



## Caracterização da densidade e da viscosidade de um nanofluido de Grafeno

JOÃO PEDRO DOS SANTOS ROCHA  
Dezembro de 2021



# **Caracterização da densidade e da viscosidade de um nanofluido de Grafeno**

**João Pedro dos Santos Rocha**

Licenciado em Bioengenharia pela Universidade de Trás-os-Montes e Alto Douro

“Dissertação apresentada no Instituto Superior de Engenharia do Porto para a obtenção de grau de Mestre em Engenharia de Computação e Instrumentação Médica”

Orientador: Gina Maria Oliveira Vilão de Ramos

Dezembro de 2021



## **Agradecimentos**

A realização da presente dissertação de mestrado, que por diversas vezes e por diferentes motivos esteve em risco de não se concretizar, não seria possível sem alguns importantes apoios e incentivos. Sem estes, não se teria tornado uma realidade.

Ao Departamento de Física e ao NBIN-CIETI, agradeço a disponibilidade dos materiais e equipamentos necessários ao desenvolvimento do projeto.

Um muito obrigado à Professora Doutora Gina Ramos, pelo apoio, perseverança e incentivo, à qual estarei eternamente grato.

À minha esposa, Tatiana de Melo, obrigado pelo apoio durante todos estes anos.



## Resumo

O objetivo principal do presente trabalho foi o estudo teórico e prático de nanofluidos para aplicação na área da medicina, em particular o estudo de diferentes propriedades de nanofluido produzido com nanopartículas de grafeno em soro fisiológico.

Foi feito primeiramente um estudo teórico relativo aos nanofluidos, ao seu vasto campo de possibilidades de aplicação e, em particular, aplicações na área da medicina, de particular interesse no contexto no Mestrado em Engenharia de Computação e Instrumentação Médica. Estudou-se ainda métodos de produção, algumas das suas propriedades mais relevantes, a sua estabilidade, bem como métodos de melhoria da estabilidade.

Em termos experimentais estudou-se o comportamento do nanofluido ao nível da viscosidade, densidade e condutividade elétrica, para um nanofluido de grafeno produzido em diferentes concentrações volúmicas, sendo que estes estudos foram realizados em diferentes temperaturas, sempre de acordo com as temperaturas expectáveis na área de aplicação, isto é, o corpo humano.

Relativamente à viscosidade verificou-se que a mesma aumenta com o incremento de concentração de nanopartículas no fluido base, bem como diminui com o aumento da temperatura. No entanto, em comparação com os modelos teóricos, nenhum modelo conseguiu prever o comportamento do nanofluido produzido, sendo-o um dos campos a ser investigado no futuro.

Do mesmo modo, verificou-se que a condutividade elétrica teve um comportamento exponencial com o aumento da temperatura.

A variação da densidade em estudo teve uma tendência assintótica, para todas as amostras realizadas, pelo que se pode observar que para temperaturas mais elevadas a densidade tende para um determinado valor, e a influência das nanopartículas torna-se menos relevante.

**Palavras-chave:** nanofluido; grafeno; soro fisiológico; densidade; viscosidade; condutividade elétrica.



## Abstract

The main goal of the work here presented was the theoretical and practical study of nanofluid for medical applications, particularly the properties and characteristics of a nanofluid produced with graphene nanoparticles in saline.

Firstly, it presented a broad theoretical study of nanofluids, a brief reference to its numerous fields of applications and some particular relevant uses in medical applications, which are of most interest, given the objective of this master degree. It was study the production methods, some of the most relevant properties and the general concepts related to nanofluid stability. Regarding this point, it was also study different methods to increment the stability of a given nanofluid.

The experimental study main focus was the viscosity, density and electric conductivity of the nanofluid, for different concentrations of graphene and different temperatures. The temperatures in study were chosen considering the potential final application, i.e., the human body.

For the viscosity was concluded the rise of viscosity in relation to increase particle concentration. Additionally, the viscosity was lower with temperature rising. Comparison with theoretical models shown the behaviour could not be well predicted, making this an important subject for future studies.

Similarly, the electric conductivity shown an exponential behaviour with rising temperature.

The variation of the nanofluids density was asymptotic for all samples prepared, by which was observed that for higher temperatures the density congregates to a given value and the influence of nanoparticles becomes less relevant.

**Key words:** nanofluids; graphene, saline; density; viscosity.



# Índice

AGRADECIMENTOS.....	III
RESUMO .....	V
ABSTRACT .....	VII
ÍNDICE.....	IX
LISTA DE FIGURAS.....	XIII
LISTA DE TABELAS.....	XV
LISTA DE ABREVIATURAS .....	XVII
1. INTRODUÇÃO.....	3
1.1. MOTIVAÇÃO E OBJETIVOS.....	3
1.2. ESTRUTURA DA DISSERTAÇÃO .....	3
2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA .....	7
2.1. NANOFUIDOS.....	7
2.1.1. <i>O que são?</i> .....	7
2.1.2. <i>Aplicações de Nanofluidos</i> .....	8
2.1.2.1. Controlo de infeções bacterianas .....	9
2.1.2.2. Nanopartículas para melhoria da terapia de antibiótico .....	10
2.1.2.3. Melhoria de imagem em ressonância magnética .....	12
2.1.2.4. Terapêutica dirigida .....	13
2.1.2.5. Hipertermia.....	13
2.1.2.6. Nanocriocirurgia .....	13
2.2. MÉTODOS DE PREPARAÇÃO DE NANOFUIDOS.....	14
2.2.1. <i>Método um passo</i> .....	14
2.2.2. <i>Método Dois Passos</i> .....	15
2.3. PROPRIEDADES FÍSICAS DOS NANOFUIDOS.....	16
2.3.1. <i>Viscosidade</i> .....	17
2.3.1. <i>Densidade</i> .....	19
2.3.2. <i>Condutividade elétrica</i> .....	20
2.4. ESTABILIDADE.....	21
2.4.1. <i>Tamanho e forma das partículas</i> .....	22
2.4.2. <i>Concentração das nanopartículas</i> .....	23
2.4.3. <i>Valor de pH</i> .....	24
2.4.4. <i>Potencial zeta</i> .....	25
2.5. MÉTODOS DE INCREMENTO ESTABILIDADE.....	26

2.5.1.	<i>Agitação por Ultrassom</i> .....	27
2.5.2.	<i>Ball milling</i> .....	28
2.5.3.	<i>Controlo de pH</i> .....	29
2.5.4.	<i>Adição de surfactante</i> .....	30
2.6.	AVALIAÇÃO QUANTITATIVA DA ESTABILIDADE.....	31
2.6.1.	<i>Sedimentação</i> .....	31
2.6.2.	<i>Espectroscopia</i> .....	32
2.6.3.	<i>pH</i> .....	34
2.6.4.	<i>Potencial zeta</i> .....	35
2.7.	NANOPARTÍCULAS.....	36
2.7.1.	<i>Grafeno</i> .....	36
2.7.2.	<i>Aplicações potenciais</i> .....	38
3.	MATERIAIS E METODOLOGIAS.....	41
3.1.	FORMALISMO TERMODINÂMICO.....	41
3.1.1.	<i>Fração molar</i> .....	41
3.1.2.	<i>Fração volúmica</i> .....	41
3.1.3.	<i>Fração mássica</i> .....	42
3.1.4.	<i>Volume de excesso</i> .....	42
3.2.	PREPARAÇÃO DO NANOFLUIDO .....	43
3.2.1.	<i>Nanofluido de soro fisiológico com grafeno</i> .....	43
3.2.1.1.	Preparação das amostras.....	45
3.2.1.2.	Cálculos Experimentais .....	46
3.3.	TÉCNICAS E EQUIPAMENTO .....	47
3.3.1.	<i>Densidade</i> .....	47
3.3.2.	<i>Viscosidade</i> .....	49
3.3.3.	<i>Condutividade elétrica</i> .....	51
4.	ANÁLISE DE RESULTADOS .....	55
4.1.	DENSIDADE.....	55
4.1.1.	<i>Calibração do picnómetro</i> .....	55
4.1.2.	<i>Densidade do nanofluido</i> .....	56
4.2.	VISCOSIDADE.....	58
4.2.1.	<i>Calibração do viscosímetro</i> .....	58
4.2.1.1.	Calibração do viscosímetro 50 .....	59
4.2.1.2.	Calibração do viscosímetro 200 .....	62
4.3.	VISCOSIDADE DO SORO FISIOLÓGICO.....	65
4.4.	VISCOSIDADE CINEMÁTICA E DINÂMICA.....	66
4.5.	CONDUTIVIDADE ELÉTRICA .....	68

5.	MODELOS TEÓRICOS .....	72
5.1.	MODELOS DA VISCOSIDADE .....	72
5.2.	COMPARAÇÃO DA VISCOSIDADE DINÂMICA COM MODELOS CLÁSSICOS .....	73
	Modelo de Einstein .....	73
	Modelo de Brinkman .....	74
	Modelo de Maiga <i>et al.</i> .....	75
5.3.	VISCOSIDADE DINÂMICA EM FUNÇÃO DA TEMPERATURA. ....	80
6.	CONCLUSÕES .....	83
	REFERÊNCIAS .....	85
	ANEXOS .....	93
	ANEXO A – MATERIAL PARA A PREPARAÇÃO DA AMOSTRA .....	93
	ANEXO B – CÁLCULO DAS FRAÇÕES VOLÚMICA E MÁSSICAS EXPERIMENTAIS E SUAS INCERTEZAS. ....	94
	ANEXO C – DENSIDADE DO SORO FISIOLÓGICO EM FUNÇÃO DA TEMPERATURA. ....	95
	ANEXO D – VISCOSIDADE CINEMÁTICA DA ÁGUA DESTILADA.....	96
	ANEXO E – CÁLCULOS AUXILIARES PARA O CÁLCULO DA FRAÇÃO VOLÚMICA E MÁSSICA – SOLUÇÃO DE 0,05% 97	
	ANEXO F – CÁLCULOS AUXILIARES PARA O CÁLCULO DA FRAÇÃO VOLÚMICA E MÁSSICA – SOLUÇÃO DE 0,3% 100	
	ANEXO G – CÁLCULOS AUXILIARES PARA O CÁLCULO DA FRAÇÃO VOLÚMICA E MÁSSICA – SOLUÇÃO DE 0,5%103	



## Lista de Figuras

Figura 2.1 - Aplicações dos nanofluidos (7) .....	9
Figura 2.2 - Esquema genérico representativo das fases de preparação de um nanofluido no método de dois passos .....	15
Figura 2.3 - Representação da ação de cisalhamento num fluido. ....	17
Figura 2.4 - Exemplo esquemático de alguns métodos de medição da massa volúmica (35) .....	20
Figura 2.5 - Representação do Potencial zeta entre a partícula e o fluido.....	25
Figura 2.6 - Diagrama algumas metodologias de incremento de estabilidade. ....	26
Figura 2.7 - a) Esquema de aplicação de ultrassom através de sonda b) esquema de banho de ultrassom.....	27
Figura 2.8 - Esquema da técnica <i>ball milling</i> para a produção de nanofluidos.....	29
Figura 2.9- Mecanismos de dispersão que contribuem para a estabilidade: (A) estabilização eletrostática, (B) estabilização Steric – adaptado de (57) .....	30
Figura 2.10 - Avaliação quantitativa da estabilidade através da taxa de sedimentação ao longo do tempo. Em a) temos uma dispersão uniforme das nanopartículas, b) inicia-se o processo de sedimentação com o aumento do depósito e em c) a sedimentação é notória e já não há presença de nanopartículas no topo da solução.....	32
Figura 2.11 - Exemplo esquemático de um espectrómetro de feixe simples. ....	33
Figura 2.12 - Esquema espectrofotómetro de duplo feixe.....	34
Figura 2.13 - Estado <i>electrophoretic</i> do nanofluido.....	36
Figura 2.14 - Fullerenos (0D) formados pela ligação das extremidades das folhas sobre a forma esférica; Nanotubos (1D) de parede única; Grafite (3D), quando empilhado e unido por ligações de Van der Waals (63).....	37
Figura 3.1 - Nanopartículas de grafeno em plaquetas .....	43
Figura 3.2 - Homogeneizador ultrassónico (BANDELIN SONOPULS HD 2200) .....	44
Figura 3.3 - Picnómetro com um volume de 25 ml. ....	48
Figura 3.4 - Esquema de viscosímetro de <i>Cannon-Fenske</i> .....	50
Figura 3.5 - Viscosímetro com bomba de sucção e unidade controladora de temperatura .....	50
Figura 3.6 - Movimento dos iões numa solução devido à tensão aplicada. ....	52
Figura 3.7 - Condutivímetro HI-2550, mede em simultâneo o pH, a condutividade elétrica e a temperatura (77).....	53

Figura 4.1 – Massa volúmica do soro fisiológico e dos nanofluidos de 0,05%, 0,1% e 0,3% (V) de grafeno em soro fisiológico. ....	56
Figura 4.2- Viscosidade da água em função do tempo, com o viscosímetro 50 (n°35). 61	
Figura 4.3 - Viscosidade da água em função do tempo, com o viscosímetro 50 (n°38). 61	
Figura 4.4 - Viscosidade da água em função do tempo, com o viscosímetro 200 (n° 182). .....	64
Figura 4.5 - Viscosidade da água em função do tempo, com o viscosímetro 200 (n° 183). .....	64
Figura 4.6 - Variação da viscosidade do soro fisiológico em função da temperatura. ...	65
Figura 4.7 - Representação da viscosidade cinemática em função da temperatura para diferentes frações volúmicas .....	67
Figura 4.8 – Condutividade elétrica da água destilada em função da temperatura .....	69
Figura 4.9 – Condutividade elétrica do nanofluido de 0,5% grafeno em água destilada em função da temperatura .....	69
Figura 5.1 – Modelo de Einstein em função da fração volúmica para a temperatura de 293,15K, ● dados experimentais da viscosidade dinâmica. ....	74
Figura 5.2 – Modelo de Brinkman em função da fração volúmica para a temperatura de 293,15K, ● dados experimentais da viscosidade dinâmica e ● os valores do modelo..	75
Figura 5.3 – Modelo de Maiga <i>et al</i> em função da fração volúmica para a temperatura de 293,15K, ● dados experimentais da viscosidade dinâmica, ● valores do modelo.....	76
Figura 5.4 – Comparação entre os vários modelos em função da fração volúmica, para a temperatura de 298,15K. ....	76
Figura 5.5 – Comparação do modelo de Brinkman com o modelo de Maiga <i>et al</i> em função da fração volúmica, para diferentes temperaturas. ....	77
Figura 5.6 – Dados experimentais da viscosidade dinâmica em função da fração volúmica, para diferentes temperaturas. ....	78
Figura 5.7 – Dados experimentais da viscosidade dinâmica em função da fração volúmica conjuntamente com os modelos.....	79
Figura 5.8 – Dados experimentais da viscosidade dinâmica em função da temperatura para as diferentes concentrações.....	80

## Lista de Tabelas

Tabela 3.1 - Propriedades Físicas do Grafeno .....	44
Tabela 3.2 - Resumo das frações volúmicas e das frações mássicas com as suas incertezas associadas e o desvio relativo .....	47
Tabela 4.1 - Densidade do nanofluido com diferentes frações volúmicas em função da temperatura .....	56
Tabela 4.2 – Ajuste polinomial de 2º ordem da massa volúmica do nanofluido com diferentes frações volúmicas e os coeficientes de correlação.....	57
Tabela 4.3 - Dados relativos à calibração do viscosímetro com água destilada – viscosímetro 50 (nº 35).....	59
Tabela 4.4 – Dados relativos à calibração do viscosímetro com água destilada – viscosímetro 50 (nº 38).....	60
Tabela 4.5 – Dados relativos à calibração do viscosímetro com água destilada – viscosímetro 200 (nº 182).....	62
Tabela 4.6 – Dados relativos à calibração do viscosímetro com água destilada – viscosímetro 200 (nº 183).....	63
Tabela 4.7 - Determinação da viscosidade cinemática do soro fisiológico.....	65
Tabela 4.8 - Viscosidade cinemática e dinâmica do soro fisiológico.....	66
Tabela 4.9 - Viscosidade cinemática nanofluido de 0,05% grafeno .....	66
Tabela 4.10 - Viscosidade cinemática nanofluido de 0,1% grafeno .....	66
Tabela 4.11 - Viscosidade cinemática nanofluido de 0,3% grafeno .....	67
Tabela 4.12 - Viscosidade cinemática nanofluido de 0,5% grafeno .....	67
Tabela 4.13 - Viscosidade dinâmica do nanofluido de 0,05% grafeno .....	68
Tabela 4.14 - Viscosidade dinâmica do nanofluido de 0,1% grafeno .....	68
Tabela 4.15 - Viscosidade dinâmica do nanofluido de 0,3% grafeno .....	68
Tabela 5.1 – Modelos clássicos para previsão da viscosidade em suspensões sólido-líquido.....	72
Tabela 5.2 – Simulação da viscosidade dinâmica pelo modelo de Einstein.....	73
Tabela 5.3 - Simulação da viscosidade dinâmica pelo modelo de Brinkman .....	74
Tabela 5.4 - Simulação da viscosidade dinâmica pelo modelo de Maiga <i>et al</i> .....	75
Tabela 5.5 – Ajuste logarítmico da viscosidade dinâmica do nanofluido com diferentes frações volúmicas e os respetivos coeficientes de correlação .....	78

Tabela 5.6 – Ajuste linear da viscosidade dinâmica do nanofluido em função da temperatura e os respectivos coeficientes de correlação .....	80
---	----

## Lista de Abreviaturas

- $m$  – Massa
- $\rho$  – Massa volúmica
- $\eta$  – Coeficiente de viscosidade dinâmica
- Viscosidade cinemática
- $V$  – Volume
- $F$  – Força
- $A$  – Área da camada do fluido
- Tensão de cisalhamento
- $h$  – Altura entre camadas do fluido
- $v$  – Velocidade
- $I$  – Intensidade da corrente
- $Q$  – Carga elétrica
- Densidade de corrente elétrica
- $S$  – Superfície atravessada por carga elétrica
- Vetor normal à superfície  $S$
- Absorvância
- $l$  – Espessura da amostra
- $C$  – Concentração da amostra
- $\mathcal{E}$  – Absorção molecular
- $P_o$  – Potência transmitida
- $P_i$  – Potência incidente
- Fração volúmica
- $\% ( )$ , Fração volúmica em percentagem

- $V_g$  Volume de nanopartículas de grafeno
- $V_{sf}$  Volume de soro fisiológico
- $V_t$  Volume total ( $V_g + V_{sf}$ );
- massa das nanopartículas de grafeno
- massa do fluido base
- Massa específica do grafeno
- Massa específica do soro fisiológico
- ( ) Incerteza padrão de uma grandeza  $x$
- % Fração mássica
- Viscosidade do nanofluido
- Viscosidade do fluido base
- Volume de excesso
- SPIO – *Superparamagnetic iron oxide nanoparticles*
- EPS *Extracellular polymeric substances*)

# CAPÍTULO 1 Ì INTRODUÇÃO



## **1. Introdução**

### **1.1.Motivação e Objetivos**

Os nanofluidos num sentido lato afiguram-se como um dos principais temas de interesse na investigação científica, e com um potencial aplicacional enorme nas mais diversas áreas, desde a indústria à medicina. Nesse sentido, pretendeu-se aprofundar os conhecimentos relativos ao comportamento de nanofluidos produzidos com nanopartículas de base grafeno, com soro fisiológico como fluido base, pelo seu potencial aplicacional no campo da medicina.

Pretendeu-se investigar e relatar as propriedades deste nanofluido, entre elas a densidade, viscosidade e condutividade elétrica, e posterior comparação com modelos teóricos expectáveis, por forma a avaliar o seu comportamento.

### **1.2.Estrutura da Dissertação**

Face aos objetivos propostos, a presente dissertação inicia-se no capítulo dois com a revisão bibliográfica relativamente a conceitos gerais dos nanofluidos, incluindo um resumo dos seus campos de aplicação e métodos de preparação. Neste capítulo é ainda abordado uma revisão relativa a algumas das propriedades dos nanofluidos de particular interesse para o objetivo deste trabalho, a estabilidade dos nanofluidos (métodos de melhoria e métodos de avaliação). Por fim, é feito um resumo teórico relativo ao grafeno, nanopartícula em estudo.

No capítulo três são descritos os procedimentos e técnicas aplicadas no fabrico do nanofluido e da avaliação da sua densidade e viscosidade.

O capítulo quatro apresenta-se os dados experimentais obtidos, tanto relativos à densidade como viscosidade, para as diferentes concentrações e temperaturas ensaiadas.

Os modelos teóricos relativos à viscosidade são apresentados no capítulo cinco e pretende-se a sua comparação com os dados empíricos obtidos.

Por fim, no capítulo seis apresentam-se as conclusões obtidas após análise dos dados obtidos, bem como sugestões para iterações futuras.

A presente dissertação termina com a apresentação das referências e anexos mencionados ao longo de todo este trabalho.

## CAPÍTULO 2 | REVISÃO BIBLIOGRÁFICA



## 2. Revisão Bibliográfica

### 2.1. Nanofluidos

#### 2.1.1. O que são?

No último século, muitos estudos, teóricos e práticos, foram feitos relativos à condutividade térmica de suspensões, mas sempre limitados à adição de partículas na escala do milímetro ou micrómetro, com o intuito de melhorar e revolucionar os processos de transferência de calor, seja pela necessidade de intensificação dos processos de transferência de calor, de redução da energia perdida devido a utilização ineficaz, ou ainda pela necessidade de se reduzir igualmente a dimensão dos equipamentos de permuta de calor. No entanto, estas abordagens apresentam tipicamente dois problemas: a dimensão das partículas em estudo leva a uma sedimentação rápida das mesmas, e o melhoramento das suas propriedades é baixo para concentrações baixas de partículas. Adicionalmente, com a constante miniaturização generalizado dos sistemas nas últimas décadas, a escala das partículas nestas soluções mostra-se demasiado grande para uma utilização eficaz, sem provocar entupimentos.

O termo nanofluido foi utilizado pela primeira vez por Choi *et al.* na década de 1990, para descrever um novo tipo fluido para aplicação em sistemas de transferência de calor com génese na nanotecnologia. Este novo fluido mostrou propriedades térmicas muito superiores ao encontrado nos seus materiais constituintes (1).

Para além da melhoria das propriedades térmicas, a adição de nanopartículas não altera de forma significativa o comportamento do fluido base, isto é, este continua a mostrar um comportamento de fluido. Esta característica resolve os problemas de entupimento em sistemas com tubagens ou passagem de pequenas dimensões, algo que não acontece com emulsões com partículas na escala micrométrica ou superior (2).

As propriedades térmicas deste fluido tiveram tal impacto que a comunidade científica rapidamente alargou o seu estudo as outras propriedades físicas, assim como a outros campos de aplicabilidade.

Nas últimas décadas muito tem sido o esforço da comunidade científica na investigação das propriedades de nanofluidos produzidos com uma grande diversidade de

nanopartículas e fluídos base, na procura por fluídos com características e propriedades melhoradas para as mais diversas funções.

De uma forma genérica, um nanofluido é um fluído produzido através da dispersão de nanopartículas num fluído base. As nanopartículas, que podem ser metálicas ou não metálicas, são de dimensão compreendida entre 1 a 100 nm (3).

A dispersão uniforme de nanopartículas no fluido base, mesmo que em pequenas quantidades, mostra uma melhoria substancial nas propriedades do fluido base.

As nanopartículas apresentam uma proporção área de superfície / volume muito elevada, o que permite que as interações da superfície com o fluído sejam fortes o suficiente para tornar o efeito da gravidade negligenciável, permitindo assim a sua suspensão de forma estável (4).

Os fluídos base mais utilizados na produção de nanofluidos têm sido a água, o etilenoglicol e óleos.

Cada tipo de fluído base apresenta características distintas, e a sua escolha poderá estar relacionada com o fim a que se destina, com o tipo de nanopartícula a utilizar (hidrofóbica ou hidrofílica), e podem afetar a estabilidade generalizada do nanofluido (5). Por vezes, é necessária a aplicação de técnicas de estabilização adicionais para se obter um nanofluido estável (5,6).

### **2.1.2. Aplicações de Nanofluidos**

O campo de aplicabilidade de nanofluidos é imenso como se pode observar pela figura 2.1, onde estão representadas as áreas com maior destaque. Em particular na área da medicina, vários estudos e aplicações têm sido desenvolvidos que fazem uso das propriedades do nanomaterial e do nanofluido, para desenvolver ou melhorar técnicas e aplicações medicinais.

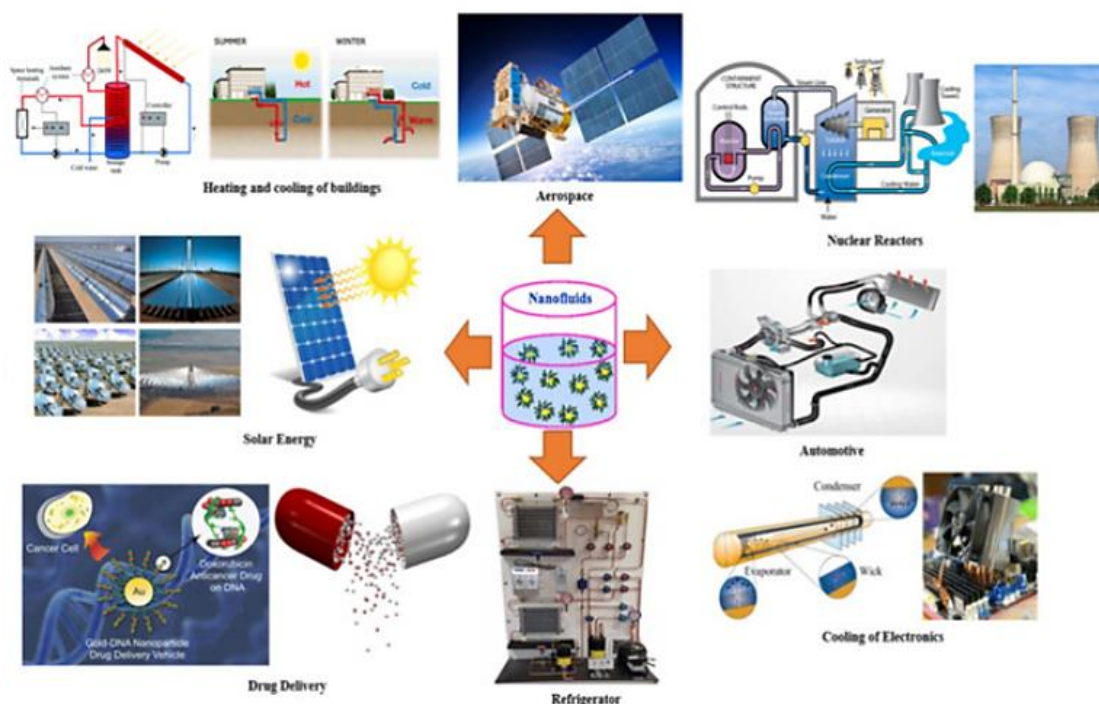


Figura 2.1 - Aplicações dos nanofluidos (7)

### 2.1.2.1. Controlo de infeções bacterianas

Uma infeção bacteriana é causada por bactérias e pode originar a perda de função ou morte celular, de células, tecidos ou órgãos. Isto acontece por diversos mecanismos de produção de toxinas ou outras substâncias metabólicas.

Na era pré-antibiótico, as infeções bacterianas afiguraram-se como a principal causa de morte na humanidade (8). Não é de estranhar que a descoberta do antibiótico, principal mecanismo de combate a estas infeções, seja considerada uma das principais descobertas no campo da medicina do século XX (9).

No entanto, apesar do desenvolvimento de múltiplos antibióticos, as infeções bacterianas são cada vez mais uma ameaça à saúde pública devido ao rápido crescimento da resistência aos antibióticos por parte das bactérias, tendência que se tem evidenciado em todo o mundo. Esta resistência generalizada provém sobretudo de processos de seleção natural na evolução das bactérias devido ao uso alargado de antibióticos.

Considerando que o ritmo de descoberta de antibióticos baixou significativamente nos últimos 30 anos (10) e, efetivamente, segundo a Organização Mundial de Saúde

encontramo-nos no processo de transição para uma era pós-antibiótico (11), é urgente a descoberta de métodos de tratamento alternativos eficazes.

Como forma de controlo de infeções, as nanopartículas são uma alternativa altamente promissora e que poderá ser utilizada através de diversos mecanismos de combate.

### **2.1.2.2. Nanopartículas para melhoria da terapia de antibiótico**

As nanopartículas podem ser utilizadas como mecanismos de melhoria de terapias tradicionais com antibióticos.

Um destes mecanismos em estudo passa por tirar partido das condições microambientes dos tecidos infetados. De forma geral, o ambiente de um tecido doente é fundamentalmente diferente de um tecido saudável, sendo que poderá apresentar, entre outros, hipoxia<sup>1</sup>, baixo pH ou elevada concentração de glutathione.

Frequentemente, estas alterações são a causa para ocorrer falhas no processo de entrega e atuação local de fármacos. Desta forma, promover uma reversão destas condições pode contribuir de forma positiva para uma melhor atuação farmacológica.

As nanopartículas infiltradas localmente, devido às suas características ou capacidade de transportar fármacos, podem ser utilizadas como ferramenta de potenciar estas alterações locais (12).

Nanopartículas de seleneto de bismuto como método de transporte de perfluorohexano podem fazer a entrega de oxigénio em tecido doente contribuindo para aliviar a hipoxia local (13).

Micelas com dadores de oxido nítrico permitem transportar e entregar oxido nítrico a tecidos infetados, contribuindo para o relaxamento vascular e diminuindo a concentração em excesso de glutathione (14).

---

<sup>1</sup> Baixa concentração de oxigénio ao nível dos tecidos.

Parte da resistência das bactérias à ação dos antibióticos provém da formação de um biofilme extracelular, que consiste num número elevado de substâncias extracelulares<sup>2</sup> (*EPS extracellular polymeric substances*) (15).

A formação do biofilme é gradual, mas desde cedo comporta-se como uma camada protetora da bactéria no seu interior, protegendo-a de alterações no microambiente vizinho. Assim que o biofilme se encontra completamente formado a resistência da bactéria encontra-se no máximo

Os mecanismos de defesa do biofilme são vários. O biofilme contém um número elevado de alginato que tem a capacidade de absorver parte do antibiótico através das forças Vand der Waals ou ligações de hidrogénio (16). Adicionalmente, várias enzimas presentes no EPS conseguem degradar e inativar antibióticos, como a hidrólase e a catálase (15).

Estes efeitos protetores podem limitar de forma significativa a penetração do antibiótico no biofilme, prolongar o tempo de penetração e diminuir conseqüentemente o contacto do antibiótico com a bactéria (17).

Deste modo, melhorar a capacidade de penetração dos antibióticos no biofilme mostra um potencial enorme para aumentar a eficiência do tratamento farmacológico. Vários estudos têm sido realizados que visam identificar estes métodos.

Rotello *et al.*(18) desenvolveu uma metodologia que utiliza nanopartículas de *poly(oxanorborneneimide)* com o antibacteriano carvacrol encapsulado e que são sensíveis à glutatona.

Estas nanopartículas mostraram elevada estabilidade em meio aquoso e, assim que se encontram em áreas de lesão, o carvacrol é libertado devido à contribuição da glutamina em quebrar as nanopartículas. Esta técnica mostrou resultados eficientes na destruição bacteriológica, tanto em bactérias Gram positivas como Gram negativas.

Outras hipóteses análogas têm sido desenvolvidas que fazem uso das nanopartículas como método de transporte e ferramenta de penetração no biofilme.

---

<sup>2</sup> A camada de EPS inclui água, lípidos, proteínas, polissacáridos, lipopolissacarídeo, ADN extracelular e fosfolípidos

Outro exemplo de relevo foi desenvolvido por Shi *et al.* (19), onde se utilizam micelas sensíveis ao pH com camada hidrofílica. Em tecidos afetados com presença de biofilme ácido (pH ~5,0), a micela torna-se hidrofílica e ganha uma quantidade elevada de cargas elétricas positivas à superfície. Estas cargas facilitam a penetração no biofilme e aderem a bactérias predominantemente negativas, sendo que o fármaco é libertado após degradação da micela pela bactéria.

Outras metodologias utilizam a abordagem de destruição efetiva do biofilme como método de incrementar a ação dos antibióticos.

Braeckmans *et al.* (20) descreve uma metodologia com recurso a nanopartículas de ouro e tratamento laser local como forma de destruição da integridade do biofilme, o que poderá melhorar significativamente a capacidade de penetração do fármaco em uso.

### **2.1.2.3. Melhoria de imagem em ressonância magnética**

A ressonância magnética (RM) é uma técnica de imagem médica que utiliza o princípio da ressonância magnética nuclear para formar imagens com elevada resolução espacial e temporal, que permite obter imagens com excelente contraste nos tecidos moles.

No entanto, uma das principais limitações da RM é a sua baixa sensibilidade. Para ultrapassar este problema são utilizadas várias técnicas de amplificação de sinal, entre as quais a utilização de contraste paramagnético, que permite evidenciar características fisiológicas ou patológicas.

As nanopartículas com propriedades magnéticas são de particular interesse neste campo, em particular nanopartículas de óxido de ferro supermagnéticas (SPIO - *superparamagnetic iron oxide nanoparticles*). Podem ser utilizadas para evidenciar lesões no fígado ou baço, pois, ao serem administradas por via endovenosa são retidas pelo sistema reticuloendotelial e reduzem fortemente a intensidade do sinal nas zonas de tecido saudável, permitindo assim distingui-las facilmente de tecido doente. Esta técnica permite distinguir tumores ou metástases de tamanhos entre 2 a 3 mm (21).

#### **2.1.2.4. Terapêutica dirigida**

O principal objetivo da terapêutica dirigida é a entrega de doses de fármacos com elevada especificidade a um local, tecido ou tipo de células.

Neste contexto, as nanopartículas podem servir de agentes transportadores do fármaco. A utilização de SPIO para tratamentos de quimioterapia permite a administração de doses baixas e muito localizadas na zona da lesão. O fármaco é administrado num vaso próximo da lesão e é guiado através da aplicação de um campo magnético na zona da lesão (através de íman), retendo nesse local a dose e evitando a proliferação para zonas de tecido saudável (22).

#### **2.1.2.5. Hipertermia**

A hipertermia é um tipo de tratamento de tecidos com neoplasias que visa a destruição de células cancerígenas através do aumento da temperatura local a uma faixa entre 42 e 46°C (23).

Uma das vertentes de aplicação localizada desta técnica faz uso de nanofluidos com nanopartículas magnéticas, designada por hipertermia de fluido magnético.

Esta modalidade utiliza a aplicação de um campo magnético variável que penetra no corpo sem ser absorvido. No entanto, as nanopartículas sob o efeito do campo magnético geram calor devido à perda de histerese magnética. A quantidade de calor gerado depende das propriedades da nanopartícula e dos parâmetros do campo magnético (22).

#### **2.1.2.6. Nanocriocirurgia**

A criocirurgia “convencional” é o processo que utiliza a solidificação localizada de tecidos através da redução da temperatura, com o objetivo de promover a destruição de tecido ou células indesejadas, por aumento do volume celular e consequente destruição da membrana. É uma terapia que, apesar de ainda não estar estabelecida como prática corrente, as suas possibilidades e vantagens clínicas fazem desta técnica uma forma de tratamento com particular interesse e que rapidamente estão-se a tornar uma alternativa a métodos mais tradicionais (24).

A nanocriocirurgia é uma vertente desta técnica que utiliza nanopartículas como forma de melhorar os processos de transferência de calor e minimizar lesões indesejadas.

O modelo teórico proposto por Yan e Liu (25) relativo à transferência de calor ao nível celular, tenta exemplificar as diferenças entre a nanocriocirurgia e a criocirurgia convencional, onde são aplicadas nanopartículas de elevada condutividade térmica na área de interesse. Os indicadores mostram que a aplicação de nanopartículas permite reduzir a temperatura final obtida, aumentar a taxa de congelação na zona e aumentar o volume de gelo obtido.

Adicionalmente, coloca-se a hipótese de utilizar a nanocriocirurgia como ferramenta para controlar o tamanho, a forma e a direção da formação do gelo, fazendo da nanocriocirurgia uma alternativa mais ágil e versátil aos métodos convencionais.

Apesar desta área de estudo ainda se encontrar nos seus primórdios as vantagens potenciais fazem desta uma área de interesse para investigação futura para novas formas de tratamento a neoplasias mais eficientes e com menos efeitos secundários.

## **2.2.Métodos de preparação de nanofluidos**

A produção de nanofluidos pode ser categorizada em dois métodos diferentes de preparação, o método de um passo único e o método de dois passos, categorizando de uma forma genérica a sua produção com base nas etapas necessárias

### **2.2.1. Método um passo**

O método de um passo refere-se sumariamente à produção do nanofluido diretamente a partir do fluido base, sem qualquer passo intermédio, como a preparação, armazenamento ou dispersão das nanopartículas. A produção e dispersão das nanopartículas ocorre em simultâneo (26)

No método de um passo a fase de síntese e dispersão das nanopartículas ocorre em simultâneo, eliminando a fase de secagem e armazenamento das nanopartículas, necessárias no método de dois passos, e que contribui para o aumento da estabilidade do nanofluido (3).

A estabilidade do nanofluido produzido através deste método é bastante elevada e muitas vezes superior à produção através do método de dois passos, no entanto, este método de produção não tem escalabilidade e não pode ser utilizado para a produção de nanofluidos em grande escala, o que torna o seu custo de produção elevado.

Além disso, outra desvantagem deste método é a presença residual de reagentes no nanofluido devido a uma reação incompleta, o que leva à produção de um nanofluidos com impurezas.

Vários estudos têm sido feitos sobre métodos de produção de um passo com o objetivo de encontrar uma metodologia de baixo custo, de modo a ultrapassar a barreira da produção em larga escala (27–29)

### 2.2.2. Método Dois Passos

Tal como o nome indica, este método envolve duas etapas separadas para a preparação do nanofluido.

Numa primeira fase, é feita a produção do nanomaterial, seja através de métodos químicos ou físicos, e, posteriormente, é feita a dispersão no fluido base das nanopartículas, com recurso a diferentes técnicas, como sejam, a agitação eletrónica, *ball millin*, agitação por força magnética (*magnetic force agitation*), entre outros.

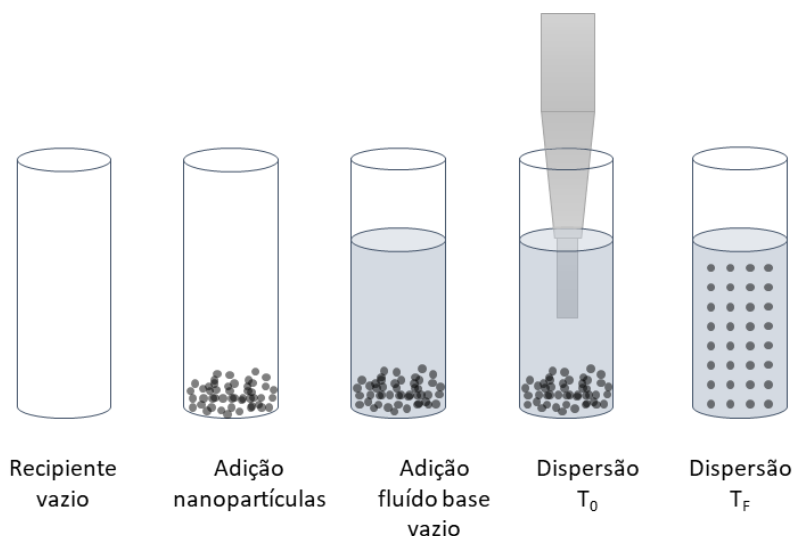


Figura 2.2 - Esquema genérico representativo das fases de preparação de um nanofluido no método de dois passos

A figura 2.2 representa de forma genérica as várias etapas encontradas na produção de nanofluidos pelo método de duas fases.

Como a fase de síntese das nanopartículas e a produção do nanofluido ocorre em momentos diferentes, é necessária a secagem e armazenamento do material até à sua utilização na produção do nanofluido. Estas etapas logísticas adicionais não são necessárias no método de um passo.

O método de dois passos é usado frequentemente no campo da investigação científica pois é um método de preparação mais económico e que, com maior facilidade, permite obter nanofluidos com estabilidade aceitável. Não é de estranhar que a produção de nanofluidos através do método de dois passos seja a forma mais comum de preparação de nanofluidos.

No entanto, esta metodologia tem também algumas desvantagens, sendo que o principal problema encontrado é a tendência para ocorrer a agregação das nanopartículas antes da sua dispersão no fluido base, e, após a fase de dispersão, estas continuam fortemente aglomeradas (4,30).

A adição de diversos tipos de surfactantes durante a preparação do nanofluido contribui para controlar esta aglomeração e assim produzir nanofluidos com maior estabilidade (3)

Por outro lado, este método oferece um controlo limitado sobre o tamanho e forma das nanopartículas no momento sua síntese e, como referido anteriormente, há uma tendência para as nanopartículas se agregarem durante o período de armazenamento (5).

### **2.3. Propriedades físicas dos nanofluidos**

Nas últimas décadas existe uma grande dedicação por parte da comunidade científica no estudo das propriedades dos nanofluidos, produzidos a partir de uma enorme variedade de nanopartículas. Como referido anteriormente, a atenção para os nanofluidos iniciou-se com o estudo das suas propriedades térmicas, nomeadamente a fantástica melhoria na condutividade térmica com a adição de pequenos volumes de nanopartículas (31,32).

Rapidamente este estudo extravasou para a investigação de outras propriedades físicas do nanofluido. No presente trabalho iremo-nos focar na viscosidade, densidade e condutividade elétrica.

### 2.3.1. Viscosidade

A viscosidade é uma propriedade do fluido que caracteriza a sua resistência ao escoamento por ação de uma força deformadora. A viscosidade é causada pelo atrito interno entre as moléculas do fluido e está dependente da temperatura do mesmo.

A viscosidade dinâmica pode ser definida como a força tangencial por unidade de área necessária para deslizar a camada  $a$  em relação à camada  $b$ , paralelas entre si, separadas por uma altura  $h$ , a uma velocidade constante, .

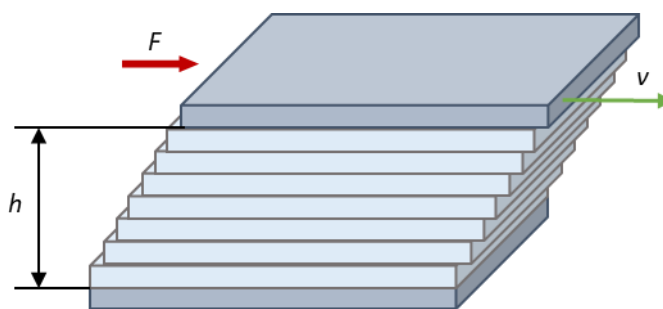


Figura 2.3 - Representação da ação de cisalhamento num fluido.

A aplicação da força  $F$  na camada  $a$  gera uma ação de cisalhamento e produz uma tensão de cisalhamento,  $\tau$ , aplicada ao elemento fluido.

Sendo que a tensão de cisalhamento está dependente da área da superfície da força aplicada,  $A$ , tal como indicado na equação 2.1

$$\tau = \frac{F}{A} \quad (2.1)$$

A Lei de Newton da viscosidade (equação 2.2) dá-nos a relação entre a tensão de cisalhamento,  $\tau$ , com o gradiente de velocidade na direção perpendicular à do escoamento.

$$= \frac{\dot{\gamma}}{\tau} \quad (2.2)$$

Em que  $\eta$  corresponde ao coeficiente de viscosidade dinâmica.

Ou seja, a viscosidade dinâmica é a relação entre a tensão de corte e taxa de deformação,  $\frac{\dot{\gamma}}{\tau}$ . Os fluídos em que esta relação é linear, isto é, a viscosidade não varia com a taxa de deformação, são designados por fluídos newtonianos.

A relação entre viscosidade cinemática e a viscosidade dinâmica, para as mesmas condições de pressão e temperatura, é nos dada pela (equação 2.3):

$$= \frac{\eta}{\rho} \quad (2.3)$$

em que  $\nu$  o coeficiente de viscosidade cinemática

é o coeficiente de viscosidade dinâmica

é a massa volúmica do fluido

No estudo de fluidos newtonianos a viscosidade cinemática é um parâmetro de interesse e pode ser determinada com o auxílio de viscosímetros capilares.

A viscosidade é então uma característica fundamental de um fluído, afetando não só a sua capacidade de escoamento, mas também a eficiência dos processos de transferência de calor.

Nesse sentido, no desenvolvimento de nanofluidos, seja para aplicações em sistemas de refrigeração, ou aplicações no campo da medicina, a viscosidade é um fator de estudo primário.

De uma forma geral, a viscosidade de um nanofluído aumenta com o incremento da concentração de nanopartículas. Esta dependência está relacionada com vários fatores, incluindo as forças de Van der Waals, a agregação de partículas e a fricção entre as nanopartículas e moléculas do fluido base.

O incremento da viscosidade de um nanofluido pode levar a uma melhor transferência de calor devido ao aumento do tempo de incidência do fluido com a zona de interesse para o processo de transferência de calor.

No entanto, um aumento significativo da viscosidade pode levar ao incremento dos custos de dimensionamento do sistema, ou, por outro lado, impossibilitar a utilização do nanofluido em aplicações na medicina devido às limitações inerentes à dimensão do sistema circulatório, por exemplo.

A variação da temperatura do nanofluido é um fator externo que afeta a viscosidade do nanofluido. Em aplicações no campo da medicina, este fator deverá ser estudado tendo em consideração as temperaturas expectáveis do corpo humano, de forma a prever o seu comportamento.

Segundo Li *et al.*, num estudo feito sobre a viscosidade da água com nanopartículas de CuO, a viscosidade do nanofluido diminui com o aumento da temperatura, no entanto, alertam que o diâmetro do capilar do viscosímetro pode influenciar os resultados para concentrações mais elevadas de nanopartículas, especialmente em temperaturas baixas (33).

De forma análoga, Ding *et al.* descreveu que, em nanofluidos com nanotubos de carbono, a viscosidade aumentou com o aumento da concentração de nanopartículas e com o diminuir da temperatura (34).

### 2.3.1. Densidade

A massa volúmica (usualmente designada por densidade absoluta) de uma substância é o quociente da massa da substância pelo seu volume.

$$\rho = \frac{m}{V} \quad (2.4)$$

Onde  $\rho$  representa a massa volúmica,  $m$  a massa da substância e  $V$  o volume da substância.

Existem vários métodos para a determinação da massa volúmica, como por exemplo pelos métodos gravimétricos: princípio de Arquimedes, por deslocamento do volume, pelo picnómetro, ou pelo método do tubo oscilante, figura 2.4.

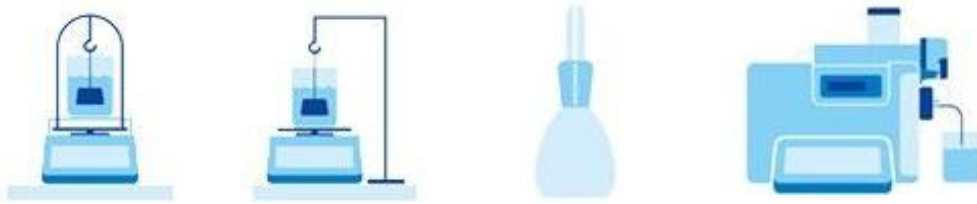


Figura 2.4 - Exemplo esquemático de alguns métodos de medição da massa volúmica (35)

A massa volúmica de uma substância depende da sua temperatura, devido a propriedade de dilatação das matérias quando se eleva a temperatura provoca um aumento do volume. Este aumento de volume conduz a uma diminuição de massa volúmica.

A medição da massa volúmica depende também da pressão, mas como os líquidos são praticamente incompressíveis, esta variação é pouco significativa na determinação da massa volúmica.

### 2.3.2. Condutividade elétrica

A condutividade elétrica é uma propriedade intrínseca do material e quantifica a maior ou menor capacidade de condução de corrente elétrica. A intensidade de corrente elétrica,  $I$ , é definida como a carga total que atravessa uma superfície  $S$ , por unidade de tempo, como representado na equação 2.5 (36)

$$I = \frac{dQ}{dt} \cdot \cos \theta \quad (2.5)$$

Em que  $I$  representa a intensidade da corrente elétrica,  $Q$  a carga elétrica,  $\frac{dQ}{dt}$  a densidade de corrente elétrica e  $\cos \theta$  o vetor normal à superfície  $S$ .

A literatura mostra uma melhoria muito significativa na condutividade elétrica do fluído base com a adição de pequenas quantidades de nanopartículas.

Num estudo realizado por Shen *et al.* relativo à condutividade elétrica de óleo, mostram um incremento de 973 vezes desta característica com a adição de nanopartículas de ZnO, para uma fração volúmica de 0,75% (37).

Pastoriza-Gallego *et al.* mostraram um aumento de cerca de 100 vezes da condutividade elétrica do propileno com a adição de nanopartículas de ZnO, para uma fração volúmica de 7% (38).

A condutividade elétrica do nanofluido pode ser afetada por vários parâmetros, como os movimentos Brownianos, aglomeração das nanopartículas ou a estabilidade geral do nanofluido.

A agregação das partículas origina um decréscimo da quantidade de nanopartículas no fluido base e consequente ao aumento da dimensão dos aglomerados. Estes eventos reduzem os movimentos Brownianos e originam um decréscimo da condutividade elétrica.

Outro fator particular interesse e estudo relativo à condutividade elétrica é o uso de surfactante no nanofluido. A adição de surfactante pode alterar por completo a condutividade elétrica do nanofluido, não alterando as características de densidade ou viscosidade do mesmo (39).

## **2.4. Estabilidade**

Independentemente do processo de produção do nanofluido, uma das principais preocupações é a manutenção da sua estabilidade pelo maior tempo possível, seja durante períodos de armazenamento ou durante a sua utilização. O tempo mínimo necessário para a manutenção da estabilidade é relativo e estará sempre relacionado com o fim a que destina o nanofluido.

Líquidos com suspensão de partículas estão naturalmente sujeitos a instabilidades e formação de sedimentos devido às diferentes forças em atuação na solução, como a força de atração Van der Waals e a tendência considerável para as nanopartículas se agregarem, a atração gravítica ou repulsão eletrostática (*double layer repulsive force*) leva à separação das nanopartículas.

Em suma, a estabilidade do nanofluido esta fortemente dependente do resultado entre as forças de atração Van der Waals e as forças de repulsão elétricas. Se a força Van der Waals for superior às forças elétricas, então as nanopartículas em suspensão serão naturalmente atraídas, levando à sua aproximação o que aumenta a frequência das

colisões entre as nanopartículas. Como consequência, ocorre a formação de aglomerados devido à coesão entre as nanopartículas. Os aglomerados de nanopartículas irão precipitar e gerar fenômenos de sedimentação (40)

Todas estas condicionantes provocam fenômenos de sedimentação, perda de propriedades, como a condutividade térmica ou alteração à sua viscosidade, o que condicionará a sua aplicabilidade e a manutenção do correto funcionamento do sistema. Podemos ver o exemplo da aplicação de nanofluidos em sistemas de refrigeração em que a perda da estabilidade e consequente sedimentação, para além de afetar diretamente a eficiência do sistema, poderá provocar a obstrução de canais ou tubagens incrementando assim a perda de eficiência.

A funcionalidade e o nível de desempenho de um nanofluido para um determinado fim, está então fortemente dependente da sua estabilidade. A tendência para as nanopartículas se aglomerarem deve ser eliminada, ou fortemente condicionado, para se obter um nanofluido estável

Existem vários métodos para se alcançar uma maior estabilidade do nanofluido produzido. A adição de surfactantes durante o processo de produção é um dos vários métodos utilizados para melhorar a estabilidade do nanofluido. Os processos de incremento da estabilidade são de particular importância para o sucesso da preparação dos nanofluidos e capacidade de aplicação real na indústria.

No subcapítulo 2.5 irão ser abordados diferentes métodos utilizados para fomentar a estabilidade do nanofluido.

Diferentes parâmetros contribuem para a duração de um nanofluido em forma estável. Nos pontos seguintes irão ser abordados os fatores que influenciam esta estabilidade.

#### **2.4.1. Tamanho e forma das partículas**

Tanto a força de atração de Van der Waals, como a força de repulsão electrostática, são dependentes do tamanho das nanopartículas. Quando o tamanho da partícula é pequena, maior é a quantidade de átomos presentes na superfície da partícula, o que resulta num aumento da densidade (41).

He *et al* (42) observou que a agregação das nanopartículas apresenta taxas diferentes dependendo do tamanho da nanopartícula, para as mesmas condições de pH e forças iônicas. Identificou que, em concreto, a tendência para as nanopartículas se agregarem aumenta com o diminuir do tamanho da partícula

Não só o tamanho, mas também a forma da nanopartícula aparenta influenciar a estabilidade do nanofluido sintetizado. Num estudo efetuado por Kim *et al.*(43), foi reportado que a estabilidade do nanofluido produzido com alumina de boemite<sup>3</sup> em água estava correlacionada com a forma das partículas. De acordo com o reportado, a estabilidade deste nanofluido decaiu de maneira diferente dependendo da forma da partícula.

Partículas com forma de laminas (*blade shaped*) sedimentaram mais rápido do que em forma de plaquetas (*platelet*) ou tijolo (*brick*). Nanopartículas em forma de *brick* mostraram uma suspensão de maior estabilidade.

#### **2.4.2. Concentração das nanopartículas**

O aumento da concentração de nanopartículas num fluido base conduz a uma aproximação entre as nanopartículas no mesmo fluido base. Quanto menor for a separação entre as partículas, maior será o potencial de atração das forças Van der Waals. Isto provoca uma alteração no equilíbrio das forças Van der Waals e de repulsão eletrostática. Assim que as forças Van der Waals se superiorizam, inicia-se o fenómeno de agregação das nanopartículas.

São vários os estudos que reportam a diminuição da estabilidade do nanofluido com o aumento da concentração de partículas, seja através da análise do ritmo de sedimentação, que aumenta com o incremento da concentração, ou através da análise do tamanho dos aglomerados de nanopartículas, que aumenta também com o incremento da concentração (44,45).

É clara a importância da concentração das nanopartículas no fluido base na sintetização de um nanofluido estável.

---

<sup>3</sup> Boemite (*boehmite*) – Cristal mineral composto de óxido e hidróxido de alumínio encontrado na bauxita.

### **2.4.3. Valor de pH**

O valor de pH de uma solução afeta a densidade de carga elétrica à superfície das nanopartículas, o que por sua vez influencia a estabilidade do nanofluido.

Nanofluidos perto do ponto isoelétrico apresentam uma densidade de carga elétrica nula à superfície das nanopartículas, o que leva à inexistência de forças repulsivas. Estas condições propiciam a agregação de nanopartículas e consequente formação de clusters e precipitação, reduzindo a estabilidade do nanofluido.

A síntese de um nanofluido deverá ter em consideração este aspecto e deverá procurar-se um valor de pH ótimo para cada solução com o intuito de incrementar a estabilidade do mesmo (46).

Adicionalmente, está também descrito na literatura que o valor de pH no momento da preparação do nanofluido influencia a forma e o tamanho das nanopartículas, o que consequentemente afeta também a estabilidade do nanofluido (47).

#### 2.4.4. Potencial zeta

Quando as nanopartículas estão suspensas no fluido base, a cama de líquido que envolve a nanopartícula pode ser categorizada em duas partes: 1) camada de *Stern* e 2) camada difusa (figura 2.5).

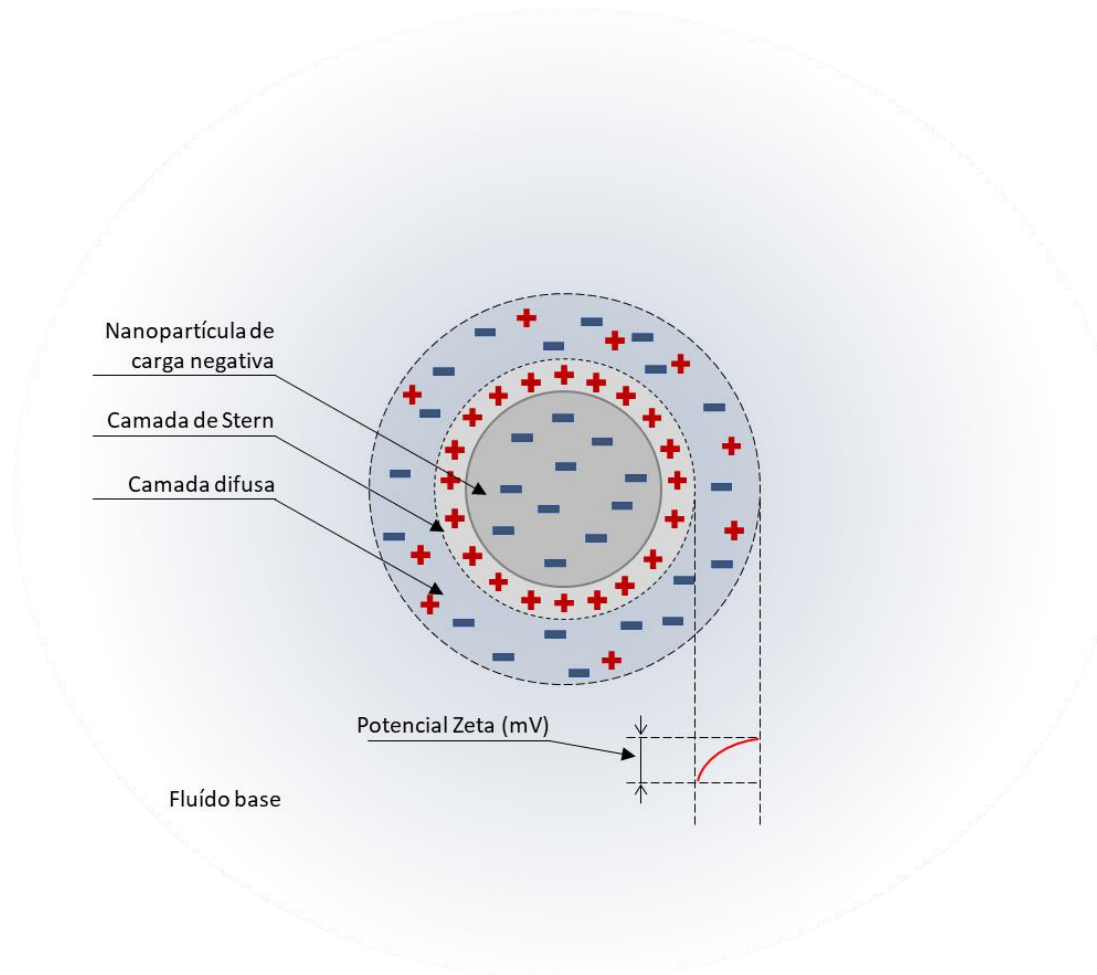


Figura 2.5 - Representação do Potencial zeta entre a partícula e o fluido.

Na camada de Stern, os íões estão fortemente ligados à nanopartícula, enquanto na camada difusa os íões encontram-se livres, mas são fortemente atraídos para a partícula devido às forças de Coulomb.

O somatório das cargas na superfície, camada de Stern e camada difusa é conhecida como *electrical double layer* e consiste tanto nos íões positivos como negativos, mas é eletricamente neutra.

O potencial zeta pode ser definido como a diferença de potencial entre o fluido base e a camada de Stern que está em contacto com nanopartícula.

O potencial zeta fornece uma boa estimativa relativo à estabilidade do nanofluido. Valor elevados de potencial-z, seja negativo ou positivo, indicam a presença de forças de repulsão elevadas, o que por sua vez previne a formação de aglomerados de partículas.

## 2.5.Métodos de incremento estabilidade

Existem várias abordagens para incrementar a estabilidade do nanofluido. A escolha dos métodos ideais prende-se com o tipo de nanofluido, o seu destino, ou com considerações logísticas e/ou económicas.

Podemos separar os métodos de incremento da estabilidade em dois grandes grupos: mecânicos e químicos (figura 2.6). Nos subcapítulos seguintes são detalhadas diferentes metodologias e as suas mais valias.

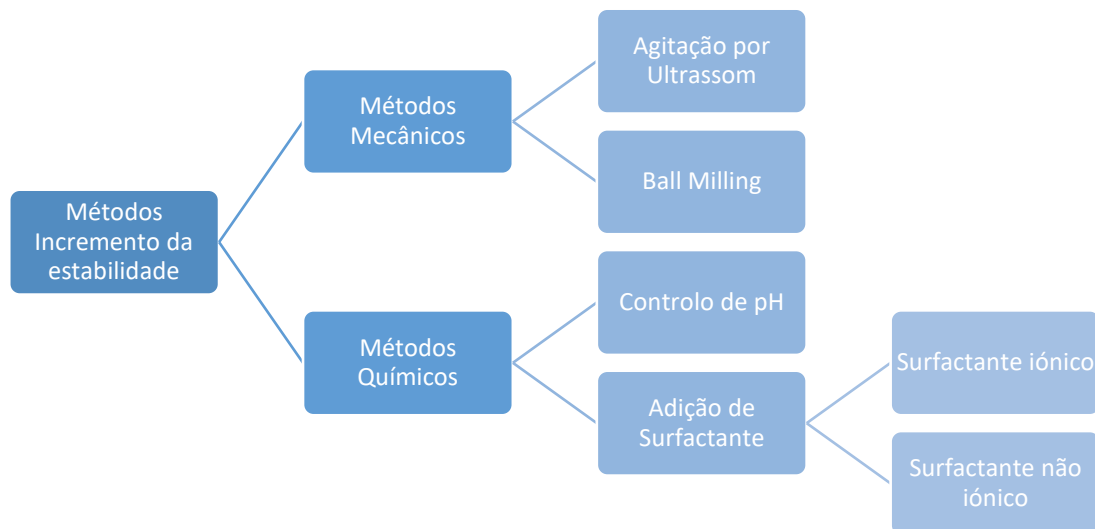


Figura 2.6 - Diagrama algumas metodologias de incremento de estabilidade.

### 2.5.1. Agitação por Ultrassom

Um dos principais procedimentos mecânicos de incremento da estabilidade do nanofluido é através da agitação por ultrassom.

A aplicação de ultrassom no nanofluido, durante um período de tempo “ótimo”, potencia a estabilidade do nanofluido através da quebra dos aglomerados das nanopartículas e conseqüente redução do tamanho médio dos aglomerados, redução do tamanho das partículas e melhor dispersão das mesmas no fluido base, influenciando assim o ritmo de sedimentação (48).

Vários trabalhos na literatura são concordantes relativamente às vantagens desta técnica, não só na melhoria da estabilidade do nanofluido, mas também na melhoria das suas propriedades, como sejam a condutividade térmica ou viscosidade(48,49).

A aplicação desta técnica deve ter em conta as seguintes considerações:

- a) Método utilizado (direto ou indireto)
- b) Tempo de aplicação
- c) Potência aplicada

Aplicação do ultrassom pode ser realizada através de banho ultrassônico (método indireto), ou através de sonda ultrassônica aplicada diretamente na solução (método

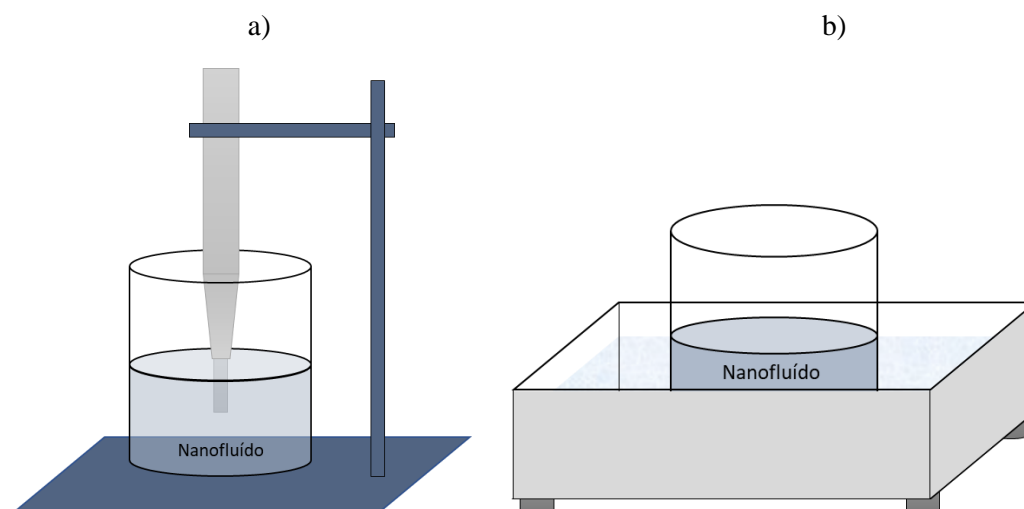


Figura 2.7 - a) Esquema de aplicação de ultrassom através de sonda b) esquema de banho de ultrassom.

direto). Destas metodologias, o método direto apresenta geralmente melhores resultados em termos de capacidade de quebra de aglomerados de nanopartículas, bem como a diminuição do seu tamanho médio (5).

A figura 2.7 mostra a montagem típica de cada um destes métodos.

O método, tempo e potência de aplicação deverá ser estudado e definido para a combinação de nanopartículas e fluido base em uso. A agitação por ultrassom durante um determinado tempo incrementa a estabilidade do nanofluido, no entanto, segundo Chen e Wem, a agitação para além deste limiar ótimo poderá não reduzir mais o tamanho das partículas (50) ou, em outros casos, pode levar à deterioração da estabilidade e propriedades do nanofluido (48).

No caso do grafeno ou outros nanofluidos baseados em nanotubos de carbono, está descrito que a aplicação em excesso de ultrassom origina deformidades na sua estrutura, o que provoca um encurtamento dos nanotubos, devendo a aplicação do ultrassom ser otimizada (51)

Adicionalmente, a agitação por ultrassom origina um aumento da temperatura da suspensão que influencia as propriedades do nanofluido. Medidas preventivas deverão ser tomadas, como a agitação em banho controlado, de forma à temperatura se manter constante, agitação em pulsos ou em modo auto programado para controlo de temperatura, isto quando se utilizam nanofluidos sensíveis à temperatura.

### **2.5.2. *Ball milling***

A técnica de *ball milling* é uma técnica utilizada na preparação de nanofluidos que utiliza o princípio de moinho de bolas para obter suspensões estáveis.

Este tipo de moinho utiliza esferas carregadas num compartimento onde é também introduzido o material que se pretende trabalhar. À estrutura é aplicada uma rotação ao longo do seu eixo e a produção das nanopartículas ocorre por impacto e atrito entre as bolas e o nanomaterial (figura 2.8).

Esta técnica permite diminuir o tamanho médios dos aglomerados de partículas e consequentemente aumentar a estabilidade do nanofluido.

Por vezes utilizado em combinação com técnicas de ultrassom na produção de nanofluidos com partículas de *multi-walled carbon nanotubes*, pelo método *one-step* (52), como na produção de nanofluidos de Al e Cu pelo método *two-step* (53).

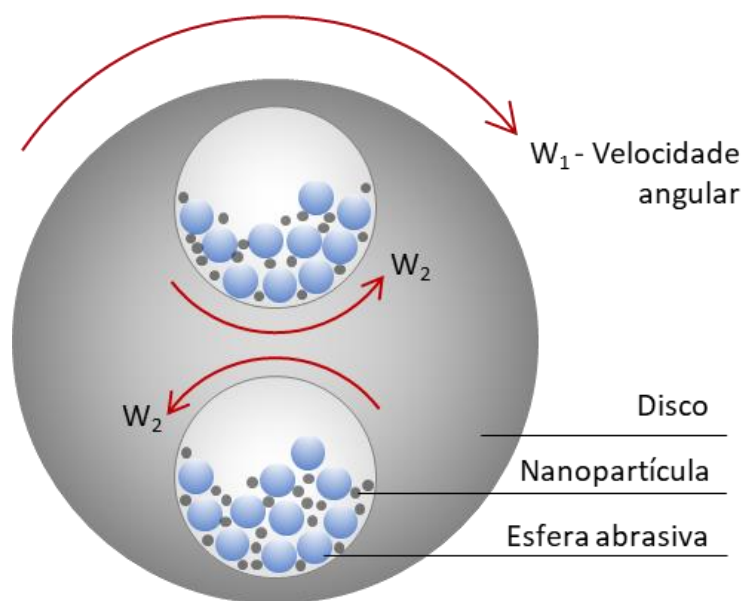


Figura 2.8 - Esquema da técnica *ball milling* para a produção de nanofluidos

### 2.5.3. Controlo de pH

A estabilidade do nanofluido pode também ser alcançada através do ajustamento do pH da solução.

O pH do nanofluido deverá ser mantido em valores superiores ou inferiores ao ponto isoelétrico. No ponto isoelétrico, o potencial zeta é igual a zero, valor que não é desejável em termos de estabilidade do nanofluido devido à inexistência de forças repulsivas. Vários estudos na literatura referem que valores de pH próximos de 7 apresentam uma estabilidade inferior e as nanopartículas exibem tendência para se agregar, comparativamente a valores de pH superiores ou inferiores, dependendo do tipo de nanopartículas utilizadas (6,54,55).

Como referido anteriormente, no nível ótimo de pH as nanopartículas apresentam uma elevada densidade de carga, e conseqüente força repulsiva, o que é desejado para a manutenção de uma boa dispersão das nanopartículas e manter a estabilidade do nanofluido por tempo superior (46).

#### 2.5.4. Adição de surfactante

A adição de surfactante é uma das principais metodologias de incremento de estabilidade dos nanofluidos, sendo uma técnica simples e económica. A sua adição reduz a tensão superficial das nanopartículas e aumenta a solubilidade do nanomaterial no fluido base

Existem dois métodos de atingir estabilidade com surfactantes (40):

- a) Estabilidade eletrostática (surfactante iónico)
- b) Estabilidade *Steric*<sup>4</sup>(surfactantes não iónicos)(56)

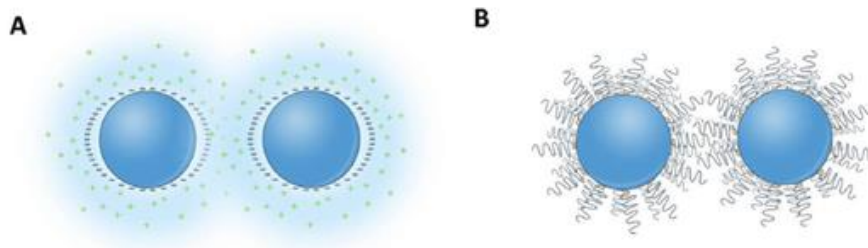


Figura 2.9– Mecanismos de dispersão que contribuem para a estabilidade: (A) estabilização eletrostática, (B) estabilização *Steric* – adaptado de (57)

Na estabilização eletrostática (figura 2.9 A) é a sobreposição das *electrical double layer* que causa uma repulsão mútua entre as nanopartículas e, deste modo, a estabilidade do nanofluido. Por outro lado, a estabilização *Steric* (figura 2.9 B) pressupõe a agregação

---

<sup>4</sup> A estabilidade *steric* é definida como a redução nas interações das partículas por meio de uma barreira estérica superficial (56).

de macromoléculas (tipicamente cadeias de polímeros) à superfície das nanopartículas como barreira estérica superficial (57).

A adição de surfactante com carga elétrica, seja positiva ou negativa, no nanofluido, produz cargas adicionais no nanomaterial, aumentando a força repulsiva entre eles, o que por consequência aumenta a sua estabilidade (menor tendência na agregação).

Surfactantes não iônicos, por outro lado, potenciam a estabilidade do nanofluido ao formar uma camada em torno da nanopartícula, aumentando a força repulsiva, aumentando assim a estabilidade.

No entanto, o aumento da estabilidade do nanofluido com adição de surfactante não é linear. A adição de surfactante tem um teto máximo e deverá ser sempre inferior ao ponto de concentração micelar crítico. A partir desta concentração, inicia-se o processo de micelização, que é uma característica intrínseca do surfactante para uma determinada concentração e temperatura. A adição de surfactante para além deste limiar leva à redução da estabilidade (40).

## **2.6. Avaliação quantitativa da estabilidade**

Para um correto entendimento das características e propriedades do nanofluido, são necessários métodos de avaliação sistemáticos e reproduzíveis.

A caracterização do nanofluido inclui não só a avaliação da sua estabilidade, tamanho das nanopartículas e distribuição, mas também a avaliação das suas propriedades termofísicas, e elétricas, dependendo do objetivo do nanofluido.

### **2.6.1. Sedimentação**

A sedimentação é um dos métodos mais comuns para avaliar a estabilidade do nanofluido pois é um método de aplicação simples e pouco dispendioso, e que não necessita de equipamento especializado. Por estas razões, é uma avaliação usada com muita frequência na investigação (45,58).

Esta metodologia qualitativa baseia-se na observação da formação de sedimento no fundo do frasco de observação devido à atração gravítica. Quanto mais tempo demorar a formação do precipitado maior será a estabilidade do nanofluido.

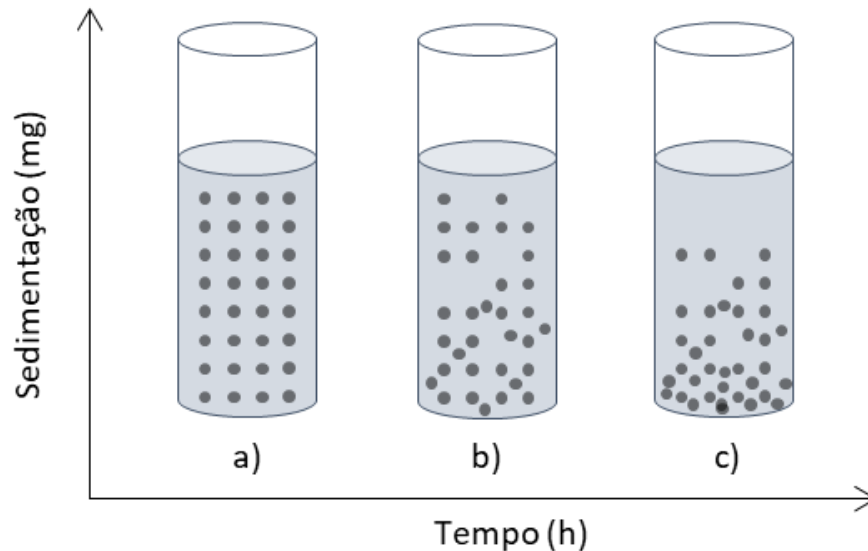


Figura 2.10 - Avaliação quantitativa da estabilidade através da taxa de sedimentação ao longo do tempo. Em a) temos uma dispersão uniforme das nanopartículas, b) inicia-se o processo de sedimentação com o aumento do depósito e em c) a sedimentação é notória e já não há presença de nanopartículas no topo da solução

A figura 2.10 ilustra o processo de avaliação da sedimentação ao longo do tempo.

### 2.6.2. Espectroscopia

As partículas suspensas no fluido apresentam uma tendência para absorver luz em função do comprimento de onda visível e ultravioleta. A estabilidade do nanofluido pode ser inferida através de medições do pico de absorvância no UV-VIS utilizando a espectroscopia molecular e a sua variação ao longo do tempo (5).

A principal vantagem deste método é que permite obter uma avaliação quantitativa da concentração de nanopartículas no nanofluido. Genericamente, a diminuição da absorvância com o tempo indica instabilidade da suspensão.

A absorvância,  $A$ , é proporcional à concentração de partículas na solução, dada pela equação 2.6:

$$= \times \times = \log \text{---} \quad (2.6)$$

onde  $l$  é a distância percorrida pelo feixe de luz na solução,  $C$  a concentração de soluto na solução,  $\epsilon$  é o coeficiente de absorção molar ( $\text{mol}^{-1} \text{dm}^3 \text{cm}^{-1}$ ), uma vez que tem um valor numérico igual ao da absorvância quando a concentração de soluto é  $1 \text{mol dm}^{-3}$ , para uma espessura de  $1 \text{cm}$  de solução, está constante também depende do comprimento de onda,  $\lambda$ , aplicado.

A absorvância pode ser determinada também pelo logaritmo da razão entre a potência radiante de saída  $P_0$  e a potência radiante incidente,  $P_i$ , equação (2.6)

Complementarmente, a radiação transmitida pela amostra (isto é, radiação que a solução deixa passar ao ser atravessada pelo feixe luminoso), designa-se por transmitância, e pode ser relacionada da seguinte forma (equação 2.7):

$$= \text{---} \quad (2.7)$$

A transmitância pode ser relacionada com a absorvância pela expressão:

$$= \log^{-1} = \log \text{---} \quad (2.8)$$

Para a realização destes ensaios é utilizado um espectrofotómetro, instrumento capaz de mensurar a absorvância e transmitância em função do comprimento de onda.

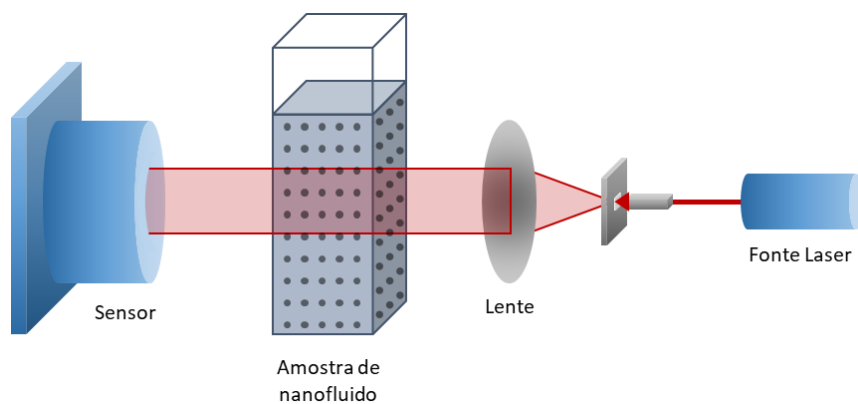


Figura 2.11 - Exemplo esquemático de um espectrómetro de feixe simples.

O princípio de funcionamento deste equipamento baseia-se na emissão de radiação a partir de uma fonte, que pode ser laser ou lâmpada incandescente, lente e monocromador para restringir o comprimento de onda a utilizar, e um sensor para detecção, tal como exemplificado na figura 2.11. Em suma, o sensor mede a quantidade de luz absorvida pela amostra.

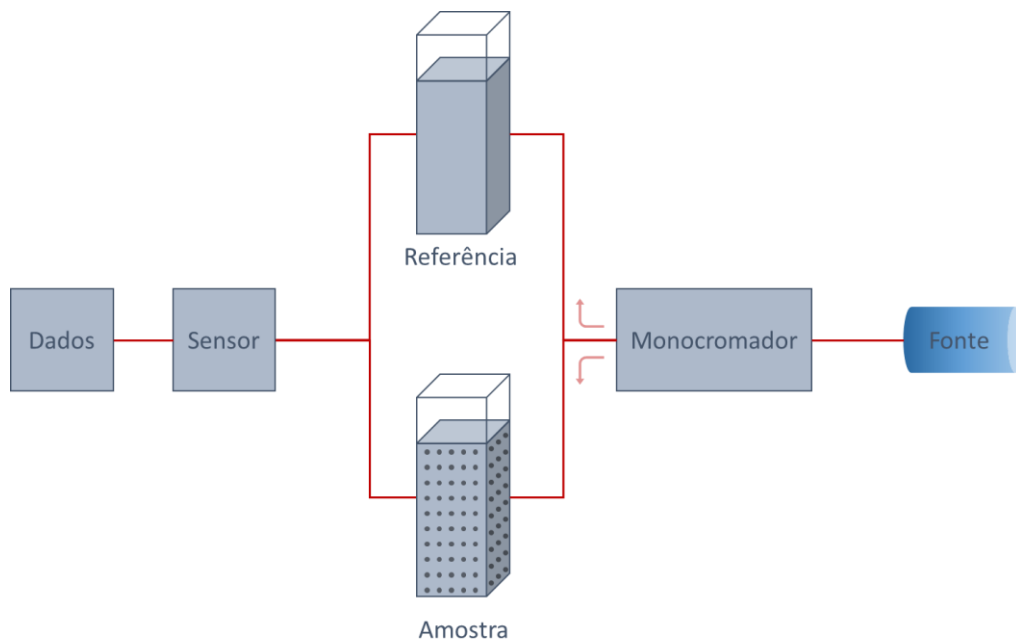


Figura 2.12 - Esquema espectrofotômetro de duplo feixe.

Existem genericamente dois tipos de espectrômetros, o de feixe simples e o de feixe duplo. Ao contrário do feixe simples, o espectrômetro de feixe duplo utiliza um refrator do feixe de radiação incidente, que é dividido em dois feixes. Nesta metodologia são utilizadas duas amostras em simultâneo: a amostra em estudo e a amostra de referência. O resultado obtido é assim uma absorção relativa (figura 2.12).

### 2.6.3. pH

Como referido anteriormente, o valor de pH de uma solução afeta a densidade de carga elétrica à superfície das nanopartículas, o que por sua vez influencia a estabilidade do nanofluido.

Durante o processo de fabrico do nanofluido é necessário ter em consideração este aspeto e deverá procurar-se um valor de pH ótimo para o nanofluido em estudo por forma a incrementar a estabilidade do mesmo.

Um dos métodos de aferir o pH é através de um condutivímetro, que consiste em um eléctrodo acoplado a um potenciómetro, portanto, o medidor de pH é um voltímetro com uma escala que converte o valor de potencial eléctrodo em unidades de pH, este eléctrodo é conhecido como eléctrodo de "ião seletivo".

É importante referir que a leitura de pH é afetada pela temperatura e o efeito da mesma deve ser compensador. Para tal, o condutivímetro dispõe de uma sonda de temperatura para fazer a aferição da temperatura do fluído em análise e compensação automática.

O pH também pode ser determinado indiretamente pela adição de um indicador de pH na solução em análise. A cor do indicador varia conforme o pH da solução. Indicadores comuns são a fenolftaleína, o alaranjado de metila e o azul de bromotimol. Outro indicador de pH muito usado em laboratórios é o chamado papel de tornassol, este indicador apresenta uma ampla faixa de viragem, servindo para indicar se uma solução é nitidamente ácida (quando fica vermelho) ou nitidamente básica (quando fica azul).

#### **2.6.4. Potencial zeta**

A análise do potencial zeta permite inferir a estabilidade do nanofluido através da observação do estado/comportamento *electrophoretic*<sup>5</sup> do nanofluido (figura 2.13) (59).

Isto acontece porque as cargas livres no fluído base são atraídas às cargas opostas dispersas na superfície da nanopartícula, desenvolvendo uma camada de iões designada por cama de *Stern*.

A camada difusa (*diffuse layer*) é uma camada adicional que envolve a camada de *Stern*, que por sua vez tem a sua carga e é mais difusa.

---

<sup>5</sup> Movimento de partículas dispersas em relação a um fluido sob a influência de um campo elétrico uniforme no espaço

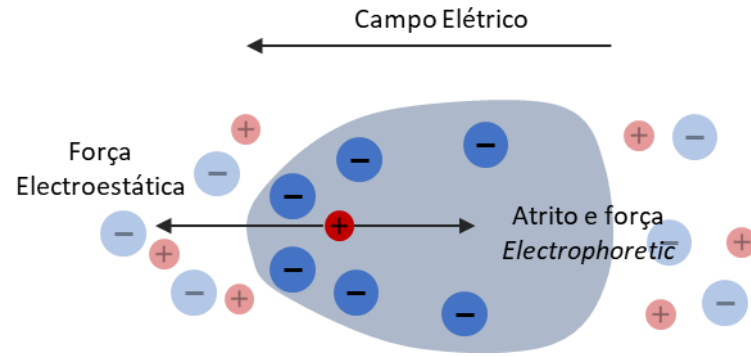


Figura 2.13 - Estado *electrophoretic* do nanofluido

Como referido anteriormente, o potencial zeta pode variar entre valores positivos e negativos. Valores positivos são encontrados em soluções com um valor de pH baixo e valores de potencial-z negativos em soluções com pH alto.

Relativamente à estabilidade do nanofluido, encontram-se soluções altamente estáveis para valores de potencial-z superiores a  $\pm 60\text{mV}$ . Valores compreendidos entre  $\pm 30\text{mV}$  a  $\pm 40\text{mV}$  apresentam uma boa estabilidade geral.

Por outro lado, valores inferiores a  $\pm 30\text{mV}$  apresentam uma grande tendência para aglomeração das nanopartículas e conseqüente decréscimo da estabilidade do nanofluido (60).

## 2.7.Nanopartículas

### 2.7.1. Grafeno

O grafeno foi descrito pela primeira vez por Novoselov *et al.*, em 2004, quando conseguiram isolar uma única camada de grafeno, sem contaminação heteroátomo<sup>6</sup>, pela primeira vez, utilizando o método *Scotch Tape* (61). Desde então, as excelentes propriedades deste material têm suscitado múltiplas investigações e aplicações em diferentes ramos.

---

<sup>6</sup> Átomos que não são de carbono nem de hidrogênio, e se encontram entre dois ou mais átomos de carbono

O grafeno consiste numa estrutura estritamente bidimensional, planar, com a espessura de um único átomo e possui uma estrutura cristalina hexagonal onde os átomos distam entre si 0,142 nm (62).

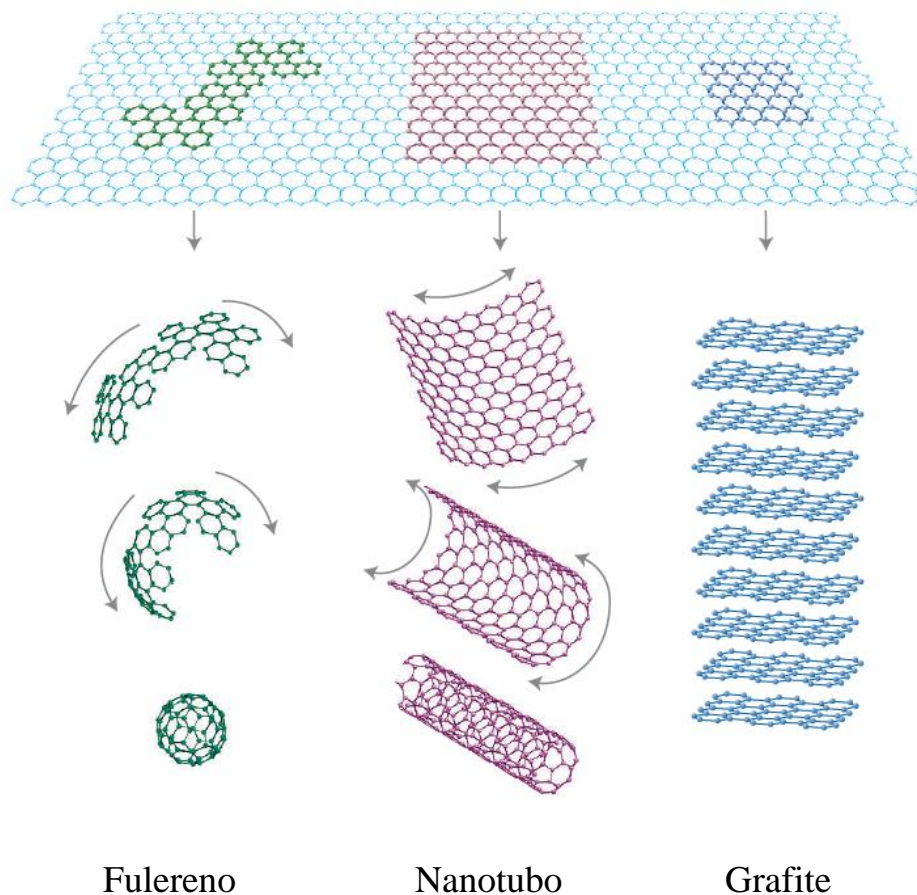


Figura 2.14 - Fulerenos (0D) formados pela ligação das extremidades das folhas sobre a forma esférica; Nanotubos (1D) de parede única; Grafite (3D), quando empilhado e unido por ligações de Van der Waals (63)

Apesar da sua bidimensionalidade (2D), o grafeno funciona como bloco base para dos alotropos de carbono noutras dimensões, como exemplificado na figura 2.14.

O grafeno exhibe propriedades únicas e de interesse muito relevante para a indústria. Tem uma condutividade térmica na ordem dos 5000 W/ mK, elevada mobilidade dos seus eletrões à temperatura ambiente (250,000 cm<sup>2</sup>/V s), uma elevada área de superfície (2630 m<sup>2</sup>/g), elevado modulo de elasticidade (1 TPa) e excelente condutividade elétrica, o que faz do grafeno uma substância extremamente atrativa para um vasto número de aplicações (40,64).

### 2.7.2. Aplicações potenciais

A lista de aplicações potenciais do grafeno é enorme, desde várias aplicações industriais como criação de polímeros compósitos (65), supercondensadores(66,67) , aplicações eletrônicas (68) ou ressonador eletromagnético à escala nano (69).

Tem ainda um elevado potencial de aplicação que faça uso das suas propriedades de condutividade elétrica, como aplicações em células fotovoltaicas (70,71).

A particularidade da monocamada de grafeno é serem praticamente transparentes, mas exibirem uma elevada condutividade elétrica, poderá permitir aplicações promissoras ao nível aplicações fotovoltaicas ou de optoelectrónica, apesar da eficiência deste tipo de soluções ainda ser bastante baixa.

No campo da medicina, o grafeno apresenta também um imenso potencial de aplicabilidade.

Pode ser aplicado como biossensor devido às suas propriedades elétricas e sensibilidade para detetar alterações no meio envolvente, são o componente ideal para aplicação em biossensores capazes de transmitir sinal ou detetar a presença de certos tipos de materiais químicos ou biológicos(72).

Como método de transporte e entrega de proteínas, ácidos nucleicos ou fármacos de pequenas dimensões, até ao interior de células, através do seu transporte dentro de nanotubos de carbono (73,74). Pode ainda ser aplicado em métodos de entrega inteligente de fármacos, em que se utiliza condições microambientes locais, como pH em tecidos com neoplasias, como gatilho para libertação local do fármaco (75).

Ou ainda como base estruturante para crescimento de tecidos (*scaffold*), em que não induz dano significativo aos tecidos e evidencia um crescimento muito superior a métodos alternativos com vidro, abrindo deste modo o potencial como aplicação de revestimento de superfícies em transplantes (76).

No entanto, apesar do vasto campo de aplicações potenciais do grafeno o seu estudo ainda está numa fase embrionária na maior parte das aplicações e o maior obstáculo está subjacente à falta de métodos de preparação de material de elevada qualidade em quantidade industrial.

## CAPÍTULO 3 Ì PARTE EXPERIMENTAL



### 3. Materiais e Metodologias

#### 3.1. Formalismo termodinâmico

A termodinâmica descreve as propriedades energéticas dos fluidos e das suas misturas, para tal baseia-se em modelos que são aproximações de primeira ordem. Estes modelos são simplificações da realidade, mas devido à sua simplicidade, os tratamentos matemáticos e conceptuais destes modelos tornam-se viáveis, podendo-se à posterior realizar a sua extensão aos casos reais.

No estudo dos fluidos é usual a comparação do fluido ideal com o fluido real por meio das funções de excesso.

A definição de função de excesso pode ser aplicada a qualquer grandeza termodinâmica no estudo da teoria de soluções, seja estas grandezas extensivas, intensivas, molares e parciais molares.

##### 3.1.1. Fração molar

A fração molar é definida como o quociente entre a quantidade de um constituinte, expresso em moles,  $n_i$ , e a quantidade total da totalidade dos constituintes presentes na mistura, também expresso em moles, tal como expresso na equação

$$= \frac{n_i}{n_{total}} \quad (3.1)$$

##### 3.1.2. Fração volúmica

A fração volúmica de um constituinte de uma determinada solução é dada pelo quociente entre o volume desse constituinte e o volume total da solução, como expresso na equação seguinte:

$$(\ ) = \frac{V_i}{V_{total}} \quad (3.2)$$

Como o volume total de uma mistura nem sempre é a soma dos volumes parciais, podemos determinar a fração volúmica a partir do volume molar pela seguinte expressão.

$$= \frac{\quad}{(1 - \quad) + \quad} \quad (3.3)$$

Sendo o volume molar<sup>7</sup> da nanopartícula representado por  $V_p$ , e o do fluido base por  $V_f$ , onde  $x_p$  é a fração molar da nanopartícula.

### 3.1.3. Fração mássica

A fração mássica de um componente de uma determinada solução é dada pelo quociente entre a massa dessa componente e a massa total da solução, como expresso na equação seguinte:

$$= \frac{\quad}{\quad} \quad (3.4)$$

### 3.1.4. Volume de excesso

A função de excesso diz respeito às propriedades termodinâmicas de uma solução que excedem aquelas da solução ideal, nas mesmas condições de pressão, temperatura e composição. Para uma dada solução ideal, todas as propriedades de excesso são zero. Para medir o afastamento de uma propriedade relativo ao comportamento ideal, definem-se as funções de excesso de acordo com a equação genérica (3.5), sendo que primeiro é definida uma solução ideal, à qual são calculados os desvios de excesso da solução real

$$= \left( \text{çã} \quad , \quad , \quad , \quad \right) - \left( \text{çã} \quad , \quad , \quad , \quad \right) \quad (3.5)$$

Esta definição pode ser aplicada para várias propriedades físicas da solução, como o volume de excesso,  $V^E$ , a entalpia de excesso,  $H^E$ , a energia interna de excesso,  $U^E$ , a entropia de excesso,  $S^E$ , entre outros.

---

<sup>7</sup> Volume molar de uma substância é o volume ocupado por uma mol dessa mesma substância.

Especificamente para o volume molar em excesso, este foi calculado pela seguinte equação:

$$= \rho_1 x_1 \left(1 - \frac{1}{M_1}\right) + \rho_2 x_2 \left(1 - \frac{1}{M_2}\right) \quad (3.6)$$

Em que:

$M_1$  e  $M_2$  – Massa molar dos componentes

$x_1$  e  $x_2$  – fração molar dos componentes

$\rho_1$  e  $\rho_2$  – Massa volúmica dos componentes

$\rho$  – Massa volúmica da solução

### 3.2.Preparação do nanofluido

Relativamente ao presente projeto, será utilizado o método de dois passos para a preparação do nanofluido com várias frações volúmicas de nanopartículas de grafeno em soro fisiológico como fluido base.

#### 3.2.1. Nanofluido de soro fisiológico com grafeno



Figura 3.1 - Nanopartículas de grafeno em plaquetas

Para a produção do nanofluido foram utilizadas nanopartículas de grafeno em plaquetas com tamanhos compreendidos entre os 11 e os 15 nm, e uma área de superfície aproximadamente de 50 e os 80 m<sup>2</sup> /g

O grafeno foi adquirido à instituição empresa *MKnano* com a referência MKN-Gp-015 e CAS 7782-42-5. (Tabela 3.1)

Tabela 3.1 - Propriedades Físicas do Grafeno<sup>8</sup>

Propriedade	Paralelo a superfície	Perpendicular a superfície
Densidade (g cm <sup>-3</sup> )	2,2	2,2
Pureza (%)	>99,5	>99,5
Condutividade Térmica (W m <sup>-1</sup> K <sup>-1</sup> )	3000	6
Expansão Térmica	4 - 6x10 <sup>-6</sup>	0,5 - 1,0x10 <sup>-6</sup>
Módulo de Young's (GPa)	1000	N/A
Tensão de rotura (GPa)	5	N/A
Condutividade elétrica (S m <sup>-1</sup> )	10 <sup>7</sup>	10 <sup>2</sup>

Como fluido base foi utilizado soro fisiológico NaCl 0,9%, uma das soluções mais utilizadas na medicina. É uma solução salina, isotônica em relação aos líquidos corporais. Contém 0,9% de NaCl (cloreto de sódio) em massa, dissolvidos em água destilada, ou seja, em 100ml de solução aquosa encontram-se presentes 0,9g do sal. Desta forma, a cada 100ml de soro fisiológico, 0,354g de Na<sup>+</sup> (sódio) e 0,546g de Cl<sup>-</sup> (cloro) estarão contidos para um pH igual a 6,0.

A preparação do nanofluido foi executado com recurso à metodologia de dois passos. Para a dispersão das nanopartículas no fluido base foi utilizado um homogeneizador ultrassônico, da marca e modelo BANDELIN SONOPULS HD 2200 (Figura 3.2), com uma ponta de titânio de diâmetro 13 mm.

A sonicação da amostra realizou-se num banho de temperatura controlada, para que a temperatura tivesse um aumento significativo, foram realizados três ciclos de 20 minutos cada, a uma potência do equipamento de 15%.

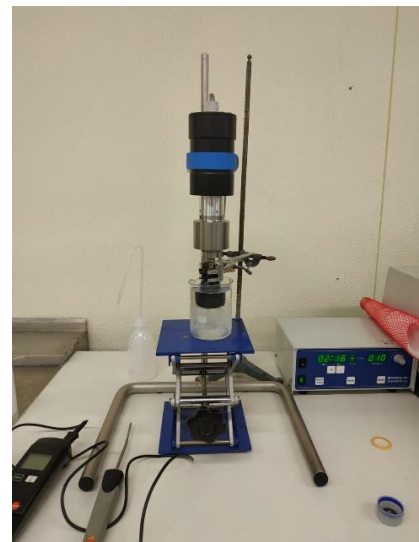


Figura 3.2 - Homogeneizador ultrassônico (BANDELIN SONOPULS HD 2200)

<sup>8</sup> Fornecida pela casa comercial MKnano

### 3.2.1.1. Preparação das amostras

Para a preparação do nanofluido é necessário determinar o volume de soro a pipetar,  $V_s$ , e a massa de nanopartículas de grafeno,  $m_g$ , tendo em consideração o volume total estabelecido e fração volúmica pretendida.

A fração volúmica do nanofluido, em percentagem,  $\% (V_g)$ , é utilizada para obter o volume de um constituinte da amostra em relação ao seu volume total e utiliza-se a seguinte expressão (3.1):

$$\% (V_g) = \frac{V_g}{V_t} \times 100 \quad (3.7)$$

$V_g$  - Volume de nanopartículas de grafeno;

$V_t$  - Volume total ( $V_g + V_s$ );

$\% (V_g)$  - Fração volúmica;

$\% (V_g)$  - Fração volúmica em percentagem;

A partir da equação (3.1), o volume de soro fisiológico é determinado por:

$$V_s = \frac{V_t}{\% (V_g)} \times (1 - \% (V_g)) \quad (3.8)$$

Para determinar a massa de nanopartículas necessária utiliza-se a expressão:

$$m_g = \rho_g \times V_g \quad (3.9)$$

$\rho_g$  - Massa específica do grafeno

O material de laboratório necessário para a preparação da amostra encontra-se no Anexo A.

### 3.2.1.2. Cálculos Experimentais

O nanofluido foi produzido com base nos valores teóricos de referência, no entanto, após a sua síntese é necessário realizar o ajuste aos cálculos efetuados tendo por base as massas efetivamente medidas (Anexo B).

A partir da equação (3.2) conseguimos obter a fração volúmica:

$$= \frac{\rho_f / \rho_{nf}}{\rho_f / \rho_{nf} + \rho_{nf} / \rho_{nf}} \quad (3.10)$$

Com uma incerteza padrão combinada determinada pela seguinte equação:

$$u_c(\rho_{nf}) = \sqrt{\left(\frac{\partial \rho_{nf}}{\partial \rho_f} u(\rho_f)\right)^2 + \left(\frac{\partial \rho_{nf}}{\partial \rho_{nf}} u(\rho_{nf})\right)^2} \quad (3.11)$$

Onde a incerteza padrão da massa do grafeno e do fluido base é igual a incerteza da balança, não considerando a existência de correlação entre as medidas já que as leituras foram feitas independentemente.

$$u(\rho_f) = u(\rho_{nf}) = u(\rho_{nf}) \quad (3.12)$$

Portanto temos que a incerteza da fração volúmica é determinada pela seguinte equação:

$$u_c(\rho_{nf}) = \sqrt{\left(\frac{\partial \rho_{nf}}{\partial \rho_f} u(\rho_f)\right)^2 + \left(\frac{\partial \rho_{nf}}{\partial \rho_{nf}} u(\rho_{nf})\right)^2} \quad (3.13)$$

Os coeficientes de sensibilidade encontram-se determinados no anexo B.

A fração mássica determina-se pela seguinte equação:

$$\% = \frac{\quad}{\quad + \quad} \times 100 \quad (3.14)$$

A incerteza para a fração mássica foi determinada pela equação seguinte estando os coeficientes de sensibilidade determinados no anexo B.

$$(\% \quad) = (\quad) \sqrt{\left(\frac{\%}{\quad}\right)^2 + \left(\frac{\%}{\quad}\right)^2} \quad (3.15)$$

Foram preparadas as seguintes frações volúmicas de grafeno em soro fisiológico, tabela 3.2.

Tabela 3.2 - Resumo das frações volúmicas e das frações mássicas com as suas incertezas associadas e o desvio relativo

Amostra	$\phi$ pretendida	$\phi$ real	$\mu(\phi)$	$\delta(\phi)$	$\epsilon_{r\%}$	%w	$\mu(\%w)$
<b>A</b>	0,05%	0,0408%	$1,5 \times 10^{-4}$	0,0092	22,7%	0,0893%	$3,2 \times 10^{-4}$
<b>B</b>	0,1%	0,1004%	$3,1 \times 10^{-4}$	0,0004	0,42%	0,2197%	$6,8 \times 10^{-4}$
<b>C</b>	0,3%	0,3029%	$3,1 \times 10^{-4}$	0,0029	0,95%	0,6611%	$6,8 \times 10^{-4}$
<b>D</b>	0,5%	0,5009%	$1,7 \times 10^{-4}$	0,0009	0,18%	1,0908%	$3,7 \times 10^{-4}$

### 3.3. Técnicas e equipamento

#### 3.3.1. Densidade

Para o cálculo da densidade relativa do nanofluido foi utilizado o método do picnómetro.

Esta metodologia utiliza um pequeno frasco de vidro construído e calibrado de forma que o volume do fluido no seu interior seja conhecido e invariável.

A tampa do picnómetro é perfurada e permite o vazamento de fluido sempre que ocorre expansão do mesmo, fruto da variação da temperatura.



Figura 3.3 - Picnómetro com um volume de 25 ml.

A massa volúmica (ou densidade absoluta) de uma substância é dada pela razão da sua massa pelo seu volume:

$$= \text{---} \quad (3.16)$$

A densidade relativa de uma substância A em relação a um outra B, representada por  $\rho_{AB}$  é definida pela razão das suas massas volúmicas, de acordo com:

$$= \text{---} \quad (3.17)$$

Neste procedimento foram utilizados picnómetros de volume conhecido e previamente calibrado, com o intuito de calcular a densidade do fluído base e do nanofluído.

O processo de medição baseou-se em múltiplas iterações dos seguintes passos, para uma determinada temperatura:

- 1) Aferição da massa do picnómetro vazio ( $m_0$ )
- 2) Aferição da massa do picnómetro cheio com fluído base ( $m_1$ )
- 3) Aferição da massa do picnómetro cheio com nanofluído ( $M$ )

A densidade pode então ser aferida utilizando a seguinte equação:

$$= \frac{\text{---}}{2} \quad (3.18)$$

As massas volúmicas foram previamente determinadas da seguinte forma:

$$\rho_2 = \frac{\rho_1 - \rho_0}{\rho_1 - \rho_0} \quad (3.19)$$

$$= \frac{\rho - \rho_0}{\rho_1 - \rho_0} \quad (3.20)$$

$$= \frac{\rho - \rho_0}{\rho_1 - \rho_0} \quad (3.21)$$

A determinação da densidade do nanofluido e da água destilada foi realizada com múltiplos ensaios em diferentes temperaturas, no intervalo compreendido entre os 20 °C e os 45 °C, em incrementos de 5 °C.

O material utilizado neste procedimento foi:

- Picnómetro calibrado
  - Picnómetro 25cm<sup>3</sup>
  - Picnómetro 10 cm<sup>3</sup>
- Banho com unidade de regulação de temperatura;
- Termómetro de precisão com resolução 0,1 °C;
- Balança analítica com resolução 0,0001 g;
- Seringa.

### 3.3.2. Viscosidade

Para o cálculo da viscosidade do nanofluido foi utilizado o método do viscosímetro de *Cannon-Fenske* (figura 3.4).

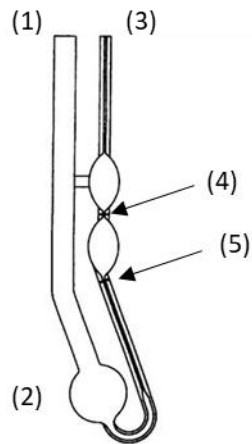


Figura 3.4 - Esquema de viscosímetro de *Cannon-Fenske*

Esta metodologia utiliza um volume conhecido do fluido a estudar. Este fluido é introduzido no tubo de ventilação (1) que se irá acumular no reservatório (2).

Com o auxílio de uma bomba de sucção, aplicada no tubo (3), gera-se uma pressão que irá aspirar o fluido. O fluido é aspirado ao longo do capilar até ultrapassar a marca de referência (4). Nesse momento, a aspiração é interrompida e o fluido escorre por ação da força gravitacional. Para aferir a viscosidade deve-se medir o tempo de escoamento entre as duas marcas que se encontram assinaladas no viscosímetro (4) e (5).

No presente trabalho foi utilizado um viscosímetro com banho (figura 3.5). Este equipamento permite a realização destes ensaios num ambiente de temperatura controlado, que pode ser incrementado através da resistência incorporada.



Figura 3.5 - Viscosímetro com bomba de sucção e unidade controladora de temperatura

A determinação da viscosidade do nanofluido foi realizada com múltiplos ensaios em diferentes temperaturas, no intervalo compreendido entre os 20 °C e os 45 °C, em incrementos de 5 °C.

O material utilizado neste procedimento foi:

- Viscosímetro com banho térmico controlado;
- Unidade de regulação de temperatura;
- Termómetro de precisão com resolução 0,5 °C;
- Cronómetro *AnyTime* XL-010 com resolução: 0,01 s.

### **3.3.3. Condutividade elétrica**

A capacidade de uma solução em conduzir corrente elétrica depende da presença de portadores de carga (iões), da concentração destes na solução, assim como a sua mobilidade e valência. Outro fator que influencia também a condutividade é a temperatura.

A condutividade é habitualmente medida em soluções aquosas de eletrólitos que são os componentes que contêm os iões e, portanto, podem ionizar a solução. Para medir a condutividade de uma solução aplica-se uma corrente alternada a dois eléctrodos inertes e submersos na solução, e seguidamente faz-se a medição da tensão resultante ao longo da solução.

Durante este processo, os catiões movimentam-se em direção ao eléctrodo negativo enquanto os aniões são atraídos para o eléctrodo positivo e assim a solução torna-se um condutor elétrico como representado na figura 3.6. A intensidade da corrente elétrica que atravessa a solução depende da resistência elétrica associada a este.

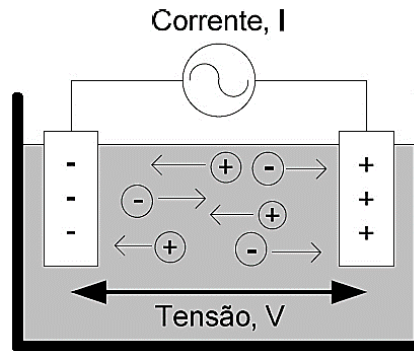


Figura 3.6 - Movimento dos íões numa solução devido à tensão aplicada.

A tensão aplicada entre os elétrodos é usualmente alternada, permitindo assim prevenir qualquer tipo de alteração na amostra devido ao movimento dos íões e das reações eletromecânicas nos elétrodos. A polaridade muda frequentemente e o suficiente para que os íões não se movam ou reajam significativamente. Os sistemas de medição devem controlar a intensidade de corrente, a tensão aplicada e a frequência de trabalho para minimizar os erros associados à polarização e capacitância dos elétrodos.

Aplicando a lei de Ohm, a resistência  $R$  entre dois elétrodos de uma solução é definida por:

$$R = \frac{V}{I} \quad (3.22)$$

onde a unidade da resistência é Ohm ( $\Omega$ ), da tensão  $V$  o Volt (V) e da intensidade de corrente  $I$  é o Ampere (A). A condutância é definida como sendo o inverso da resistência ( $R$ ) e designa-se pela letra  $G$ , sendo a sua unidade no SI o Siemens (S):

$$G = \frac{1}{R} \quad (3.23)$$

A condutividade da solução está sempre dependente do valor da condutância medido. Depende também da área da superfície dos elétrodos utilizados e da distância entre eles. A relação entre estes dois fatores é incluída numa constante geométrica definida por  $K_C$  e denominada constante de célula, a qual está relacionada com a distância entre os elétrodos. Pode-se então definir a condutividade através da seguinte equação:

$$= \frac{1}{=} \quad (3.24)$$

O procedimento prático implementado fez uso de um condutivímetro de multiparâmetros, que, entre outros, permitir fazer medições de condutividade elétrica. O equipamento é da marca *Hanna Instruments*, modelo HI-2550 pH/ORP/ISE, EC/TDS/NaCl, figura 3.7.



Figura 3.7 - Condutivímetro HI-2550, mede em simultâneo o pH, a condutividade elétrica e a temperatura (77)

O equipamento possui uma sonda de condutividade que deve ser mergulhada no fluido em análise, devendo ser assegurado que não existe presença de bolhas de ar pois estas afetarão as medições. O frasco a utilizar deverá ter dimensão suficiente para permitir a inserção da sonda, bem como a agitação necessária para remover as bolhas de ar.

Em cada medição o equipamento devolve o valor da condutividade (no modo EC), bem como a temperatura a que foi feita a medição. A determinação da condutividade elétrica do nanofluido foi realizada com múltiplos ensaios em diferentes temperaturas, no intervalo compreendido entre os 20 °C e os 45 °C, em incrementos de 5 °C.

## CAPÍTULO 4 | ANÁLISE DE RESULTADOS

## 4. Análise de resultados

### 4.1. Densidade

Foi estudada a variação da densidade dos nanofluidos em função da temperatura, utilizando o método do picnómetro. Como os picnómetros existentes em laboratório não são calibrados procedeu-se inicialmente à sua calibração.

#### 4.1.1. Calibração do picnómetro

O processo de calibração do picnómetro utiliza a pesagem de água destilada contida no picnómetro e a sua comparação com os valores teóricos da densidade para deste modo identificar o volume real contido no interior do picnómetro. Os passos do processo de calibração são os seguintes:

- Com referido, utiliza-se água destilada no processo de calibração. Para eliminar gases dissolvidos na água, esta é aquecida até ao ponto de ebulição durante alguns minutos.
- Arrefecimento da água destilada até à temperatura ambiente.
- Registo da temperatura ambiente.
- Pesagem do picnómetro vazio e seco.
- Pesagem do picnómetro cheio com a água destilada preparada. Neste passo é importante certificar que todo o excesso de água foi removido e seco, bem como não existe a presença de bolhas de ar no interior do picnómetro.
- O processo de pesagem é repetido múltiplas vezes.
- A diferença entre a massa do picnómetro com água destilada com a massa do picnómetro vazio dá-nos a massa da água destilada contida no picnómetro.
- Estes valores são depois utilizados na equação (3.10), juntamente com os valores teóricos da densidade da água destilada para a temperatura das dimensões, por forma a determinar o volume real do picnómetro.

### 4.1.2. Densidade do nanofluido

Com base na metodologia descrita no capítulo dos procedimentos, foi calculada a densidade do nanofluido em diferentes concentrações de massa volúmica (0,05%, 0,1%, 0,3% e 0,5%). em função da temperatura. Os valores médios obtidos encontram-se na tabela 4.1.

Tabela 4.1 - Densidade do nanofluido com diferentes frações volúmicas em função da temperatura

<i>T/K</i>	Soro fisiológico $\rho/g\text{ cm}^{-3}$	0,05% $\rho/g\text{ cm}^{-3}$	0,10% $\rho/g\text{ cm}^{-3}$	0,30% $\rho/g\text{ cm}^{-3}$
293,15	1,0024	1,0042	1,0053	1,0075
298,15	1,0016	1,0039	1,0047	1,0064
303,15	0,9986	1,0028	1,0038	1,0052
308,15	0,9970	1,0011	1,0009	1,0029
313,15	0,9950	0,9997	0,9999	1,0009

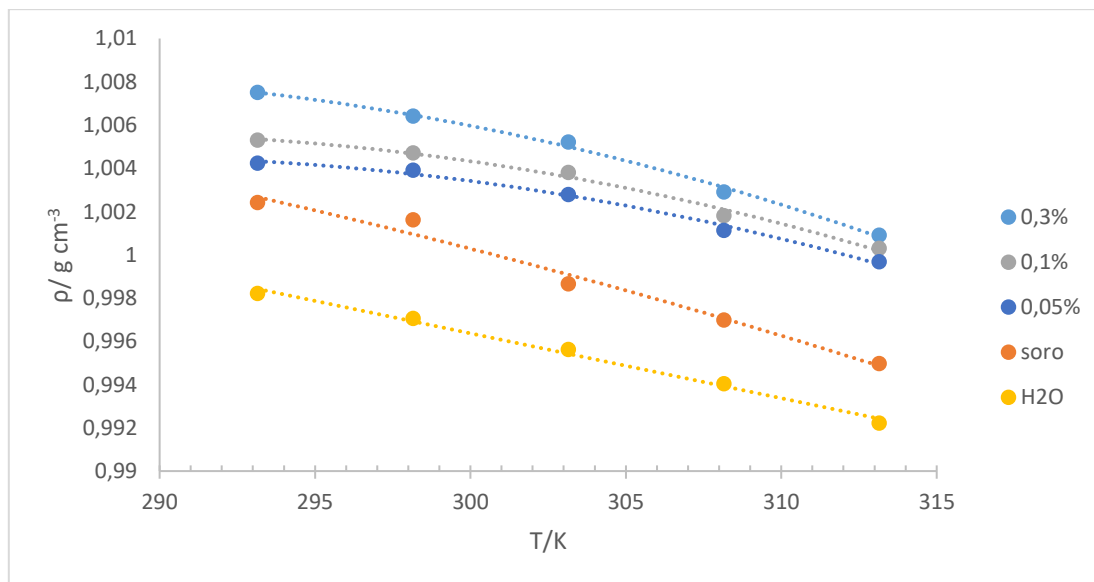


Figura 4.1 – Massa volúmica do soro fisiológico e dos nanofluidos de 0,05%, 0,1% e 0,3% (V) de grafeno em soro fisiológico.

Verifica-se um aumento da massa volúmica no soro fisiológico devido à presença das nanopartículas como se pode observar pela figura 4.1.

O comportamento da massa volúmica ajusta-se a uma função polinomial de 2º grau com coeficientes de correlação aceitáveis, tabela 4.2.

Tabela 4.2 – Ajuste polinomial de 2º ordem da massa volúmica do nanofluido com diferentes frações volúmicas e os coeficientes de correlação.

Fluido	Ajuste matemático aos dados experimentais	Coefficiente de correlação
Água destilada	$\rho = -0,0003T + 1,0874$	0,9925
Soro fisiológico	$\rho = -4 \times 10^{-6} T^2 + 0,0017 T + 0,7959$	0,9849
Nanofluido de 0,05%	$\rho = -8 \times 10^{-6} T^2 + 0,0048 T + 0,3053$	0,9942
Nanofluido de 0,1%	$\rho = -9 \times 10^{-6} T^2 + 0,0051 T + 0,2702$	0,9919
Nanofluido de 0,3%	$\rho = -8 \times 10^{-6} T^2 + 0,0047 T + 0,3448$	0,9966

Na gama de temperaturas de estudo a água destilada apresenta um comportamento linear em relação aos outros fluido no entanto na literatura para uma gama de temperaturas maior, a água tem um comportamento que se ajusta a um polinómio.

## 4.2. Viscosidade

Foi estudada a variação da viscosidade cinemática do nanofluidos em função da temperatura. O estudo realizado pretende comparar a influencia das nanopartículas nas propriedades do fluido base. Para tal, foi primeiramente estudado a variação da viscosidade do soro fisiológico 0,9%.

O estudo foi realizado para o intervalo de temperaturas compreendido entre os 20 °C e os 45 °C, em incrementos de 5 °C.

### 4.2.1. Calibração do viscosímetro

A calibração do viscosímetro para a água destilada permite a obtenção da sua constante de capilaridade, constante que posteriormente será utilizada para determinar a viscosidade das amostras em estudo.

O procedimento de calibração compreende os seguintes passos:

- Determinar o tempo de escoamento do fluído para uma determinada temperatura, com a realização de cinco medições de temperatura para diluição de erros;
- O processo é repetido para as diversas temperaturas em estudo;

Posteriormente, para obtenção da capilaridade do tubo,  $C$ , recorreu-se à equação (4.1), que relaciona a viscosidade teórica do fluído,  $\nu$ , para uma determinada temperatura, com o tempo de escoamento  $T_{med}$  medido experimentalmente.

$$= \text{---} \quad (4.1)$$

Os valores teóricos da viscosidade da água destilada em função da temperatura encontram-se no anexo C.

#### 4.2.1.1. Calibração do viscosímetro 50

Tabela 4.3 - Dados relativos à calibração do viscosímetro com água destilada – viscosímetro 50 (nº 35)

T / K	$\eta$ / cSt	t (s)	t_méd (s)	C / cSts <sup>-2</sup>
<b>293,15</b>	1,002	250,03	250,62	3,999x10 <sup>-3</sup>
		250,69		
		251,15		
<b>298,15</b>	0,892	228,16	228,3867	3,904x10 <sup>-3</sup>
		227,47		
		229,53		
<b>303,15</b>	0,801	204,04	204,45	3,915x10 <sup>-3</sup>
		204,5		
		204,81		
<b>308,15</b>	0,724	185,59	186,14	3,890x10 <sup>-3</sup>
		186,28		
		186,54		
<b>313,15</b>	0,659	169,16	169,71	3,884x10 <sup>-3</sup>
		169,5		
		170,47		
<b>318,15</b>	0,603	155,88	156,7433	3,847x10 <sup>-3</sup>
		156,78		
		157,57		
<b>323,15</b>	0,554	143,79	144,5	3,835x10 <sup>-3</sup>
		144,56		
		145,15		
<b>328,15</b>	0,511	133,81	134,6967	3,795 x10 <sup>-3</sup>
		134,75		
		135,53		
<b>333,15</b>	0,474	124,28	124,9767	3,790 x10 <sup>-3</sup>
		125,03		
		125,62		

Tabela 4.4 – Dados relativos à calibração do viscosímetro com água destilada – viscosímetro 50 (nº 38)

T / K	$\eta$ / cSt	t (s)	t_méd (s)	C / cSts <sup>-2</sup>
<b>293,15</b>	1,002	267,5	267,133	$3,752 \times 10^{-3}$
		266,9		
		267,00		
<b>298,15</b>	0,892	239,34	239,550	$3,722 \times 10^{-3}$
		239,59		
		239,72		
<b>303,15</b>	0,801	214,62	215,250	$3,719 \times 10^{-3}$
		215,41		
		215,72		
<b>308,15</b>	0,724	195,69	196,270	$3,689 \times 10^{-3}$
		196,18		
		196,94		
<b>313,15</b>	0,659	178,37	179,093	$3,680 \times 10^{-3}$
		179,19		
		179,72		
<b>318,15</b>	0,603	164,22	165,270	$3,649 \times 10^{-3}$
		165,5		
		166,09		
<b>323,15</b>	0,554	151,44	152,490	$3,634 \times 10^{-3}$
		152,66		
		153,37		
<b>328,15</b>	0,511	141,53	142,103	$3,597 \times 10^{-3}$
		142,13		
		142,65		
<b>333,15</b>	0,474	131,31	132,190	$3,583 \times 10^{-3}$
		132,16		
		133,1		

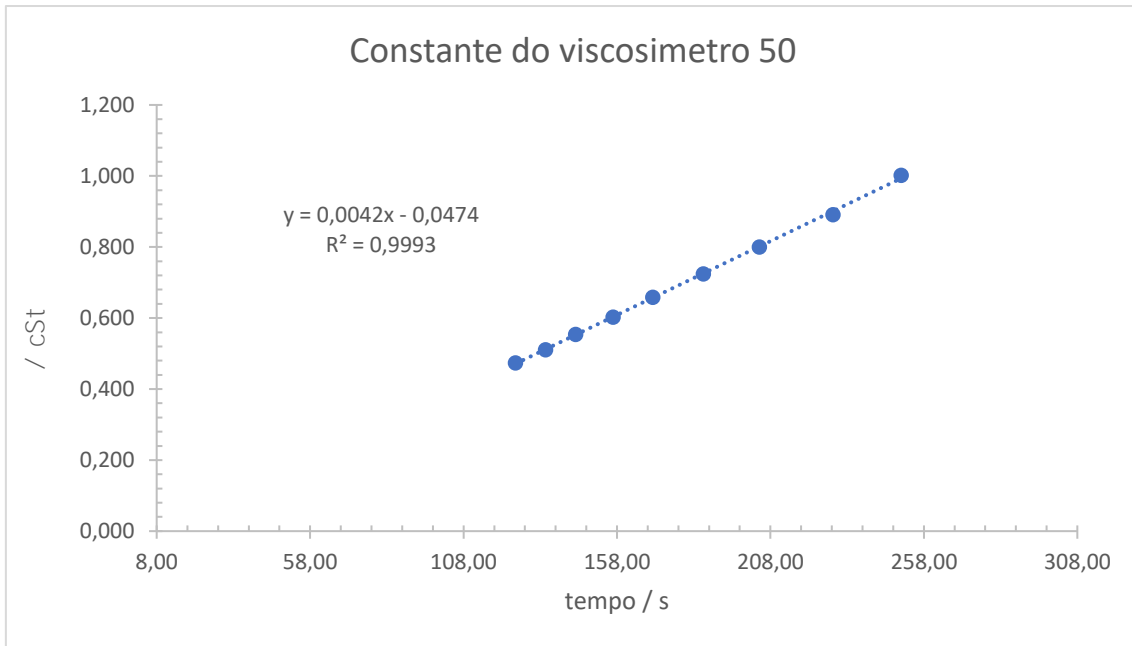


Figura 4.2- Viscosidade da água em função do tempo, com o viscosímetro 50 (nº35).

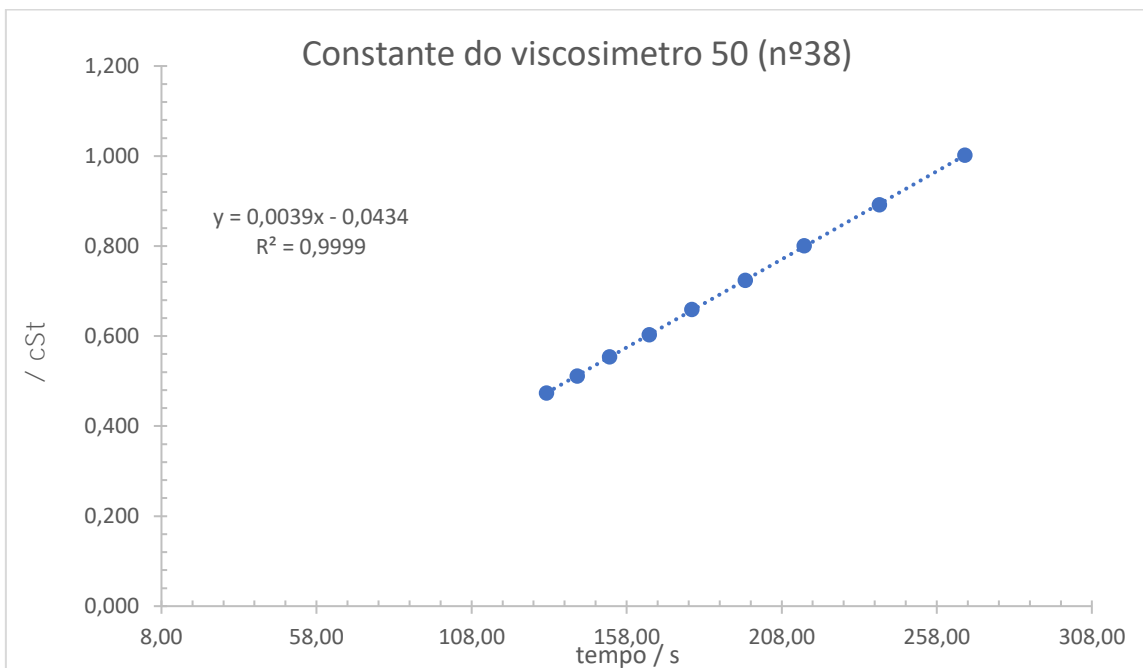


Figura 4.3 - Viscosidade da água em função do tempo, com o viscosímetro 50 (nº38).

### 4.2.1.2. Calibração do viscosímetro 200

Tabela 4.5 – Dados relativos à calibração do viscosímetro com água destilada – viscosímetro 200 (nº 182)

T / K	$\eta$ / cSt	t (s)	t_méd (s)	C / cSts <sup>-2</sup>
<b>293,15</b>	1,002	12,22	12,29	8,153x10 <sup>-2</sup>
		12,38		
		12,28		
<b>298,15</b>	0,892	11,28	11,22	7,947x10 <sup>-2</sup>
		11,25		
		11,13		
<b>303,15</b>	0,801	10,56	10,53	7,602x10 <sup>-2</sup>
		10,53		
		10,50		
<b>308,15</b>	0,724	9,84	9,85	7,349x10 <sup>-2</sup>
		9,91		
		9,81		
<b>313,15</b>	0,659	9,50	9,49	6,948x10 <sup>-2</sup>
		9,53		
		9,43		
<b>318,15</b>	0,603	8,87	8,84	6,821x10 <sup>-2</sup>
		8,84		
		8,81		

Tabela 4.6 – Dados relativos à calibração do viscosímetro com água destilada – viscosímetro 200 (n° 183)

T / K	$\eta$ / cSt	t (s)	t_méd (s)	C / cSts <sup>-2</sup>
<b>293,15</b>	1,002	12,06	12,093	$8,288 \times 10^{-2}$
		12,12		
		12,10		
<b>298,15</b>	0,892	11,12	11,127	$8,014 \times 10^{-2}$
		11,13		
		11,13		
<b>303,15</b>	0,801	10,37	10,350	$7,734 \times 10^{-2}$
		10,37		
		10,31		
<b>308,15</b>	0,724	9,66	9,643	$7,509 \times 10^{-2}$
		9,62		
		9,65		
<b>313,15</b>	0,659	9,06	9,097	$7,246 \times 10^{-2}$
		9,13		
		9,10		
<b>318,15</b>	0,603	8,66	8,690	$6,939 \times 10^{-2}$
		8,69		
		8,72		

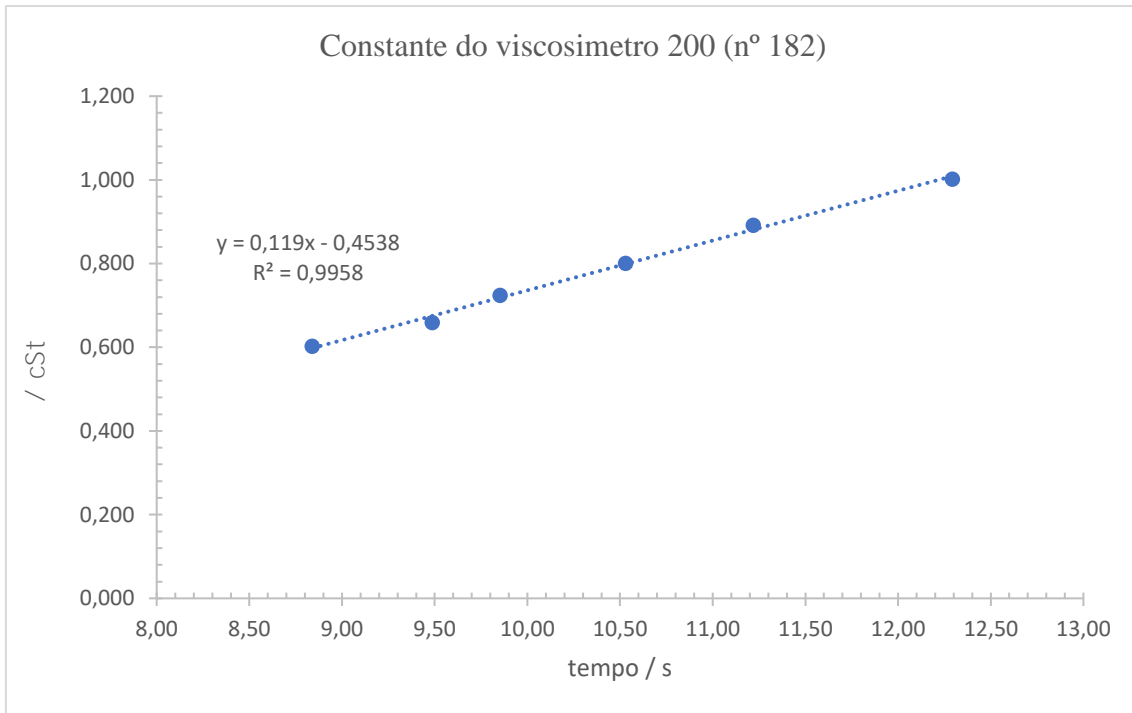


Figura 4.4 - Viscosidade da água em função do tempo, com o viscosímetro 200 (nº 182).

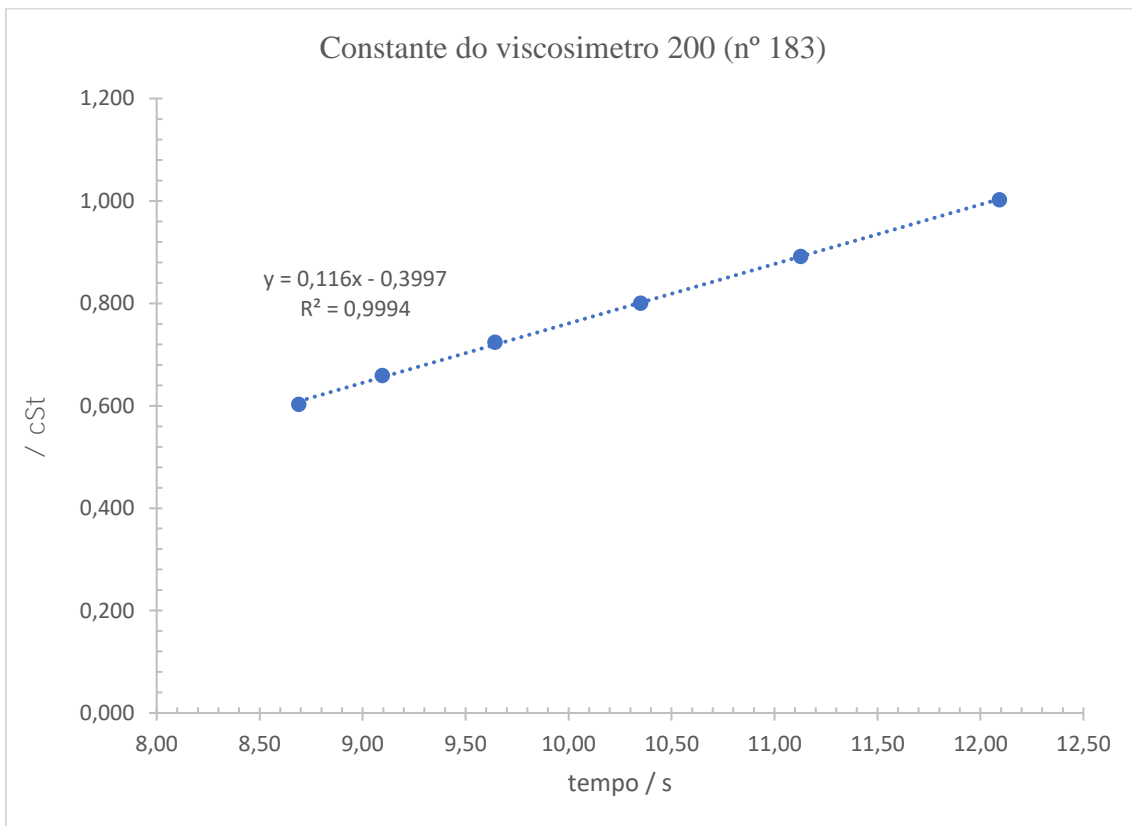


Figura 4.5 - Viscosidade da água em função do tempo, com o viscosímetro 200 (nº 183).

### 4.3. Viscosidade do Soro fisiológico

Tabela 4.7 - Determinação da viscosidade cinemática do soro fisiológico

T/K	C / cSts <sup>-2</sup>	t_méd / s	/ cSt	μ(v) / cSt
293,15	8,288x10 <sup>-2</sup>	11,68	0,9679	0,0028
298,15	8,014x10 <sup>-2</sup>	10,74	0,8604	0,0019
308,15	7,509x10 <sup>-2</sup>	9,34	0,7012	0,0015
318,15	7,246x10 <sup>-2</sup>	8,31	0,6022	0,0023

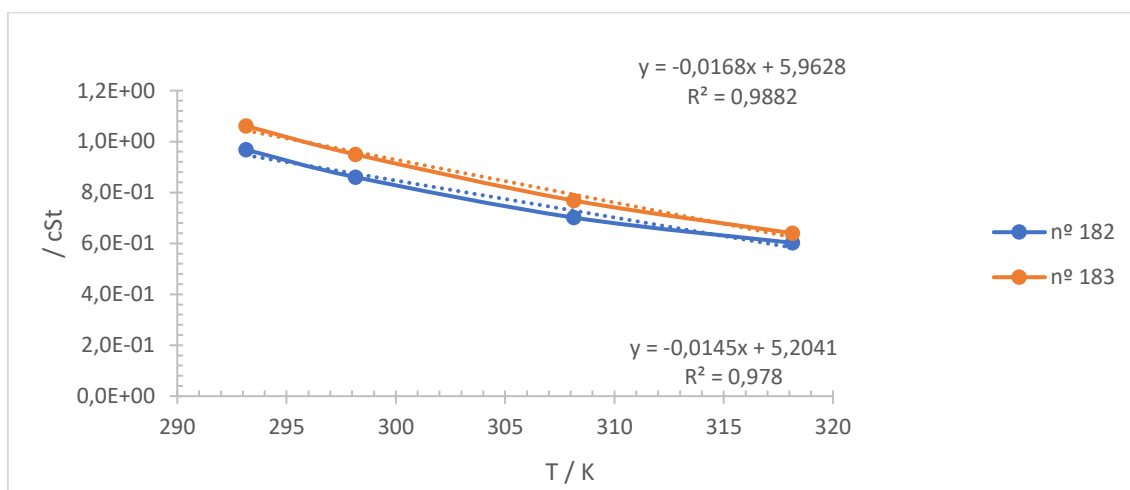


Figura 4.6 - Variação da viscosidade do soro fisiológico em função da temperatura.

Das figuras 4.4 e 4.5 verifica-se que existe uma dependência linear da constante do viscosímetro com a temperatura de trabalho, o valor de C não é constante em toda a gama de temperaturas usadas, portanto para determinar a viscosidade dos fluidos a uma determinada temperatura usou-se a constante C associada a mesma. É espectável a ocorrência devido a dilatação volumétrica do vidro face à temperatura.

#### 4.4. Viscosidade cinemática e dinâmica

Após a calibração dos viscosímetros e a posterior determinação da viscosidade do fluido base (tabela 4.8), procedeu-se a determinação da viscosidade cinemática e dinâmica do nanofluido com diferentes frações volúmicas de grafeno.

Tabela 4.8 - Viscosidade cinemática e dinâmica do soro fisiológico

T/K	$\rho$ /gcm <sup>-3</sup>	/ cSt	$\eta$ / mPa · s
293,15	1,0024	0,9679	0,9702
298,15	1,0016	0,8604	0,8618
308,15	0,9986	0,7012	0,7002
318,15	0,997	0,6022	0,6004

Para esta etapa foram executadas cinco medições de tempo de escoamento para cada temperatura e a posterior determinação da viscosidade utilizando os valores de obtidos na calibração dos viscosímetros. O volume de amostra introduzido nos viscosímetros foi de aproximadamente 5 mL para cada situação e as temperaturas consideradas estavam compreendidas entre os 293.15 e 318.15 K.

Tabela 4.9 - Viscosidade cinemática nanofluido de 0,05% grafeno

T/K	C / cSts <sup>-2</sup>	t_méd / s	/ cSt	$\mu(v)$ / cSt
<b>293,15</b>	8,288x10 <sup>-2</sup>	7,08	0,5868	0,0055
<b>298,15</b>	8,014x10 <sup>-2</sup>	5,14	0,4119	0,0046
<b>303,15</b>	7,509x10 <sup>-2</sup>	4,46	0,3349	0,0043
<b>308,15</b>	7,246x10 <sup>-2</sup>	3,59	0,2598	0,0070

Tabela 4.10 - Viscosidade cinemática nanofluido de 0,1% grafeno

T/K	C / cSts <sup>-2</sup>	t_méd / s	/ cSt	$\mu(v)$ / cSt
<b>293,15</b>	8,288x10 <sup>-2</sup>	10,004	0,8291	0,0111
<b>298,15</b>	8,014x10 <sup>-2</sup>	8,202	0,6573	0,0077
<b>303,15</b>	7,509x10 <sup>-2</sup>	6,820	0,5121	0,0082
<b>308,15</b>	7,246x10 <sup>-2</sup>	5,892	0,4269	0,0068

Tabela 4.11 - Viscosidade cinemática nanofluido de 0,3% grafeno

T/K	C / cSts <sup>-2</sup>	t_méd / s	/ cSt	$\mu(v)$ / cSt
<b>293,15</b>	$8,288 \times 10^{-2}$	14,102	1,1688	0,0054
<b>298,15</b>	$8,014 \times 10^{-2}$	12,682	1,0163	0,0055
<b>303,15</b>	$7,509 \times 10^{-2}$	10,086	0,7573	0,0072
<b>308,15</b>	$7,246 \times 10^{-2}$	8,486	0,6149	0,0030

Tabela 4.12 - Viscosidade cinemática nanofluido de 0,5% grafeno

T/K	C / cSts <sup>-2</sup>	t_méd / s	/ cSt	$\mu(v)$ / cSt
<b>293,15</b>	$8,288 \times 10^{-2}$	27,912	2,3134	0,1218
<b>298,15</b>	$8,014 \times 10^{-2}$	22,948	1,8391	0,0898
<b>303,15</b>	$7,509 \times 10^{-2}$	17,436	1,3092	0,0491
<b>308,15</b>	$7,246 \times 10^{-2}$	11,342	0,8218	0,0256

Na figura seguinte pode-se observar o comportamento da viscosidade cinemática em função da temperatura para as diferentes frações volúmicas, constatando o aumento da viscosidade com o aumento da fração volúmica, e a diminuição com o aumento da temperatura.

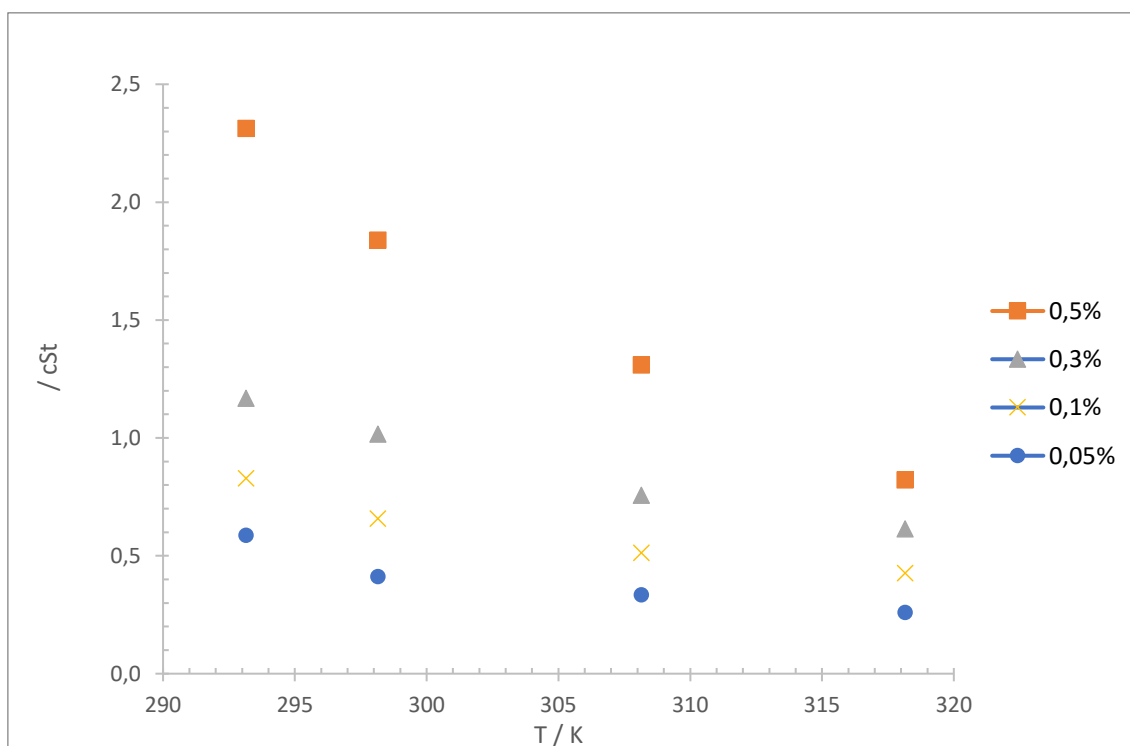


Figura 4.7 - Representação da viscosidade cinemática em função da temperatura para diferentes frações volúmicas

Com os dados experimentais da massa volúmica e da viscosidade determinada experimentalmente determinamos a viscosidade dinâmica, as tabelas seguintes apresentam os valores para as várias frações volúmicas.

Tabela 4.13 - Viscosidade dinâmica do nanofluido de 0,05% grafeno

T/K	$\rho$ /gcm <sup>-3</sup>	/ cSt	$\eta$ / mPa · s
293,15	1,0042	0,5868	0,5893
298,15	1,0039	0,4119	0,4135
308,15	1,0011	0,3349	0,3353
318,15	0,9997	0,2598	0,2597

Tabela 4.14 - Viscosidade dinâmica do nanofluido de 0,1% grafeno

T/K	$\rho$ /gcm <sup>-3</sup>	/ cSt	$\eta$ / mPa · s
293,15	1,0053	0,8291	0,8335
298,15	0,0047	0,6573	0,0031
308,15	1,0009	0,5121	0,5126
318,15	0,9999	0,4269	0,4269

Tabela 4.15 - Viscosidade dinâmica do nanofluido de 0,3% grafeno

T/K	$\rho$ /gcm <sup>-3</sup>	/ cSt	$\eta$ / mPa · s
293,15	1,0075	1,1688	1,1775
298,15	0,0064	1,0163	0,0065
308,15	1,0029	0,7573	0,7595
318,15	1,0009	0,6149	0,6154

#### 4.5. Condutividade elétrica

Foram realizadas as medições da condutividade elétrica da água destilada e do nanofluido de 0,5 % de grafeno (figura 4.9), não se apresentam as outras frações volúmicas devido a problemas técnicos com o equipamento de medida que ficou inoperante durante o desenvolvimento deste projeto.

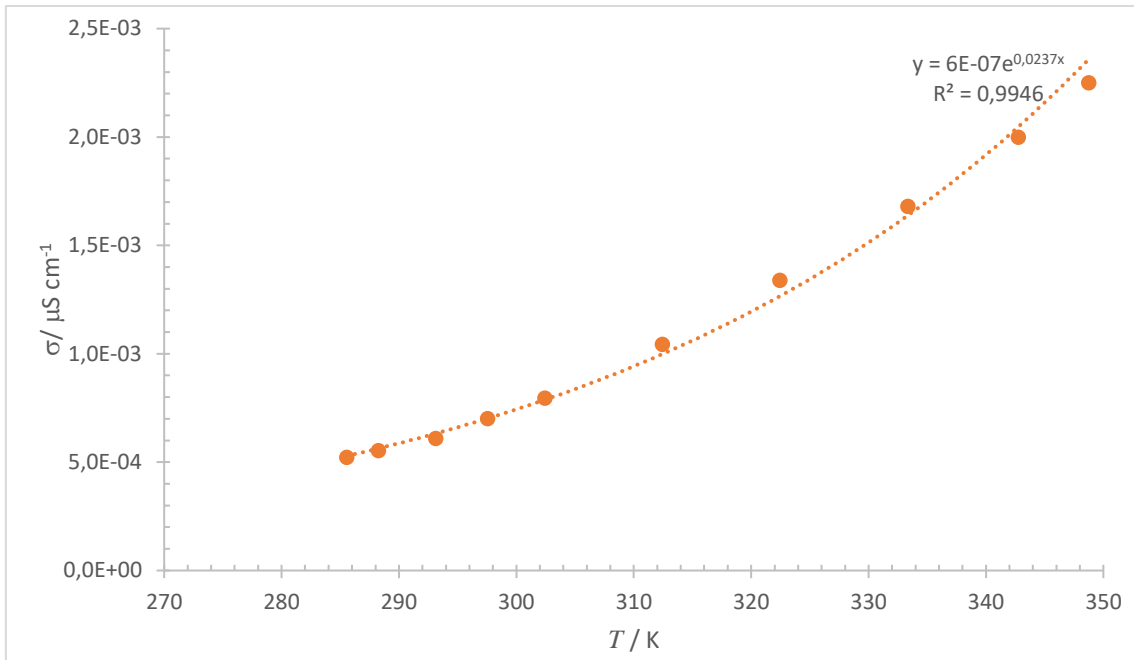


Figura 4.8 – Condutividade elétrica da água destilada em função da temperatura

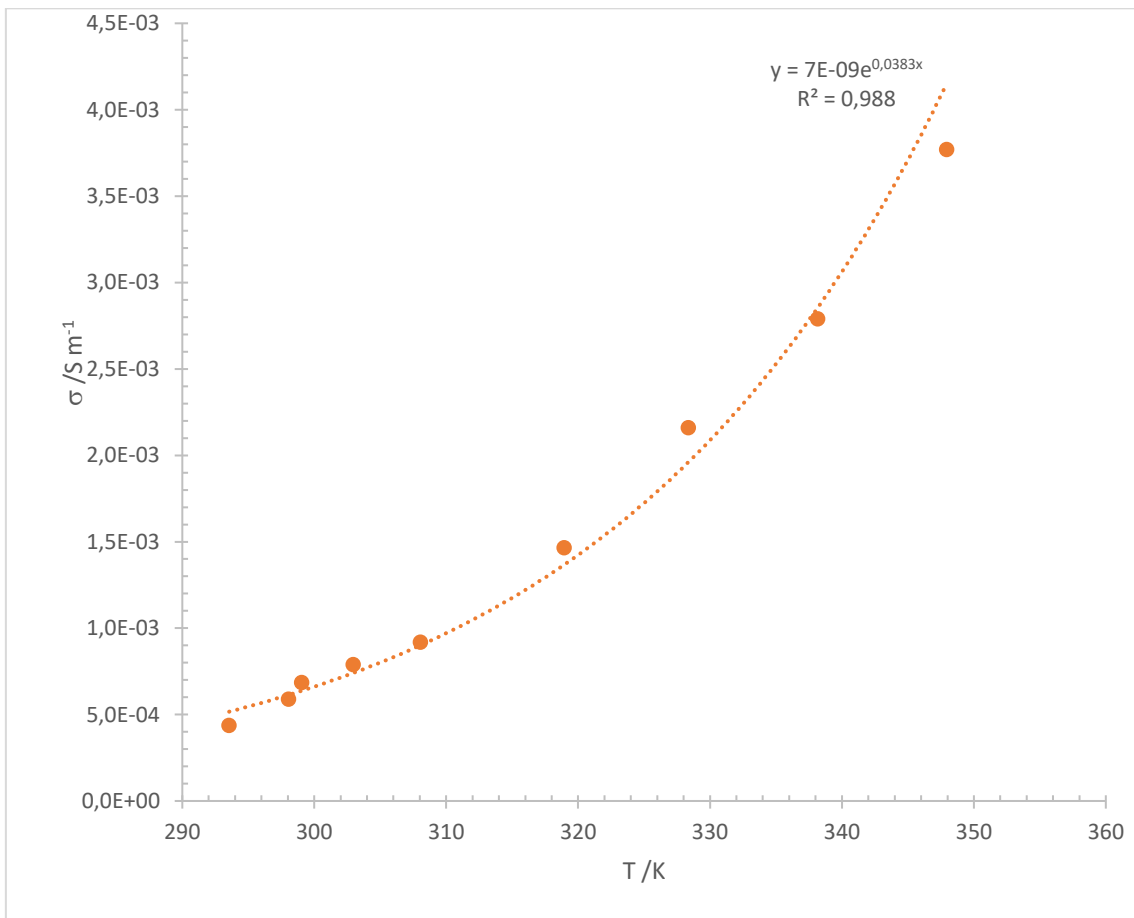


Figura 4.9 – Condutividade elétrica do nanofluido de 0,5% grafeno em água destilada em função da temperatura



## CAPÍTULO 5 | MODELOS TEÓRICOS

## 5. Modelos teóricos

### 5.1. Modelos da viscosidade

Como referido no capítulo anterior, a viscosidade é uma propriedade do fluido que caracteriza a sua resistência ao escoamento por ação de uma força deformadora e é altamente dependente da temperatura.

Existem vários modelos clássicos que tentam prever a viscosidade em suspensões sólido-líquido.

A estimativa teórica da viscosidade proposta por Einstein (78), baseia-se no princípio de esferas duras em suspensão, infinitamente diluídas e não interativas, baseado nas equações de Navier-Stokes. A viscosidade é nos dada pela equação (5.1)

$$\eta = \eta_0 (1 + 2,5 \phi) \tag{5.1}$$

- Viscosidade do nanofluido
- Viscosidade do fluido base
- Fração volúmica

Vários autores propuseram novos modelos nas décadas seguintes, baseados no trabalho de Einstein. A tabela 5.1 mostra as equações de alguns destes modelos

Tabela 5.1 – Modelos clássicos para previsão da viscosidade em suspensões sólido-líquido

Autor	Modelo	Equação
De Bruijin (1942)	$\eta = \eta_0 \left( \frac{1}{1 - 2,5 \phi + 1,552 \phi^2} \right)$	(5.2)
Vand (1948)	$\eta = \eta_0 (1 + 2,5 \phi + 7,349 \phi^2)$	(5.3)
Brinkman (1952)	$\eta = \frac{\eta_0}{(1 - \phi)^{2,5}}$	(5.4)
Batchelor (1977)	$\eta = \eta_0 (1 + 2,5 \phi + 6,2 \phi^2)$	(5.5)

Wang (1999)	$= (1 + 7,3 \phi + 123 \phi^2)$	(5.6)
Maiga (2004)	$= (1 - 0,19 \phi + 306 \phi^2)$	(5.7)
Corcine (2011)	$= \frac{1}{(1 - 34,7 \phi)^{-0,3} (1,03 \phi)}$	(5.8)

Estes modelos clássicos apresentam algumas limitações quando aplicados ao cálculo da viscosidade de nanofluidos pois não têm em consideração as características e o tamanho das nanopartículas. Deste modo, dois nanofluidos com nanopartículas diferentes (e características diferentes) e tamanhos diferentes, caso tenham a mesma concentração no fluido base, teriam viscosidades idênticas, algo que está empiricamente errado.

## 5.2. Comparação da viscosidade dinâmica com modelos clássicos

Neste subcapítulo serão apresentadas as simulações dos modelos da viscosidade dinâmica em função das frações volúmica em comparação aos dados experimentais.

### Modelo de Einstein

Foram feitas várias simulações para as diferentes frações volúmicas e para as diferentes temperaturas, tabela 5.2. o comportamento do modelo não se ajusta aos valores experimentais como se pode observar pela figura 5.1.

Tabela 5.2 – Simulação da viscosidade dinâmica pelo modelo de Einstein.

$\eta / \times 10^{-3} \text{ Pa m}^{-1}$	<b>0,9702 (20°C)</b>	<b>0,8618 (25°C)</b>	<b>0,7002 (35°C)</b>	<b>0,6004(45°C)</b>
$\phi$	$\eta_{nf}$	$\eta_{nf}$	$\eta_{nf}$	$\eta_{nf}$
<b>0,0005</b>	0,9714	0,8629	0,7011	0,6012
<b>0,001</b>	0,9726	0,8640	0,7020	0,6019
<b>0,003</b>	0,9775	0,8683	0,7055	0,6049
<b>0,005</b>	0,9823	0,8726	0,7090	0,6079

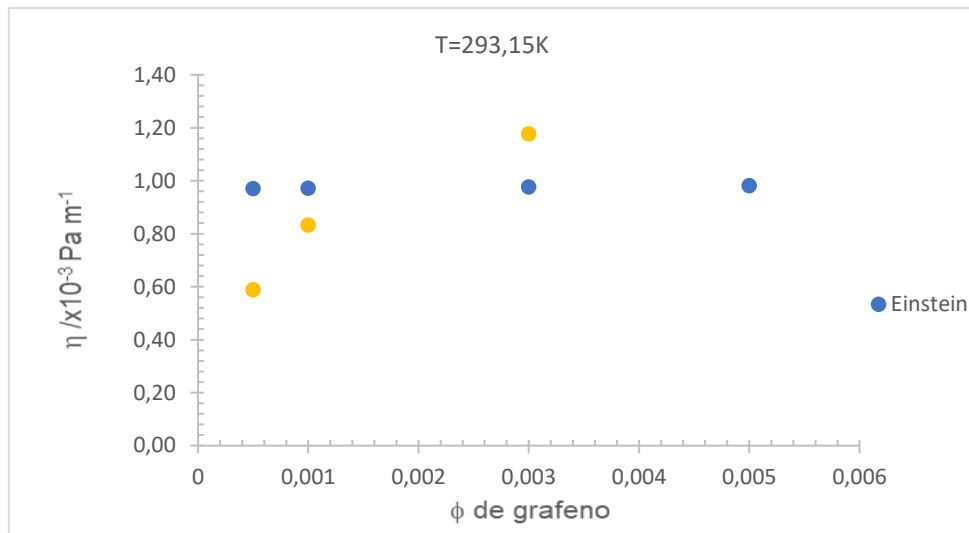


Figura 5.1 – Modelo de Einstein em função da fração volúmica para a temperatura de 293,15K, ● dados experimentais da viscosidade dinâmica.

### Modelo de Brinkman

Para o modelo de Brinkman foram realizados os meus cálculos verificando que os pontos experimentais têm um comportamento bem diferente do modelo, como se pode observar pela tabela seguinte e pela figura 5.2.

Tabela 5.3 - Simulação da viscosidade dinâmica pelo modelo de Brinkman

η /x10 <sup>-3</sup> Pa m <sup>-1</sup>	0,9702 (20°C)	0,8618 (25°C)	0,7002 (35°C)	0,6004(45°C)
φ	η <sub>nf</sub>	η <sub>nf</sub>	η <sub>nf</sub>	η <sub>nf</sub>
0,0005	0,9714	0,8629	0,7011	0,6012
0,001	0,9726	0,8640	0,7020	0,6019
0,003	0,9775	0,8683	0,7055	0,6049
0,005	0,9824	0,8727	0,7090	0,6080

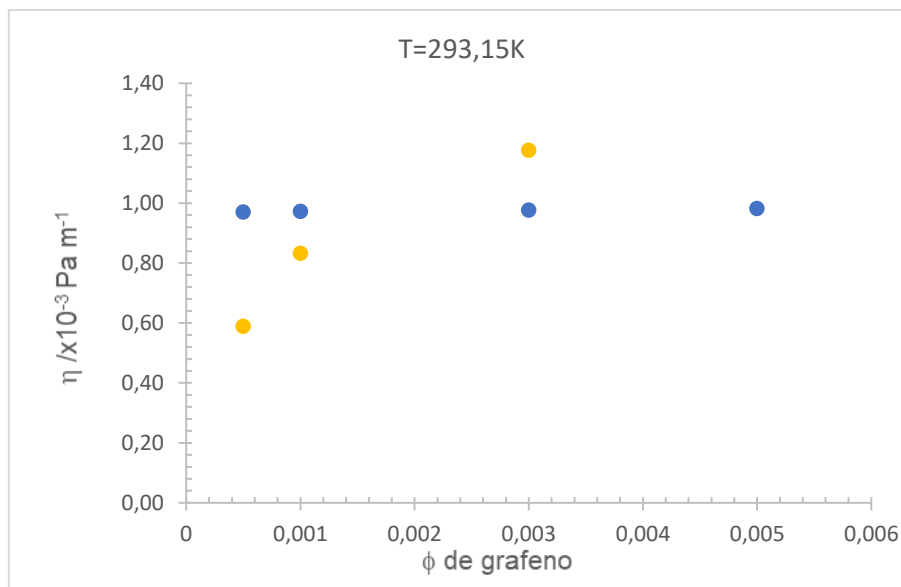


Figura 5.2 – Modelo de Brinkman em função da fração volúmica para a temperatura de 293,15K, ● dados experimentais da viscosidade dinâmica e ● os valores do modelo.

**Modelo de Maiga *et al.***

O modelo de Maiga *et al*, difere ligeiramente dos outros dois modelos anteriores, mas também não se ajusta ao nanofluido de soro fisiológico com nanopartículas de grafeno.

Tabela 5.4 - Simulação da viscosidade dinâmica pelo modelo de Maiga *et al*

$\eta / \times 10^{-3} \text{ Pa m}^{-1}$	<b>0,9702 (20°C)</b>	<b>0,8618 (25°C)</b>	<b>0,7002 (35°C)</b>	<b>0,6004(45°C)</b>
$\phi$	$\eta_{nf}$	$\eta_{nf}$	$\eta_{nf}$	$\eta_{nf}$
<b>0,0005</b>	0,9702	0,8618	0,7002	0,6004
<b>0,001</b>	0,9703	0,8619	0,7003	0,6005
<b>0,003</b>	0,9723	0,8637	0,7017	0,6017
<b>0,005</b>	0,9767	0,8676	0,7049	0,6044

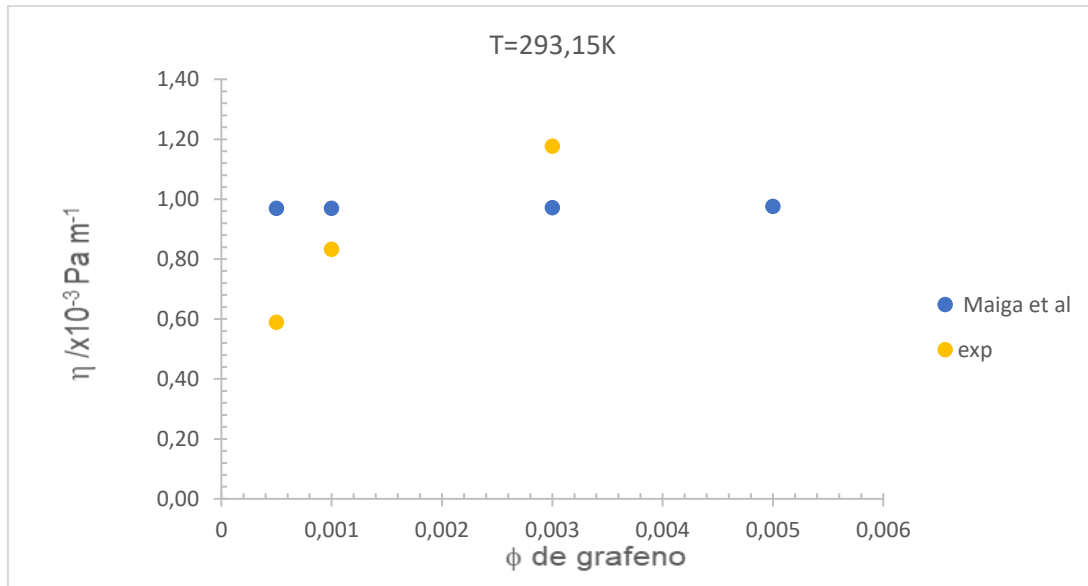


Figura 5.3 – Modelo de Maiga *et al* em função da fração volúmica para a temperatura de 293,15K, ● dados experimentais da viscosidade dinâmica, ● valores do modelo.

Na figura seguinte fez-se uma comparação entre os vários modelos, verificando que o comportamento matemático é muito semelhante entre modelos. O comportamento para as outras é idêntico.

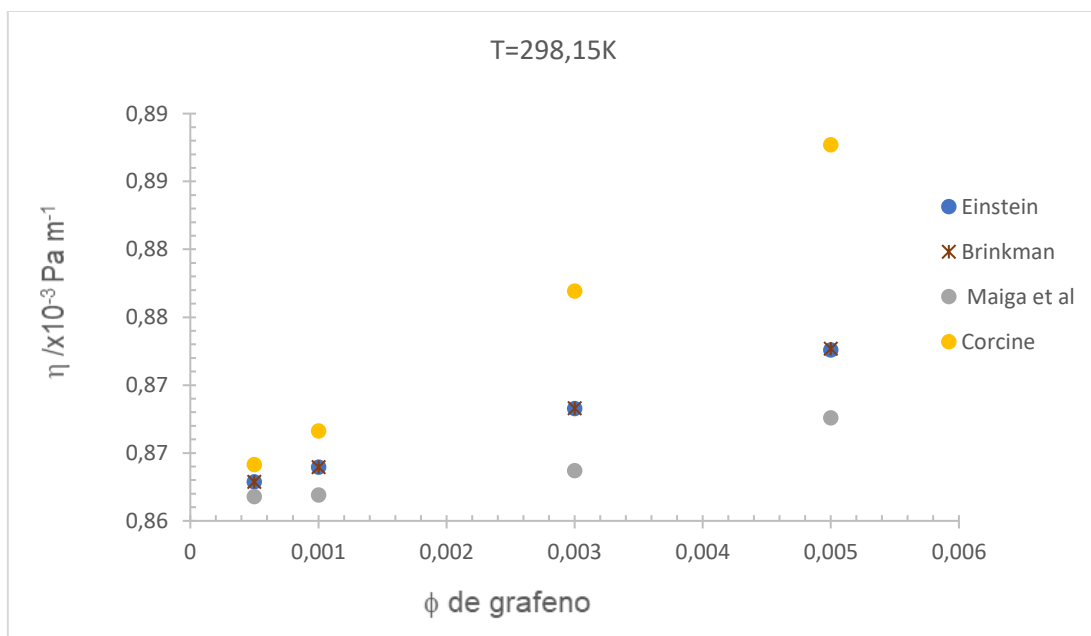


Figura 5.4 – Comparação entre os vários modelos em função da fração volúmica, para a temperatura de 298,15K.

Nas tabelas seguintes faz-se uma comparação entre os varios modelos e os dados experimentais, verificando que nenhum modelo descreve o comportamento matematico da viscosidade dinamica do nanofluido. São também apresentados os graficos com os dados experimentais e os varios modelos.

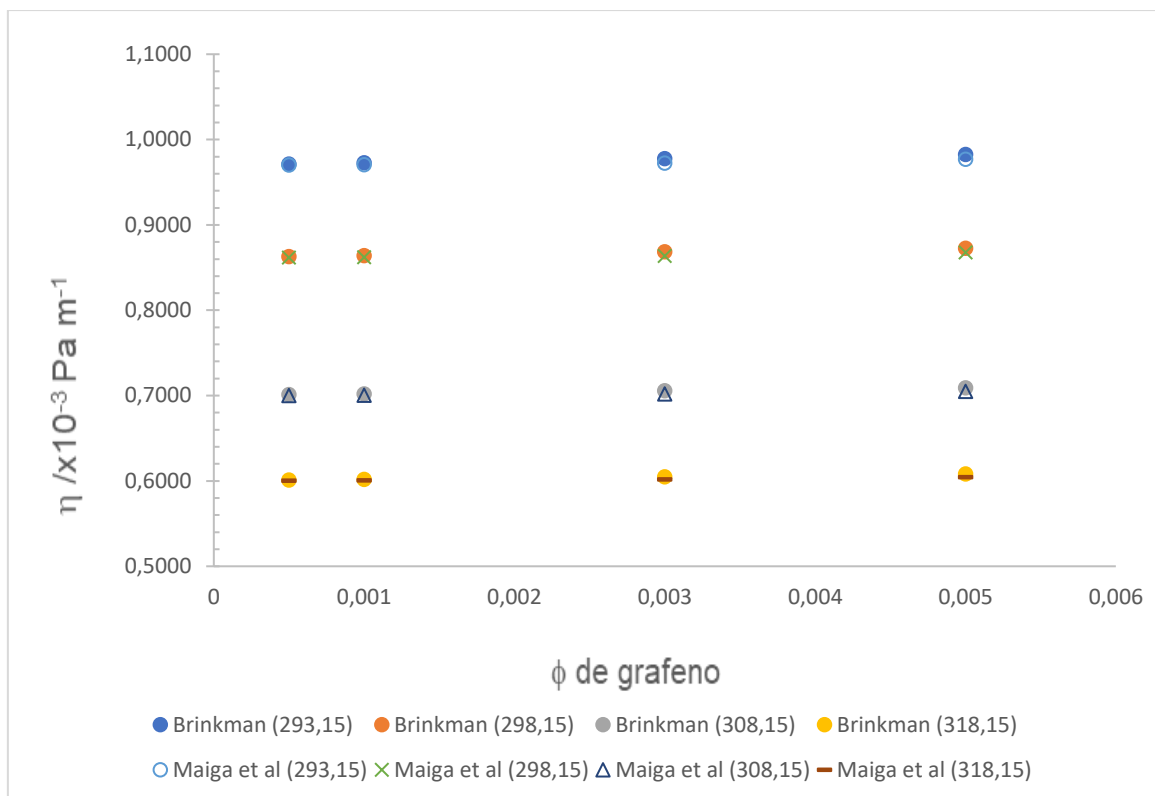


Figura 5.5 – Comparação do modelo de Brinkman com o modelo de Maiga *et al* em função da fração volúmica, para diferentes temperaturas.

Na figura seguinte são apresentados os dados experimentais da viscosidade dinâmica em função da fração volúmica para as diferentes temperaturas, o ajuste com um melhor coeficiente de correlação é um ajuste logaritmo, tabela 5.5, em que se pode observar uma tendência para um determinado valor da viscosidade independentemente da fração volúmica, o que não seria expectável.

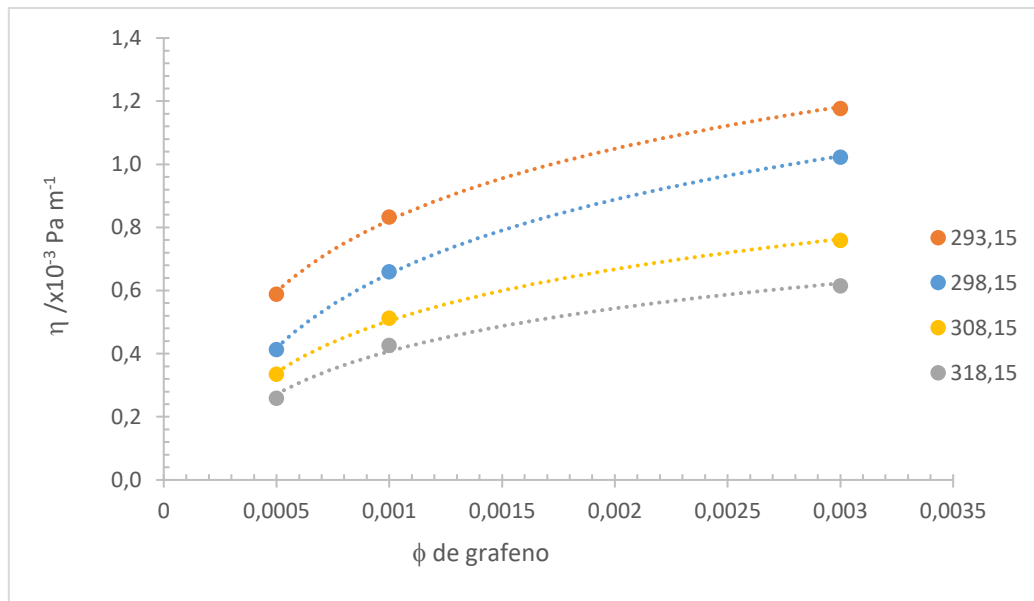


Figura 5.6 – Dados experimentais da viscosidade dinâmica em função da fração volúmica, para diferentes temperaturas.

Tabela 5.5 – Ajuste logarítmico da viscosidade dinâmica do nanofluido com diferentes frações volúmicas e os respectivos coeficientes de correlação

Temperatura	Ajuste matemático aos dados experimentais	Coefficiente de correlação
293,15K	$\eta = 0,327\ln(\phi) + 3,0811$	0,999
298,15	$\eta = 0,3391\ln(\phi) + 2,9957$	0,9996
308,15K	$\eta = 0,2357\ln(\phi) + 2,1319$	0,9942
318,15K	$\eta = 0,1961\ln(\phi) + 1,7621$	0,991

As representações gráficas dos dados experimentais com os modelos apresentados no presente trabalho encontram-se nas figuras seguinte. Observando-se que os modelos não são representativos para descrever a viscosidade do nanofluido.

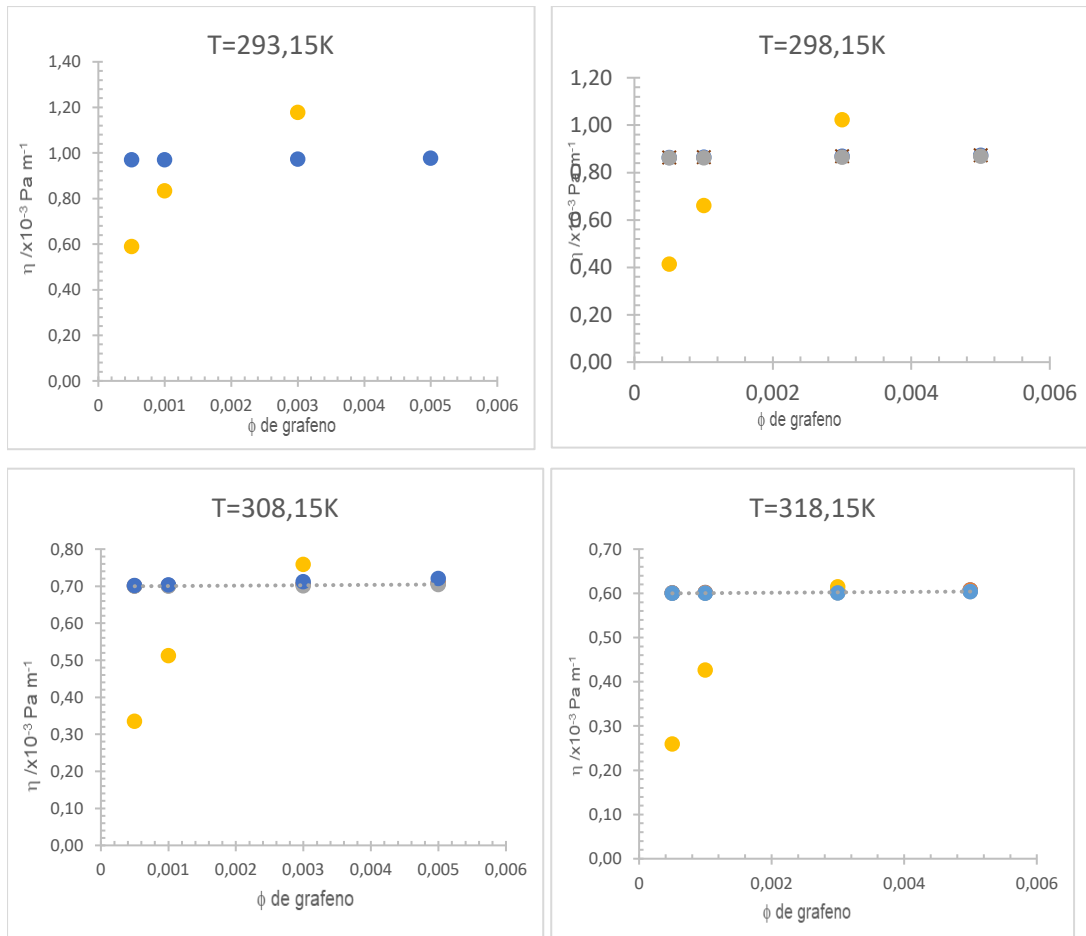


Figura 5.7 – Dados experimentais da viscosidade dinâmica em função da fração volúmica conjuntamente com os modelos.

### 5.3. Viscosidade dinâmica em função da temperatura.

O comportamento da viscosidade em função da temperatura é representado na figura seguinte

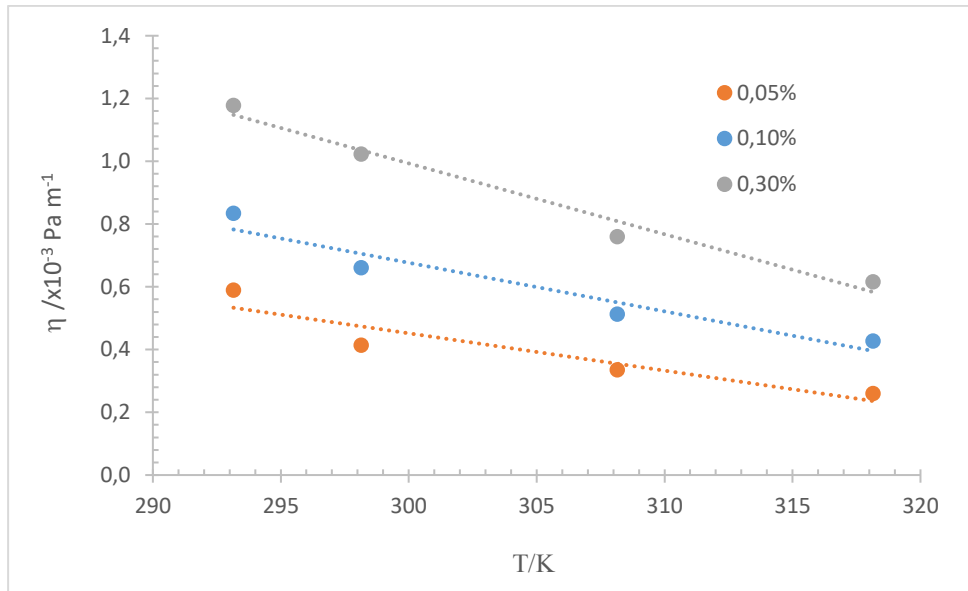


Figura 5.8 – Dados experimentais da viscosidade dinâmica em função da temperatura para as diferentes concentrações.

Na tabela 5.6 é apresentado as equações matemáticas do ajuste linear aos dados experimentais e o coeficiente de correlação, como se pode observar, não é aceitável para considerar o comportamento da viscosidade com a temperatura como linearmente dependente.

Tabela 5.6 – Ajuste linear da viscosidade dinâmica do nanofluido em função da temperatura e os respectivos coeficientes de correlação

Fração volúmica	Ajuste matemático aos dados experimentais	Coeficiente de correlação (r <sup>2</sup> )
0,05%	$\eta = -0,0119 T + 4,0194$	0,871
0,1%	$\eta = -0,0155 T + 5,3242$	0,9266
0,3%	$\eta = -0,0226 T + 7,7698$	0,9765

## CAPÍTULO 6 | CONCLUSÕES



## 6. Conclusões

A nanotecnologia tem evoluído consideravelmente nos últimos anos, contribuindo significativamente para os avanços da medicina. Com o aumento da esperança média de vida, existe a necessidade de fornecer uma melhor qualidade de vida à população.

Este projeto focou-se no estudo de algumas propriedades termofísicas críticas dos nanofluidos, a densidade, a viscosidade cinemática e a viscosidade dinâmica em função da temperatura, no sentido caracterizar os nanofluidos com base em nanopartículas de grafeno. Os nanofluidos realizados foram com base em nanopartículas de grafeno dispersas em soro fisiológico, dado que a solução de água destilada com 0,9% de NaCl é de uso frequente em medicina.

O interesse pela utilização deste material recaiu, essencialmente, no facto de se tratar de um excelente condutor térmico (um dos melhores, aliás), com uma área de superfície considerável e possuir uma baixa densidade.

Apesar do tamanho reduzido das nanopartículas de grafeno utilizadas (aproximadamente 15 nm), os nanofluidos revelaram-se consideravelmente instáveis ao longo do tempo, esta instabilidade pode ser devido ao seu fluido base ser composto por água destilada com 0,9% de NaCl, mesmo que os sais de NaCl sejam em concentração reduzida não deixa de ter um carácter de fluido iónico, o que pode criar uma instabilidade maior na suspensão das nanopartículas. Outro efeito que pode provocar a precipitação das nanopartículas é a formação de aglomerados, ou impermeabilidade do grafeno que impede a penetração das moléculas de água. Estes efeitos são completamente indesejáveis, pois resultam no aparecimento de fases distintas na amostra, comprometendo as propriedades termofísicas do nanofluido.

Em projetos futuros dever-se-ia tentar garantir uma maior estabilidade ao longo do tempo do nanofluido, de forma a otimizar o estudo das suas propriedades. Acredita-se que aplicando tempos de sonicação mais longos, bem como o uso adequado de dispersantes na preparação deste, constituiria uma metodologia a implementar com o potencial de obter um nanofluido estável durante mais tempo.

Através da análise dos resultados obtidos foi possível constatar que, independentemente da fração volúmica, a viscosidade cinemática das amostras diminui de forma não linear com o aumento da temperatura. Porém, observou-se que o aumento

da fração volúmica promoveu um aumento da viscosidade nos nanofluidos, constando que para o nanofluido de grafeno com 0,5 % em volume obteve uma viscosidade cinemática, , três vezes superior à do soro fisiológico aproximadamente, para a mesma temperatura (293.15 K).

Verificou-se ainda, que a variação dos parâmetros em estudo teve uma tendência assintótica, para todas as amostras realizadas, pelo que se pode verificar que para temperaturas mais elevadas a viscosidade cinemática tende para um determinado valor, e a influência das nanopartículas na viscosidade torna-se menos relevante.

Ainda que os ajustes aplicados ao conjunto de dados tenham sido bastante satisfatórios, a determinação da viscosidade cinemática para uma maior gama de temperaturas, ou com um degrau menor (de 2 em 2 °C, por exemplo), poderá ser de interesse para se estabelecerem correlações ainda mais adequadas.

Foi ainda feita a comparação da viscosidade dinâmica do nanofluido com alguns modelos clássicos e evidenciou-se que nenhum dos modelos em estudo teve a capacidade de prever o comportamento do nanofluido. Os modelos apresentaram uma previsão de viscosidade muito semelhante entre si, para as diferentes concentrações e temperaturas em estudo, sem que nenhum valor se aproximasse do comportamento experimental. Será de interesse a procura de novos modelos que possam prever, com maior grau de fiabilidade, as alterações de comportamento do nanofluido.

## Referências

1. Choi SUS, Eastman J. Enhancing thermal conductivity of fluids with nanoparticles. Vol. 66, Proceedings of the ASME International Mechanical Engineering Congress and Exposition. 1995.
2. Özerinç S, Kakaç S, Yazıcıoğlu AG. Enhanced thermal conductivity of nanofluids: A state-of-the-art review. *Microfluidics and Nanofluidics*. 2010 Feb;8(2):145–70.
3. Sidik NAC, Mohammed HA, Alawi OA, Samion S. A review on preparation methods and challenges of nanofluids. Vol. 54, *International Communications in Heat and Mass Transfer*. Elsevier Ltd; 2014. p. 115–25.
4. Choi SUS. Nanofluids: From vision to reality through research. *Journal of Heat Transfer*. 2009 Mar;131(3):1–9.
5. Chakraborty S, Panigrahi PK. Stability of nanofluid: A review. Vol. 174, *Applied Thermal Engineering*. Elsevier Ltd; 2020.
6. Li XF, Zhu DS, Wang XJ, Wang N, Gao JW, Li H. Thermal conductivity enhancement dependent pH and chemical surfactant for Cu-H<sub>2</sub>O nanofluids. *Thermochimica Acta*. 2008 Mar 5;469(1–2):98–103.
7. Said Z, Sundar LS, Tiwari AK, Ali HM, Sheikholeslami M, Bellos E, et al. Recent advances on the fundamental physical phenomena behind stability, dynamic motion, thermophysical properties, heat transport, applications, and challenges of nanofluids. *Physics Reports*. Elsevier B.V.; 2021.
8. Boucher HW, Talbot GH, Bradley JS, Edwards JE, Gilbert D, Rice LB, et al. Bad Bugs, No Drugs: No ESKAPE! An Update from the Infectious Diseases Society of America. *Clinical Infectious Diseases*. 2009 Jan;48(1):1–12.
9. Gould K. Antibiotics: from prehistory to the present day. *Journal of Antimicrobial Chemotherapy*. 2016 Mar 5;71(3):572–5.
10. Davies J, Davies D. Origins and Evolution of Antibiotic Resistance. *Microbiology and Molecular Biology Reviews*. 2010 Sep;74(3):417–33.
11. Reardon S. WHO warns against “post-antibiotic” era. *Nature*. 2014 Apr 30;

12. Li L-L, An H-W, Peng B, Zheng R, Wang H. Self-assembled nanomaterials: design principles, the nanostructural effect, and their functional mechanisms as antimicrobial or detection agents. *Materials Horizons*. 2019;6(9):1794–811.
13. Sun Y, Qin H, Yan Z, Zhao C, Ren J, Qu X. Combating Biofilm Associated Infection In Vivo: Integration of Quorum Sensing Inhibition and Photodynamic Treatment based on Multidrug Delivered Hollow Carbon Nitride Sphere. *Advanced Functional Materials*. 2019 Apr 13;29(14):1808222.
14. Deng Y, Jia F, Chen S, Shen Z, Jin Q, Fu G, et al. Nitric oxide as an all-rounder for enhanced photodynamic therapy: Hypoxia relief, glutathione depletion and reactive nitrogen species generation. *Biomaterials*. 2018 Dec;187:55–65.
15. Flemming H-C, Wingender J, Szewzyk U, Steinberg P, Rice SA, Kjelleberg S. Biofilms: an emergent form of bacterial life. *Nature Reviews Microbiology*. 2016 Sep 11;14(9):563–75.
16. Mah T-FC, O'Toole GA. Mechanisms of biofilm resistance to antimicrobial agents. *Trends in Microbiology*. 2001 Jan;9(1):34–9.
17. Hu D, Zou L, Gao Y, Jin Q, Ji J. Emerging nanobiomaterials against bacterial infections in postantibiotic era. *View*. 2020 Sep 8;1(3):20200014.
18. Landis RF, Li C-H, Gupta A, Lee Y-W, Yazdani M, Ngernyuang N, et al. Biodegradable Nanocomposite Antimicrobials for the Eradication of Multidrug-Resistant Bacterial Biofilms without Accumulated Resistance. *Journal of the American Chemical Society*. 2018 May 16;140(19):6176–82.
19. Liu Y, Busscher HJ, Zhao B, Li Y, Zhang Z, van der Mei HC, et al. Surface-Adaptive, Antimicrobially Loaded, Micellar Nanocarriers with Enhanced Penetration and Killing Efficiency in Staphylococcal Biofilms. *ACS Nano*. 2016 Apr 26;10(4):4779–89.
20. Teirlinck E, Xiong R, Brans T, Forier K, Fraire J, van Acker H, et al. Laser-induced vapour nanobubbles improve drug diffusion and efficiency in bacterial biofilms. *Nature Communications*. 2018 Dec 30;9(1):4518.
21. Corot C, Robert P, Idée JM, Port M. Recent advances in iron oxide nanocrystal technology for medical imaging. Vol. 58, *Advanced Drug Delivery Reviews*. 2006. p. 1471–504.

22. Bárcena C, Sra AK, Gao J. Applications of Magnetic Nanoparticles in Biomedicine. In: *Nanoscale Magnetic Materials and Applications*. Boston, MA: Springer US; 2009. p. 591–626.
23. Brusentsov NA, Gogosov V v, Brusentsova TN, Sergeev A v, Jurchenko NY, Kuznetsov AA, et al. Evaluation of ferromagnetic fluids and suspensions for the site-specific radiofrequency-induced hyperthermia of MX11 sarcoma cells in vitro. Vol. 225, *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*. 2001.
24. Wong K v., de Leon O. Applications of Nanofluids: Current and Future. *Advances in Mechanical Engineering*. 2010 Jan 26;2:519659.
25. Yan J-F, Liu J. Nanocryosurgery and its mechanisms for enhancing freezing efficiency of tumor tissues. *Nanomedicine: Nanotechnology, Biology and Medicine*. 2008 Mar;4(1):79–87.
26. Li Y, Zhou J, Tung S, Schneider E, Xi S. A review on development of nanofluid preparation and characterization. Vol. 196, *Powder Technology*. 2009. p. 89–101.
27. Zhu HT, Lin YS, Yin YS. A novel one-step chemical method for preparation of copper nanofluids. *Journal of Colloid and Interface Science*. 2004 Sep 1;277(1):100–3.
28. Lo CH, Tsung TT, Chen LC. Shape-controlled synthesis of Cu-based nanofluid using submerged arc nanoparticle synthesis system (SANSS). *Journal of Crystal Growth*. 2005 Apr 15;277(1–4):636–42.
29. Singh AK, Raykar VS. Microwave synthesis of silver nanofluids with polyvinylpyrrolidone (PVP) and their transport properties. *Colloid and Polymer Science*. 2008;286(14–15):1667–73.
30. Kwak K, Kim C. Viscosity and thermal conductivity of copper oxide nanofluid dispersed in ethylene glycol. Vol. 17, *Korea-Australia Rheology Journal*. 2005.
31. Trisaksri V, Wongwises S. Critical review of heat transfer characteristics of nanofluids. Vol. 11, *Renewable and Sustainable Energy Reviews*. 2007. p. 512–23.
32. Wang XQ, Mujumdar AS. Heat transfer characteristics of nanofluids: a review. Vol. 46, *International Journal of Thermal Sciences*. 2007. p. 1–19.

33. Li X, Zhu D, Wang X. Experimental investigation on viscosity of Cu-H<sub>2</sub>O nanofluids. *Journal Wuhan University of Technology, Materials Science Edition*. 2009 Feb;24(1):48–52.
34. Ding Y, Alias H, Wen D, Williams RA. Heat transfer of aqueous suspensions of carbon nanotubes (CNT nanofluids). *International Journal of Heat and Mass Transfer*. 2006 Jan;49(1–2):240–50.
35. [https://www.mt.com/br/pt/home/applications/Laboratory\\_weighing/density-measurement.html](https://www.mt.com/br/pt/home/applications/Laboratory_weighing/density-measurement.html). 2021.
36. ALFREDO BARBOSA HENRIQUES JCR. *ELECTROMAGNETISMO*. 2nd ed. Lisboa: ISTPress; 2011.
37. Shen LP, Wang H, Dong M, Ma ZC, Wang HB. Solvothermal synthesis and electrical conductivity model for the zinc oxide-insulated oil nanofluid. *Physics Letters, Section A: General, Atomic and Solid State Physics*. 2012 Feb 20;376(10–11):1053–7.
38. Pastoriza-Gallego MJ, Lugo L, Legido JL, Piñeiro MM. Thermal conductivity and viscosity measurements of ethylene glycol-based Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> nanofluids. *Nanoscale Research Letters*. 2011;6(1).
39. Nabati Shoghl S, Jamali J, Keshavarz Moraveji M. Electrical conductivity, viscosity, and density of different nanofluids: An experimental study. *Experimental Thermal and Fluid Science*. 2016 Jun 1;74:339–46.
40. Alexander K, Sheshrao Gajghate S, Shankar Katarkar A, Majumder A, Bhaumik S. Role of nanomaterials and surfactants for the preparation of graphene nanofluid: A review. In: *Materials Today: Proceedings*. Elsevier Ltd; 2021. p. 1136–43.
41. Rodríguez-Abreu C. Nanocolloids: Some Basic Concepts and Principles of Their Stabilization. In: *Nanocolloids: A Meeting Point for Scientists and Technologists*. Elsevier Inc.; 2016. p. 1–36.
42. He YT, Wan J, Tokunaga T. Kinetic stability of hematite nanoparticles: The effect of particle sizes. *Journal of Nanoparticle Research*. 2008 Feb;10(2):321–32.
43. Kim HJ, Lee SH, Lee JH, Jang SP. Effect of particle shape on suspension stability and thermal conductivities of water-based bohemite alumina nanofluids. *Energy*. 2015;90:1290–7.

44. Chakraborty S, Sarkar I, Haldar K, Pal SK, Chakraborty S. Synthesis of Cu-Al layered double hydroxide nanofluid and characterization of its thermal properties. *Applied Clay Science*. 2015 Jan 1;107:98–108.
45. Chakraborty S, Sarkar I, Ashok A, Sengupta I, Pal SK, Chakraborty S. Thermo-physical properties of Cu-Zn-Al LDH nanofluid and its application in spray cooling. *Applied Thermal Engineering*. 2018 Aug 1;141:339–51.
46. Lee D, Kim JW, Kim BG. A new parameter to control heat transport in nanofluids: Surface charge state of the particle in suspension. *Journal of Physical Chemistry B*. 2006 Mar 9;110(9):4323–8.
47. Li D, Hong B, Fang W, Guo Y, Lin R. Preparation of well-dispersed silver nanoparticles for oil-based nanofluids. *Industrial and Engineering Chemistry Research*. 2010 Feb 17;49(4):1697–702.
48. Asadi A, Alarifi IM, Ali V, Nguyen HM. An experimental investigation on the effects of ultrasonication time on stability and thermal conductivity of MWCNT-water nanofluid: Finding the optimum ultrasonication time. *Ultrasonics Sonochemistry*. 2019 Nov 1;58.
49. Mahbubul IM, Elcioglu EB, Saidur R, Amalina MA. Optimization of ultrasonication period for better dispersion and stability of TiO<sub>2</sub>-water nanofluid. *Ultrasonics Sonochemistry*. 2017 Jul 1;37:360–7.
50. Chen HJ, Wen D. Ultrasonic-aided fabrication of gold nanofluids. *Nanoscale Research Letters*. 2011;6(1).
51. Shahsavari A, Salimpour MR, Saghafian M, Shafii MB. An experimental study on the effect of ultrasonication on thermal conductivity of ferrofluid loaded with carbon nanotubes. *Thermochimica Acta*. 2015 Oct 10;617:102–10.
52. Munkhbayar B, Tanshen MR, Jeoun J, Chung H, Jeong H. Surfactant-free dispersion of silver nanoparticles into MWCNT-aqueous nanofluids prepared by one-step technique and their thermal characteristics. *Ceramics International*. 2013 Aug;39(6):6415–25.
53. Boopathy J, Pari R, Kavitha M, Angelo PC. Preparation of nano fluids by mechanical method. *AIP Conference Proceedings*. 2011 Dec;1461(1):218–21.

54. Wang X ju, Zhu D sheng, yang S. Investigation of pH and SDBS on enhancement of thermal conductivity in nanofluids. *Chemical Physics Letters*. 2009 Feb 24;470(1–3):107–11.
55. Umar S, Sulaiman F, Abdullah N, Mohamad SN. Investigation of the effect of pH adjustment on the stability of nanofluid. In: *AIP Conference Proceedings*. American Institute of Physics Inc.; 2018.
56. Ales P, Jeffrey M. D. Gene Delivery into Cells and Tissues. In: *Principles of Tissue Engineering*. Elsevier; 2007. p. 493–515.
57. Yu F, Chen Y, Liang X, Xu J, Lee C, Liang Q, et al. Dispersion stability of thermal nanofluids. *Progress in Natural Science: Materials International*. 2017 Oct;27(5):531–42.
58. Chakraborty S, Sarkar I, Behera DK, Pal SK, Chakraborty S. Experimental investigation on the effect of dispersant addition on thermal and rheological characteristics of TiO<sub>2</sub> nanofluid. *Powder Technology*. 2017 Feb 1;307:10–24.
59. Ghadimi A, Saidur R, Metselaar HSC. A review of nanofluid stability properties and characterization in stationary conditions. *International Journal of Heat and Mass Transfer*. 2011 Aug;54(17–18):4051–68.
60. Setia H, Gupta R, Wanchoo RK. Stability of nanofluids. *Materials Science Forum*. 2013;757:139–49.
61. Novoselov KS, Geim AK, Morozov S v, Jiang D, Zhang Y, Dubonos S v, et al. Electric Field Effect in Atomically Thin Carbon Films [Internet]. Vol. 404, *Phys. Rev. Lett*. Kluwer; 2000. Available from: <http://science.sciencemag.org/>
62. Novoselov KS, Jiang D, Schedin F, Booth TJ, Khotkevich V v, Morozov S v, et al. Two-dimensional atomic crystals [Internet]. 2005. Available from: [www.pnas.org/cgi/doi/10.1073/pnas.0502848102](http://www.pnas.org/cgi/doi/10.1073/pnas.0502848102)
63. Geim AK, Novoselov KS. The rise of graphene [Internet]. Available from: [www.nature.com/naturematerials](http://www.nature.com/naturematerials)
64. Papageorgiou DG, Kinloch IA, Young RJ. Mechanical properties of graphene and graphene-based nanocomposites. Vol. 90, *Progress in Materials Science*. Elsevier Ltd; 2017. p. 75–127.

65. Potts JR, Dreyer DR, Bielawski CW, Ruoff RS. Graphene-based polymer nanocomposites. Vol. 52, Polymer. Elsevier Ltd; 2011. p. 5–25.
66. Brownson DAC, Banks CE. Fabricating graphene supercapacitors: Highlighting the impact of surfactants and moieties. Chemical Communications. 2012 Jan 11;48(10):1425–7.
67. Yoo JJ, Balakrishnan K, Huang J, Meunier V, Sumpter BG, Srivastava A, et al. Ultrathin planar graphene supercapacitors. Nano Letters. 2011 Apr 13;11(4):1423–7.
68. Eda G, Chhowalla M. Chemically derived graphene oxide: Towards large-area thin-film electronics and optoelectronics. Vol. 22, Advanced Materials. 2010. p. 2392–415.
69. Bunch JS, van der Zande AM, Verbridge SS, Frank IW, Tanenbaum DM, Parpia JM, et al. Electromechanical resonators from graphene sheets. Science. 2007 Jan 26;315(5811):490–3.
70. Miao X, Tongay S, Petterson MK, Berke K, Rinzler AG, Appleton BR, et al. High efficiency graphene solar cells by chemical doping. Nano Letters. 2012 Jun 13;12(6):2745–50.
71. Spitsina NG, Lobach AS, Kaplunov MG. Polymer/nanocarbon composite materials for photonics. High Energy Chemistry. 2009 Dec 1;43(7):552–6.
72. Lu F, Gu L, Meziani MJ, Wang X, Luo PG, Veca LM, et al. Advances in Bioapplications of Carbon Nanotubes. Advanced Materials. 2009 Jan 12;21(2):139–52.
73. Wong Shi Kam N, Dai H. Single walled carbon nanotubes for transport and delivery of biological cargos. physica status solidi (b). 2006 Nov;243(13):3561–6.
74. Liu Z, Robinson JT, Tabakman SM, Yang K, Dai H. Carbon materials for drug delivery & cancer therapy. Materials Today. 2011 Jul;14(7–8):316–23.
75. Song S, Shen H, Wang Y, Chu X, Xie J, Zhou N, et al. Biomedical application of graphene: From drug delivery, tumor therapy, to theranostics. Colloids and Surfaces B: Biointerfaces. 2020 Jan;185:110596.

76. Ryoo S-R, Kim Y-K, Kim M-H, Min D-H. Behaviors of NIH-3T3 Fibroblasts on Graphene/Carbon Nanotubes: Proliferation, Focal Adhesion, and Gene Transfection Studies. ACS Nano. 2010 Nov 23;4(11):6587–98.
77. Fotografia condutivímetro HI-2550 [11/12/2021] disponível em: <https://www.hannainstruments.co.uk/bench-top-combination-conductivity-tds-nacl-and-ph-meter.html> . 2021.
78. Einstein A. Investigations on The Theory Of The Brownian Movement. New York: Dover Publications; 1956.

## **Anexos**

### **Anexo A – Material para a preparação da amostra**

#### Material usado

- Fracos de 30ml e de 60ml
- Balança Kern ALJ 220-4NM, com um erro de  $\pm 0,1$ mg.
- Pipeta volumétricas de 20 e de 25ml  $\pm 3$ ml
- Pompete
- Pipeta automática 0-5ml
- Espátula
- Grafeno em pó
- Soro fisiológico
- Termómetro  $\pm 0,1$ °C

## Anexo B – Cálculo das frações volúmica e mássicas experimentais e suas incertezas.

Após efetuadas as medições necessárias e a síntese do nanofluido, calculou-se a percentagem real de grafeno na amostra de nanofluido. A massa do soro fisiológico utilizado,  $m_{sf}$ , foi calculada com base na diferença da massa do frasco seco,  $m_f$ , e do frasco com o soro fisiológico,  $m_{f+sf}$ , isto é:

$$= \quad + \quad -$$

A massa de grafeno,  $m_g$ , efetivamente utilizada foi calculada após a sua introdução no frasco com o fluido base, do seguinte modo:

$$= \quad + \quad + \quad - \quad +$$

**Anexo C – Densidade do soro fisiológico em função da temperatura.**

Temperatura/°C	Densidade/gcm <sup>3</sup>
20	1,005
21	1,0048
22	1,0046
23	1,0043
24	1,0041
25	1,0038
26	1,0035
27	1,0033
28	1,003
29	1,0027
30	1,0024
31	1,002
32	1,0017
33	1,0014
34	1,001
35	1,0007
36	1,0003
37	1
38	0,9996
39	0,9992
40	0,9988

**Anexo D – Viscosidade cinemática da água destilada**

Temperatura/°C	$\nu \times 10^6 \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$
<b>15</b>	1,1384
<b>20</b>	1,0023
<b>25</b>	0,8917
<b>30</b>	0,8005
<b>35</b>	0,7241
<b>40</b>	0,6591
<b>45</b>	0,603
<b>50</b>	0,5541
<b>55</b>	0,5112
<b>60</b>	0,4736

Fonte: Adaptado de Sengers J V., Kamgar parsi B. Representative Equations for the Viscosity of Water Substance. J Phys Chem Ref Data. 1984;13(1):185–205.

## Anexo E – Cálculos auxiliares para o cálculo da fração volúmica e mássica – solução de 0,05%

```
clear all;
clc;

%{
Fração volúmica pretendida 0.05%Gf em soro fisiológico
tamb = 25°C
28/Jul/21
frac_vol_prt=0.05
f=(m_fsn-m_fs )*ro_soro*100/(ro_soro*(m_fsn-m_fs )+ro_np*(m_fs-m_f))
m_fsn --> massa do frasco+soro+np
m_fs --> massa do frasco+soro
m_f --> massa do frasco
ro_soro --> massa volúmica do soro fisiológico NaCl 0.9% = 1.0038 (25°C)
ro_np --> massa volúmica do grafeno = 2.2 g/ml
%}
frac_vol_prt=0.05
syms m_fsn m_fs m_f ro_soro ro_np ;%
f=((m_fsn-m_fs )*ro_soro*100)/(ro_soro*(m_fsn-m_fs )+ro_np*(m_fs-m_f))
```

```
frac_vol_prt = 0.0500
```

```
f = (100*ro_soro*(m_fs - m_fsn))/(ro_np*(m_f - m_fs) + ro_soro*(m_fs - m_fsn))
```

### Cálculo das derivadas parciais da Fração volúmica em percentagem

```
dpm_fsn=diff(f,m_fsn)% => derivada parcial em ordem à massa total
%
dpm_fs=diff(f,m_fs)% => derivada parcial em ordem do frasco com o soro
%
dpm_f=diff(f,m_f)% => derivada parcial em ordem a massa do frasco
%
```

```
dpm_fsn = (100*ro_soro^2*(m_fs - m_fsn))/(ro_np*(m_f - m_fs) + ro_soro*(m_fs - m_fsn))^2 - (100*ro_soro)/(ro_np*(m_f - m_fs) + ro_soro*(m_fs - m_fsn))
```

```
dpm_fs = (100*ro_soro)/(ro_np*(m_f - m_fs) + ro_soro*(m_fs - m_fsn)) + (100*ro_soro*(m_fs - m_fsn)*(ro_np - ro_soro))/(ro_np*(m_f - m_fs) + ro_soro*(m_fs - m_fsn))^2
```

```
dpm_f = -(100*ro_np*ro_soro*(m_fs - m_fsn))/(ro_np*(m_f - m_fs) + ro_soro*(m_fs - m_fsn))^2
```

## Cálculo das derivadas parciais da Fração mássica em percentagem

```
%frac_mass=(m_fsn-m_fs)*100/(m_fsn-m_f)
%
w=(m_fsn-m_fs)*100/(m_fsn-m_f)
%
dpmw_fsn=diff(w,m_fsn)% => derivada parcial em ordem à massa total
%
dpmw_fs=diff(w,m_fs)% => derivada parcial em ordem do frasco com o soro
%
dpmw_f=diff(w,m_f)% => derivada parcial em ordem a massa do frasco
%
```

$$w = (100*m_{fs} - 100*m_{fsn})/(m_f - m_{fsn})$$

$$dpmw_{fsn} = (100*m_{fs} - 100*m_{fsn})/(m_f - m_{fsn})^2 - 100/(m_f - m_{fsn})$$

$$dpmw_{fs} = 100/(m_f - m_{fsn})$$

$$dpmw_f = -(100*m_{fs} - 100*m_{fsn})/(m_f - m_{fsn})^2$$

## Cálculo dos coeficientes de sensibilidade para fração volúmica

---

### Amostra de 0.05% grafeno

```
m_fsn=68.1207
m_fs=68.0979
m_f=42.5976
ro_soro=1.0038
ro_np=2.2
% C_1 = Coeficiente de sensibilidade da massa total
C_1=eval(dpm_fsn)
% C_2 = Coeficiente de sensibilidade da massa do frasco com soro
C_2=eval(dpm_fs)
% C_3 = Coeficiente de sensibilidade da massa do frasco
C_3=eval(dpm_f)
%
%
```

$$m_{fsn} = 68.1207$$

$$m_{fs} = 68.0979$$

$$m_f = 42.5976$$

$$ro_{soro} = 1.0038$$

$$ro_{np} = 2.2000$$

$$C_1 = 1.7878$$

$$C_2 = -1.7894$$

$$C_3 = 0.0016$$

## Cálculo dos coeficientes para a Fração mássica em percentagem -

Amostra de 0.5% grafeno Cw\_1 = Coeficiente de sensibilidade da massa total

```
Cw_1=eval(dpmw_fsn)
% C_2 = Coeficiente de sensibilidade da massa do frasco com soro
Cw_2=eval(dpmw_fs)
% C_3 = Coeficiente de sensibilidade da massa do frasco
Cw_3=eval(dpmw_f)
%
```

Cw\_1 = 3.9145

Cw\_2 = -3.9180

Cw\_3 = 0.0035

## Fração volúmica em percentagem

```
frac_vol=(m_fsn-m_fs )*ro_soro*100/(ro_soro*(m_fsn-m_fs )+ro_np*(m_fs-m_f))
%
%Incerteza
% IN_frac=in_bal*raiz((C_1)^2+(C_2)^2+(C_3)^2)
in_bal=0.0001/(3^0.5);
INC_frac=in_bal*((C_1)^2+(C_2)^2+(C_3)^2)^0.5
%
desvio_frac_vol=abs(frac_vol-frac_vol_prt)
INC_frac_rel_perct=INC_frac/frac_vol*100
erro_relativo_perct=(desvio_frac_vol/frac_vol_prt)*100
%
```

frac\_vol = 0.0408

INC\_frac = 1.4604e-04

desvio\_frac\_vol = 0.0092

INC\_frac\_rel\_perct = 0.3581

erro\_relativo\_perct = 18.4419

## Fração mássica em percentagem

```
frac_massica=(m_fsn-m_fs)*100/(m_fsn-m_f)
%
%Incerteza
% IN_w=in_bal*raiz((Cw_1)^2+(Cw_2)^2+(Cw_3)^2)
in_bal=0.0001/(3^0.5);
INC_w=in_bal*((Cw_1)^2+(Cw_2)^2+(Cw_3)^2)^0.5
```

frac\_massica = 0.0893

INC\_w = 3.1976e-04

## Anexo F – Cálculos auxiliares para o cálculo da fração volúmica e mássica – solução de 0,3%

```
clear all;
clc;
%{
Fração volúmica pretendida 0.3%Gf em soro fisiológico
tamb = 23.1°C
22/Jun/21
Realizada por Patricia
frac_vol_prt=0.3%
f=(m_fsn-m_fs )*ro_soro*100/(ro_soro*(m_fsn-m_fs )+ro_np*(m_fs-m_f))
m_fsn --> massa do frasco+soro+np
m_fs --> massa do frasco+soro
m_f --> massa do frasco
ro_soro --> massa volúmica do soro fisiológico NaCl 0.9% = 1.0043 (23°C)
ro_np --> massa volúmica do grafeno = 2.2 g/ml
%}
frac_vol_prt=0.3%fração volúmica pretendida
syms m_fsn m_fs m_f ro_soro ro_np ;%
f=((m_fsn-m_fs )*ro_soro*100)/(ro_soro*(m_fsn-m_fs )+ro_np*(m_fs-m_f))
```

```
frac_vol_prt = 0.3000
```

```
f = (100*ro_soro*(m_fs - m_fsn))/(ro_np*(m_f - m_fs) + ro_soro*(m_fs - m_fsn))
```

### Cálculo das derivadas parciais da Fração volúmica em percentagem

```
dpm_fsn=diff(f,m_fsn)% => derivada parcial em ordem à massa total
%
dpm_fs=diff(f,m_fs)% => derivada parcial em ordem do frasco com o soro
%
dpm_f=diff(f,m_f)% => derivada parcial em ordem a massa do frasco
%
```

```
dpm_fsn =(100*ro_soro^2*(m_fs - m_fsn))/(ro_np*(m_f - m_fs) + ro_soro*(m_fs - m_fsn))^2 - (100*ro_soro)/(ro_np*(m_f - m_fs) + ro_soro*(m_fs - m_fsn))
```

```
dpm_fs =(100*ro_soro)/(ro_np*(m_f - m_fs) + ro_soro*(m_fs - m_fsn)) + (100*ro_soro*(m_fs - m_fsn)*(ro_np - ro_soro))/(ro_np*(m_f - m_fs) + ro_soro*(m_fs - m_fsn))^2
```

```
dpm_f =-(100*ro_np*ro_soro*(m_fs - m_fsn))/(ro_np*(m_f - m_fs) + ro_soro*(m_fs - m_fsn))^2
```

---

### Cálculo das derivadas parciais da Fração mássica em percentagem

---

```
%frac_mass=(m_fsn-m_fs)*100/(m_fsn-m_f)
%
w=(m_fsn-m_fs)*100/(m_fsn-m_f)
%
dpmw_fsn=diff(w,m_fsn)% => derivada parcial em ordem à massa total
%
dpmw_fs=diff(w,m_fs)% => derivada parcial em ordem do frasco com o soro
%
dpmw_f=diff(w,m_f)% => derivada parcial em ordem a massa do frasco
%
```

$$w = (100 \cdot m_{fs} - 100 \cdot m_{fsn}) / (m_f - m_{fsn})$$

$$dpmw_{fsn} = (100 \cdot m_{fs} - 100 \cdot m_{fsn}) / (m_f - m_{fsn})^2 - 100 / (m_f - m_{fsn})$$

$$dpmw_{fs} = 100 / (m_f - m_{fsn})$$

$$dpmw_f = -(100 \cdot m_{fs} - 100 \cdot m_{fsn}) / (m_f - m_{fsn})^2$$

### Cálculo dos coeficientes de sensibilidade para fração volúmica

---

#### Amostra de 0.3% grafeno

```
m_fsn=24.6898
m_fs=24.6107
m_f=12.7252
ro_soro=1.0043
ro_np=2.2
% C_1 = Coeficiente de sensibilidade da massa total
C_1=eval(dpm_fsn)
% C_2 = Coeficiente de sensibilidade da massa do frasco com soro
C_2=eval(dpm_fs)
% C_3 = Coeficiente de sensibilidade da massa do frasco
C_3=eval(dpm_f)
%
%
```

$$m_{fsn} = 24.6898$$

$$m_{fs} = 24.6107$$

$$m_f = 12.7252$$

$$ro_{soro} = 1.0043$$

$$ro_{np} = 2.2000$$

$$C_1 = 3.8176$$

$$C_2 = -3.8430$$

$$C_3 = 0.0254$$

### Cálculo dos coeficientes para a Fração mássica em percentagem -

---

Amostra de 0.3% grafeno Cw\_1 = Coeficiente de sensibilidade da massa total

```
Cw_1=eval(dpmw_fsn)
% C_2 = Coeficiente de sensibilidade da massa do frasco com sorro
Cw_2=eval(dpmw_fs)
% C_3 = Coeficiente de sensibilidade da massa do frasco
Cw_3=eval(dpmw_f)
%
```

Cw\_1 = 8.3027

Cw\_2 = -8.3580

Cw\_3 = 0.0553

### Fração volúmica em percentagem

---

```
frac_vol=(m_fsn-m_fs )*ro_sorro*100/(ro_sorro*(m_fsn-m_fs )+ro_np*(m_fs-m_f))
%
%Incerteza
% IN_frac=in_bal*raiz((C_1)^2+(C_2)^2+(C_3)^2)
in_bal=0.0001/(3^0.5);
INC_frac=in_bal*((C_1)^2+(C_2)^2+(C_3)^2)^0.5
desvio_frac_vol=abs(frac_vol-frac_vol_prt)
INC_frac_rel_perct=INC_frac/frac_vol*100
erro_relativo_perct=(desvio_frac_vol/frac_vol_prt)*100
%
```

frac\_vol = 0.3029

INC\_frac = 3.1275e-04

desvio\_frac\_vol = 0.0029

INC\_frac\_rel\_perct = 0.1033

erro\_relativo\_perct = 0.9627

### Fração mássica em percentagem

---

```
frac_massica=(m_fsn-m_fs)*100/(m_fsn-m_f)
%
%Incerteza
% IN_w=in_bal*raiz((Cw_1)^2+(Cw_2)^2+(Cw_3)^2)
in_bal=0.0001/(3^0.5);
INC_w=in_bal*((Cw_1)^2+(Cw_2)^2+(Cw_3)^2)^0.5
```

frac\_massica = 0.6611

INC\_w = 6.8018e-04

## Anexo G – Cálculos auxiliares para o cálculo da fração volúmica e mássica – solução de 0,5%

```
clear all;
clc;
%{
Fração volúmica pretendida 0.5%Gf em soro fisiológico
tamb = 23°C
23/Mai/21
Realizada por Patricia
frac_vol_prt=0.5%
f=(m_fsn-m_fs )*ro_soro*100/(ro_soro*(m_fsn-m_fs )+ro_np*(m_fs-m_f))
m_fsn --> massa do frasco+soro+np
m_fs --> massa do frasco+soro
m_f --> massa do frasco
ro_soro --> massa volúmica do soro fisiológico NaCl 0.9% = 1.0043 (23°C)
ro_np --> massa volúmica do grafeno = 2.2 g/ml
%}
frac_vol_prt=0.5
syms m_fsn m_fs m_f ro_soro ro_np ;%
f=((m_fsn-m_fs )*ro_soro*100)/(ro_soro*(m_fsn-m_fs )+ro_np*(m_fs-m_f))
```

```
frac_vol_prt = 0.5000
```

```
f =(100*ro_soro*(m_fs - m_fsn))/(ro_np*(m_f - m_fs) + ro_soro*(m_fs - m_fsn))
```

### Cálculo das derivadas parciais da Fração volúmica em percentagem

```
dpm_fsn=diff(f,m_fsn)% => derivada parcial em ordem à massa total
%
dpm_fs=diff(f,m_fs)% => derivada parcial em ordem do frasco com o soro =
%
dpm_f=diff(f,m_f)% => derivada parcial em ordem a massa do frasco =
%
```

```
dpm_fsn =(100*ro_soro^2*(m_fs - m_fsn))/(ro_np*(m_f - m_fs) + ro_soro*(m_fs - m_fsn))^2 - (100*ro_soro)/(ro_np*(m_f - m_fs) + ro_soro*(m_fs - m_fsn))
```

```
dpm_fs =(100*ro_soro)/(ro_np*(m_f - m_fs) + ro_soro*(m_fs - m_fsn)) + (100*ro_soro*(m_fs - m_fsn)*(ro_np - ro_soro))/(ro_np*(m_f - m_fs) + ro_soro*(m_fs - m_fsn))^2
```

```
dpm_f = -(100*ro_np*ro_soro*(m_fs - m_fsn))/(ro_np*(m_f - m_fs) + ro_soro*(m_fs - m_fsn))^2
```

## Cálculo das derivadas parciais da Fração mássica em percentagem

```
%frac_mass=(m_fsn-m_fs)*100/(m_fsn-m_f)
%
w=(m_fsn-m_fs)*100/(m_fsn-m_f)
%
dpmw_fsn=diff(w,m_fsn)% => derivada parcial em ordem à massa total
%
dpmw_fs=diff(w,m_fs)% => derivada parcial em ordem do frasco com o soro
%
dpmw_f=diff(w,m_f)% => derivada parcial em ordem a massa do frasco =
%
```

$$w = (100 \cdot m_{fs} - 100 \cdot m_{fsn}) / (m_f - m_{fsn})$$

$$dpmw_{fsn} = (100 \cdot m_{fs} - 100 \cdot m_{fsn}) / (m_f - m_{fsn})^2 - 100 / (m_f - m_{fsn})$$

$$dpmw_{fs} = 100 / (m_f - m_{fsn})$$

$$dpmw_f = -(100 \cdot m_{fs} - 100 \cdot m_{fsn}) / (m_f - m_{fsn})^2$$

## Cálculo dos coeficientes de sensibilidade para fração volúmica

```
%Para a amostra de 0.5% grafeno
%
m_fsn=63.4798
m_fs=63.2371
m_f=41.2308
ro_soro=1.0043
ro_np=2.2
% C_1 = Coeficiente de sensibilidade da massa total
C_1=eval(dpm_fsn)
% C_2 = Coeficiente de sensibilidade da massa do frasco com soro
C_2=eval(dpm_fs)
% C_3 = Coeficiente de sensibilidade da massa do frasco
C_3=eval(dpm_f)
%
%
```

$$m_{fsn} = 63.4798$$

$$m_{fs} = 63.2371$$

$$m_f = 41.2308$$

$$ro_{soro} = 1.0043$$

$$ro_{np} = 2.2000$$

$$C_1 = 2.0537$$

$$C_2 = -2.0763$$

$$C_3 = 0.0226$$

### Cálculo dos coeficientes para a Fração mássica em percentagem -

```
%Calculo dos coeficientes de sensibilidade
%Para a amostra de 0.5% grafeno
% Cw_1 = Coeficiente de sensibilidade da massa total
Cw_1=eval(dpmw_fsn)
% C_2 = Coeficiente de sensibilidade da massa do frasco com soro
Cw_2=eval(dpmw_fs)
% C_3 = Coeficiente de sensibilidade da massa do frasco
Cw_3=eval(dpmw_f)
%
```

Cw\_1 = 4.4456

Cw\_2 = -4.4946

Cw\_3 = 0.0490

### Fração volúmica em percentagem

```
frac_vol=(m_fsn-m_fs )*ro_soro*100/(ro_soro*(m_fsn-m_fs )+ro_np*(m_fs-m_f))
%
%Incerteza
% IN_frac=in_bal*raiz((C_1)^2+(C_2)^2+(C_3)^2)
in_bal=0.0001/((3^0.5));
INC_frac=in_bal*((C_1)^2+(C_2)^2+(C_3)^2)^0.5

desvio_frac_vol=abs(frac_vol-frac_vol_prt)
INC_frac_rel_perct=INC_frac/frac_vol*100
erro_relativo_perct=(desvio_frac_vol/frac_vol_prt)*100
%
```

frac\_vol = 0.5009

INC\_frac = 1.6861e-04

desvio\_frac\_vol = 9.3632e-04

INC\_frac\_rel\_perct = 0.0337

erro\_relativo\_perct = 0.1873

### Fração mássica em percentagem

```
frac_w=(m_fsn-m_fs)*100/(m_fsn-m_f)
%
%Incerteza
% IN_w=in_bal*raiz((Cw_1)^2+(Cw_2)^2+(Cw_3)^2)
in_bal=0.0001/((3^0.5));
IN_w=in_bal*((Cw_1)^2+(Cw_2)^2+(Cw_3)^2)^0.5
```

frac\_w = 1.0908

IN\_w = 3.6500e-04

