

LYANE MARISE MOREIRA ROCHA COSTA

**INFLUÊNCIA DE MATERIAIS NANOESTRUTURADOS NO TRANSPORTE
TÉRMICO EM MEIO LÍQUIDO**

Dissertação apresentada ao Curso de Pós-Graduação em Física, Departamento de Física, Instituto de Ciências Exatas, Universidade Federal de Juiz de Fora, como requisito para a obtenção do título de Mestre em Física da Matéria Condensada.

Orientador: Prof.Dr. Virgílio de Carvalho dos Anjos

JUIZ DE FORA

2012

LYANE MARISE MOREIRA ROCHA COSTA

**INFLUÊNCIA DE MATERIAIS NANOESTRUTURADOS NO TRANSPORTE
TÉRMICO EM MEIO LÍQUIDO**

Dissertação apresentada ao Curso de Pós-Graduação em Física, Departamento de Física, Instituto de Ciências Exatas, Universidade Federal de Juiz de Fora, como requisito para a obtenção do título de Mestre em Física da Matéria Condensada.

Orientador: Prof.Dr. Virgílio de Carvalho dos Anjos

JUIZ DE FORA

2012

FICHA CATALOGRÁFICA

Moreira, Lyane M.

Influência de Materiais Nanoestruturados no Transporte Térmico em Meio Líquido – Juiz de Fora, 2012.

117 páginas

Área de concentração: Física da Matéria Condensada.

Orientador: Prof. Dr. Virgílio de Carvalho dos Anjos.

Dissertação Mestrado – Departamento de Física, Instituto de Ciências Exatas, Universidade Federal de Juiz de Fora.

1. Transporte térmico; 2. Materiais nanoestruturados; 3. Lente térmica

A minha mãe Regina, pelo apoio incondicional em todos os momentos...

Ao meu eterno amigo Rafael Arantes Berg...

Dedico

AGRADECIMENTOS

Ao Prof. Dr. Virgílio C. Anjos, pela dedicação nas correções e orientações neste período de aprendizado.

A Prof.^a Dr.^a Maria José V.Bell, pela paciência em sanar dúvidas e colaboração neste trabalho

A Prof.^a Dr.^a Indhira O.Maciel (LEM – UFJF), ao Prof.Dr.Antônio C. Sant’Ana (Departamento de Química – UFJF), a Prof.^a Dra. Classídia A. Furtado (CDTN) e ao Dr. Benjamin Fragneaud (INMETRO), pela colaboração, fornecendo amostras ou resultados.

Aos meus colegas de pós-graduação e do LEM que tornaram um período de longa dedicação em algo divertido.

“Ciência é crer na ignorância dos especialistas.”

Richard Feynman.

SUMÁRIO

LISTA DE ILUSTRAÇÕES	II
LISTA DE TABELAS	IV
RESUMO	VI
ABSTRACT	VII
1 INTRODUÇÃO.....	9
1.1 NANOFLUIDOS E NANOTECNOLOGIA.....	9
1.2 OBJETIVOS DESTE TRABALHO	15
2 NANOFLUIDOS.....	17
2.1 HISTÓRICO	17
2.2 TRANSPORTE TÉRMICO EM NANOFLUIDOS.....	19
2.3 APLICAÇÕES	26
3 METODOLOGIA EXPERIMENTAL	31
3.1 PRODUÇÃO DAS AMOSTRAS	31
3.2 ESPECTROSCOPIA VIA LENTE TÉRMICA	34
3.3 ESPECTRO DE ABSORÇÃO OU ESPALHAMENTO UV- VISÍVEL.....	47
3.4 AFM	55
3.5 ESPECTROSCOPIA RAMAN	60
4 RESULTADOS E DISCUSSÃO	66
4.1 NANOFLUIDOS METÁLICOS.....	66
4.2 NANOFLUIDOS DE CARBONO.....	79
4.3 COMPARAÇÃO ENTRE TODOS OS NANOFLUIDOS ANALISADOS.....	95
5 CONCLUSÕES.....	97
5.1 ESTRUTURA DOS NANOFLUIDOS	98
5.2 TRANSPORTE TÉRMICO	98
5.3 APLICAÇÕES	99
BIBLIOGRAFIA.....	100
APÊNDICE – MODELO TEÓRICO DETALHADO DO EFEITO DE LENTE TÉRMICA.....	108

LISTA DE ILUSTRAÇÕES

FIGURA 1 – DISPERSÕES CONTENDO NANOPARTÍCULAS DE OURO EM DIFERENTES TAMANHOS (ESQUERDA [2]) E VITRAL DA BASÍLICA DE LOURDES (FRANÇA) (DIREITA [3])	10
FIGURA 2 – ESPADA DE DAMASCO DO SÉC. VIII (ACIMA). FOTO APROXIMADA E IMAGEAMENTO POR MICROSCOPIA ELETRONICA (ABAIXO, ESQUERDA E DIREITA, RESPECTIVAMENTE) [4,5].....	10
FIGURA 3 – IMAGEM DE POR MICROSCOPIA ELETRONICA DE VARREDURA (SEM) DE UMA METAESTRUTURA DE OURO EM SUBSTRATO DE SILICIO FABRICADA POR DPN.[6]	12
FIGURA 4 – CONDUTIVIDADE TÉRMICA DE UM NANOFLUIDO AQUOSO CONTENDO NANOPARTÍCULAS DE ALUMINA DE 71NM DE DIAMETRO EM CONCENTRAÇÃO VARIÁVEL – DADOS DE BECK ET AL [41] E RETA AJUSTADA DE ACORDO COM O MODELO DE MÉDIA GEOMÉTRICA [40].....	21
FIGURA 5 – CONDUTIVIDADE TÉRMICA DE ALUMINA 5% (V/V) EM ÓLEO DE BOMBA, ETILENO GLICOL, GLICEROL E ÁGUA. [40] - k_{eff} É A CONDUTIVIDADE TÉRMICA EFETIVA E k_l A CONDUTIVIDADE TÉRMICA DO LÍQUIDO BASE.....	25
FIGURA 6 – A)LUZ DE UM FEIXE LASER DE COMPRIMENTO DE ONDA $\lambda = 630nm$; B)REPRESENTAÇÃO GRÁFICA DA CURVA DE INTENSIDADE E DO CAMPO ELÉTRICO DO FEIXE;C)VARIAÇÃO DA INTENSIDADE E DO RAIOS (r) DO FEIXE COM RELAÇÃO A UMA DIREÇÃO TRANSVERSAL (z) – A INTENSIDADE AUMENTA CONFORME A COR SE APROXIMA DO VERMELHO NA FIGURA.[16]	35
FIGURA 7 - ESQUEMA DO EFEITO DE LENTE TÉRMICA EM AMOSTRA LÍQUIDA COM DOIS FEIXES COAXIAIS. O FEIXE DE EXCITAÇÃO TEM A FUNÇÃO DE AQUECER A AMOSTRA ENQUANTO O FEIXE DE PROVA TEM A FINALIDADE DE DETECTAR O EFEITO - A INTENSIDADE INCIDENTE É COMPARADA COM A INTENSIDADE QUE EMERGE DA AMOSTRA. [16]	37
FIGURA 8 – A) REPRESENTAÇÃO DA MONTAGEM EXPERIMENTAL DE LENTE TÉRMICA DE DUPLO FEIXE NO MODO DESCASADO. B) E C): TRANSIENTES PARA A CONFIGURAÇÃO DE DUPLO FEIXE NO MODO DESCASADO. B) REPRESENTA A FORMAÇÃO DE UMA LENTE DIVERGENTE ($dn/dT < 0$), ENQUANTO C) REPRESENTA UMA LENTE CONVERGENTE ($dn/dT > 0$). [18].....	38
FIGURA 9 – PERFIL DE INTENSIDADE DE UM LASER TEM ₀₀ . [19]	39
FIGURA 10 – REPRESENTAÇÃO DOS PARÂMETROS DE UM FEIXE GAUSSIANO EM TEM ₀₀	41
FIGURA 11 - ESQUEMA GEOMÉTRICO DA POSIÇÃO DOS FEIXES NO MODO DESCASADO. [21].....	41
FIGURA 12 – MONTAGEM DE LENTE TÉRMICA DE DUPLO FEIXE NO MODO DESCASADO.....	45
FIGURA 13 – SISTEMA DE COORDENADAS PARA O ESPALHAMENTO ELÁSTICO. \vec{E} , \vec{B} E \vec{S} SÃO OS VETORES CAMPO ELÉTRICO, CAMPO MAGNÉTICO E VETOR DE POYNTING, RESPECTIVAMENTE. “INC” SE REFERE A RADIAÇÃO INCIDENTE ENQUANTO “SCAT” SE REFERE A RADIAÇÃO ESPALHADA. [24]	49
FIGURA 14 – INTENSIDADE ANGULAR DE ESPALHAMENTO. $d\omega$ É O ÂNGULO SÓLIDO INFINITESIMAL, dA É A ÁREA INFINITESIMAL ATRAVESSADA PELA INTENSIDADE ESPALHADA I_{scat} . [24]	51
FIGURA 15 – INTERFACE DO NANOSPHERE OPTICS LAB.[74]	55

FIGURA 16 – ESQUEMA BASICO DO FUNCIONAMENTO DO AFM. [31].....	56
FIGURA 17 - FORÇA ENTRE A PONTA E A AMOSTRA EM FUNÇÃO DA DISTÂNCIA.	57
FIGURA 18 – MODOS DE TRABALHO DO AFM E REGIÕES DE FORÇAS ATRATIVA E REPULSIVA EM FUNÇÃO DA DISTÂNCIA ENTRE AMOSTRA E PONTA.[76].....	58
FIGURA 19 – CONSERVAÇÃO DE ENERGIA PARA ESPALHAMENTO RAMAN STOKES.[22].....	63
FIGURA 20 – (A) TOPOGRAFIA E (B) FASE AFM DO NANOFLUIDO DE OURO. AS MAIORES MANCHAS BRILHANTES SÃO AGLOMERAÇÕES DE NANOPARTÍCULAS.	67
FIGURA 20 – (A) TOPOGRAFIA E (B) FASE AFM DO NANOFLUIDO DE PRATA. AS MAIORES MANCHAS BRILHANTES SÃO AGLOMERAÇÕES DE NANOPARTÍCULAS.	68
FIGURA 21 - DISTRIBUIÇÕES DE TAMANHO ESTIMADAS PARA OS NANOFLUIDOS DE OURO(A) E PRATA(B).	71
FIGURA 22 – ESPECTRO DE EXTINÇÃO PARA O NANOFLUIDO DE AU. (A)SIMULAÇÃO E (B) EXPERIMENTAL.	72
FIGURA 23 - ESPECTRO DE EXTINÇÃO PARA O NANOFLUIDO DE AU. (A)SIMULAÇÃO E (B) EXPERIMENTAL.	73
FIGURA 24 – SINAL DE LENTE TÉRMICA PARA OS NANOFLUIDOS DE OURO (A) E PRATA (B).	76
FIGURA 25 – ESPECTRO DE ABSORÇÃO DO NANOFLUIDO DE GRAFENO.....	80
FIGURA 26- ESPECTRO DE ABSORÇÃO DOS NANOFLUIDOS SWNT.....	80
FIGURA 27 – ESPECTRO DE ABSORÇÃO DOS NANOFLUIDOS DE C60 E C60NW.	81
FIGURA 28 – IMAGENS DE AFM DO NANOFLUIDO DE GRAFENO.	82
FIGURA 29 – IMAGENS DE AFM DO NANOFLUIDO SWNT-S.....	83
FIGURA 30 – IMAGENS DE AFM DO NANOFLUIDO SWNT-M.	84
FIGURA 31 – ESPECTRO RAMAN DAS NANOFOLHAS DE GRAFENO.....	86
FIGURA 32 – A) REPRESENTAÇÃO DOS MODOS DE VIBRAÇÃO DA BANDA G EM UM NANOTUBO. B) ESPECTRO RAMAN DOS SWNT.	87
FIGURA 33 – A) RBM DAS AMOSTRAS DE SWNT. B) KATAURA PLOT PARA OS SWNT.	88
FIGURA 34 – SINAIS DE LENTE TÉRMICA PARA OS NANOFLUIDOS DE CARBONO. (A) GRAFENO, (B) SWNT-S, (C) SWNT-M, (D) C60, (E) C60NW.....	93
FIGURA 35 - COMPARATIVO ENTRE OS NANOFLUIDOS EXAMINADOS.	96
FIGURA 36 - ESQUEMA GEOMÉTRICO DA POSIÇÃO DOS FEIXES NO MODO DESCASADO. [21].....	108

LISTA DE TABELAS

TABELA 1 – PRINCIPAIS RESULTADOS OBTIDOS PARA CONDUTIVIDADE TÉRMICA EM NANOFLUIDOS [8]	20
TABELA 2 - DISPERSÃO AQUOSA DE GRAFENO [97,98].....	32
TABELA 3 – DISPERSÃO AQUOSA DE SWNT [96].....	33
TABELA 4 – DISPERSÃO AQUOSA DE C60 E C60NW	34
TABELA 5– PARÂMETROS DO SISTEMA PARA ESPECTROSCOPIA DE LENTE TÉRMICA.	47
TABELA 6 – RESULTADOS ESTIMADOS PARA OS NANOFLUIDOS DE OURO E PRATA.....	70
TABELA 7 – LIVRE CAMINHO MÉDIO DE PORTADORES DE ENERGIA. [92,108,109].....	74
TABELA 8 - RESULTADOS OBTIDOS VIA ESPECTROSCOPIA DE LENTE TÉRMICA PARA AS DISPERSÕES METÁLICAS	75
TABELA 9 - RESUMO DAS PROPRIEDADES TÉRMICAS OBTIDAS NESTE TRABALHO EM COMPARAÇÃO COM AQUELAS ENCONTRADAS NA LITERATURA	79
TABELA 10 - LIVRE CAMINHO MÉDIO DE FÔNONS. [101-106,108,110-112]	89
TABELA 11 - RESULTADOS OBTIDOS VIA ESPECTROSCOPIA DE LENTE TÉRMICA PARA AS SOLUÇÕES BRANCO.....	90
TABELA 12 - RESULTADOS OBTIDOS VIA ESPECTROSCOPIA DE LENTE TÉRMICA PARA OS NANOFLUIDOS DE CARBONO	90
TABELA 13 – CAPACIDADES TÉRMICAS ESPECÍFICAS DAS NANO ESTRURURAS DE CARBONO.[97,98,101,102,110]	94
TABELA 14 – RESULTADOS FINAIS PARA OS NANOFLUIDOS DE CARBONO	94

RESUMO

Este trabalho teve por objetivo estudar a influencia de materiais nanoestruturados no transporte térmico em meio líquido e sua aplicabilidade como fluidos de dissipação de calor. Foram estudados nanofluidos de base aquosa contendo nanopartículas esféricas de ouro e prata, bem como nanofolhas de grafeno, nanotubos de carbono, fulerenos e nanofios de fulerenos.

Para a caracterização estrutural dos nanofluidos foram utilizadas a espectroscopia de extinção/absorção UV-visível, microscopia de força atômica (AFM) e espectroscopia via espalhamento Raman. Com base na teoria de espalhamento de Mie foi possível estimar a distribuição de tamanhos para as nanopartículas metálicas. Com as imagens de AFM foram obtidos tamanhos de partículas, principalmente para as nanoestruturas de carbono. A qualidade e tipo de nanoestrutura de carbono foram definidos com auxílio da espectroscopia Raman.

Os nanofluidos foram termicamente caracterizados através da espectroscopia via efeito de lente térmica. Obteve-se aumento na eficiência térmica para os nanofluidos com nanopartículas metálicas. No entanto, o mesmo não ocorreu com as dispersões de carbono nanoestruturado. Assim, mostraram-se como alternativas promissoras de fluidos de resfriamento os nanofluidos com nanopartículas metálicas.

Palavras chave: Nanofluidos, Lente térmica, Propriedades Térmicas, Nanopartículas, Carbono nanoestruturado.

ABSTRACT

This work was intended to study the influences of nanostructured materials in thermal transport in liquid medium and the applicability of these new materials as heat dissipation media. We studied aqueous nanofluids containing spherical nanoparticles of gold and silver, as well as Graphene nanosheets, carbon nanotubes, Fullerenes and Fullerene nanowires.

For structural characterization of these nanofluids, extinction/ absorption UV-visible spectroscopy, atomic force microscopy (AFM) and Raman scattering spectroscopy have been used. Based on Mie scattering theory it was possible to estimate the distribution of sizes for metal nanoparticles. With AFM images were obtained particle sizes, mainly for the nanocarbon structures. The quality and type of nano carbon structure were defined with help of Raman spectroscopy.

The heat transfer characteristics were obtained through thermal lens spectroscopy. We obtained thermal transport enhancement for metallic nanofluids. However, the same did not occur with nanocarbon nanofluids. Thus, the metallic nanofluids proved to be promising alternatives as cooling fluids.

Key words: Nanofluids, Thermal lens, Thermal properties, Nanoparticles, nanostructured carbon.

1 INTRODUÇÃO

1 INTRODUÇÃO

1.1 NANOFLUIDOS E NANOTECNOLOGIA

Desde a Antiguidade o ser humano busca o entendimento das menores partes da matéria. Sua menor porção foi denominada átomo por Demócrito na Grécia Antiga, embora nessa época o fato fosse apenas uma hipótese. Com o avanço da ciência, a idéia mostrou-se real e descobriu-se que o próprio átomo é constituído de partículas ainda menores. Embora os átomos tenham dimensões de angstroms, eles se organizam em estruturas mínimas da ordem de nanômetros. O conhecimento dessas pequenas porções de matéria, assim como o refinamento das tecnologias necessárias para modificar o modo como se organizam possibilitam a criação de novos materiais com diversas aplicações. Essas novas técnicas e aplicações no universo nanométrico originaram o que se conhece como Nanociência e Nanotecnologia.

Anterior ao termo nanotecnologia, as propriedades atômicas e moleculares de nanopartículas já eram trabalhadas pela habilidade humana. Artesãos fabricavam vitrais coloridos usando (sem o conhecimento do fato) nanopartículas de ouro de diferentes formas e tamanhos (fig.1), ferreiros do século VIII em Damasco conseguiram reforçar as lâminas de aço com nanotubos de carbono (fig.2) através de um processo especial (ainda desconhecido) e no século XIX, a imagem se gravava no filme fotográfico devido às nanopartículas de prata (sensíveis à luz) a ele incorporadas. Conforme a ciência evoluiu no século XX, o campo da mecânica quântica se desenvolveu; nele se descreve um mundo atômico onde as propriedades da física são radicalmente diferentes dos modelos clássicos newtonianos. Com a invenção do microscópio eletrônico, em 1931, este domínio do extremamente pequeno tornou-se visível pela primeira vez e, com maior refinamento do microscópio eletrônico de campo iônico criado por Erwin Mueller vinte anos mais tarde, padrões atômicos individuais poderiam ser reconhecidos visualmente.[1]

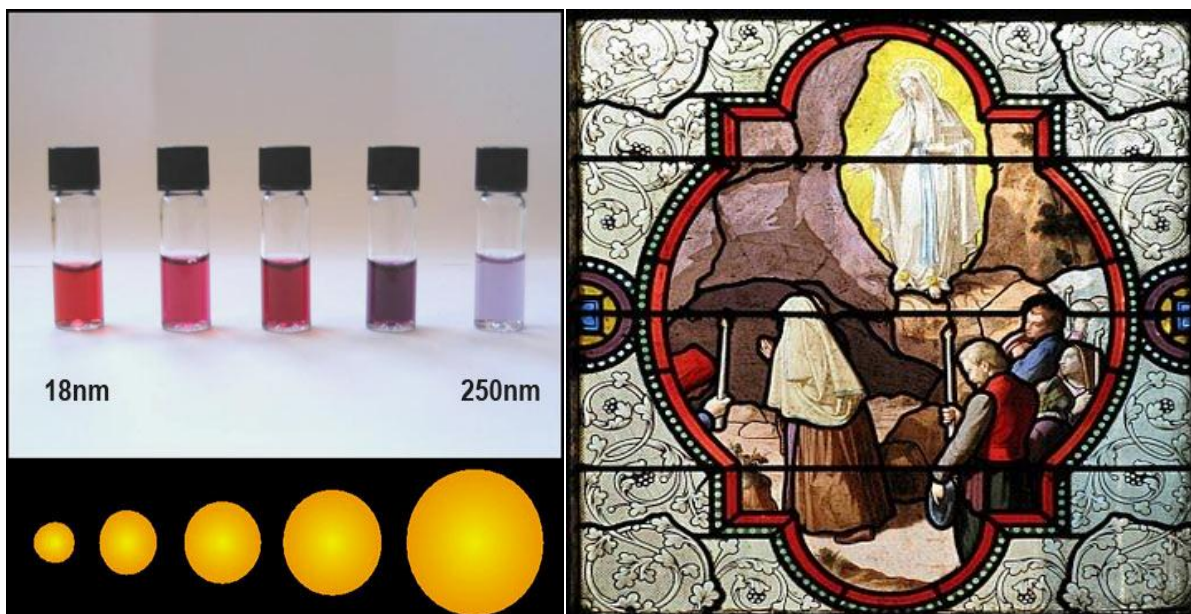


FIGURA 1 – DISPERSÕES CONTENDO NANOPARTÍCULAS DE OURO EM DIFERENTES TAMANHOS (ESQUERDA [2]) E VITRAL DA BASÍLICA DE LOURDES (FRANÇA) (DIREITA [3])



FIGURA 2 – ESPADA DE DAMASCO DO SÉC. VIII (ACIMA). FOTO APROXIMADA E IMAGEAMENTO POR MICROSCOPIA ELETRÔNICA (ABAIXO, ESQUERDA E DIREITA, RESPECTIVAMENTE) [4,5]

A inovadora visão de Richard Feynman impulsionou a possibilidade de criar e modificar estruturas em nível molecular para aplicações científicas e tecnológicas. Em 29 de dezembro de 1959, Feynman fez o famoso discurso para a Sociedade Americana de Física, no qual descreve a pesquisa e o desenvolvimento de invenções mecânicas na escala nano. Embora as implicações deste discurso tenham demorado em realmente convencer a comunidade científica, os avanços tecnológicos já se desenvolviam aos poucos. No ano seguinte, William McKlellan desenvolve um motor elétrico microscópico. Então em 1970, Sir John Pople desenvolve Gaussian, um programa de computador capaz de processar equações matemáticas complexas para descrever propriedades moleculares em pouco tempo. Esse desenvolvimento melhorou a visualização e o entendimento de modelos estruturais atômicos. Assim, quando o termo “nanotecnologia” foi finalmente cogitado em 1974 por Norio Taniguchi da Universidade de Ciências de Tóquio, ficou claro que a engenharia quântica era uma possibilidade real.

Os maiores avanços na nanotecnologia ocorreram nas décadas de 1980 e 1990. Até então, a pesquisa se concentrava no desenvolvimento de instrumentos que poderiam viabilizar a nanoengenharia, mas uma vez que estas ferramentas tornaram-se disponíveis, muitas invenções e descobertas em nanoescala começaram a surgir. Por exemplo, os fulerenos, foram sintetizados pela primeira vez em 1985 e possuem enorme resistência mecânica; pontos quânticos, semicondutores de nanocristal que têm o potencial para revolucionar a energia solar em eficiência e custo, foram descobertos em 1988; e *dip-pen nanolithography* (nano litografia de ponta) (DPN - fig.3), que permite impressão – como em um circuito impresso – em nano escala, foi realizado em 1999.

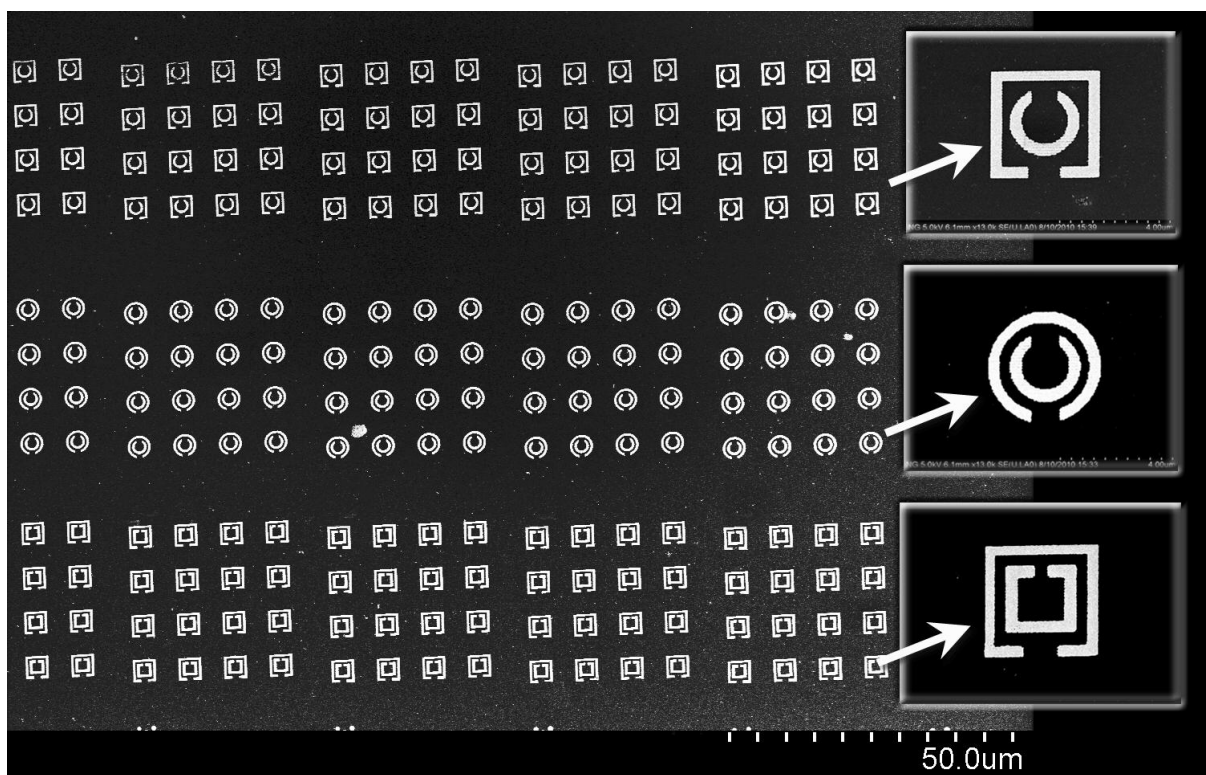


FIGURA 3 – IMAGEM DE POR MICROSCOPIA ELETRONICA DE VARREDURA (SEM) DE UMA METAESTRUTURA DE OURO EM SUBSTRATO DE SILICIO FABRICADA POR DPN.[6]

Apesar desses desenvolvimentos ainda estarem no seu início, em uma fase exploratória, as possibilidades já parecem quase sem limites e a nanotecnologia promete ser uma grande revolução tecnológica. Um ramo muito significativo concentra-se na criação de novas moléculas com arquiteturas especiais, do que resultam propriedades também muito especiais. Esse é um campo muito amplo e interdisciplinar. Grande esforço está sendo concentrado na invenção e produção de moléculas cuja arquitetura faça com que elas se auto-organizem em estruturas maiores, similarmente ao que ocorre com as moléculas biológicas. As possibilidades vislumbradas são aparentemente ilimitadas: computadores moleculares muito mais poderosos, catalisadores nanométricos mais diversificados e eficientes, materiais avançados para próteses, e até anticorpos sintéticos capazes de encontrar e destruir vírus ou células cancerígenas onde eles se encontrem no corpo. Uma das vedetes das novas moléculas são os nanotubos de carbono (CNTs), recriados em 1991 por Sumio Iijima. Esses nanotubos são formados por folhas de átomos de carbono, em um arranjo hexagonal, que se enrolam para formar um espaguete com diâmetro tipicamente entre um e dois nanômetros. A parede pode conter mais de uma folha

de átomos, mas desde 1993 já se controla a técnica de síntese de CNTs de uma única folha. Propriedades importantes dos nanotubos são determinadas pelo seu diâmetro e pela sua quiralidade, ou seja, pela forma como os hexágonos de átomos de carbono se orientam em relação ao eixo do tubo. Esforços são empreendidos no sentido de se controlar tais propriedades no processo de síntese ou por seleção posterior à síntese.[7]

Os CNTs tem diversas aplicações. Uma aplicação que seguramente ocorrerá em curto prazo é a aglomeração texturizada de nanotubos para a composição de materiais cinco vezes mais leves e vinte vezes mais resistentes que o aço, além de capazes de operar sob temperaturas três vezes mais elevadas. Outras aplicações mais avançadas dos CNTs envolvem o conceito de funcionalização: moléculas já existentes ou especialmente projetadas são afixadas em pontos predeterminados dos nanotubos. Alguns feitos muito importantes e promissores já foram realizados com nanotubos funcionalizados. Por exemplo, com tais objetos nanométricos já se conseguiu realizar operações características de dispositivos fundamentais da microeletrônica, tais como transistores e diodos. Isso aponta para uma microeletrônica de nanotubos, com a qual poderão eventualmente ser construídos computadores muito mais possantes. Nanotubos já estão também sendo usados como agulhas em microssondas eletrônicas de varredura e em sistemas de deionização da água e já se consegue dessalinizar água do mar com custo energético pelo menos dez vezes menor do que o processo convencional mais econômico.

Na área de materiais, o potencial da nanotecnologia é imenso. Novas ligas metálicas, cerâmicas, polímeros e borrachas serão desenvolvidos, com propriedades superiores aos já existentes. Isso inclui também novos fluidos com aplicações variadas. Esses novos fluidos, conhecidos como nanofluidos, apresentam características muito interessantes, como um transporte térmico mais eficiente que os fluidos convencionais.

É fato conhecido que o aquecimento gerado por efeito Joule reduz a eficiência dos mais diversos dispositivos, que vão desde a indústria automobilística até a microeletrônica. Tradicionalmente, fluidos (água, etilenoglicol, óleo, etc) são usados como meio de dissipação de calor, embora menos eficientes que sólidos quando se trata de transporte térmico (a condutividade térmica da água é 0,613

W/mK enquanto a do cobre é 401 W/mK, por exemplo). Uma alternativa promissora para esse problema seria a utilização de nanofluidos como meio de difusão de calor. O termo nanofluido foi usado inicialmente por Choi em 1995 para designar uma classe especial de dispersões consistindo em uma fase líquida contínua e uma fase sólida discreta formada por partículas com tamanho variando geralmente entre 1 e 100 nm. Experimentos recentes revelaram que esses colóides apresentam altas condutividades térmicas quando comparados a líquidos sem nanopartículas ou a colóides com partículas maiores, grande dependência entre condutividade térmica e temperatura, e aumentos significativos no fluxo de calor no transporte térmico de ebulição. [8,9]

Entretanto, alguns resultados experimentais são controversos, por exemplo, em determinados casos, os valores obtidos excedem em muito as previsões teóricas ou a mesma classe de materiais apresenta resultados divergentes para uma mesma característica. Ainda assim, os nanofluidos se mostram como objeto de grande interesse, devido às suas propriedades térmicas. Por exemplo, uma baixa concentração de nanopartículas de cobre ou CNTs dispersos em etilenoglicol ou óleo é capaz de gerar um aumento de 40% e 150%, respectivamente, na condutividade térmica do líquido. Suspensões convencionais de partículas maiores requerem altas concentrações para se obter resultados semelhantes. Todavia, para altas concentrações, os problemas de estabilidade e reologia se amplificam. Em alguns casos, o aumento de condutividade térmica é ordens de grandeza maior que o previsto por teorias bem estabelecidas. Além disso, o mecanismo que torna os nanofluidos tão eficientes no transporte térmico ainda não é bem conhecido. Dessa forma, para melhor entendimento do mecanismo de transporte de calor em nanofluidos é necessário conhecer sua condutividade térmica e sua difusividade térmica.[10-13]

Essas formidáveis propriedades térmicas dos nanofluidos não são apenas de interesse acadêmico. Se confirmadas e consistentes, elas tornariam os nanofluidos promissores em aplicações em sistemas de troca de calor. Além disso, suspensões de nanopartículas metálicas também apresentam outras aplicações, inclusive na saúde para tratamento de câncer. A natureza interdisciplinar da pesquisa envolvendo nanofluidos apresenta uma grande oportunidade para expandir e explorar as fronteiras da nanotecnologia.[14,15]

1.2 OBJETIVOS DESTE TRABALHO

Como apresentado anteriormente nanofluidos são novos materiais de múltiplas aplicações tecnológicas interdisciplinares. Sendo uma das mais promissoras a aplicação em resfriamento de sistemas. Para definir uma aplicação desses materiais é necessário conhecer sua composição e suas características de interesse, nesse caso, aquelas que envolvem transporte térmico.

Assim, este trabalho tem por objetivos:

1. Confirmar a presença das nanoestruturas nos nanofluidos contendo nanopartículas metálicas (nanoesferóides de ouro ou prata) ou nanoestruturas de carbono (grafeno, óxido de grafeno, nanotubos, fulerenos e nanofios) em meio aquoso.
2. Obter as principais constantes de transporte térmico desses materiais (difusividade e condutividade térmica) através da espectroscopia via efeito de lente térmica.
3. Analisar os resultados obtidos considerando os existentes na literatura para materiais semelhantes, de forma a definir uma aplicabilidade para esses materiais.

2 NANOFLUIDOS

2.1 HISTÓRICO

Fluidos de transferência de calor têm muitas aplicações industriais e civis, incluindo a área de transportes, abastecimento de energia, ar condicionado e refrigeração eletrônica, etc. Fluidos tradicionais, tais como água, óleos, glicóis e fluorcarbonos, no entanto, têm desempenho de transferência de calor inerentemente pobre devido a suas baixas condutividades térmicas. Contudo, existem intensas pesquisas cujo objetivo é desenvolver novos fluidos com melhores propriedades de transporte de calor. Materiais sólidos como prata, ouro e nanotubos de carbono (CNTs), têm condutividades térmicas maiores que as dos fluidos. É, portanto, uma idéia interessante tentar aumentar a condutividade térmica adicionando partículas sólidas aos fluidos, que teve início com Maxwell em 1881[33]. No começo, partículas sólidas da magnitude de micrômetros, e até mesmo milímetros foram misturados aos fluidos base a fim de produzir suspensões. No entanto, partículas sólidas grandes causam problemas tais como a abrasão de superfícies, obstrução de micro canais, corrosão de tubulações e aumento da queda de pressão, o que limita substancialmente suas aplicações práticas. Na verdade, suspensão líquida foi algo de interesse apenas teórico e estudos posteriores acerca do assunto alcançaram pouco sucesso. O grande tamanho das partículas e a dificuldade de produção de pequenas partículas foram fatores limitantes.

No entanto em 1995, Choi e Eastman [9] voltaram ao estudo desse tópico com suas suspensões de nanopartículas metálicas e de nanotubos de carbono. Os resultados obtidos através dessas e de outras suspensões se mostraram promissores. Contudo muitos detalhes ainda permanecem obscuros a respeito desses materiais nomeados por Choi e Eastman como “nanofluidos”.

Geralmente, nanofluidos são formados através da dispersão de partículas nanométricas (1-100 nm) em meio líquido. As nanopartículas tem propriedades únicas, tais como grande superfície em relação ao volume, propriedades físicas dependentes da dimensão e menor energia cinética. Ao mesmo tempo, a grande superfície faz com que as nanopartículas sejam estáveis se dispersas em fluidos. Em comparação com microfluidos ou milifluidos, nanofluidos permanecem mais estáveis, portanto, são promissores para aplicações práticas sem causar os

problemas mencionados anteriormente. Os nanofluidos mantêm preservadas as propriedades dos fluidos base, se comportam como líquidos puros embora ocorra queda de pressão devido ao fato de que a fase dispersa (nanopartículas) seja formada por partículas extremamente pequenas, que podem ser muito estáveis se suspensas em fluidos com ou mesmo sem a ajuda de surfactantes.[32]

A característica mais marcante de nanofluidos é que mesmo com a adição de uma pequena quantidade de nanopartículas, eles mostram um aumento anômalo na condutividade térmica de mais de 10 vezes do que a prevista teoricamente. Experimentos em nanofluidos mostraram aumentos significativos nas taxas de transferência de calor por convecção. Além disso, o aumento na condutividade térmica dos nanofluidos é dependente da temperatura – o aumento da temperatura implica em aumento da condutividade térmica – o que torna os nanofluidos mais adequados a aplicações onde ocorram temperaturas elevadas, já que a maior eficiência térmica ocorre nesse regime. Outro fenômeno interessante é que mesmo uma concentração extremamente baixa de nanopartículas aumenta drasticamente o fluxo crítico de calor de um sistema em ebulição. Além disso, nanofluidos de baixa fração volume de nanopartículas suspensas não causa gasto extra de energia para as bombas, já que, o aumento de viscosidade é pequeno. A melhor eficiência de transporte térmico dos nanofluidos iria aumentar a eficiência de troca de calor, reduzir o tamanho dos sistemas, economizar energia nas bombas, reduzir custos operacionais e fornecer margens de segurança muito maiores. [8,32]

Novos estudos são necessários para melhor entender os aumentos anômalos da condutividade térmica e do coeficiente de transferência de calor por convecção em nanofluidos. Chen [38,39] argumentou que, quando o tamanho da nanopartícula é menor do que o livre caminho médio dos portadores de calor (elétrons ou fônons), o transporte de calor é balístico e a lei de Fourier não é aplicável. Na verdade, a dependência entre o aumento na condutividade térmica e o tamanho das nanopartículas ainda não está clara. Ao mesmo tempo, com a diminuição do tamanho das partículas, a área interfacial entre partículas e o fluido base aumenta dramaticamente, de forma que a resistência interfacial deve ser cuidadosamente considerada.[34] Por outro lado, maiores interfaces entre nanopartículas e fluidos base aumentam a taxa de transferência de calor, logo, nanofolhas, nanobastões e nanofios, que possuem maiores superfícies, geram,

provavelmente, aumentos mais significativos na condutividade. Muitos mecanismos foram propostos para descrever o aumento de condutividade térmica anômala em nanofluidos.[35] Eles podem explicar o comportamento térmico dos nanofluidos parcialmente apenas, já que cada modelo se aplica apenas a determinado tipo de material ou a determinada variação de tamanho de nanoestrutura dispersa.

A maioria das pesquisas em nanofluidos busca aumentar a condutividade térmica. Outras propriedades importantes em transporte térmico, tais como capacidade térmica e viscosidade, receberam menos atenção. Na verdade, fluidos térmicos funcionais, incluindo emulsões e suspensões tem sido uma nova classe de fluidos de transferência de calor com propriedades de transporte térmico melhoradas. Uma das principais vantagens destes fluidos térmicos funcionais é que podem ser especialmente concebidos para fins específicos. O uso de materiais de mudança de fase (MMFs) como fase dispersa, atrai muita atenção devido ao fato de aumentarem a capacidade térmica efetiva dos fluidos base sem afetar as demais propriedades originais. A vantagem vem do calor latente de mudança de fase desses materiais. Essa característica os torna capazes de armazenar e ceder grandes quantidades de energia. Os MMFs mais comumente usados são água, metais de baixo ponto de fusão, sais hidratados, ácidos graxos, ésteres, polietileno glicol e parafinas. MMFs micro encapsulados fornecem um sistema de armazenamento portátil de calor: partículas constituídas por um MMF de tamanho microscópico com uma camada protetora de revestimento podem ser suspensas dentro de uma fase contínua como o óleo de motor. Com o uso de nanopartículas de MMFs com alta condutividade térmica, a capacidade térmica dos nanofluidos deverá aumentar, bem como a condutividade térmica. [36,37]

2.2 TRANSPORTE TÉRMICO EM NANOFLUIDOS

Muitas evidências experimentais indicam os fatores que afetam as propriedades térmicas dos nanofluidos enquanto muitos modelos teóricos buscam explicá-las, alguns com sucesso parcial. A seguir serão apresentadas observações empíricas e modelos teóricos acerca do transporte térmico em nanofluidos.

2.2.1 Observações Empíricas

Os primeiros tipos de nanofluidos a serem estudados eram constituídos por óxidos em sua fase dispersa e água em sua fase contínua. As nanopartículas de óxidos foram os primeiros objetos de estudo devido ao seu baixo custo de produção. Posteriormente têm-se pesquisas envolvendo nanopartículas metálicas e com nanoestruturas de carbono, como nanotubos. As dispersões de nanopartículas metálicas apresentaram melhores resultados em comparação com as nanopartículas óxidas.[10] A tabela 1 resume esses resultados. Na tabela, EG:etileno glicol; PO:óleo de bomba; EO:óleo de motor; AD:água deionizada; DE:deceno; SWNT:nanotubos de carbono de parede única; MWNT:nanotubos de carbono de parede múltipla; CNT:nanotubos de carbono; DWNT:nanotubos de carbono de parede dupla.

As pesquisas não se concentraram em apenas verificar o quanto melhoravam as propriedades de transporte térmico nos fluidos com adição de nanomateriais, mas também buscaram encontrar quais condições influenciavam essa mudança. Foi também importante descobrir como essas condições contribuíam ou não para a melhoria do transporte térmico nos fluidos.

TABELA 1 – PRINCIPAIS RESULTADOS OBTIDOS PARA CONDUTIVIDADE TÉRMICA EM NANOFLUIDOS [8]

Grupo	Partículas	Tamanho (nm)	Fluido base	Observações
Eastman et al (1997)	Al ₂ O ₃ /CuO/Cu	33/36/18	água, óleo HE-200	Aumento de 60% para 5 vol% de partículas de CuO em água.
Lee et al (1999)	Al ₂ O ₃ /CuO	24.4,38.4/18.6,23.6	água, EG	20% de aumento para mistura de 4 vol% de CuO/EG.
Wang et al (1999)	Al ₂ O ₃ /CuO	28/23	água,EG,PO, EO	12% de aumento para mistura de 3 vol% Al ₂ O ₃ /água.
Das et al (2003)	Al ₂ O ₃ /CuO	38.4/28.6	água	Aumento de 2 a 4 vezes para temperaturas de 21-52°C
Li e Peterson (2006)	Al ₂ O ₃ /CuO	36/29	água	Aumento com a concentração e temperatura.
Eastman et al (2001)	Cu	<10	EG	40% de aumento para 0.3 vol% de Cu.
Hong et al (2005)	Fe	10	EG	18% de aumento para nanofluidos 0.55 vol% Fe/EG .
Patel et al (2003)	Au, Ag	4, 15/70	água, tolueno	Tamanho,temperatura e características químicas.
Murshed et al (2005)	TiO ₂	Ø10x40,Ø15	AD	33% e 30% de aumento para 5 vol% de Ø10x40 e Ø15, respectivamente.
Xie et al (2001, 2002)	SiC	Ø26, 600	água, EG	15.8% de aumento em 4.2 vol% de Ø26 SiC-H ₂ O e 22.9% em 4 vol% for Ø600 SiC-H O
Choi et al (2001)	MWNTs	Ø25x50µm o	óleo	Mais de 250% de aumento em 1.0 vol%.
Biercuk et al (2002)	SWNTs	Ø3-30	epoxy	125% em 1.0 massa%.
Xie et al (2003)	CNTs	Ø15x30 µm	AD,EG,DE	19.6%, 12.7%, e 7.0% de aumento em 1.0 vol% para TCNT/DE, EG, e AD, respectivamente.
Choi et al (2003)	SWNTs	Ø20-30x200	epoxy	300% em 3 massa% SWNT.

Assael et al (2003,2004,2005)	MWNTs,	Ø130x10 µm	água	34% para suspensão de 0.6 vol%
Liu et al (2005)	DWNTs	Ø20-30 µm	EG,EO	12.4% para EG em 1 vol%, 30% para EO em 2 vol%

Os seguintes fatores se mostraram relevantes na melhoria do transporte térmico em nanofluidos:

- a) Concentração das partículas (fração volume - ϕ): A maioria dos estudos em nanofluidos relatou uma relação linear entre a condutividade térmica efetiva e a fração volume de partículas (Fig. 16), embora alguns estudos também tenham relatado uma mudança na inclinação para concentrações muito pequenas. As magnitudes dos aumentos na condutividade térmica em sistemas diluídos são, com freqüência, anormalmente elevados e aumentam com o aumento da concentração de partículas. Ou seja, a adição de partículas sólidas em líquidos geralmente leva a uma mudança de condutividade térmica efetiva, proporcionalmente à quantidade (fração volume) de partículas adicionadas e a condutividade térmica dessas partículas.[40]

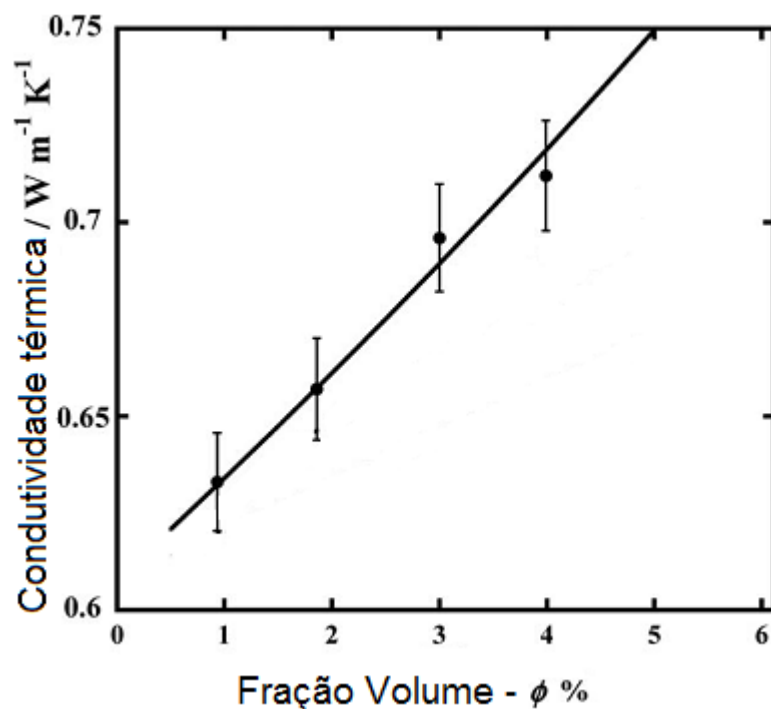


FIGURA 4 – CONDUTIVIDADE TÉRMICA DE UM NANOFLUIDO AQUOSO CONTENDO NANOPARTÍCULAS DE ALUMINA DE 71NM DE DIÂMETRO EM CONCENTRAÇÃO

VARIÁVEL – DADOS DE BECK ET AL [41] E RETA AJUSTADA DE ACORDO COM O MODELO DE MÉDIA GEOMÉTRICA [40].

- b) Tamanho das nanopartículas: A dependência entre o tamanho das partículas dispersas e a condutividade térmica das dispersões tem recebido uma atenção considerável, já que aumentar a razão entre superfície e volume levaria a melhores propriedades de transferência de calor conforme diminui o tamanho da partícula. Beck [41] relatou que a condutividade térmica de nanofluidos de alumina diminui com granulometria abaixo de cerca de 50 nm. Esse comportamento é consistente com uma diminuição da condutividade térmica de partículas de alumina, com a diminuição do tamanho da partícula. Ou seja, na verdade a condutividade térmica diminui com a redução no tamanho das partículas se essas são muito pequenas.
- c) Razão entre a condutividade térmica do fluido base (k_b) e das nanopartículas (k_n): Xie [42] mediu a condutividade térmica de partículas de alumina com 60nm dispersas em diferentes fluidos base e encontrou maiores variações de condutividade térmica quando valores de α ($\alpha = k_n/k_b$) eram grandes. Por exemplo, para alumina em óleo bomba ($\alpha = 326$) o aumento foi cerca de 40%, enquanto para alumina em água ($\alpha = 75$) foi de cerca de 23%. Tendências semelhantes foram observadas em nanofluidos com o mesmo fluido base mas contendo diferentes nanopartículas. Além disso, algumas das maiores variações de condutividade térmica foram observadas em nanofluidos contendo partículas com alta condutividade térmica.
- d) Estabilidade da suspensão: Lee [43] variou o pH da solução antes de fazer a dispersão de nanopartículas. Um aumento de condutividade térmica foi observado tanto em soluções ácidas quanto em básicas. Eles concluíram que o aumento se deve à presença de cargas de superfície que aumentam a estabilidade da dispersão. Wright [44] estudou a condutividade térmica de nanofluidos diluídos contendo 0.01–0.02% de nanotubos de carbono de parede única revestidos de níquel (SWNT) dentro de um campo magnético. Na presença do campo, observou-se um aumento de condutividade térmica, o que sugere que os nanotubos se alinham formando caminhos condutores dentro do fluido. No entanto, a condutividade térmica voltou ao normal após

algum tempo mesmo sob ação do campo devido a aglomeração e reorganização das partículas. Portanto, a estabilidade da suspensão é afetada pela agregação das partículas afetando a condutividade térmica dos nanofluidos, embora a magnitude destes efeitos não tenha sido determinada quantitativamente.

2.2.2 Modelos teóricos

Vários modelos mecanicistas para transporte de calor em nanofluidos têm sido propostos para explicar como e por que suas condutividades térmicas excedem os valores previstos pela teoria de Maxwell[11]. Choi [12] propôs uma contribuição para a condutividade térmica de nanofluidos de uma camada de líquido ordenada na interface sólido-líquido. Presume-se que essa camada ordenada tenha uma condutividade térmica maior do que o líquido, levando a uma maior condutividade térmica efetiva. Modelos similares com base em um tamanho de partícula efetivo que inclui a camada líquida ordenada circundante foram propostos por outros. Estes modelos implicam uma relação inversa de condutividade térmica efetiva com o tamanho e geralmente tratam a espessura e a condutividade térmica da camada líquida ordenada como parâmetros ajustáveis. No entanto, valores da espessura de camada ordenada obtidos por dados ajustados foram encontrados entre 1 e 3 nm, e a condutividade térmica da camada ordenada foi relatada como cerca de 5 a 10 vezes a condutividade térmica do fluido base.[10]

Em contraste, Li e Evans [45,46] utilizaram simulações de dinâmica molecular (MD) para calcular uma espessura de camada ordenada de aproximadamente 0,5 nm e uma condutividade térmica da camada ordenada de água cristalina cerca de três vezes a da água em estado líquido. Nenhum desses valores está em acordo com dados obtidos. Além disso, o uso de valores de simulações de MD leva a valores já previstos pela teoria de Maxwell, exceto para partículas com diâmetros inferiores a 5 nm.[10]

Alguns modelos atribuem a condutividade térmica aumentada dos nanofluidos a um efeito convectivo local em micro-escala criado pelo movimento Browniano das partículas. Como exemplo, Jang e Choi [47] combinam contribuições do líquido, de partículas suspensas e movimento Browniano das partículas. No entanto, demonstrou-se que uma combinação linear das contribuições individuais de

condutividade térmica é um indicativo falho para prever a condutividade térmica efetiva de sistemas heterogêneos. Isto levou alguns pesquisadores a incorporar o movimento Browniano baseado na dependência do tamanho da partícula diretamente em modelos de condutividade térmica convencional para sistemas heterogêneos. Por exemplo, Xuan [48] incluiu o efeito microconvectivo de partículas dinâmicas na teoria de Maxwell. Nesse modelo, a área de transferência de calor é proporcional ao quadrado do diâmetro, levando a uma condutividade térmica efetiva inversamente proporcional à quarta potência do diâmetro das partículas. Essa forte dependência inversa com o tamanho da partícula não se verificou experimentalmente.

Outro tipo de modelo leva em conta a agregação das partículas nos nanofluidos. Esse assume que agregados de partículas formam percursos condutores dentro do fluido, resultando em aumentos de condutividade superiores aos previstos pelo modelo de Maxwell. No entanto, o modelo exige informações sobre tamanho do agregado e a fração das partículas que formam os percursos condutores. Essas quantidades raramente estão disponíveis, embora a hipótese de que clusters de partículas aumentem a condução em suspensões seja apoiada por estudos de dinâmica molecular e simulações numéricas [10].

Todos os modelos descritos anteriormente prevêm uma relação inversa entre a condutividade térmica do nanofluido e o tamanho das partículas. Os modelos, portanto, prevêm um aumento na condutividade térmica efetiva quando o tamanho da partícula diminui. No entanto, a condutividade térmica de nanofios em filmes finos diminui com a diminuição do tamanho. Esta tendência deve ser mais pronunciada para nanopartículas devido ao confinamento dos fônons em todas as três dimensões. Dados experimentais recentes confirmam essa hipótese.[10] Assim, nenhum dos modelos acima é capaz de prever corretamente a dependência da condutividade térmica efetiva com tamanho. Todos predizem uma dependência linear entre incremento na condutividade térmica e a fração volume. No entanto, a magnitude da condutividade térmica não é necessariamente prevista por todos os modelos. Além disso, a dependência de temperatura e tamanho de partículas nem sempre é representada adequadamente.

Turian [49] mostrou que o modelo de Maxwell prevê com boa aproximação o aumento de condutividade térmica em sistemas heterogêneos quando $\alpha \sim 1$.

Entretanto, obtém-se resultados cada vez piores conforme esse valor aumenta. De acordo com Turian, o cálculo do aumento de condutividade com base na média geométrica das condutividades térmicas das partículas e do líquido de base no volume funcionava para $\alpha > 4$, esse método é conhecido como modelo de média geométrica (MG) [40]. A figura 17 compara previsões dos modelos de MG e de Maxwell com dados experimentais de nanofluidos contendo partículas de alumina maiores que 50 nm. As previsões do modelo MG diferem em torno de 2% dos valores experimentais independentemente do fluido base (óleo de bomba, etileno glicol, glicerol ou água). Nota-se, portanto, que MG é capaz de prever o valor limite da condutividade térmica para nanofluidos de alumina. No entanto, o modelo MG não inclui explicitamente qualquer dependência com o tamanho da partícula.

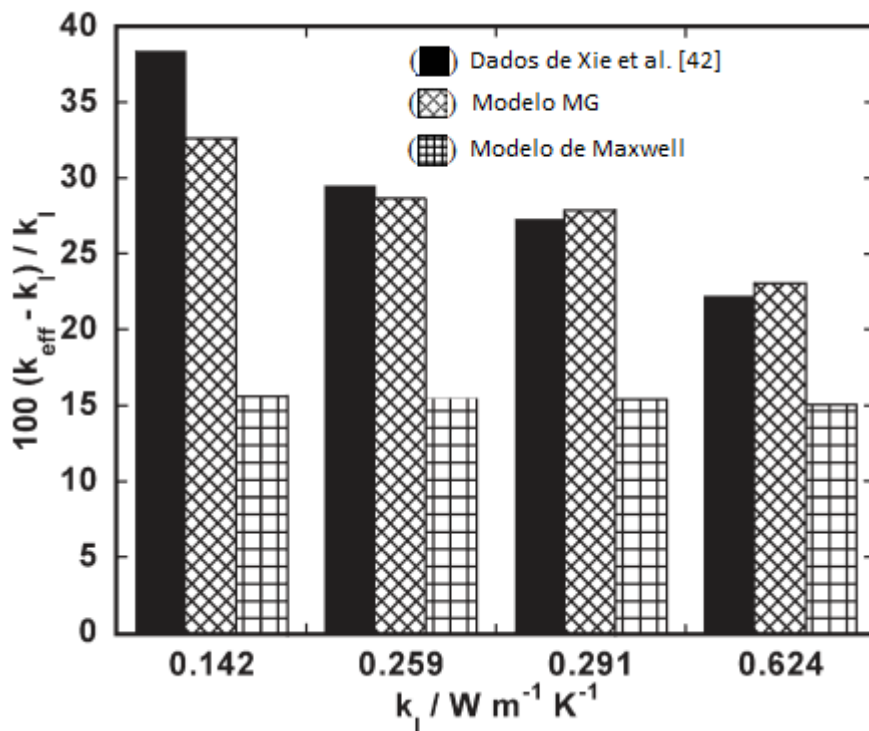


FIGURA 5 – CONDUTIVIDADE TÉRMICA DE ALUMINA 5% (V/V) EM ÓLEO DE BOMBA, ETILENO GLICOL, GLICEROL E ÁGUA. [40] - k_{eff} É A CONDUTIVIDADE TÉRMICA EFETIVA E k_l A CONDUTIVIDADE TÉRMICA DO LÍQUIDO BASE.

Liang e Li [50] recentemente propuseram uma teoria fenomenológica para a dependência da condutividade térmica com o tamanho das partículas semicondutoras ou isolantes, considerando seu efeito na velocidade e livre caminho médio de fônons, e superfície de espalhamento. Uma vantagem desse modelo é que

pode ser usado para as nanopartículas, nanofios e filmes finos. Foi testado com sucesso em nanofios e filmes finos. Warrier desenvolveu uma versão modificada dessa teoria para nanofluidos. O novo modelo, com apenas um parâmetro ajustável, é capaz de prever o efeito de diferentes fluidos base, tamanho de partícula, temperatura e fração de volume. Ambos os modelos se mostram eficientes apenas na análise de nanoestruturas isolantes e semicondutoras.

Há também modelos em que o movimento térmico das partículas foi proposto como mecanismo responsável pelo aumento da condutividade térmica. Para que o movimento Browniano tivesse contribuição significativa nesse processo, ele deveria ser um mecanismo mais eficiente no transporte térmico que a difusão térmica no fluido. Contudo, Keblinski [13], mostrou, através de análise simples, que a difusão térmica é mais rápida que a difusão Browniana, mesmo nos limites de partículas extremamente pequenas. Isto é, os campos térmicos se ajustam às posições instantâneas das partículas e atuam como em um sistema estático.

2.3 APLICAÇÕES

Devido às suas propriedades excepcionais como as de transporte térmico, por exemplo, os nanofluidos podem ser usados em uma infinidade de aplicações que variam de uso na indústria automobilística até a área médica, para uso em sistemas de refrigeração de usinas, bem como em computadores.

Já existem aplicações práticas para estes compostos. Tsai [51] substituiu água destilada por nanofluidos com tamanhos variados de partículas de ouro em um tubo de calor – usado como dissipador de calor em CPUs e notebooks. A experiência mostra uma notável melhoria no desempenho do equipamento. Kang [52] em um experimento semelhante usa um nanofluido com partículas de prata (10-50 nm) no lugar de água em um tubo de calor. Estes colóides especiais também são utilizados para a intensificação do sinal Raman de moléculas perto de superfícies metálicas [53-56]. Este efeito é conhecido como SERS (Surface Enhanced Raman Scattering – Espalhamento Raman Aumentado de Superfície) e tem sido amplamente estudado.

Existem aplicações de refrigeração industrial. Routbort [57] iniciou um projeto em 2008 que empregava nanofluidos para refrigeração industrial e que poderia resultar em grande economia de energia e redução de emissões resultantes. Para a indústria nos Estados Unidos, a substituição de resfriamento e aquecimento da água por nanofluidos tem potencial para conservar 1 trilhão de Btu de energia. As reduções de emissões associadas seriam cerca de 5,6 milhões de toneladas de dióxido de carbono; 8.600 toneladas de óxidos de nitrogênio; e 21.000 toneladas de dióxido de enxofre. Han e equipe utilizaram nanofluidos com partículas de MMF para simultaneamente aumentar a condutividade térmica e o calor específico do fluido. As propriedades termofísicas do fluido, que são, calor específico, viscosidade e condutividade térmica e sua dependência com a temperatura foram medidos experimentalmente. A transição de fase de congelamento e de fusão foram observados e as nanopartículas aumentaram significativamente o calor específico do fluido. Este trabalho é um dos poucos a tratar da difusividade térmica; estudos semelhantes permitem que novas aplicações industriais de refrigeração continuem a ser projetadas.

Há também os fluidos inteligentes. Nesta nova era da consciência energética, a falta de fontes abundantes de energia limpa e a ampla disseminação de dispositivos que funcionam a bateria, têm acentuado a necessidade de um manejo tecnológico inteligente dos recursos energéticos. Nanofluidos tem se mostrado capazes de desempenhar este papel em alguns casos como fluidos inteligentes[58]. Donzelli [59] mostrou que uma determinada classe de nanofluidos pode ser usada como um material inteligente trabalhando como uma válvula de calor para controlar o fluxo de calor. O nanofluido pode ser facilmente configurado em um estado "baixo", onde se torna mau condutor de calor, ou em um estado "alto", onde a dissipação é mais eficaz.

Os nanofluidos também podem ser aplicados em reatores nucleares. Kim [60] no departamento de Engenharia e Ciência Nuclear do Massachusetts Institute of Technology (MIT), realizou um estudo para avaliar a viabilidade de nanofluidos em aplicações da energia nuclear, melhorando o desempenho de qualquer sistema nuclear refrigerado a água. Possíveis aplicações incluem fluido de arrefecimento primário do reator de água pressurizada, sistemas de segurança em espera, alvos de acelerador, divertores de plasma e assim por diante.[61]

Outra aplicação interessante é a extração de energia geotérmica. Sabe-se que o total de recursos em energia geotérmica disponível é enorme. Mas atualmente apenas uma pequena parte seria extraível. No entanto, com novas tecnologias, mais de 2.000 GJ poderiam ser extraídos, suprimindo as necessidades mundiais de energia por milênios. Ao extrair energia da crosta terrestre, nanofluidos poderiam ser empregados para arrefecer os tubos expostos a altas temperaturas. Durante a perfuração, nanofluidos podem ser utilizados na refrigeração de máquinas e equipamentos trabalhando em ambientes de alta fricção e de alta temperatura. Como um “fluido supercondutor”, nanofluidos poderiam ser usados como fluidos de trabalho para extrair energia do núcleo da terra e processados em um sistema de usina com reator de água pressurizada para produzir grandes quantidades de energia.[55]

Na indústria automobilística, eles são promissores como óleos de motor, fluidos de transmissão automática, refrigerantes, lubrificantes e outros fluidos sintéticos de alta temperatura e alta transferência de calor encontrados em sistemas térmicos automotivos convencionais — radiadores, motores, aquecimento, ventilação e ar condicionado. Estes poderiam se beneficiar da alta condutividade térmica dos nanofluidos resultante da adição das nanopartículas. Como um exemplo, as nanopartículas de alumínio, produzidas através de um sistema de arco de plasma, são cobertas com uma camada fina de óxido de alumínio, devido à alta oxidação do alumínio puro, assim criando uma maior superfície de contato com água e permitindo a decomposição aumentada de hidrogênio da água durante o processo de combustão. Durante este processo de combustão, a alumina atua como um catalisador e serve para decompor a água para produzir hidrogênio. Foi demonstrado que a combustão de combustível diesel misturado com nanofluido aquoso de alumínio aumentou o calor de combustão total ao diminuir a concentração de fumaça e óxido nitroso na emissão de gases de escape do motor diesel. [63,64]

Um exemplo de aplicação na área biométrica é a “nanodrug delivery” (entrega de nanodrogas) [65]. A maioria dos estudos de sistemas biológicos micro-eleto-mecânicos (bio-MEMS) foram feitos no meio acadêmico na década de 1990, enquanto recentemente se iniciou a comercialização desses dispositivos. Exemplos incluem um microchip de entrega de drogas por via de ativação eletrônica; um sistema de entrega controlado por meio da integração de tecnologias de polímero de

silicone e eletroativa; um seqüenciador de DNA com base em MEMS desenvolvido pela Cepheid[65]; bem como aplicativos em nanomedicina de nanogels ou nanopartículas revestidos de ouro. Um objetivo de empreendimentos avançados no desenvolvimento de sistemas integrados de entrega de micro ou nano droga é o interesse na facilidade, monitoramento e controle de respostas da célula de destino a estímulos farmacêuticos, para compreender as atividades biológicas celulares.

Existem ainda aplicações nas áreas de sensores e imageamento. Ouro coloidal tem sido usado por vários séculos, seja como corante de vidro ("Roxo de Cássio") e seda, na medicina medieval para o diagnóstico de sífilis ou, mais recentemente, em catálise química, óptica não-linear, química supramolecular, reconhecimento molecular e biociências. Ouro coloidal é muitas vezes referido como o mais estável de todos os colóides. Sua história, propriedades e aplicações foram examinadas extensivamente. [62]

Em resumo, nanofluidos são importantes porque podem ser usados em várias aplicações que envolvam transferência de calor entre outras características. Colóides que também são nanofluidos foram utilizados na área biomédica por um longo tempo, e sua utilização vai continuar a crescer. Nanofluidos também têm se mostrado eficientes como fluidos inteligentes. Problemas de aglomeração de nanopartículas e potencial de erosão deverão ser analisados em detalhe nas possíveis aplicações. Nanofluidos empregados em pesquisas experimentais têm de ser bem caracterizados com relação ao tamanho das partículas, distribuição de tamanho e forma para verificar as melhores aplicações para cada caso.

3 METODOLOGIA EXPERIMENTAL

3 METODOLOGIA EXPERIMENTAL

3.1. PRODUÇÃO DAS AMOSTRAS

3.1.1 Nanofluidos Metálicos

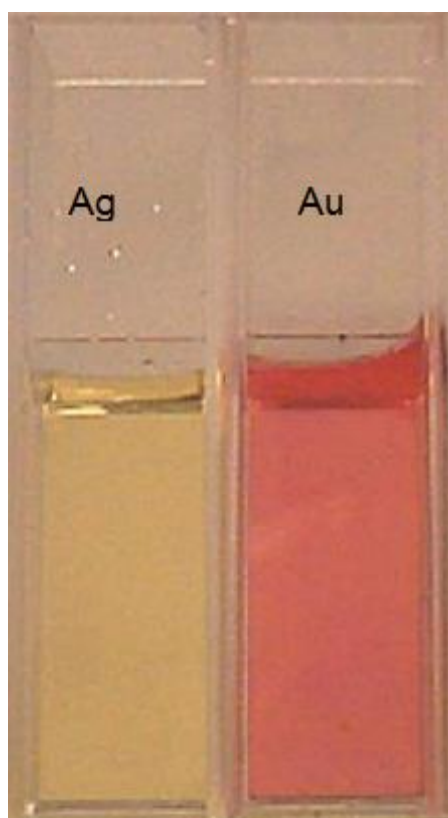
As amostras de nanofluidos de base aquosa contendo nanopartículas de ouro e prata foram fabricadas no Departamento de Química da Universidade Federal de Juiz de Fora (UFJF) como descrito a seguir.

Nanofluido de ouro (Au):

Método de Frens[66]: 50 ml de solução de HAuCl_4 ($2 \cdot 10^{-4} \text{M}$) foi aquecido até o ponto de fervura e 0,50 ml de solução de citrato trissódico ($2,26 \cdot 10^{-2} \text{M}$) foi adicionada. Em cerca de 25s a nucleação aconteceu (solução se torna fracamente azul). Após cerca de 70s, a cor torna-se vermelho brilhante, indicando a formação de partículas esféricas monodispersas. Após 5 minutos em ebulição, a redução do cloreto de ouro foi concluída.

Nanofluido de prata (Ag):

Método de Yang modificado[67]: 0,2 ml de solução de NaOH ($4,8 \cdot 10^{-4} \text{M}$) foi adicionado a 50 ml de solução de AgNO_3 ($5 \cdot 10^{-4} \text{M}$) em refluxo. Em seguida, 5 ml de soluções de citrato trissódico e de NaBH_4 foram adicionados por gotejamento, seguindo proporção molar de 1:1:3 para $\text{Ag}^+:\text{Citrato}^{3-}:\text{BH}_4^-$, respectivamente. Finalmente, foi obtida uma dispersão coloidal amarela brilhante.

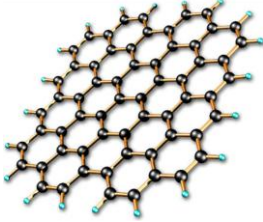


[68]

3.1.2 Nanofluidos de Carbono

As amostras de nanofluidos a base de nano estruturas de carbono foram produzidas no CDTN (Centro de Desenvolvimento da Tecnologia Nuclear) – UFMG através de diferentes processos de dispersão em água (estabilizado por surfactante). As tabelas de 2 a 4 mostram o processo de cada amostra.

TABELA 2 - DISPERSÃO AQUOSA DE GRAFENO [97,98]

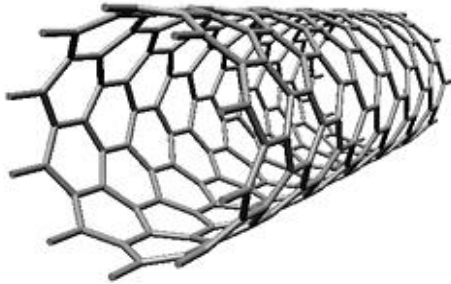


[69]

Nanofluido de Grafeno

Volume da dispersão (ml)	5
Concentração de surfactante (Sodium deoxycholate - SDC) (g/100ml)	0.08
Massa de surfactante (g)	0.004
Surfactante/grafeno (mg/mg)	400

TABELA 3 – DISPERSÃO AQUOSA DE SWNT [96]

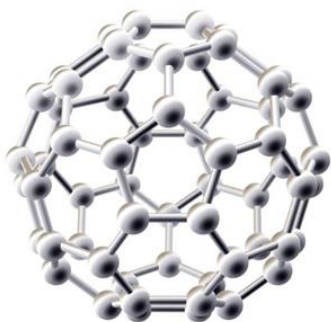


Nanofluidos de Nanotubos de Parede Única
(SWNT)

[70]

Amostra	SWNT-S	SWNT-M
Massa total da solução (mg)	0.15	0.3
Massa dispersa (mg)	0.11	0.16
Volume da dispersão (ml)	5	5
Concentração inicial (mg/ml)	0.022	0.032
Concentração de surfactante (Sodium deoxycholate - SDC) (g/100ml)	0.8	0.8
Concentração de surfactante (mM) --> SDC (CMC=2-5mM)	19.29803401	19.29803401
Massa de surfactante (g)	0.04	0.04
Surfactante/nanotubo (mg/mg)	363.6363636	250
Dispersão (SWNT)	30min USB + 10min USP 10mW P=9-10W; A=20%; T=288K; t=10min; E=6014J	30min USB + 10min USP 10mW P=9-10W; A=20%; T=288K; t=10min; E=4668J
Processo de centrifugação (SWNT)	90min 13900rpm	90min 13900rpm

TABELA 4 – DISPERSÃO AQUOSA DE C60 E C60NW



[71]

Nanofluidos a Base de Fulerenos [99]

Nanofluido	Fulerenos (C60)	Nanofios de Fulerenos (C60NW)
Massa Total da solução (mg)	20	16
Massa dispersão (mg)	0.26	0.19
Volume dispersão (ml)	5	5
Conc. inicial dispersão (mg/ml)	0.052	0.038
Conc. inicial dispersão (ppm)	52	38
Conc. inicial dispersão (μM)	27.78	-
Volume Triton (C60, C60NW) (μL)	30 (~43mg)	30 (~43mg)
Procedimento preparo dispersão em água	50C/ Ar (500cc/min)/ MS (1-2hs)	50C/ Ar (500cc/min)/ MS (1-2hs)
Volume final de H ₂ O (ml)	2	2
Triton-X/ C60	122.8846154	168.1578947

3.2. ESPECTROSCOPIA VIA LENTE TÉRMICA

3.2.1 *Efeito de Lente térmica*

O efeito de lente térmica pode ser observado quando uma amostra de baixa absorção óptica é iluminada com um feixe laser de alta potência e perfil de intensidade gaussiano. A figura 4 mostra graficamente como se comporta um feixe laser com esse perfil de intensidade. A energia luminosa se concentra no centro do feixe e diminui progressivamente em direção as bordas. Além disso, através da

medida da meia altura da curva que representa o perfil de intensidade, obtém-se a cintura (diâmetro mínimo) - ω_0 - do feixe laser.[17]

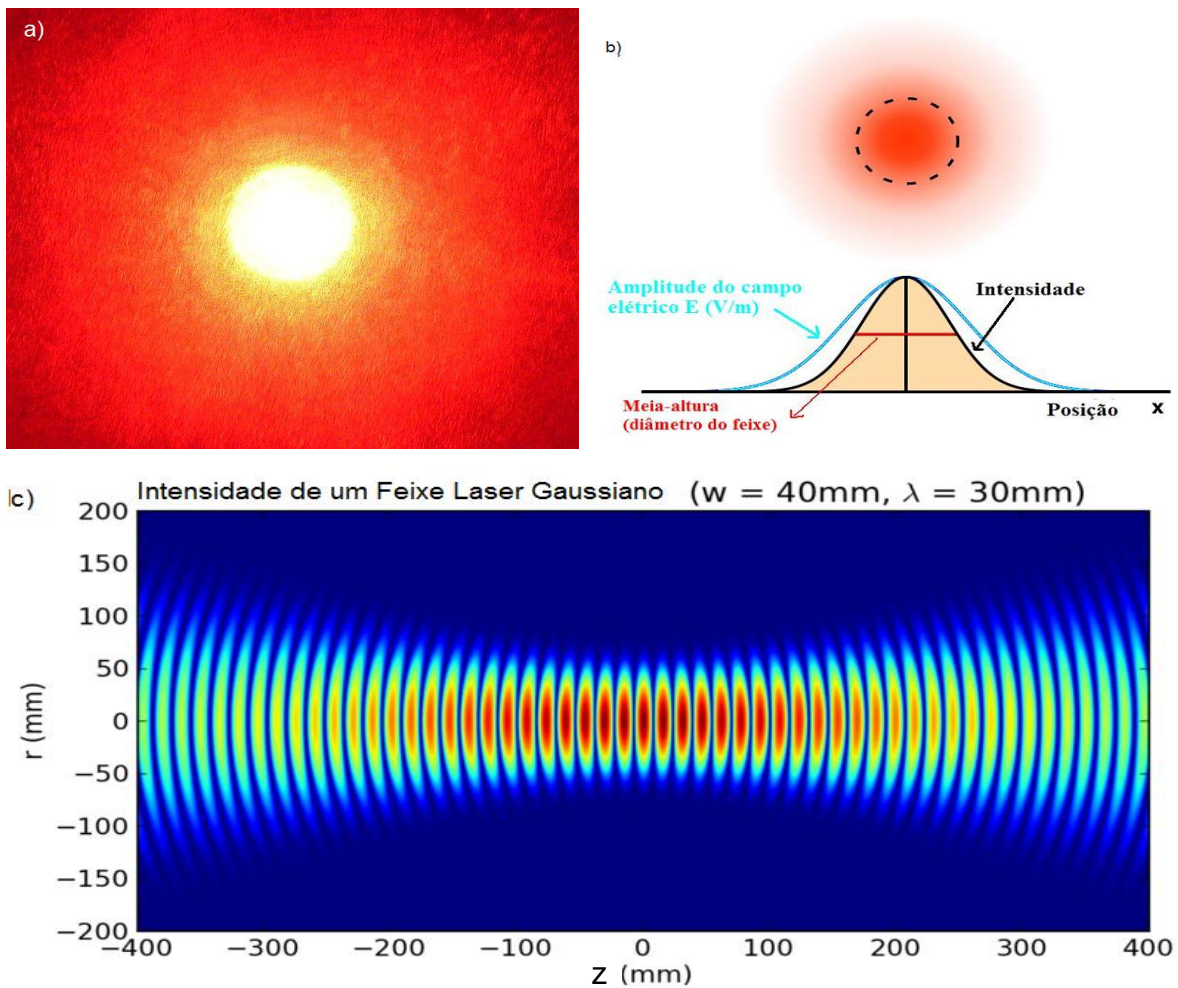


FIGURA 6 – A) LUZ DE UM FEIXE LASER DE COMPRIMENTO DE ONDA $\lambda = 630\text{nm}$; B) REPRESENTAÇÃO GRÁFICA DA CURVA DE INTENSIDADE E DO CAMPO ELÉTRICO DO FEIXE; C) VARIÇÃO DA INTENSIDADE E DO RAIOS (r) DO FEIXE COM RELAÇÃO A UMA DIREÇÃO TRANSVERSAL (z) – A INTENSIDADE AUMENTA CONFORME A COR SE APROXIMA DO VERMELHO NA FIGURA.[16]

Assim, a energia incidente sobre a amostra será maior no centro do feixe. As moléculas da amostra absorvem a energia do feixe passando do estado fundamental a um estado excitado. Posteriormente retornam ao estado fundamental reemitindo a energia absorvida de forma não radiativa, ou seja, em forma de calor. Como conseqüência, haverá um aumento local de temperatura na amostra. Isso fará com que o grau de agitação das moléculas aumente, gerando dilatação do material e, conseqüentemente redução da densidade.

Devido ao perfil de intensidade do laser ser gaussiano, não há um aumento de temperatura pontual, mas sim um gradiente de temperatura na amostra (das bordas para o centro). Como o índice de refração (n) do meio depende diretamente da temperatura (T) e da densidade, observa-se uma variação de n com a temperatura (dn/dT). A amostra funcionará como uma lente para o feixe, fazendo-o convergir ou divergir dependendo do tipo de material. Para uma lente térmica convergente, será observado um aumento da intensidade luminosa se comparada à intensidade incidente sobre a amostra. Para uma lente divergente observa-se redução dessa intensidade. Devido a essa característica, o efeito denominou-se "Efeito de Lente Térmica". O tipo de lente pode ser caracterizado de acordo com o sinal de dn/dT . Se for positivo teremos uma lente convergente, se for negativo, uma lente divergente.

Outro aspecto interessante é que este não é um efeito instantâneo, o tempo de formação da lente depende do tempo necessário para aquecer o material. Esse intervalo de tempo até a formação da lente é inversamente proporcional à difusividade térmica (D) da amostra e, portanto, é característico de cada material. Além disso, o efeito de lente térmica é transitório, isto é, não causa mudança permanente no material. Pode ser detectado apenas enquanto o laser de excitação incide sobre a amostra. Logo, tem-se um sinal transiente, temporário.

Pode-se medir o efeito utilizando dois feixes (espectroscopia de lente térmica de duplo feixe), um para aquecer a amostra (feixe de excitação) e outro para se medir o efeito (feixe de prova). Os feixes podem ser coaxiais (fig.5) ou não. Uma vantagem interessante dessa técnica é o fato de ser uma medição remota, isto é, as condições da amostra podem ser modificadas sem que o mesmo ocorra com o detector.

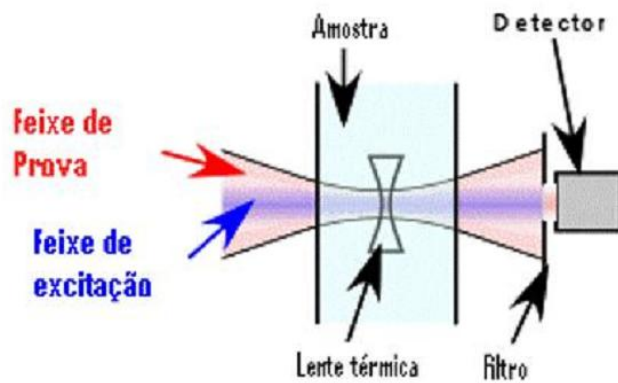


FIGURA 7 - ESQUEMA DO EFEITO DE LENTE TÉRMICA EM AMOSTRA LÍQUIDA COM DOIS FEIXES COAXIAIS. O FEIXE DE EXCITAÇÃO TEM A FUNÇÃO DE AQUECER A AMOSTRA ENQUANTO O FEIXE DE PROVA TEM A FINALIDADE DE DETECTAR O EFEITO - A INTENSIDADE INCIDENTE É COMPARADA COM A INTENSIDADE QUE EMERGE DA AMOSTRA. [16]

Utiliza-se freqüentemente a configuração de feixe duplo em que as cinturas dos feixes são descasadas - os feixes não estão focalizados no mesmo ponto. A figura 6a mostra um esquema do efeito nessa configuração. Como laser de excitação é usado um laser de alta potência e perfil de intensidade gaussiano, e como feixe de prova usa-se um laser de baixa potência. O feixe de excitação é focalizado na amostra enquanto o feixe de prova é focalizado um pouco antes da posição da amostra. A amostra é posicionada na cintura do feixe de excitação, para que a energia do feixe se concentre na menor área possível. Isso faz com que a amostra se aqueça de forma radial. Na figura 8b e 8c observa-se uma representação do transiente obtido com essa configuração. Esse método apresenta boa sensibilidade e pode ser utilizado em amostras transparentes líquidas, sólidas ou gasosas.

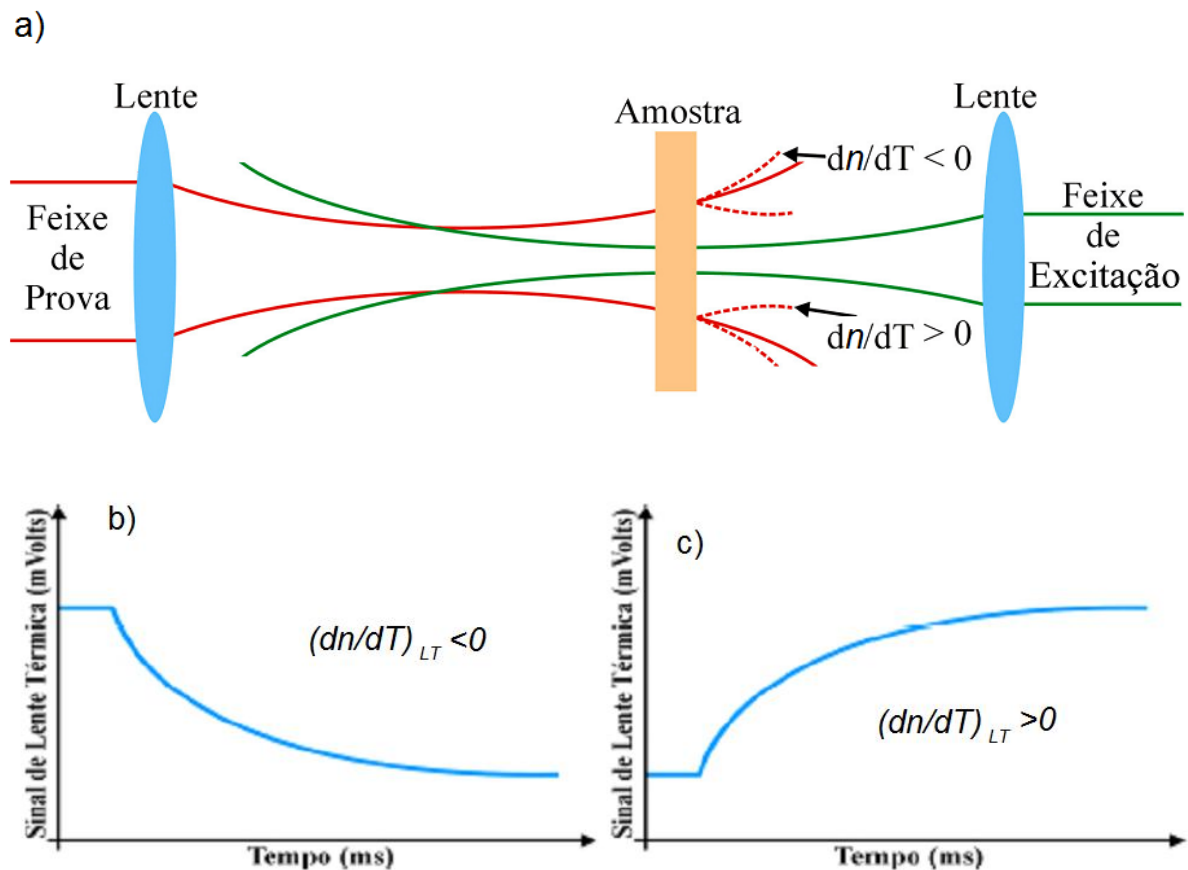


FIGURA 8 – A) REPRESENTAÇÃO DA MONTAGEM EXPERIMENTAL DE LENTE TÉRMICA DE DUPLO FEIXE NO MODO DESCASADO. B) E C): TRANSIENTES PARA A CONFIGURAÇÃO DE DUPLO FEIXE NO MODO DESCASADO. B) REPRESENTA A FORMAÇÃO DE UMA LENTE DIVERGENTE ($dn/dT < 0$), ENQUANTO C) REPRESENTA UMA LENTE CONVERGENTE ($dn/dT > 0$). [18]

3.2.2 O Feixe Gaussiano

Nesta seção serão analisados aspectos teóricos mais relevantes acerca do feixe laser de perfil gaussiano, tecnicamente conhecido como TEM_{00} (Transversal Eletromagnético 00). Esse tipo de feixe tem o perfil de intensidade descrito por uma curva gaussiana, de modo que a energia se concentra de maneira predominante no centro. A figura 7 mostra o perfil de intensidade de um laser TEM_{00} visto de frente por um perfilômetro (direita) e em projeção em três dimensões (esquerda).

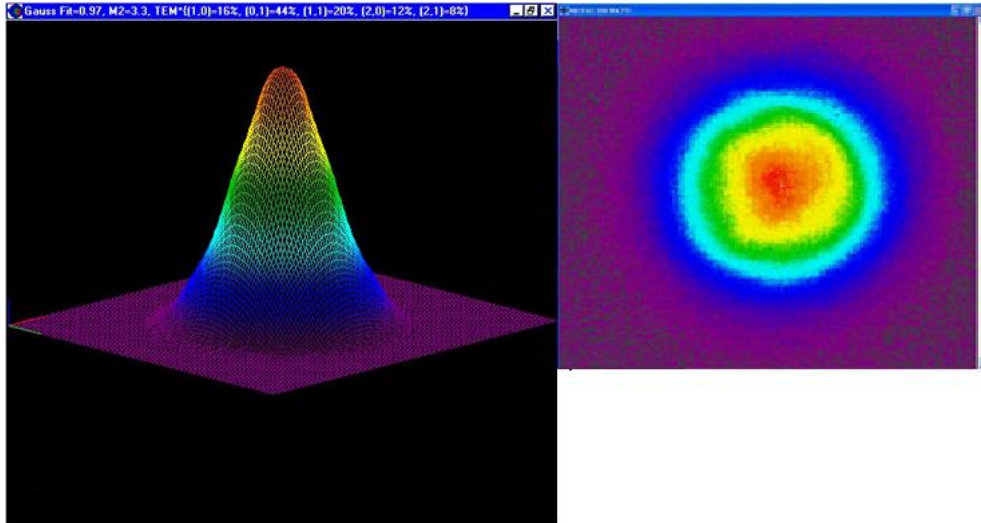


FIGURA 9 – PERFIL DE INTENSIDADE DE UM LASER TEM₀₀. [19]

Partindo das equações de Maxwell para um meio isotrópico e livre de cargas [20]:

$$\nabla \times \mathbf{H} = \varepsilon \frac{\partial \mathbf{E}}{\partial t} \quad (3.2.1)$$

$$\nabla \times \mathbf{E} = -\mu \frac{\partial \mathbf{H}}{\partial t} \quad (3.2.2)$$

$$\nabla \cdot (\varepsilon \mathbf{E}) = 0 \quad (3.2.3)$$

Assumindo que o campo elétrico oscile com o tempo e que a variação de ε em um comprimento de onda seja pequena, obtemos:

$$\mathbf{E}(x, y, z) = \Re \left[\mathbf{E}(x, y, z) e^{i\omega t} \right] \quad (3.2.4)$$

E a equação de onda fica,

$$\nabla^2 \mathbf{E} + k^2(\mathbf{r}) \mathbf{E} = 0 \quad (3.2.5)$$

onde $k^2(\mathbf{r}) = \omega^2 \mu \varepsilon(\mathbf{r})$

Para resolver a equações (3.2.5) pode-se considerar que o feixe se propaga em meio homogêneo e o fluxo de energia seja predominantemente na direção transversal ao campo (z). O campo elétrico fica:

$$E = \psi(x, y, z) e^{ikz} \quad (3.2.6)$$

Resolvendo a equação de onda para o campo elétrico acima obtém:

$$E(x, y, z) = E_0 \frac{\omega_0}{\omega(z)} \exp \left\{ -i [kz - \eta(z)] - r^2 \left[\frac{1}{\omega^2(z)} + \frac{ik}{2R(z)} \right] \right\} \quad (3.2.7)$$

onde

$$\omega^2(z) = \omega_0 \left[1 + \left(\frac{z}{z_c} \right)^2 \right] \quad (3.2.8)$$

$$R(z) = z \left[1 + \left(\frac{z}{z_c} \right)^2 \right] \quad (3.2.9)$$

$$\eta(z) = \tan^{-1} \left(\frac{z}{z_c} \right) \quad (3.2.10)$$

e

$$z_c = \frac{\pi \omega_0^2}{\lambda} \quad (3.2.11)$$

Aqui vale destacar:

- ω_0 : É a cintura do feixe laser ou raio mínimo do feixe ao longo de sua trajetória.
- $\omega(z)$: É definida de acordo com (3.2.8) e determina como a cintura do feixe varia ao longo do seu eixo de propagação z .
- $R(z)$: Esse é o raio de curvatura do feixe.
- z_c : Parâmetro confocal ou parâmetro de Rayleigh. É a distancia a partir da cintura mínima em que a área da seção de choque do feixe é duplicada. É definida por (3.2.11), estando diretamente relacionada a à cintura mínima do feixe e constituindo um importante parâmetro experimental.

Os parâmetros discutidos acima estão representados geometricamente na figura 10. Pode-se ainda determinar o ângulo de espalhamento θ para grandes valores de z , nesse caso seria possível usar a aproximação para pequenos ângulos, de modo que

$$\theta = \frac{\lambda}{\pi \omega_0} \quad (3.2.12)$$

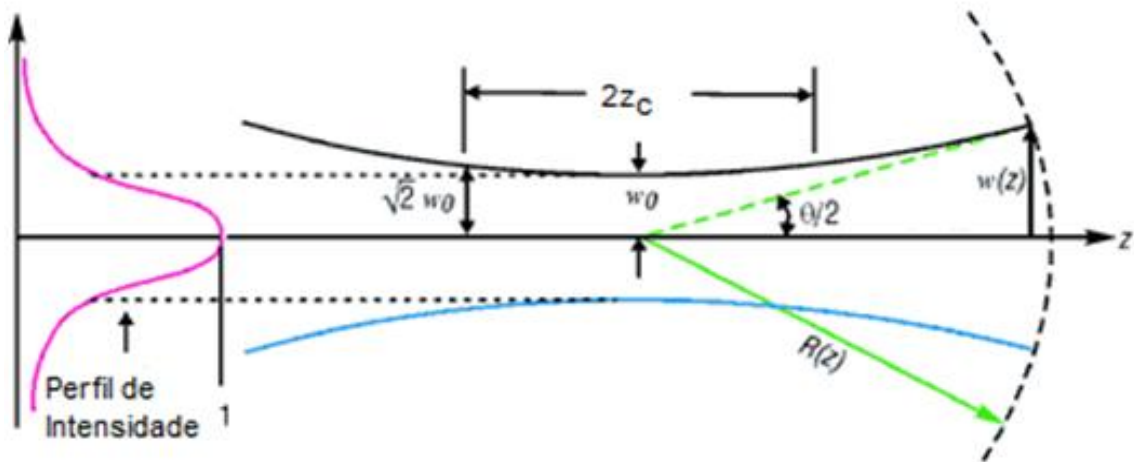


FIGURA 10 – REPRESENTAÇÃO DOS PARÂMETROS DE UM FEIXE GAUSSIANO EM TEM₀₀.

3.2.3 Modelo Teórico para o Efeito de Lente Térmica

A seguir será apresentado o modelo teórico[21] para o experimento de lente térmica de duplo feixe na configuração de modo descasado. Seu esquema geométrico está ilustrado na figura 9. As grandezas com sub-índice "p" são referentes ao feixe de prova, já "e", refere-se ao feixe de excitação. A posição da cintura do feixe de prova ($\omega_{0,p}$) é tomada como origem do eixo z. Uma amostra de espessura l é colocada em z_1 e o plano do detector está localizado em $(z_1 + z_2)$. $\omega_{1,p}$ e ω_e são respectivamente o raio do feixe de prova na amostra e o raio do feixe de excitação.

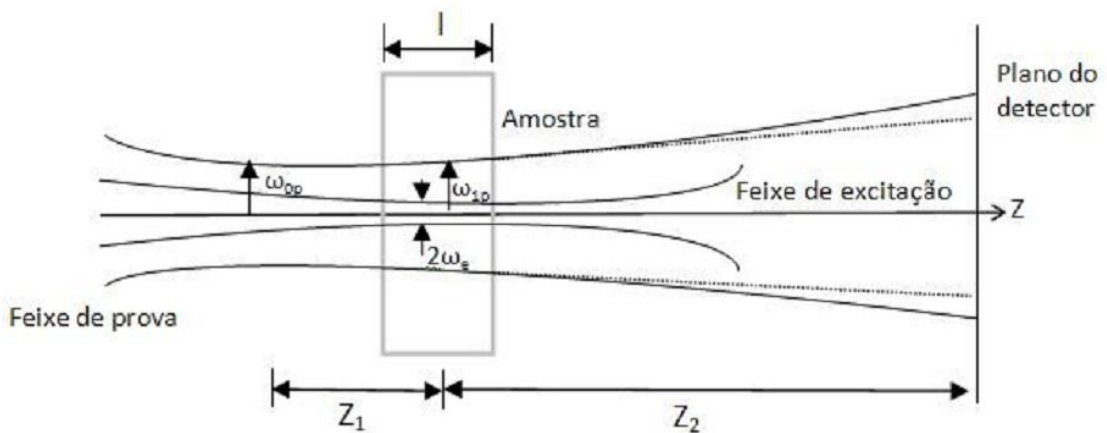


FIGURA 11 - ESQUEMA GEOMÉTRICO DA POSIÇÃO DOS FEIXES NO MODO DESCASADO. [21]

Nessa configuração uma amostra de baixa absorção óptica é iluminada por um feixe gaussiano enquanto outro feixe, também gaussiano e colinear ao primeiro, mas de baixa potência, serve de laser de prova para a lente térmica. Para que o modelo seja válido, as seguintes condições devem ser obedecidas:

- A espessura da amostra é considerada fina se comparada à menor das distâncias confocais, para garantir que o diâmetro dos feixes seja constante através da amostra.
- As dimensões da amostra são grandes se comparadas ao raio do feixe de excitação na amostra, para evitar efeitos de borda.
- A potência absorvida pela amostra é baixa e não há correntes de convecção.
- A variação do índice de refração é constante com o aumento de temperatura do sistema (amostra).
- Não ocorre luminescência.

Primeiramente, será calculado o gradiente de temperatura. A intensidade do feixe de excitação (I) em função do raio da amostra (r) pode ser expressa como:

$$I(r) = \frac{2P_e}{\pi\omega_e^2} \exp\left(-\frac{2r^2}{\omega_e^2}\right) \quad (3.2.13)$$

Onde $I(r)$ e P_e são a intensidade e a potencia total (em watts) do laser de excitação respectivamente. O laser de excitação aquece a amostra de forma radial. Esse calor gerado entre r e $r+dr$ por unidade de comprimento e unidade de tempo é dado por:

$$Q(r)dr = 2\pi AI(r)dr \quad (3.2.14)$$

Onde A é o coeficiente de absorção da amostra (em cm^{-1}). O aumento de temperatura na amostra em função do tempo (t) e de r é encontrado a partir equação diferencial de transferência de calor:

$$c\rho \frac{\partial}{\partial t} [\Delta T(r,t)] - k\nabla^2 [\Delta T(r,t)] = Q(r) \quad (3.2.15)$$

c , é o calor específico (em J/g.K), ρ é a densidade (g/cm^3) e k , a condutividade térmica (J/s.cm.K). Obedecendo as condições de contorno,

$$\Delta T(r,0) = 0$$

$$\Delta T(\infty,t) = 0$$

encontra-se a solução de (3.2.15), ou seja, o aumento de temperatura na amostra em função do tempo:

$$\Delta T(r,t) = \frac{2P_e A}{\pi c \rho \omega_e^2} \int_0^t \frac{1}{1+2t'/t_c} \exp\left(-\frac{2r^2/\omega_e^2}{1+2t'/t_c}\right) dt' \quad (3.2.16)$$

onde

$$t_c = \frac{\omega_e^2}{4D} \quad (3.2.17)$$

é o tempo característico da amostra. Através dele obtém-se a difusividade térmica da amostra ($D = k/\rho c$). Esta, por sua vez, fornece a condutividade térmica da amostra (k). A derivação acima trata o calor produzido pela absorção da energia do feixe de excitação como uma fonte de calor linear e, a amostra como infinita com relação à ω_e . Esse resultado supõe que toda a energia absorvida é convertida em calor.

Igualmente importante é o cálculo do gradiente do índice de refração (n) e a mudança de fase do feixe de prova (θ). O índice de refração da amostra é função do raio da amostra e do tempo. A variação temperatura faz com que n se modifique de acordo com (3.2.18). Assim, a amostra será como elemento óptico, causando mudança de fase do feixe de prova através dele.

$$n(r,t) = n_0 + \frac{dn}{dT} \Delta T(r,t) \quad (3.2.18)$$

Aqui n_0 é o índice de refração na temperatura inicial; dn/dT , a mudança do índice de refração com a temperatura.

A mudança de fase causada no feixe de prova por $n(r,t)$ é dada por:

$$\Phi = \frac{2\pi}{\lambda_p} l [n(r,t) - n(0,t)] = \frac{2\pi}{\lambda_p} l \frac{dn}{dT} [\Delta T(r,T) - \Delta T(0,T)] \quad (3.2.19)$$

$$\Phi = \frac{\theta}{t_c} \int_0^t \frac{1}{1+2t'/t_c} \left[1 - \exp\left(-\frac{2r^2/\omega_e^2}{1+2t'/t_c}\right) \right] dt' \quad (3.2.20)$$

Onde deve ser destacado o parâmetro θ :

$$\theta = -\frac{P_e A l}{k \lambda_p} \frac{dn}{dT} \quad (3.2.21)$$

Essa equação fornece a variação do índice de refração com temperatura.

Por fim, será calculada a intensidade do feixe de prova em função do tempo. Imediatamente após atravessar a amostra, o feixe de prova se propaga até o plano do detector e pode, logo, ser tratado como difração, usando a teoria de difração de

Fresnel. Considera-se apenas o ponto central do feixe de prova no plano do detector. Nesse ponto a contribuição relevante para a intensidade do feixe de prova é descrita por:

$$I(t) = I(0) \left[1 - \frac{\theta}{2} \tan^{-1} \left(\frac{2mv}{[(1+2m)^2 + V^2] \left(\frac{t_c}{2t} \right) + 1 + 2m + V^2} \right) \right]^2 \quad (3.2.22)$$

onde

$$I(0) = \left| \frac{C}{1 + jV} \right|^2 = 1 \quad (3.2.23)$$

$$z_c = \frac{\pi \omega_{0p}^2}{\lambda_p} \quad (3.2.24)$$

é a distância confocal do laser de prova;

$$V = \frac{z_1}{z_c} \quad (3.2.25)$$

$$m = \left(\frac{\omega_{1p}}{\omega_e} \right)^2 \quad (3.2.26)$$

é o fator que indica o grau em que os feixes de excitação e de prova estão descasados.

Pontos mais relevantes do modelo teórico:

- $I(t)$ (equação 3.2.21): Esta equação é usada para ajustar as curvas obtidas experimentalmente. Ela expressa a evolução temporal do sinal captado pelo detector.
- θ (3.2.20): fornece a variação do índice de refração com temperatura.
- Tempo característico da amostra, t_c (3.2.17): Através desse podemos obter a difusividade térmica da amostra. Esta, por sua vez, nos fornece a condutividade térmica da amostra, k ($k = D\rho c$).

3.2.4 Aparato experimental

O efeito de lente térmica foi descoberto em 1964 [72] nos laboratórios Bell Labs de forma inesperada ao se posicionar amostras de corantes dentro da cavidade de um laser He-Ne, num experimento de espectroscopia Raman. Ocorria redução do ou desaparecimento do sinal. O motivo era uma modificação do sistema causada pelo posicionamento da amostra no interior da cavidade. Foi observado que o feixe sofria divergência não-linear. Esse efeito tinha constante temporal da ordem de segundos e se manifestava como um transiente (modificação transitória do sinal) da intensidade do feixe laser. Após o decaimento do transiente, o feixe apresentava tamanho maior que inicialmente. Essa alta constante de tempo seria justificada pela origem térmica do efeito. Já que a amostra se comportava como uma lente, tem-se então, o "efeito de lente térmica". As primeiras montagens permitiam caracterizar os materiais de baixa absorção óptica, contudo, ainda com baixa sensibilidade.

Atualmente utiliza-se a configuração em que são usados dois lasers e suas cinturas (diâmetro mínimo do feixe) são descasadas – os feixes não estão focalizados no mesmo ponto. Essa montagem apresenta boa sensibilidade e permite inferir entre outros valores a difusividade térmica e a condutividade térmica do material examinado. A montagem está representada na figura 12:

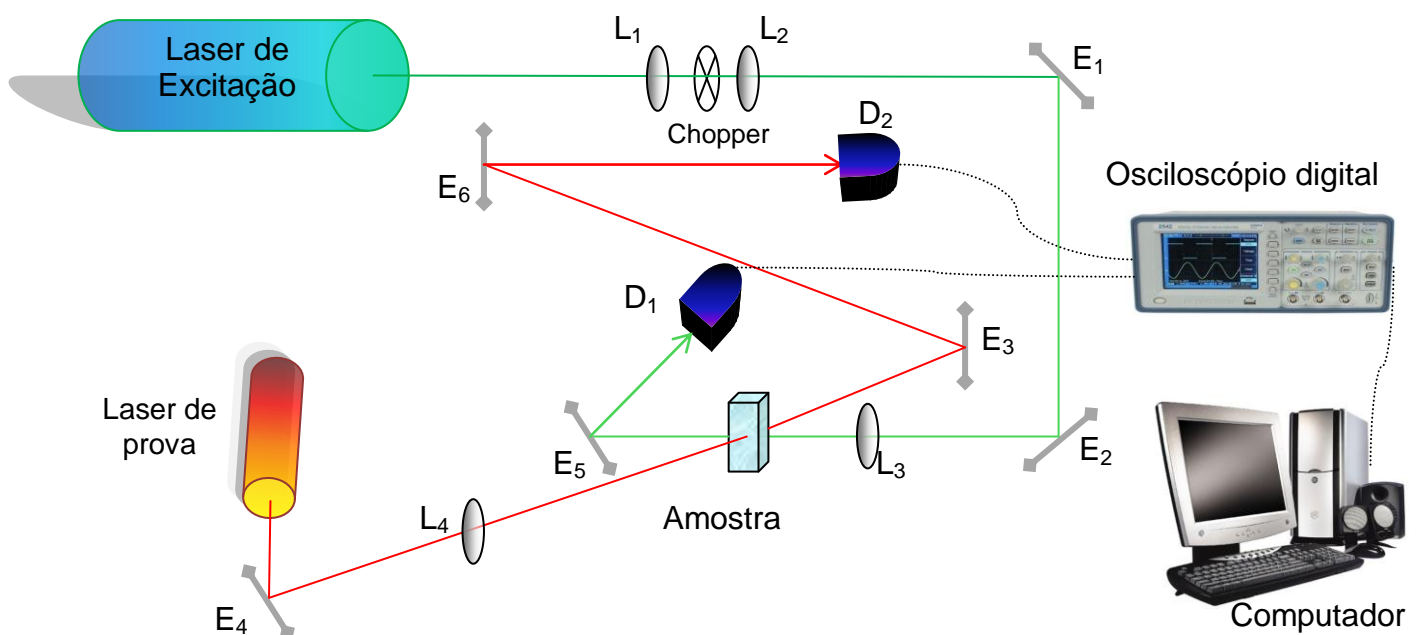


FIGURA 12 – MONTAGEM DE LENTE TÉRMICA DE DUPLO FEIXE NO MODO DESCASADO.

Essa montagem opera com a configuração de duplo feixe no modo descasado. Como laser de prova utiliza-se o laser de He-Ne ($\lambda_p = 632,8nm$) de potência inferior a 5mW, já como laser de excitação, um Laser BeamLok Argon 2060, comprimento de onda 514nm, modo TEM₀₀ e potência de 50mW a 3W. O laser de excitação é focalizado no "chopper" pela lente L₁ afim de impedir que apenas "parte do feixe" passe por ele, então, o feixe é restaurado a sua condição inicial pela lente L₂. A finalidade do "chopper" é modular a frequência com que o laser incide na amostra, de forma a não haver uma excitação contínua e se obter um sinal transiente com o laser de prova. Essa frequência é ajustada de acordo com o tempo de resposta da amostra.

Os espelhos E₁ e E₂ direcionam o feixe de excitação para a lente L₃. A amostra é posicionada na cintura do feixe (foco da lente L₃), onde se tem maior intensidade. O feixe é então direcionado para o detector de fotodiodo D₁ pelo espelho E₅. O sinal de intensidade detectado por D₁ é enviado ao osciloscópio. Esse é o sinal de excitação ("trigger"- sincronizador) que indica a frequência do "chopper" mostrando a presença /ausência de luminosidade.

O feixe de prova é direcionado pelo espelho E₄ para a lente L₄ e então, para amostra. L₄ tem distância focal maior que a de L₃ de forma que os focos não coincidam e as cinturas dos feixes fiquem descasadas. Os feixes se cruzam exatamente na amostra sob um ângulo menor ou igual a 1,5 graus. O feixe de prova é, então, direcionado para o detector D₂ pelos espelhos E₃ e E₆, através de uma íris. A íris tem a finalidade de garantir que apenas o centro do sinal de prova (transiente) seja captado, reduzindo ao máximo possível a presença de ruído no sinal. Esse sinal é também enviado ao osciloscópio. Apesar de ambos os sinais chegarem ao osciloscópio, apenas o sinal transiente é relevante para análise quantitativa. Esse sinal é enviado para o computador para ser analisado. Usando o OriginTM, seleciona-se apenas a parte da curva correspondente ao efeito de lente térmica e ajusta-se a curva de acordo com a equação 3.2.22. Fornecendo os valores de m , V e $I(0)$ (fixos) e, deixamos t_c e θ variarem, de forma que após fazer o ajuste da curva, o programa retorna os valores de t_c e θ da amostra. Sabendo esses valores torna-se possível calcular a difusividade térmica (D) e a variação do índice de refração com a temperatura (dn/dT). Os parâmetros do sistema para o ajuste da curva teórica estão

listados na tabela 5. No caso das amostras de nanofluidos, uma cubeta de quartzo de 1mm de caminho ótico foi usada como recipiente.

TABELA 5– PARÂMETROS DO SISTEMA PARA ESPECTROSCOPIA DE LENTE TÉRMICA.

Parâmetro	Valor
m	21.69
V	1.73
λ_e	514 nm
λ_p	632,8 nm
ω_{0e}	41.7 μm
l	1.00 mm

3.3. ESPECTRO DE ABSORÇÃO OU ESPALHAMENTO UV- VISÍVEL

3.3.1 *Espalhamento Mie*

Trata-se de espalhamento elástico de luz. A teoria de espalhamento de luz pode ser categorizada em termos de dois tipos principais. Uma é a teoria de espalhamento Rayleigh (por Lord Rayleigh) que é, como originalmente formulado, aplicáveis a partículas esféricas, dielétricas e pequenas. A segunda é a teoria de espalhamento de Mie [27](por Gustav Mie) que engloba a solução geral para espalhamento por partículas esféricas (dielétricas ou não) sem limitações de tamanho. Nesse sentido, a teoria de espalhamento de Mie, converge para a óptica geométrica no limite de partículas grandes. Teoria de Mie, portanto, pode ser usada para descrever sistemas de espalhamento por partículas esféricas, incluindo o espalhamento Rayleigh. [24] Os critérios para espalhamento Rayleigh são $\alpha \ll 1$ e $|m|\alpha \ll 1$, onde α é o parâmetro adimensional dado por:

$$\alpha = \frac{2\pi a}{\lambda} \quad (3.3.1)$$

Onde a é o raio da partícula esférica e λ é o comprimento de onda espalhado, definido por:

$$\lambda = \frac{\lambda_0}{m_0} \quad (3.3.2)$$

onde λ_0 é o comprimento de onda incidente no vácuo, e m_0 representa o índice de refração do meio. Finalmente, m é o índice de refração da partícula espalhadora e é comumente representado pela notação complexa

$$m = n - i\kappa \quad (3.3.3)$$

Nesta notação, n indica o índice de refração da luz (ou seja, n é igual à velocidade da luz no vácuo dividida pela velocidade da luz no material), enquanto o termo complexo κ está relacionado à absorção. O coeficiente de absorção (A_{ab}) comumente usado do material (em cm^{-1}) está relacionado com a parte complexa do índice de refração através da relação

$$A_{ab} = \frac{4\pi\kappa}{\lambda} \quad (3.3.4)$$

A magnitude do índice de refração, m , conforme necessário para os critérios de Rayleigh, é dada pela expressão

$$|m| = \sqrt{n^2 + \kappa^2} \quad (3.3.5)$$

Os critérios de Rayleigh correspondem fisicamente aos pressupostos que a partícula é suficientemente pequena para que encontre um campo elétrico uniforme em qualquer momento, desde que o tempo de penetração do campo elétrico seja menor que o período de oscilação da onda EM.

A figura 13 mostra a geometria de espalhamento em coordenadas esféricas usada para os espalhamentos Mie e Rayleigh correspondente a um único raio de luz incidente sobre uma única partícula esférica. Usando este sistema de coordenadas, os parâmetros de espalhamento podem ser definidos para as soluções de Rayleigh e Mie. Contudo aqui será apresentada apenas a solução segundo a teoria de Mie, tendo em vista o fato de ser uma solução geral e aplicável aos experimentos que serão detalhados nos capítulos seguintes.

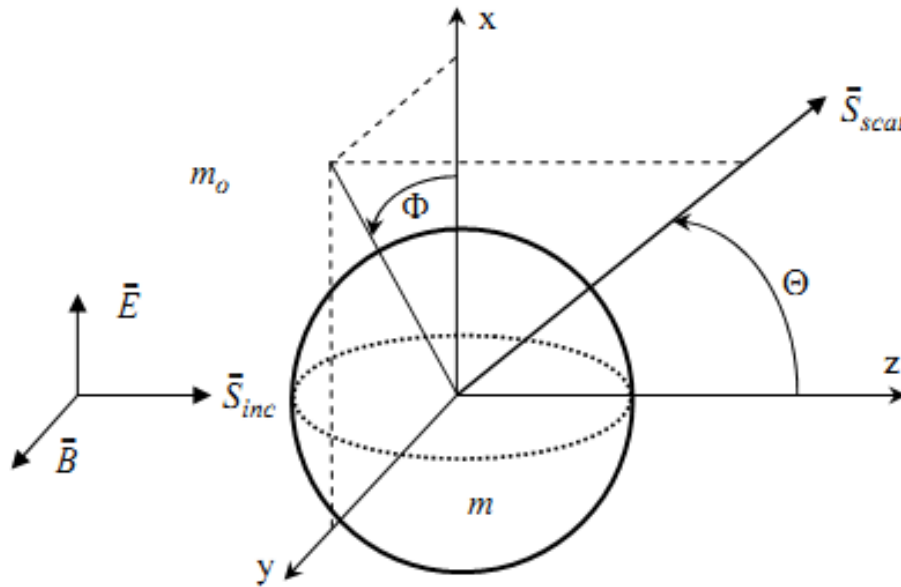


FIGURA 13 – SISTEMA DE COORDENADAS PARA O ESPALHAMENTO ELÁSTICO. \vec{E} , \vec{B} E \vec{S} SÃO OS VETORES CAMPO ELÉTRICO, CAMPO MAGNÉTICO E VETOR DE POYNTING, RESPECTIVAMENTE. “INC” SE REFERE A RADIAÇÃO INCIDENTE ENQUANTO “SCAT” SE REFERE A RADIAÇÃO ESPALHADA. [24]

Para cada ângulo de espalhamento (ϕ, θ) , as equações (3.3.6) e (3.3.7) representam as intensidades (W/cm^2) de radiação espalhada polarizada verticalmente e horizontalmente com relação ao plano de espalhamento, respectivamente, que é definido pelo raio incidente (de intensidade I_0) e o raio espalhado, denotando o estado de polarização de raio incidente como mostrado na figura 13.

$$I_{\phi} = I_0 \frac{\lambda^2}{4\pi^2 r^2} i_1 \sin^2 \phi \tag{3.3.6}$$

$$I_{\theta} = I_0 \frac{\lambda^2}{4\pi^2 r^2} i_2 \cos^2 \phi \tag{3.3.7}$$

Onde i_1 e i_2 são denominadas funções de intensidade angular (relativas aos ângulos de espalhamento ϕ e θ) e serão definidas mais a frente. Para partículas perfeitamente esféricas, a radiação polarizada incidente produz radiação espalhada com a mesma polarização. Assim, o problema de espalhamento pode ser redefinido em termos de estados de polarização com relação ao plano de espalhamento. Nesse sentido, equações (3.3.6) e (3.3.7) podem ser reformuladas em termos das seções de choque diferenciais de espalhamento (cm^2/sr), ou seja:

$$I_{VV} = I_0 \frac{1}{r^2} \sigma'_{VV} \quad (3.3.8)$$

$$I_{HH} = I_0 \frac{1}{r^2} \sigma'_{HH} \quad (3.3.9)$$

Nestas duas equações, os subscritos referem o estado de polarização da luz incidente, respectivamente, com orientação definida pelo plano de espalhamento. Especificamente, o subscrito “VV” refere-se a luz incidente polarizada verticalmente e luz espalhada verticalmente polarizada com relação ao plano de espalhamento (ou seja, $\phi = 90^\circ$). Da mesma forma, o subscritos “HH” refere-se a luz incidente horizontalmente polarizada e luz espalhada horizontalmente polarizada com relação ao plano de espalhamento (ou seja, $\phi = 0^\circ$). Para luz incidente não polarizada, o espalhamento é dado por

$$I_{scat} = I_0 \frac{1}{r^2} \sigma'_{scat} \quad (3.3.10)$$

Onde σ'_{scat} é a média entre σ'_{VV} e σ'_{HH} e nota-se que não há dependência de ϕ . Finalmente, note que a dependência das quantidades acima com o ângulo de espalhamento θ é através da seção de choque diferencial, como detalhado abaixo. Equações de (3.3.8) a (3.3.10) fornecem uma expressão para a intensidade da luz sobre um único raio espalhado. Estas equações também podem ser reconsideradas em termos de taxa de energia dispersas em um ângulo sólido definido, como mostrado na figura 14.

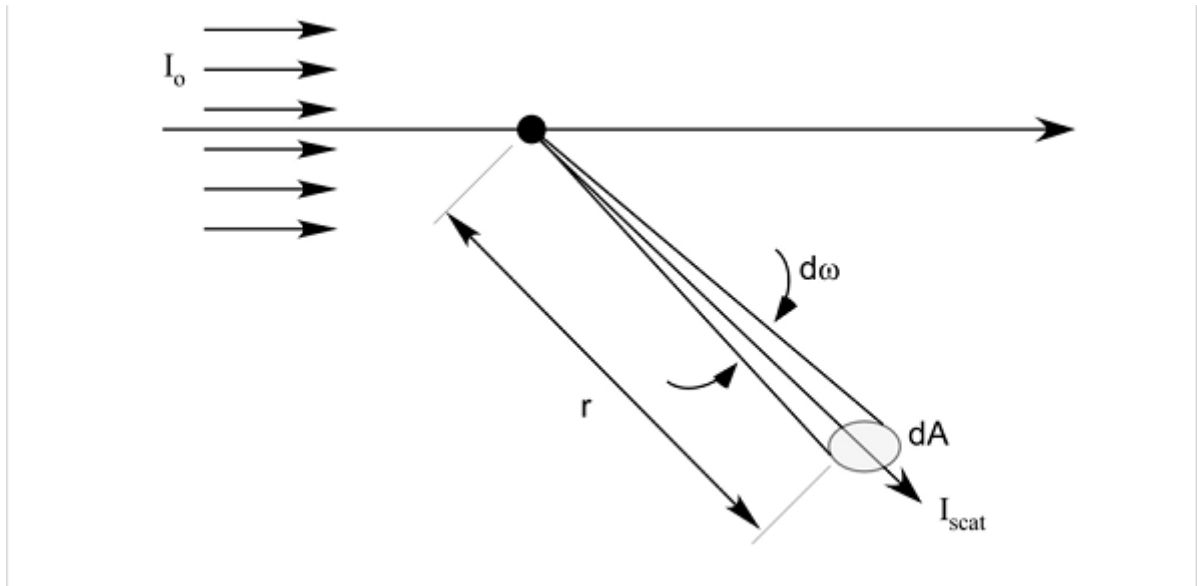


FIGURA 14 – INTENSIDADE ANGULAR DE ESPALHAMENTO. $d\omega$ É O ÂNGULO SÓLIDO INFINITESIMAL, dA É A ÁREA INFINITESIMAL ATRAVESSADA PELA INTENSIDADE ESPALHADA I_{scat} . [24]

Usando a seção de choque diferencial de espalhamento, a taxa total de energia espalhada (\dot{E}_{scat}) atravessando dA fica

$$\dot{E}_{scat} = I_0 \sigma'_{scat} d\omega \quad (3.3.11)$$

onde $d\omega$ é o ângulo sólido que está relacionado à área subtendida por $d\omega = dA/r^2$. A substituição de $d\omega$ por dA/r^2 e divisão de ambos os lados de (3.3.11) resulta na equação (3.3.10).

Nas equações acima se calcula a redistribuição da radiação incidente devido ao espalhamento da luz, mas a radiação incidente pode também ser absorvida pela partícula. A taxa da quantidade total de energia incidente abstraída do feixe incidente devido às interações com uma única partícula é calculada diretamente a partir da seção de choque de extinção (cm^2),

$$\dot{E}_{perdido} = I_0 \sigma_{ext} \quad (3.3.12)$$

A seção de choque de extinção representa perda de energia do feixe incidente devido a espalhamento e absorção. Dessa forma, a seção de choque de extinção pode ser expressa como

$$\sigma_{ext} = \sigma_{abs} + \sigma_{scat} \quad (3.3.13)$$

onde σ_{abs} e σ_{scat} são as seções de choque de absorção e espalhamento total, respectivamente. Esta última é calculada integrando-se a seção de choque diferencial sobre 4π radianos. Enquanto as equações acima permitem o cálculo do espalhamento relevante e quantidades de extinção com base na intensidade da luz incidente, as seções de choque são calculadas através da teoria de Mie.

As seções de choque diferenciais são definidas em termos das funções de intensidade angular i_1 e i_2 :

$$\sigma'_{VV} = \frac{\lambda^2}{4\pi^2} i_1 \quad (3.3.14)$$

$$\sigma'_{HH} = \frac{\lambda^2}{4\pi^2} i_2 \quad (3.3.15)$$

Como antes, a média das duas equações acima define a seção de choque diferencial de espalhamento para luz incidente não polarizada, isto é,

$$\sigma'_{scat} = \frac{\lambda^2}{8\pi^2} (i_1 + i_2) \quad (3.3.16)$$

Nesta formulação as funções de intensidade são definidas por [25]

$$i_1 = \left| \sum_{n=1}^{\infty} \frac{2n+1}{n(n+1)} [a_n \pi_n(\cos \theta) + b_n \tau_n(\cos \theta)] \right|^2 \quad (3.3.17)$$

$$i_2 = \left| \sum_{n=1}^{\infty} \frac{2n+1}{n(n+1)} [a_n \tau_n(\cos \theta) + b_n \pi_n(\cos \theta)] \right|^2 \quad (3.3.18)$$

Nas equações (3.3.17) e (3.3.18), as funções π_n e τ_n são expressas em termos de polinômios de Legendre:

$$\pi_n(\cos \theta) = \frac{P_n^{(1)}(\cos \theta)}{\sin \theta} \quad (3.3.19)$$

$$\tau_n(\cos \theta) = \frac{d}{d\theta} P_n^{(1)}(\cos \theta) \quad (3.3.20)$$

e os parâmetros a_n e b_n são definidos por [25,26]:

$$a_n = \frac{\Psi_n(\alpha)\Psi'_n(m\alpha) - m\Psi_n(m\alpha)\Psi'_n(\alpha)}{\xi(\alpha)\Psi'_n(m\alpha) - m\Psi_n(m\alpha)\xi'_n(\alpha)} \quad (3.3.21)$$

$$b_n = \frac{m\Psi_n(\alpha)\Psi'_n(m\alpha) - \Psi_n(m\alpha)\Psi'_n(\alpha)}{m\xi(\alpha)\Psi'_n(m\alpha) - \Psi_n(m\alpha)\xi'_n(\alpha)} \quad (3.3.22)$$

O parâmetro de tamanho α é definido de acordo com as (3.3.1) e (3.3.2):

$$\alpha = \frac{2\pi am_0}{\lambda_0} \quad (3.3.23)$$

As funções de Ricatti-Bessel Ψ e ξ são definidas em termos de funções de Bessel do primeiro tipo de ordem semi-inteira ($J_{n+\frac{1}{2}}(z)$):

$$\Psi_n(z) = \left(\frac{\pi z}{2}\right)^{\frac{1}{2}} J_{n+\frac{1}{2}}(z) \quad (3.3.24)$$

$$\xi(z) = \Psi_n(z) + iX_n(z) \quad (3.3.25)$$

onde o parâmetro X_n é definido em termos da função de Bessel de segundo tipo de ordem semi-inteira $Y_{n+\frac{1}{2}}(z)$:

$$X_n(z) = -\left(\frac{\pi z}{2}\right)^{\frac{1}{2}} Y_{n+\frac{1}{2}}(z) \quad (3.3.26)$$

Finalmente as seções totais de extinção e espalhamento ficam:

$$\sigma_{ext} = \frac{\lambda^2}{2\pi} \sum_{n=0}^{\infty} (2n+1) \operatorname{Re}\{a_n + b_n\} \quad (3.3.27)$$

$$\sigma_{sc} = \frac{\lambda^2}{2\pi} \sum_{n=0}^{\infty} (2n+1) (|a_n|^2 + |b_n|^2) \quad (3.3.28)$$

3.3.2 Espectro de extinção UV-Visível

Os espectros de extinção e absorção UV-Vis foram obtidos usando um espectrofotômetro UV-1800 Shimadzu, com amostras de nanofluidos colocadas em uma célula de quartzo transparente 1 cm de caminho ótico.

A intensidade de luz que passa através de uma amostra (I) é medida e comparada com a intensidade da luz antes de passar através da amostra (I_0), tal como expresso na equação abaixo [75]:

$$Ext = \log\left(\frac{I_0}{I}\right) \quad (3.3.29)$$

Onde Ext é a extinção. A seção de choque de extinção pode ser definida através da lei de Beer-Lambert:

$$I(l) = I_0 e^{-Al} \quad (3.3.30)$$

$$A = C\sigma_{ext} \quad (3.3.31)$$

$$\sigma_{ext} = \sigma_{abs} + \sigma_{sc} \quad (3.3.32)$$

Onde A é o coeficiente de extinção/absorção, C é o número de centros de extinção/absorção por unidade de volume (concentração), l a espessura da amostra (caminho óptico), σ_{ext} a seção de choque de extinção, σ_{abs} a seção de choque de absorção e a seção de choque de espalhamento de σ_{sc} dada pela teoria de Mie.

Como visto anteriormente, Gustav Mie [27] forneceu uma solução analítica completa das equações de Maxwell para o problema da interação da radiação eletromagnética por partículas esféricas. Posteriormente, ressonâncias de Mie foram interpretadas como excitações coletivas de elétrons chamadas Plasmon [73]. Os picos no espectro óptico de nanopartículas metálicas são chamados de Ressonância de Plasmon de Superfície. Através da posição do Plasmon de ressonância no espectro de extinção dos nanofluidos é possível inferir o tamanho de nanopartículas dispersas. Usando Nanosphere Optics Lab [74] que utiliza a teoria de Mie para simular espectros de extinção de uma partícula esférica de raio e constante dielétrica definidos e comparando o resultado com os resultados experimentais, é possível estimar a distribuição de tamanhos das partículas. A figura 15 traz a interface do aplicativo. É necessário fornecer os seguintes dados: composição ou índice de refração e raio das nano esferas, índice de refração do meio de dispersão, tipo de espectro a ser simulado e comprimentos de onda inicial e final da simulação. O aplicativo retorna os espectros de absorção, espalhamento e extinção, assim como as respectivas seções de choque para cada valor de comprimento de onda incidente. De posse desses valores é possível estimar a distribuição de tamanhos de partículas esféricas em um nanofluido.

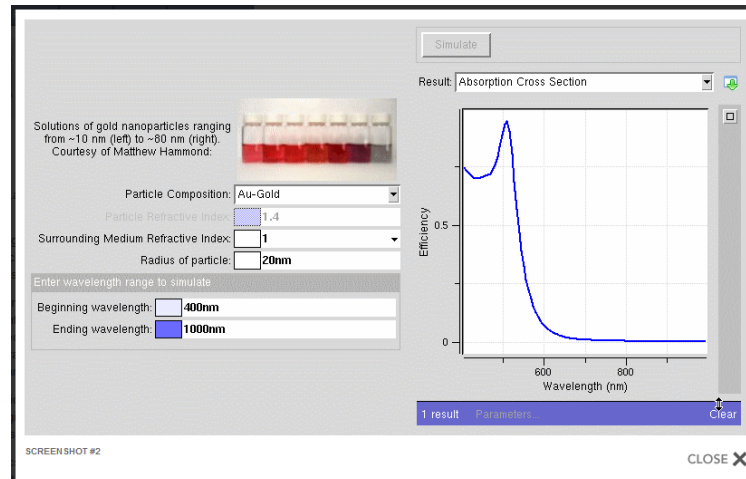


FIGURA 15 – INTERFACE DO NANOSPHERE OPTICS LAB.[74]

3.4. AFM

3.4.1 Microscopia de Força Atômica

Em 1986, Binnig, Quate e Gerber [28], propuseram um novo microscópio que se baseava na medição de forças em escala atômica. A partir daí, diversos materiais são objeto de análise por microscopia de força atômica (AFM). O princípio básico desta técnica é medir interações entre uma ponteira e a superfície da amostra.

O AFM [29], ou microscópio de força atômica pode ser operado de diversos modos. Seu princípio fundamental é a medida das deflexões de um suporte (“cantilever”) em cuja extremidade livre está montada a sonda (ponta). Estas deflexões são causadas pelas forças que agem entre a sonda e a amostra. As diferentes técnicas fornecem diversas possibilidades para fazer imagens de diferentes tipos de amostras e para gerar uma ampla gama de informações. Os modos de varredura referem-se à distância mantida entre a sonda ponteira e a amostra, no momento da varredura, e às formas de movimentar a ponteira sobre a superfície a ser estudada. A detecção da superfície realiza-se visando à criação de sua imagem. A figura 16 mostra um diagrama representativo de funcionamento do microscópio de força atômica.

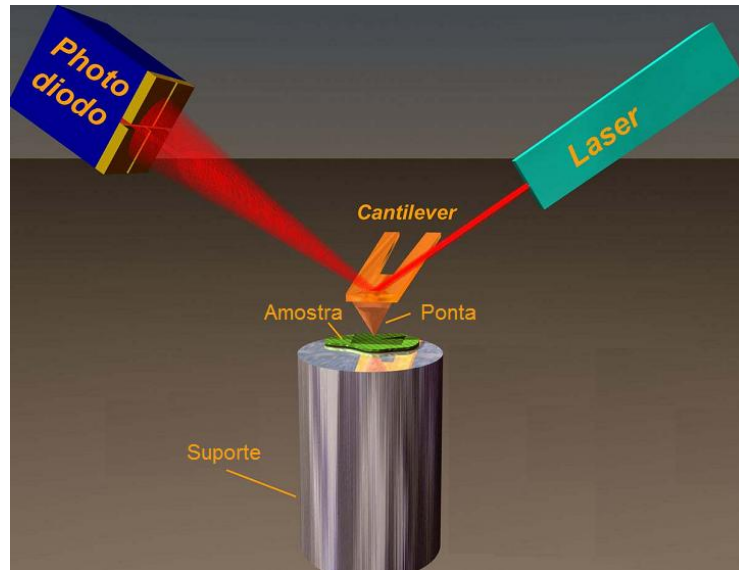


FIGURA 16 – ESQUEMA BASICO DO FUNCIONAMENTO DO AFM. [31]

Quando a ponta se aproxima da amostra, é primeiramente atraída pela superfície, devido a forças atrativas existentes na região, como as forças de Van der Waals. Esta atração aumenta até a ponteira aproximar-se muito da amostra, então os átomos de ambas estão tão próximos que seus orbitais eletrônicos começam a se repelir. Esta repulsão eletrostática enfraquece a força atrativa a medida que a distância diminui. A força anula-se quando a distância entre os átomos é da ordem da distância característica de uma ligação química. Quando as forças se tornam positivas, podemos dizer que os átomos da ponteira e da amostra estão em contato e as forças repulsivas acabam por dominar. O gráfico da figura 17 ajuda a entender como variam essas interações a curta distância.

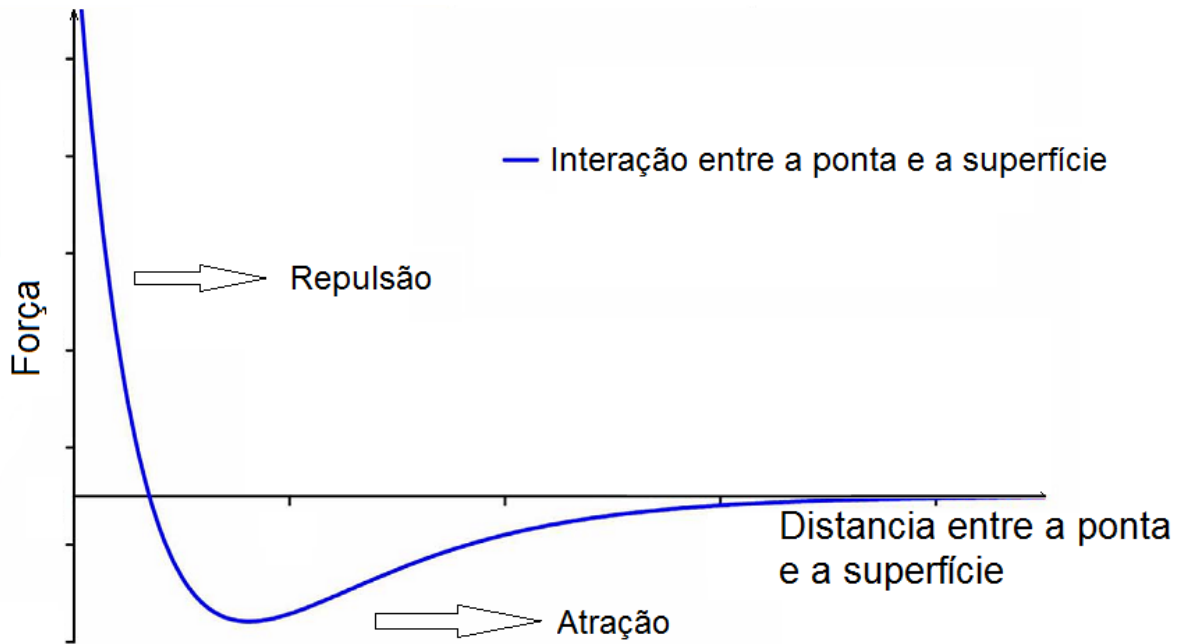


FIGURA 17 - FORÇA ENTRE A PONTA E A AMOSTRA EM FUNÇÃO DA DISTÂNCIA.

No microscópio de força atômica uma ponta é acoplada a uma mola do tipo plana (“cantilever”). Em resposta à força de interação entre a ponta e a superfície, a mola é defletida. Os valores da constante de deformação da mola estão situados tipicamente na faixa de 0,001 - 100 N/m e os movimentos da ordem de 0,1 Å são detectados.

A técnica de AFM pode ser classificada em dois modos de força distintos: Contato e não-contato.[30] Quando operado no modo de não-contato, a separação entre a ponta e superfície da amostra é da ordem de 10-100 nm, e as forças como Van der Waals, eletrostática, magnéticas, capilares e outras, podem ser medidas para fornecer informações sobre a superfície. Com separações menores, da ordem de angstroms, a ponta pode estar em contato com a superfície da amostra. Neste modo, a força de repulsão iônica permite que a topografia da superfície a seja mapeada com alta resolução. Quando é operado na região atrativa, o método chama-se não-contato. Nesta região, a ponteira do AFM se enverga na direção da amostra. A operação na região repulsiva chama-se contato e a ponteira se afasta da amostra. Na figura 18 é mostrada a deflexão da mola em ambos os modos. No modo de não-contato ele é atraído pela amostra. No modo de contato, vê-se como a deflexão da mola é na direção oposta à da amostra. Na figura 18 também estão representadas as regiões que determinam os modos de operação do AFM.

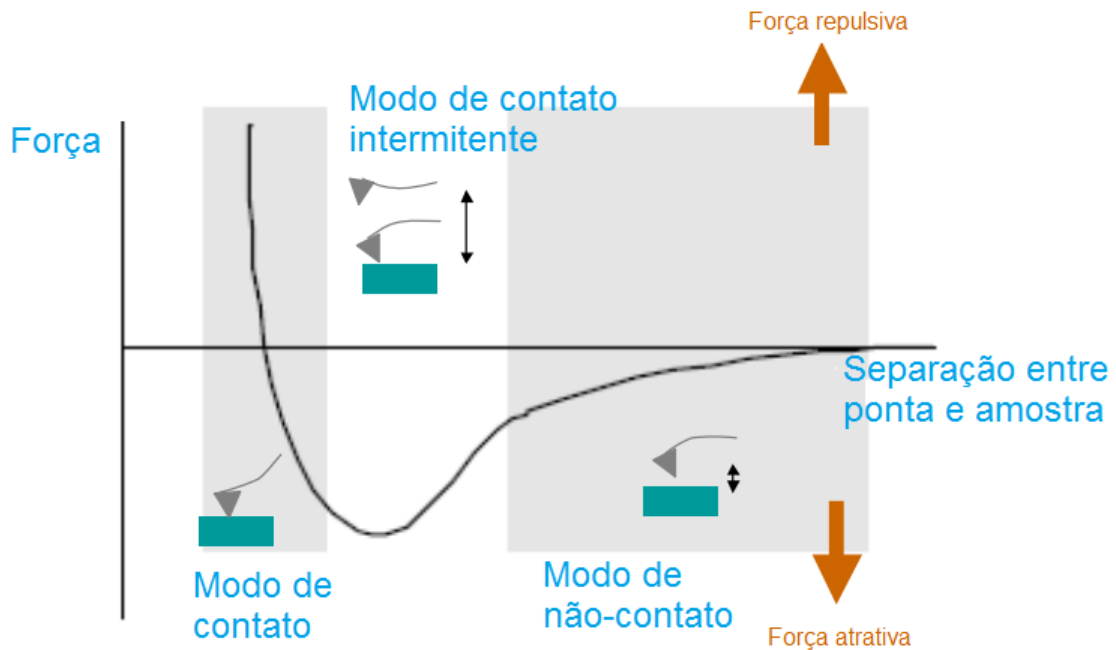


FIGURA 18 – MODOS DE TRABALHO DO AFM E REGIÕES DE FORÇAS ATRATIVA E REPULSIVA EM FUNÇÃO DA DISTÂNCIA ENTRE AMOSTRA E PONTA.[76]

A técnica de AFM pode também ser classificada quanto ao sistema de análise utilizado. Existem dois modos básicos de operação chamados de modo Estático (DC) e modo Dinâmico (AC).

3.4.1.1 Modo estático (DC)

No modo estático, a mola é deformada sob a ação de uma força F , que atua na ponta até que o equilíbrio estático seja alcançado. A força atuando sobre a mola é obtida pela lei de Hooke[29], ou seja:

$$F = C_B \cdot z_t \quad (3.4.1)$$

$$C_B = 3E \frac{I}{L^3} \quad (3.4.2)$$

onde, C_B é a constante de deformação da mola, z_t , a deformação; E é o módulo de Young, I , o momento de inércia; L o comprimento do 'braço'.

Para varredura da superfície da amostra, dois modos podem ser utilizados. O primeiro, denominado de deflexão constante, z_t é mantida constante e, logo, F . Este é o modo mais comum.

3.4.1.2 Modo dinâmico (AC)

No modo chamado dinâmico, a mola oscila perto da sua frequência de ressonância. Um ciclo de retorno eletrônico garante que a amplitude (ou a frequência) de oscilação permaneça constante, tal que seja mantida constante a interação ponta-amostra durante a varredura. As forças que atuam entre a amostra e a ponta não só causam uma alteração na amplitude de oscilação, mas também alteram a fase do “cantilever” e a frequência de ressonância. A amplitude é usada para o retorno e os ajustes verticais e são registrados como uma imagem da altura. Simultaneamente, as mudanças de fase são apresentadas na imagem de fase (topografia). As vantagens do modo dinâmico são a eliminação de uma grande parte das forças de cisalhamento permanentes e o fato de causar menos danos à amostra. [30]

3.4.2 O Microscópio de Força Atômica

A microscopia de força atômica [76] fornece um perfil 3D da superfície em escala nano, medindo forças entre uma sonda afiada (< 10 nm) e a superfície próxima (separação sonda-amostra de 0,2 a 10 nm). A sonda é suportada em um “cantilever” flexível. A ponta do AFM “delicadamente” toca a superfície e registra-se a pequena força entre a sonda e a superfície. As sondas são normalmente feitas de Si_3N_4 , ou Si. Formas, materiais e comprimentos diferentes de “cantilever” permitem variadas frequências de ressonância.

O movimento da sonda em toda a superfície é controlado com scanners piezoelétricos e circuitos eletrônicos de resposta. A deflexão da sonda é normalmente medida através de um método de “beam bounce” (desvio de feixe). Um laser de diodo é desviado pela parte traseira do “cantilever” para um fotodiodo detector sensível a posição. Este detector mede a deflexão do “cantilever” enquanto a ponta faz a varredura da amostra. Os desvios do “cantilever” medidos são usados para gerar um mapa da topografia da superfície.

As imagens de AFM das amostras de nanofluidos foram feitas no INMETRO (Instituto Nacional de Metrologia). Os fluidos foram gotejados em substratos de silício e então secados, de modo que apenas as nanoestruturas ficassem no substrato. Através das imagens da superfície desse substrato é possível obter as formas e tamanho das nano partículas. Contudo, quando ocorre a formação de aglomerados durante a secagem torna-se mais difícil obter imagens de boa qualidade da superfície. O microscópio de força atômica utilizado foi Witec A/R300 com ponteiros de nitrito de silício, no modo de contato intermitente em frequência de 250 kHz.

3.5. ESPECTROSCOPIA RAMAN

3.5.1 *Espalhamento Raman*

A dispersão da luz pode ser vista como o redirecionamento da luz que ocorre quando uma onda eletromagnética (EM) encontra um obstáculo ou inhomogeneidade. Conforme a onda EM interage com a matéria, as órbitas eletrônicas das moléculas que constituem o material são periodicamente perturbadas com a mesma frequência do campo elétrico da onda incidente. A oscilação ou perturbação da nuvem eletrônica resulta em uma separação periódica de cargas dentro de moléculas, que é o momento de dipolo induzido. O momento dipolar induzido oscilante manifesta-se como uma fonte de radiação EM, resultando assim em luz. A maioria de luz espalhada é emitida na mesma frequência da luz incidente, um processo conhecido como espalhamento elástico. No entanto, luz adicional é espalhada em diferentes frequências, um processo conhecido como espalhamento inelástico de luz. [22]

Uma onda EM incidente induz momento dipolar durante a interação com o material. A magnitude do momento de dipolo induzido, P , é dada por:

$$P = \alpha E_0 \cos(2\pi\nu_0 t) \quad (3.5.1)$$

Onde α é a polarizabilidade, característica inerente ao material, $(E_0 \cos(2\pi\nu_0 t))$ o campo elétrico da onda EM incidente e ν_0 sua frequência.

Como a capacidade de perturbar a nuvem eletrônica local de uma estrutura molecular depende da localização relativa dos átomos individuais, segue que a polarizabilidade é uma função da posição instantânea dos átomos constituintes. Para qualquer ligação molecular, os átomos individuais estão confinados a modos vibracionais específicos. A energia de um modo vibracional é dada por:

$$E_{vib} = \left(j + \frac{1}{2}\right) h\nu_{vib} \quad (3.5.2)$$

Onde j ($j=0, 1, 2, \dots$) é o número quântico vibracional, ν_{vib} é a frequência do modo e h é a constante de Planck. O deslocamento dQ dos átomos em relação a posição de equilíbrio devido a um determinado modo vibracional pode ser expresso como:

$$dQ = Q_0 \cos(2\pi\nu_{vib}t) \quad (3.5.3)$$

Onde Q_0 é o deslocamento máximo com respeito a posição de equilíbrio. Para pequenos deslocamentos a polarizabilidade pode ser expressa por

$$\alpha = \alpha_0 + \frac{\partial\alpha}{\partial Q} dQ \quad (3.5.4)$$

α_0 é a polarizabilidade da molécula no equilíbrio.

Com isso, a polarizabilidade passa a ser expressa como[23]:

$$P = \alpha_0 E_0 \cos(2\pi\nu_0 t) + \left(\frac{\partial\alpha}{\partial Q} \frac{Q_0 E_0}{2}\right) \left\{ \cos[2\pi(\nu_0 - \nu_{vib})t] + \cos[2\pi(\nu_0 + \nu_{vib})t] \right\} \quad (3.5.5)$$

A equação (3.5.5) revela que são criadas três frequências distintas de momento de dipolo induzido, ν_0 , $(\nu_0 - \nu_{vib})$ e $(\nu_0 + \nu_{vib})$, o que resulta em luz espalhada nessas mesmas três frequências. O primeiro caso corresponde à frequência incidente, isto é, espalhamento elástico. Enquanto nos dois últimos as frequências são deslocadas para valores inferiores ou superiores e, portanto, se trata de espalhamento inelástico. Esses casos são conhecidos como Espalhamento Raman, Stokes – frequência mais baixa e comprimento de onda mais longo – e anti-Stokes – frequência mais alta e menor comprimento de onda. C.V.Raman foi o primeiro a descrever este tipo de espalhamento inelástico, para o qual foi agraciado com o Prêmio Nobel de Física em 1930.

Contudo, note que, para que ocorra espalhamento Raman é necessário que $\frac{\partial\alpha}{\partial Q}$ seja não nulo. Essa condição deve ser interpretada fisicamente como se o deslocamento vibracional de átomos correspondente a um determinado modo

vibracional resultasse em uma mudança na polarizabilidade. Essa é a regra de seleção Raman.

Também é útil descrever o espalhamento Raman em termos dos estados de energia vibracional de cada modo de vibração molecular. Isto é geralmente feito considerando um poço quântico de energia vibracional, onde os estados vibracionais correspondem aos números quânticos vibracionais conforme (3.5.2). Níveis de energia adjacentes diferem por um número quântico, portanto $\Delta E_{vib} = h\nu_{vib}$.

Em uma população de moléculas, uma fração determinada existirá em cada estado vibracional, conforme ditado pela função de distribuição de Boltzmann, com o estado vibracional fundamental ($j = 0$) fortemente favorecido para baixas temperaturas. As moléculas em estados vibracionais superiores também vibram com a frequência, embora a probabilidade de encontrar os átomos deslocados da posição de equilíbrio varie. O espalhamento Raman também pode ser interpretado como uma mudança no estado de energia vibracional devido à interação de um fóton incidente. A onda EM incidente induz um momento dipolar oscilante, colocando o sistema molecular em um estado virtual de energia. A energia do estado virtual é geralmente muito maior do que o quanta vibracional, mas não é necessariamente igual a qualquer energia de nenhum estado quântico eletrônico. Portanto, a molécula permanece em seu estado eletrônico fundamental. No entanto, durante a interação com o fóton incidente, alguns quanta de energia igual ao modo de vibração podem ser cedidos a molécula, como ilustrado na fig.19. Como resultado, a quantidade restante da energia do fóton (que agora é menor do que o fóton incidente) deixa a molécula como radiação Raman espalhada.

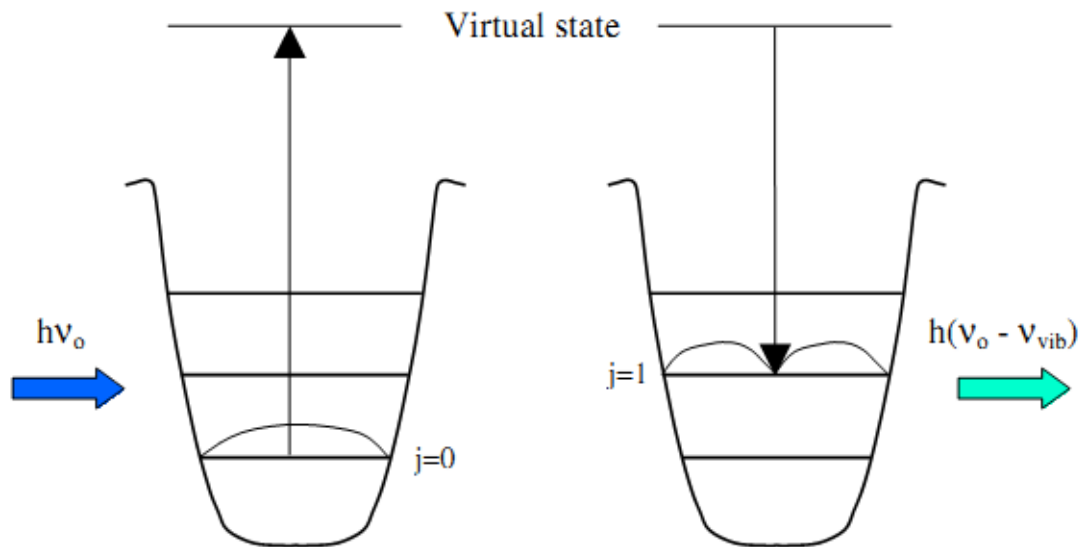


FIGURA 19 – CONSERVAÇÃO DE ENERGIA PARA ESPALHAMENTO RAMAN STOKES.[22]

3.5.2 Espectroscopia Raman

Espectroscopia Raman é geralmente realizada com um laser como a fonte de excitação porque esta fonte de luz monocromática, intensa e colimada permite a medição de deslocamentos de Raman relativamente pequenos, enquanto o feixe intenso fornece melhor relação sinal-ruído. Em geral, a intensidade de sinal Raman é ordens de magnitude mais fraca do que a intensidade de espalhamento elástico. Para separar os sinais de espalhamento elástico e Raman são utilizados filtros. Isso impede que a luz espalhada elasticamente chegue ao espectrômetro.

Seleção do comprimento de onda de excitação (ou seja, comprimento de onda laser) depende de vários fatores. A seção de choque diferencial de espalhamento Raman (cm^2/sr) varia de acordo com [22]:

$$\sigma' \propto (\tilde{\nu}_0 - \tilde{\nu}_{vib})^{-4} \quad (3.5.6)$$

onde o $\tilde{\nu}_0$ é o número de onda da radiação incidente e $\tilde{\nu}_{vib}$ é o número de onda de modo vibracional (ν_{vib}/c). A unidade de energia comumente utilizada é o cm^{-1} . E $\tilde{\nu}_{vib}$ geralmente varia de cerca de 200 a 4000 cm^{-1} .

Selecionar um comprimento de onda menor do laser pode aumentar a seção de choque de espalhamento Raman. No entanto, conforme o laser alcança maiores energias, a fluorescência pode tornar-se pronunciada, isso também pode interferir

com sinais Raman que são mais fracos. Além disso, o deslocamento Raman é constante com respeito à energia vibracional. [77]

Espectroscopia Raman se mostra como um processo eficiente na identificação de materiais. No caso de nanoestruturas de carbono, por exemplo, é possível identificar o tipo de estrutura e o grau de defeitos a partir do espectro de uma amostra do material. No caso de nanotubos de carbono é possível obter até mesmo o diâmetro através desta técnica. Para este trabalho, as medições dos espectros Raman de nanoestruturas de carbono foram realizadas no Centro de Desenvolvimento de Tecnologia Nuclear (CDTN) na Universidade Federal de Minas Gerais (UFMG) utilizando um espectrômetro Raman Jobin Yvon T64000 no modo triplo, configuração “backscattering” (retro-espalhamento), laser de excitação em 514.5nm, potência da ordem de 1 mW. Algumas medidas foram feitas também no INMETRO (Instituto Nacional de Metrologia) através de um espectrofotômetro Witec A/R300 na configuração Raman confocal, laser de excitação em 514nm, potência 0,5mW com tempo de aquisição de 1min.

4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1 NANOFUIDOS METÁLICOS

4.1.1 *Tamanho e Concentração das Nanopartículas Dispersas*

Em primeiro lugar foi necessário certificar-se da presença de nanopartículas metálicas em suspensão. Para este fim, as amostras de nanofluidos metálicos foram enviadas ao INMETRO, onde foram examinadas através da microscopia de força atômica (AFM). Os nanofluidos foram gotejados em substratos de silício e o deixou-se secar o fluido base (água). Durante o processo de secagem, ocorreu agregação das maiores partículas em áreas mais concentradas. Assim, foi possível obter imagens topográficas de qualidade apenas das áreas mais diluídas e com presença de partículas menores. Além disso, a geometria esférica das partículas favorece o fato de se adsorverem nas rugosidades dos substratos. Esse fato interfere diretamente nas medidas de profundidade obtidas através da imagem. Isso dificultou a interpretação das imagens de AFM, que se mostraram inconclusivas. É interessante notar ainda, que a gota depositada sobre o substrato pode não apresentar uma distribuição superficial uniforme de nanopartículas. As imagens obtidas para os nanofluidos de ouro (fig.20) e de prata (fig.21) se encontram nas figuras 20 e 21.

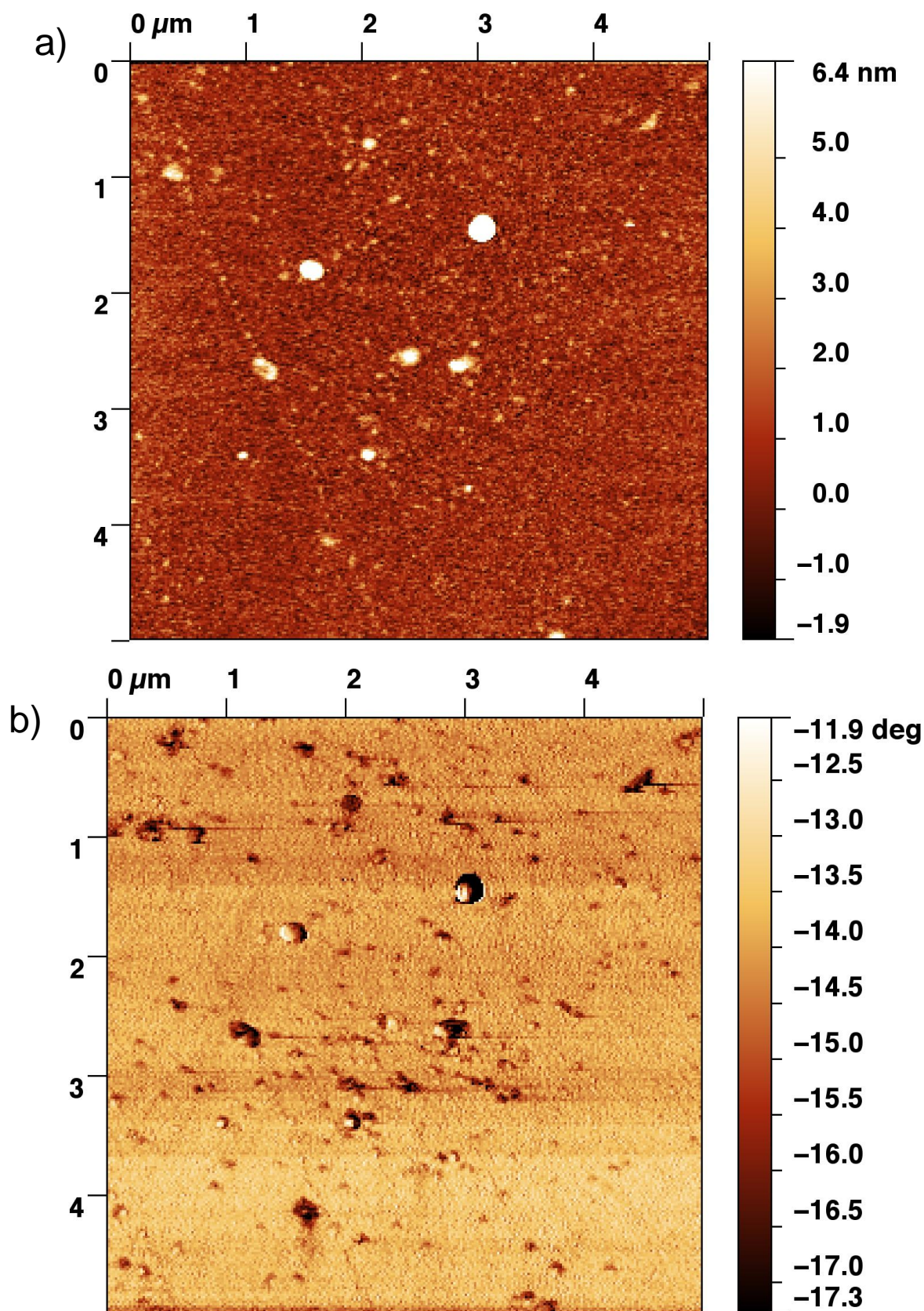


FIGURA 20 – (A) TOPOGRAFIA E (B) FASE AFM DO NANOFLUIDO DE OURO. AS MANCHAS MAIORES SÃO AGLOMERAÇÕES DE NANOPARTÍCULAS.

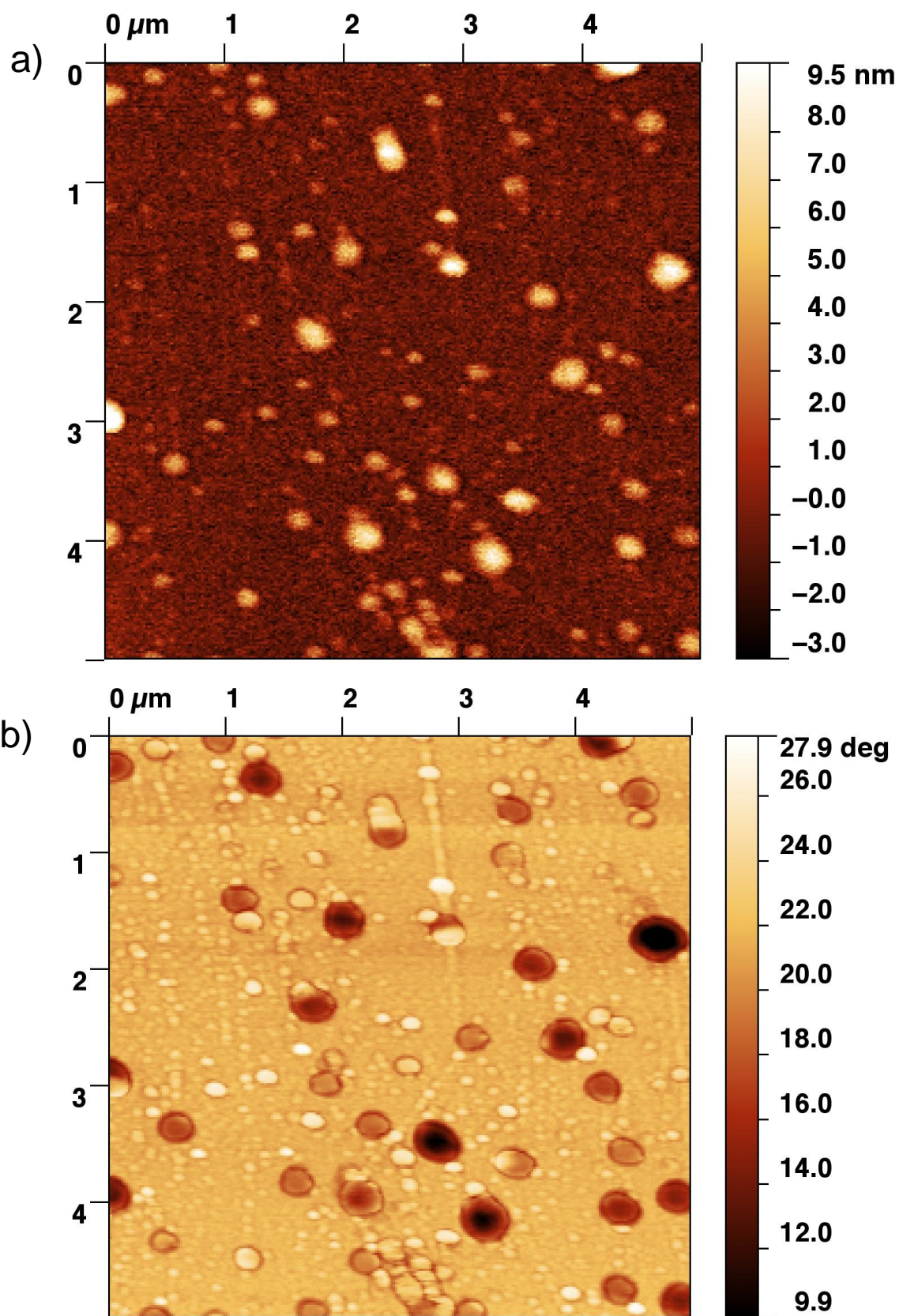


FIGURA 21 – (A) TOPOGRAFIA E (B) FASE AFM DO NANOFLUIDO DE PRATA. AS MANCHAS MAIORES SÃO AGLOMERAÇÕES DE NANOPARTÍCULAS.

A Teoria de Mie para ressonância de Plasmon de superfície explica como os espectros de extinção dependem do tamanho das partículas em suspensão e, portanto, pode prever tanto os espectros de extinção para um determinado tamanho de partícula ou vice versa. Liz-Marzán [80] demonstrou que esse método tem boa precisão. Ele comparou seus espectros calculados para nanopartículas de Au puras de um dado tamanho com os espectros reais. Aqui foram utilizados métodos similares para inferir o tamanho de nanopartículas.

Uma vez que os espectros de extinção mostraram não apenas um, mas uma distribuição de Plasmon de superfície, foi necessário simular uma variedade de tamanhos de nanopartículas. Várias curvas de extinção foram calculadas, normalizadas, sobrepostas e normalizadas novamente. Em seguida, o resultando foi comparado ao espectro obtido experimentalmente.

A Teoria de Mie permite fazer previsões para partículas esféricas de no mínimo 10nm. Para tamanhos menores, o pico de extinção se mantém o mesmo, diminuindo apenas a eficiência. Logo, as simulações baseadas nesta teoria permitem verificar a existência de nanopartículas de tamanho igual ou superior a 10nm no meio. Para o nanofluido de Au foi possível ter a certeza de não-existência de nanopartículas menores que 48 nm em números expressivos devido à posição de ressonância do Plasmon de superfície mostrado no espectro de extinção [82]. Finalmente, concluiu-se que para o nanofluido de ouro, as nanopartículas no intervalo de 48nm a 90 nm aparecem em números expressivos e para o nanofluido de prata o raio varia de 10nm a 28nm.

Para obter características estatísticas de dispersões coloidais, como número de partículas e distribuições de tamanho, um método simples foi usado para calcular esses valores estimados. Considerando que a eficiência de extinção depende do número de centros de extinção, ou seja, no número de partículas responsáveis pelo efeito, o valor da seção de choque de extinção reflete a eficiência de cada tamanho de partícula. Em outras palavras, um maior número de partículas com pequenas seções de choque teria a mesma eficiência que uma partícula de grande seção de choque.

As simulações também forneceram valores de seção de choque de extinção para um tamanho de partícula determinado no comprimento de onda definido. A escolha de comprimento de onda baseou-se na localização espectral dos picos dos

espectros de extinção e também sobre o quão próximo o valor simulado está do valor real. Considerando estas condições, 574,01nm e 404,33nm foram os comprimentos de onda escolhidos para realizar os cálculos sobre as nanopartículas de ouro e de prata, respectivamente. Aqui as nanopartículas foram consideradas esferas com a densidade do metal – 19,300 g/cm³ para Au e 10,490 g/cm³ para Ag. Além disso, as massas molares foram tomadas como 107,8682 g/mol para Ag e 196,9666g / mol para Au. A fração volume de partículas (ϕ_v) foi calculada através da fórmula [78]:

$$\phi_v = \frac{\phi_w \rho_f}{\rho_p + \phi_w \rho_f - \phi_w \rho_p} \quad (4.1.1)$$

Aqui ϕ_w é a fração de massa das partículas dispersas no fluido, ρ_p e ρ_f são as densidades de nanopartículas (ouro ou prata) e do fluido base (neste caso – água $\rho_f = 1,00 \text{ g/cm}^3$). O fluido base foi considerado como água pura já que a solução branco é uma solução aquosa de citrato trissódico extremamente diluída. Os resultados são mostrados na tabela 6 e nas figuras 22 a 24.

TABELA 6 – RESULTADOS ESTIMADOS PARA OS NANOFLUIDOS DE OURO E PRATA

<i>Nanofluido</i>	<i>Ouro (Au)</i>	<i>Prata (Ag)</i>
Tamanho médio das partículas (nm)	70,82	15,17
Número total de partículas em suspensão (10 ⁻¹¹ mol)	0,0104	2,01
Volume total da amostra (ml)	50,5	60,2
Fração volume de partículas - ϕ_v (10 ⁻⁴ %)	2,04	4,26

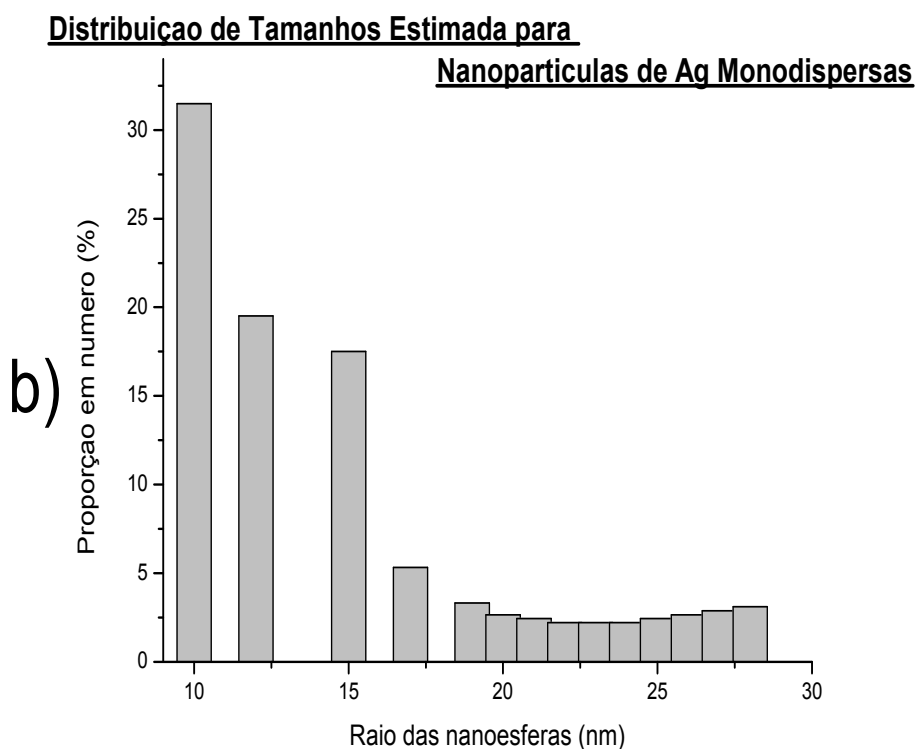
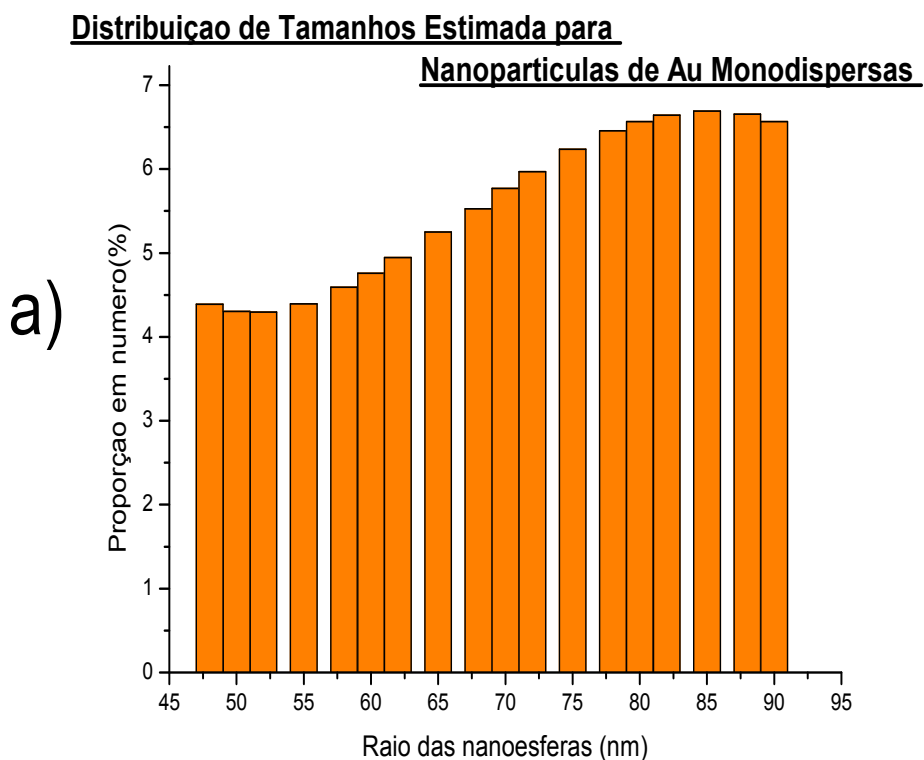


FIGURA 22 - DISTRIBUIÇÕES DE TAMANHO ESTIMADAS PARA OS NANOFLUIDOS DE OURO(A) E PRATA(B).

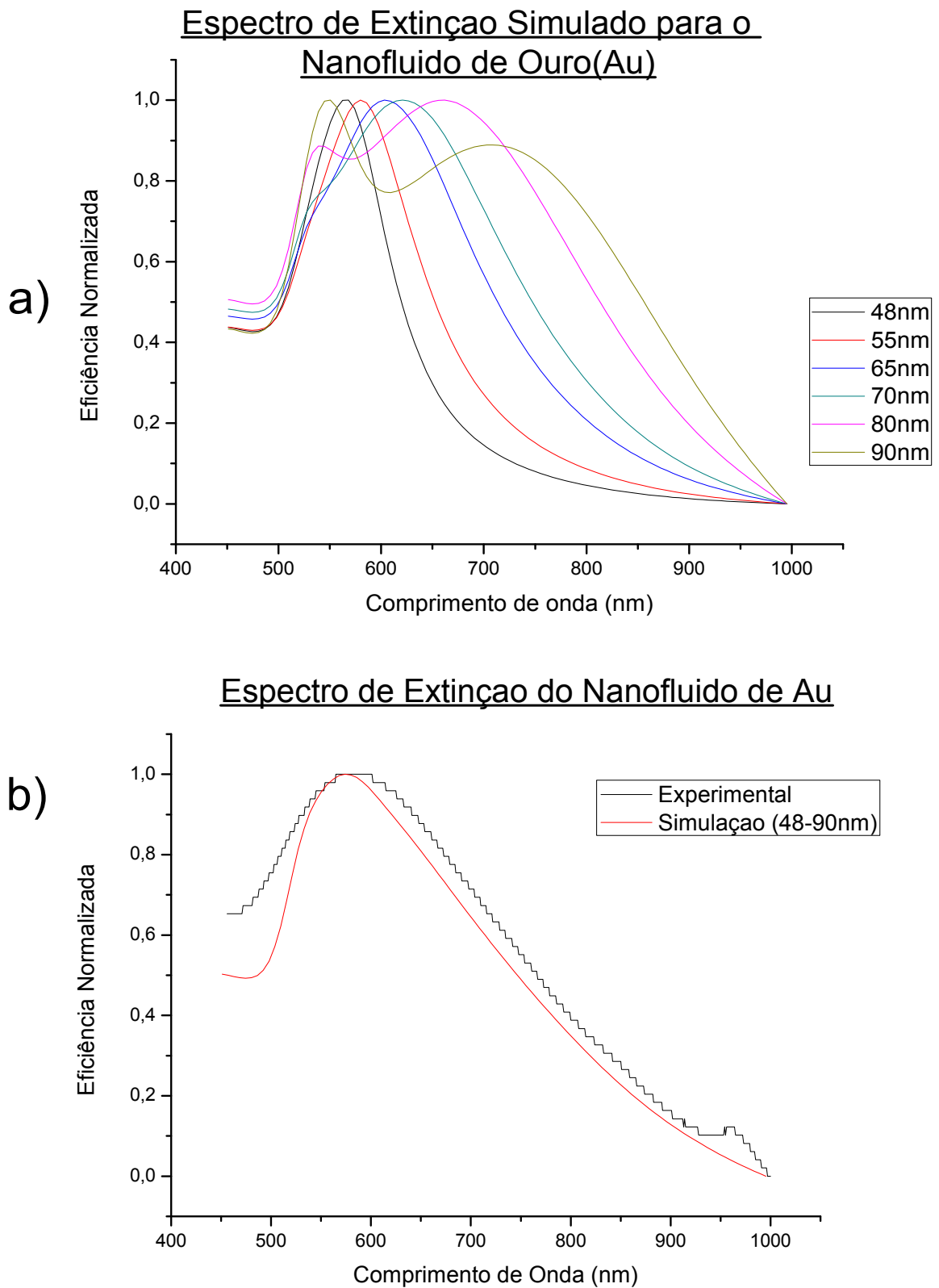


FIGURA 23 – ESPECTRO DE EXTINÇÃO PARA O NANOFLUIDO DE AU. (A)SIMULAÇÃO E (B) EXPERIMENTAL.

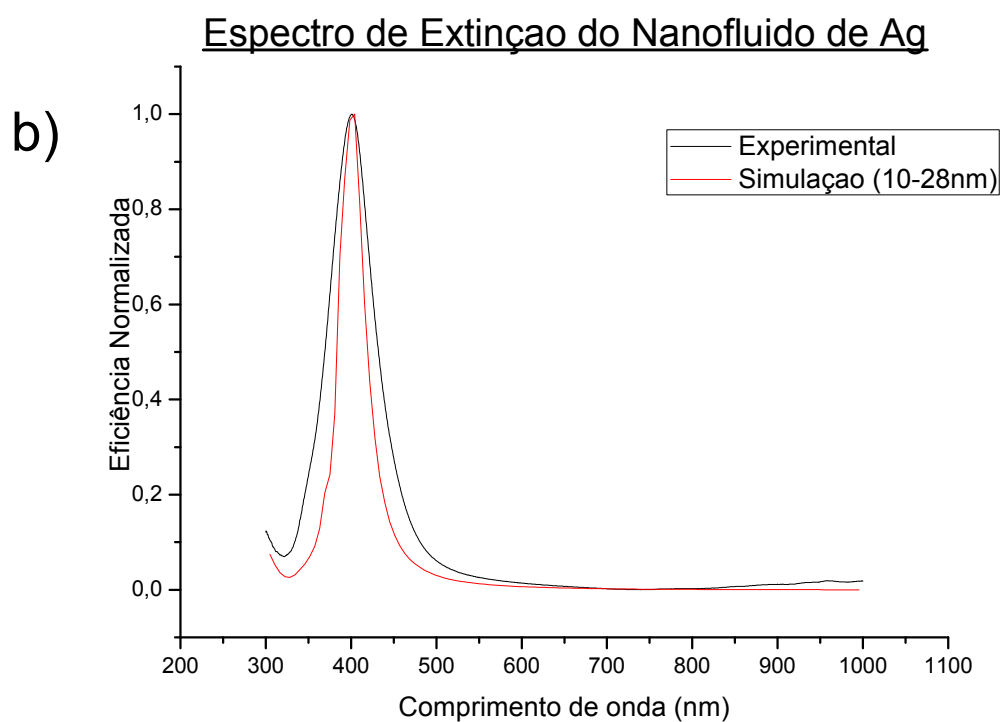
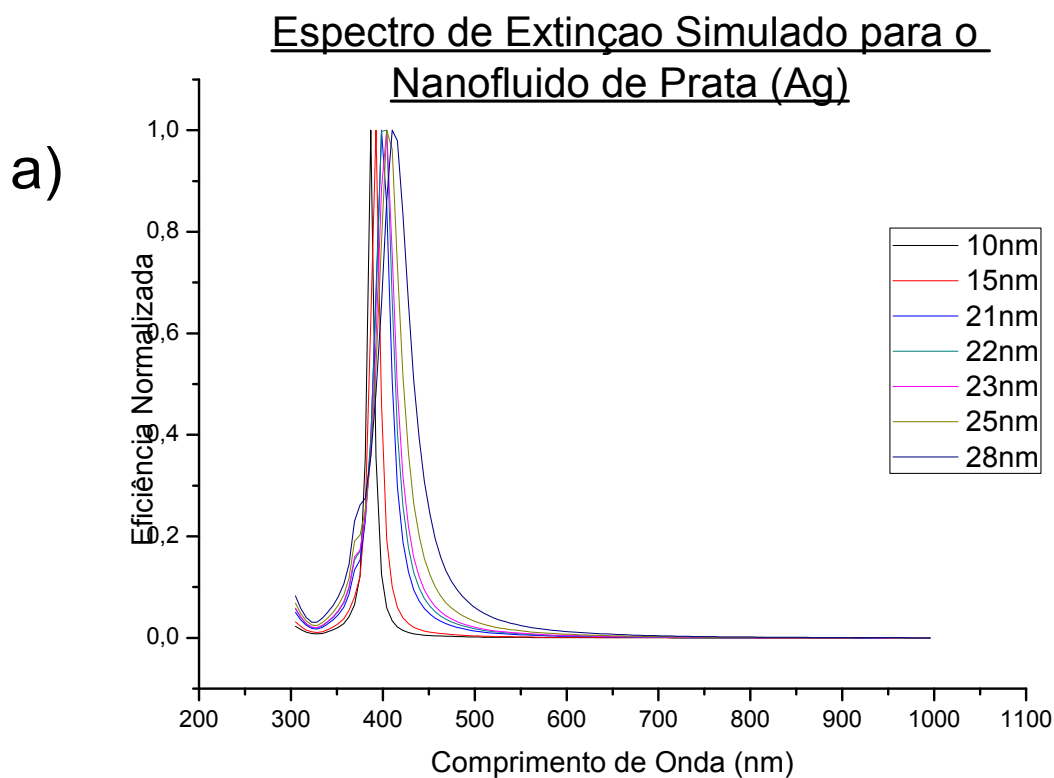


FIGURA 24 - ESPECTRO DE EXTINÇÃO PARA O NANOFLUIDO DE AU. (A)SIMULAÇÃO E (B) EXPERIMENTAL.

Outra quantidade importante a respeito dessas substâncias é o livre caminho médio dos fônons no fluido de base (l_f) e dos elétrons nas nanopartículas metálicas (l_{nano}). Já que o transporte de calor nos fluidos se dá por fônons e por elétrons nos metais, o livre caminho médio dessas partículas fornece informações sobre a eficiência de transporte térmico nesses materiais. Quanto menor o livre caminho médio, menos eficiente é o transporte de calor. Para nanopartículas da ordem de l_p , os portadores de energia fariam movimento “balístico” através de uma partícula e seriam “arremessados” para a próxima partícula. Fato possível para separação entre partículas de cerca de alguns nanômetros [13]. Como temos nesses nanofluidos partículas monodispersas, podemos considerar que essa condição ocorra mesmo em baixa concentração [13].

Para o fluido de base (água), l_f foi calculado de acordo com [92,108]:

$$l_f = \frac{3k_f}{\bar{C}\rho c_p} \tag{4.1.2}$$

onde k_f é a condutividade térmica do fluido, ρc_p , a capacidade térmica específica e \bar{C} é a velocidade média das moléculas. Já para as nanopartículas [109]:

$$l_{nano} = 9,2nm \left(\frac{r_s}{a_0} \right)^2 \frac{1}{\rho_\mu} \tag{4.1.3}$$

aqui, r_s é o raio de Wigner-Seitz, a_0 , o raio de Bohr e ρ_μ a resistividade em $\mu\Omega.cm$. Os resultados estão dispostos na tabela 7.

TABELA 7 – LIVRE CAMINHO MÉDIO DE PORTADORES DE ENERGIA. [92,108,109]

Substância	Livre caminho médio (nm)
Água	0,738
Au	37,4
Ag	50,8

4.1.2 Análise da Difusividade e da Condutividade Térmicas

O perfil de intensidade de sinal de lente térmica é mostrado na figura 25 para as dispersões de prata e ouro. O experimento foi realizado nas seguintes condições:

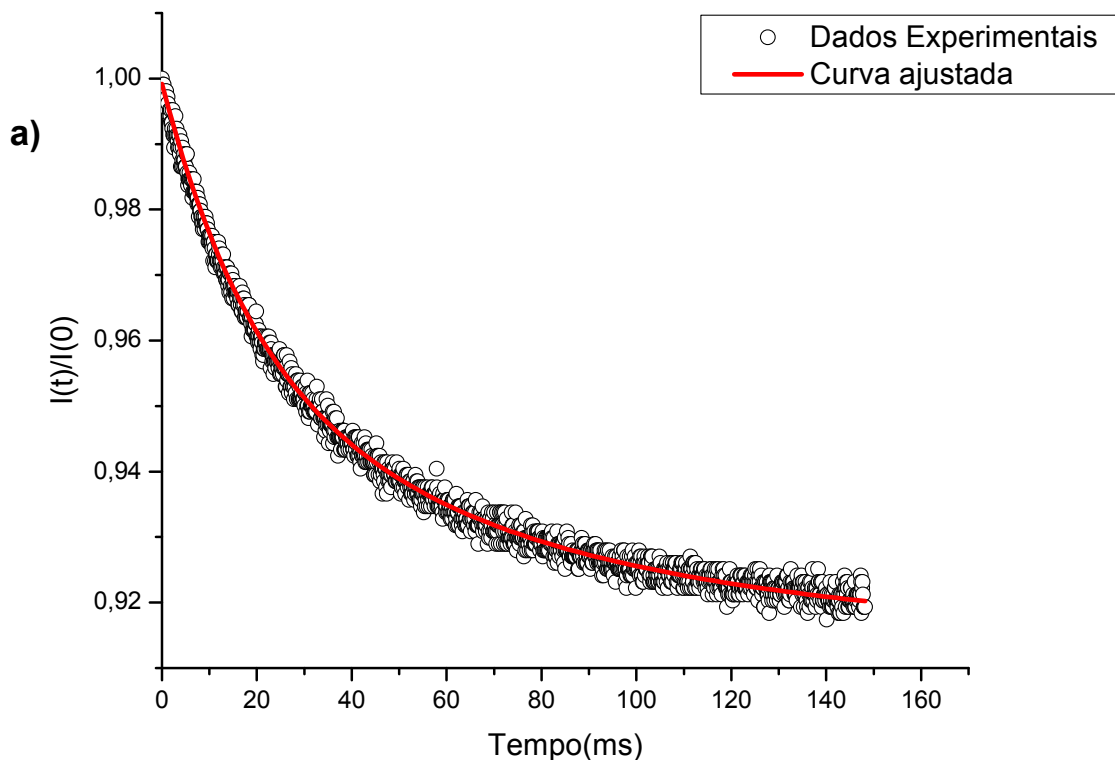
- Temperatura ambiente;
- Laser de excitação em 514 nm e 3,51 mW para o nanofluido de Au e 6,37 mW para o nanofluido de Ag;
- Laser de prova em 632,8 nm;
- Recipiente, cubeta de quartzo com 1mm de caminho ótico.

As curvas obtidas experimentalmente foram ajustadas no Origin 8.0™ com base na equação 3.2.22. O programa retorna os valores de t_c e θ , como descrito na seção 3.2. Através da equação 3.2.17, obtém-se o valor da difusividade térmica (D). Os resultados para difusividade térmica aparecem na tabela 8. A adição de nanopartículas Au de água oferece um aumento de 16% em difusividade enquanto com nanopartículas Ag, 20%.

TABELA 8 - RESULTADOS OBTIDOS VIA ESPECTROSCOPIA DE LENTE TÉRMICA PARA AS DISPERSÕES METÁLICAS

Nanofluido	Tempo Característico - t_c (ms)	Difusividade - D ($10^{-3}\text{cm}^2/\text{s}$)	θ (u.a.)
Au	$2,60 \pm 0,04$	$1,67 \pm 0,02$	0,092
Ag	$2,51 \pm 0,06$	$1,73 \pm 0,04$	0,104

Sinal de Lente Térmica para a Dispersão Coloidal de Au



Sinal de Lente Térmica para
Dispersão Coloidal de Nanopartículas de Ag

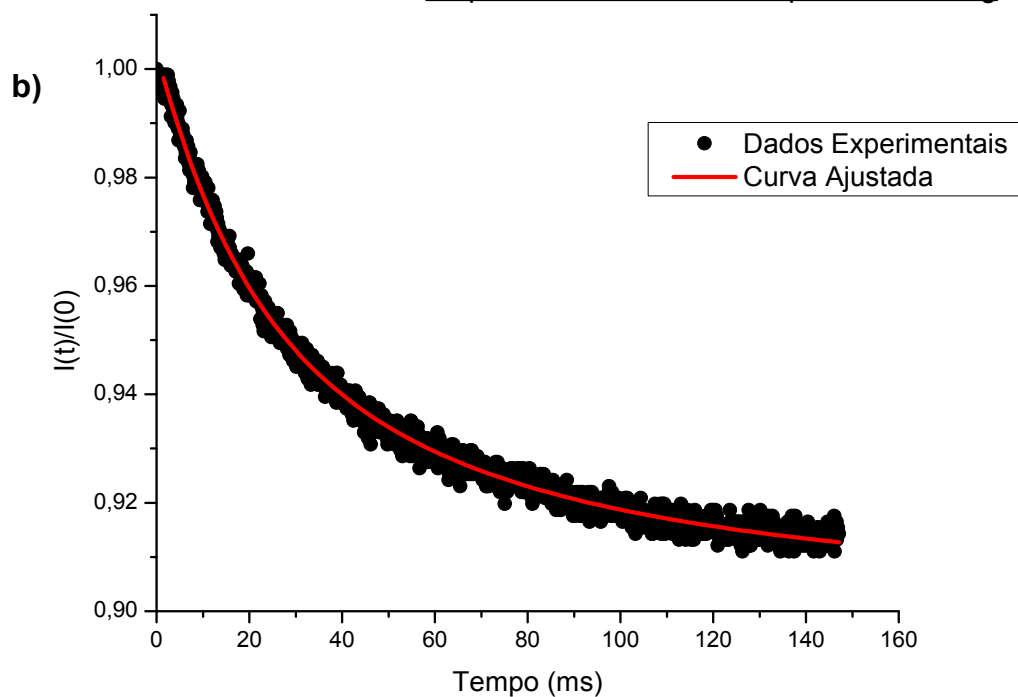


FIGURA 25 – SINAL DE LENTE TÉRMICA PARA OS NANOFLUIDOS DE OURO (A) E PRATA (B).

A difusividade se relaciona com a condutividade térmica de acordo com a equação:

$$k = \rho c_p D \quad (4.1.4)$$

Onde D é a difusividade térmica, k a condutividade térmica e (ρc_p) a capacidade térmica específica a pressão constante. A capacidade térmica específica do nanofluido, $(\rho c_p)_{nf}$ pode ser calculada de acordo com o modelo de Buongiorno, que apresenta excelente acordo com resultados experimentais. Segue a expressão para o cálculo de $(\rho c_p)_{nf}$ [81,83]:

$$(\rho c_p)_{nf} = (1 - \phi_v)(\rho c_p)_f + \phi_v(\rho c_p)_p \quad (4.1.5)$$

Onde nf significa nanofluido, f para base fluido – aqui água – e p para partículas. c_p é o calor específico a pressão constante e ρ é a densidade. O fluido de base foi considerado como água pura, porque a variação de ρc_p em soluções aquosas muito diluídas é desprezível. Foram utilizados os seguintes valores de c_p : $235 \text{ Jkg}^{-1} \text{ K}^{-1}$, $129,1 \text{ Jkg}^{-1} \text{ K}^{-1}$ e $4,181 \text{ Jkg}^{-1} \text{ K}^{-1}$ para prata, ouro e água, respectivamente.[84-87]

Finalmente, de posse dos resultados anteriores e das equações (3.2.20) e (3.3.29-31) foi calculada a variação do índice de refração com a temperatura (dn/dT).

A tabela 9 resume os resultados deste trabalho em comparação com aqueles obtidos por Patel [79]. A variação dos resultados obtidas neste trabalho foi omitida com a finalidade de proporcionar uma melhor visualização dos mesmos, foram observados desvios de valor inferior a 5% do valor médio, com exceção do tamanho das partículas, cuja variação foi superior a 10% da média para as nanopartículas de ouro e inferior a 10% para as nanopartículas de prata. É interessante notar que o método de síntese usado por ele é semelhante ao descrito aqui. Além disso, foi observada a reprodutibilidade dos resultados após repetir os experimentos exaustivamente. Pode-se observar que o comportamento de nanopartículas de Au e Ag em meio aquoso é diferente. Neste trabalho, o tamanho de nanopartículas de prata e sua concentração reduzidas aproximadamente a metade em relação às amostras examinadas por Patel. Isso resultou em um aumento de 20% na condutividade térmica, enquanto Patel obteve apenas 6%. Em outras palavras, aqui, o percentual de aumento de condutividade térmica é 3,3 vezes maior em relação a condutividade térmica da água. Isso indica que as

nanopartículas de prata menores apresentam valores mais altos de condutividade térmica e, assim, valores mais altos da difusividade térmica. Ou seja, esses resultados indicam que nanopartículas de prata menores geram melhores propriedades de transporte térmico em meio aquoso.

Por outro lado, no caso do nanofluido de ouro, com aproximadamente a mesma concentração de nanopartículas, embora 10 vezes maiores, o aumento observado em k foi 16% enquanto Patel observou 9%, ou seja, o aumento percentual encontrado neste trabalho é 1,8 vezes maior. Este resultado sugere que as nanopartículas de ouro maiores causam melhores resultados no transporte térmico. No que diz respeito a difusividade térmica, esta tendência pode ser reforçada, observando os resultados obtidos aqui e aqueles obtidos por Pérez [88] – foi observado um aumento de difusividade térmica de 9% para um nanofluido de 0,66 mmol/l ouro com nanopartículas de 13,9 nm, enquanto aqui foi possível obter um aumento de 16% com $2,05 \cdot 10^{-9}$ mmol/l de nanopartículas de ouro de 70,82nm. No entanto, estudos mais sistemáticos devem ser realizados para corroborar estas hipóteses empíricas. Não foi possível realizar estudos com relação a concentração e tamanho de partícula uma vez que apenas as amostras aqui apresentadas estavam disponíveis.

TABELA 9 - RESUMO DAS PROPRIEDADES TÉRMICAS OBTIDAS NESTE TRABALHO EM COMPARAÇÃO COM AQUELAS ENCONTRADAS NA LITERATURA

<i>Nanofluido</i>	<i>Água Pura</i>	<i>Ouro (Au)</i>		<i>Prata (Ag)</i>	
		Neste trabalho	Patel [79]	Neste trabalho	Patel [79]
Tamanho médio das partículas (nm)	--	70,82	7,5	15,17	35
Fração Volume - ϕ_v (10^{-4} %)	--	2,04	2,6	4,26	10
Capacidade térmica específica - $(\rho C_p)_{nf}$ ($10^6 \text{JK}^{-1}\text{m}^{-3}$)	4,181	4,181	--	4,180	--
Condutividade térmica k ($\text{Wm}^{-1}\text{K}^{-1}$)	0,603[81]	0,698	0,656	0,723	0,638
Difusividade térmica D ($10^{-7}\text{m}^2\text{s}^{-1}$)	1,44[89]	1,67	--	1,73	--
dn/dT (K^{-1})	--	-0,0116	--	-0,0075	--

4.2 NANOFUIDOS DE CARBONO

4.2.1 Caracterização das Nanoestruturas em Dispersão

A presença das nano estruturas de carbono em solução pode ser percebida nos espectros de absorção (fig.26-28). Como é possível notar os picos de absorção ótica em muito diferem dos espectros das soluções branco (água + surfactante) para os nanofluidos de grafeno e SWNT. No caso do nanofluido de grafeno, observa-se o aparecimento de um pico característico em 255nm, para SWNT-M e SWNT-S surgem picos em 261nm e 264nm, respectivamente. O aumento significativo da absorção na região ultravioleta denota maior quantização do sistema e, portanto, a presença de nanoestruturas em dispersão.

Já no caso dos nanofluidos de C60 e C60NW não é possível observar mudança das posições dos picos característicos, 278 e 284 nm, em relação à solução branco. Contudo, se observa uma diminuição significativa na absorção, fato

que mostra uma diminuição na quantização e, logo, uma provável formação de aglomerados.

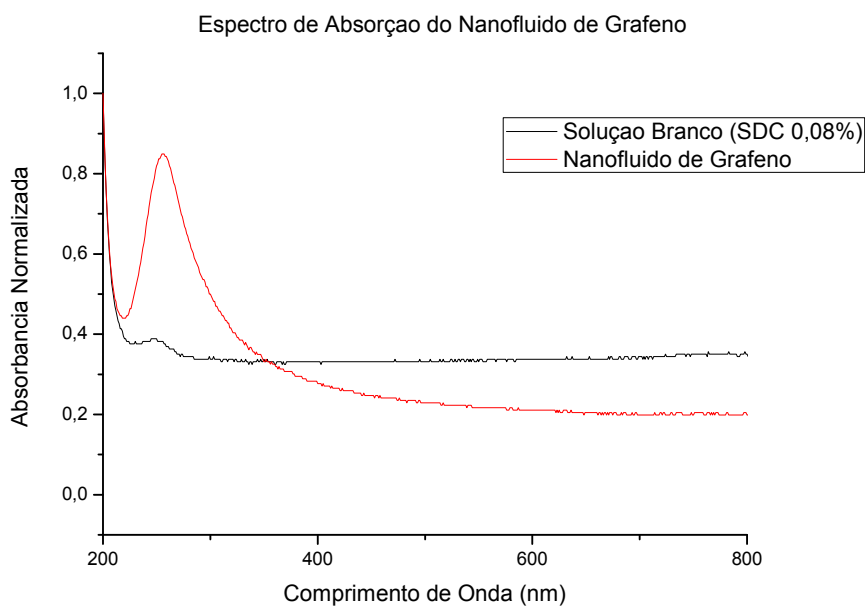


FIGURA 26 – ESPECTRO DE ABSORÇÃO DO NANOFLUIDO DE GRAFENO.

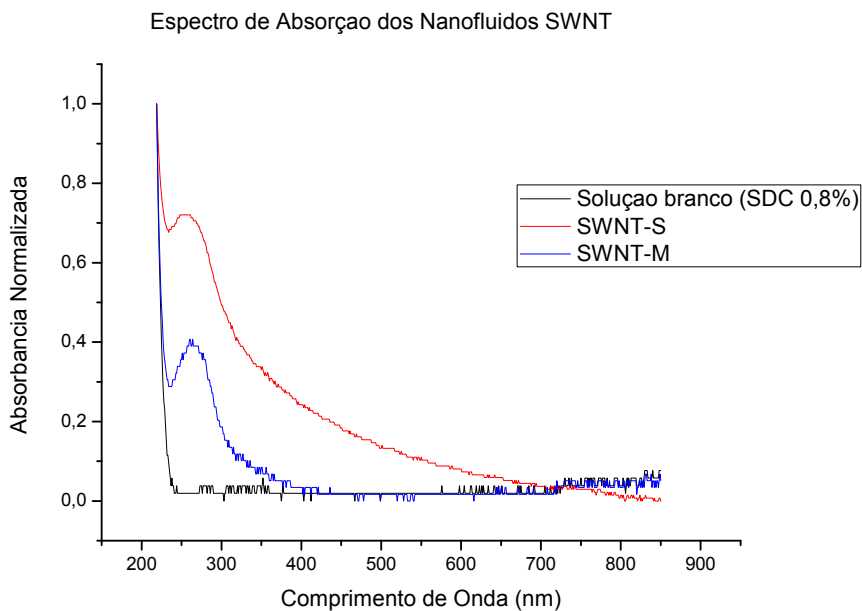


FIGURA 27- ESPECTRO DE ABSORÇÃO DOS NANOFLUIDOS SWNT.

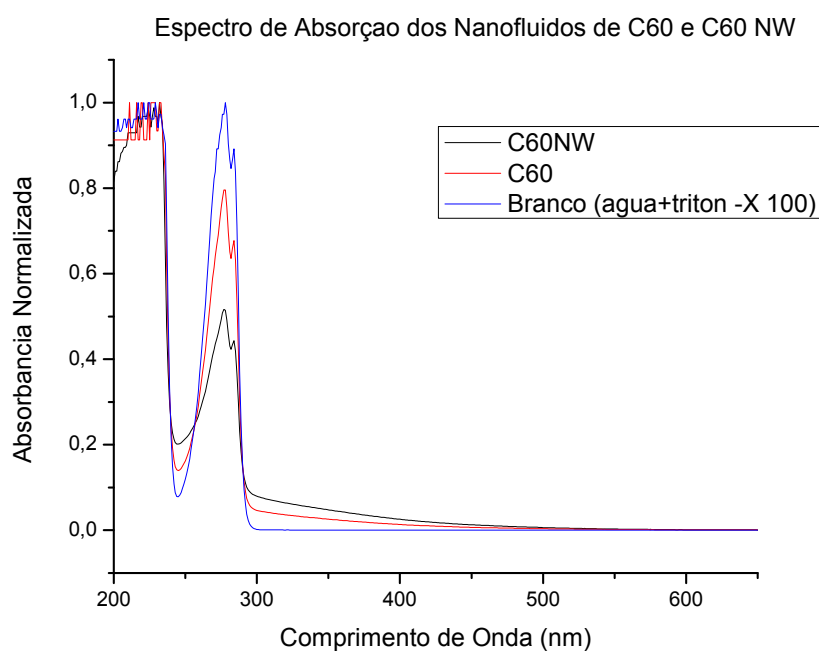


FIGURA 28 – ESPECTRO DE ABSORÇÃO DOS NANOFLUIDOS DE C60 E C60NW.

As amostras de nanofluidos de carbono foram enviadas ao INMETRO, onde foram obtidas imagens via AFM. Essas revelaram nano folhas de grafeno de tamanho reduzido e difícil visualização e que podem estar misturadas a carbono amorfo ou às rugosidades do substrato – que também podem interferir na qualidade da imagem (fig.29). No caso dos nanotubos (fig.30 e 31), foi possível obter imagens de melhor qualidade, e como se observa existem nanotubos com comprimentos variados. Já para os fulerenos e nanofios não foi possível obter imagens de qualidade devido à formação de aglomerações durante o processo de secagem.

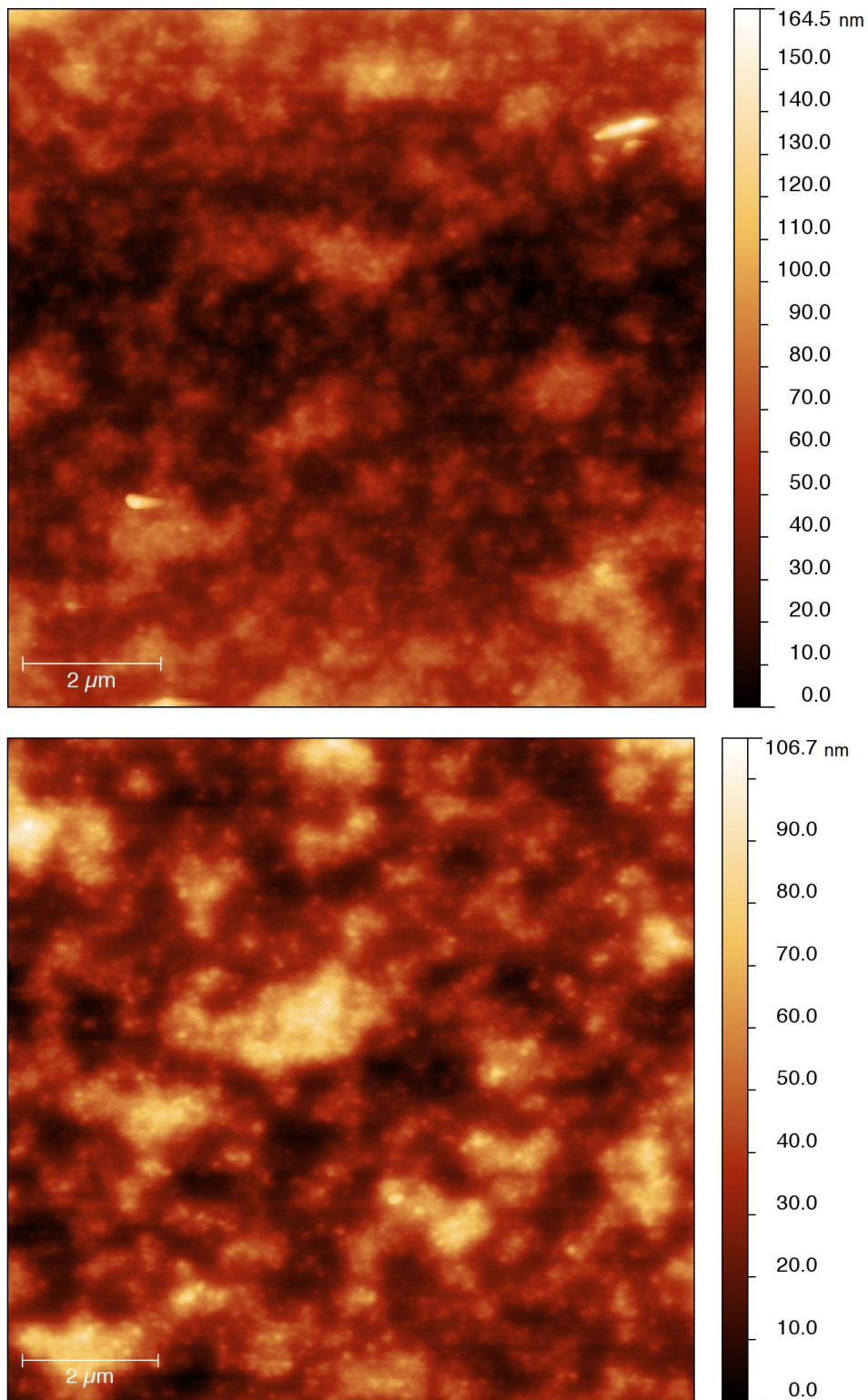


FIGURA 29 – IMAGENS DE AFM DO NANOFLUIDO DE GRAFENO.

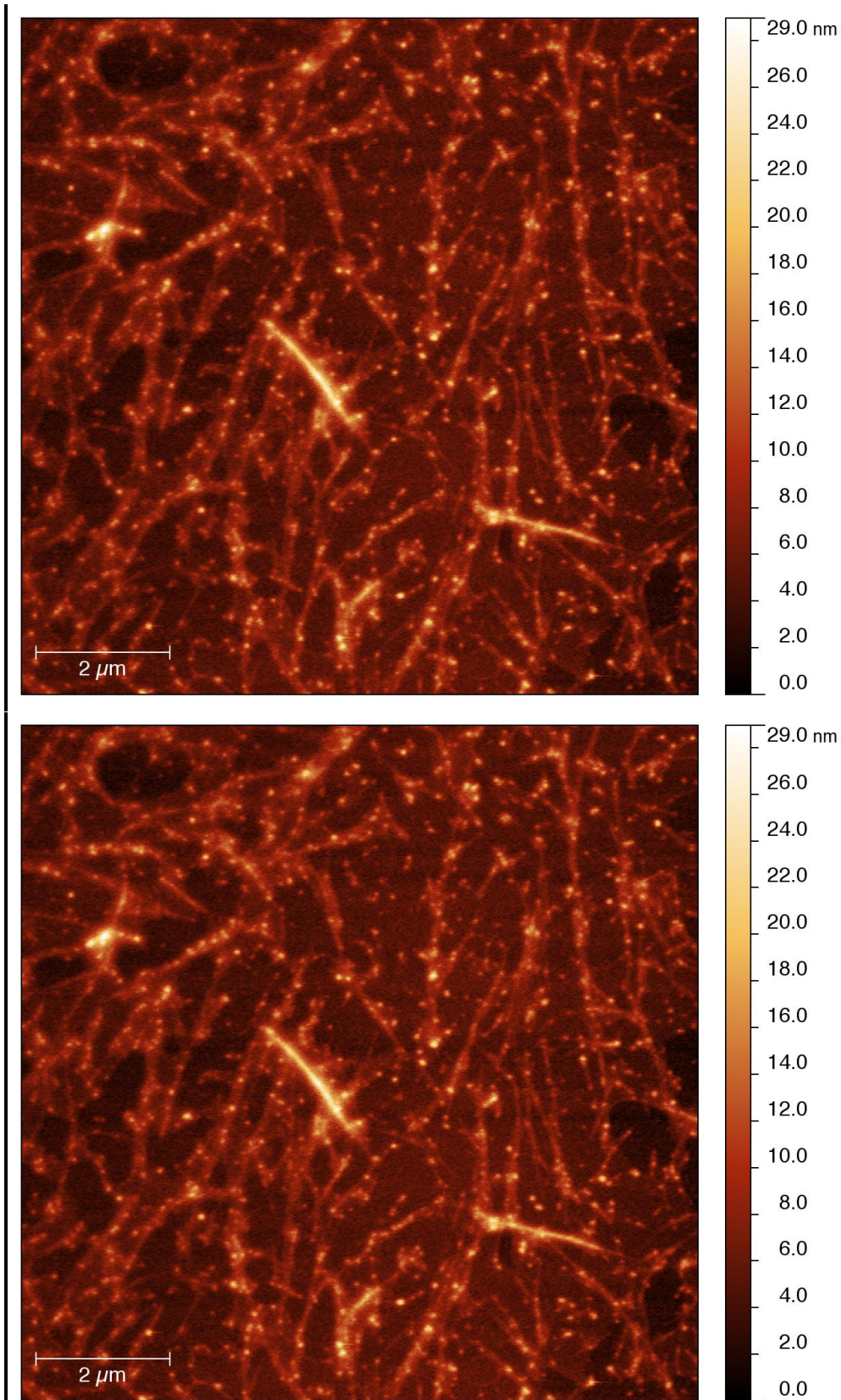


FIGURA 30 – IMAGENS DE AFM DO NANOFLUIDO SWNT-S.

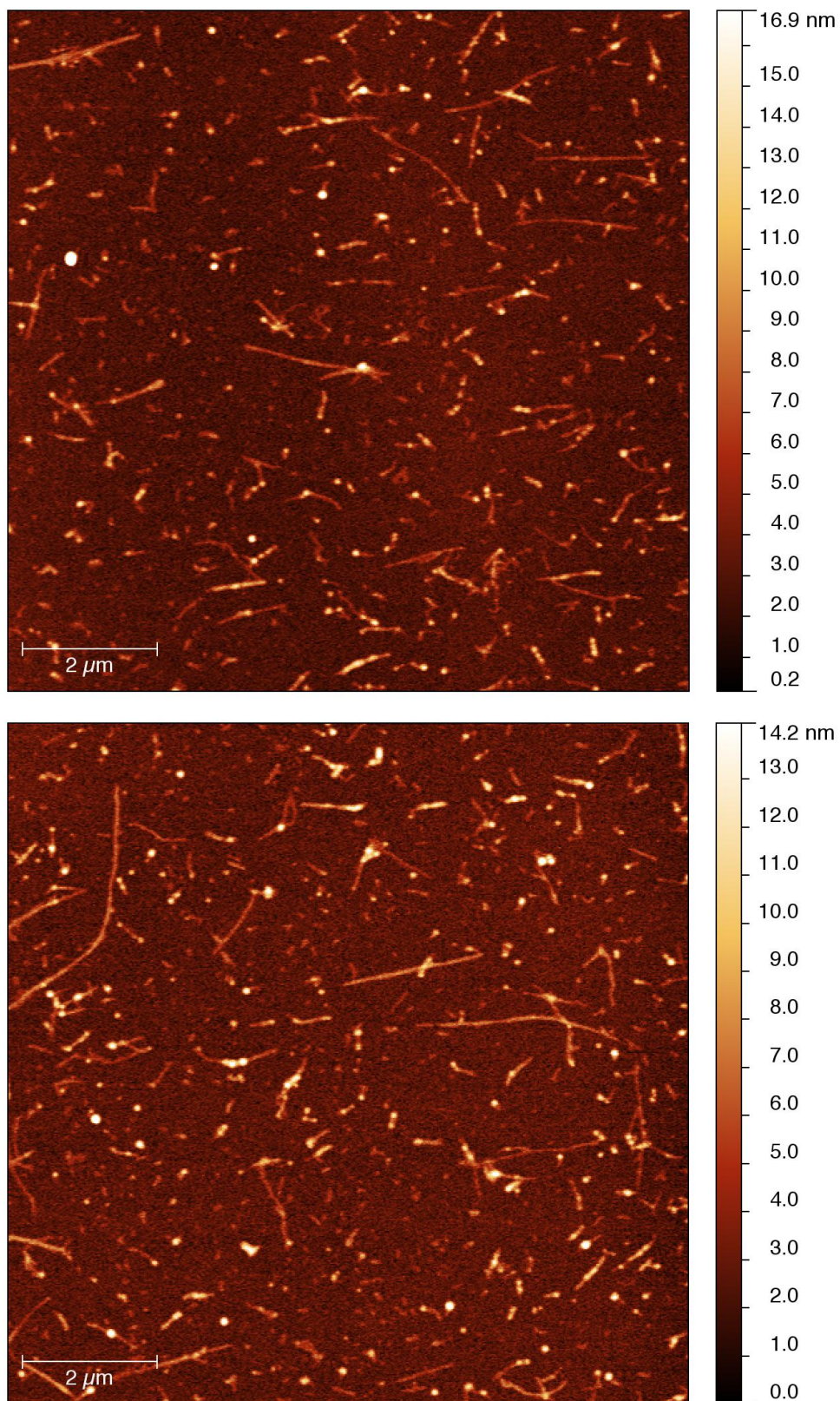


FIGURA 31 – IMAGENS DE AFM DO NANOFLUIDO SWNT-M.

As amostras foram também enviadas ao INMETRO e ao CDTN para serem examinadas via espectroscopia Raman. Essa uma técnica comumente usada para caracterizar todos os carbonos sp^2 de 3D (grafite) a 1D (SWNT). Ela fornece não somente informações vibracionais e cristalográficas exclusivas, mas também informações exclusivas sobre propriedades físicas que são relevantes para elétrons e fônons. Os espectros Raman de monocamadas de grafeno consistem de duas transições Raman permitidas. Uma é associada ao fônon correspondente ao modo óptico longitudinal(LO), ocorrendo por volta de 1580 cm^{-1} e é chamada banda G, a outra é uma transição Raman dispersiva de segunda ordem especialmente intensa chamada banda G' (ou banda 2D). A frequência da banda G' depende da energia de excitação do laser e aparece por volta de 2700 cm^{-1} excitação em 514nm. Grafenos de tamanho finito têm as bordas com formas especiais e defeitos atômicos dentro da camada e nanotubos possuem assimetrias nas extremidades e nas emendas. Para esses carbonos desordenados, a transição Raman da banda D aparece próxima a 1350 cm^{-1} para excitação em 514nm. A razão entre as intensidades das bandas D e G fornece um bom indicador para determinar a cristalinidade local ou a quantidade de desordem na amostra. As bandas D e G estão relacionadas a fônons fora do centro da zona de Brillouin, e o comportamento dispersivo é explicado por um processo de dupla ressonância Raman. [113] Para as nanofolhas de grafeno, os resultados mostraram bandas D, G e G' em 1340, 1581 e 2768 cm^{-1} , respectivamente (fig.32). Observa-se ainda, quantidade de defeitos (160%) aceitável considerando o tamanho reduzido das folhas detectado na microscopia de força atômica.[97,98]

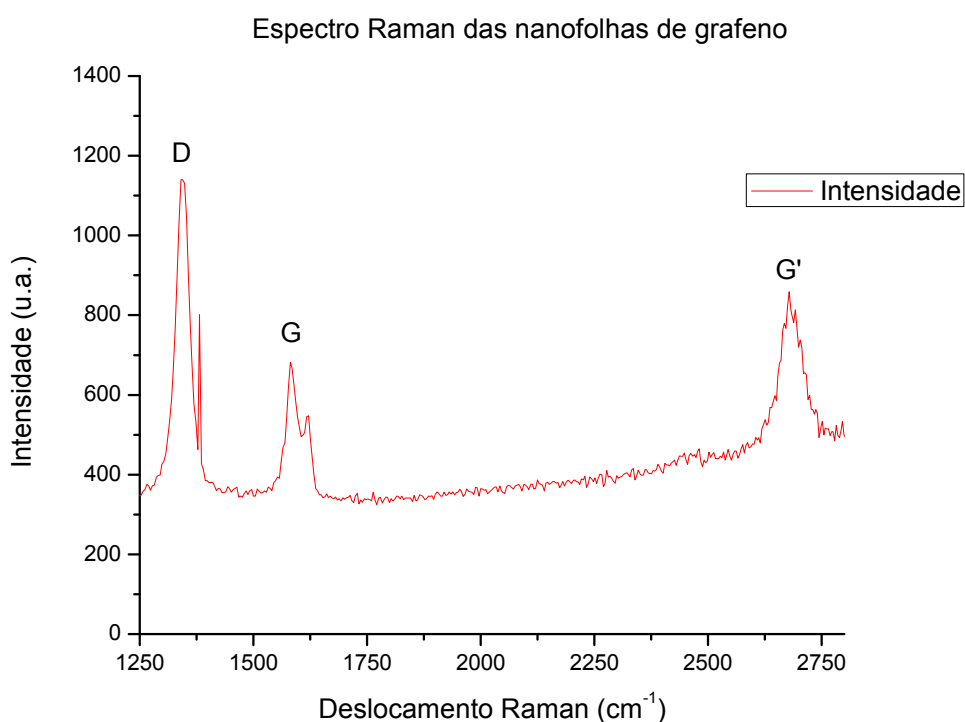


FIGURA 32 – ESPECTRO RAMAN DAS NANOFOLHAS DE GRAFENO.

Para os nanotubos de carbono a banda G se divide em 2 modos, óptico longitudinal (LO) e óptico transversal (TO) devido a sua simetria cilíndrica (fig.33-a) [113]. No caso das amostras examinadas, a banda G se dividiu em 2 picos para ambas as amostras. Assim, as bandas G e D observadas se situaram em 1593,1571 e 1346cm⁻¹ para SWNT-M e 1594,1571 e 1346cm⁻¹ para SWNT-S e para ambas as amostras tem-se uma taxa baixa de defeitos – 4,2% para SWNT-S e 3,2% para SWNT-M. [96].(fig.33-b)

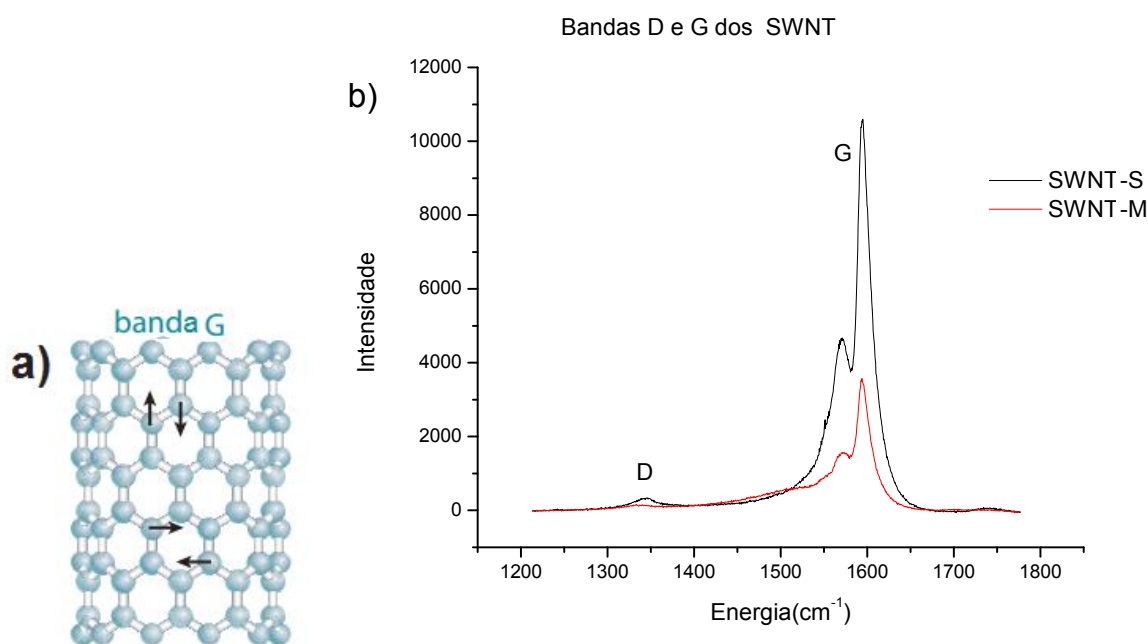


FIGURA 33 – A) REPRESENTAÇÃO DOS MODOS DE VIBRAÇÃO DA BANDA G EM UM NANOTUBO. B) ESPECTRO RAMAN DOS SWNT.

Além disso, a forma cilíndrica do SWNT apresenta outra transição Raman, o modo de respiração radial (RBM), segundo o qual cada átomo na SWNT está vibrando na direção radial. Como a frequência de RBM é inversamente proporcional ao diâmetro, ele pode ser usado para determinar o diâmetro e a metalicidade do tubo. A energia de transição óptica em função do diâmetro do tubo que é obtida pelo perfil de excitação Raman para cada SWNT, e é chamado o Kataura Plot (gráfico de Kataura). Ele pode ser usado para inferir o diâmetro do tubo e também sua metalicidade, já que nanotubos semicondutores apresentam ressonância RBM perto de 150 cm^{-1} . [113,114] O RBM dos nanotubos estudados com auxílio do Kataura Plot mostrou maioria de nanotubos metálicos com diâmetro entre 1,55 e 1,65nm para a amostra SWNT-M e maioria de nanotubos semicondutores com diâmetro entre 1,05 e 1,65nm para a amostra SWNT-S (fig.34).

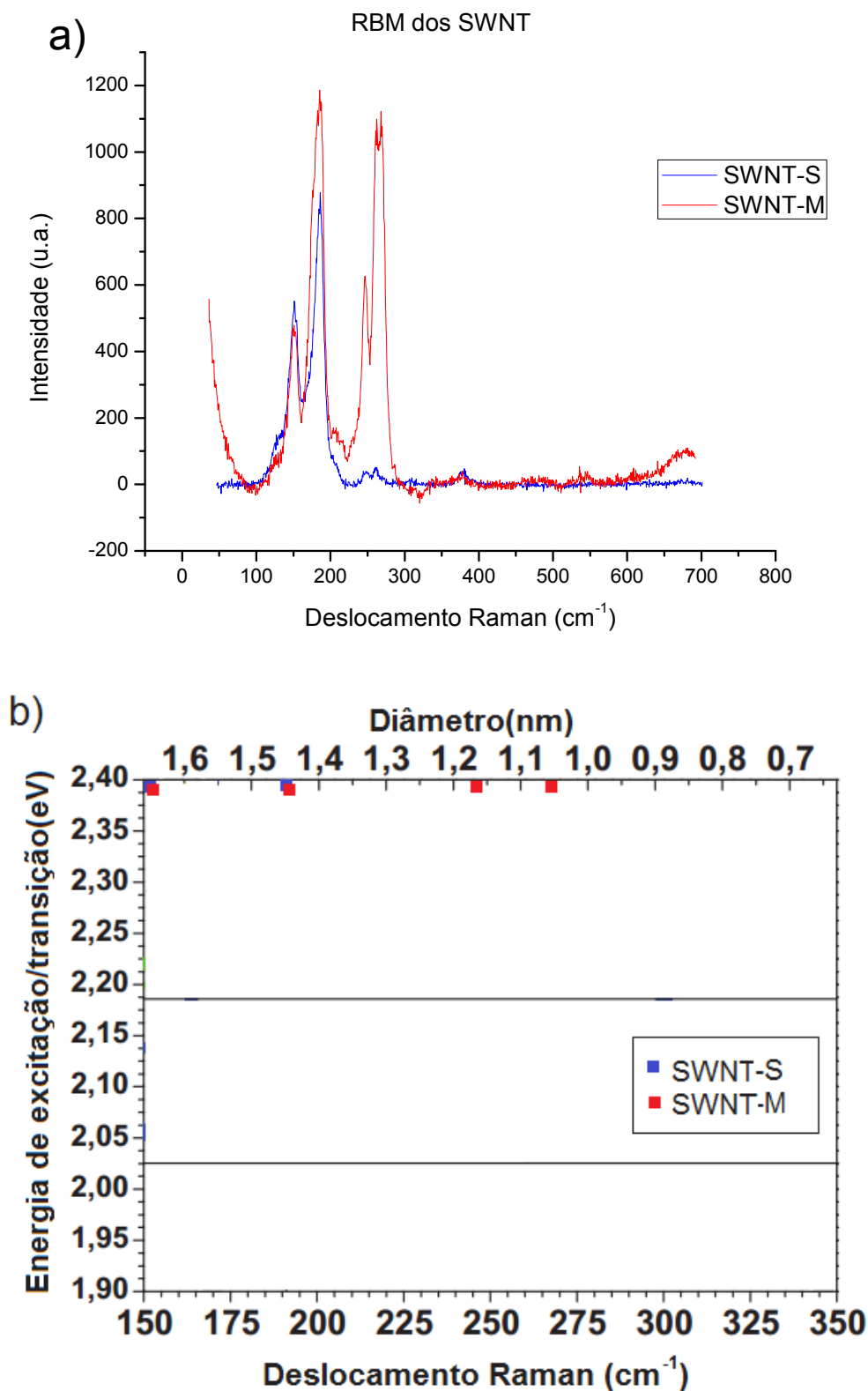


FIGURA 34 – A) RBM DAS AMOSTRAS DE SWNT. B) KATAURA PLOT PARA OS SWNT.

O livre caminho médio das soluções branco foi calculado de acordo com a expressão (4.1.2) e para as nanoestruturas de carbono (l_{nano}), foi calculado de acordo com a teoria de Debye[108]:

$$l_{nano} = \frac{10aT_f}{\gamma T} \quad (4.2.1)$$

onde $a \approx 0,5nm$ é o parâmetro de rede, $\gamma \approx 1$ é a constante de Gruneisen, T é a temperatura ambiente ($T = 298K$), e T_f é a temperatura de fusão de cada nanoestrutura. Os resultados se encontram na tabela 10. Como se observa, para todas as nanoestruturas de carbono, o caminho livre de fônons em seu interior é muito menor que a dimensão dessas. Logo, o transporte balístico de calor através dessas estruturas se mostra improvável. Fato que leva a prever uma redução na eficiência térmica desses nanofluidos.

TABELA 10 - LIVRE CAMINHO MÉDIO DE FÔNONS. [101-106,108,110-112]

Meio	Livre caminho médio (nm)
Água + SDC (0,08%)	0,809
Água + SDC (0,8%)	0,805
Água + Triton X-100 (0,86%)	0,750
Grafeno	82,2
SWNT	80,5
C60	7,6

4.2.2 Características de Transporte Térmico das Dispersões

A difusividade térmica das amostras de nanofluidos com nano estruturas de carbono foi obtida através da espectroscopia via lente térmica com o aparato descrito na seção 3.2. O experimento foi realizado nas seguintes condições:

- Temperatura e pressão ambientes;
- Laser de excitação em 514 nm e potência de 540 a 890mW para as soluções branco e de 19 a 34mW para os nanofluidos;
- Cubeta de quartzo de 1mm de caminho ótico;
- Laser de prova em 632,8 nm.

Como anteriormente, curvas obtidas experimentalmente foram ajustadas no Origin 8.0™ com base na equação 3.2.21. Todas as amostras apresentaram formação de lente térmica divergente. Os resultados diretos estão dispostos na tabela 11 para soluções branco e na tabela 12 para nanofluidos. Alguns perfis de intensidade de sinal estão dispostos na figura 35.

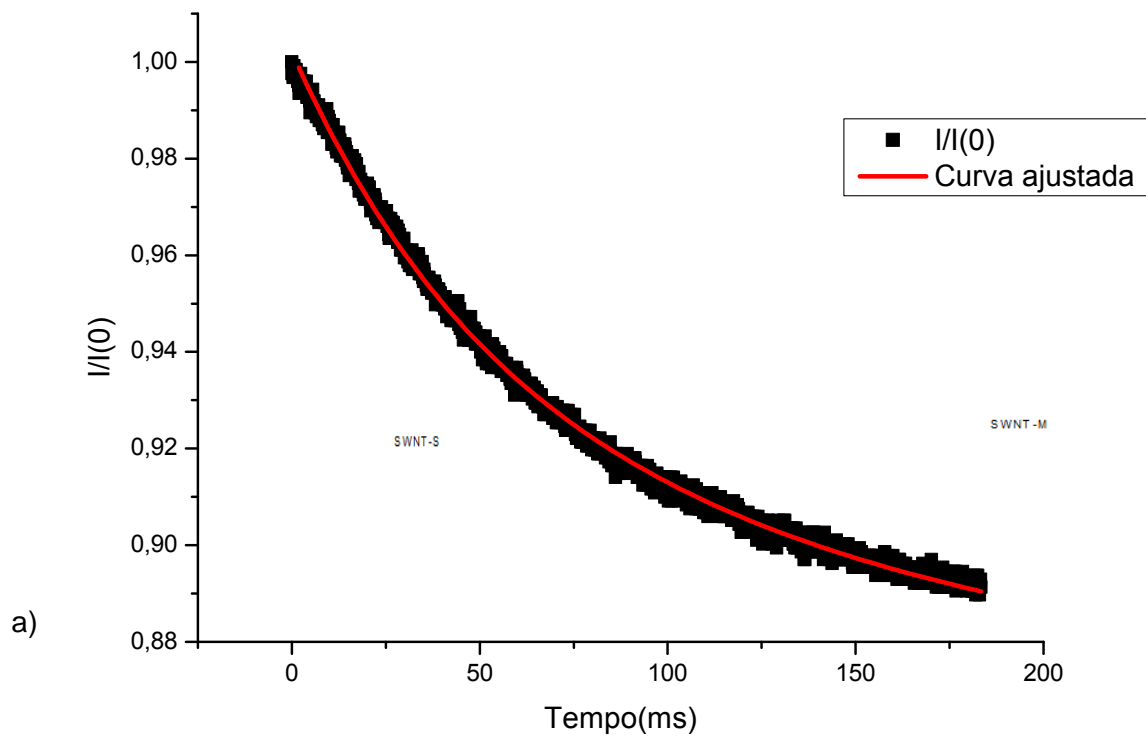
TABELA 11 - RESULTADOS OBTIDOS VIA ESPECTROSCOPIA DE LENTE TÉRMICA PARA AS SOLUÇÕES BRANCO.

Branco	Tempo Característico - t_c (ms)	Difusividade - D ($10^{-3}\text{cm}^2/\text{s}$)	θ (u.a.)
Água+SDC (0,08%)	$3,2 \pm 0,2$	$1,37 \pm 0,07$	0,06
Água+SDC (0,8%)	$2,7 \pm 0,3$	$1,6 \pm 0,2$	0,05
Água+Triton X-100 (0,86%)	$2,91 \pm 0,03$	$1,49 \pm 0,02$	0,08

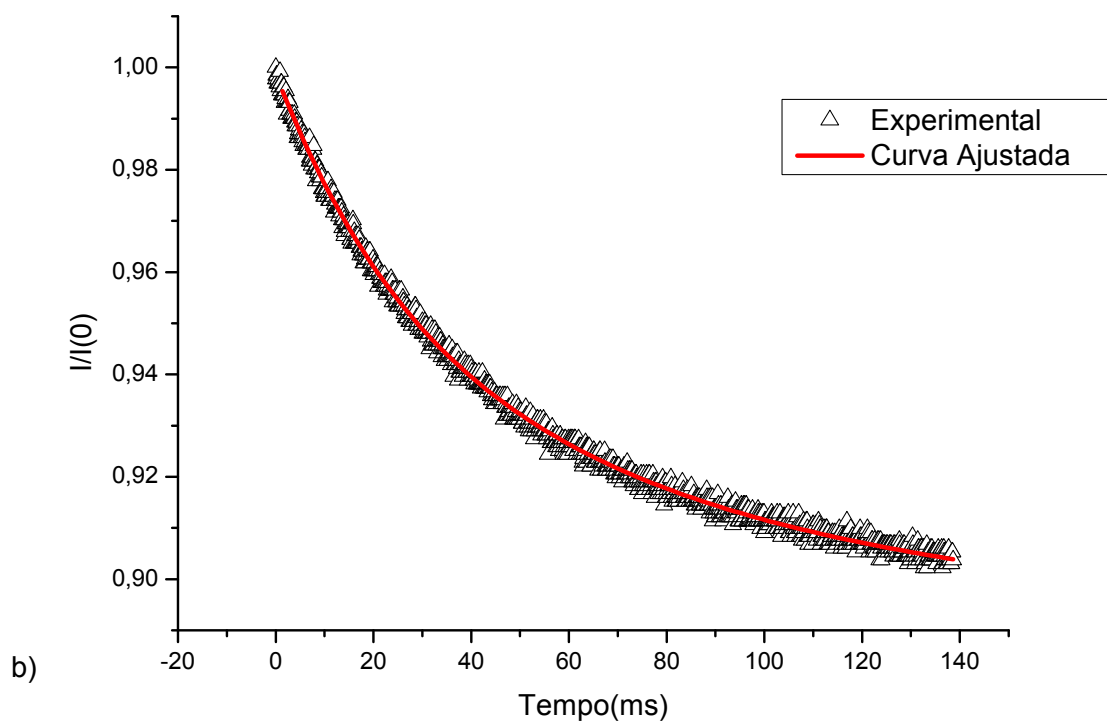
TABELA 12 - RESULTADOS OBTIDOS VIA ESPECTROSCOPIA DE LENTE TÉRMICA PARA OS NANOFLUIDOS DE CARBONO

Nanofluido	Tempo Característico - t_c (ms)	Difusividade - D ($10^{-3}\text{cm}^2/\text{s}$)	θ (u.a.)
Grafeno	$11,8 \pm 1,1$	$0,37 \pm 0,03$	0,21
SWNT-S	$4,0 \pm 0,4$	$1,1 \pm 0,1$	0,11
SWNT-M	$3,24 \pm 0,09$	$1,34 \pm 0,04$	0,074
C60	$2,99 \pm 0,08$	$1,45 \pm 0,04$	0,12
C60NW	$3,2 \pm 0,1$	$1,37 \pm 0,06$	0,11

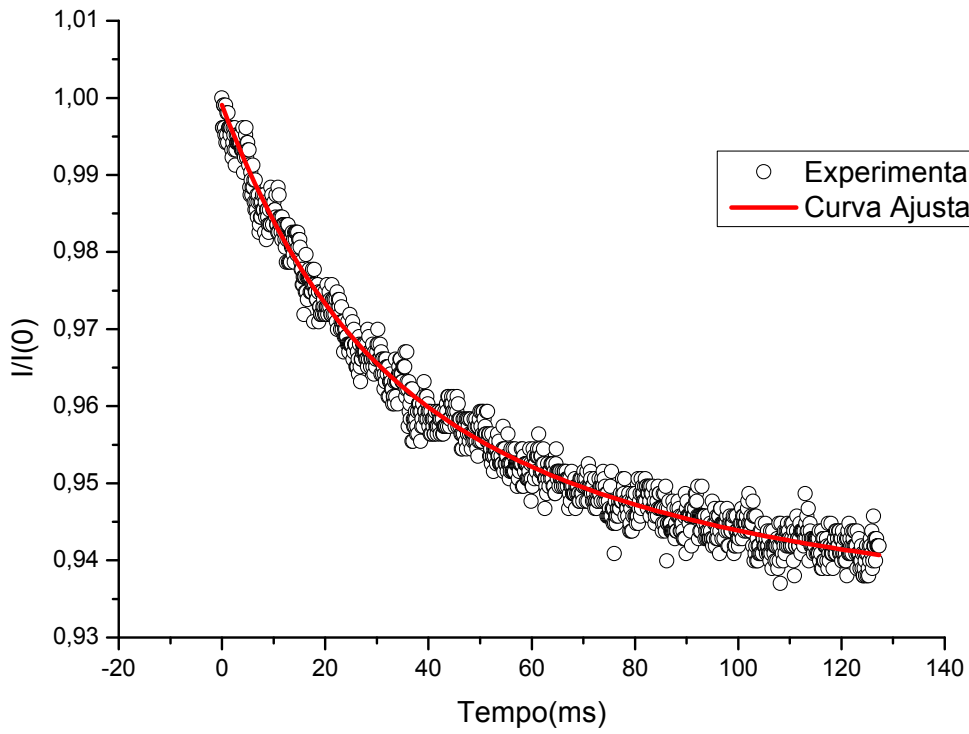
Sinal de Lente Térmica do Nanofluido de Grafeno



Sinal de Lente Térmica para o Nanofluido de SWNT 0.5

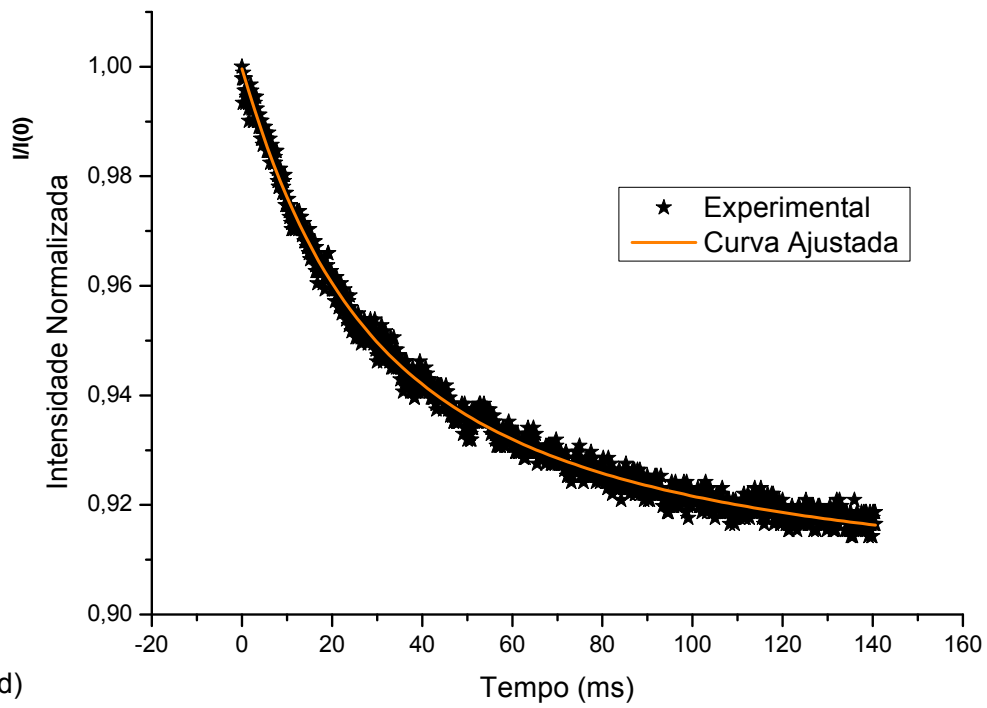


Sinal de Lente Térmica para o Nanofluido de SWNT 0.6



c)

Sinal de Lente Térmica para o Nanofluido C60



d)

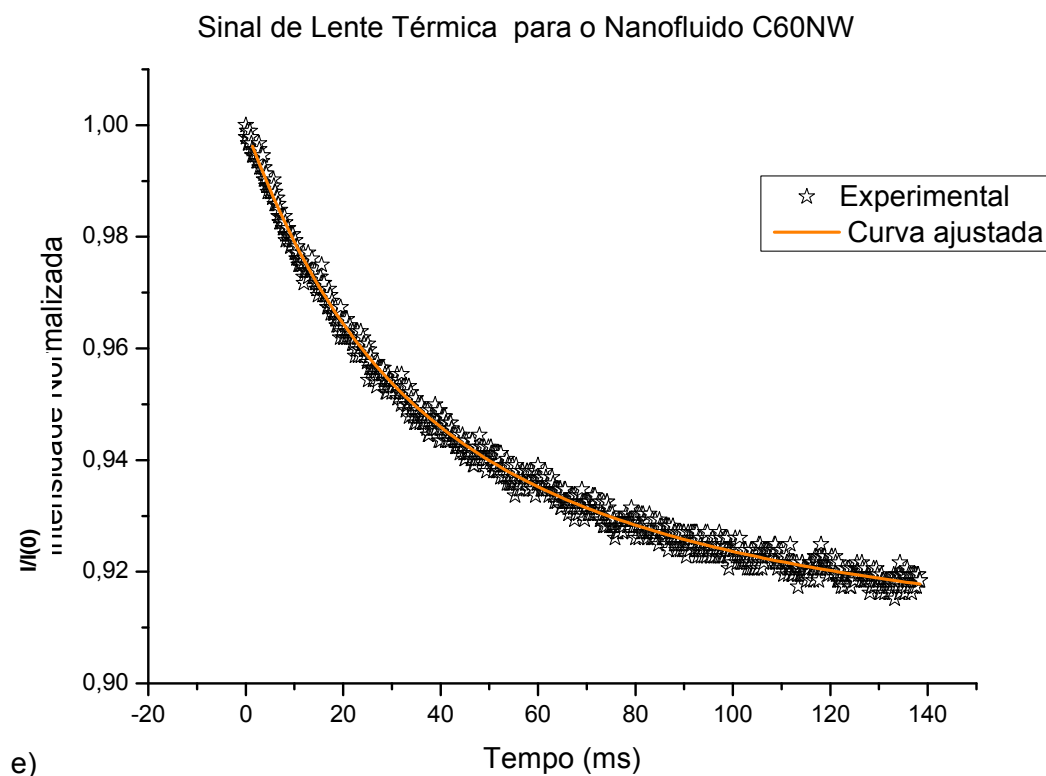


FIGURA 35 – SINAIS DE LENTE TÉRMICA PARA OS NANOFLUIDOS DE CARBONO. (A) GRAFENO, (B) SWNT-S, (C) SWNT-M, (D) C60, (E) C60NW.

Como se percebe a presença de surfactantes em solução aquosa altera sua difusividade térmica e, conseqüentemente a condutividade térmica. No entanto, não ocorre alteração significativa na capacidade térmica específica para concentrações de surfactante inferiores a $0,02 \text{ mol} \cdot \text{kg}^{-1}$ [103], de forma que $(\rho c_p)_f = 4,180 \text{ J} \cdot \text{g}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$ se torna uma boa aproximação para os fluidos base (soluções aquosas de surfactantes). A concentração de partículas (ϕ_v), a condutividade térmica k e a capacidade térmica específica $(\rho c_p)_{nf}$ foram calculadas através das equações (4.1.1), (4.1.4) e (4.1.5), respectivamente. Para os valores de $(\rho c_p)_p$ foram utilizados valores encontrados na literatura (tab.13). Os resultados relativos ao transporte térmico nos nanofluidos de carbono se encontram na tabela 14. A variação dos resultados foi omitida com a finalidade de proporcionar uma melhor visualização dos mesmos, foram observados desvios de valor inferior a 10% do valor médio em todos os casos.

TABELA 13 – CAPACIDADES TÉRMICAS ESPECÍFICAS DAS NANO ESTRURURAS DE CARBONO.[97,98,101,102,110]

Material	Capacidade térmica específica - $(\rho c_p)_p$
	$(10^6 \text{J.K}^{-1}.\text{m}^{-3})$
Grafeno	0,08
SWNT-S	1,12
SWNT-M	1,12
C60	1,32
C60NW	1,32

TABELA 14 – RESULTADOS FINAIS PARA OS NANOFLUIDOS DE CARBONO

Resultados								
Nanofluido	Grafeno		Nanotubos (SWNT)			Fulerenos (C60)		
	Branco	Grafeno	Branco	SWNT-S	SWNT-M	Branco	C60	C60NW
Fração								
Volume	-	0,999	-	0,0016	0,0023	-	0,0042	0,0015
ϕ_v (%)								
Capacidade								
Térmica								
Específica	4,180	4,139	4,180	4,179	4,179	4,180	4,179	4,179
$(\rho c_p)_{nf}$								
$(10^6 \text{J.K}^{-1}.\text{m}^{-3})$								
Condutividade								
e Térmica	0,672	0,153	0,669	0,460	0,560	0,623	0,606	0,572
K ($\text{W.m}^{-1}.\text{K}^{-1}$)								
Difusividade								
Térmica	1,37	0,37	1,60	1,10	1,34	1,49	1,45	1,37
D ($10^{-7} \text{m}^2 \text{s}^{-1}$)								
dn/dT (K^{-1})	-	-0,0006	-	-0,0016	-0,0011	-	-0,0014	-0,0014

Os resultados obtidos na tabela 14 são certamente inesperados, já que na literatura encontram-se diversos resultados que reportam aumento de condutividade térmica para nanofluidos com nano estruturas de carbono (tabela 1). Entretanto, observou-se reprodutibilidade dos resultados ao se repetir os experimentos exaustivamente. Além disso, no caso dos fulerenos também é possível encontrar

resultados desfavoráveis quando se tem água como fluido base[98]. É interessante observar que nano estruturas de carbono geram melhorias mais significativas de transporte térmico em solventes orgânicos, fato que poderia justificar os resultados aqui obtidos. Aqui a água foi escolhida como fluido base a fim de se comparar o efeito de diferentes nanoestruturas (metálicas e carbônicas) em meio aquoso. Além disso, observa-se incrementos significativos para frações volume superiores a 1% [94] para SWNT – aqui tem-se $\phi_v \sim 0,002\%$. Além disso, para o caso do fulerenos temos a possível formação de aglomerados, fato desfavorável a melhoria de eficiência no transporte térmico. No caso dos SWNT's temos nanotubos com comprimentos da ordem de micrôms, como se observa nas imagens de AFM, caminho livre médio de fônons de 80nm e baixa concentração, fatos que, aliados, contribuem para que não ocorra aumento da eficiência térmica. Uma vez que esses fatores são avessos a melhorias no transporte térmico, poderiam, por hipótese, gerar não aumento, mas redução na eficiência térmica desses nanofluidos. Uma dedução semelhante seria aplicável ao nanofluido de grafeno.

Por outro lado, é fato que as melhorias de transporte térmico em nanofluidos são ainda um tanto controversas para determinadas nanoestruturas, como carbono nanoestruturado. Logo, é necessário um maior conhecimento sobre como se dá o transporte térmico nesses materiais assim como a busca de técnicas de produção aprimoradas que gerem materiais mais eficientes. Não foi possível efetuar um estudo sistemático desses nanofluidos variando-se tamanho e concentração dos nanomateriais, já que foram fornecidas apenas as amostras presentes neste trabalho.

4.3 COMPARAÇÃO ENTRE TODOS OS NANOFLUIDOS ANALISADOS

Certamente é interessante observar os resultados individuais de cada tipo de nanofluido. No entanto, a comparação entre os diversos resultados é capaz de fornecer um panorama sobre as características térmicas desses compostos, assim como sua aplicabilidade como fluidos de resfriamento. A figura 36 fornece uma comparação entre os diversos nanofluidos examinados com relação a modificação

que cada um deles sofre em relação ao fluido base para a difusividade (a) e a condutividade (b) térmicas.

Dentre os nanofluidos estudados neste trabalho se observa que apenas os nanofluidos metálicos apresentaram incrementos positivos, de forma que apenas esses apresentam potencial para aplicações como fluidos de resfriamento.

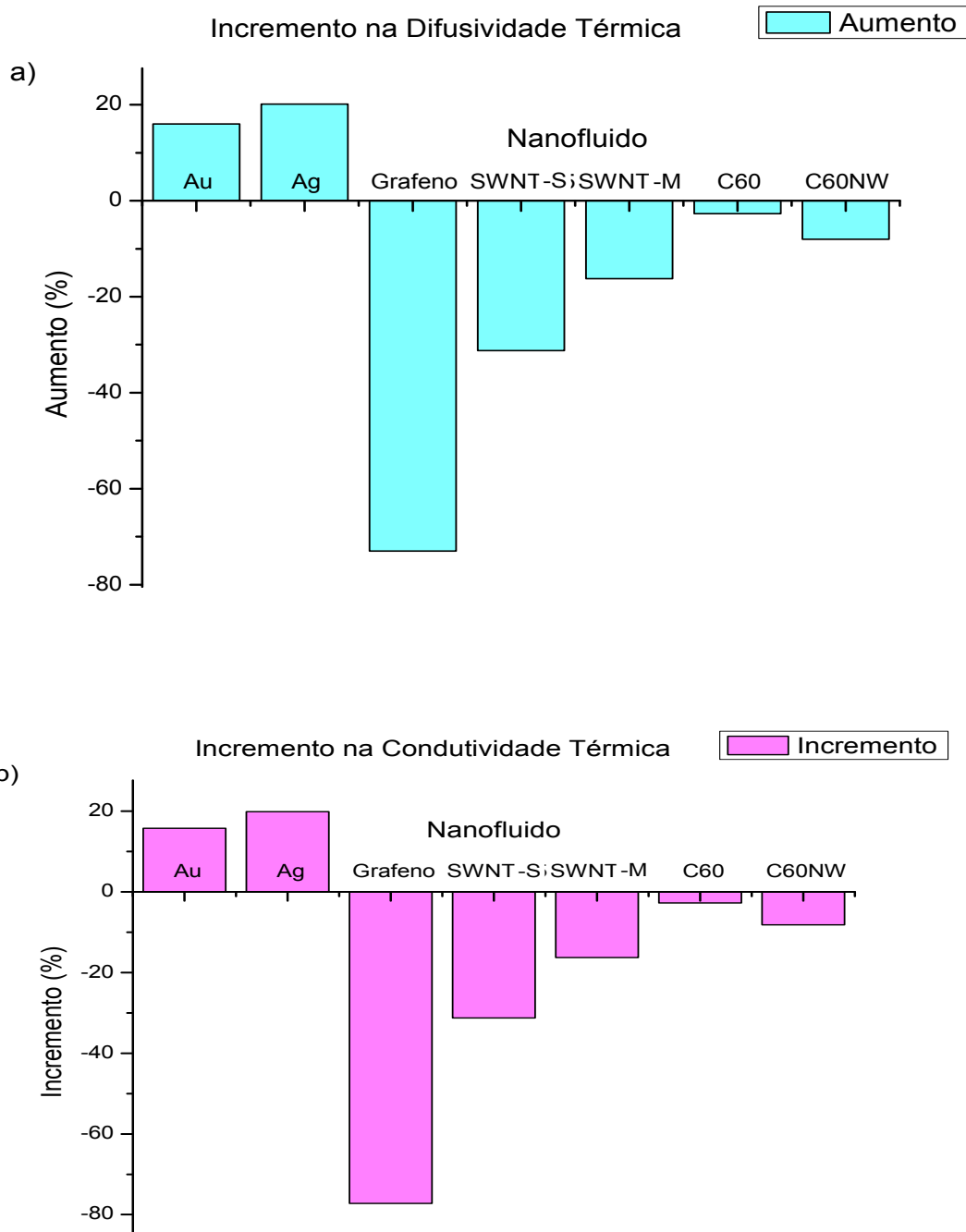


FIGURA 36 - COMPARATIVO ENTRE OS NANOFLUIDOS EXAMINADOS.

5 CONCLUSÕES

5 CONCLUSÕES

5.1 ESTRUTURA DOS NANOFLUIDOS

Neste trabalho foram estudados nanofluidos de base aquosa. Esses materiais foram caracterizados estruturalmente através de microscopia de força atômica (AFM), absorção UV-visível e espalhamento Raman.

Para os nanofluidos metálicos, uma solução aquosa extremamente diluída constituiu o fluido base. As imagens de AFM sugerem a presença dos nanoesferóides de ouro e prata. Os espectros de extinção UV-visível tornaram possível o cálculo da distribuição de tamanhos com auxílio de simulações baseadas na teoria de Mie para o espalhamento elástico de luz. Obteve-se tamanhos de 10 a 28nm para as nanopartículas de prata e 48 a 90nm para as de ouro, e diâmetros médios de 15,17nm e 70,82nm.

Os nanofluidos de carbono possuíam como fluido base soluções diluídas de surfactantes, deoxicolato de sódio (SDC) para os nanofluidos com grafeno e nanotubos de carbono (SWNT) e triton X-100 para os nanofluidos de fulereno(C60) e nanofios (C60NW). Em todos os casos a presença das nanoestruturas pôde ser observada através do espectro de absorção UV-visível.

As imagens de AFM mostraram nanofolhas de grafeno de tamanho reduzido e SWNT com diâmetro da ordem de 1 a 2nm. O espalhamento Raman mostrou quantidade de defeitos (160%) aceitável na amostra de grafeno. Já para os SWNT observou-se diâmetros 1 a 1,65nm e quantidade de defeitos inferior a 5%. Além disso, foi observado uma predominância de nanotubos metálicos na amostra SWNT-M e semicondutores em SWNT-S.

5.2 TRANSPORTE TÉRMICO

A espectroscopia via efeito de lente térmica foi utilizada para obter diretamente a difusividade térmica dos materiais estudados e indiretamente a condutividade térmica. Foi observado que a presença das nanoestruturas em dispersão afeta significativamente o transporte térmico em meio líquido.

No caso dos nanofluidos metálicos foi obtido um aumento de 20% e 16% nas condutividade e difusividade térmicas para prata e ouro, respectivamente. A adição das nanopartículas não gerou alteração significativa na capacidade térmica específica, tendo em vista a baixa concentração.

Para os nanofluidos de carbono obteve-se uma redução das condutividades e difusividades térmicas como descrito a seguir:

- 77% para o grafeno;
- 31% para SWNT-S;
- 16% para SWNT-M;
- 3% para C60;
- 8% para C60NW.

Os três primeiros resultados são inesperados. As razões mais prováveis seriam o tipo de surfactante utilizado para estabilizar as soluções assim como a incompatibilidade entre nano carbono e o meio aquoso. Além disso, nota-se que apenas no caso do grafeno houve uma redução significativa da capacidade térmica.

5.3 APLICAÇÕES

Este trabalho teve também como objetivo avaliar a aplicabilidade desses nanofluidos como meio de dissipação de calor. Uma vez que apenas os nanofluidos metálicos apresentaram melhorias no transporte térmico se comparados à água, apenas esses se prestariam à aplicação proposta. Já no caso dos nanofluidos de carbono o mesmo não se verifica.

BIBLIOGRAFIA

- [1] *The History of Nanotechnology*.
<http://nanoinstitute.utah.edu/portal/site/nanoinstitute/menuitem.b8a5b35f12d1cba65b2c5b69c1e916b9/?vgnextoid=51046d2ce9ee0210VgnVCM1000001c9e619bRCRD&vgnnextchannel=37afd327dd4b0210VgnVCM1000001c9e619bRCRD> - acessado em 15 de novembro de 2011.
- [2] *Conceitos Básicos Relacionados à Nanociência*.
<http://maisunifra.com.br/conteudo/conceitos-basicos-relacionados-a-nanociencia/#6> - acessado em 15 de novembro de 2011.
- [3] *Maria Mãe de Jesus*. <http://maria-maedejesus.blogspot.com/2011/02/prece.html> - acessado em 15 de novembro de 2011.
- [4] Foutain, H. *The New York Times*.
<http://www.nytimes.com/2006/11/28/science/28observ.html> - acessado em 15 de novembro de 2011.
- [5] *Carbon nanotubes in an ancient Damascus sabre*. <http://www.physik.tu-dresden.de/isp/nano/uebersicht.php> - acessado em 15 de novembro de 2011.
- [6] *Dip-pen Nanolithography*. http://en.wikipedia.org/wiki/Dip-pen_nanolithography - acessado em 15 de novembro de 2011.
- [7] Chaves, A. *Nanociência e Nanotecnologia*.
<http://www.comciencia.br/reportagens/nanotecnologia/nano17.htm> - acessado em 15 de novembro de 2011.
- [8] Wang, X. Q. And Mujumdar, A.S. *International Journal of Thermal Sciences* (2007) 46, 1-19 .
- [9] Choi, S. U. S., *Developments and Applications of Non-Newtonian Flows*, Singer, D.A., and Wang, H.P., (eds.), *American Society of Mechanical Engineers, New York, (1995)*, 99.
- [10] Koblinski, P., Eastman, J. A. and Cahill, D. G.. *Materials Today* (2005) Jun, 36-44.
- [11] Eastman, J.A., et al. *Applied Physics Letters* (2001) 78 (6) 718.
- [12] Choi, S.U.S. et al. *Applied Physics Letters* (2001) 79 (14) 2252.
- [13] Koblinski, P., *International Journal of Heat and Mass Transfer* (2002)45,855-863.
- [14] O'Neal, D.P., et al. *Cancer Letters* (2004) 109 (2) 181.

- [15] Ajayan, P.M. et al. *Nanocomposite Science and Technology*. Wiley-VCH (2003).
- [16] *Gaussian Beam*. http://en.wikipedia.org/wiki/Gaussian_beam - acesso em 17 de novembro de 2011.
- [17] NSG Group. *Thermal Lens Spectroscopy*.
<http://www.nsg.co.jp/en/it/c2/lens/tlm.html> - acesso em 17 de novembro de 2011.
- [18] Açafrão, A. *Lentes Térmicas*. Dissertação de Mestrado. Departamento de Física, Universidade Federal de Juiz de Fora, Juiz de Fora, 2008.
- [19] *Dyi-Lasers.Co*. <http://www.laserholics.com/showthread.php?2911-BEAM-CHARACTERIZATION-Camera-based-sensors-characterize-laser-beams> – acessado em 19 de novembro de 2011.
- [20] Yariv, A. *Introduction to Optical Electronics*. (1971) Holt, Rinehart and Winston, Inc. Chapter 3.
- [21] Shen, J., Lowe, R.D. e Snook, R.D. *Chemical Physics*. (1992) 165, 385-396.
- [22] Hahn, D. W. *Aerospace Engineering*. (2007)182(February), 1-13.
- [23] Long, D. A. *The Raman Effect*. (2002) John Wiley & Sons, New York.
- [24] Hahn, D. W. *Aerospace Engineering*. (2009 - July), 1-13.
- [25] Kerker, M. *The scattering of light and other electromagnetic radiation*. (1969). New York: Academic.
- [26] Bohren, C. F. and Huffman D. R. *Absorption and Scattering of Light by Small Particles* (1983), John Wiley and Sons, Inc.
- [27] Mie G., *Annalen der Physik* (1908) 25, 377.
- [28] Binning G., Quate C. F., Gerber Ch.. *Physics Review Letters*. (1986)56 (9), 930.
- [29] *Microscopia de Força Atômica*. (Apostila da SBF)
<http://pt.scribd.com/doc/46882712/Apostila-SBF-Microscopia-Forca-Atomica> - acessado em 20 de novembro de 2011.
- [30] Wiesendanger, R. *Scanning Probe Microscopy and Spectroscopy, Methods and Applications*. (1994) Cambridge University Press, NY. Part One, Chapter 2.
- [31] *Atomic Force Microscopy and other Scanning Probes*.
http://csacs.mcgill.ca/francais/docs/CHEM634/AFM_Rosei2.pdf - acesso em 20 de novembro de 2011.
- [32] Han, Z. *Nanofluids with Enhanced Thermal Transport Properties*. (2008) Ph.D. Thesis. Department of Mechanical Engineering, University of Maryland at College Park, Maryland, U.S.A.

- [33] Maxwell, J. C. *A treatise on electricity and magnetism*. (1873) Dover Publications.
- [34] Chon, C. H., Kihm, K. D., Lee, S. P., e Choi, S. U. S. *Applied Physics Letters*. (2005) 87(15), 153107-1531.
- [35] Xuan, Y. and Li, Q. *International Journal of Heat and Fluid Flow* (2000) 21, 58-64.
- [36] Buongiorno, J. *Journal of Heat Transfer* (2006)128, 240.
- [37] Das, S. K., Putra, N., and Roetzel, W. *International Journal of Heat and Mass Transfer*. (2003)46(5), 851-862.
- [38] Chen, G. *Journal of Heat Transfer*. (1996) 118, 539-545.
- [39] Chen, G., Borca-Tasciuc, D., and Yang, R. G. *Encyclopedia of Nanoscience and Nanotechnology*. (2004) 7, 429-459.
- [40] Warriar, P., Yuan, Y., Beck, M. P. and Teja, A. S. *American Institute of Chemical Engineers Journal* (2010) 56 (12), 3243-3256.
- [41] Beck, M.P., Yuan, Y., Warriar, P. e Teja A.S. *Journal of Nanoparticles Research*. (2009) 11, 1129–1136.
- [42] Xie H.Q., Wang J.C., Xi T.G., Liu Y. e Ai F. *Journal of Materials Science Letters*. (2002) 21, 1469–1471.
- [43] Lee D., Kim J.W., Kim B.G. *Journal of Physical Chemistry B*. (2006)110,4323–4328.
- [44] Wright B., Thomas D., Hong H., Groven L., Puszynski J., Duke E., Ye X., Jin S. *Applied Physics Letters*. (2007) 91, 173116.
- [45] Li L., Zhang Y.W., Ma H.B., Yang M. *Physics Letters A*. (2008)372, 4541–4544.
- [46] Evans W., Fish J., Koblinski P. *Journal of Chemical Physics*. (2007) 126, 154504.
- [47] Jang S.P., Choi S.U.S. *Applied Physics Letters*. (2004) 84, 4316-4318.
- [48] Xuan Y.M., Li Q., Zhang X., Fujii M. *Journal of Applied Physics*. (2006)100, 043507.
- [49] Turian R.M., Sung D.J., Hsu F.L. *Thermal conductivity of granular coals, coal-water mixtures and multi-solid/liquid suspensions*. *Fuel* (1991) 70,1157–1172.
- [50] Liang L.H., Li B. *Physics Reviews B*. (2006) 73,153303.
- [51] Tsai, C. Y., Chien, H. T., Ding, P. P., Chan, B., Luh, T. Y., Chen, P. H. *Materials Letters* (2004) 58, 1461-1465.

- [52] Kang, S.W., Wei, W. C., Tsai, S. H., Yang, S. Y. *Applied Thermal Engineering* (2006) 26, 2377-2382.
- [53] Dieringer, J. A., McFarland, A. D., Shah, N. C., Stuart, D. A., Whitney, A. V., Yonzon, C. R., Young, M. A., Zhang, X. and Van, R. P. *Faraday Discuss* (2006)132, 9.
- [54] Nikoobakht, B. e El-Sayed, M. A. *The Journal of Physical Chemistry A* (2003) 107, 3372.
- [55] Wong K. V. e De Leon O. *Advances in Mechanical Engineering*. (2010) ,1-11.
- [56] Yu W., France D.M., Routbort J. L., e Choi S. U. S. *Heat Transfer Engineering*. (2008) 29 (5), 432–460.
- [57] Routbort J., et al., Argonne National Lab, Michellin North America, St. Gobain Corp.(2009)
http://www1.eere.energy.gov/industry/nanomanufacturing/pdfs/nanofluids_industrial_cooling.pdf.
- [58] Han Z. H., Cao F. Y., e Yang B. *Applied Physics Letters*. (2008) 92 (24),3 pgs.
- [59] Donzelli G., Cerbino R., e Vailati A. *Physical Review Letters*. (2009) 102 (10), 4pgs.
- [60] Kim S. J., Bang I. C., Buongiorno J., e Hu L. W. *Bulletin of the Polish Academy of Sciences—Technical Sciences*. (2007) 55 (2), 211–216.
- [61] Boungiorno J., Hu L.-W., Kim S. J., Hannink R., Truong B.,e Forrest E. *Nuclear Technology*. (2008) 162 (1), 80-91.
- [62] Chopkar M., Das P. K., e Manna I. *Scripta Materialia*. (2006) 55 (6),549–552.
- [63] Kao M.J., Lo C.H., Tsung T.T., Wu Y.Y., Jwo C.S., e Lin H.M. *Journal of Alloys and Compounds*. (2007) 434-435, 672–674.
- [64] Shawgo R. S., Grayson A. C. R., Li Y., e Cima M. J. *Current Opinion in Solid State and Materials Science*. (2002) 6 (4),329–334.
- [65] Labhasetwar V. e Leslie-Pelecky D. L. *Biomedical Applications of Nanotechnology* (2007) John Wiley & Sons, New York, NY, USA.
- [66] Frens, G. *Nature Physical Science* (1973) 241, 21-23.
- [67] Ji, X. Song, X., Li, J., Bai, Y., Yang, W. and Peng, X. *Journal of American Chemical Society* (2007) 129, 13939-13948

- [68] *Nanoparticle Synthesis*. <http://www.uni-konstanz.de/FuF/Physik/nano/plech/synthesis.html> - acesso em 2 de janeiro de 2012.
- [69] *Graphene sheet*. http://www.zeitnews.org/images/stories/graphene_sheet.jpg - acesso em 2 de janeiro de 2012.
- [70] *SWNT-MWNT*. <http://science.uwaterloo.ca/~foldvari/images/SWNT-MWNT.jpg>
- [71] *C60*. <http://www.thenanoage.com/images/C60.jpg> - acesso em 2 de janeiro de 2012.
- [72] Gordon J. P. , R. C. C. Leite, R. S. Moore, S. P. S. Porto, and J. R. Whinnery . J. *Applied Physics*. (1965) 36, 3.
- [73] Slater, J. C. *Quantum Theory of Molecules and Solids*. Vol. 3. (1974) New York: McGraw-Hill.
- [74] Camden, J. and Schatz, G.C. *Nanosphere Optics Lab* (2009) 10254/nanohub-r1309.2.
- [75] Ingle, J. D. J. and Crouch, S. R. *Spectrochemical Analysis* (1988) Prentice Hall, New Jersey, 34-35;372-386.
- [76] Wilson R.A. e Bullen H.A. *Basic Theory - Atomic Force Microscopy (AFM)*. http://asdlib.org/onlineArticles/ecourseware/Bullen/SPMModule_BasicTheoryAFM.pdf - acesso em 29 de dezembro de 2011.
- [77] Weber, A. *Raman Spectroscopy of Gases and Liquids. Topics in Current Physics*. (1979) John Springer-Verlag, Berlin.
- [78] Zhang, X., Gu, H., Fujii, M. *Experimental Thermal and Fluid Science* (2007) 31, 593-59.
- [79] Patel, H.E., Das, S.K., Sundararajan, T., Nair, A.S., George, B. and Pradeep, T. *Applied Physics Letters* (2003) 83 (14), 2931-2933.
- [80] Liz-Marzán, L.M. *Langmuir* (2006) 22, 32-41.
- [81] Link, S. and El-Sayed, M.A. *Journal of Physical Chemistry B* (1999) 103, 4212-4217.
- [82] Rocha, T.C.R. *Nanopartículas Metálicas Anisotrópicas: Mecanismos de Formação e Aplicações Ópticas*. Tese de Doutorado (2008). Universidade Estadual de Campinas (Unicamp).
- [83] Buongiorno, J. *Journal of Heat Transfer* (2006) 128, 240.
- [84] Zhoua, S.Q. and Ni, R. *Applied Physics Letters* (2008) 92, 093123-1 - 093123-3.

- [85] Conde, M. *International Journal of Thermal Sciences* (2004) 43, 367–382.
- [86] Salabat, A., Shamshiri, L. and Sahrakar, F. *Journal of Molecular Liquids* (2005) 118, 67– 70.
- [87] Laliberté, M. *Journal of Chemical & Engineering Data* (2009) 54, 1725–1760.
- [88] Pérez, J.L.J., Fuentes, R. G., Ramirez, J. F. S., Cruz-Orea, A. *The European Physical Journal Special Topics* (2008) 153, 159-161.
- [89] Salazar, A. *European Journal of Physics* (2003) 24, 351-358.
- [90] Jorio A., Matinaga F. M., Righi A., Dantas M. S. S., Pimenta M. A., Souza Filho A. G., Mendes Filho J., Hafner J. H., Lieber C. M., Saito R., Dresselhaus G., e Dresselhaus M. S. *Brazilian Journal of Physics*. (2002) 32 (4), December, 921-924.
- [91] Cataldo F. *European Polymer Journal*. (2000) 36, 653-656.
- [92] Ferrari A. C., Meyer J. C., Scardaci V., Casiraghi C., Lazzeri M., Mauri F., Piscanec S., Jiang D., Novoselov K. S., Roth S., e Geim A. K. *Physical Review Letters*. (2006) 97 (187401), 1-4.
- [93] Avsec, J. and Oblak, M. *International Journal of Heat and Mass Transfer* (2007) 50, 4331–4341.
- [94] Zhang, X. et al. *Experimental Thermal and Fluid Science* (2007) 31, 593-599.
- [95] Wang, X.Q. et al. *Brazilian Journal of Chemical Engineering* (2008) 25 (04), 631-648.
- [96] Maciel I.O., *Ph.D. Thesis*, UFMG (2009).
- [97] Miyazawa, K. et al., *Journal of American Ceramics Society*. (2001) 84 (12), 3037–3039.
- [98] Miyazawa, K. et al. *Science and Technology of Advanced Materials*. (2005) 6, 388–393.
- [99] C. Fantini et al. *Chemical Physics Letters*. (2009) 473, 96–101.
- [100] Anjos V., Andrade A. A., Bell M. J. V. *Applied Surface Science*. (2008)255, 698-700.
- [101] Tersoff, J. and Ruoff, R. S. *Physics Review Letters*.(1994) 73(5), 676-679.
- [102] Young A. F. and Kim P. *Nature Physics*. (2009)5, 222.
- [103] Rameshwar Jha and J. C. Ahluwalia J. *Physical Chemistry*. (1994) 98, 9115-9118.

- [104] Triton X-100. <http://www.snowpure.com/docs/triton-x-100-sigma.pdf> . Acessado em 12 de janeiro de 2012.
- [105] Jin, Y. et al. *Journal of Physical Chemistry*. (1992) 96, 5151-5156.
- [106] Sodium Deoxycholate. <http://www.piercenet.com/browse.cfm?fldID=5AEA3FF6-A1ED-4054-841D-42FF0097191B> - acessado em 15 de janeiro de 2012.
- [107] Hwang Y., Lee J.K., Lee C.H., Jung Y.M., Cheong S.I., Lee C.G., Ku B.C., Jang S.P. *Thermochimica Acta*. (2007) 455, 70–74.
- [108] Jang S.P. and Choi S.U.S. *Journal of Heat Transfer*. (2007) 129, 617-623.
- [109] Ashcroft N.W. and Mermin N.D. *Solid State Physics*. (1976) Harcourt, Inc.
- [110] WolframAlpha. *Buckminsterfullerene* - http://www.wolframalpha.com/input/?i=buckminsterfullerene&lk=1&a=ClashPrefs*Chemical.FullereneC60- - acesso em 21 de fevereiro de 2012.
- [111] Zhang K. et al. *Nanotechnology* . (2007) 18 , 285703.
- [112] Zakharchenko K.V. ET al. *Physics Condensed Matter*. (2011) 23, 202202 (4pp).
- [113] Dresselhaus M.S., Jorio A. e Saito R. *Annual Review of Condensed Matter Physics*. (2010) 1, 89-108.
- [114] Alvarez L., Righi A., Maciel I.O., Pimenta M.A., Michel T., Marquis R., Meunier S., and Sauvajol J.L. *Physica Status Solid B*. (2009) 11-12, 2444-2447.

APÊNDICE

APÊNDICE – MODELO TEÓRICO DETALHADO DO EFEITO DE LENTE TÉRMICA

A. INTRODUÇÃO

Neste apêndice será apresentado em detalhe o modelo teórico proposto por J. Shen e colaboradores [21] para o experimento de lente térmica de duplo feixe na configuração de modo descasado. Seu esquema geométrico está ilustrado na figura A.1.1. As grandezas com sub-índice "p" são referentes ao feixe de prova, já o sub-índice "e", refere-se ao feixe de excitação. A posição da cintura mínima do feixe de prova (ω_{0p}) é tomada como origem do eixo Z. Uma amostra de espessura l é colocada em z_1 e o plano do detector está localizado em $(z_1 + z_2)$. ω_{1p} e ω_e são respectivamente o raio do feixe de prova na amostra e o raio do feixe de excitação.

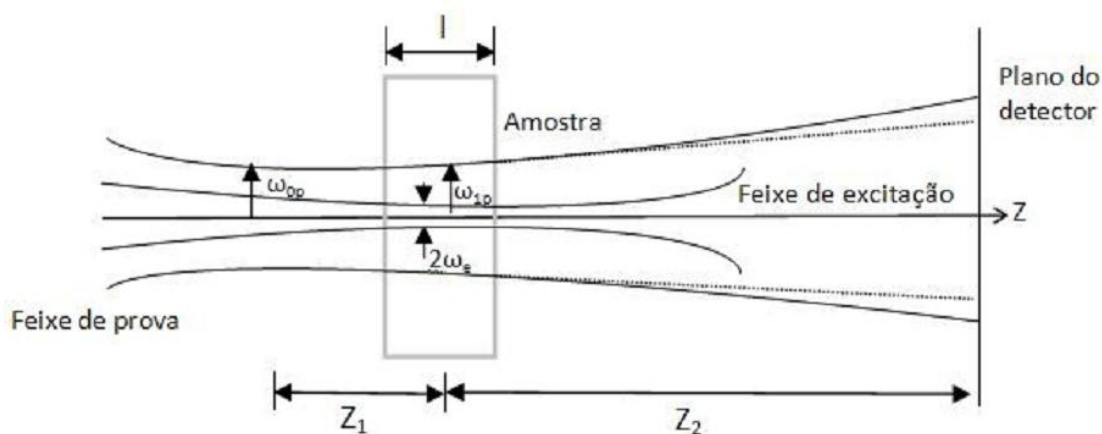


FIGURA 37 - ESQUEMA GEOMÉTRICO DA POSIÇÃO DOS FEIXES NO MODO DESCASADO. [21]

Nessa configuração uma amostra de baixa absorção óptica é iluminada por um feixe de perfil de intensidade gaussiano enquanto outro feixe, também gaussiano e colinear ao primeiro, mas de baixa potência, serve de laser de prova para a lente térmica. Para que o modelo seja válido, a amostra deve obedecer as seguintes condições:

1. A espessura da amostra é considerada fina se comparada à menor das distâncias confocais, para garantir que o diâmetro dos feixes seja constante através da amostra.
2. As dimensões da amostra são grandes se comparadas ao raio do feixe de excitação, ω_e na amostra, para evitar efeitos de borda.

3. A potência absorvida pela amostra é baixa e não há correntes de convecção.
4. dn/dT , a variação do índice de refração é constante com o aumento de temperatura do sistema (amostra).
5. Não ocorre luminescência.

B. CÁLCULO DO GRADIENTE DE TEMPERATURA

A intensidade do feixe de excitação (I) em função do raio da amostra (r) pode ser expressa como:

$$I(r) = \frac{2P_e}{\pi\omega_e^2} \exp\left(-\frac{2r^2}{\omega_e^2}\right) \quad (\text{B.1})$$

Onde $I(r)$ e P_e são a intensidade e a potencia total (em watts) do laser de excitação respectivamente. O laser de excitação aquece a amostra de forma radial. O calor gerado entre r e $r+dr$ por unidade de comprimento e unidade de tempo é dado por:

$$Q(r)dr = 2\pi A I(r)dr \quad (\text{B.2})$$

Onde A é o coeficiente de absorção da amostra (em cm^{-1}). Substituindo B.1 em B.2, tem-se:

$$Q(r) = 2\pi A \frac{2P_e}{\pi\omega_e^2} \exp\left(-\frac{2r^2}{\omega_e^2}\right) \quad (\text{B.3})$$

O aumento de temperatura na amostra em função do tempo (t) e de r é encontrado a partir equação diferencial de transferência de calor a seguir:

$$Q(r) = c\rho \frac{\partial}{\partial t} [\Delta T(r,t)] - k\nabla^2 [\Delta T(r,t)] \quad (\text{B.4})$$

Essa equação deve seguir as seguintes condições de contorno:

$$\Delta T(r,0) = 0 \quad (\text{B.5})$$

$$\Delta T(\infty,t) = 0 \quad (\text{B.6})$$

Nas equações B.4 a B.6, c , é o calor específico (em J/g.K), ρ é a densidade (g/cm^3) e k , a condutividade térmica (J/s.cm.K).

A solução da eq.B.4, ou seja, o aumento de temperatura na amostra em função do tempo (t) e de r dá-se por:

$$\Delta T(r,t) = \int_0^{\infty} \int_0^t Q(r') G(r,r',t') dt' dr' \quad (\text{B.7})$$

Aqui $G(r, r', t')$ é a função de Green,

$$G(r, r', t') = \frac{1}{4\pi k t'} \exp\left(-\frac{r^2 + r'^2}{4Dt'}\right) I_0\left(\frac{rr'}{2Dt'}\right) \quad (\text{B.8})$$

e $Q(r')$ vem da equação B.3.

Na equação B.7, $D = k/\rho c$ é a difusividade térmica (cm^2s^{-1}) da amostra e I_0 a função de Bessel modificada:

$$I_0 = \sum_{m=0}^{\infty} \frac{1}{(m!)^2} \left(\frac{rr'}{4Dt'}\right)^{2m} \quad (\text{B.9})$$

Substituindo B.9, B.8 e B.3 em B.7, após fazer as modificações necessárias, obtém-se:

$$\Delta T(r, t) = \frac{2P_e A}{\pi c \rho \omega_e^2} \int_0^t \frac{1}{1 + 2t'/t_c} \exp\left(-\frac{2r^2/\omega_e^2}{1 + 2t'/t_c}\right) dt' \quad (\text{B.10})$$

onde

$$t_c = \frac{\omega_e^2}{4D} \quad (\text{B.11})$$

é o tempo característico da amostra. Através dele obtém-se a difusividade térmica da amostra ($D = k / \rho c$). Esta, por sua vez, fornece a condutividade térmica da amostra (k). A derivação acima trata o calor produzido pela absorção da energia do feixe de excitação como uma fonte de calor linear e, a amostra como infinita com relação à ω_e . Essa derivação supõe que toda a energia absorvida é convertida em calor.

C. O GRADIENTE DO ÍNDICE DE REFRAÇÃO E MUDANÇA DE FASE DO FEIXE DE PROVA

O índice de refração da amostra é função do raio da amostra e do tempo. A variação na temperatura faz com que ele se modifique de acordo com a equação C.1. Assim, a amostra funcionará como elemento óptico, causando mudança de fase do feixe de prova através dele.

$$n(r, t) = n_0 + \frac{dn}{dT} \Delta T(r, t) \quad (\text{C.1})$$

Aqui n_0 é o índice de refração na temperatura inicial; dn/dT , a mudança do índice de refração com a temperatura (K^{-1}).

A mudança de fase causada no feixe de prova por $n(r,t)$ é dada por:

$$\Phi = \frac{2\pi}{\lambda_p} l [n(r,t) - n(0,t)] = \frac{2\pi}{\lambda_p} l \frac{dn}{dT} [\Delta T(r,T) - \Delta T(0,T)] \quad (\text{C.2})$$

onde λ_p é o comprimento de onda do feixe de prova.

Substituindo B.10 em C.2, Φ pode ser escrito como:

$$\Phi = \frac{\theta}{t_c} \int_0^t \frac{1}{1+2t'/t_c} \left[1 - \exp\left(-\frac{2r^2/\omega_e^2}{1+2t'/t_c}\right) \right] dt' \quad (\text{C.3})$$

onde deve ser destacado o parâmetro θ :

$$\theta = -\frac{P_e A l}{k \lambda_p} \frac{dn}{dT} \quad (\text{C.4})$$

Essa equação fornece a variação do índice de refração com temperatura para amostras de fluidos.

Para analisar a variação intensidade do feixe de prova devido ao efeito de lente térmica, deve-se observar a amplitude complexa do campo elétrico laser de prova. Antes da amostra, essa amplitude pode ser expressa por:

$$U_p(r, z_1) = \sqrt{\frac{2P_p}{\pi}} \frac{1}{\omega_{1p}} \exp\left[-i \frac{\pi}{\lambda_p} \left(2z_1 + \frac{r^2}{R_{1p}}\right) - \frac{r^2}{\omega_{1p}^2}\right] \quad (\text{C.5})$$

Onde P_p e R_{1p} são, respectivamente, a potência total do laser e prova e o raio de curvatura do laser de prova em z_1 . Imediatamente após atravessar a amostra, o feixe de prova está sujeito à mudança de fase Φ causada pela lente térmica. Essa mudança é expressa modificando-se a equação C.5 como a seguir:

$$U_p(r, z_1) = B \exp\left[-i \left(\frac{\pi r^2}{\lambda_p R_{1p}} + \Phi\right) - \frac{r^2}{\omega_{1p}^2}\right] \quad (\text{C.6})$$

onde

$$B = \sqrt{\frac{2P_e}{\pi}} \frac{1}{\omega_{1p}} \exp\left(-i \frac{2\pi}{\lambda_p} z_1\right) \quad (\text{C.7})$$

Aqui a potência absorvida do feixe de prova pela amostra é considerada desprezível comparada à do feixe de excitação.

D. PROPAGAÇÃO DO FEIXE DE PROVA

Imediatamente após atravessar a amostra, o feixe de prova se propaga até o plano do detector e pode, logo, ser tratado como difração, usando a teoria de difração de Fresnel. Considera-se apenas o ponto central do feixe de prova no plano do detector. Nos cálculos que se seguem os sub-índices "p" e "e", referem-se aos feixes de prova e excitação, respectivamente.

A amplitude complexa do feixe de prova no seu centro, usando coordenadas cilíndricas, é dada por:

$$U_p(z_1 + z_2, t) = i \frac{2\pi}{\lambda_p z_2} \exp\left(-iz_2 \frac{2\pi}{\lambda_p}\right) \int_0^\infty U_p(r, z_1) \exp\left(-i \frac{\pi r^2}{\lambda_p z_2}\right) r dr \quad (D.1)$$

Seja

$$g = \left(\frac{r}{\omega_{1p}}\right)^2 \quad (D.2)$$

$$C = Bi \frac{\pi \omega_{1p}^2}{\lambda_p z_2} \exp\left(-i \frac{2\pi}{\lambda_p} z_2\right) \quad (D.3)$$

Substituindo C.6 em D.1, temos:

$$U_p(z_1 + z_2, t) = C \int_0^\infty \exp\left\{-g - i \left[\frac{\pi}{\lambda_p} \left(\frac{\omega_{1p}^2}{R_{1p}} + \frac{\omega_{1p}^2}{z_2}\right) g + \Phi\right]\right\} dg \quad (D.4)$$

Para o feixe de prova:

$$\omega_{1p}^2 = \omega_{0p}^2 \left[1 + \left(\frac{z_1}{z_c}\right)^2\right] \quad (D.5)$$

$$R_{1p} = \frac{z_1^2 + z_c^2}{z_1} \quad (D.6)$$

onde

$$z_c = \frac{\pi \omega_{0p}^2}{\lambda_p} \quad (D.7)$$

z_c é chamada distância confocal do laser de prova.

Então,

$$\frac{\pi}{\lambda_p} \omega_{1p}^2 \left(\frac{1}{R_{1p}} + \frac{1}{z_c}\right) = \frac{z_1}{z_c} + \frac{z_c}{z_2} \left[1 + \left(\frac{z_1}{z_c}\right)^2\right] = V' + \frac{z_c}{z_2} (V'^2 + 1) = V \quad (D.8)$$

onde

$$V' = \frac{z_1}{z_c} \quad (\text{D.9})$$

Quando $z_2 \gg z_c$, $V \approx V'$ e D.4 pode ser escrita como

$$U_p(z_1 + z_2, t) = C \int_0^{\infty} \exp[-(1+iV)g] e^{-i\Phi} dg \quad (\text{D.10})$$

Para resolver essa integral de forma analítica, faz-se a seguinte aproximação, para $\Phi \ll 1$:

$$\exp(-i\Phi) \approx 1 - i\Phi \quad (\text{D.11})$$

A integral de difração fica:

$$U_p(z_1 + z_2, t) = C \int_0^{\infty} (1+i\Phi) \exp[-(1+iV)g] dg \quad (\text{D.12})$$

Seja

$$m = \left(\frac{\omega_{1p}}{\omega_e} \right)^2 \quad (\text{D.13})$$

m indica o grau em que os feixes de excitação e de prova estão descasados. A mudança de fase é então:

$$\Phi = \frac{\theta}{t_c} \int_0^t \frac{1}{1+2t'/t_c} \left[1 - \exp\left(\frac{-2mg}{1+2t'/t_c}\right) \right] dt' \quad (\text{D.14})$$

Substituindo D.14 em D.12 e fazendo a integração em g e então em t' , o resultado final no centro de intensidade:

$$I(t) = |U_p(z_1 + z_2, t)|^2 \quad (\text{D.15})$$

$$I(t) = I(0) \left\{ \left[1 - \frac{\theta}{2} \tan^{-1} \left(\frac{2mv}{[(1+2m)^2 + V^2](t_c/2t) + 1 + 2m + V^2} \right) \right]^2 + \left[\frac{\theta}{4} \ln \left(\frac{\left[1 + \left(\frac{2m}{1+2t/t_c} \right)^2 + V^2 \right]}{(1+2m)^2 + V^2} \right) \right]^2 \right\} \quad (\text{D.16})$$

Onde

$$I(0) = \left| \frac{C}{1+iV} \right|^2 \quad (\text{D.17})$$

é o valor de $I(t)$ quando t ou θ é zero. Faz-se aqui a seguinte consideração ao lidar com a propagação do feixe de prova:

$$\frac{a^4}{4} \ll z_2^3 \quad (\text{D.18})$$

Em que a é a máxima dimensão transversal do feixe de prova.

E. PONTOS IMPORTANTES DA TEORIA

Aqui seguem os pontos mais importantes da teoria para análise dos resultados experimentais:

- Equação da lente térmica:

$$I(t) = I(0) \left[1 - \frac{\theta}{2} \tan^{-1} \left(\frac{2mv}{[(1+2m)^2 + V^2](t_c/2t) + 1 + 2m + V^2} \right) \right]^2 \quad (\text{D.19})$$

(equação D.16 modificada) Esta equação foi usada para ajustar as curvas obtidas experimentalmente. O termo considerado expressa a evolução temporal do sinal captado pelo detector. O termo omitido, por outro lado, vem das aproximações feitas na integral de difração de Fresnel e não contribui de maneira apreciável para o resultado.

- $\theta \Rightarrow$ Fornece a variação do índice de refração com temperatura (dn/dT):

$$\theta = - \frac{P_e A l}{k \lambda_p} \frac{dn}{dT} \quad (\text{D.20})$$

- Tempo característico da amostra:

$$t_c = \frac{\omega_e^2}{4D} \quad (\text{D.21})$$

Através dele podemos obter a difusividade térmica da amostra ($D = k/\rho c$). Esta, por sua vez, nos fornece a condutividade térmica da amostra (k).