

**Universidade de Évora - Escola de Ciências e Tecnologia**

**Mestrado em Engenharia da Energia Solar**

Dissertação

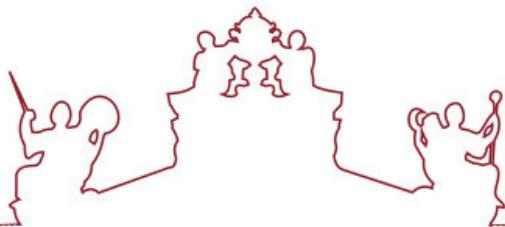
**Modelação das propriedades radiativas de nanofluidos com aplicação em Coletores Solares de Absorção Direta (DASC)**

Alberto Paolillo

Orientador(es) | Paulo Canhoto

Évora 2022





---

**Universidade de Évora - Escola de Ciências e Tecnologia**

Mestrado em Engenharia da Energia Solar

Dissertação

**Modelação das propriedades radiativas de nanofluidos com aplicação em Coletores Solares de Absorção Direta (DASC)**

Alberto Paolillo

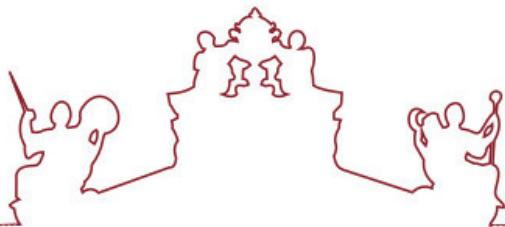
Orientador(es) | Paulo Canhoto

Évora 2022

---

---

---



A dissertação foi objeto de apreciação e discussão pública pelo seguinte júri nomeado pelo Diretor da Escola de Ciências e Tecnologia:

Presidente | Diogo Canavarro (Universidade de Évora)

Vogais | Germilly Reki Morais Barreto (Instituto de Soldadura e Qualidade) (Arguente)  
Paulo Canhoto (Universidade de Évora) (Orientador)

Évora 2022



## Agradecimentos

Antes de todos, gostaria de agradecer ao meu orientador, Prof. Paulo Canhoto, por ter tornado possível esta dissertação, ter posto ordem nas minhas ideias e ter me acompanhado com paixão ao longo desta jornada. A sua ajuda foi imprescindível para o alcance do tão desejado objetivo final.

Desejo agradecer ao Prof. Jorge Teixeira, do Departamento de Química da Universidade de Évora, pela mentoria sobre os procedimentos experimentais, a ajuda na preparação dos nanofluidos e na operação do espectrofotómetro. Estou imensamente grato pelo tempo e esforço que me foi dedicado.

Agradeço também aos meus companheiros de curso, que mesmo estando em época de pandemia foram sempre um válido apoio e nos quais sempre pude confiar em pleno.

E finalmente, à minha família e à Raíza, por ter podido sempre contar com o seu suporte e incentivos.



## Resumo

Este trabalho estuda as propriedades óticas de nanofluidos com vista à sua utilização para a absorção volumétrica de radiação solar em receptores térmicos de absorção direta (DASC). Foi utilizado um modelo de reflexão e absorção espectral de nanofluidos para determinar a transmissividade em função do índice de refração complexo do fluido base e das partículas, assim como da sua concentração volumétrica. Foram testadas oito amostras usando água e óleo térmico como fluido base e nanotubos de carbono de paredes múltiplas (MWCNT) de diferentes tamanhos e em diferentes concentrações. O índice de refração do óleo, não disponível em literatura, foi determinado através de um algoritmo numérico a partir de valores experimentais. Os valores de transmissividade espectral dos nanofluidos obtidos pelo modelo foram confrontados com os resultados das medições realizadas com um espectrofotômetro, observando-se que a concordância com os valores modelados é melhor no caso de partículas maiores e concentrações mais baixas.

**Palavras-chave:** energia solar, receptor térmico, nanofluidos, absorção direta, MWCNT, DASC.



# Modelling of the radiative properties of nanofluids with application in Direct Absorption Solar Collectors (DASC)

## Abstract

This work addresses the study of the optical properties of nanofluids, aiming its use for volumetric absorption of solar radiation in Direct Absorption Solar Collectors (DASC). A model of spectral reflection and absorption was used to determine the transmissivity of nanofluid depending on the complex refractive index of both base fluid and particles, along with volumetric concentration of nanoparticles. Eight samples of nanofluid with water or heat transfer oil as base fluid and Multi-Walled Carbon Nanotubes (MWCNT) with different size and concentration were tested. The refractive index of oil, not available in literature, was determined from experimental values using a numerical algorithm. The theoretical transmissivity of the nanofluids was compared with the experimental results measured with a spectrophotometer, finding that the accuracy of the model is better when nanoparticles are bigger and concentration is lower.

**Keywords:** solar energy, solar thermal receiver, nanofluid, MWCNT, DASC.



# Índice

<b>Lista de Figuras.....</b>	<b>ix</b>
<b>Lista de Tabelas.....</b>	<b>xi</b>
<b>Nomenclatura .....</b>	<b>xiii</b>
<b>Acrónimos.....</b>	<b>xv</b>
<b>1    Introdução.....</b>	<b>1</b>
1.1    Motivação .....	6
1.2    Objetivos.....	6
1.3    Organização da dissertação .....	6
<b>2    Fundamentos teóricos.....</b>	<b>9</b>
2.1    Coeficiente de extinção do fluido base .....	11
2.2    Coeficiente de extinção das nanopartículas .....	12
2.2.1 <i>Coeficiente de absorção das nanopartículas</i> .....	12
2.2.2 <i>Coeficiente de scattering das nanopartículas</i> .....	13
2.3    Modelo das propriedades efetivas do nanofluido .....	14
2.4    Comparação do modelo teórico de nanofluido com o modelo de propriedades efetivas.....	15
2.5    Modelo de transmissividade de um nanofluido contido entre paredes.....	18
<b>3    Procedimento experimental.....</b>	<b>21</b>
3.1    Nanotubos de carbono de múltiplas paredes (MWCNT).....	21
3.2    Óleo térmico .....	22
3.3    Preparação dos nanofluidos .....	24
3.4    Espectrofotómetro .....	26
<b>4    Validação de modelos e tratamento de resultados experimentais.....</b>	<b>29</b>
4.1    Validação do modelo da transmissividade de três camadas .....	29
4.2    Determinação das propriedades do óleo térmico como fluido base .....	30
<b>5    Resultados e discussão .....</b>	<b>35</b>
5.1    Nanofluidos com água como fluido base.....	35
5.2    Nanofluidos com óleo térmico como fluido base .....	39
<b>6    Conclusões e trabalhos futuros .....</b>	<b>43</b>
<b>Referências .....</b>	<b>47</b>



## **Lista de Figuras**

Figura 2.1 -Coeficiente de absorção da água pura em função do comprimento de onda [27] .....	12
Figura 2.2 - Variação do <i>single scattering albedo</i> em função do comprimento de onda para um nanofluido de água e nanopartículas de nanotubos de carbono ( $D = 10$ nm, $f_v = 0.0005\%$ ). .....	14
Figura 2.3 – Transmissividade de um nanofluido água + grafite (50 nm): azul - modelo teórico para uma suspensão heterogénea; vermelho - modelo para um fluido homogéneo usando propriedades efetivas. .....	16
Figura 2.4 - Diferença entre o modelo teórico de um nanofluido heterogéneo e o modelo de nanofluido homogéneo com propriedades efetivas para diferentes diâmetros das nanopartículas de grafite em função da concentração. .....	17
Figura 2.5 - Diferença entre o modelo teórico de um nanofluido heterogéneo e o modelo de nanofluido homogéneo com propriedades efetivas para diferentes concentrações em função da do diâmetro das nanopartículas de grafite. ....	17
Figura 2.6 - Variação da diferença entre o modelo teórico de nanofluido heterogéneo e o modelo de nanofluido homogéneo com propriedades efetivas em função da concentração e do diâmetro das nanopartículas.....	18
Figura 2.7 - Modelo Kramers-Kronig para determinação da transmissividade de três camadas de diferentes materiais.....	19
Figura 3.1 - Estrutura dos nanotubos de carbono de paredes múltiplas.....	21
Figura 3.2 - Propriedades do óleo térmico Castrol Perfecto HT 5 [33]. .....	23
Figura 3.3 - Coeficiente de absorção do óleo térmico Therminol VP 1 em função do comprimento de onda [38]. .....	24
Figura 3.4 - Aparelho sonificador usado para a apreparação dos nanofluidos.....	25
Figura 3.5 - Nanofluidos usados no trabalho após procedimento de preparação. ....	25
Figura 3.6 - Esquema da constituição e funcionamento de um espectrofotómetro.....	26
Figura 3.7 - Espectrofotómetro Hitachi, modelo U-3010, usado no trabalho. ....	27
Figura 4.1 - Transmissividade espectral da água deionizada experimental e calculada pelo modelo Kramers-Kronig usando uma célula de sílica fundida.....	29
Figura 4.2 - Determinação do índice de refração do óleo térmico Perfecto HT 5 através do ajuste da equação de dispersão de Cauchy a valores experimentais. ....	31
Figura 4.3 - Determinação do coeficiente de extinção do óleo térmico Perfecto HT 5.....	32
Figura 4.4 - Valores experimentais e calculados de transmissividade espectral do óleo térmico Perfecto HT 5 numa célula de sílica fundida.....	33

Figura 5.1 -Transmissividade experimental e modelada de uma amostra de nanofluido com base água e nanopartículas de MWCNT ( $D = 18 \text{ nm}$ , $f_v = 0,0005\%$ ) – Amostra A.....	36
Figura 5.2 - Transmissividade experimental e modelada de uma amostra de nanofluido com base água e nanopartículas de MWCNT ( $D = 18 \text{ nm}$ , $f_v = 0,00025\%$ ) – Amostra B.....	36
Figura 5.3 - Transmissividade experimental e modelada de uma amostra de nanofluido com base água e nanopartículas de MWCNT ( $D = 10 \text{ nm}$ , $f_v = 0,0005\%$ ) – Amostra C .....	37
Figura 5.4 - Transmissividade experimental e modelada de uma amostra de nanofluido com base água e nanopartículas de MWCNT ( $D = 10 \text{ nm}$ , $f_v = 0,00025\%$ ) – Amostra D .....	37
Figura 5.5 - Transmissividade experimental e modelada de uma amostra de nanofluido com base óleo térmico e nanopartículas de MWCNT ( $D = 10 \text{ nm}$ , $f_v = 0,0005\%$ ) – Amostra E .....	39
Figura 5.6 - Transmissividade experimental e modelada de uma amostra de nanofluido com base óleo térmico e nanopartículas de MWCNT ( $D = 10 \text{ nm}$ , $f_v = 0,00025\%$ ) – Amostra F .....	40
Figura 5.7 - Transmissividade experimental e modelada de uma amostra de nanofluido com base óleo térmico e nanopartículas de MWCNT ( $D = 18 \text{ nm}$ , $f_v = 0,0005\%$ ) – Amostra G .....	40
Figura 5.8 - Transmissividade experimental e modelada de uma amostra de nanofluido com base óleo térmico e nanopartículas de MWCNT ( $D = 18 \text{ nm}$ , $f_v = 0,00025\%$ ) – Amostra H.....	41

## **Lista de Tabelas**

Tabela 3.1 – Propriedades e características dos nanotubos de carbono de paredes múltiplas. ....	22
Tabela 3.2 - Comparação das propriedades do óleos térmicos Perfecto HT 5 e Therminol VP1.....	23
Tabela 3.3 - Características dos nanofluidos preparados para a realização do trabalho. ....	26
Tabela 3.4 - Características do espectrofotómetro Hitachi, modelo U-3010, usado no trabalho. ....	27
Tabela 4.1 - Coeficientes da equação de dispersão de Cauchy para a determinação do índice de refração do óleo térmico Perfecto HT 5 para comprimentos de onda entre 600 e 860 nm.....	31
Tabela 5.1 - Diferença entre valores modelados e experimentais de transmissividade das amostras de nanofluidos com água como fluido base. ....	38
Tabela 5.2 - Diferença entre valores modelados e experimentais de transmissividade das amostras de nanofluidos com óleo térmico como fluido base.....	41



## Nomenclatura

$A_i$	Parâmetros da equação de dispersão de Cauchy, $i = 1,2,3$ [-, nm <sup>2</sup> , nm <sup>4</sup> ]
$c$	Velocidade da luz [m/s]
$D$	Diâmetro [m]
$e$	Constante dielétrica [-]
$f_v$	Fração volumétrica de nanopartículas [m <sup>3</sup> /m <sup>3</sup> ]
$k_b$	Coeficiente de absorção do fluido base [-]
$I$	Intensidade de radiação [W/m <sup>2</sup> ]
$L$	Caminho ótico [m]
$m$	Índice de refração relativo [-]
$n$	Índice de refração [-]
$\tilde{n}$	Índice de refração complexo [-]
$T$	Transmissividade [%]
$\nu$	Velocidade de propagação da radiação eletromagnética [m/s]
$V$	Volume [m <sup>3</sup> ]

## Letras gregas

$\alpha$	Coeficiente de absorção das nanopartículas [-]
$\delta$	Coeficiente de scattering das nanopartículas [-]
$\varepsilon$	Coeficiente de extinção [m <sup>-1</sup> ]
$\lambda$	Comprimento de onda [nm]
$\rho_{ij}$	Reflectância na interface entre as camadas $i$ e $j$ [-]
$\tau_i$	Transmissividade da camada $i$ [-]

## Subíndices

$b$	fluido de base
$eff$	efetivas
$p$	partículas



## Acrónimos

DOPTM	<i>Double Optical Pathlength Transmission Method</i>
MWCNT	Nanotubos de Carbono de Múltiplas Camadas
SSA	Single Scattering Albedo
UV	Ultravioleta
VGCF	<i>vapor-grown carbon fibers</i>



## 1 Introdução

A elevada demanda de energia, causada pelo rápido crescimento da população mundial, assim como da sua industrialização, tornou a geração de eletricidade e calor a partir de fontes renováveis uma alternativa sustentável e abundante com respeito à tradicional geração que provém dos combustíveis fósseis. Com o desenvolvimento tecnológico em curso nesta área é de esperar que a geração de energia a partir de fontes renováveis se torne cada vez mais barata e competitiva com as fontes convencionais. A energia do Sol, em particular, é usada para geração de eletricidade de forma direta (tecnologias fotovoltaicas) ou indireta, através de ciclos termodinâmicos (tecnologias solares térmicas), assim como é usada na geração de calor a baixa temperatura para utilização no sector residencial e de serviços, na geração de calor de processo para a indústria, para a secagem de materiais, dessalinização de água, processamento de materiais a alta temperatura, produção de combustíveis sintéticos e em cozinha solar com fornos solares [1]. As utilizações e tecnologias de aproveitamento da energia solar são bastante vastas. A melhoria da performance dos sistemas solares térmicos é uma das áreas da engenharia da energia em constante desenvolvimento, com o objetivo de resolver os principais obstáculos ainda presentes, como sejam a sua menor densidade energética e a dificuldade de armazenamento [1], em comparação com os combustíveis fósseis, por exemplo.

Vários autores, como por exemplo [2]–[4], indicaram como possibilidade de melhoramento da eficiência de sistemas solares térmicos o uso de uma nova classe de fluidos formados por suspensões de partículas sólidas metálicas ou não metálicas com dimensão da ordem dos micrómetros ou de nanómetros, em vez dos tradicionais fluidos de transferência de calor (água ou óleos térmicos). Nesse caso, o fluido assim construído é denominado de nanofluido. A adição destas partículas permite realizar a chamada absorção volumétrica de radiação solar em recetores solares térmicos de absorção direta, pois todo o volume de nanofluido participa diretamente na absorção de energia.

Foi demonstrado que a adição de pequenas frações de nanopartículas metálicas no fluido de base melhora significativamente as propriedades termodinâmicas e de transporte do fluido [3]. Em particular, a possibilidade de aproveitar a elevada absorvidade das nanopartículas em regiões específicas do espectro eletromagnético permite realizar sistemas em que o nanofluido é praticamente opaco para a radiação visível e infravermelha próxima, dependendo da concentração

de nanopartículas e do caminho ótico, onde se concentra grande parte da potência emitida pelo Sol [1].

Estudos experimentais realizados com nanopartículas de  $\text{Ag}_2\text{Al}$  em água ou etilenoglicol [5], com nanotubos de carbono (CNT) ou *vapor-grown carbon fibers* (VGCF) em resina epóxi [6], [7] reportaram aumentos da condutividade térmica do fluido entre 50% e 125%. Numa outra experiência realizada com nanopartículas de ouro e prata, foram verificados aumentos menores desta propriedade [8], embora ainda significativos (entre 5% e 21%). No caso de um fluido baseado em partículas micrométricas, o aumento da condutividade térmica será inferior pois, para idêntica fração volumétrica, no caso dos nanofluidos existe uma maior superfície útil de transferência de calor entre as nanopartículas e o fluido base [3].

Em relação à viscosidade, que é uma propriedade de transporte associada à resistência que o fluido oferece à deformação por cisalhamento, sendo o coeficiente de proporcionalidade entre a taxa de deformação angular do fluido e a derivada da velocidade em uma direção perpendicular às camadas, a determinação da viscosidade dinâmica dos nanofluidos não é fácil [2]. Os métodos usados para a sua determinação em fluidos puros, como por exemplo a medição da velocidade de descida de uma esfera imersa no fluido ou o uso de um viscosímetro rolante, tornam-se imprecisos devido à não uniformidade da distribuição das nanopartículas quando é inserido um sensor ou objeto no nanofluido para fazer esta medição. Têm sido desenvolvidas correlações empíricas em diversos trabalhos, como por exemplo em [9], para a determinação da viscosidade de uma mistura heterogênea como seja um nanofluido, embora para as baixas concentrações normalmente usadas nos sistemas solares térmicos esta não difere de forma significativa da viscosidade do fluido de base.

Para concentrações de nanopartículas normalmente usadas em sistemas solares (abaixo de 0.1 %V/V), a variação de densidade e de capacidade térmica do nanofluido, com respeito ao fluido de base puro, não são significativas, sendo estas uma média entre as propriedades do fluido de base e do material das nanopartículas, cada uma ponderada segundo a sua concentração [2]. No entanto, a adição de nanopartículas ao fluido, mesmo em baixas concentrações, modifica de forma significativa as suas propriedades radiativas (absortividade, coeficiente de extinção, emissividade). Desse modo, a possibilidade de realizar a absorção volumétrica de radiação no fluido deve-se à absorção e à dispersão (*scattering*) de radiação que ocorre nas nanopartículas [3]. O estudo detalhado destas propriedades e dos modelos adotados para a sua definição será feito no Capítulo 2.

No que respeita às propriedades radiativas dos fluidos base, das nanopartículas e dos nanofluidos, as quais são determinantes na eficiência dos coletores solares térmicos de absorção direta, o trabalho de X.C. Li et al. [10] investigou a determinação do índice de refração de nove óleos de origem vegetal, cujas propriedades eram até então desconhecidas, através de medidas de transmissividade espectral. O objetivo foi alcançado medindo a transmissividade de cada óleo para dois caminhos óticos diferentes (método do “*double optical pathlength transmission method*”, DOPTM), reconstruindo as partes real e complexa do índice de refração através de um algoritmo genético. Os resultados mostraram que os índices de refração dos óleos analisados apresentavam apenas pequenas diferenças entre si, além da validade do método DOPTM para a determinação do índice de refração de um líquido através de medidas de transmissividade espectral. No trabalho de Rudyak et. al. [11] é possível encontrar um estado da arte das correlações usadas para determinar a viscosidade, o coeficiente de transferência de calor por convecção e a condutividade térmica de vários nanofluidos formados por água com adição de  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{CuO}$  e  $\text{ZrO}_2$  em diferentes concentrações e com diferentes tamanhos. As suas conclusões mostram que para descrever corretamente as propriedades termodinâmicas e de transporte de um nanofluido muitas vezes as teorias clássicas conhecidas não são suficientes ou não se aplicam a estes casos, sendo preciso recorrer a correlações empíricas.

Pelo exposto acima, as razões que dão aos nanofluidos (com partículas de diâmetro menor que 100 nm e concentrações abaixo de 1 %V/V) um grande potencial de utilização em sistemas solares térmicos são [12]: as suas melhores propriedades termodinâmicas e de transporte quando comparados com fluidos base puros normalmente usados nestas aplicações; uma elevada absorvividade e coeficiente de extinção, especialmente nos comprimentos de onda do visível; uma baixa emissão no infravermelho (o que reduz as perdas de calor por radiação); e a sua estabilidade física num grande intervalo de temperaturas.

No trabalho de revisão realizado por A.H. Elsheikh et. al. [12] pode ser encontrada uma panorâmica geral sobre o estado da arte da tecnologia dos nanofluidos e as suas principais aplicações na área da energia solar térmica. Said et al. [13] investigaram o efeito de várias concentrações e tamanhos de nanopartículas de dióxido de titânio ( $\text{TiO}_2$ ) suspensas em água no desempenho de um receptor volumétrico. Estes autores constataram que as partículas menores (abaixo de 20 nm) têm um efeito significativo no melhoramento das propriedades óticas do nanofluido. Concluíram também que, para as condições investigadas, a concentração de partículas ideal para a máxima performance deve

estar abaixo de 0.1 %V/V. Otanicar et al. [14] construíram um aparado experimental formado por um pequeno coletor solar plano e testaram a utilização de nanofluidos com diferentes tipos de nanopartículas (grafite, prata e nanotubos de carbono), tendo concluído que o uso de um nanofluido como fluido de trabalho permite melhorar a eficiência do coletor solar até 5%. Comparando o sistema de absorção direta com um tradicional de absorção superficial (placa absorvedora de metal e fluido de trabalho a circular em tubos para recolher o calor) foi detetado também um aumento da eficiência de transferência de calor para o fluido.

He et al. [15] testaram diferentes concentrações e tamanhos de nanopartículas de cobre dispersas em água no desempenho de um coletor solar plano. Estes autores constataram que a eficiência do coletor aumentava ao diminuir do diâmetro das partículas devido ao aumento da condutividade térmica do nanofluido, tendo reportado que a eficiência do coletor em estudo aumentou em cerca de 23.83% em relação ao caso em que se usa apenas água simples quando foram usadas partículas de 25 nm de diâmetro na concentração mássica de 0.1 %.

Xin Jin et. al. [4] investigaram sobre a possibilidade de usar nanofluidos híbridos, isto é, dispersar no fluido de base dois tipos de nanopartículas para aproveitar a melhor absorção de cada um dos dois materiais em diferentes regiões espectrais. Estes autores desenvolveram um modelo apropriado e fizeram testes experimentais usando diferentes nanopartículas ( $Fe_3O_4$ , ouro e cobre), descobrindo que selecionando duas partículas com picos de absorção espectral diferente a eficiência é melhorada e que, para cada par de nanopartículas escolhido, existe uma concentração ótima para cada uma delas. Observaram também que uma taxa de absorção ainda mais elevada pode ser alcançada através do uso de nanofluidos com ressonância plasmónica. O fenómeno da ressonância plasmónica [16] é o resultado do confinamento de um “plasmão de superfície”, isto é, uma oscilação coerente dos elétrões de condução presentes no material das nanopartículas ao interagirem com a radiação incidente, na interface entre a nanopartícula e o fluido. Em presença de nanopartículas revestidas com materiais específicos (por exemplo, ouro ou prata) e para determinados comprimentos de onda, dependendo do material e da sua espessura, este efeito pode melhorar de forma significativa a absorvividade do nanofluido. Uma simulação numérica apresentada no trabalho de Lee e Park [16] mostrou que o uso de nanofluidos com nanopartículas com efeito plasmónico pode melhorar significativamente a eficiência de um coletor solar térmico mesmo usando nanofluidos com concentrações de partículas muito baixas.

Robert A. Taylor et. al. [17] conduziram um estudo sobre um sistema híbrido térmico e fotovoltaico em que radiação solar concentrada é direcionada para uma primeira camada de nanofluido, que é usado para conversão em energia térmica e, depois deste, estão colocadas células fotovoltaicas para conversão da radiação solar que não foi absorvida no nanofluido diretamente em energia elétrica. Uma cuidadosa escolha do nanofluido utilizado, com particular atenção ao seu espectro de absorção e à espessura do caminho ótico, permite construir um sistema em que o nanofluido absorve a radiação solar nos comprimentos de onda que a célula fotovoltaica não consegue converter, ou que converte com menor eficiência. A título de exemplo, o pico de conversão de uma comum célula fotovoltaica de silício situa-se entre os comprimentos de onda do vermelho e do infravermelho próximo [18]. O uso de um filtro ótico baseado em nanofluidos permite, neste caso, aproveitar a radiação na gama da radiação ultravioleta e grande parte do espectro do visível. Isto tem também a vantagem de poder controlar melhor e de uma forma otimizada a temperatura das células fotovoltaicas.

No que concerne à preparação dos nanofluidos, o trabalho de Sidik et. al. [19] oferece um interessante resumo dos métodos de preparação dos nanofluidos, metálicos e não-metálicos. Os dois principais métodos podem ser designados de uma etapa (*one-step*) ou de duas etapas (*two-steps*). No primeiro método, a produção de nanopartículas e a sua dispersão no fluido de base ocorrem em simultâneo, minimizando a aglomeração das partículas no fluido base e evitando a necessidade de seu armazenamento. No processo em duas etapas, as nanopartículas são produzidas separadamente através de processos físicos ou químicos e só depois é que são dispersas no fluido base através de agitadores ou sonificadores de ultra-sons. O processo em duas etapas, embora seja mais barato e mais simples de realizar, tem como principal desvantagem a maior dificuldade em obter uma dispersão uniforme e estável ao longo do tempo. A adição de um surfactante, tal como mostrado por Saidina et. al. [20], pode ajudar a diminuir a aglomeração das partículas e a melhorar a estabilidade da dispersão no tempo.

O trabalho de Chakraborty et. al. [21] oferece uma interessante perspectiva sobre a estabilidade dos nanofluidos ao longo do tempo, além dos métodos usados para a sua quantificação. Apesar da existência de técnicas que podem vir a melhorar a estabilidade de um nanofluido (como por exemplo a adição de algum surfactante ou a sua frequente re-sonificação), nem sempre estes métodos são viáveis ou economicamente sustentáveis. A sua baixa estabilidade ao longo do tempo,

juntamente ao seu alto custo [22], são os principais obstáculos ao uso dos nanofluidos nas aplicações tecnológicas.

Em uma perspetiva mais prática da utilização da tecnologia dos nanofluidos em sistemas solares térmicos, Choi e Tran [3] mostraram como as partículas de tamanho de micrómetros podem obstruir passagem nas tubagens e sedimentar nas bombas, prejudicando o seu funcionamento e tornando impossível o seu uso prático, enquanto as partículas de tamanho de nanómetros se comportam como moléculas de fluido, prevenindo este tipo de problemas.

### **1.1 Motivação**

A possibilidade de utilizar nanofluidos para o melhoramento do desempenho de sistemas solares térmicos é abundantemente comprovada na literatura. Conhecer as propriedades radiativas espetrais dos nanofluidos é, portanto, essencial no desenvolvimento de recetores solares térmicos de absorção direta baseados em nanofluidos. Torna-se assim possível, por exemplo, produzir nanofluidos com uma absorvidade quase total em camadas de espessura a mais reduzida possível ou nanofluidos que absorvem predominantemente numa banda espectral específica ou numa banda alargada que abrange grande parte do espectro eletromagnético da radiação solar. Estas possibilidades de progresso na determinação e modelação das propriedades radiativas de nanofluidos foi a motivação principal para a realização deste trabalho.

### **1.2 Objetivos**

Os objetivos deste trabalho são: a utilização de um modelo de reflexão, absorção e transmissividade espectral com três camadas para verificar os valores de transmissividade espectral da água obtidos através de um espectrofotómetro; a determinação da transmissividade espectral e do índice de refração de um óleo térmico (Castrol Perfecto HT 5) com utilização em aplicações de energia solar e que atualmente não está disponível em literatura; a determinação da transmissividade espectral de nanofluidos compostos por água ou este óleo térmico como fluido de base e nanopartículas de nanotubos de carbono, e a sua comparação com os modelos existentes em literatura.

### **1.3 Organização da dissertação**

A dissertação é organizada em 6 capítulos: no Capítulo 2 são apresentados os fundamentos teóricos utilizados no desenvolvimento das análises subsequentes, no Capítulo 3 é apresentada a parte experimental do trabalho, nomeadamente as características do óleo térmico utilizado, a metodologia de preparação dos nanofluidos e o funcionamento do espectrofotómetro utilizado. No

Capítulo 4 é validado o modelo desenvolvido e é exposto um algoritmo iterativo para determinar as propriedades óticas do óleo. Os resultados de transmissividade espectral dos nanofluidos com base água e base óleo são apresentados no Capítulo 5 e comparados com as previsões teóricas. As conclusões são finalmente retiradas no Capítulo 6 e são sugeridos futuros trabalhos neste tópico de investigação.



## 2 Fundamentos teóricos

A análise da resposta espectral de um nanofluido em termos da absorção e dispersão de radiação eletromagnética é de grande importância para diversas aplicações na área da energia solar térmica. A radiação eletromagnética incidente, ao entrar no nanofluido e percorrer um certo caminho óptico, é atenuada segundo a lei de Lambert-Beer [23], sendo que dois fenómenos de extinção são relevantes na interação entre o nanofluido e a radiação eletromagnética na banda espectral entre o ultravioleta e o infravermelho próximo: a absorção e o *scattering*.

Quando ocorre absorção, a energia associada à onda electromagnética é convertida em energia térmica, o que resulta num aumento de temperatura do fluido. As nanopartículas que constituem os nanofluidos são caracterizadas por taxas de absorção muito elevadas que permitem absorver a radiação incidente numa camada de nanofluido com uma espessura até alguns centímetros dependendo da concentração de partículas. No caso do *scattering*, a radiação é desviada segundo um certo ângulo no interior do fluido, de acordo com uma função de fase que descreve a probabilidade de ocorrência de um dado ângulo de *scattering*.

Conforme indicado por [24], o parâmetro adimensional designado por *single-scattering albedo* (SSA) descreve o peso relativo do scattering em relação à extinção total. Como será analisado em seguida mais em detalhe, na hipótese em que o diâmetro médio das partículas seja muito inferior à gama de comprimentos de onda da radiação incidente, a contribuição do scattering sobre o total da extinção pode ser desprezável.

O modelo proposto para realizar a análise da transmissividade espectral do nanofluido é construído segundo a teoria de Rayleigh, seguindo a metodologia proposta por Bohren e Huffman [25]. Com o objetivo de determinar o peso relativo do fenómeno do *scattering*, numa primeira fase este fenómeno é desprezado, enquanto na segunda fase é considerado e são retiradas conclusões sobre a sua importância relativa para situações semelhantes ao caso em estudo.

A extinção da radiação eletromagnética ao percorrer um certo caminho óptico no interior de um meio é descrita de acordo com a lei de Lambert-Beer [23]:

$$I(x) = I_0 e^{-x\varepsilon} \quad (1)$$

onde  $I(x)$  é a intensidade [ $\text{W/m}^2$ ] na posição  $x$ ,  $I_0$  é a intensidade na posição  $x = 0$  m (convenientemente colocada na interface entre a radiação incidente e o nanofluido), e  $\varepsilon$  o coeficiente de extinção do meio considerado, que depende das suas propriedades ópticas e do comprimento de onda considerado.

A transmissividade de uma camada de nanofluido de espessura  $L$  é definida como a razão entre a intensidade de radiação à saída e a intensidade à entrada [25]:

$$T = \frac{I_0 e^{-L\varepsilon}}{I_0} = e^{-L\varepsilon} \quad (2)$$

onde  $L$  é o caminho óptico percorrido, que no caso em estudo corresponde à espessura da camada de nanofluido.

Segundo [25], o coeficiente de extinção do nanofluido, parâmetro chave na determinação da sua transmissividade espectral, é a soma entre o coeficiente de extinção do fluido base,  $\varepsilon_b$ , e o das nanopartículas,  $\varepsilon_p$ :

$$\varepsilon = \varepsilon_b + \varepsilon_p \quad (3)$$

Por outro lado, em termos macroscópicos, o principal parâmetro que descreve as propriedades ópticas de um material é o seu índice de refração, definido como a razão entre a velocidade da radiação eletromagnética no vácuo  $c$  e a velocidade no meio considerado  $v$  [23]:

$$n = \frac{c}{v} \quad (4)$$

e que será depois necessário para determinar os coeficientes de extinção referidos acima. Em certos campos de aplicação, como por exemplo o estudo da transmissividade óptica de um determinado material, é útil [23], [25] adicionar ao índice de refração uma parte imaginária  $k$ , definida *coeficiente de absorção*, responsável pela atenuação da onda eletromagnética ao atravessar o meio considerado. O índice de refração passa, portanto, a ser um número complexo, cuja parte real tem a mesma definida na Eq. (4).

$$\tilde{n} = n + ik \quad (5)$$

Embora para algumas aplicações este fenômeno possa não ser considerado, assumindo apenas um valor médio, o índice de refração de um material é uma função do comprimento de onda. A equação de dispersão de Cauchy [26] é um dos primeiros e mais simples modelos de

representação da parte real do índice de refração de um certo material em função do comprimento de onda, sendo válida para meios transparentes e apenas por dispersão normal (isto é, o índice de refração aumenta para comprimentos de onda maiores), sem ter em conta efeitos de ressonância que levariam a uma dispersão anómala em certos comprimento de onda (isto é, o índice de refração diminui ao aumentar do comprimento de onda).

A parte real do índice de refração pode ser modelada através da equação de dispersão de Cauchy, expressa como uma série infinita da seguinte forma:

$$n^2(\lambda) = \sum_{k=0}^{\infty} \frac{A_k}{\lambda^{2k}} \quad (6)$$

sendo os coeficientes  $A_k$  determinados através de um ajuste da função a dados experimentais. Para as aplicações de interesse prático, apenas dois ou três termos da série são suficientes [26]:

$$n^2(\lambda) = A_1 + \frac{A_2}{\lambda^2} + \frac{A_3}{\lambda^4} \quad (7)$$

## 2.1 Coeficiente de extinção do fluido base

A equação para determinar o coeficiente de extinção do fluido de base proposta por vários autores, entre os quais [1], [2], [23], depende da concentração volumétrica de nanopartículas  $f_v$ , do comprimento de onda  $\lambda$  e da parte imaginária do índice de refracção  $k_b$  do fluido de base:

$$\varepsilon_b = (1 - f_v) \frac{4\pi k_b}{\lambda} \quad (8)$$

A título de exemplo, é apresentado na Figura 2.1 um gráfico que mostra a parte imaginária do índice de refracção da água (diretamente proporcional ao coeficiente de extinção) no intervalo de comprimentos de onda considerado no presente estudo (300-900 nm), cujos valores foram retirados de [27].

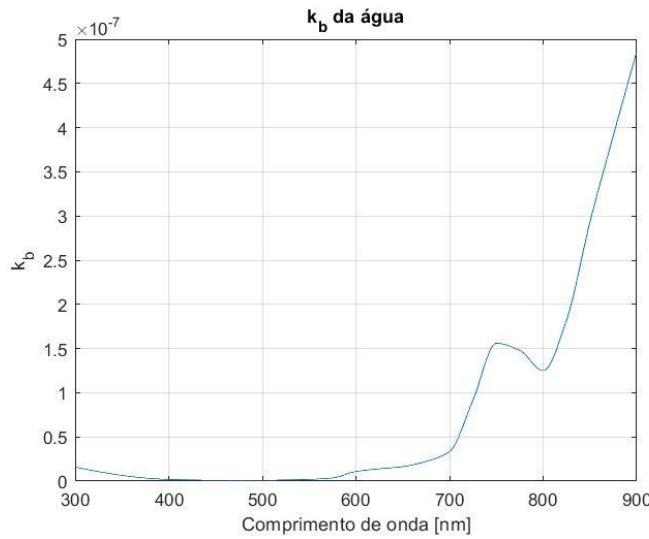


Figura 2.1 - Coeficiente de absorção da água pura em função do comprimento de onda [27]

## 2.2 Coeficiente de extinção das nanopartículas

O coeficiente de extinção das nanopartículas pode ser determinado, de acordo com [25] e como explicado anteriormente, incluindo as contribuições dos processos de *scattering* e de absorção propriamente dita, sendo que, verificando-se determinadas condições, a contribuição do *scattering* pode ser desprezada.

A equação geral para a determinação do coeficiente de extinção das nanopartículas é:

$$\varepsilon_p = \frac{3}{2} \frac{f_v(\alpha + \delta)}{D} \quad (9)$$

sendo  $f_v$  a concentração volumétrica de nanopartículas,  $D$  o seu diâmetro médio e  $\alpha$  e  $\delta$  os coeficientes de absorção e de *scattering*, respectivamente, determinados de acordo com a formulação apresentada nas subsecções seguintes.

### 2.2.1 Coeficiente de absorção das nanopartículas

O coeficiente de absorção,  $\alpha$ , das nanopartículas é determinado segundo [25] através de:

$$\alpha = 4x \cdot \text{Im} \left\{ \frac{m^2 - 1}{m^2 + 2} \left[ 1 + \frac{x^2}{15} \left( \frac{m^2 - 1}{m^2 + 2} \right) \cdot \frac{m^4 + 27m^2 + 38}{2m^2 + 3} \right] \right\} \quad (10)$$

onde  $\text{Im}(z)$  denota a parte imaginária do número complexo  $z$  e o parâmetro  $x$ , designado por *fator de forma*, é definido como:

$$x = \frac{\pi D}{\lambda} \quad (11)$$

O parâmetro  $m$  que aparece na Eq. (10) é a razão entre os índices de refracção (complexos) do material das nanopartículas e do fluido de base, podendo ser aproximada com:

$$m = \frac{n_p + ik_p}{n_b} \quad (12)$$

onde a parte imaginária do índice de refração do fluido de base foi desprezada, utilizando a aproximação proposta em [28], por esta ser várias ordens de grandeza menor que a parte real.

Na hipótese de  $x$  ser suficientemente pequeno, ou seja, o diâmetro médio das nanopartículas é muito inferior ao comprimento de onda considerado, a Eq. (10) pode ser simplificada com uma aproximação bastante aceitável através de:

$$\alpha = 4x \cdot \text{Im} \left( \frac{m^2 - 1}{m^2 + 2} \right) \quad (13)$$

De qualquer forma, na análise conduzida nesta dissertação, foi utilizada a formulação mais rigorosa dada pela Eq. (10).

### 2.2.2 Coeficiente de scattering das nanopartículas

Na hipótese em que o valor de  $m$  não varia muito com o comprimento de onda, o coeficiente de *scattering* das nanopartículas pode ser estimado através de [25]:

$$\delta = \frac{8}{3} x^4 \left( \frac{m^2 - 1}{m^2 + 2} \right)^2 \quad (14)$$

É possível observar como o coeficiente de *scattering*  $\delta$  depende da quarta potência do parâmetro  $x$  e, por isso, concluir que para diâmetros das partículas menores e para comprimentos de onda maiores o peso relativo do *scattering* no processo de extinção irá diminuir consideravelmente. A concentração volumétrica de nanopartículas não influencia o peso relativo do *scattering*, sendo que na Eq. (14) não está incluído o fator  $f_v$ .

Conforme indicado por [24], o parâmetro adimensional chamado *single-scattering albedo* representa o peso relativo do *scattering* em relação à extinção total. Na Figura 2.2 é mostrada a variação do *single scattering albedo* em função do comprimento de onda para um nanofluido de água e nanopartículas de nanotubos de carbono com diâmetro médio de 10 nm e uma concentração volumétrica de 0.0005%. Pode ser observado como para este diâmetro médio das partículas e para a gama de comprimentos de onda em análise, a contribuição do *scattering* alcança no máximo o

valor de 0.0012, isto é, 0.12%. Concluímos, portanto, que para as condições analisadas neste trabalho o fenómeno do *scattering* pode ser desprezado para fluido base e partículas.

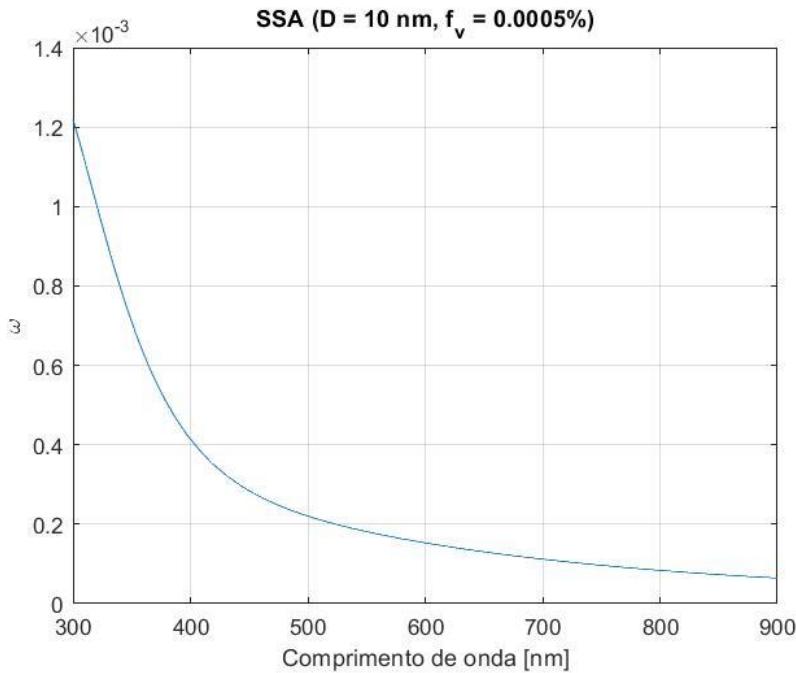


Figura 2.2 - Variação do *single scattering albedo* em função do comprimento de onda para um nanofluido de água e nanopartículas de nanotubos de carbono ( $D = 10 \text{ nm}$ ,  $f_v = 0.0005\%$ ).

### 2.3 Modelo das propriedades efetivas do nanofluido

Uma outra abordagem para a determinação das propriedades ópticas de um nanofluido baseia-se na utilização de um índice de refração *efetivo* [25], calculado a partir das propriedades ópticas dos seus constituintes (fluido base e nanopartículas), permitindo considerar o nanofluido como um meio homogêneo e não como o meio heterogêneo que de facto é.

Esta abordagem baseia-se na relação entre a constante dialética de um material e o seu índice de refração, sendo possível determinar a constante dielétrica de um meio  $i$  conhecendo o seu índice de refração complexo, através de:

$$e_i = (n_i + ik_b)^2 \quad (15)$$

A aplicação da Eq. (15) aos materiais que constituem o fluido de base e as nanopartículas permite determinar as constantes dielétricas das componentes do nanofluido.

Segundo [25], a constante dielétrica efetiva,  $e_{eff}$ , de um meio formado por um meio envolvente (o fluido base) de constante dielétrica  $e_b$  com inclusões ou a suspensão de um outro material com constante dielétrica  $e_p$  (as nanopartículas) é dado por:

$$e_{eff} = e_b \cdot \left[ 1 + \frac{3f_v \left( \frac{e_b - e_p}{e_b + 2e_p} \right)}{1 - f_v \left( \frac{e_b - e_p}{e_b + 2e_p} \right)} \right] \quad (16)$$

Uma vez determinada a sua constante dielétrica efetiva,  $e_{eff}$ , a parte real  $n_{eff}$  e a parte imaginária  $k_{eff}$  do índice de refração *efetivo* do nanofluido podem ser determinadas através de:

$$n_{eff} = Re(\sqrt{e_{eff}}) \quad (17)$$

$$k_{eff} = Im(\sqrt{e_{eff}}) \quad (18)$$

## 2.4 Comparação do modelo teórico de nanofluido com o modelo de propriedades efetivas

Nesta secção é feita uma comparação entre o modelo de base para a determinação da transmissividade de um nanofluido (Secções 2.1 e 2.2) e o modelo das propriedades efetivas (Secção 2.3) onde, neste último caso, o nanofluido é considerado um fluido homogéneo com índice de refração efetivo  $n_{eff}$  (Eq. (17)) e coeficiente de extinção efetivo  $k_{eff}$  (Eq. (18)) e a sua transmissividade é determinada diretamente através das Eqs. (2) e (8) com  $f_v = 0$ . Para essa comparação foi considerado um nanofluido formado por água como fluido de base com adição de nanopartículas de grafite em diferentes concentrações, sendo as propriedades óticas dos materiais retiradas de [29].

No gráfico da Figura 2.3 são comparados os valores de transmissividade espectral obtidas para partículas de grafite com um diâmetro de 50 nm e concentração volumétrica a variar entre 0.0001% e 0.00075%, de acordo com os dois modelos referidos acima e para um caminho ótico  $L = 1$  cm. Apesar do ajuste entre modelos ser bom, existe uma diferença entre eles que depende da concentração de nanopartículas e do comprimento de onda. Esta diferença poderá depender também do diâmetro das partículas.

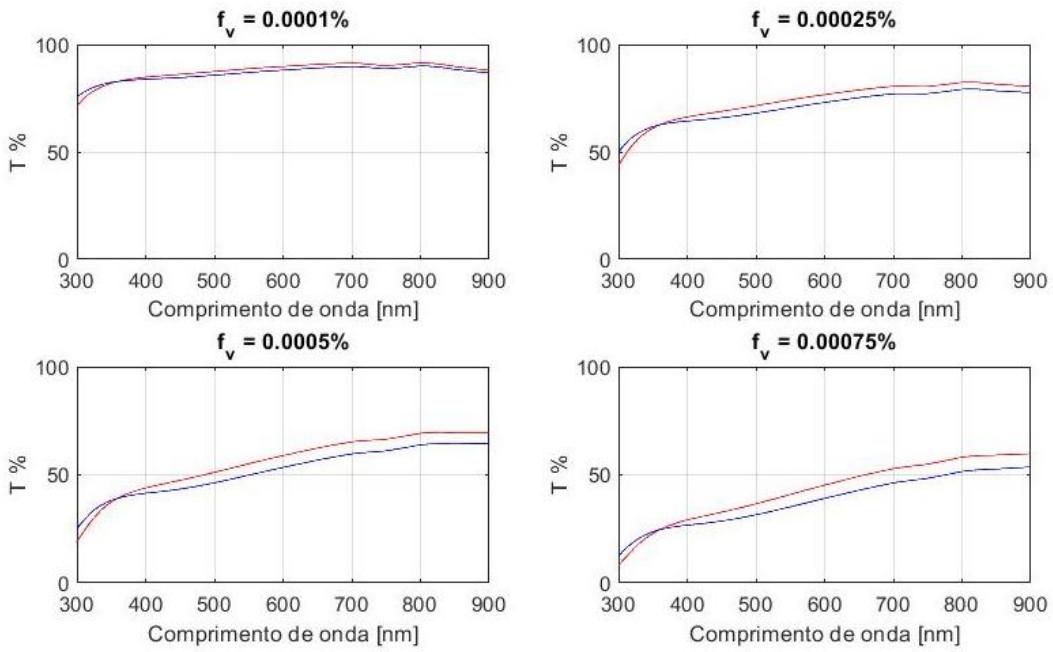


Figura 2.3 – Transmissividade de um nanofluido água + grafite (50 nm): azul - modelo teórico para uma suspensão heterogénea; vermelho - modelo para um fluido homogéneo usando propriedades efetivas.

Para analisar em mais detalhe estas diferenças, foi gerado o gráfico da Figura 2.4 onde é possível observar a diferença em percentagem entre os dois modelos usados para o cálculo da transmissividade espectral para concentrações a variar entre 0.0001% e 0.001% e diâmetros das partículas de 10, 30 e 50 nm. Esta diferença é definida como a razão entre a área entre as duas curvas e a área abaixo da curva do modelo teórico para um nanofluido heterogéneo.

Pode ser observado que ao diminuir a concentração e/ou ao aumentar o diâmetro das nanopartículas a diferença diminui, alcançando o valor de 25% para um diâmetro de 10 nm e concentração de 0.001%. No gráfico da Figura 2.5 é feita uma análise semelhante à do gráfico da Figura 2.4 mas, neste caso, com o diâmetro das nanopartículas a variar entre 10 e 50 nm e concentrações volumétricas de 0.0001%, 0.00025% e 0.0005%. De acordo com este gráfico, ao diminuir a concentração e/ou ao aumentar do diâmetro das nanopartículas a diferença entre os dois modelos de cálculo diminui.

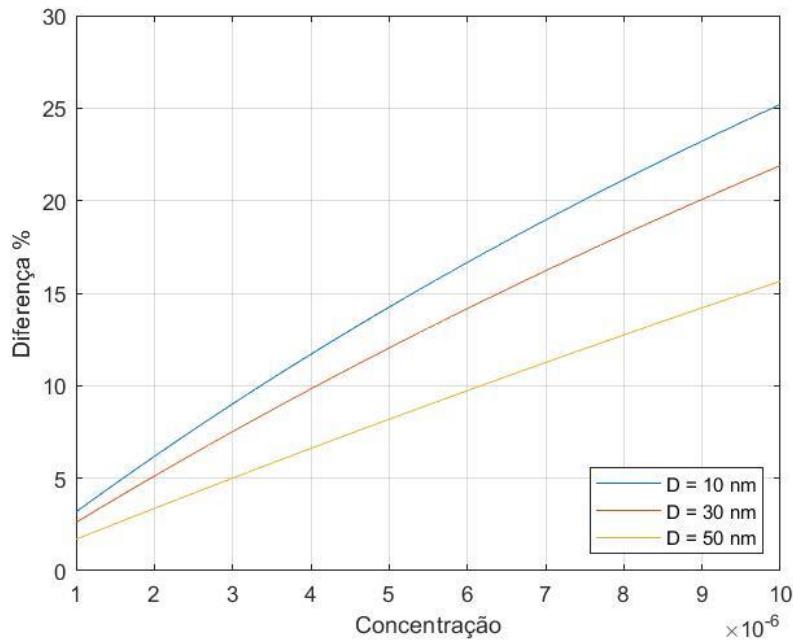


Figura 2.4 - Diferença entre o modelo teórico de um nanofluido heterogéneo e o modelo de nanofluido homogéneo com propriedades efetivas para diferentes diâmetros das nanopartículas de grafite em função da concentração.

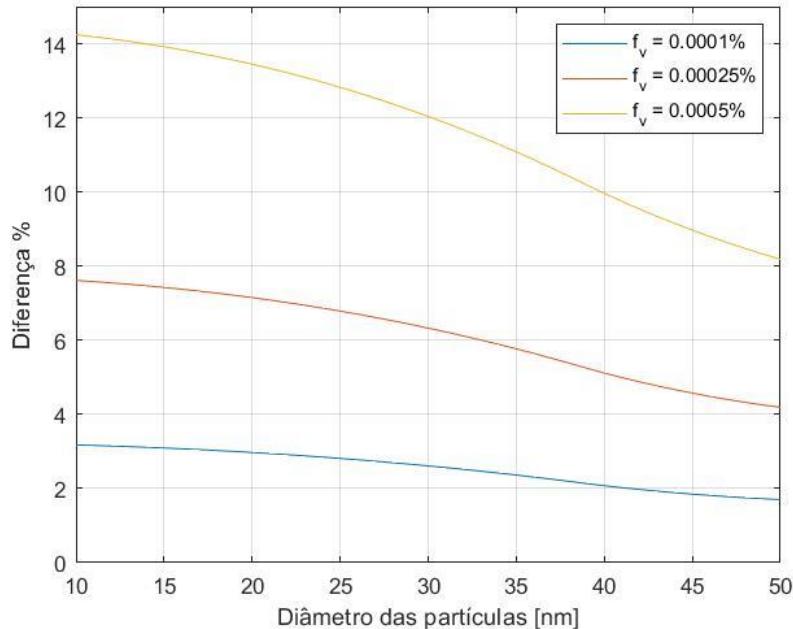


Figura 2.5 - Diferença entre o modelo teórico de um nanofluido heterogéneo e o modelo de nanofluido homogéneo com propriedades efetivas para diferentes concentrações em função do diâmetro das nanopartículas de grafite.

No gráfico a seguir está representada a diferença para as combinações de concentração (entre 0.0001% e 0.0005%) e de diâmetro (entre 10 e 50 nm), de acordo com a escala de cores indicada.

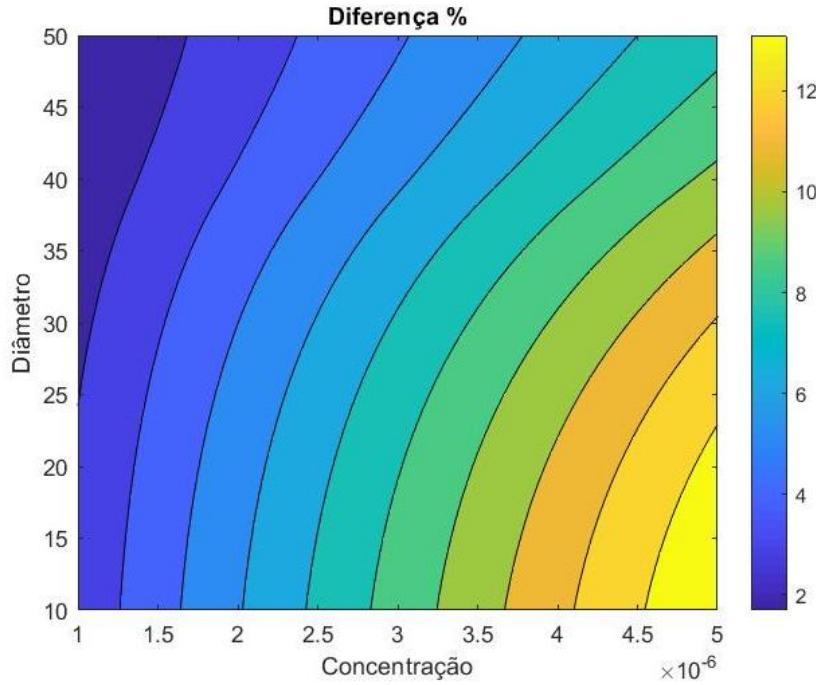


Figura 2.6 - Variação da diferença entre o modelo teórico de nanofluido heterogéneo e o modelo de nanofluido homogéneo com propriedades efetivas em função da concentração e do diâmetro das nanopartículas.

## 2.5 Modelo de transmissividade de um nanofluido contido entre paredes transparentes

Na interação entre a radiação eletromagnética e um certo material, além da absorção no material propriamente dito, a radiação pode ser refletida nas interfaces entre esse material e o meio envolvente ou recipiente que o contém. O modelo de Kramers-Kronig descreve o efeito das reflexões nestas interfaces, a absorção e a transmissividade que a radiação eletromagnética sofre ao atravessar várias camadas de diferentes materiais [23]. É o caso, em aplicações, de um líquido e as paredes do seu contentor. O modelo de Kramers-Kronig é aqui exemplificado para três camadas com a mesma notação usada em [10], como mostrado na Figura 2.7 para o caso da medição da transmissividade de um fluido contido num recipiente de teste (cuvette).

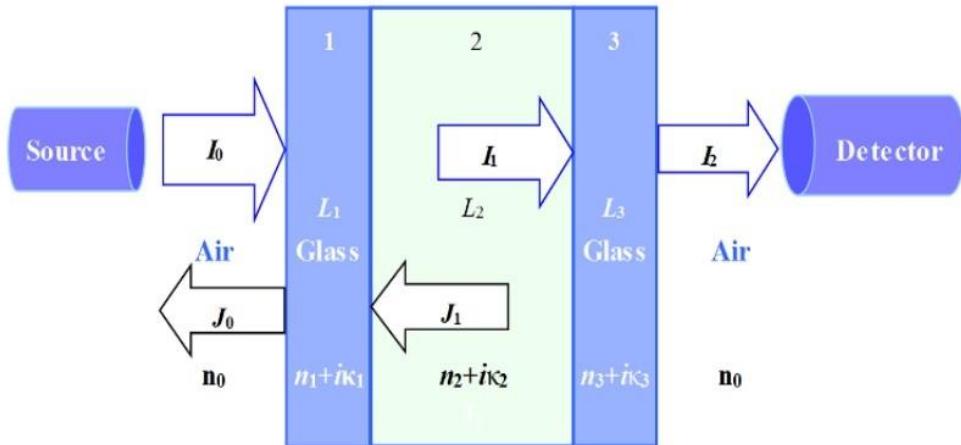


Figura 2.7 - Modelo Kramers-Kronig para determinação da transmissividade de três camadas de diferentes materiais. Fonte: [10].

Um feixe de luz colimada é feito incidir perpendicularmente ao material a ser testado, sendo a transmissividade do conjunto das três camadas determinada pela razão entre a intensidade do feixe após a interação com o material, medida no detector, e a intensidade do feixe incidente. No caso, por exemplo, da medição da transmissividade através de um espectrofotómetro, as camadas 1 e 3 na Figura 2.7 representam as paredes da célula de sílica fundida (cuvette), enquanto a camada 2 representa o fluido a ser testado. O subscrito 0 refere-se ao ar, meio no qual todo o aparado é imerso.

Segundo as relações de Fresnel [23], a refletância da interface entre dois meios caracterizados por índices de refração complexos  $n_i + ik_i$  e  $n_j + ik_j$  pode ser expressa como:

$$\rho_{ij} = \frac{(n_j - n_i)^2 + (k_j - k_i)^2}{(n_j + n_i)^2 + (k_j + k_i)^2} \quad (19)$$

Pela conservação da energia, a transmissividade na interface é, portanto:

$$\tau_{ij} = 1 - \rho_{ij} \quad (20)$$

Lembrando que a extinção da radiação eletromagnética ao percorrer um certo caminho ótico no interior de um meio é descrita de acordo com a Lei de Lambert-Beer (Eq. (2)), sendo o coeficiente de extinção  $\varepsilon_i$  no meio  $i$  expresso como [23]:

$$\varepsilon_i = \frac{4\pi k_i}{\lambda} \quad (21)$$

onde  $\lambda$  é o comprimento de onda, e que a transmissividade de uma camada de espessura  $L_i$  é definida como a razão entre a intensidade de radiação à saída e a intensidade à entrada, a transmissividade do conjunto das três camadas pode, portanto, de acordo com [10], ser obtida através da seguinte equação:

$$T_\lambda = \frac{I_2}{I_0} = \left( \frac{\tau_{01}\tau_{12}e^{-\varepsilon_1 L_1}}{1 - \rho_{10}\rho_{12}e^{-2\varepsilon_1 L_1}} \right) \left( \frac{\tau_{23}\tau_{30}e^{-\varepsilon_3 L_3}}{1 - \rho_{32}\rho_{30}e^{-2\varepsilon_3 L_3}} \right) e^{-\varepsilon_2 L_2} \\ \cdot \left[ 1 - \left( \rho_{23} + \frac{\tau_{23}\tau_{32}\rho_{30}e^{-2\varepsilon_3 L_3}}{1 - \rho_{32}\rho_{30}e^{-2\varepsilon_3 L_3}} \right) \left( \rho_{21} + \frac{\tau_{21}\tau_{12}\rho_{10}e^{-2\varepsilon_1 L_1}}{1 - \rho_{12}\rho_{10}e^{-2\varepsilon_1 L_1}} \right) e^{-2\varepsilon_2 L_2} \right]^{-1} \quad (22)$$

Os subíndices 1, 2 e 3 referem-se às camadas com a mesma numeração como mostrado na Figura 2.7, e o subíndice 0 refere-se ao ar. Os subíndices  $ij$  referem-se às interfaces entre dois meios diferentes,  $i$  e  $j$ , com  $i, j = 0, \dots, 3$ .

No caso da camada 2 ser um nanofluido, o modelo de Kramers-Kronig pode ser utilizado em conjunto com os modelos de nanofluido heterogéneo (Secções 2.1 e 2.2) e de nanofluido homogéneo com propriedades efetivas (Secção 2.3). Neste caso, o cálculo do coeficiente de extinção do nanofluido é feito de acordo com o modelo teórico de base (Eqs. (8) - (14)) enquanto o cálculo da reflectância nas interfaces entre o nanofluido e as paredes da célula (Eq. (19)) é feito através do uso das propriedades efetivas do nanofluido (Eqs. (17) - (18)). Não seria possível usar diretamente o modelo teórico de base na determinação da refletância nas interfaces entre a célula e o nanofluido pois a Eq. (19) não contempla o facto de uma das duas camadas ser um meio heterogéneo.

### 3 Procedimento experimental

De seguida são apresentadas as características dos materiais usados (nanopartículas, óleo térmico usado como fluido base), o procedimento de formação dos nanofluidos e o aparato experimental para determinação da transmissividade.

#### 3.1 Nanotubos de carbono de múltiplas paredes (MWCNT)

Os nanotubos de carbono são alótropos do carbono com uma nanoestrutura cilíndrica que possuem propriedades químico-físicas (como, por exemplo, as condutividades térmica e elétrica) que os tornam de altíssimo valor no campo da nanotecnologia, eletrônica, ótica e outros campos da ciência dos materiais. Exemplos de sua utilização são [30]: elétrodos transparentes, fotodetectores ultra-sensitivos, diodos de emissão de luz e LASERs ultra-rápidos nos comprimentos de onda do infravermelho. O seu uso nas aplicações da energia solar térmica é também amplamente documentado [6], [7].

Os nanotubos de carbono de paredes múltiplas (MWCNT) consistem em múltiplas camadas (tubos concêntricos) de grafite, com capacidade de mover-se telescopicamente entre si [31]. A estrutura tri-dimensional de um nanotubo de carbono de paredes múltiplas é exemplificada na Figura 3.1.

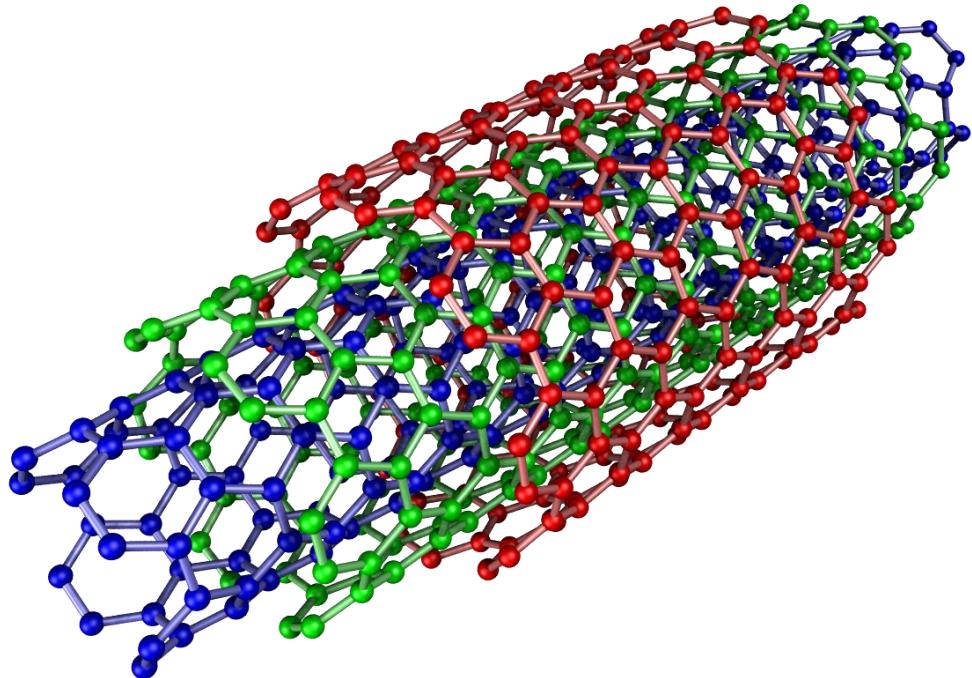


Figura 3.1 - Estrutura dos nanotubos de carbono de paredes múltiplas (Fonte: [www.allindiametal.com](http://www.allindiametal.com)).

A literatura consultada não disponibiliza as propriedades óticas das nanopartículas nanotubos de carbono de múltiplas paredes, sendo estas disponíveis apenas para filmes finos [30]. Seguindo a mesma abordagem de [32] foi usado para os MWCNT o mesmo índice de refração da grafite.

As características dos dois tipos de nanotubos de carbono usados nesta dissertação são mostradas na Tabela 3.1, com diâmetros externos médios de 10 nm e 18 nm, respectivamente. Estes nanotubos foram fabricados pela empresa Nanografi.

Tabela 3.1 – Propriedades e características dos nanotubos de carbono de paredes múltiplas.

Parâmetro	10 nm	18 nm
Pureza (%)	> 96	> 92
Cor	preta	preta
Diâmetro externo (nm)	4-16	8-28
Diâmetro interno (nm)	2-6	5-10
Comprimento ( $\mu\text{m}$ )	15-35	10-35
Densidade ( $\text{g}/\text{cm}^3$ )	2.4	2.2
Cinzas (wt%)	1.5	9
Condutibilidade elétrica ( $\text{S}/\text{cm}$ )	98	98

### 3.2 Óleo térmico

O óleo térmico Castrol Perfecto HT 5 [33] é um óleo de transferência de calor de base mineral caracterizado de uma elevada estabilidade térmica, resistência à oxidação e baixa volatilidade. É indicado para aplicações que não excedam os 320 °C. No caso de ser ultrapassada essa temperatura podem ocorrer fenómenos de degradação com a consequente perda das propriedades físicas e químicas do óleo. O seu uso nas aplicações da energia solar térmica é amplamente documentado: [34], [35]. Na Figura 3.2 são reportadas, em forma tabular, algumas características do óleo térmico usado como fluido base na preparação dos nanofluidos [33].

	<b>Ensaio</b>	<b>Unidades</b>	<b>Grade</b>
Densidade relativa a 15°C	ASTM D1298	kg/l	0.875
Densidade relativa a 100°C	ASTM D1298	kg/l	0.819
Densidade relativa a 200°C	ASTM D1298	kg/l	0.758
Densidade relativa a 300°C	ASTM D1298	kg/l	0.699
Condutividade térmica a 15°C	-	W/m °C	0.133
Calor específico a 15°C	-	kJ/kg°C	1.86
Viscosidade cinemática a 25°C	ASTM D445	cSt	63.8
Viscosidade cinemática a 40°C	ASTM D445	cSt	30.5
Viscosidade cinemática a 50°C	ASTM D445	cSt	21.0
Viscosidade cinemática a 100°C	ASTM D445	cSt	5.38
Viscosidade cinemática a 150°C	ASTM D445	cSt	2.40
Viscosidade cinemática a 200°C	ASTM D445	cSt	1.39
Viscosidade cinemática a 250°C	ASTM D445	cSt	0.90
Viscosidade cinemática a 300°C	ASTM D445	cSt	0.67
Cor	ASTM D1500	-	2.0
Ponto de fluxão	ASTM D97	°C	-9
Ponto de inflamação, vaso fechado	ASTM D93	°C	207
Ponto de inflamação, vaso aberto	ASTM D92	°C	222
Ponto de combustão	ASTM D92	°C	249
Temperatura ignição espontânea	ASTM D3523	°C	420
Intervalo de destilação:	-		
- ponto de ebulição inicial	ASTM D116	°C	367
- 10% destilado	ASTM D116	°C	403
- 90% destilado	ASTM D116	°C	462
Nº de neutralização	ASTM D974	mgKOH/g	<0.05

Figura 3.2 - Propriedades do óleo térmico Castrol Perfecto HT 5 [33].

O óleo Therminol VP-1 é um óleo de transferência de calor usado em aplicações semelhantes às do Perfecto HT 5 [36], [37], com a vantagem que as suas propriedades ópticas foram objeto de investigação [38]. Os dois óleos possuem propriedades termodinâmicas e de transporte semelhantes, como reportado na Tabela 3.2.

Tabela 3.2 - Comparação das propriedades do óleos térmicos Perfecto HT 5 e Therminol VP1.

	<b>Castrol Perfecto HT 5</b>	<b>Therminol VP-1</b>
<b>Densidade (@15 °C)</b>	875 kg/m <sup>3</sup>	1066 kg/m <sup>3</sup>
<b>Conductividade térmica (@15 °C)</b>	0.133 W/m°C	0.135 W/m°C
<b>Coeficiente de expansão térmica</b>	0.00077/°C	0.000979/°C

O coeficiente de extinção  $k_b$  do Therminol VP-1 é reportado, em escala logarítmica, para a gama de comprimento de onda usada neste trabalho no gráfico da Figura 3.3 [38]:

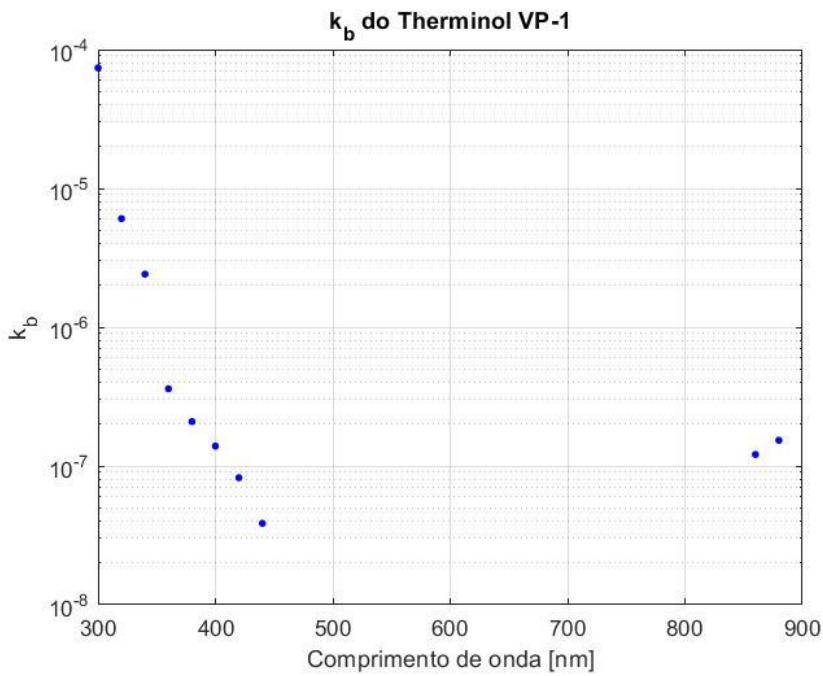


Figura 3.3 - Coeficiente de absorção do óleo térmico Therminol VP 1 em função do comprimento de onda [38].

Pode ser observado como nos comprimentos de onda entre 500 e 860 nm o coeficiente de extinção deste óleo é igual a 0, não sendo possível a sua visualização no gráfico em escala logarítmica. Devido à semelhança entre as propriedades destes dois óleos, assim como das utilizações que eles têm em comum, algumas serão assumidas algumas assunções sobre as propriedades óticas do óleo Perfecto HT 5 nos capítulos seguintes.

### 3.3 Preparação dos nanofluidos

Os nanofluidos foram preparados no Departamento de Química da Universidade de Évora seguindo um processo em duas etapas: primeiro, foi medida através de uma balança de precisão a massa de nanopartículas necessária para alcançar a concentração em volume desejada, recorrendo à densidade fornecida nas especificações técnicas dadas pelo fabricante. Foi então adicionada, através de uma micro-pipeta, a quantidade necessária de fluido de base para a quantidade de 100 ml de cada nanofluido.

No caso de o fluido de base ser água, para facilitar a dispersão das nanopartículas foi adicionada uma pequena quantidade (0.5 ml/100 ml de solução) de surfactante (dihexadecilhidrogenofosfato de potássio). Sucessivamente, as soluções assim preparadas foram sujeitas a uma sonificação por ultrassons pelo período de uma hora, tempo suficiente a evitar a formação de agregados de partículas e garantir uma homogeneidade do fluido. A sonificação consiste na imersão do nanofluido preparado em um recipiente com água que é posta em vibração através de ultrassons à frequência

de 40 kHz. O sonificador utilizado é de marca Branson, modelo 2510, cuja imagem é proposta na Figura 3.4.

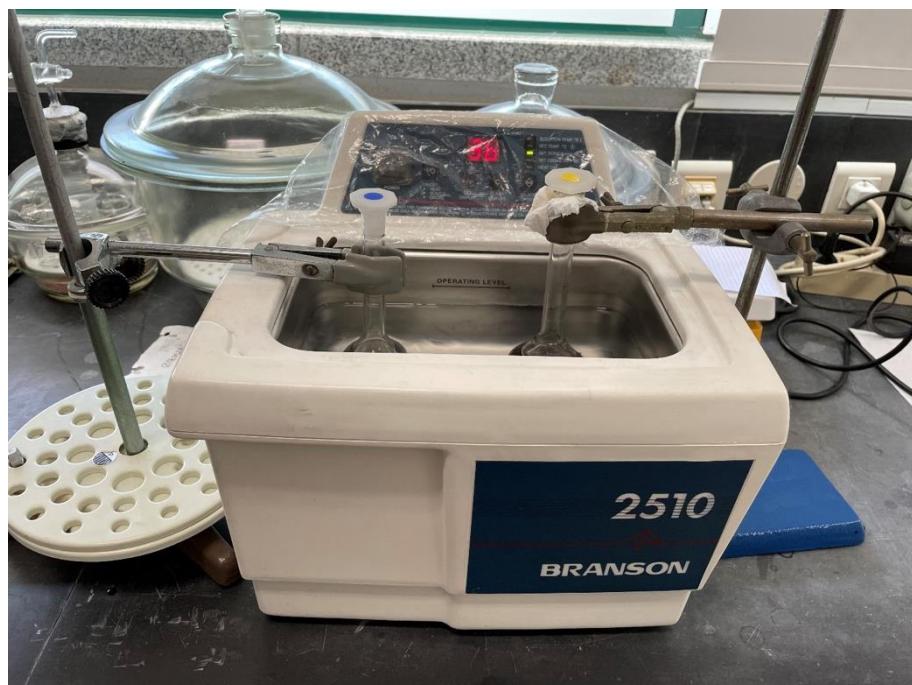


Figura 3.4 - Aparelho sonificador usado para a apreparação dos nanofluidos.

Foram preparados um total de oito nanofluidos, representados na Figura 3.5 e cujas características são reportadas na Tabela 3.3.

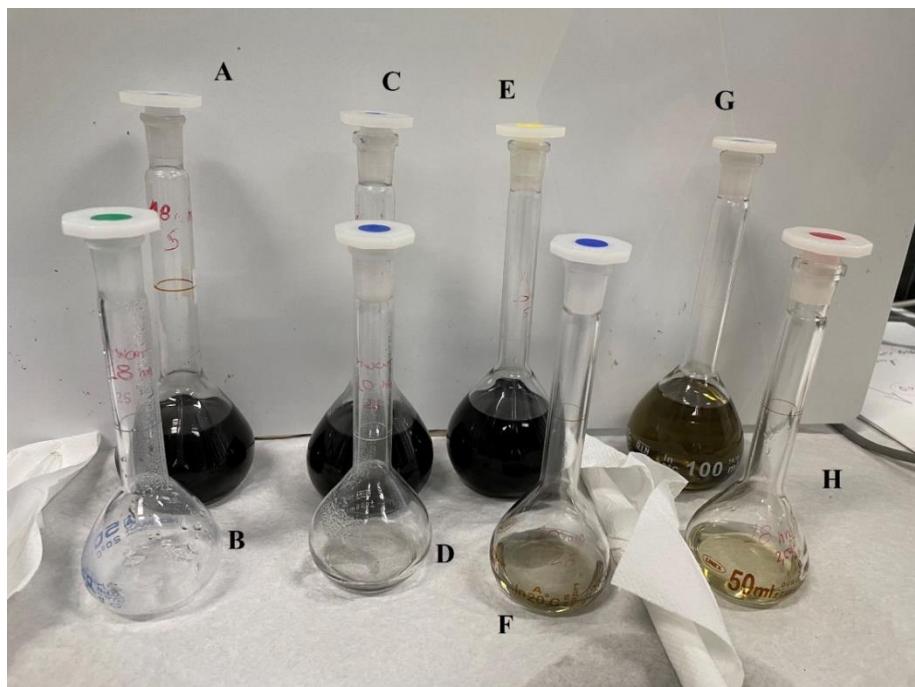


Figura 3.5 - Nanofluidos usados no trabalho após procedimento de preparação.

Tabela 3.3 - Características dos nanofluidos preparados para a realização do trabalho.

Amostra	Fluido de base	Diâmetro das	Concentração %
		nanopartículas	V/V
A	Água	18 nm	0.0005 %
B	Água	18 nm	0.00025 %
C	Água	10 nm	0.0005 %
D	Água	10 nm	0.00025 %
E	Castrol Perfecto HT 5	10 nm	0.0005 %
F	Castrol Perfecto HT 5	10 nm	0.00025 %
G	Castrol Perfecto HT 5	18 nm	0.0005 %
H	Castrol Perfecto HT 5	18 nm	0.00025 %

### 3.4 Espectrofotómetro

Os espectrofotômetros são instrumentos de análise capazes de medir e comparar a quantidade de radiação eletromagnética absorvida, transmitida ou refletida por uma determinada amostra. Nos espectrofotômetros de feixe duplo, que é o tipo de instrumento que foi utilizado neste trabalho, a luz é dividida em dois feixes antes de atingir as duas amostras, uma chamada de “referência” (que pode ser a célula vazia, ou simplesmente ar) e a outra que contém o elemento do qual desejamos medir a transmissividade. Através da comparação dos níveis de intensidade de radiação que chega aos dois sensores, o instrumento consegue facilmente determinar o valor da transmissividade (Figura 3.6).

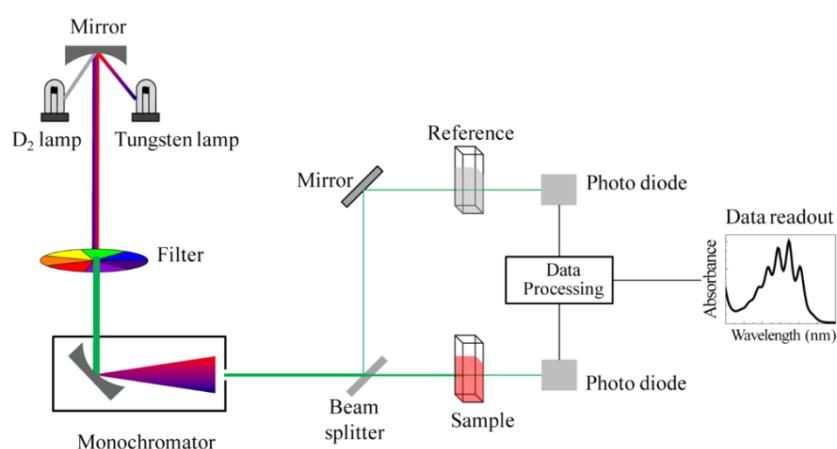


Figura 3.6 - Esquema da constituição e funcionamento de um espectrofotómetro.

O espectrómetro utilizado neste trabalho é representado na Figura 3.7 é de marca Hitachi, modelo U-3010. O instrumento, de feixe duplo, funciona com duas lâmpadas, cuja troca é feita automaticamente a um certo comprimento de onda definido pelo utilizador. Neste trabalho foi utilizada a lâmpada de tungstênio para os comprimentos de onda de 350 a 900 nm e a lâmpada de deutério para os comprimentos de onda de 300 a 350 nm. Outras especificações do aparelho são reportadas na Tabela 3.4.

Tabela 3.4 - Características do espectrofotômetro Hitachi, modelo U-3010, usado no trabalho.

Característica	Valor
Intervalo de comprimentos de onda (nm)	300-900
Velocidade de varredura (nm/min)	300
Largura da fenda (nm)	2
Comprimento de onda para a troca de lâmpada (nm)	350
Alta resolução	On
Caminho ótico (mm)	10.0

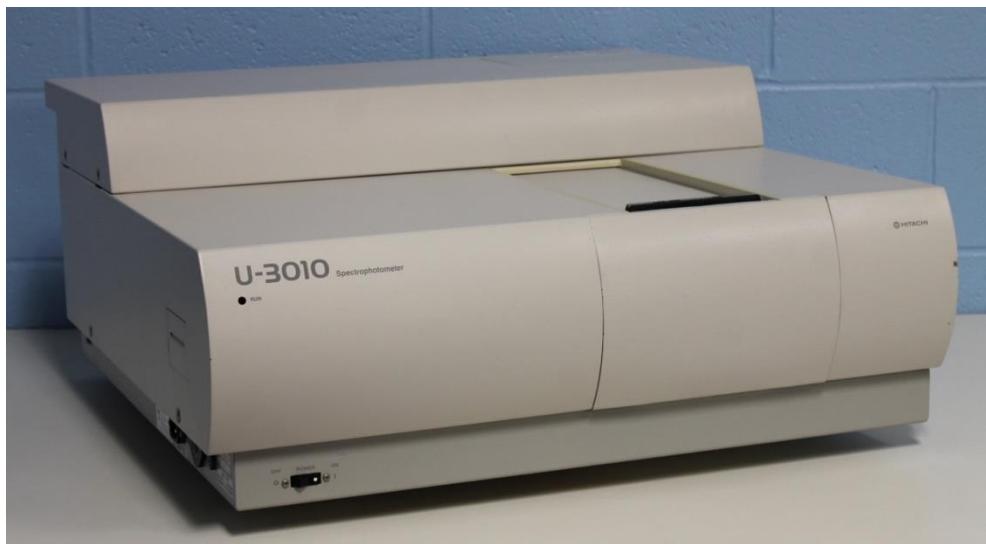


Figura 3.7 - Espectrofotômetro Hitachi, modelo U-3010, usado no trabalho.

Assim como aconselhado pelo fabricante, antes da realização de qualquer medida as lâmpadas do espectrofotômetro foram deixadas ligadas 15 minutos para o seu aquecimento, proporcionando um espectro constante e uma maior precisão nas medidas.

A calibração entre os dois detetores do instrumento pode ser feita em um comprimento de onda específico, definido pelo utilizador (*zero offset*), ou em todos os comprimentos de onda da gama em exame (*baseline*). Para a realização das medidas deste trabalho, foi escolhida a calibração através de *baseline* no intervalo de comprimentos de onda de 300 a 900 nm.

Os nanofluidos preparados foram analisados em células de sílica fundida de marca Hellma Analytics modelo 6030-UV [39], caracterizadas por uma substancial transparência à radiação eletromagnética nos comprimentos de onda objeto desta análise, uma espessura de 1.5 mm e um caminho óptico de 10 mm.

## 4 Validação de modelos e tratamento de resultados experimentais

Neste capítulo, é mostrada a validação do modelo da transmissividade de três camadas de materiais diferentes através da medição da transmissividade espectral de um líquido cujas propriedades ópticas são bem conhecidas e documentadas, neste caso água destilada (água deionizada). Em seguida, é apresentado o desenvolvimento do algoritmo que permite a determinação do índice de refração e do coeficiente de extinção do óleo térmico Perfecto HT 5.

### 4.1 Validação do modelo da transmissividade de três camadas

A primeira série de medições com o espectrofotômetro foi realizada colocando no lugar reservado à amostra uma célula com água deionizada, deixando vazio o espaço dedicado à célula de referência. A transmissividade espectral medida pelo espectrofotômetro é, portanto, devida aos efeitos de reflexão nas interfaces entre a sílica fundida da célula e o ar, e entre a sílica fundida da célula e a água contida no seu interior, além da absorção que ocorre nestes meios. A comparação entre os dados previstos pelo modelo de Kramers-Kronig, ou das três camadas, e os resultados experimentais para esta situação é mostrada na Figura 4.1.

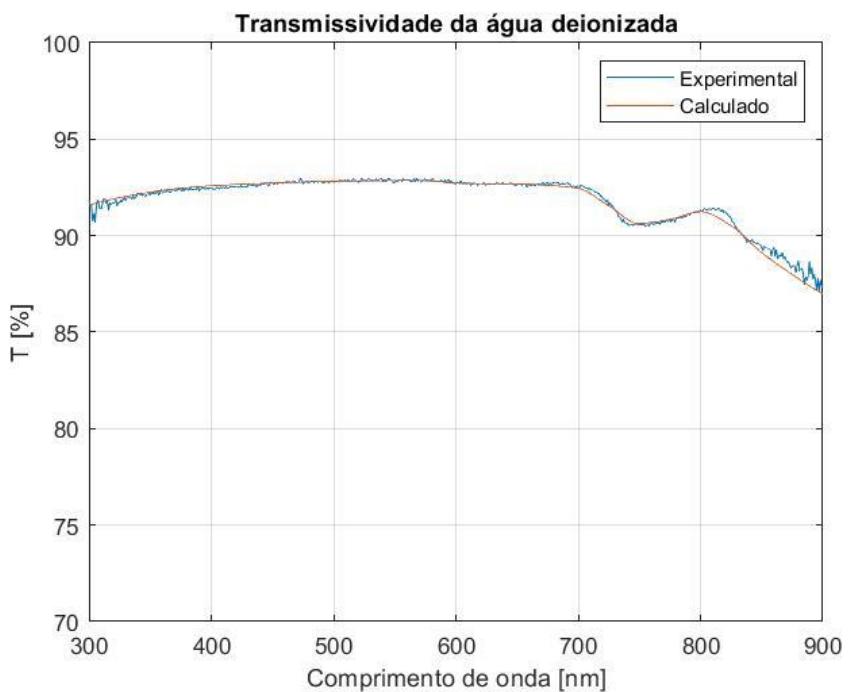


Figura 4.1 - Transmissividade espectral da água deionizada experimental e calculada pelo modelo Kramers-Kronig usando uma célula de sílica fundida.

Pode observar-se uma excelente aproximação dos valores de transmissividade espectral previstos pelo modelo aos dados experimentais, sendo que o erro relativo experimental (calculado como razão entre a área entre as duas curvas e a área subentendida à curva do modelo teórico) é quantificado em 0.12%. É importante observar que os resultados apresentados na Figura 4.1 diferem dos que estão presentes em [27], pois estes últimos não consideram os efeitos de absorção e reflexão devidos à presença de várias camadas, e sim apenas representam a absorção devida à água.

## 4.2 Determinação das propriedades do óleo térmico como fluido base

A impossibilidade de usar o método DOPTM – *Double Optical Pathlength Transmission Method*, como feito em [10], exigiu a adoção de um algoritmo alternativo para a determinação das propriedades óticas do óleo Perfecto HT 5. Atendendo à semelhança entre os óleos Therminol VP-1 e Perfecto HT 5, como mostrado na Secção 3.2, foi assumido para este último um coeficiente de extinção igual a 0 nos comprimentos de onda entre 600 e 860 nm como no caso do Therminol VP 1, evitando a mesma assunção nos comprimentos de onda entre 500 e 600 nm para prevenir a existência de possíveis diferenças no comprimento de onda para o qual o coeficiente de extinção alcança o valor 0.

Foi em seguida aplicado um algoritmo iterativo para a determinação da parte real do índice de refração do óleo Perfecto HT 5, visando a minimização, por cada comprimento de onda na banda de 600 a 860 nm, da seguinte função objetivo:

$$F_\lambda(n) = |T_{\lambda,exp}(n, k = 0) - T_{\lambda,previsto}(n, k = 0)| \quad (23)$$

onde  $T_{\lambda,exp}$  e  $T_{\lambda,previsto}$  são, respectivamente, a transmissividade medida experimentalmente e a transmissividade prevista pelo modelo das três camadas. Os valores experimentais foram obtidos da mesma forma que para o caso da água na Secção 4.1, e os valores previstos de transmissividade foram obtidos da mesma forma que nessa secção através do modelo de Kramers-Kronig.

De seguida, a equação de dispersão de Cauchy foi ajustada aos valores de  $n$  obtidos neste intervalo, permitindo assim determinar os coeficientes  $A_1, A_2, A_3$  da Eq. (7) e, dessa forma, poder testar a extrapolação dessa equação de dispersão para todo o espectro (300 a 900 nm). Os valores obtidos estão reportados na Tabela 4.1.

Tabela 4.1 - Coeficientes da equação de dispersão de Cauchy para a determinação do índice de refração do óleo térmico Perfecto HT 5 para comprimentos de onda entre 600 e 860 nm.

Parâmetro	Valor
$A_1$ [-]	$2.093 \pm 0.07$
$A_2$ [nm <sup>2</sup> ]	$(4.374 \pm 0.34) \cdot 10^5$
$A_3$ [nm <sup>4</sup> ]	$0.625 \pm 0.056$

É interessante observar como o coeficiente  $A_3$  apresenta um valor que é várias ordens de grandeza inferior ao coeficiente  $A_2$ , tornando desprezável a contribuição do terceiro termo da equação de dispersão de Cauchy, ou seja, a aplicação da Eq. (7) apenas com dois termos levaria a um resultado muito semelhante.

Na Figura 4.2 os pontos em vermelho representam os valores de  $n$  calculados através da minimização da Eq. (23), a curva em azul o ajuste da Eq. (7) para estes pontos e as curvas tracejadas em preto os intervalos de confiança a 90% para a curva azul.

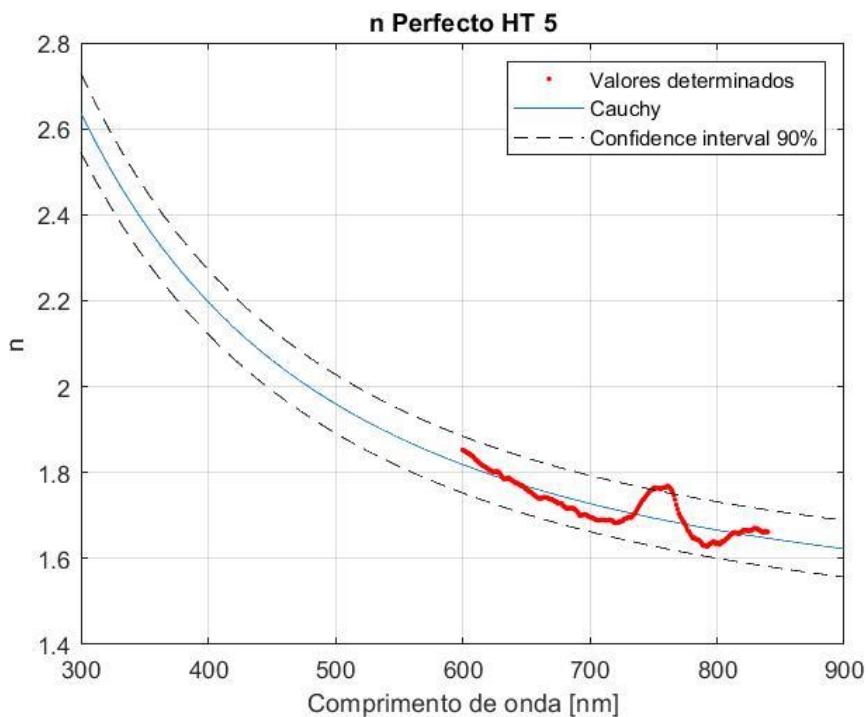


Figura 4.2 - Determinação do índice de refração do óleo térmico Perfecto HT 5 através do ajuste da equação de dispersão de Cauchy a valores experimentais.

Determinado o valor mais provável da parte real do índice de refração do óleo térmico Perfecto HT 5,  $n$ , um algoritmo iterativo semelhante foi utilizado para a determinação do seu coeficiente de extinção  $k_b$ , sendo desta vez a função objetivo a ser minimizada:

$$F_\lambda(k) = |T_{\lambda,exp}(n, k) - T_{\lambda,previsto}(n, k)| \quad (24)$$

onde  $T_{\lambda,exp}$  e  $T_{\lambda,previsto}$  têm o mesmo significado da Eq. (23).

Na Figura 4.3 é possível observar o resultado obtido para o coeficiente de extinção do óleo Perfecto HT 5. O seu valor na região entre os 300 e os 380 nm teve de ser extrapolado usando uma função polinomial de segundo grau a partir do andamento na região contígua do espectro, sendo que quando a transmissividade experimental do óleo é igual a 0 (e isto acontece exatamente nesta região), infinitas soluções para o valor de  $k$  são possíveis. A título de comparação, é reportado no gráfico da Figura 4.3, em linha tracejada a preto, o valor do coeficiente de extinção  $k$  do Therminol VP-1 [38].

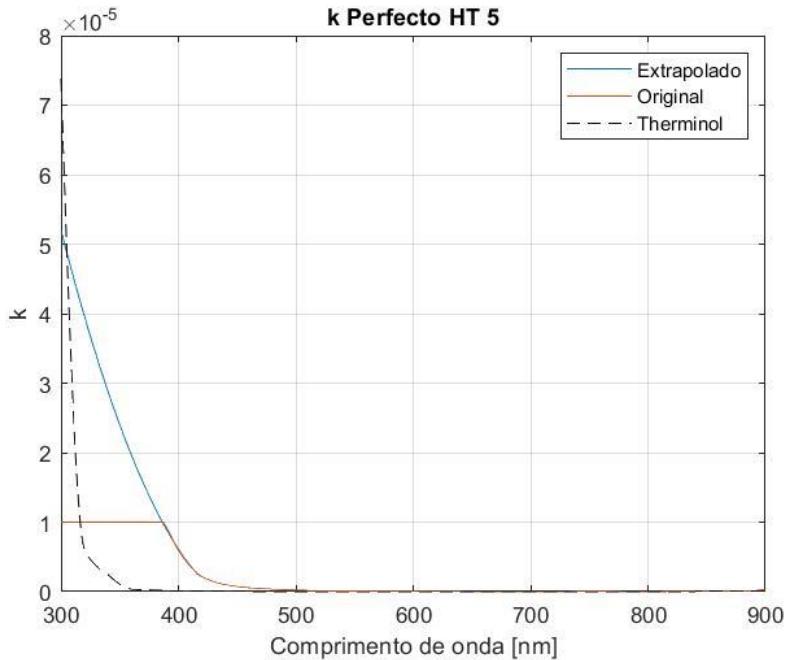


Figura 4.3 - Determinação do coeficiente de extinção do óleo térmico Perfecto HT 5.

No gráfico Figura 4.4 é apresentada a comparação entre os valores da transmissividade espectral do óleo térmico Perfecto HT 5 obtidos experimentalmente e os previstos pelo modelo das três camadas com o valor do índice de refração e do coeficiente de extinção determinados como descrito acima. As duas curvas são substancialmente coincidentes, com um erro associado de apenas 0.06%.

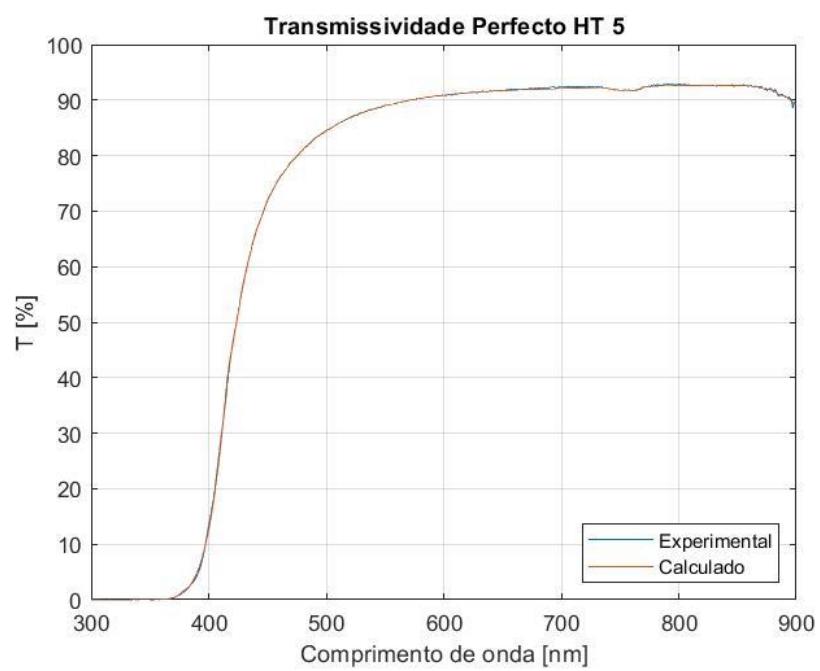


Figura 4.4 - Valores experimentais e calculados de transmissividade espectral do óleo térmico Perfecto HT 5 numa célula de sílica fundida.



## 5 Resultados e discussão

Os resultados relativos à transmissividade espectral nanofluidos com base água e base óleo térmico são reportados nas duas secções seguintes. Para determinar o erro associado às medições, foi utilizada a seguinte abordagem:

- i) o facto dos nanotubos de carbono apresentarem uma certa distribuição de tamanhos, 4-16 nm e 8-28 nm, respectivamente, mas ter sido considerado apenas o seu valor médio (10 nm e 18 nm), constitui uma fonte de erro quando se comparam os valores experimentais com os valores previstos pelo modelo;
- ii) a incerteza relativa à concentração volumétrica de nanopartículas foi estimada como a razão entre a resolução da balança utilizada para a preparação dos nanofluidos (0.1 mg) e a quantidade de nanopartículas pesadas (1.1 mg no caso das amostras com diâmetro médio 18 nm e 1.2 mg no caso das amostras com diâmetro médio 10 nm). Foi também assumido para o valor da densidade dos MWCNT fornecidos pelo fabricante (2.2 g/ml para as amostras com diâmetro médio 18 nm e 2.4 g/ml no caso das amostras com diâmetro médio 10 nm) uma incerteza absoluta igual ao último algarismo significativo.
- iii) o índice de refração dos MWCNT na forma de nanopartículas não está disponível na literatura, mas apenas para filme fino [30]. Para contornar essa falta, foi utilizado para os MWCNT o mesmo índice de refração das nanopartículas de grafite. Com enquadrar o impacto desta aproximação foram adicionadas bandas de incerteza de 10% e 20%, tanto na parte real como na parte imaginária do índice de refração, cujos impactos na transmissividade da amostra foram também representados nos gráficos das secções seguintes. O caminho ótico experimental e modelado da amostra de nanofluidos testados é sempre de 1 cm e as características das células de sílica fundida utilizadas são as descritas na Secção 3.4.

### 5.1 Nanofluidos com água como fluido base

Nesta secção são reportados os resultados de transmissividade espectral das amostras A, B, C e D. Os resultados para a transmissividade das amostra A, B, C e D são representados de seguida na Figura 5.1, Figura 5.2, Figura 5.3 e Figura 5.4, respetivamente.

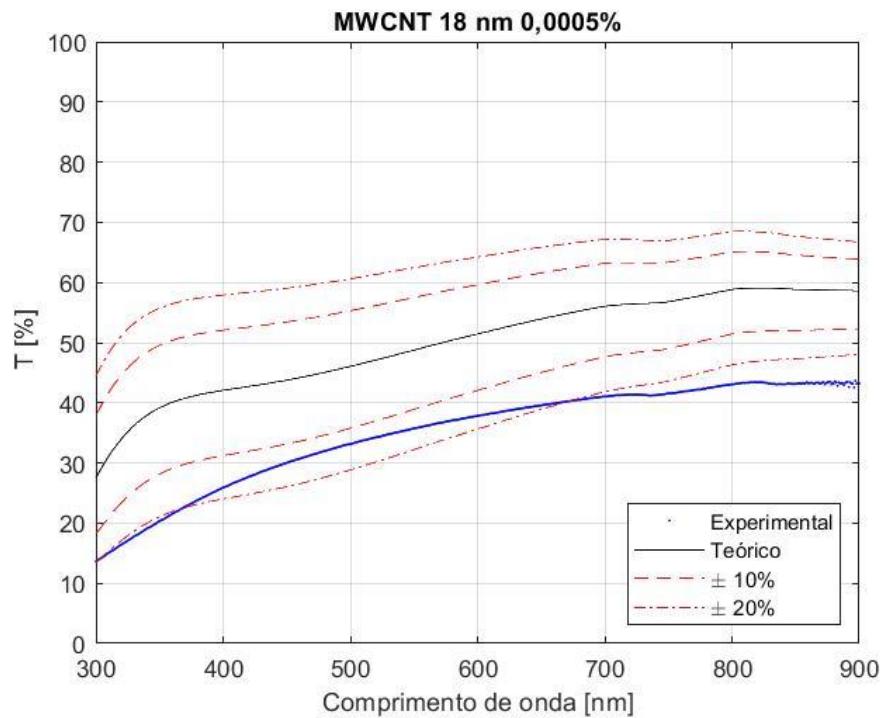


Figura 5.1 -Transmissividade experimental e modelada de uma amostra de nanofluido com base água e nanopartículas de MWCNT ( $D = 18 \text{ nm}$ ,  $f_v = 0,0005\%$ ) – Amostra A.

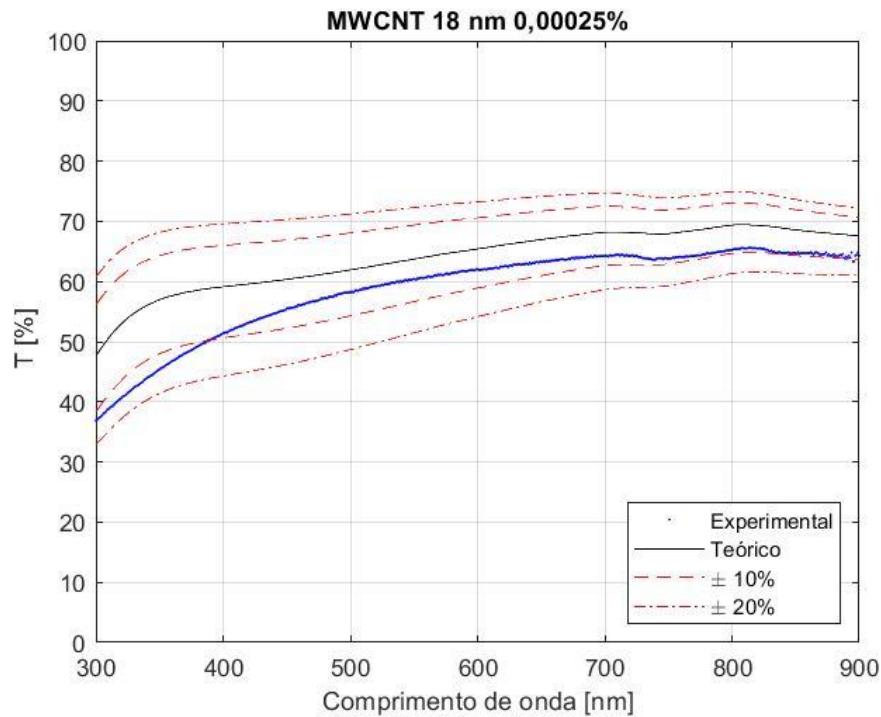


Figura 5.2 - Transmissividade experimental e modelada de uma amostra de nanofluido com base água e nanopartículas de MWCNT ( $D = 18 \text{ nm}$ ,  $f_v = 0,00025\%$ ) – Amostra B

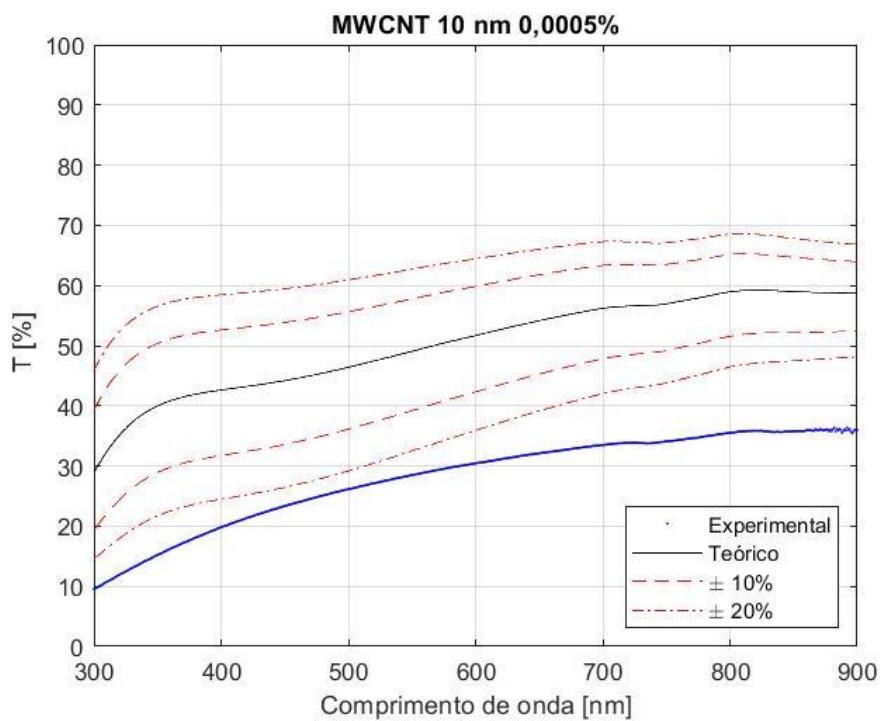


Figura 5.3 - Transmissividade experimental e modelada de uma amostra de nanofluido com base água e nanopartículas de MWCNT ( $D = 10 \text{ nm}$ ,  $f_v = 0,0005\%$ ) – Amostra C

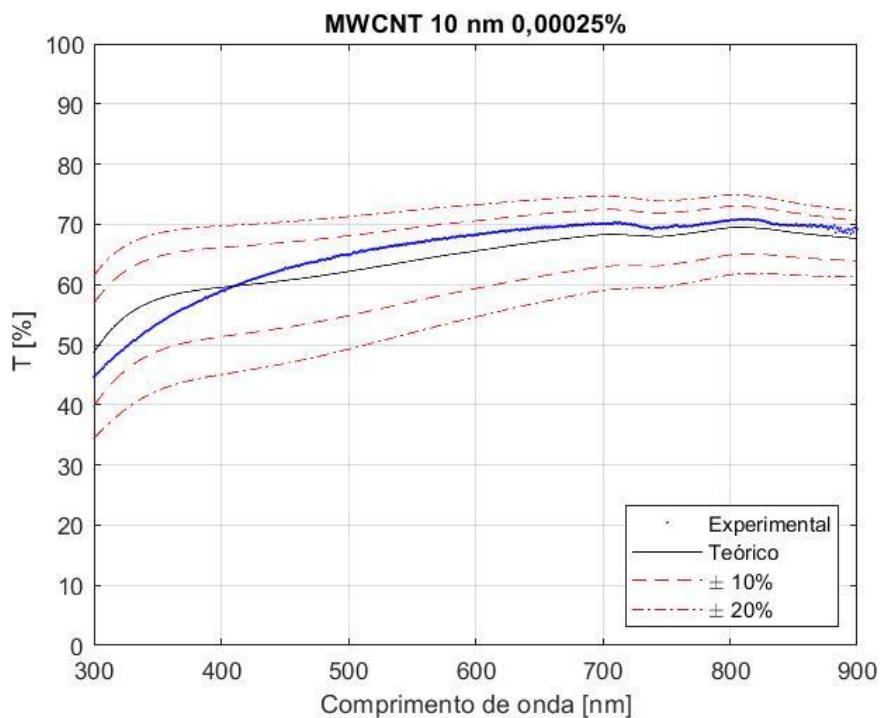


Figura 5.4 - Transmissividade experimental e modelada de uma amostra de nanofluido com base água e nanopartículas de MWCNT ( $D = 10 \text{ nm}$ ,  $f_v = 0,00025\%$ ) – Amostra D

Na Tabela 5.1 é reportado o erro associado a estas quatro medições.

Tabela 5.1 - Diferença entre valores modelados e experimentais de transmissividade das amostras de nanofluidos com água como fluido base.

Amostra	Erro (%)
A	29.98
B	8.10
C	44.16
D	3.43

Pode ser observado tanto nos gráficos das figuras anteriores como na Tabela 5.1, que o erro associado às medições diminui com o aumento do tamanho das nanopartículas e com a diminuição da sua concentração volumétrica. Apenas os erros associados às amostras B e D apresentam um andamento aparentemente contraditório (seria esperado que o erro da amostra D, que apresenta tamanho menor, fosse superior ao erro da amostra B, que apresenta tamanho maior); contudo, as diferentes características dos dois tipos de nanopartículas utilizadas (conforme Tabela 3.1) de ser uma explicação possível.

No caso da amostra D (diâmetro 10 nm e concentração 0.00025%), uma diferença máxima de 10% entre o índice de refração da grafite e o índice de refração dos nanotubos de carbono, além das incertezas associadas à concentração e à densidade dos MWCNT, é suficiente para explicar a diferença entre os valores experimentais e modelados em todo o espectro analisado. Já na amostra B (18 nm, 0.00025%) a mesma interpretação é válida à exceção da banda entre 300 e 392 nm.

Pelo contrário, nas amostras A e C (concentração de 0.0005%), nem uma diferença máxima de 10% entre o índice de refração da grafite e o índice de refração dos nanotubos de carbono, além das incertezas associadas à concentração e à densidade dos MWCNT, é suficiente a explicar a diferença entre os valores experimentais e modelados em todo o espectro analisado. No caso da amostra A, uma diferença de 20% entre os índices de refração explicaria a discrepância observada apenas no intervalo entre 375 e 673 nm, enquanto na amostra C os valores da transmissividade experimental estão sensivelmente abaixo do esperado mesmo com este valor de diferença entre os índices de refração.

Os resultados obtidos estão também de acordo com a análise feita na Secção 2.4, isto é, que a utilização das propriedades efetivas do nanofluido para a determinação da refletividade nas

interfaces dos dois lados da célula é tanto mais precisa quanto a concentração é baixa e o tamanho das nanopartículas é alto. Esta consideração leva-nos a acreditar que esta seja a principal causa do erro mais elevado associado aos resultados do modelo para uma concentração de 0.0005% quando comparado com os valores experimentais.

## 5.2 Nanofluidos com óleo térmico como fluido base

Nesta secção são reportados os resultados de transmissividade espectral das amostras E, F, G e H. Os resultados da transmissividade das amostras E, F, G, e H são representados na Figura 5.5, Figura 5.6, Figura 5.7 e Figura 5.8, respetivamente.

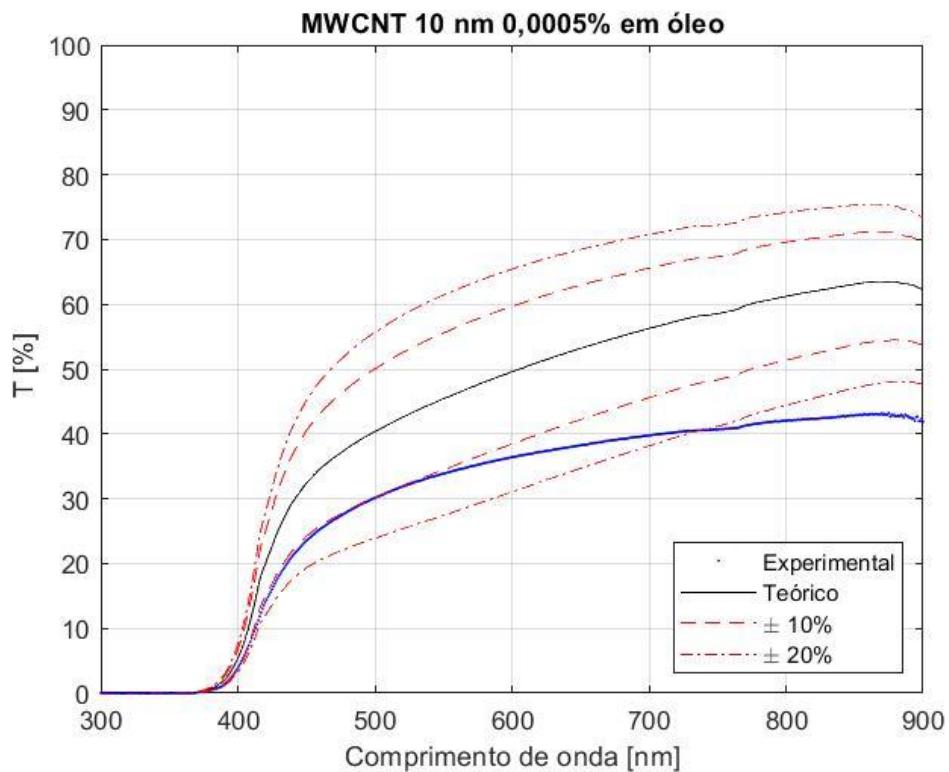


Figura 5.5 - Transmissividade experimental e modelada de uma amostra de nanofluido com base óleo térmico e nanopartículas de MWCNT ( $D = 10\text{ nm}$ ,  $f_v = 0,0005\%$ ) – Amostra E

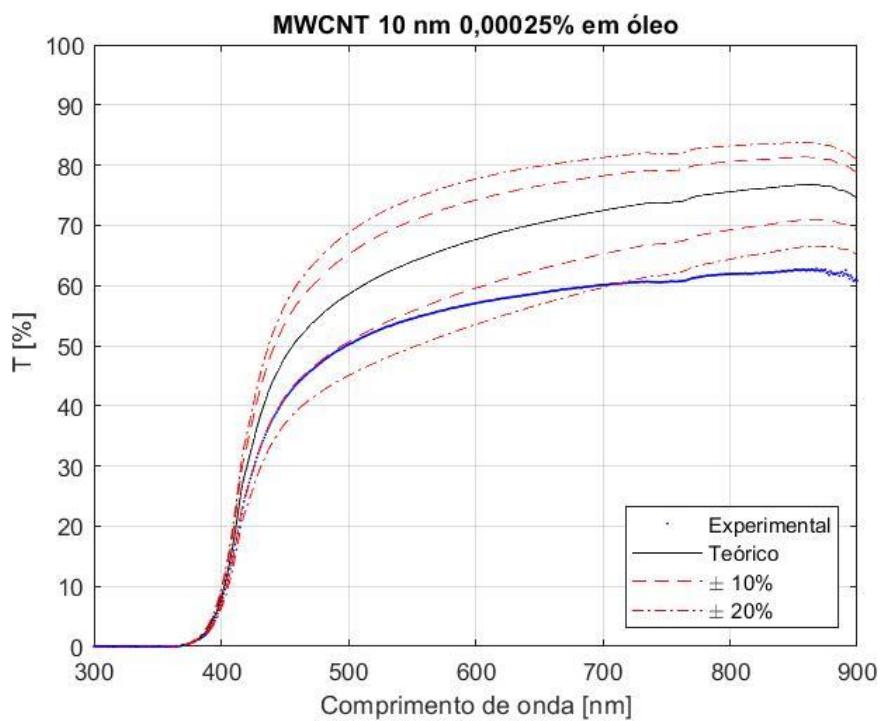


Figura 5.6 - Transmissividade experimental e modelada de uma amostra de nanofluido com base óleo térmico e nanopartículas de MWCNT ( $D = 10\text{ nm}$ ,  $f_v = 0,00025\%$ ) – Amostra F

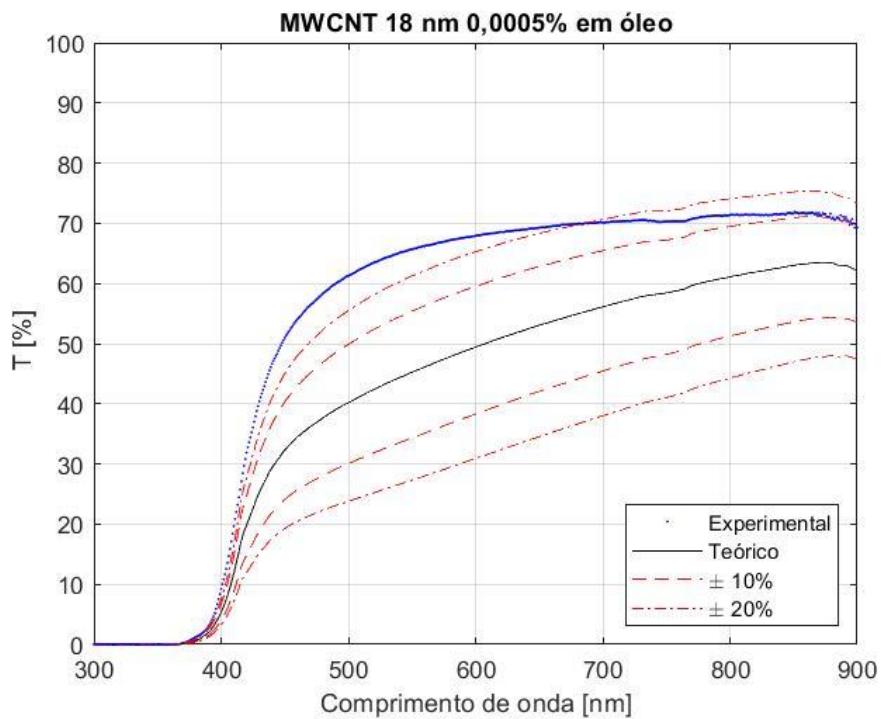


Figura 5.7 - Transmissividade experimental e modelada de uma amostra de nanofluido com base óleo térmico e nanopartículas de MWCNT ( $D = 18\text{ nm}$ ,  $f_v = 0,0005\%$ ) – Amostra G

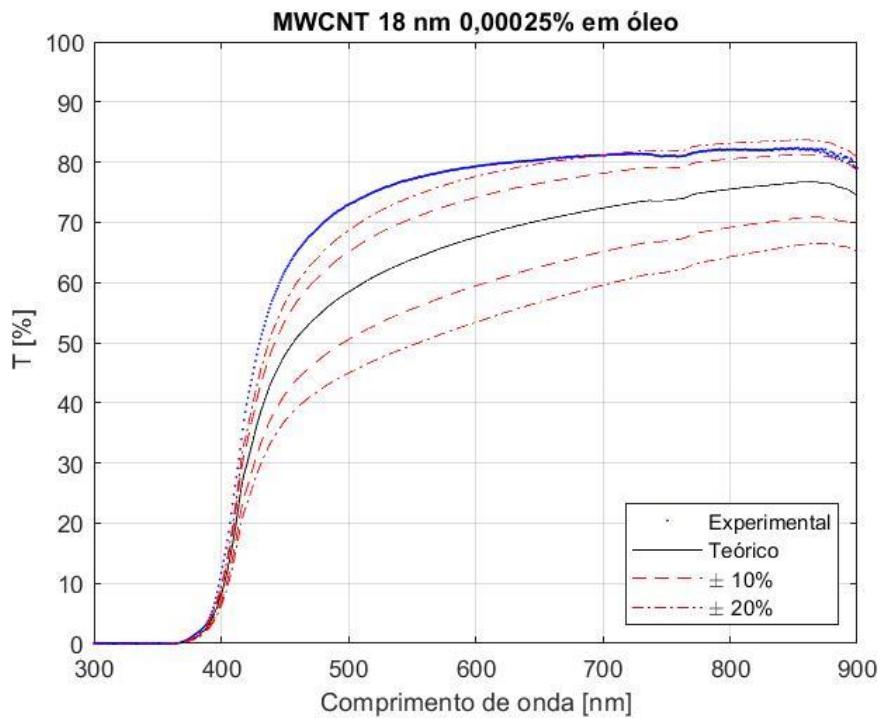


Figura 5.8 - Transmissividade experimental e modelada de uma amostra de nanofluido com base óleo térmico e nanopartículas de MWCNT ( $D = 18 \text{ nm}$ ,  $f_v = 0,00025\%$ ) – Amostra H

Na Tabela 5.2 é reportado o erro associado a estas quatro medições.

Tabela 5.2 - Diferença entre valores modelados e experimentais de transmissividade das amostras de nanofluidos com óleo térmico como fluido base.

Amostra	Erro (%)
E	29.09
F	16.56
G	29.71
H	15.05

Tal como no caso dos resultados obtidos com as amostras com água como fluido base, o erro associado às medições diminui com o aumento do tamanho das nanopartículas e com a diminuição da sua concentração volumétrica. Apenas os erros associados às amostras E e G apresentam um andamento aparentemente contraditório (seria esperado que o erro da amostra E, que apresenta tamanho menor, fosse superior ao erro da amostra F, que apresenta tamanho maior). No entanto, a diferença entre os erros medidos é tão pequena (0.62%) que poderia ser explicada com as outras aproximações e simplificações assumidas a propósito da análise geral dos erros, como descrito na parte inicial deste capítulo.

É interessante observar como com a exceção da parte do espectro em que a adição de nanopartículas não poderia fazer algumas diferença, isto é, na parte do espectro em que apenas o óleo puro consegue realizar absorção total num caminho ótico de 1 cm, as amostras E e F (fluído base óleo, diâmetro médio de 10 nm) apresentaram transmissividades experimentais abaixo do esperado, enquanto as amostras G e H (fluído base óleo, diâmetro médio de 18 nm) apresentaram transmissividades experimentais acima do esperado. Uma possível explicação deste comportamento pode ser encontrada na diferente distribuição de tamanho das partículas, que é muito mais ampla nas partículas com tamanho médio 18 nm (8-28 nm) do que nas partículas com tamanho médio 10 nm (4-16 nm).

Comparando as medições B e D (fluído base água, concentração de 0.00025%) com as medições F e H (fluído base óleo, concentração de 0.00025%), é possível observar como o erro associado a estas últimas duas é sensivelmente mais alto. Este aumento pode ser imputado à incerteza na determinação do índice de refração e do coeficiente de extinção do óleo, quantidades que foram determinadas através do algoritmo descrito na Secção 4.2, em relação às mesmas quantidades para o caso da água, que são bem conhecidas e objeto de numerosos estudos.

Finalmente, apesar de não ter sido referido no início como fonte de erro, por não ser facilmente quantificável, uma possível origem dos desvios entre os resultados do modelo em relação aos valores experimentais está relacionada com a estabilidade dos nanofluidos e a possível aglomeração das nanopartículas, formando aglomerados com dimensão da ordem dos micrómetros, o que afeta as propriedades do fluido. De modo a despistar esta fonte de erro, seria necessário ter feito vários testes para nanofluidos produzidos com diferentes tempos de sonificação e com e sem controlo de temperatura. Estes requisitos no procedimento de formação dos nanofluidos e a sua estabilidade deverá igualmente depender da dimensão das partículas e da sua concentração, pelo que esses ensaios deveriam ser replicados para diferentes combinações desses dois parâmetros.

## 6 Conclusões e trabalhos futuros

Nesta dissertação foram analisadas as propriedades de nanofluidos com vista à sua utilização para a absorção volumétrica de radiação solar em receptores térmicos de absorção direta, podendo assim evitar a utilização de placas absorvedoras, com uma importante economia de material e um aumento de eficiência. Esta análise foi feita considerando a resposta espectral das substâncias que constituem o nanofluido, tendo sido observado experimentalmente que, com um caminho óptico de 1 cm, a adição de uma concentração de apenas 0.00025% em volume de nanopartículas de MWCNT torna possível alcançar um valor de absorção de até 60% utilizando água como fluido de base na banda espectral de 300 a 900 nm. Foi constatado que a água apresenta uma absorção mais uniforme em todo o espectro objeto da análise, enquanto o óleo Perfecto HT 5 apresenta uma região de absorvidade na banda de comprimentos de onda entre 300 e 450 nm.

Na determinação teórica da transmissividade de um nanofluido, o modelo proposto por Bohren and Duffman [25] para um nanofluido heterogéneo e o modelo de um nanofluido homogéneo com propriedades efetivas foram confrontados, obtendo-se diferenças entre eles que variam de acordo com a concentração de partículas e o seu tamanho, podendo no melhor caso entre as situações analisadas chegar a um valor inferior a 2%.

Para investigar a transmissividade de um nanofluido contido numa célula, foi aplicado o modelo de Kramers-Kronig, previamente validado com sucesso numa medição da transmissividade de um líquido cujas propriedades ópticas são bem conhecidas (água deionizada), obtendo-se uma diferença entre os dados previstos e os dados experimentais de apenas 0.12%. Em seguida, o mesmo modelo, com a utilização conjunta das propriedades efetivas do nanofluido no cálculo da refletância nas interfaces do fluido e das paredes que o contêm, foi utilizado para estimar a transmissividade de oito amostras de nanofluido formado por água ou óleo térmico Perfecto HT 5 como fluido base e nanopartículas de MWCNT de diferentes diâmetros médios (10 e 18 nm) e em diferentes concentrações (0,00025 e 0,0005 %V/V).

A determinação do índice de refração do óleo térmico utilizado, necessário para o modelo, e que não está disponível na literatura, exigiu a construção de um algoritmo para a sua estimativa utilizando os dados experimentais de transmissividade espectral. Os dados estimados pelo algoritmo mostraram uma muito boa concordância com as medidas experimentais (diferença de 0.06%) sendo, no entanto, necessário melhorar a precisão das medições, especialmente nos comprimentos de onda na gama do ultravioleta, onde o óleo consegue absorver toda a radiação no

caminho óptico de 1 cm. É esperado que futuras medições, com caminhos ópticos menores de forma a não chegar ao valor de transmissividade nulo, possam melhorar a estimativa do coeficiente de extinção do óleo térmico.

A comparação entre a transmissividade experimental das oito amostras de nanofluido produzidas com os valores previstos pelo modelo utilizado mostrou como a concordância dos valores modelados é melhor (diferenças que chegaram a ser de 3.43% numa das amostras) no caso de partículas maiores e concentrações mais baixas. Já em outras medições, especialmente as relativas ao óleo térmico como fluido de base e com a concentração de MWCNT de 0.0005%, a concordância entre os valores modelados e os valores observados não foi tão boa. As causas destas diferenças são imputáveis aos seguintes fatores:

- não é conhecida com exatidão a distribuição de tamanho das partículas de MWCNT, apenas o intervalo de distribuição, tendo sido considerado nesta análise apenas o seu valor médio;
- podem ter ocorrido efeitos de aglomeração das partículas, apesar das amostras terem sido sonificadas por 30 minutos antes de cada medição;
- não perfeita pureza das amostras (cinzas declaradas pelo fabricante de 1.5% em peso para os MWCNT de tamanho médio 10 nm e 9% em peso para os de 18 nm);
- o índice de refração dos MWCNT, desconhecido para a estrutura de nanopartículas, foi assumido igual ao da grafite. Forram incluídas bandas de incerteza nos gráficos de transmissividade para ter em conta este aspeto;
- erro associado à medição da massa de MWCNT necessária para a produção das amostras e erro associado à sua densidade média;
- erro associado ao algoritmo para a determinação do índice de refração do óleo.

Tendo em conta o trabalho realizado e os resultados alcançados, sugerimos como temas de trabalhos futuros: o uso do método DOPTM, já descrito na literatura, para a determinação do índice de refração do óleo (sendo necessário o uso de duas células com caminhos ópticos diferentes, de preferência um deles menor do que 10 mm, de forma a não alcançar uma transmissividade igual a 0 nos comprimentos de onda do ultravioleta e melhorar portanto a determinação do coeficiente de extinção); a realização de medições com valores de concentração volumétrica de MWCNT menores, de forma a melhorar o erro associado às medições e poder validar com melhor precisão o uso do

modelo de Kramers-Kronig em conjunto com o modelo das propriedades efetivas de um nanofluido; a investigação do impacto que a distribuição de tamanho das partículas tem na determinação da transmissividade espectral. Relativamente a um aspecto mais prático da preparação dos nanofluidos, sugerimos que na preparação de amostras de nanofluido estas sejam preparadas em maior quantidade e/ou com uma balança de maior precisão, de forma a minimizar o erro associado à medição da massa de nanopartículas a serem dispersadas no fluido de base.



## Referências

[1] S. Kalogirou, Solar energy engineering: processes and systems, Second edition. Amsterdam ; Boston: Elsevier, AP, Academic Press is an imprint of Elsevier, 2014.

[2] E. E. Michaelides, «Transport properties of nanofluids. A critical review», *J. Non-Equilib. Thermodyn.*, vol. 38, n. 1, pp. 1–79, Jan. 2013, doi: 10.1515/jnetdy-2012-0023.

[3] S. U. S. Choi e J. A. Eastman, «ENHANCING THERMAL CONDUCTIVITY OF FLUIDS WITH NANOPARTICLES», p. 9.

[4] X. Jin, G. Lin, A. Zeiny, H. Jin, L. Bai, e D. Wen, «Solar photothermal conversion characteristics of hybrid nanofluids: An experimental and numerical study», *Renew. Energy*, vol. 141, pp. 937–949, Out. 2019, doi: 10.1016/j.renene.2019.04.016.

[5] M. Chopkar, S. Sudarshan, P. K. Das, e I. Manna, «Effect of Particle Size on Thermal Conductivity of Nanofluid», *Metall. Mater. Trans. A*, vol. 39, n. 7, pp. 1535–1542, Jul. 2008, doi: 10.1007/s11661-007-9444-7.

[6] M. J. Biercuk, M. C. Llaguno, M. Radosavljevic, J. K. Hyun, A. T. Johnson, e J. E. Fischer, «Carbon nanotube composites for thermal management», *Appl. Phys. Lett.*, vol. 80, n. 15, pp. 2767–2769, Abr. 2002, doi: 10.1063/1.1469696.

[7] M. C. Llaguno, «Thermal conductivity of single wall carbon nanotubes: Diameter and annealing dependence», em AIP Conference Proceedings, Kirchberg, Tirol (Austria), 2001, vol. 591, pp. 384–387. doi: 10.1063/1.1426893.

[8] H. E. Patel, S. K. Das, T. Sundararajan, A. Sreekumaran Nair, B. George, e T. Pradeep, «Thermal conductivities of naked and monolayer protected metal nanoparticle based nanofluids: Manifestation of anomalous enhancement and chemical effects», *Appl. Phys. Lett.*, vol. 83, n. 14, pp. 2931–2933, Out. 2003, doi: 10.1063/1.1602578.

[9] G. K. Batchelor, «The effect of Brownian motion on the bulk stress in a suspension of spherical particles», *J. Fluid Mech.*, vol. 83, n. 1, pp. 97–117, Nov. 1977, doi: 10.1017/S0022112077001062.

[10] X. C. Li, J. M. Zhao, L. H. Liu, e J. Y. Tan, «Optical properties of edible oils within spectral range from 300 to 2500 nm determined by double optical pathlength transmission method», *Appl. Opt.*, vol. 54, n. 13, p. 3886, Mai. 2015, doi: 10.1364/AO.54.003886.

[11] V. Y. Rudyak e A. V. Minakov, «Thermophysical properties of nanofluids», p. 12.

[12] A. H. Elsheikh, S. W. Sharshir, M. E. Mostafa, F. A. Essa, e M. K. Ahmed Ali, «Applications of nanofluids in solar energy: A review of recent advances», *Renew. Sustain. Energy Rev.*, vol. 82, pp. 3483–3502, Fev. 2018, doi: 10.1016/j.rser.2017.10.108.

[13] Z. Said, M. H. Sajid, R. Saidur, G. A. Mahdiraji, e N. A. Rahim, «Evaluating the Optical Properties of TiO<sub>2</sub> Nanofluid for a Direct Absorption Solar Collector», *Numer. Heat Transf. Part Appl.*, vol. 67, n. 9, pp. 1010–1027, Mai. 2015, doi: 10.1080/10407782.2014.955344.

[14] T. P. Otanicar, P. E. Phelan, R. S. Prasher, G. Rosengarten, e R. A. Taylor, «Nanofluid-based direct absorption solar collector», *J. Renew. Sustain. Energy*, vol. 2, n. 3, p. 033102, Mai. 2010, doi: 10.1063/1.3429737.

[15] Q. He, S. Zeng, e S. Wang, «Experimental investigation on the efficiency of flat-plate solar collectors with nanofluids», *Appl. Therm. Eng.*, vol. 88, pp. 165–171, Set. 2015, doi: 10.1016/j.applthermaleng.2014.09.053.

[16] B. J. Lee, K. Park, T. Walsh, e L. Xu, «Radiative Heat Transfer Analysis in Plasmonic Nanofluids for Direct Solar Thermal Absorption», *J. Sol. Energy Eng.*, vol. 134, n. 2, p. 021009, Mai. 2012, doi: 10.1115/1.4005756.

[17] R. A. Taylor, T. Otanicar, e G. Rosengarten, «Nanofluid-based optical filter optimization for PV/T systems», *Light Sci. Appl.*, vol. 1, n. 10, pp. e34–e34, Out. 2012, doi: 10.1038/lsa.2012.34.

[18] Y. R. Anand, M. R. V. Kumar, D. R. Rudramoorthy, e P. G. Student, «Simulation and Analysis of Thermal Efficiency improvement of Solar PV module by Spectral Absorption using Water», p. 7.

[19] N. A. C. Sidik, H. A. Mohammed, O. A. Alawi, e S. Samion, «A review on preparation methods and challenges of nanofluids», *Int. Commun. Heat Mass Transf.*, vol. 54, pp. 115–125, Mai. 2014, doi: 10.1016/j.icheatmasstransfer.2014.03.002.

[20] D. S. Saidina, M. Z. Abdullah, e M. Hussin, «Metal oxide nanofluids in electronic cooling: a review», *J. Mater. Sci. Mater. Electron.*, vol. 31, n. 6, pp. 4381–4398, Mar. 2020, doi: 10.1007/s10854-020-03020-7.

[21] S. Chakraborty e P. K. Panigrahi, «Stability of nanofluid: A review», *Appl. Therm. Eng.*, vol. 174, p. 115259, Jun. 2020, doi: 10.1016/j.applthermaleng.2020.115259.

[22] A. Alirezaie, M. H. Hajmohammad, M. R. Hassani Ahangar, e M. Hemmat Esfe, «Price-performance evaluation of thermal conductivity enhancement of nanofluids with different particle sizes», *Appl. Therm. Eng.*, vol. 128, pp. 373–380, Jan. 2018, doi: 10.1016/j.applthermaleng.2017.08.143.

[23] M. F. Modest, «RADIATIVE HEAT TRANSFER», p. 845.

[24] H. Moosmüller e C. M. Sorensen, «Single scattering albedo of homogeneous, spherical particles in the transition regime», *J. Quant. Spectrosc. Radiat. Transf.*, vol. 219, pp. 333–338, Nov. 2018, doi: 10.1016/j.jqsrt.2018.08.015.

[25] C. F. Bohren e D. R. Huffman, *Absorption and scattering of light by small particles*. Weinheim: Wiley-VCH, 2004.

[26] Y. Fang et al., «(INVITED) Methods for determining the refractive indices and thermo-optic coefficients of chalcogenide glasses at MIR wavelengths», *Opt. Mater. X*, vol. 2, p. 100030, Mai. 2019, doi: 10.1016/j.omx.2019.100030.

[27] M. Daimon e A. Masumura, «Measurement of the refractive index of distilled water from the near-infrared region to the ultraviolet region», *Appl. Opt.*, vol. 46, n. 18, p. 3811, Jun. 2007, doi: 10.1364/AO.46.003811.

[28] M. U. Sajid e Y. Bicer, «Nanofluids as solar spectrum splitters: A critical review», *Sol. Energy*, vol. 207, pp. 974–1001, Set. 2020, doi: 10.1016/j.solener.2020.07.009.

[29] A. B. Djurišić e E. H. Li, «Optical properties of graphite», *J. Appl. Phys.*, vol. 85, n. 10, pp. 7404–7410, Mai. 1999, doi: 10.1063/1.369370.

[30] G. A. Ermolaev, A. P. Tsapenko, V. S. Volkov, A. S. Anisimov, Y. G. Gladush, e A. G. Nasibulin, «Express determination of thickness and dielectric function of single-walled carbon nanotube films», *Appl. Phys. Lett.*, vol. 116, n. 23, p. 231103, Jun. 2020, doi: 10.1063/5.0012933.

[31] O. A. Hussein, K. Habib, A. S. Muhsan, R. Saidur, O. A. Alawi, e T. K. Ibrahim, «Thermal performance enhancement of a flat plate solar collector using hybrid nanofluid», *Sol. Energy*, vol. 204, pp. 208–222, Jul. 2020, doi: 10.1016/j.solener.2020.04.034.

[32] D. Figueiredo, Characterization of Carbon Nanotubes dispersions for application in soil stabilization, Master's thesis, Faculty of Science and Technology, University of Coimbra, 2014.

[33] Castrol Lda., ficha técnica do óleo Perfecto HT 5. Disponível em: [https://msdspds.castrol.com/bpenglis/FusionPDS.nsf/Files/B7854044333136898025779600301F92/\\$File/Perfecto%20HT\\_5.pdf](https://msdspds.castrol.com/bpenglis/FusionPDS.nsf/Files/B7854044333136898025779600301F92/$File/Perfecto%20HT_5.pdf). Acessado em outubro 2021.

[34] A. Mayere, «Solar Powered Desalination», p. 201, 2011.

[35] T. Tidy, P. Canhoto, Modelling of volumetric solar receivers with nanoparticle suspensions, Masters in Solar Energy Engineering, Universidade de Évora, 2015.

[36] P.-W. Li e C. L. Chan, «Volume Sizing for Desired Energy Storage Tasks», em *Thermal Energy Storage Analyses and Designs*, Elsevier, 2017, pp. 199–213. doi: 10.1016/B978-0-12-805344-7.00006-7.

[37] B. Hoffschmidt, S. Alexopoulos, J. Götsche, M. Sauerborn, e O. Kaufhold, «High Concentration Solar Collectors», em *Comprehensive Renewable Energy*, Elsevier, 2012, pp. 165–209. doi: 10.1016/B978-0-08-087872-0.00306-1.

[38] T. P. Otanicar, P. E. Phelan, e J. S. Golden, «Optical properties of liquids for direct absorption solar thermal energy systems», *Sol. Energy*, vol. 83, n. 7, pp. 969–977, Jul. 2009, doi: 10.1016/j.solener.2008.12.009.

[39] Hellma Analytics, ficha técnica. Disponível em: [https://www.hellma.com/en/laboratory-supplies/cuvettes/cuvette-finder/cuvette/?tx\\_rhellma\\_cuvetteplugin%5Bcuvette%5D=208&tx\\_rhellma\\_cuvetteplugin%5Baction%5D=show&tx\\_rhellma\\_cuvetteplugin%5Bcontroller%5D=Cuvette&cHash=165b1e02ba2756d7690aa1c8b591a0f9](https://www.hellma.com/en/laboratory-supplies/cuvettes/cuvette-finder/cuvette/?tx_rhellma_cuvetteplugin%5Bcuvette%5D=208&tx_rhellma_cuvetteplugin%5Baction%5D=show&tx_rhellma_cuvetteplugin%5Bcontroller%5D=Cuvette&cHash=165b1e02ba2756d7690aa1c8b591a0f9). Acessado em outubro 2021