coloidal porque a variação da média do diâmetro hidrodinâmico das amostras 1 e 4 foi menor, e isso implica em uma maior dispersabilidade das NPs no meio (Figuras 23-25).

TABELA 5 - Estabilidade coloidal das amostras 1-6 avaliadas pelo diâmetro hidrodinâmico

Amostras	Média Z (nm)	Índice de polidispersão (PDI)
Amostra 1	190	0,296
Amostra 2	348,8	0,3476
Amostra 3	462,6	0,5617
Amostra 4	176,3	0,4709
Amostra 5	88,36	0,4651
Amostra 6	138,9	0,5411

(a)



(b)

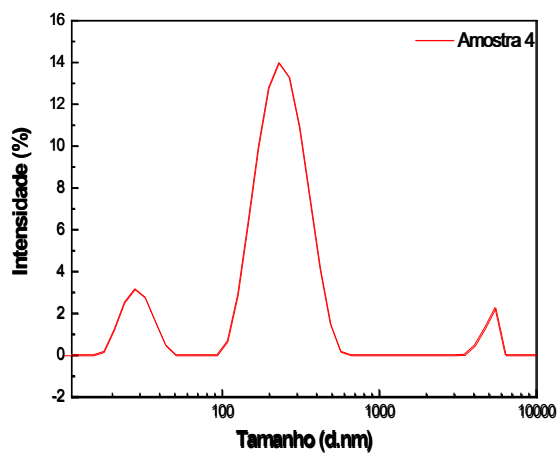
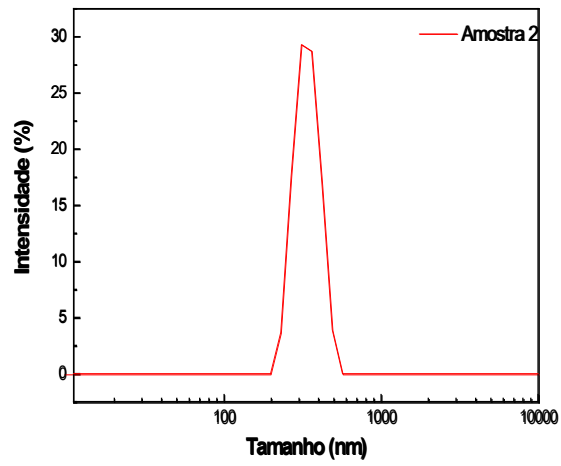


Figura 23 – Curvas de distribuição de tamanhos do diâmetro hidrodinâmico de (a) amostra 1 (NF1), e (b) amostra 4 (NF1) após 204 dias

(a)



(b)

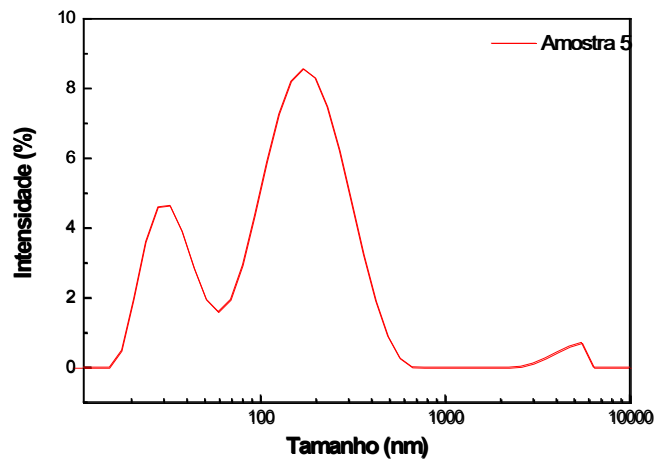
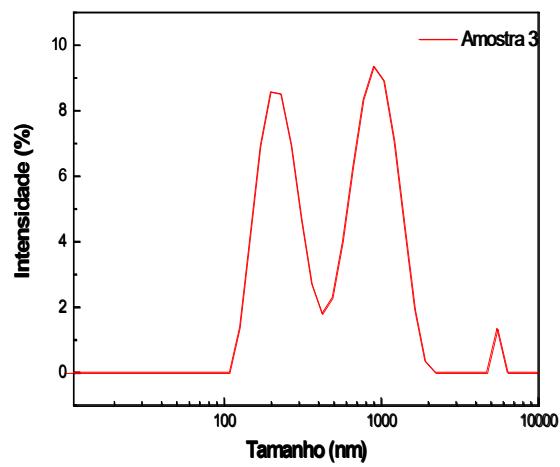


Figura 24 – Curvas de distribuição de tamanhos do diâmetro hidrodinâmico de (a) amostra 2 (NF2), e (b) amostra 5 (NF2) após 204 dias

(a)



(b)

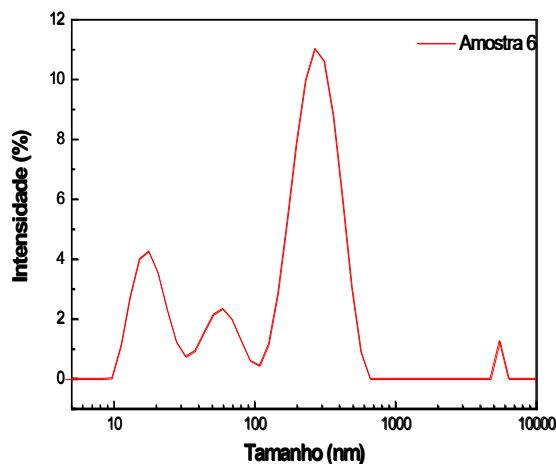


Figura 25 – Curvas de distribuição de tamanhos do diâmetro hidrodinâmico de (a) amostra 3 (NF3), e (b) amostra 6 (NF3) após 204 dias

8.2.3. Análise de potencial zeta (ζ)

A estabilidade coloidal das amostras 1-6 foi avaliada pela potencial zeta (ζ) como mostra a Tabela 6. Os resultados mostram que a variação do potencial zeta se manteve baixa nas amostras indicando que as NPs se mantêm dispersas no fluido.

Os valores de potencial zeta (ζ) das amostras 3 e 6 podem ter contribuído para a menor estabilidade coloidal destas amostras em relação às amostras NF1, que foi funcionalizada com PEG 1500. Possivelmente o pH deveria ser ajustado, visto que os valores de pH influenciam no potencial zeta (ζ), e por consequência, a estabilidade coloidal do NF. Infelizmente não foi possível realizar a determinação dos valores do potencial zeta em função do pH.

TABELA 6 - Estabilidade coloidal avaliada pelo potencial zeta (ζ) das amostras 1-6

Amostras	Potencial zeta (mV)
Amostra 1	-11,74
Amostra 2	-16,79
Amostra 3	0,1032
Amostra 4	-9,3880
Amostra 5	-15,18
Amostra 6	0,1498

9. DESENVOLVIMENTO DO PROTÓTIPO E ANÁLISE DO FLUXO DE CALOR DO NF

O protótipo desenvolvido foi utilizado para avaliar a capacidade de troca térmica do NF obtido à base de NPCs devidamente funcionalizadas e dispersas em água

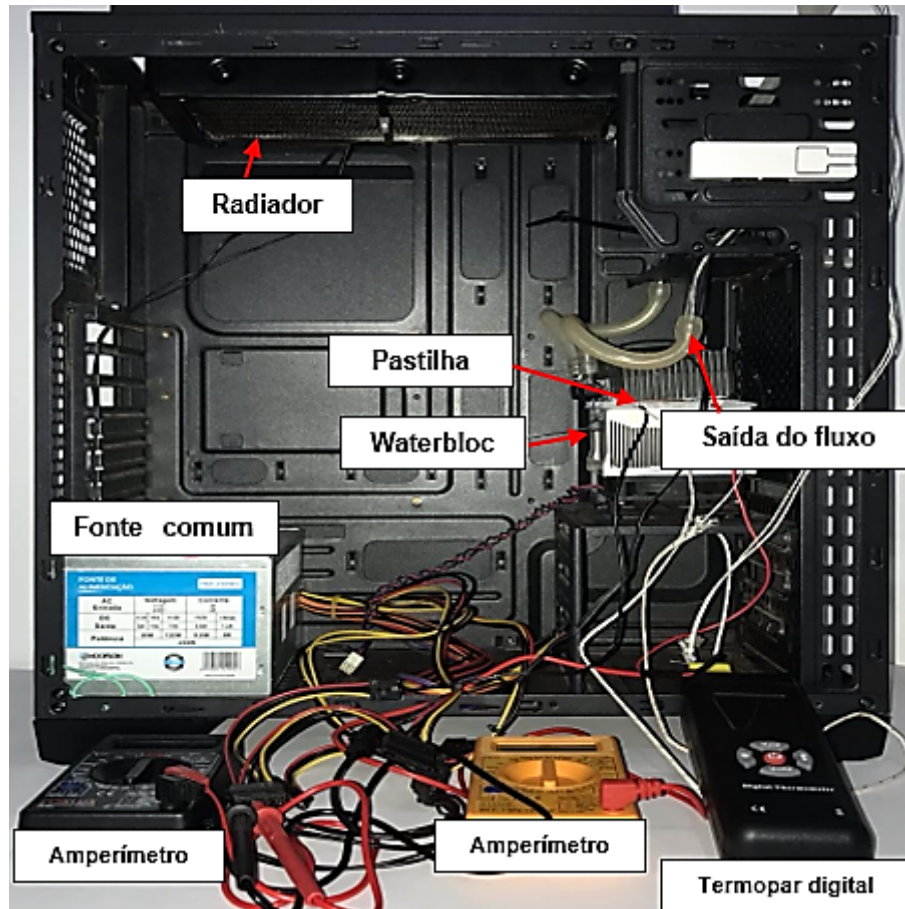


Figura 26 - Protótipo de sistema de troca de calor desenvolvido (a) versão 1, e (b) versão 2

A análise do fluxo de calor do NF foi realizada medindo a temperatura na saída da bomba (t_0), na superfície da pastilha (t_1) termoeétrica, bem como a corrente elétrica (i), e a diferença de potencial (V) da pastilha termoeétrica. O calor transmitido por convecção pelo sistema (q) foi calculado e colocado em função da diferença de

temperatura, como mostra a figura 27. Os pontos obtidos foram medidos a cada meio minuto durante 15 minutos.

Segundo a Lei de Fourier, o quociente entre o calor transmitido pelo sistema e o intervalo de tempo (Δt) é chamado de fluxo de calor (Φ). E pode ser expressa como mostra a equação abaixo:

$$\Phi = \frac{q}{\Delta t} = \frac{KA\Delta T}{L}$$

Onde A e L são a área e o comprimento do sistema respectivamente. A variação K é chamada de condutividade térmica do material. Na figura 27, as inclinações das retas dos resultados estão associadas à condutividade térmica.

Pelos resultados obtidos, pode-se correlacionar o fluxo de calor com a condutividade térmica do NF e variações nela, bem como demonstra a capacidade do protótipo para a análise da eficiência do NF. Ajustes relativos à potência de aquecimento e posição dos termopares devem ser realizados ainda no nosso protótipo para permitir a comparação de dois fluidos com o mesmo fluxo de calor.

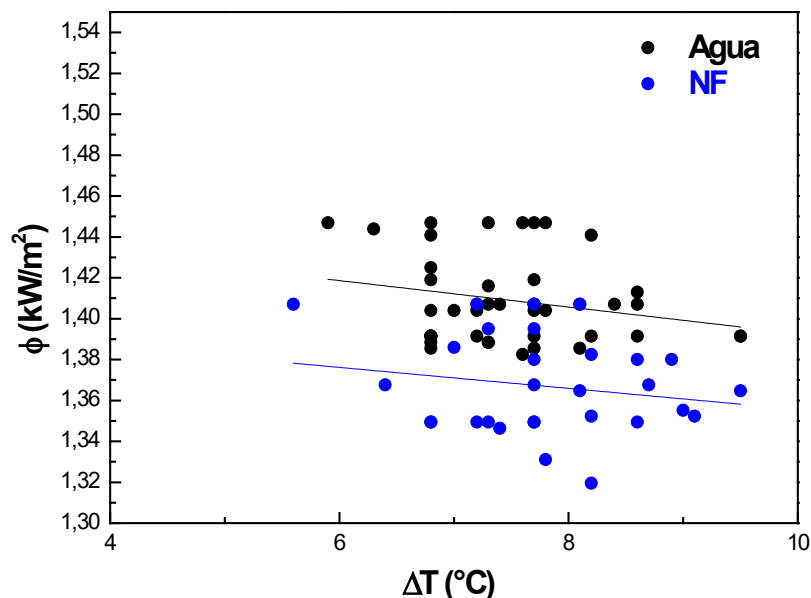


Figura 27 - Fluxo de calor de água e do NF

10. CONSIDERAÇÕES FINAIS

Os resultados mostram que foram obtidas NPs de óxido de ferro e óxido de cobalto, as NPs foram modificadas com ácido cítrico e devidamente funcionalizadas com polietilenoglicol 400 e 1500. Os fluidos obtidos foram dispersos em sistemas água propilenoglicol de teores variados. A estabilidade coloidal dos NFs à base de óxido de ferro e de óxido de cobalto foi estudada por observação visual, e os NF que apresentaram maior estabilidade coloidal foram analisados por DLS, e potencial zeta (ζ).

A estabilidade coloidal, propriedade importante para a condutividade térmica efetiva dos NFs, foi estudada pela observação visual e percebeu-se que na síntese 1, os NFs ficaram instáveis devido ao baixo grau de revestimento da superfície das NPs. Por isso, as mudanças necessárias foram realizadas na síntese 2 e se obteve um NF, que pela fotografia de sedimentação, após 217 dias, apresentou uma apreciável estabilidade coloidal.

As análises de DLS e potencial zeta (ζ) mostraram que o NF1 teve maior estabilidade coloidal. As variações nos diâmetros hidrodinâmicos, e no potencial zeta (ζ) foram menores no NF1. Essa menor variação sinaliza uma maior dispersabilidade das NPC-Ac-PEG 1500 em água propilenoglicol, o que indica uma apreciável estabilidade coloidal.

Deste modo, a análise do fluxo de calor em sistema de troca de calor foi realizada utilizando o NF1 no protótipo desenvolvido. Com o protótipo foi possível obter resultados do fluxo de calor do NF. A determinação da condutividade térmica do NF será realizada em trabalhos futuros.

11. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- Ali, N., Teixeira, J. A., & Addali, A. (2018). A Review on Nanofluids: Fabrication, Stability, and Thermophysical Properties. *Journal of Nanomaterials*, 2018. <https://doi.org/10.1155/2018/6978130>
- Awais, M., Bhuiyan, A. A., Salehin, S., Ehsan, M. M., Khan, B., & Rahman, M. H. (2021). Synthesis, heat transport mechanisms and thermophysical properties of nanofluids: A critical overview. *International Journal of Thermofluids*, 10, 100086. <https://doi.org/10.1016/j.ijft.2021.100086>
- Baig, N., Kammakakam, I., Falath, W., & Kammakakam, I. (2021). Nanomaterials: A review of synthesis methods, properties, recent progress, and challenges. *Materials Advances*, 2(6), 1821–1871. <https://doi.org/10.1039/d0ma00807a>
- Bajpai, P. (2018). Colloid and Surface Chemistry. *Biermann's Handbook of Pulp and Paper*, 381–400. <https://doi.org/10.1016/b978-0-12-814238-7.00019-2>
- Chakraborty, S., & Panigrahi, P. K. (2020). Stability of nanofluid: A review. *Applied Thermal Engineering*, 174(March). <https://doi.org/10.1016/j.applthermaleng.2020.115259>
- Choi, S. U. S. (1995). Enhancing thermal conductivity of fluids with nanoparticles. *American Society of Mechanical Engineers, Fluids Engineering Division (Publication) FED*, 231, 99–105.
- Choi, S. U. S., Li, S., & Eastman, J. A. (1999). Measuring thermal conductivity of fluids containing oxide nanoparticles. *Journal of Heat Transfer*, 121(2), 280–289. <https://doi.org/10.1115/1.2825978>
- Cullity, B. D. (1978). Elements of X-RAY DIFFRACTION. In *Addison-Wesley Publishing Company, Inc.*
- dos Santos, C. C., Viali, W. R., Viali, E. S. N., Marques, R. F. C., & Jafelicci Junior, M. (2020). Colloidal stability study of Fe₃O₄-based nanofluids in water and ethylene glycol. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, 0123456789. <https://doi.org/10.1007/s10973-020-10062-w>
- Hulla, J. E., Sahu, S. C., & Hayes, A. W. (2015). Nanotechnology: History and future. *Human and Experimental Toxicology*, 34(12), 1318–1321. <https://doi.org/10.1177/0960327115603588>
- Kiruba, R., Vinod, S., Zaibudeen, A. W., Solomon, R. V., & Philip, J. (2018). Stability and rheological properties of hybrid γ -Al₂O₃ nanofluids with cationic

- polyelectrolyte additives. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 555, 63–71. <https://doi.org/10.1016/j.colsurfa.2018.06.044>
- Logesh, K., Arulprakasajothi, M., Rohith Renish, R., Venkatasudhahar, M., & Dilip Raja, N. (2018). Impact of water-based TiO₂ nanofluid on heat transfer under transition flow. *Materials Today: Proceedings*, 5(9), 20544–20548. <https://doi.org/10.1016/j.matpr.2018.06.432>
- Mahian, O., Bellos, E., Markides, C. N., Taylor, R. A., Alagumalai, A., Yang, L., Qin, C., Lee, B. J., Ahmadi, G., Safaei, M. R., & Wongwises, S. (2021). Recent advances in using nanofluids in renewable energy systems and the environmental implications of their uptake. *Nano Energy*, 86, 106069. <https://doi.org/10.1016/j.nanoen.2021.106069>
- Massart, R. (1981). Preparation of Aqueous Magnetic Liquids in Alkaline and Acidic Media. *IEEE Transactions on Magnetics*, 17(2), 1247–1248. <https://doi.org/10.1109/TMAG.1981.1061188>
- Nakamoto, K. (2009). Infrared and Raman Spectra of Inorganic and Coordination Compounds. In *John Wiley & Sons, Inc.*
- Neogy, R. K., Nath, R., & Raychaudhuri, A. K. (2017). Thermal transport enhancement in gold nanofluid containing network like structure. *Materials Chemistry and Physics*, 186, 478–483. <https://doi.org/10.1016/j.matchemphys.2016.11.022>
- Ohshima, H. (2014). Interaction of colloidal particles. In *Colloid and Interface Science in Pharmaceutical Research and Development*. Elsevier B.V. <https://doi.org/10.1016/B978-0-444-62614-1.00001-6>
- Okubo, T. (2015). Fundamentals of Colloid and Surface Chemistry. In *Colloidal Organization*. <https://doi.org/10.1016/b978-0-12-802163-7.00002-7>
- Piazza, R. D., Viali, W. R., Dos Santos, C. C., Nunes, E. S., Marques, R. F. C., Morais, P. C., Da Silva, S. W., Coaquira, J. A. H., & Jafelicci, M. (2020). PEGlatyon-SPION surface functionalization with folic acid for magnetic hyperthermia applications. *Materials Research Express*, 7(1). <https://doi.org/10.1088/2053-1591/ab6700>
- Awais, M., Bhuiyan, A. A., Salehin, S., Ehsan, M. M., Khan, B., & Rahman, M. H. (2021). Synthesis, heat transport mechanisms and thermophysical properties of nanofluids: A critical overview. *International Journal of Thermofluids*, 10, 100086. <https://doi.org/10.1016/j.ijft.2021.100086>
- Singh, V., Yadav, P., & Mishra, V. (2020). Recent Advances on Classification, Properties, Synthesis, and Characterization of Nanomaterials. In N. Srivastava, M. Srivastava, P. K.

- Mishra, & V. K. Gupta (Eds.), *Green Synthesis of Nanomaterials for Bioenergy Applications: Vol. Chapter 3* (pp. 83–97). John Wiley & Sons Ltd.
- Soleimani, H., Baig, M. K., Yahya, N., Khodapanah, L., Sabet, M., Demiral, B. M. R., & Burda, M. (2018). Impact of carbon nanotubes based nanofluid on oil recovery efficiency using core flooding. *Results in Physics*, 9, 39–48. <https://doi.org/10.1016/j.rinp.2018.01.072>
- Tapadiya, A., & Vasanthan, N. (2017). Crystallization and alkaline hydrolysis of poly(3-hydroxybutyrate) films probed by thermal analysis and infrared spectroscopy. *International Journal of Biological Macromolecules*, 102, 1130–1137. <https://doi.org/10.1016/j.ijbiomac.2017.04.095>
- Thomas, S., Sakho, E. H. M., Kalarikkal, N., Oluwafemi, S. O., & Wu, J. (2019). Nanomaterials for Solar Cell Applications. In J. W. SABU THOMAS, EL HADJI MAMOUR SAKHO, NANDAKUMAR KALARIKKAL, SAMUEL OLUWATOBI OLUWAFEMI (Ed.), *2019 Elsevier Inc. Matthew Deans*.
- Viali, W. R., Da Silva Nunes, E., Dos Santos, C. C., Da Silva, S. W., Aragón, F. H., Coaquira, J. A. H., Morais, P. C., & Jafelicci, M. (2013). PEGylation of SPIONs by polycondensation reactions: A new strategy to improve colloidal stability in biological media. *Journal of Nanoparticle Research*, 15(8). <https://doi.org/10.1007/s11051-013-1824-x>