

UNIVERSIDADE FEDERAL DE SANTA CATARINA CAMPUS TRINDADE PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA QUÍMICA

Letícia de Matos da Silveira

Estabilidade e propriedades reológicas de querosene de aviação incorporadas com nanopartículas de carbono

Florianópolis 2021 Letícia de Matos da Silveira

Estabilidade e propriedades reológicas de querosene de aviação incorporadas com nanopartículas de carbono

Dissertação submetido(a) ao Programa de Pósgraduação em Engenharia Química da Universidade Federal de Santa Catarina para a obtenção do título de Mestre em Engenharia Química. Orientador: Prof. Dr. Agenor De Noni Junior Coorientadores: Prof. Dr. Dachamir Hotza e Prof. Dr. Amir Antônio Martins de Oliveira Jr

Florianópolis 2021

Ficha de identificação da obra elaborada pelo autor,

através do Programa de Geração Automática da Biblioteca Universitária da UFSC.

Silveira, Letícia Estabilidade e propriedades reológicas de querosene de aviação incorporadas com nanopartículas de carbono / Letícia Silveira ; orientador, Agenor De Noni Jr, coorientador, Dachamir Hotza, 2021. 71 p. Dissertação (mestrado) - Universidade Federal de Santa Catarina, Centro Tecnológico, Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química, Florianópolis, 2021. Inclui referências. 1. Engenharia Química. 2. Nano fluidos. 3. Surfactante. 4. Nano tubos de carbono. 5. Viscosidade. I. De Noni Jr, Agenor. II. Hotza, Dachamir . III. Universidade Federal de Santa Catarina. Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química. IV. Título. Letícia de Matos da Silveira

Estabilidade e propriedades reológicas de querosene de aviação incorporadas com nanopartículas de carbono

O presente trabalho em nível de mestrado foi avaliado e aprovado por banca examinadora composta pelos seguintes membros:

Prof. Bruno Francisco Oechsler, Dr. Universidade Federal de Santa Catarina

Prof. Edimilson Jesus de Oliveira, Dr. Universidade Federal de Santa Catarina

Certificamos que esta é a **versão original e final** do trabalho de conclusão que foi julgado adequado para obtenção do título de mestre em Engenharia Química.

Prof. Dr.(a) Débora de Oliveira Coordenador(a) do Programa.

Prof. Dr. Agenor De Noni Jr. Orientador

Florianópolis, 16 de agosto de 2021.

Este trabalho é dedicado à minha família.

AGRADECIMENTOS

Aos meus pais, Bernadete Silveira, Elói Silveira e ao meu irmão Elói, e à toda minha família, obrigada por sempre acreditarem em mim.

Ao meu parceiro, Marcelo Bauer, pelo apoio incondicional.

Aos meus orientadores Prof. Dr. Agenor De Noni Jr, Prof. Dr. Dachamir Hotza e Prof. Dr. Amir Antônio Martins de Oliveira Jr e demais docentes do Programa de Pós-graduação em Engenharia Química (POSENQ), pelos ensinamentos.

Aos colegas de pós-graduação: Thayli, Heloisa, José Marcelo, Filipe, Andressa, agradeço os aprendizados e amizade.

À Universidade Federal de Santa Catarina (UFSC), aos colegas do Laboratório de Processamento Cerâmico (ProCer), ao Laboratório de Materiais Cerâmicos e Compósitos (CERMAT), em especial à Letícia, ao Laboratório de Controle e Processos de Polimerização (LCP), em especial à Daniela Bresolin, ao Laboratório Interdisciplinar para o Desenvolvimento de Nanoestruturas (LINDEN), em especial à Aline, ao Laboratório de Materiais (LabMAT), em especial ao Gabriel e Daniel, à Central de Análises (EQA), ao Fábio do Laboratório de Valorização de Resíduos (LabValora), localizado na Universidade do Extremo Sul Catarinense (UNESC), pela oportunidade e disponibilidade.

À Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior (CAPES), pela concessão da bolsa de estudos.

Às amigas que acompanharam de essa trajetória: Alessandra M., Andresa, Andrieli, Camila, Daniela, Kananda, Luize, Renata, Sílvia e Verônica, muitas vezes vocês foram meu suporte, acreditaram em mim mais que eu mesma, ou simplesmente estiveram lá quando precisei. E ainda, à família Rotaract Club de Criciúma.

Muito obrigada!

O sucesso é medido não tanto pela posição que se atinge na vida, mas sim pelos obstáculos que tiveram que ser superados em sua busca. (Booker T. Washington, 1856-1915)

RESUMO

Um fator muito importante para a aplicação de nano-combustíveis está na sua estabilidade. A estabilidade está associada tanto à segregação das nanopartículas adicionadas quanto pela formação de novas partículas como resultado de eventual aceleração na degradação termo oxidativa do combustível. A presença dessas partículas e surfactante com objetivo de estabilizá-las pode resultar em mudanças nas propriedades do combustível. Neste sentido, uma investigação experimental foi conduzida para estabelecer os efeitos de nanopartículas como aditivos sobre a estabilidade de suspensões em querosene de aviação. Os nano-combustíveis foram preparados em níveis distintos de concentração de nanopartículas (0-100 ppm) e surfactante (0-2 vol.%). Também foram avaliados o efeito do surfactante nas características do combustível, como uma possível alternativa para evitar a sedimentação de partículas. A estabilidade e a distribuição de tamanho de partículas foram determinadas por análise de separação centrífuga, a viscosidade por reômetro rotacional e a tensão superficial por goniômetro, aplicando o método da gota pendente e os efeitos avaliados por análise de variância. Os resultados obtidos revelaram uma tendência a maior estabilidade em amostras com maior concentração de surfactante e nanopartículas. O comportamento reológico do combustível foi significativamente alterado com a adição de nanopartículas e surfactante, passando de comportamento Newtoniano para dilatante, sendo o surfactante de maior efeito no resultado. A tensão superficial não sofreu incremento significativo, apesar de observado um maior efeito da presença de nanopartículas do que o surfactante. Uma análise estatística demonstrou significância na interação entre os fatores surfactante e concentração de nanopartículas para as 3 variáveis de resposta (índice de instabilidade, viscosidade e tensão superficial), revelando a interação física de adsorção. A análise de FT-IR indicou que a dispersão por ultrassom não provocou degradação do combustível.

Palavras-chave: Nano-fluido. Surfactante. Nanopartículas de carbono.

ABSTRACT

An important factor for the application of Nano Fuels is its stability. Stability is associated both with the segregation of added nanoparticles and the formation of new particles because of an eventual acceleration in the thermo-oxidative degradation of the fuel. The presence of particles and surfactant to stabilize them can result in changes in fuel properties. In this sense, an experimental investigation was conducted to establish the effects of nanoparticles as additives on the stability of suspensions in aviation kerosene. The nanofuels were prepared at different concentration levels of nanoparticles (0-100 ppm) and surfactant (0-2 vol.%). The effect of the surfactant on fuel characteristics was also obtained, as a possible alternative to avoid particle sedimentation. Stability and particle size distribution were determined by centrifugal separation analysis, viscosity by rotational rheometer and surface tension by goniometer, applying the pendant drop method and the effects obtained by analysis of variance. The results obtained revealed a trend towards greater stability at the highest concentration of surfactant and nanoparticles. The rheological behavior of the fuel was changed with the addition of nanoparticles and surfactant, changing from Newtonian to dilating behavior, being the surfactant with the greatest effect on the result. Surface tension did not increase significantly, although a greater effect was observed from the presence of surfactant nanoparticles. A statistical analysis, significance in the interaction between surfactant factors and nanoparticle concentration for the 3 response variables (instability index, viscosity, and surface tension), revealing the physical interaction of adsorption. An FT-IR analysis indicates that ultrasonic dispersion did not cause fuel degradation.

Keywords: Nanofluids. Surfactant. Carbon nanoparticles.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 - Esquema de distribuição de tamanho e morfologia de estruturas nano
tubulares22
Figura 2 - Impressões típicas de diferentes tipos de dispersões registradas por uma
centrífuga analítica de resolução espacial (LUMiSizer)25
Figura 3 - Visão esquemática do recobrimento das partículas com surfactante26
Figura 4 - Curva de fluxo para vários sistemas
Figura 5 - Relação Viscosidade e taxa de cisalhamento
Figura 6 - Curvas de histerese de fluidos tixotrópicos e reopéticos
Figura 7 - Estrutura molecular do oleato de sorbitano (Span 80, C ₆₄ H ₁₂₄ O ₂₆)34
Figura 8 - Ilustração da operação do equipamento LUMiSizer
Figura 9 – Imagem de MEV para (a) MWCNT e (b) GCNF40
Figura 10 – Representação de um gráfico do equipamento LUMiSizer da amostra K0S-
50M
Figura 11 - Perfis de transmissão dos nano-combustíveis contendo MWCNT44
Figura 12 - Perfis de transmissão dos nano-combustíveis contendo GCNF45
Figura 13 - Perfis de transmissão de querosene e querosene com adição de
surfactante46
Figura 14 - Índice de instabilidade ao longo do tempo para (a) MWCNT e (b) GCNF.
Figura 15 - Perfis de tensão de cisalhamento de nano-combustíveis com (a) MWCNT
e (b) GCNF51
Figura 16 - Viscosidade das amostras de nano-combustível com (a) MWCNT e (b)
GCNF53
Figura 17 - Superfície de resposta da viscosidade das amostras de nano-combustível
sob alto cisalhamento (1000 s ⁻¹) para: (a) MWCNT e (b) GCNF55
Figura 18 - Comparação visual para as diferentes amostras de nano-combustível com
MWCNT
Figura 19 - Comparação visual para as diferentes amostras de nano-combustível com
GCNF
Figura 20 - Comparação visual para (a) K0S-0, (b)K1S-0 e (c) K2S-056

Figura 21 - Contorno de resposta da tensão superficial das amostras de nano-
combustível com (a) MWCNT e (b) GCNF57
Figura 22 - Espectrograma das amostras de querosene com e sem surfactante59
Figura 23 - Espectrograma das amostras com adição de (a) MWCNT e (b) GCNF60

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 - Densidade energética de alguns combustíveis e materiais que podem ser
adicionados como nanopartículas16
Tabela 2 - Concentrações de surfactantes usados na preparação de várias
suspensões por Shariatmadar e Pakdehi (2017)27
Tabela 3 – Descrição de algumas propriedades selecionadas para os materiais
empregados no estudo33
Tabela 4 – Planejamento da preparação dos nano-combustíveis
Tabela 5 - Distribuição de tamanho de partículas dos nano-combustíveis estabilizados.
41
Tabela 6 - Tabela ANOVA com efeitos principais e interações para índice de
instabilidade50
Tabela 7 – Tabela ANOVA com efeitos principais e interações para viscosidade54
Tabela 8 - Tabela ANOVA com efeitos principais e interações para tensão superficial.

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

ANOVA	Análise de variância
ATK	Aviation Turbine Kerosene
BET	Brunauer, Emmett e Teller (Área superficial)
CERMAT	Laboratório de Materiais Cerâmicos e Compósitos
CNT	Nano Tubos de Carbono
CTAB	Brometo de Cetrimônio
EQA	Departamento de Engenharia Química e de Alimentos
FTIR	Espectroscopia de Infravermelho por Transformada de Fourier
GCNF	Nano Fibras de Carbono
HRTEM	Microscopia Eletrônica de Transmissão de Alta Resolução
IDT	Instituto de Engenharia e Tecnologia
IPARQUE	Parque Científico e Tecnológico
LABMAT	Laboratório de Materiais
LCP	Laboratório de Controle e Processos Poliméricos
MEV	Microscopia Eletrônica de Varredura
MWCNT	Carbon Nanotube Multi-Walled
PG	propileno glicol
рН	Potencial de Hidrogênio
PROCER	Laboratório de Processamento Cerâmico
QAV-1	Querosene de Aviação
SPAN 80	Oleato de sorbitano
Tween	Polissorbato 60
UFSC	Universidade Federal de Santa Catarina
UNESC	Universidade do Extremo Sul Catarinense

LISTA DE SÍMBOLOS

- τ Tensão de cisalhamento
- μ_f Coeficiente de viscosidade
- $\dot{\gamma}$ Taxa de deformação por cisalhamento.

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO	15
1.1	OBJETIVOS	18
1.1.1	Objetivo Geral	18
1.1.2	Objetivos Específicos	19
2	ESTADO DA ARTE	20
2.1	NANO-COMBUSTÍVEIS	20
2.2	QUEROSENE	20
2.3	NANOPARTÍCULAS DE CARBONO	21
2.4	ESTABILIDADE	22
2.5	SURFACTANTE	25
2.6	TENSÃO SUPERFICIAL	28
2.7	REOLOGIA	29
3	MATERIAIS E MÉTODOS	33
3.1	MATERIAIS	33
3.2	MÉTODOS	34
3.2.1	Caracterização das Nanopartículas	34
3.2.1.1	Determinação da área superficial	34
3.2.1.2	Análise superficial (MEV)	34
3.2.2	Preparação da dispersão	35
3.3	CARACTERIZAÇÃO DE NANO-COMBUSTÍVEL	37
3.3.1	Caracterização das dispersões de nano-combustíveis	37
3.3.2	Reologia	39
3.3.3	Tensão Superficial	39
4	RESULTADOS E DISCUSSÃO	40
4.1.1	Eficiência dispersão	40
4.1.2	Estabilidade do nano-combustível	42

4.1.3	Reologia	50
4.1.4	Tensão superficial	56
4.1.5	Identificação de grupos funcionais	58
5	CONCLUSÃO	61
	REFERÊNCIAS	63

1 INTRODUÇÃO

Nano-fluidos são compostos em fase líquida com adição intencional de nanopartículas. Desde a década de 1980, essa área vem sendo explorada e uma nova classe de fluidos de transferência de calor foi proposta devido ao seu potencial para obter maior condutividade térmica (GHAMARI; RATNER, 2017). Em muitas áreas (manufatura, resfriamento, eletrônica e mais) diversos estudos têm sido relacionados ao uso de nano-fluidos (MANASRAH *et al.*, 2017).

Combustíveis com características de nano-fluidos, ou seja, nanocombustíveis, têm sido estudados a partir da incorporação de nanopartículas metálicas ou não-metálicas. O objetivo é melhorar a condutividade térmica e a taxa de combustão, além de diminuir as emissões gasosas ao ambiente (GHAMARI; RATNER, 2017; PANDEY; BASU, 2018; ALMANASSRA *et al.*, 2019). Porém, os resultados encontrados têm sido controversos e nenhum modelo completo foi desenvolvido (ZHUO *et al.*, 2019). O controle da viscosidade, por exemplo, é um grande desafio (LI; CHEN; ZOU, 2020).

Algumas nanopartículas a base de carbono têm sido utilizadas em combustíveis, tais como nano tubos de carbono (*Carbon Nanotubes*, CNT) (FU *et al.*, 2010; ZVEREVA *et al.*, 2017), nanotubos de carbono de paredes múltiplas (*Multi-Walled Carbon Nanotubes*, MWCNT) (SADHIK BASHA, 2018), nanotubos de carbono de paredes múltiplas funcionalizadas com OH (MWCNT-OH) (GHAMARI; RATNER, 2017), nanofibras de carbono (*Carbon Nanofibers*, CNF) (SAID *et al.*, 2018), nanoplacas de grafeno (*Graphene Nanoplates*, GNP) (GHAMARI; RATNER, 2017). Combustíveis convencionais ou não-convencionais têm sido objeto de estudos, incluindo querosene de aviação (JetA) (GHAMARI; RATNER, 2017), diesel (SADHIK BASHA; ANAND, 2014), biodiesel (GANESH; GOWRISHANKAR, 2011), n-heptano (KOHLI; GUPTA; CHAKRABORTY, 2019) e etanol (TANVIR; QIAO, 2012).

Os mecanismos que levam ao aumento das taxas de combustão devido à presença de nanopartículas no combustível não são ainda plenamente conhecidos do ponto de vista físico-químico (Saxena et al., 2014, Shaafi et al, 2015). Os aspectos aceitos como dominantes são principalmente a (1) vantagem na transferência de calor

para o combustível quando ele é injetado na câmara de combustão de sistemas de propulsão, especialmente, motores diesel, turbinas a gás e motores de foguetes: A presença das nano partículas aumenta a condutividade térmica efetiva do combustível e aumenta a absorção volumétrica de radiação térmica. Ambos os efeitos aumentam a taxa de evaporação, aumentando a taxa de combustão do combustível (McCown e Petersen, 2014, Tanvir e Qiao, 2016). Por exemplo, a adição de nanopartículas de carbono e partículas metálicas cobertas com carbono em motores diesel tem mostrado redução das emissões de CO e NO (Basha et al., 2013, Selvan et al., 2014, Wu et al., 2017, Mehregan e Moghiman, 2020).

Também há uma vantagem na densidade energética volumétrica do combustível: as nanopartículas apresentam densidade energética (volumétrica) muito maior que os combustíveis líquidos, como mostrado na Tabela 1 (Goroshin et al., 2001). Por exemplo, o carbono sólido apresenta poder calorífico inferior, expresso em base volumétrica, 2 vezes maior que a querosene, indicando a possibilidade de redução do volume de combustível armazenado em um veículo ou aeronave.

	MJ/kg	d (q/cm ³)	MJ/L	Partícula/QA V
Querosen	43	0.786	34	1.0
е				
Boro	60	2.08	125	3.7
Aluminum	32	2.70	86	2.6
Carbono	32	2.26	72	2.1

Tabela 1 - Densidade energética de alguns combustíveis e materiais que podem ser adicionados como nanopartículas.

Fonte: Goroshin et al. (2001).

Um estudo apresentado por Said et al. (2020) mostra os resultados de estabilidade, densidade e viscosidade obtidos experimentalmente para suspensões aquosas de nano fibras de carbono (CNF) e nano fibras de carbono funcionalizadas (F-CNF). Foi identificado um aumento na viscosidade para ambas as amostras, superior a 12% para uma concentração de 0,04 % (v/v) de nanopartículas, a 20°C. Os nano-fluidos à base de CNF exibiram maior viscosidade, devido às suas fibras de

maior tamanho, em comparação com os demais nano-fluidos contendo óxido de grafeno reduzido (rGO) e rGO revestido sobre F-CNF (F-CNG/rGO). Os autores concluíram que frações pequenas de nanopartículas tem um efeito insignificante sobre a densidade, entretanto, um efeito substancial foi observado para a viscosidade.

Um fator muito importante para a aplicação de nano combustíveis está na sua estabilidade. A estabilidade está associada tanto à segregação das nanopartículas adicionadas quanto à formação de novas nanopartículas como resultado de eventual aceleração na degradação termo oxidativa do combustível. A sedimentação é indesejável, pois pode provocar desde desgastes no motor até entupimento dos bicos injetores.

Guerieri et al. (2018) analisaram a sedimentação gravitacional de partículas (CuO, KIO4, MgO e Al2O3) por 1 semana em suspensões, com e sem estabilização química após etapas de sonificação e agitação. Ghamari e Ratner (2017) também analisaram de forma visual a estabilidade de suspensões diferentes tipos de nanopartículas de carbono em combustível de aviação, para investigar os efeitos de tamanho de partícula e sua morfologia no comportamento de combustão. Ambos os pesquisadores encontraram uma melhora na eficiência de queima, de 40% e 7-10%, respectivamente.

Sabe-se que a estabilidade dos nano-fluidos depende da interação entre as nanopartículas e o fluido base, que está relacionada principalmente às propriedades químicas e físicas, ao pH da solução, à presença de surfactantes além do método de preparação. Pesquisas mais detalhadas a respeito da estabilidade de nanopartículas, incluindo nano tubos de carbono, vêm sendo realizadas em meio aquoso (BERRADA *et al.*, 2019; KRAUSE *et al.*, 2010; NUNCIRA *et al.*, 2019; OLIVEIRA *et al.*, 2000), especialmente para investigar como modificações na superfície das nanopartículas podem melhorar sua estabilidade. (LI; CHEN; ZOU, 2020).

Mesmo com o crescente interesse em nano combustíveis, dados sobre as nano suspensões com base em combustíveis de aviação (*Aviation Turbine Kerosene*, ATK) são restritos. Nesse caso específico, os cuidados quanto à estabilidade precisam ser ainda maiores. Além da função de propulsão, os combustíveis funcionam como de fluido de arrefecimento em sistemas da turbina à gás e acessórios do sistema de propulsão (MAURICE *et al.*, 2001). Quando é submetido ao aquecimento, tendem a sofrer degradação e formar compostos sólidos de carbono, que podem restringir o fluxo de combustível, bloquear bicos e filtros, além de problemas adicionais como a tendência à formação de fuligem e surfactantes e diminuir a eficácia como trocador de calor (ALBORZI *et al.*, 2018; MITREVSKI *et al.*, 2012). Por esse motivo, a estabilidade termo oxidativa dos combustíveis de aviação têm sido objeto de numerosos estudos nos últimos anos (JAMIE S. ERVIN et al., 2003; KUPROWICZ et al., 2007; HE; ZHANG; LIU, 2017; LIU et al., 2017; RAWSON et al., 2018). A presença de nanopartículas adicionadas propositalmente ao combustível pode trazer como consequência a aceleração do processo de degradação termo oxidativa . Se isso ocorrer, então todos os eventuais benefícios se converterão em prejuízos a todo o sistema.

O presente estudo investiga os efeitos da concentração e do tipo de nanopartículas de carbono, bem como a adição de surfactante em querosene de aviação, sobre a estabilidade, que é um aspecto importante a ser considerado para o armazenamento, a tensão superficial, visto que a atomização em *spray* provoca um aumento neste parâmetro, e viscosidade que tem pouco aumento, mas torna-se dilatante, afetando a atomização. Assim como a geração de sólidos particulados após a combustão.

1.1 OBJETIVOS

1.1.1 Objetivo Geral

O objetivo principal deste trabalho foi avaliar o comportamento reológico em condições de escoamento em confinamento de nano-combustíveis obtidos a partir da dispersão de diferentes nanopartículas de carbono em querosene de aviação (QAV1), além de sua estabilidade com ou sem a presença de surfactante não-iônico.

1.1.2 Objetivos Específicos

Para alcançar o objetivo geral deste trabalho, os objetivos específicos projetados foram:

- a) Identificar lacunas na literatura quanto à estabilidade de nanocombustíveis;
- b) Preparar nano-combustíveis a partir de matérias-primas adquiridas comercialmente;
- c) Avaliar a estabilidade dos nano-combustíveis obtidos e investigar a influência da adição de surfactante;
- d) Verificar se o comportamento reológico do combustível base está sujeito a mudanças com a adição de nanopartículas e/ou surfactante não-iônico;

2 ESTADO DA ARTE

2.1 NANO-COMBUSTÍVEIS

Nano-combustíveis, dentro da classe de nano-fluidos, são caracterizados por combustíveis tradicionais como fluido base e nanopartículas dispersas como aditivos, e são amplamente utilizados nas áreas de combustão e propulsão (SHARIATMADAR; PAKDEHI, 2017a). Os estudos sobre esta nova classe de combustíveis vem se intensificando nos últimos anos, compostos de base metálica e contendo oxigênio vem sendo estudados nesse meio, porém a estabilidade ou aglomeração de nanopartículas no combustível base é uma questão importante e ponto de preocupação para muitos cientistas (SAHOO; JAIN, 2019).

Dentre os estudos já realizados por cientistas do mundo todo, fica claro a vantagem alcançada pela adição de materiais energéticos de escala nanométrica, como melhora na combustão, destacando como propriedades melhoradas aumento do número de cetano e ignição rápida (SAHOO; JAIN, 2019) (WEN, 2010), porém grande parte dos resultados encontrados sobre a estabilidade das nanopartículas estão voltados para análises quantitativas em meio aquoso (ALMANASSRA *et al.*, 2019; BERRADA *et al.*, 2019; RAMALINGAM *et al.*, 2020), enquanto que para combustíveis são avaliados de formas diferentes (GANESH; GOWRISHANKAR, 2011; SOUDAGAR *et al.*, 2019), sendo nenhum modelo completamente desenvolvido.

2.2 QUEROSENE

O querosene, um fluido Newtoniano (LEVENSPIEL, 1985) e reagente apolar (SEMENOVA *et al.*, 2017) possui boa estabilidade térmica, baixa pressão de vapor saturado e devido a essas características é comumente utilizado em motores de turbina (Jet-B, Jet A-1 e Jet-A são combustíveis do tipo querosene) (LI et al., 2020; ZHUO et al., 2019). Durante o aquecimento do querosene de aviação, processos físico-químicos instáveis ocasionam a deposição de partículas no sistema (PEI; HOU; ROBERTS, 2018). O uso de combustíveis como este levanta questões ambientais, pois está associado a um alto consumo de energia, se fazendo importante buscar por alternativas que possam ser utilizadas. Neste sentido a associação de querosene com outros materiais mostra-se interessante, porém sabe-se que as propriedades dos fluidos podem mudar com a presença de aditivos, tais como nanopartículas e surfactantes. As principais mudanças são coeficiente de transferência de calor, condutividade térmica, densidade, viscosidade e tensão superficial (ZHUO *et al.*, 2019).

No entanto, é importante considerar que uma possível formação de aglomerados formados pela deposição de partículas ou pela adição de nanopartículas propositalmente ao sistema, pode sobrecarregar o sistema, resultando em um aumento de pressão, e então reduzindo a taxa de gaseificação das gotículas atomizadas (BASU; MIGLANI, 2016).

2.3 NANOPARTÍCULAS DE CARBONO

Um fator que torna as nanopartículas de carbono (CNP) tão atraentes pode ser atribuído à sua característica de fornecer baixa transmitância quando adicionado como aditivo, também maior eficiência de absorção de radiação e menor dispersão de energia, relacionadas por Gan e Qiao (2012) em nano-fluidos à base de etanol com adição de CNP e nano tubos de carbono de paredes múltiplas (MWCNTs).

Nano tubos de carbono e nano fibras de carbono (CNF), tipos de CNP, são materiais unidimensionais conhecidos por suas propriedades térmicas, incluindo alta estabilidade térmica e condutividade térmica superior, tornando-os atrativos especialmente para aprimoramento de nano-fluidos (ALMANASSRA *et al.*, 2019; MANASRAH *et al.*, 2017; SAID *et al.*, 2018).

Existem dois tipos de CNT comumente distinguidos, dependendo do número de camadas em suas paredes. Nano tubos de carbono de parede única (SWCNTs) com um único cilindro de grafeno e nano tubos de carbono de paredes múltiplas (MWCNTs) com pelo menos dois cilindros concêntricos de grafeno coaxiais dispostos

ao redor com forças de Van der Waals entre camadas adjacentes (DUMAS; BONNAUD; DUBOIS, 2017; MA *et al.*, 2010).

Figura 1 - Esquema de distribuição de tamanho e morfologia de estruturas nano tubulares.



2.4 ESTABILIDADE

A utilização de nanopartículas nos nano-fluidos para aplicações práticas pode ser dificultada devido às mudanças de estabilidade pela agregação de nanopartículas que minimizam a dispersão à medida que os sedimentos são formados. Geralmente nanopartículas tem uma área superficial mais alta e consequentemente uma energia de superfície mais elevada, que tende a se aglomerar para formar micromoléculas, acelerando o processo de sedimentação, criando desafios práticos e limitando sua aplicabilidade nos processos de transferência de calor (ALMANASSRA *et al.*, 2019).

Uma suspensão estável é importante antes de qualquer experimento com nano-fluidos (GHAMARI; RATNER, 2017), no caso de aplicações de transferência de calor como combustíveis, a estabilidade é um requisito essencial por estar fortemente relacionada à possibilidade de incrustações pelas partículas sedimentadas e consequentemente ao bom funcionamento e vida útil dos motores.

Sabe-se que a estabilidade dos nano-fluidos depende da interação entre as nanopartículas e o fluido base, que está relacionada principalmente às propriedades químicas e físicas, ao pH da solução, à presença de surfactantes além do método de preparação do nano-fluido. Para melhorar a estabilidade das nanopartículas dentro do fluido de base, a abordagem mecânica pode ser considerada para estabilidade de curto prazo. Envolve a quebra das forças de van der Waals entre as nanopartículas mediante a aplicação de ondas de ultrassom que aumentam a dispersão das nanopartículas no meio. A modificação da superfície utilizando a ancoragem de vários materiais que podem melhorar as cargas repulsivas eletrostáticas das nanopartículas tem sido considerada uma abordagem alternativa e bastante utilizada (XIE; MAI; ZHOU, 2005).

O estudo da estabilidade de nano-combustíveis geralmente é rapidamente discutido, devido ao foco na melhoria de suas propriedades térmicas. Ghamari e Ratner (2017) também analisaram de forma visual a estabilidade por pelo menos 1 hora de suspensões de *jet fuel* e diferentes tipos de nanopartículas de carbono, e identificaram que após 1 hora grandes agregados começaram a se formar e se depositar no fundo do recipiente.

Guerieri et al. (2018) analisaram a estabilidade de querosene e aditivos (CuO, KIO₄, MgO e Al₂O₃) permitindo que as suspensões com e sem estabilização química sedimentassem gravitacionalmente por 1 semana, após etapas de sonificação e agitação, e concluíram que as suspensões com a presença de nitrocelulose (como ligante) sedimentaram completamente após 200h, enquanto as demais, em torno de 24h. A nitrocelulose atuou na formação de aglomerados porosos (mesopartículas na ordem de 1-10 μ m), demonstrando o papel importante das partículas para a estabilidade.

Nuncira *et al.* (2019) avaliaram a estabilidade de nanopartículas de óxido de grafeno em meio aquoso, aplicando três métodos diferentes: UV-Vis, potencial zeta (ζ) e tamanho de partículas usando espalhamento de luz dinâmico (técnica também

empregada no equipamento Zeta Sizer), que confirmaram a estabilidade da suspensão por 90 dias.

Em outro contexto, SAID *et al.* (2018), estudaram dispersões de CNF e F-CNF (CNF funcionalizado) em baixas concentrações, em meio aquoso, usando sonificador de sonda para aumento da eficiência de dispersão e observaram que após 2 dias o nano-fluido à base de CNF mostrou sedimentação completa, enquanto o F-CNF permaneceu bem estável mesmo após 40 dias de armazenamento. Demonstrando então que o tratamento ácido aplicado ao CNF resultou em um comportamento mais resistivo, atribuído às suas espécies superficiais oxigenadas e hidrogenadas.

Ainda, Kessler (2017), avaliou a estabilidade de uma suspensão aquosa de nano prata comercial sob forças centrífugas usando LUMiSizier. O LUMiSizer é uma centrífuga analítica controlada por um microprocessador que permite determinar perfis de extinção, no espaço e tempo durante a centrifugação de até 12 amostras.

O LUMiSizer fornece impressões típicas de acordo o comportamento de diferentes tipos de suspensão e emulsões na concentração original (sem necessidade de diluição). Estas impressões das amostras permitem a classificação dos diferentes tipos de dispersões com base em seu comportamento de separação ao longo do tempo. O Software SEPView ® fornece avaliação quantitativa e direta de impressões por diferentes ferramentas de análise como índice de instabilidade, transmissão integral e rastreamento frontal, permitindo assim a comparação e identificação de fenômenos de desestabilização (LERCHE, 2018). A Figura 2 apresenta modelos de impressões para alguns tipos de suspensões, de acordo com seu perfil de sedimentação durante a análise.

Dentre os relatos da literatura ainda é escasso o aprofundamento no estudo da estabilidade de suspensões de nanopartículas de carbono em combustíveis como fluido base, ainda mais como é claro que o tamanho de partícula, morfologia, e meio são combinações que efetivamente contribuem para alterações químicas e físicas dos nano-combustíveis, reforçando a necessidade de estudos mais detalhados, paralelos ou até mesmo anteriores à análise da eficiência de combustão.



Figura 2 - Impressões típicas de diferentes tipos de dispersões registradas por uma centrífuga analítica de resolução espacial (LUMiSizer).

 (a) suspensão monomodal monodispera, (b) suspensão tetramodal monodispersa, (c) suspensão polidispersa, (d) interação partícula-partícula, suspensão floculada (emulsão), (e) emulsão, (f) suspoemulsão (flotação e sedimentação).

Fonte: Adaptado de Lerche (2018).

2.5 SURFACTANTE

Os surfactantes são usados para muitas aplicações, incluindo inibidores de corrosão (FOUDA *et al.*, 2021) e especialmente para promover a estabilização de micro e nanopartículas (GUERIERI *et al.*, 2020). Eles são frequentemente usados como aditivos na preparação de suspensões para aprimorar a dispersão de CNT.

Durante este processo, o surfactante é adsorvido na superfície do nano tubo (Figura 3), auxiliado por poros dentro do feixe e finalmente os aglomerados são idealmente separados em nano tubos individuais e são mantidos em suspensão e estável (KRAUSE et al., 2010). É importante analisar as mudanças no combustível quando surfactantes são adicionados, as principais mudanças estão nas propriedades termo físicas dos fluidos de trabalho, incluindo tensão e viscosidade (PENG; DING; HU, 2011).

A quantidade de surfactante no nano-combustível tem um papel significativo na estabilidade e qualidade da dispersão, pois a concentração de surfactante deve ser suficiente para revestir a superfície das nanopartículas, caso contrário pode diminuir a estabilidade da dispersão (SOUDAGAR *et al.*, 2019). Os surfactantes são classificados em aniônicos, catiônicos e não iônicos (OLIVEIRA et al., 2000) e suas vantagens consistem na produção em larga escala, baixo preço e baixa toxicidade (FOUDA *et al.*, 2021). Os surfactantes iônicos têm maior condutividade térmica em comparação aos surfactantes não-iônicos e os surfactantes aniônicos têm a capacidade de alcançar valores maiores de condutividade térmica do que o surfactante catiônico (SOUDAGAR *et al.*, 2019).

Figura 3 - Visão esquemática do recobrimento das partículas com surfactante.



Fonte: Adaptado de Kohli, Gupta e Chakraborty (2019).

Soukht Saraee *et al.* (2015) estudaram o efeito de nanopartículas de prata em combustível Diesel, nas quantidades de 10, 20 e 40 ppm, surfactante oleato de sorbitano, em quantidade 2% por volume, e então as amostras passaram por sonificação durante 10 minutos para alcançar a estabilidade dos nano-combustíveis.

Shariatmadar e Pakdehi (2017) caracterizaram nano-combustível a base de querosene de turbina de aviação contendo nanopartículas de Boro, com diferentes tamanhos e frações de peso das partículas, e diferentes surfactantes para aumentar a estabilidade das suspensões, que por sua vez foi avaliada por Turbiscan Classic (MA 2000, 27,5 x 13 x 23,5) e o tempo de medição completo de cada amostra foi medido (Tabela 2).

Suspensões	ATK (ml)	Tempo de ultrassom	Surfactante (% em peso)	Tempo de sedimentação completa (h) a 33°C				
ATK + 0,5% em peso B		(min)		Ácido oleico	PG	Oleato de sorbitano	Tween 85	СТАВ
Nanopartícula	10	30	0	13	13	13	13	13
de boro	10	30	0.1	23	20	22	3	4
	10	30	0.3	26	20	57	1.5	4
	10	30	0.5	27	20	52	1.5	4
	10	30	1	28	20	30	1.5	4
	10	30	1.5	10	20	9	1	4
	10	30	2	3	20	6	1	2.5

Tabela 2 - Concentrações de surfactantes usados na preparação de várias suspensões por Shariatmadar e Pakdehi (2017).

Fonte: Adaptado de Shariatmadar e Pakdehi (2017).

Os pesquisadores encontraram maior tempo de estabilidade nas amostras com adição de oleato de sorbitano, e atribuíram esse efeito à quantidade superior de sítios ativos do surfactante, para se ligar às superfícies das nanopartículas e assim mais complexos metálicos são criados. O oleato de sorbitano também possui um comprimento de cadeia alquílicas linear maior que os demais surfactantes, que podem permanecer na estrutura do combustível, criando forças repulsivas entre as partículas. Este surfactante pode reduzir a energia superficial e a tensão superficial, aumentando a estabilidade das partículas. Porém a quantidade excessiva deste pode formar macromoléculas que ficam livres na solução e são chamadas de estabilização de depleção. Este tipo de estabilização por esgotamento reduz a estabilidade das suspensões (SHARIATMADAR; PAKDEHI, 2017b).

2.6 TENSÃO SUPERFICIAL

A tensão superficial, definida como a força molecular na interface de dois meios imiscíveis onde as forças de atração intermolecular na interface (também conhecidas como energia de superfície) causam uma tensão entre dois fluidos (ILYAS; RIDHA; ABDUL KAREEM, 2020), é um parâmetro importante, especialmente por ter um impacto no processo de ebulição, assim como a redução da tensão superficial leva a um aumento da molhabilidade do fluido (TANVIR; QIAO, 2012).

Tanvir e Qiao (2012), estudaram o comportamento da tensão superficial de etanol e combustíveis nano-fluidos contendo n-decano como fluido base e partículas de Óxido de Alumínio (Al₂O₃), nanopartículas de Boro (B) e nano tubos de carbono de parede múltipla (MWCNT), medidas foram realizadas usando o método da gota pendente. Os autores também avaliaram a influência da quantidade de partículas e tamanho em todos os casos e os resultados mostraram que a tensão superficial aumenta em ambos os cenários e atribuíram o efeito de Van der Waals entre as partículas na interface líquido/gás que aumenta a energia livre da superfície e consequentemente aumenta a tensão superficial.

A tensão superficial apresentou diminuição apenas quando avaliado as amostras contendo MWCNT e surfactante, que se apresentou menor em comparação ao fluido base puro, a teoria apresentada para tal resposta é que os grupos polímeros ligados ao MWCNTs e a camada de surfactante entre a partícula e o fluido ao seu redor aumenta a força entre as partículas, e assim reduzindo sua energia superficial e tensão superficial.

Berrada *et al.* (2019) também apresentaram em seu estudo de tensão superficial de nano-fluidos resultados referente à adição de nanopartículas, especialmente MWCNT, em água e em uma mistura comercial de água-propilenoglicol. Eles encontraram diferença nos valores de tensão superficial que foi atribuída às interfaces envolvidas em cada nano-fluido, e expõem que a evolução do resultado depende fortemente das propriedades do CNT.

ilyas, Ridha e Abdul Kareem (2020), discutem que a tensão superficial de nano-fluidos é um dos parâmetros críticos para definir configurações térmicas e

propriedades de transporte bifásico, e tem menos dados experimentais disponíveis. Neste sentido, os autores estudaram o comportamento da tensão superficial em nanofluidos contendo nano placas de grafeno no ar ambiente, aplicando o método da gota pendente. As suspensões foram obtidas a partir de nano placas de grafeno dispersas em fluido salino, surfactante aniônico e ultrassonificação, obtendo uma estabilidade de até 72 horas.

Os principais resultados obtidos foram sobre a pouca influência que a quantidade de nano partículas, de 0,05% para 0,25%, estudada provocou no comportamento da tensão superficial, mesmo diminuindo a tensão superficial em relação ao fluido base em 21%, que também é diminuído com a elevação da temperatura.

2.7 REOLOGIA

Como uma nova classe de meio de transferência de calor em dispositivos ou sistemas térmicos, como trocadores de calor ou sistemas de resfriamento, o estudo do comportamento reológico de componentes de nano-fluidos é um parâmetro muito importante para tais aplicações. Quase todas as teorias existentes implicavam um fluido linearmente viscoso contendo partículas esféricas suspensas diluídas, sendo necessário estudar os efeitos da fração de volume das nanopartículas no comportamento reológico dos nano-fluidos (CHEN *et al.*, 2011).

Li, Chen e Zou (2020) atribuem a dedicação de muitos cientistas para entender diversos tipos de nano-fluidos como sua preparação, estabilidade, condutividade térmica e reologia, à sua alta complexidade devido aos mecanismos termodinâmicos físicos e químicos envolvidos. Eles citaram o aumento da viscosidade em relação ao fluido base, observado em experimentos, como um fator que contribuiu para muitas tentativas teóricas de descrevê-los.

Um estudo apresentado por Said *et al.* (2020), mostra os resultados de estabilidade, densidade e viscosidade obtidos experimentalmente para nano fibras de carbono (CNF) e nano fibras de carbono funcionalizadas (F-CNF). Um aumento na viscosidade em relação ao fluido base para ambas as amostras foi identificado,

superior a 12% para uma fração de volume de 0,02 vol%, e temperatura de 20°C. Os nano-fluidos à base de CNF exibiram maior viscosidade em comparação com os outros nano-fluidos, atribuído às suas fibras de maior tamanho. Os autores concluíram a partir desses resultados que o aumento da fração de volume apresenta um efeito insignificante sobre a densidade, entretanto, um efeito substancial foi observado para a viscosidade.

Comportamentos Newtonianos e não-newtonianos fazem parte da reologia dos nano-fluidos e a curva de viscosidade dinâmica é um dos mais importantes métodos de medição reológica, que pode refletir diretamente o comportamento reológico dos fluidos, pois está relacionada à taxa de cisalhamento e à tensão de cisalhamento aplicada ao sistema, mostrada na Figura 4 e Figura 5.



Figura 4 - Curva de fluxo para vários sistemas.

Figura 5 - Relação Viscosidade e taxa de cisalhamento.



Fonte: Adaptado de Tadros (2010).

A equação que rege o comportamento Newtoniano de um fluido é dada na Equação 1:

$$\tau = \mu_{\rm f} \cdot \dot{\gamma} \tag{1}$$

Onde τ é a tensão de cisalhamento, μ_f é o coeficiente de viscosidade e $\dot{\gamma}$ é a taxa de deformação.

Os efeitos de tempo reversíveis de comportamento de viscosidade, tixotropia e reopexia, são observados quando uma taxa de cisalhamento é aplicada a um sistema e a tensão resultante pode não ser alcançada simultaneamente porque:

 As moléculas ou partículas sofrerão um rearranjo espacial para seguir o campo de fluxo aplicado; e / ou

• A estrutura do sistema pode mudar.

A

Figura 6 mostra as curvas de histerese de fluidos tixotrópicos e reopéticos, quando uma tensão é aplicada o fluido tixotrópico é aquele que apresenta um aumento da taxa de deformação com o tempo, ou seja, a viscosidade aparente diminui. Já o fluido reopético apresenta uma diminuição da taxa de deformação com o tempo, ou seja, a viscosidade aparente aumenta ao longo do tempo (TADROS, 2010).





Fonte: Adaptado de Tadros (2010).

Zvereva *et al.* (2017) estudaram a influência de aditivos de origem orgânica e inorgânica nas propriedades de óleos pesados, e a possibilidade de melhorar suas propriedades reológicas. Os autores consideraram um efeito sinergético na aplicação conjunta de nano tubos de carbono com lodo de carbonato, assim como mecanismos para alterar as propriedades de viscosidade do combustível, observando um aumento de 10-20% na viscosidade.

3 MATERIAIS E MÉTODOS

3.1 MATERIAIS

Para a preparação do nano-combustível dois tipos de nanopartículas de carbono, nano tubo de carbono de parede múltipla (MWCNT) e nano fibra de carbono grafitada (GCNF), que foram adquiridas da Sigma-Aldrich, foram selecionadas considerando a sua aplicação crescente em nano-fluidos. O oleato de sorbitano (Span 80), Figura 7, também adquirido comercialmente da Sigma-Aldrich, foi utilizado como surfactante para a preparação do nano-combustível, que por seu Equilíbrio Hidrófilo-Lipófilo (EHL) de 4,2 é preferido por muitos pesquisadores (KUMAR; KANNAN; NATARAJ, 2020) para este tipo de aplicação. O combustível base utilizado neste estudo foi o querosene de aviação QAV-1, equivalente no Brasil ao Jet A-1. Algumas propriedades destes materiais estão indicadas na Tabela 3.

	Nanotubos de carbono de paredes múltiplas (MWCNT)	Nanofibras de carbono grafitadas (GCNF)	Surfactante (Span 80)	Querosene de aviação (QAV-1)
Pureza do Carbono ¹				
(%)	>98	-	-	-
Diâmetro médio ²				
(nm)	8,7 – 10,0	130	-	-
Diametro ×				
comprimento (nm		100 ×20-		
×µm)	6-13 ×2.5-20	200	-	-
Área de superfície				
(m²/g)	216³, 177 ⁴	24³, 22 ⁴	-	-
			-	-
Densidade (g/mL)	~ 2.1	1,9	0,994 ⁵	0,780-0,820 ⁶
	-	-		
Viscosidade (mPa·s)	-	-	1000-2000 ⁵	0,9 - 1,5 ⁶

Tabela 3 – Descrição de algumas propriedades selecionadas para os materiais empregados no estudo.

¹ DRX (Sigma-Aldrich); ² HRTEM (Sigma-Aldrich); ³ B.E.T (Sigma-Aldrich); ⁴ B.E.T. (Autora); ⁵ Sigma-Aldrich, a 25°C; ⁶ Khan *et al.* (2016), a 20°C.



Figura 7 - Estrutura molecular do oleato de sorbitano (Span 80, C₆₄H₁₂₄O₂₆).

Fonte: Adaptado de Sigma-Aldrich (2020).

3.2 MÉTODOS

3.2.1 Caracterização das Nanopartículas

3.2.1.1 Determinação da área superficial

A área superficial das nanopartículas foi analisada pelo método Brunauer-Emmet-Teller (BET), utilizando equipamento da marca Quantachrome, modelo Nova 1200e, localizado no Laboratório de Valoração de Resíduos (LabValora) do IDT/Iparque/UNESC. O sistema se baseia na adsorção física a baixas temperaturas de gás nitrogênio (N2), como um gás inerte. Através da isoterma de BET a área superficial foi determinada.

3.2.1.2 Análise superficial (MEV)

As nanopartículas em estado sólido, da forma como foram recebidas, foram analisadas por microscopia eletrônica de varredura (MEV), Hitachi/TM3030/Japão. Para isso uma pequena quantidade de cada uma das nanopartículas foi espalhada sobre uma fita de carbono dupla face e observadas com tensão elétrica de 5 kV e ampliação de 500x, sem necessidade de recobrimento. A análise foi realizada nos Laboratórios de Pesquisa em Materiais Cerâmicos e Compósitos da Universidade Federal de Santa Catarina (UFSC).
3.2.2 Preparação da dispersão

O planejamento experimental de misturas está apresentado na Tabela 4. A concentração de nanopartículas foi variada em três níveis: 0, 50 e 100 ppm. O teor de surfactante foi variado em três níveis: 0, 1% e 2% em volume em relação ao querosene. Os níveis com 0% de nanopartículas serviram de referência para os dois diferentes tipos de nanopartículas. Dessa forma, dois planejamentos fatoriais 3³ foram montados. A quantidade de nanopartículas empregada neste estudo está dentro de intervalos estudados por outros pesquisadores (SADHIK BASHA; ANAND, 2014; SINGH; BHARJ, 2015) e foi determinada com objetivo de que as partículas se movimentem individualmente de acordo com seu tamanho, e não como um aglomerado de partículas (KRAUSE *et al.*, 2010).

Nano-combustível	Concentração de Concentração de GCNF (ppm) MWCNT (ppm)		Surfactante (% vol.)
K0S-0	0	0	0
K1S-0	0	0	1
K2S-0	0	0	2
K0S-50M	0	50	0
K0S-100M	0	100	0
K1S-50M	0	50	1
K1S-100M	0	100	1
K2S-50M	0	50	2
K2S-150M	0	100	2
K0S-50G	50	0	0
K0S-100G	100	0	0
K1S-50G	50	0	1
K1S-100G	100	0	1
K2S-50G	50	0	2
K2S-100G	100	0	2

Tabela 4 – Planejamento da preparação dos nano-combustíveis.

Fonte: A Autora (2020).

As nanopartículas foram pesadas em uma balança analítica Sartorius Micro Balance (modelo CPA2P), localizado na Central de Análises do Departamento de Engenharia Química e Engenharia de Alimento na UFSC. Depois foram transferidas para um frasco (23,5 mL) com tampa de rosca contendo querosene e surfactante previamente preparados. Após breve agitação manual, foram dispersas em banho ultrassônico Eco-sonics (modelo Q1.8L), localizado no Laboratório de Processamento Cerâmico (ProCer) na UFSC, com frequência ultrassônica de 40 kHz por no mínimo 30 min para reduzir a aglomeração das partículas (SABOURIN *et al.*, 2009). Todas as amostras foram dispersas imediatamente antes das análises e fotos de algumas das amostras estão apresentadas na Figura 9.

Figura 1 – Amostras de (a) Querosene com surfactante, (b) MWCNT e (c) GCNF com 2 vol.% de surfactante, antes e após 30 min em ultrassom.





Fonte: A autora (2020).



3.3 CARACTERIZAÇÃO DE NANO-COMBUSTÍVEL

3.3.1 Caracterização das dispersões de nano-combustíveis

O comportamento de sedimentação das amostras foi investigado utilizando forças de centrifugação em um Lumisizer LS611 (LUM GmbH, Berlin, Alemanha), Figura 8, localizado no Laboratório Interdisciplinar de Desenvolvimento de Nanoestruturas (LINDEN) do Departamento de Engenharia Química e Engenharia de Alimentos (EQA) da Universidade Federal de Santa Catarina (UFSC). Este equipamento possui sensores, que medem a estabilidade da sedimentação de amostras em uma centrífuga analítica, com transmissão infravermelho, que permite obter a formação de perfis de até 12 amostras. A análise foi realizada com células de amostra de policarbonato (LUM 2 mm, PC sintético (110-1310X) adequadas ao método, e a Figura 8 apresenta a ilustração de seu funcionamento.

No caso de boa dispersão das partículas, todas ficam umedecidas com surfactante e a estabilidade da dispersão é alta, o que resulta em uma baixa taxa de sedimentação. Em caso de má dispersão, as nanopartículas aglomeradas sedimentam rapidamente. Os experimentos foram realizados a 4000 rotações por minuto (rpm) por 50 minutos, em temperatura ambiente. Para avaliar a estabilidade da dispersão foi observado o perfil de transmissão de toda a região da célula, entre as posições 108 mm e 130 mm. As medições foram realizadas após o tratamento ultrassônico a 25°C.

O Software SEPView fornece uma curva de índice de instabilidade de ordem numérica, variando de 0 a 1, sendo 0 quando não há variação na concentração de partículas e tem-se um sistema muito estável, e 1 quando a dispersão está completamente separada (LIMA, 2017). A distribuição do tamanho de partícula de MWCNT e GCNF dispersas no meio também foi determinada por análise de separação centrífuga. As medições foram realizadas imediatamente após o tratamento ultrassônico.



Figura 8 - Ilustração da operação do equipamento LUMiSizer.



Fonte: adaptado de LUM GmbH (2020).

Foi realizada uma análise de variância para avaliar o efeito dos parâmetros de forma individual ou combinada: teor de surfactante (X1 [-1, 0, 1]), concentração (X2 [-1, 1]) e tipo de nanopartículas (X3 [-1, 1]) sobre o índice de instabilidade. A característica das nanopartículas que determinaram a atribuição dos valores do regressor X3 foi a área de superfície específica, sendo X3 = -1 para GCNT (22 m2/g) e X3 = 1 para WMCNT (177 m2/g).

As amostras de querosene e nano-combustíveis também foram analisadas por espectroscopia de infravermelho por transformada de Fourier (FTIR, Shimadzu, modelo IRPrestige-21, Japão), no LCP/EQA/UFSC. A amostra líquida, preliminarmente preparada em centrífuga para separação das nanopartículas, foi distribuída sobre pastilhas de KBr e os espectros no infravermelho foram obtidos em região de 400 a 4000 cm⁻¹, aplicando-se 32 varreduras com resolução de 4 cm⁻¹.

3.3.2 Reologia

Um reômetro rotacional (Haake, modelo MARS II, Alemanha), localizado no Laboratório de Controle e Processos de Polimerização da UFSC (LCP / EQA), em configuração de placas paralelas de aço inoxidável com diâmetro de 35 mm foi utilizado para analisar o comportamento reológico do nano-combustível estabilizado, em temperatura de 25°C. O ajuste do espaçamento milimétrico das fendas foi de 0,2 mm. Adotou-se a tensão de cisalhamento variando de 0,05 a 1,2 Pa, com taxa de cisalhamento entre 100 s⁻¹ a 1000s⁻¹. Após atingir o cisalhamento máximo, uma taxa descendente foi aplicada ao sistema até 100 s-1 para avaliar os possíveis efeitos do tempo e do cisalhamento. As medições foram realizadas em todas as amostras em condições constantes e os dados experimentais foram comparados com o Newtoniano.

Foi realizada uma análise de variância para avaliar o efeito dos parâmetros de forma individual ou combinada sobre a viscosidade a 1000 s-1: teor de surfactante (X1 [-1, 0, 1]), concentração de nanopartículas (X2 [-1, 0, 1]) e tipo de nanopartículas (X3 [-1, 1]).

3.3.3 Tensão Superficial

A tensão superficial dos nano-combustíveis foi medida experimentalmente, em triplicata, no Goniômetro Drop Shape Analyzer (Krüss, DSA25), usando o método de gota pendente que calcula a tensão superficial em ar do fluido com ar ambiente, à 25°C e 1 atm. Analogamente, foi feita uma análise de variância usando os regressores:

teor de surfactante (X₁ [-1, 0, 1]), concentração de nanopartículas (X₂ [-1, 0, 1]) e tipo de nanopartículas (X₃ [-1, 1]).

4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

A imagem obtida na análise por MEV, com aproximação de 500× das nanopartículas de carbono são mostradas na Figura 9. É possível observar os aglomerados de MWCNT (Figura 9-a) com tamanhos de 5 a 52 μ m, ~2,6 vezes superior que o maior tamanho informado pelo fabricante (Tabela 3). Nas amostras de GCNF (Figura 9-b), os aglomerados são observados de 3,25 a 44 μ m, 4,5 vezes menor que o maior valor indicado pelo fabricante (Tabela 1).

Figura 9 – Imagem de MEV para (a) MWCNT e (b) GCNF.



Fonte: A Autora (2020).

4.1.1 Eficiência dispersão

A Tabela 4 mostra a distribuição de tamanho de partículas das suspensões preparadas. De modo geral, observa-se que a faixa de tamanho compreendida entre os 10% superiores e os 90% inferiores está entre 200 e 1500 nm, ou seja, maior do que o diâmetro e menor do que o comprimento das partículas, tal como informado pelo fabricante. Esses valores são ~30 vezes menores do que os aglomerados observados nas imagens de microscopia. Dessa forma, os resultados indicam que o

processo de preparação proporcionou elevado grau de dispersão entre as nanopartículas.

A diferença observada entre as suspensões formadas pelos mesmos tipos de nano partícula corresponde a diferentes tipos de interação dessas partículas com o surfactante, que resultam em diferentes níveis de enovelamento. Para as partículas de tubos de pareces múltiplas (MWCNT), observa-se uma tendência de estreitamento da curva à medida que aumenta o teor de surfactante. A concentração de nanopartícula parece não afetar esta tendência. Esse estreitamento pode indicar maior homogeneidade na forma de enovelamento das nanopartículas.

Apesar desta tendência as diferenças são pouco significativas. No caso de nanopartículas grafitadas (GCNF), observa-se uma redução no tamanho com o aumento do teor de surfactante, e praticamente sem alteração da amplitude. Nesse caso, os resultados sugerem maior grau de dispersão das nanopartículas. O melhor resultado obtido foi com 50 ppm de nanopartículas e 1% de surfactante, que corresponde a uma redução da amplitude da distribuição.

Amostra	10% ≤ (nm)	16% ≤ (nm)	50% ≤ (nm)	84% ≤ (nm)	90% ≤ (nm)	Amplitude [90%-10%] (nm)	Índice de Instabilidade
K0S-50M	220	327	807	1341	1492	1272	0,920
K0S-100M	216	319	975	1407	1519	1303	0,955
K1S-50M	350	467	936	1295	1379	1029	0,970
K1S-100M	302	373	874	1335	1421	1119	0,820
K2S-50M	390	504	950	1316	1401	1011	0,855
K2S-100M	346	444	993	1358	1437	1091	0,800
K0S-50G	384	471	928	1301	1389	1005	0,970
K0S-100G	344	444	866	1247	1338	994	0,970
K1S-50G	259	319	551	904	978	719	0,900
K1S-100G	331	412	819	1218	1345	1014	0,970
K2S-50G	271	343	669	1172	1313	1042	0,850
K2S-100G	266	339	646	1147	1289	1023	0,900

Tabela 5 - Distribuição de tamanho de partículas dos nano-combustíveis estabilizados.

Fonte: A Autora (2020)

Krause et al. (2010) também avaliaram o diâmetro médio de nano tubos de carbono suspensos a partir da mesma técnica empregada neste estudo e identificaram a presença de pequenos aglomerados esféricos ao comparar os tamanhos obtidos com os diâmetros dos nano tubos obtidos por TEM, assumindo assim que que os aglomerados não foram completamente dispersos em nano tubos únicos.

4.1.2 Estabilidade do nano-combustível

Realizou-se o estudo da estabilidade dos nano-combustíveis no equipamento LUMiSizer, onde é possível obter uma medição primária a partir do sistema óptico acoplado no mesmo, que são os perfis de transmissão de luz em função do tempo e posição por todo o comprimento da célula.

Os perfis de transmissão para as demais amostras estão apresentados na Figura 11 e Figura 12, para MWCNT e GCNF, respectivamente e para o querosene os perfis são apresentados na Figura 13.

Figura 10 apresenta o perfil de transmissão obtido para a amostra K0S-50M, a qual se dará uma breve descrição de como devem ser interpretados os perfis obtidos. A partir dos gráficos com os perfis de transmissão é possível uma análise comparativa entre as amostras, assim como o índice de instabilidade pode ser calculado. Os perfis de transmissão para as demais amostras estão apresentados na Figura 11 e Figura 12, para MWCNT e GCNF, respectivamente e para o querosene os perfis são apresentados na Figura 13.

Figura 10 – Representação de um gráfico do equipamento LUMiSizer da amostra K0S-50M.





Figura 11 - Perfis de transmissão dos nano-combustíveis contendo MWCNT.

(a) K0S-50M; (b) K0S-100M; (c) K1S-50M; (d) K1S-100M; (e) K2S-50M; (f) K2S-100M. Fonte: A Autora (2020).



Figura 12 - Perfis de transmissão dos nano-combustíveis contendo GCNF.

Fonte: A Autora (2020).



Figura 13 - Perfis de transmissão de querosene e querosene com adição de surfactante.

No geral, pode-se notar através das variações de transmissão da luz que o comportamento dos perfis é similar entre amostras de MWCNT e GCNF. O perfil de transmissão se desvia da forma vertical, se tornando cada vez mais inclinados no decorrer do tempo, indicando diferentes distâncias que as partículas menores e maiores percorrem, característico de um sistema polidisperso (LERCHE, 2018).

Na Figura 14 é apresentado o índice de instabilidade, definido pela clarificação do fluido em determinado tempo de separação, divido pela clarificação máxima, que representa a separação de fases das amostras no tempo (HE *et al.*, 2015). Todas as dispersões analisadas, para ambas as nanopartículas, apresentaram valores crescentes de instabilidade ao longo do tempo devido ao processo de sedimentação. Os valores finais de índice de instabilidade oscilaram entre 0,80 e 0,97. Este processo de desestabilização pode ser o resultado do desequilíbrio entre as forças repulsivas e estéricas, características das forças de van der Waals (MA *et al.*, 2010) associadas ao enovelamento das partículas. Também foram realizadas análises para as amostras K1S-0 e K2S-0 que permitem observar um aumento do índice de instabilidade do surfactante quando adicionado em maior quantidade. Este comportamento indica que a área superficial da nanopartícula forneceu maior área de contato para o surfactante se ligar, contribuindo para um menor índice de instabilidade.



Figura 14 - Índice de instabilidade ao longo do tempo para (a) MWCNT e (b) GCNF.

Fonte: A Autora (2020).

Krause et al. (2010) avaliaram a estabilidade de quatro tipos de nanotubos de carbono de parede múltipla, em meio aquoso, com adição de surfactante (sulfonato de dodecilbenzeno de sódio) e concluíram que as partículas com maior densidade necessitarem de maior tempo de ultrassom para alcançar a estabilidade. A área superficial foi considerada para duas das partículas estudadas, com densidades de 66 e 28 kg/m³, e área superficial de 250-300 m²/g e ~250 m²/g, respectivamente. Ambas alcançaram o mesmo nível

de estabilidade quando aplicada maior quantidade de energia (3-30 min de tratamento ultrassônico). Esse resultado indica que a área de superfície das nanopartículas é um parâmetro importante a ser considerado para alcançar a estabilidade da suspensão, visto que maior será o contato proporcionado com surfactante. Para as nanopartículas analisadas nesta pesquisa foi possível observar que a maior estabilidade foi associada à MWNCT, com maior área superficial (177 m²/g). Este comportamento indica que a área superficial da nanopartícula forneceu maior área de contato para o surfactante se ligar, contribuindo para um menor índice de instabilidade.

A análise de variância para avaliar o efeito individual ou combinado do teor de surfactante, concentração e tipo de nanopartículas sobre o índice de instabilidade está apresentada na

Tabela 6. Quanto menor o valor-P maior a relevância estatística do fator. É possível observar que individualmente apenas o teor de surfactante apresentou efeito significativo. O outro parâmetro com grau aceitável de significância foi o efeito combinado entre o tipo e a concentração de nanopartículas. O valor negativo do coeficiente indica que o aumento no teor de surfactante aumenta o grau de estabilidade, já que este era de fato a sua função no sistema. O valor negativo para o efeito combinado entre tipo de partícula e a concentração sugere que quanto maior a concentração de partículas com maior área de superfície maior foi a estabilidade. É provável que uma maior concentração de partículas de MWCNT, na presença de surfactante, tenha proporcionado a extração de uma maior parcela de nanopartículas ainda menores que as originais e que tenham permanecido em suspensão mesmo após o período de centrifugação.

	R ²	F-Significação
Modelo	0,77	0,14
	Coeficientes	valor-P
Interseção	0,907	1,13E-08
Concentração de Surfactante (X1)	-0,051	0,020
Concentração de nanopartículas (X ₂)	-0,004	0,760
Tipo de nanopartículas (X ₃)	0,020	0,180
$X_1 \cdot X_2$	-0,005	0,760
$X_1 \cdot X_3$	0,004	0,820
$X_2 \cdot X_3$	0,024	0,120

Tabela 6 – Tabela ANOVA com efeitos principais e interações para índice de instabilidade.

Fonte: A Autoras (2021).

Com relação a evolução da sedimentação, pode-se observar uma tendência geral dos sistemas contento 100 ppm de nanopartículas e 2% de surfactante demorarem mais tempo. Corroborando com a análise estatística do índice de instabilidade corroborando com a análise estatística do índice de instabilidade. A literatura reporta efeitos não lineares significativos entre o tempo de sedimentação e o teor de surfactante (SHARIATMADAR, 2017). Em geral cada sistema partícula-surfactante-meio apresenta sua faixa ótima própria que precisa ser investigada com maior número de pontos experimentais.

Muito embora essas tendências tenham sido observadas, os valores das suspensões com os dois tipos de nanopartículas não podem ser considerados estáveis. É muito provável que numa aeronave essas misturas acarretariam depósitos e obstruções, prejudicando o desempenho geral.

4.1.3 Reologia

Para entender o comportamento das nanopartículas estabilizadas e sua influência nas propriedades do querosene, os nano-combustíveis foram submetidos a um estado de confinamento em reômetro rotacional em geometria de placas paralelas. As análises foram realizadas seguindo o planejamento experimental com a temperatura configurada em 25°C, e foram obtidos os perfis de tensão de cisalhamento e viscosidade de todas as amostras, em fenda de 200 mm, apresentados na Figura 15.



Figura 15 - Perfis de tensão de cisalhamento de nano-combustíveis com (a) MWCNT e (b) GCNF.

Fonte: Autora (2020).

As curvas de ajuste para o comportamento reológico mostraram que as tensões aumentam linearmente com o aumento das taxas de cisalhamento, ajustando-se ao modelo de Newton. Todas as curvas de ajuste foram calculadas de acordo com os dados experimentais obtidos e as descontinuidades observadas devem-se à sensibilidade do método.

É possível observar uma tendência de comportamento de dilatação nas amostras com maior quantidade de surfactante e decrescente à medida que as nanopartículas aumentam, também é notável que para ambas as nanopartículas de carbono houve uma diminuição da angulação quando comparada ao comportamento do combustível. Para as amostras, nenhum efeito de histerese foi observado, indicando ausência de comportamento tixotrópico e reopexia.

A Figura 16 apresenta a viscosidade em função da taxa de cisalhamento para as amostras preparadas. A viscosidade medida do querosene foi de 1.1 mPa.s, estando dentro da faixa informada pelo fabricante. Além disso o líquido apresentou comportamento Newtoniano, conforme esperado. Por outro lado, a presença das nanopartículas e do surfactante provocaram efeitos significativos sobre o comportamento reológico do combustível. Em todos os casos, os combustíveis passaram a apresentar um comportamento dilatante, no qual a viscosidade aumenta em função da taxa de cisalhamento. Este comportamento poderia ser explicado por uma tendência das partículas e das moléculas de surfactante a formarem enovelamentos, ainda que instáveis, e assim aprisionarem frações de querosene em seu interior.

Em baixas taxas de cisalhamento, as viscosidades ficaram abaixo do valor medido para o querosene puro. Uma hipótese que justificaria este comportamento seria a atração preferencial que as nanopartículas de carbono e as moléculas de surfactante exercem sobre frações mais pesadas do querosene. Após 500 s⁻¹, a viscosidade apresenta baixo índice de aumento, assemelhandose a um comportamento Newtoniano. A consequência disso é que não tende a resultar em problemas acentuados na pulverização do combustível na câmara de combustão.



Figura 16 - Viscosidade das amostras de nano-combustível com (a) MWCNT e (b)

Fonte: A Autora (2021).

Quando observada a influência do surfactante adicionado ao fluido base com ou sem nanopartículas, pode-se notar o aumento da viscosidade na amostra com maior quantidade de surfactante (2% vol.) e sem adição de nanopartículas, de ~15% na faixa de alto cisalhamento (1000 s⁻¹). Um aumento na viscosidade também foi observado por Peng, Ding; Hu, (2011) em amostras com adição de surfactante. Zhuo et al. (2019), ao estudarem a adição de nanopartículas de Al (0,0 – 1,0 mg/mL) dispersas em n-decano com adição de 1 vol% de Oleato de Sorbitano, observaram um aumento linear da densidade e um aumento com base em um ajuste trinomial para viscosidade. Manasrah et al. (2017) evidenciaram que a viscosidade dos nano-fluidos é altamente dependente da concentração de partículas de nanopartículas. Ao estudarem a adição de diferentes quantidades de CNT (0,01 – 0,1m%) em água, observaram um comportamento Newtoniano, além de um aumento (3 - 11%) na viscosidade.

А

Figura 17 mostra os resultados de superfície de resposta da viscosidade à 1000 s⁻¹ em função do teor de surfactante e concentração de nanopartículas. Tanto o aumento do teor de surfactante quanto o aumento da concentração de nanopartículas provocam aumento no valor de viscosidade. A análise de variância correspondente apresentada na

Tabela 7. Observa-se que tanto a concentração de surfactante quanto de nanopartículas apresentou efeito significante (valor-P < 0.05). O teor de surfactante, na faixa de 0 a 2%, apresentou efeito mais intenso sobre a viscosidade do que a concentração de nanopartículas, cujo intervalo foi de 0 a 100 ppm. Não se observa efeito significante atrelado aos dois tipos de nanopartículas estudadas (valor-P = 0.33). Esse efeito provavelmente está associado à distribuição de tamanho de partículas ter apresentado faixa semelhante para MWCNT e GCNF. Além disso devem ter desenvolvido níveis semelhantes de forças secundárias de interação com o surfactante e com as moléculas do querosene. Observa-se que os efeitos combinados apresentaram elevado valor-P, de modo que podem ser considerados de pouco ou nenhum efeito sobre as variações de viscosidade.

	R ²	F-significação
Modelo	0,91	3E-5
	Coeficientes	valor-P
Interseção	1,21	4E-20
Concentração de Surfactante (X1)	0,091	6E-07
Concentração de nano partículas (X ₂)	0,024	0,022
Tipo de nanopartículas (X₃)	-0,007	0,330
$X_1 \cdot X_2$	-0,020	0,088
$X_1 \cdot X_3$	-0,008	0,374
$X_2 \cdot X_3$	0,002	0,841

Tabela 7 – Tabela ANOVA com efeitos principais e interações para viscosidade.

Dentre os parâmetros combinados, a interação entre o teor de surfactante e a concentração de nanopartículas $(X_1 \cdot X_2)$ apresentou valor-P = 0.088 e um coeficiente negativo de -0.020. O modelo foi recalculado levando-se em consideração apenas os regressores X₁, X₂ e X₁·X₂. Este procedimento faz aumentar o número de graus de liberdade no cálculo do erro amostral. O resultado foi um valor-P = 0,072 para a interação X₁·X₂. Esse resultado demonstra que a probabilidade, da interação X₁·X₂ ser significativa é de ~96%. O fato de o coeficiente ter resultado em valor negativo significa que o efeito os fatores individuais X₁ e X₂ são parcialmente atenuados quando surfactante e nanopartículas estão presentes simultaneamente no sistema. Trata-se de uma tendência esperada, uma vez que parte das moléculas do surfactante interagem com as nanopartículas sendo adsorvidas.

Figura 17 - Superfície de resposta da viscosidade das amostras de nano-combustível sob alto cisalhamento (1000 s⁻¹) para: (a) MWCNT e (b) GCNF.





Estudos indicam que a viscosidade e estabilidade dos nano-fluidos é proporcional à concentração das nanopartículas (LI; CHEN; ZOU, 2020), e um efeito combinado de nanopartículas e surfactante tende a aumentar a viscosidade do nano-fluido, Shariatmadar e Pakdehi (2017) identificaram um aumento de cerca de aumento de 25% quando adicionado 2 m% de oleato de

sorbitano em ATK, mas quando adicionado 4 wt% de nano-boro, esse aumento na viscosidade chegou a 125%.

4.1.4 Tensão superficial

Uma leitura visual dos nano-combustíveis com os diferentes tipos de nanopartículas é apresentada na Figura 18 e

Figura 19 para as amostras contendo MWCNT e GCNF, respectivamente. A leitura para o querosene e querosene com adição de surfactante somente, é mostrado na Figura 20. Pode-se notar um aumento da opacidade das amostras com maior concentração de nanopartículas (100 ppm).

Figura 18 - Comparação visual para as diferentes amostras de nanocombustível com MWCNT.





(a)K0S-50M; (b) K0S-100M; (c) K1S-50M; (d) K1S-100M; (e) K2S-50M; (f) K2S-100M. Fonte: A Autora (2021).

Figura 19 - Comparação visual para as diferentes amostras de nano-

combustível com GCNF. (a) (b) (c) (c) (d) (e) (f) (e) (f) (a) K0S-50G; (b) K0S-100G; (c) K1S-50G; (d) K1S-100G; (e) K2S-50G; (f) K2S-100G. Fonte: A Autora (2021). Figura 20 - Comparação visual para (a) K0S-0, (b) K1S-0 e (c) K2S-0. (a) (b) (b) (c) (c) Fonte: A Autora (2021). Os resultados experimentais da da tensão superficial são representados graficamente na Figura 21. Observa-se que os valores variaram entre 23.7 e 26.1, para o querosene puro e para o querosene com 100 ppm de MWCNT e 0% de surfactante. Trata-se de um intervalo de variação pouco significativo se forem considerados efeitos práticos sobre o sistema de combustível de aeronaves. A literatura aponta que variações nos valores de tensão superficial dependem principalmente da temperatura (ILYAS; RIDHA; ABDUL KAREEM, 2020). Ainda assim, observa-se que o aumento na concentração de nanopartículas provoca aumento no valor de tensão superficial do combustível. Essa variação indica que a presença das nanopartículas, ainda que em pequena concentração, apresenta interação com as moléculas do querosene. O surfactante, quando adicionado ao querosene sem partículas, provocou pouca alteração na tensão superficial.

Figura 21 - Contorno de resposta da tensão superficial das amostras de nanocombustível com (a) MWCNT e (b) GCNF.



Fonte: A Autora (2021).

O resultado da análise de variância está apresentado na

Tabela 8. Observa-se que, estatisticamente, os efeitos mais significativos (valor-P < 0.05), foram a concentração de nanopartículas (X₂) e o efeito combinado entre teor de surfactante e concentração de partículas (X₁·X₂). O valor negativo para o coeficiente da interação (X₁·X₂) evidencia a interação entre as moléculas do surfactante e as nanopartículas, como observado e discutido para os resultados de viscosidade.

superiiciai.				
	R ²	F-significação		
Modelo	0,82	0,0013		
	Coeficientes	valor-P		
Interseção	24,882	8E-22		
Concentração de Surfactante (X1)	0,217	0,110		
Concentração de nano partículas (X ₂)	0,757	9E-05		
Tipo de nanopartículas (X ₃)	0,167	0,130		
$X_1 \cdot X_2$	-0,419	0,020		
$X_1 \cdot X_3$	0,173	0,200		
$X_2 \cdot X_3$	0,016	0,900		

Tabela 8 - Tabela ANOVA com efeitos principais e interações para tensão superficial

Fonte: A Autora (2021).

Ilyas, Ridha e Abdul Kareem (2020) reportam um aumento nominal na tensão superficial quando aumentada a concentração de nanoplacas de grafeno em meio salino de 0,05 m% para 0,25 m%, não representando uma mudança significativa no comportamento de tensão superficial (<1%, a 25°C). Nesse mesmo sentido, estudos sugerem que a adição de surfactante no fluido base diminui significativamente a tensão superficial (SHARIATMADAR; PAKDEHI, 2017c), tal como observado nesta pesquisa quando nas amostras K1S-50M, K2S-50M e K2S-100M. Tanvir e Qiao (2012) não observaram um incremento na tensão superficial nas dispersões em etanol e meio aquoso com concentrações até 3 m% de MWCNTs.

4.1.5 Identificação de grupos funcionais

A composição das amostras foi analisada por espectroscopia de infravermelho (FTIR). A Figura 22 apresenta os espectros de absorção de infravermelho medidos para o querosene puro e para algumas misturas selecionadas. O pico observado na faixa de 2900 cm⁻¹ indica as vibrações das ligações carbono-hidrogênio C-H. O pico em 1750 cm⁻¹ é característico de ligação dupla carbono-carbono conjugada (C=C). Picos na faixa entre 1400 e 1300 cm⁻¹ são atribuídos ao grupo funcional CH₃ em 730 cm⁻¹ a ligações simples

carbono-carbono (C-C). O querosene, composto por uma mistura de hidrocarbonetos alifáticos, naftalénicos e aromáticos é formado por ligações carbono-carbono (C-C) e carbono-hidrogênio (C-H), consistindo predominantemente em C_6H_{14} .

A adição de surfactante ou mesmo das nanopartículas não geraram alterações detectáveis nos espectros. O tratamento ultrassônico poderia enfraquecer a ligação C-C no querosene, visto que o fluido absorveu maior quantidade de energia, provocando movimentos moleculares que criam uma mudança no momento dipolar pelo calor gerado pelo ultrassom, efeito esse não observado nos espectrogramas, mostrando que o tratamento ultrassônico foi adequado para que não houvesse degradação prévia das amostras (DOLLAH *et al.*, 2018).



Figura 22 - Espectrograma das amostras de querosene com e sem surfactante.



Figura 23 - Espectrograma das amostras com adição de (a) MWCNT e (b) GCNF.

5 CONCLUSÃO

Foram identificadas lacunas quanto ao estudo da estabilidade de suspensões de nanopartículas de carbono em combustíveis como fluido base, principalmente quando observado como o tamanho de partícula, morfologia, e meio são combinações que efetivamente contribuem para alterações químicas e físicas dos nano combustíveis.

Foram produzidas diferentes misturas de querosene de aviação tipo QAV-1 com surfactante não iônico oleato de sorbitano (Span 80) e dois tipos de nanopartículas de carbono, MWCNT e GCNF. As concentrações de nanopartículas variaram de 0-100 ppm), assim como a concentração de surfactante (0-2 v.%). Avaliou-se os efeitos dessas variações sobre a dispersão, estabilidade, viscosidade e tensão superficial.

As nanopartículas apresentam níveis satisfatórios de dispersão em querosene. A estabilidade aumenta com o aumento do teor de surfactante em combinação com maior concentração de partículas, dentro do intervalo avaliado. Por outro lado, considera-se que o nível de estabilidade alcançado ainda não atenderia aos requisitos para uso em sistemas de aeronaves, devido ao elevado índice de instabilidade encontrado.

O comportamento reológico foi significativamente modificado com as adições de surfactante e nanopartículas. As misturas exibiram comportamento dilatante em contraste com o comportamento Newtoniano do combustível puro. Dentro do intervalo estudado o surfactante apresentou maior efeito sobre o aumento da viscosidade. Apensar dessa alteração, as variações medidas ainda estão dentro do intervalo informado pelo fabricante do QVA-1 puro.

Mediu-se um leve aumento na tensão superficial das misturas em relação ao querosene puro. Essas variações provavelmente não ofereceriam consequências negativas para à aplicação em sistemas de aeronaves, pois são menores do que as variações provocadas por mudanças na temperatura do fluido. No entanto, a presença de nanopartículas provocou maior efeito do que o surfactante.

A análise estatística revelou significância na interação entre os fatores concentração de surfactante e de nanopartículas, no índice de instabilidade,

viscosidade e tensão superficial. Assim, depreende-se de forma indireta a interação física de adsorção entre os componentes. A análise de FTIR não revelou alteração nas características estruturais da fase líquida das misturas, indicando que não houve degradação do combustível.

Por fim, pode-se dizer que o maior desafio quanto ao desenvolvimento de nano-fluidos como combustível de aviação reside na estabilização das nanopartículas e seu efeito sobre a degradação termo oxidativa dos mesmos. Os efeitos do processo de fabricação das misturas e dos componentes sobre a viscosidade e tensão superficial são pouco significativos.

REFERÊNCIAS

ALBORZI, Ehsan *et al.* Prediction of growth of jet fuel autoxidative deposits at inner surface of a replicated jet engine burner feed arm. **Fuel**, *[S. l.]*, v. 214, p. 528–537, 2018. Disponível em: https://doi.org/10.1016/J.FUEL.2017.10.006

ALMANASSRA, Ismail W. *et al.* An experimental study on stability and thermal conductivity of water/CNTs nanofluids using different surfactants: A comparison study. **Journal of Molecular Liquids**, *[S. l.]*, v. 304, p. 111025, 2019. Disponível em: https://doi.org/10.1016/j.molliq.2019.111025

Basha, J. S, Anand, R. B. The influence of nano additive blended biodiesel fuels on the working characteristics of a diesel engine. J Braz Soc Mech Sci Eng, 2013;35:257–64.

BASU, Saptarshi; MIGLANI, Ankur. Combustion and heat transfer characteristics of nanofluid fuel droplets: A short review. **International Journal of Heat and Mass Transfer**, *[S. I.]*, v. 96, p. 482–503, 2016. Disponível em: https://doi.org/10.1016/j.ijheatmasstransfer.2016.01.053

BERRADA, N. *et al.* Surface tension of functionalized MWCNT-based nanofluids in water and commercial propylene-glycol mixture. **Journal of Molecular Liquids**, *[S. l.]*, v. 293, p. 1–7, 2019. Disponível em: https://doi.org/10.1016/j.molliq.2019.111473

CHEN, Lifei *et al.* Rheological behaviors of nanofluids containing multi-walled carbon nanotube. **Journal of Dispersion Science and Technology**, *[S. l.]*, v. 32, n. 4, p. 550–554, 2011. Disponível em: https://doi.org/10.1080/01932691003757223

DOLLAH, Aqilah *et al.* Effects of ultrasonic waves during waterflooding for enhanced oil recovery. **International Journal of Engineering and Technology(UAE)**, *[S. l.]*, v. 7, n. 3, p. 232–236, 2018. Disponível em: https://doi.org/10.14419/ijet.v7i3.11.16015

DUMAS, L.; BONNAUD, L.; DUBOIS, P. **Polybenzoxazine Nanocomposites: Case Study of Carbon Nanotubes**. *[S. l.]*: Elsevier Inc., 2017. v. 64*E-book*. Disponível em: https://doi.org/10.1016/B978-0-12-804170-3.00038-X

ERVIN, J.S. et al. Surface Deposition within Treated and Untreated Stainless-Steel Tubes Resulting from Thermal-Oxidative and Pyrolytic Degradation of Jet Fuel. **Energy Fuels**, v. 17, n. 3, p. 577-586, 2003.

FOUDA, Abd El Aziz S. *et al.* Synthesis and characterization of new ethoxylated carbohydrate based surfactants for corrosion inhibition of low LCS steel in aqueous solutions. **Biointerface Research in Applied Chemistry**, *[S. l.]*, v. 11, n. 2, p. 9382–9404, 2021. Disponível em: https://doi.org/10.33263/BRIAC112.93829404

FU, Shilong *et al.* Impact of cabon nanotube suspensions on the hot-plate ignition of liquid fuels. **2010 International Conference on Mechanic Automation and Control Engineering, MACE2010**, *[S. l.]*, p. 5199–5202, 2010. Disponível em: https://doi.org/10.1109/MACE.2010.5535435

GAN, Yanan; QIAO, Li. Optical properties and radiation-enhanced evaporation of nanofluid fuels containing carbon-based nanostructures. **Energy and Fuels**, *[S. l.]*, v. 26, n. 7, p. 4224–4230, 2012. Disponível em: https://doi.org/10.1021/ef300493m

GANESH, D.; GOWRISHANKAR, G. Effect of nano-fuel additive on emission reduction in a biodiesel fuelled CI engine. **2011 International Conference on Electrical and Control Engineering, ICECE 2011 - Proceedings**, *[S. l.]*, n. September, p. 3453–3459, 2011. Disponível em: https://doi.org/10.1109/ICECENG.2011.6058240

GHAMARI, Mohsen; RATNER, Albert. Combustion characteristics of colloidal droplets of jet fuel and carbon based nanoparticles. **Fuel**, *[S. l.]*, v. 188, p. 182–189, 2017. Disponível em: https://doi.org/10.1016/j.fuel.2016.10.040

Goroshin, S., Higgins, A., Kamel, M., Powdered Metals as Fuel for Hypersonic Ramjets, American Institute of Aeronautics and Astronautics, AIAA-2001-3919, 2001.

GUERIERI, Philip M. *et al.* Stabilized microparticle aggregates of oxygencontaining nanoparticles in kerosene for enhanced droplet combustion. *[S. l.]*, v. 187, p. 77–86, 2018. Disponível em: https://doi.org/10.1016/j.combustflame.2017.08.026

GUERIERI, Philip M. *et al.* Droplet combustion of kerosene augmented by stabilized nanoaluminum/oxidizer composite mesoparticles. **Combustion and Flame**, *[S. l.]*, v. 211, p. 1–7, 2020. Disponível em: https://doi.org/10.1016/j.combustflame.2019.07.031

HE, Kai *et al.* Evaluation of surfactant performance in fracturing fluids for enhanced well productivity in unconventional reservoirs using Rock-on-a-Chip approach. **Journal of Petroleum Science and Engineering**, *[S. l.]*, v. 135, n. January 2018, p. 531–541, 2015. Disponível em: https://doi.org/10.1016/j.petrol.2015.10.008

HE, Maogang; ZHANG, Qian; LIU, Xiangyang. Fouling formed on SS316L tube surface from thermal oxidative degradation of exo-tetrahydrodicyclopentadiene. **Applied Thermal Engineering**, *[S. l.]*, v. 118, p. 464–470, 2017. Disponível em: https://doi.org/10.1016/J.APPLTHERMALENG.2017.02.118

HIREMATH, N.; BHAT, Gajanan. **High-performance carbon nanofibers and nanotubes**. *[S. I.: s. n.]. E-book*. Disponível em: https://doi.org/10.1016/B978-0-08-100550-7.00004-8

ILYAS, Suhaib Umer; RIDHA, Syahrir; ABDUL KAREEM, Firas Ayad. Dispersion

stability and surface tension of SDS-Stabilized saline nanofluids with graphene nanoplatelets. **Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects**, *[S. I.]*, v. 592, n. November 2019, p. 124584, 2020. Disponível em: https://doi.org/10.1016/j.colsurfa.2020.124584

KESSLER, Júlia Cristiê. COMPORTAMENTO REOLÓGICO DE UMA SUSPENSÃO AQUOSA DE NANOPRATA SOB ALTO CISALHAMENTO Dissertação. [S. I.], 2017.

KHAN, Mohammad Saleem *et al.* Conversion of Mixed Low-Density Polyethylene Wastes into Liquid Fuel by Novel CaO/SiO2 Catalyst. **Journal of Polymers and the Environment**, *[S. l.]*, v. 24, n. 3, p. 255–263, 2016. Disponível em: https://doi.org/10.1007/s10924-016-0768-5

KOHLI, Himanshu P.; GUPTA, S.; CHAKRABORTY, Mousumi. Stability and performance study of emulsion nanofluid membrane: A combined approach of adsorption and extraction of Ethylparaben. **Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects**, *[S. l.]*, v. 579, n. April, p. 123675, 2019. Disponível em: https://doi.org/10.1016/j.colsurfa.2019.123675

KRAUSE, Beate *et al.* Dispersability and particle size distribution of CNTs in an aqueous surfactant dispersion as a function of ultrasonic treatment time. **Carbon**, *[S. l.]*, v. 48, n. 10, p. 2746–2754, 2010. Disponível em: https://doi.org/10.1016/j.carbon.2010.04.002

KUMAR, AR Mahesh; KANNAN, M.; NATARAJ, G. A study on performance, emission and combustion characteristics of diesel engine powered by nanoemulsion of waste orange peel oil biodiesel. **Renewable Energy**, *[S. l.]*, v. 146, n. x, p. 1781–1795, 2020.

Disponível em: https://doi.org/10.1016/j.renene.2019.06.168

KUPROWICZ, N. J. et al. Use of Measured Species Class Concentrations with Chemical Kinetic Modeling for the Prediction of Autoxidation and Deposition of Jet Fuels. **Energy Fuels**, v. 21, n. 2, p. 530–544, 2007.

LERCHE, Dietmar. Comprehensive characterization of nano-and microparticles by in-situ visualization of particle movement using advanced sedimentation techniques. **KONA Powder and Particle Journal**, *[S. l.]*, v. 36, n. July, p. 156–186, 2018. Disponível em: https://doi.org/10.14356/kona.2019012

LEVENSPIEL, O. **Engineering flow and heat exchange**. *[S. l.: s. n.]*. v. 6*E-book*. Disponível em: https://doi.org/10.1007/978-1-4899-7454-9

LI, Shengji *et al.* Dispersion Stability, Physical Properties, and Electrostatic Breakup of Surfactant-Loaded Aluminum/ n-Decane Nanofluid Fuel: Nanoparticle Size Effect. **Energy and Fuels**, *[S. l.]*, v. 34, n. 1, p. 1082–1092, 2020. Disponível em: https://doi.org/10.1021/acs.energyfuels.9b03332

LI, Xiaoke; CHEN, Wenjing; ZOU, Changjun. The stability, viscosity and thermal conductivity of carbon nanotubes nanofluids with high particle concentration: A

surface modification approach. **Powder Technology**, *[S. l.]*, v. 361, p. 957–967, 2020. Disponível em: https://doi.org/10.1016/j.powtec.2019.10.106

LIMA, Fabiana Vieira. ESTRATÉGIA DE VETORIZAÇÃO POR NANOTECNOLOGIA DO ATIVO PERÓXIDO DE CARBAMIDA PARA CLAREAMENTO DENTAL. 2017. [s. l.], 2017.

LIU, Yize *et al.* Review of modern low emissions combustion technologies for aero gas turbine engines. **Progress in Aerospace Sciences**, *[S. l.]*, v. 94, p. 12–45, 2017. Disponível em: https://doi.org/10.1016/J.PAEROSCI.2017.08.001

MA, Peng Cheng *et al.* Dispersion and functionalization of carbon nanotubes for polymer-based nanocomposites: A review. **Composites Part A: Applied Science and Manufacturing**, *[S. l.]*, v. 41, n. 10, p. 1345–1367, 2010. Disponível em: https://doi.org/10.1016/j.compositesa.2010.07.003

MANASRAH, Abdallah D. *et al.* Effect of PEG functionalized carbon nanotubes on the enhancement of thermal and physical properties of nanofluids. **Experimental Thermal and Fluid Science**, *[S. l.]*, v. 84, p. 231–241, 2017. Disponível em: https://doi.org/10.1016/j.expthermflusci.2017.02.018

MAURICE, L. .. *et al.* Advanced aviation fuels: a look ahead via a historical perspective. **Fuel**, *[S. l.]*, v. 80, n. 5, p. 747–756, 2001. Disponível em: https://doi.org/10.1016/S0016-2361(00)00142-3

MCCOWN, K. W.; PETERSEN, E. L. Effects of nano-scale additives on the linear burning rate of nitromethane. Combustion and Flame, v. 161, n. 7, p. 1935–1943, 2014. The Combustion Institute.

MEHREGAN, M.; MOGHIMAN, M. Experimental investigation of the distinct effects of nanoparticles addition and urea-SCR after-treatment system on NOx emissions in a blendedbiodiesel fueled internal combustion engine, Fuel 262 (2020) 116609.

MITREVSKI, Blagoj *et al.* Multidimensional gas chromatography of oxidative degradation products in algae-derived fuel oil samples using narrow heartcuts and rapid cycle times. **Journal of Chromatography A**, *[S. l.]*, v. 1224, p. 89–96, 2012. Disponível em: https://doi.org/10.1016/J.CHROMA.2011.12.051

NUNCIRA, Jesús *et al.* Long-term colloidal stability of graphene oxide aqueous nanofluids. **Fullerenes Nanotubes and Carbon Nanostructures**, *[S. l.]*, v. 28, n. 5, p. 407–417, 2019. Disponível em: https://doi.org/10.1080/1536383X.2019.1695250

OLIVEIRA, I. R. de *et al.* Artigo revisão: estabilização de suspensões aquosas contendo grafite. **Cerâmica**, *[S. l.]*, v. 46, n. 300, p. 186–195, 2000. Disponível em: https://doi.org/10.1590/s0366-6913200000400004

PANDEY, Khushboo; BASU, Saptarshi. How boiling happens in nanofuel droplets. **Physics of Fluids**, *[S. l.]*, v. 107103, n. July, 2018. Disponível em: https://doi.org/10.1063/1.5048564

PEI, Xinyan; HOU, Lingyun; ROBERTS, William L. Experimental and Numerical Study on Oxidation Deposition Properties of Aviation Kerosene. **Energy and Fuels**, *[S. l.]*, v. 32, n. 7, p. 7444–7450, 2018. Disponível em: https://doi.org/10.1021/acs.energyfuels.8b01250

PENG, Hao; DING, Guoliang; HU, Haitao. Effect of surfactant additives on nucleate pool boiling heat transfer of refrigerant-based nanofluid. **Experimental Thermal and Fluid Science**, *[S. l.]*, v. 35, n. 6, p. 960–970, 2011. Disponível em: https://doi.org/10.1016/j.expthermflusci.2011.01.016

RAMALINGAM, G. *et al.* Electrical and chemical stability of CuS nanofluids for conductivity of water soluble based nanocomposites. **Surfaces and Interfaces**, *[S. l.]*, v. 19, n. July 2019, p. 100475, 2020. Disponível em: https://doi.org/10.1016/j.surfin.2020.100475

RAWSON, Paul M. *et al.* Contribution of sulfur compounds to deposit formation in jet fuels at 140 °C using a quartz crystal microbalance technique. **Fuel**, *[S. l.]*, v. 231, p. 1–7, 2018. Disponível em: https://doi.org/10.1016/J.FUEL.2018.05.084

SABOURIN, Justin L. *et al.* Functionalized Graphene Sheet Combustion. *[S. l.]*, v. 3, n. 12, p. 3945–3954, 2009.

SADHIK BASHA, J. Impact of Carbon Nanotubes and Di-Ethyl Ether as additives with biodiesel emulsion fuels in a diesel engine – An experimental investigation. **Journal of the Energy Institute**, *[S. l.]*, v. 91, n. 2, p. 289–303, 2018. Disponível em: https://doi.org/10.1016/j.joei.2016.11.006

SADHIK BASHA, J.; ANAND, R. B. Performance, emission and combustion characteristics of a diesel engine using Carbon Nanotubes blended Jatropha Methyl Ester Emulsions. **Alexandria Engineering Journal**, *[S. l.]*, v. 53, n. 2, p. 259–273, 2014. Disponível em: https://doi.org/10.1016/j.aej.2014.04.001

SAHOO, Rashmi Rekha; JAIN, Animesh. Experimental analysis of nanofuel additives with magnetic fuel conditioning for diesel engine performance and emissions. **Fuel**, *[S. l.]*, v. 236, n. September 2018, p. 365–372, 2019. Disponível em: https://doi.org/10.1016/j.fuel.2018.09.027

SAID, Zafar *et al.* Acid-functionalized carbon nanofibers for high stability, thermoelectrical and electrochemical properties of nanofluids. **Journal of Colloid and Interface Science**, *[S. l.]*, v. 520, p. 50–57, 2018. Disponível em: https://doi.org/10.1016/j.jcis.2018.02.042

SAID, Zafar *et al.* Stability, thermophysical and electrical properties of synthesized carbon nanofiber and reduced-graphene oxide-based nanofluids and their hybrid along with fuzzy modeling approach. **Powder Technology**, *[S. l.]*, v. 364, p. 795–809, 2020. Disponível em: https://doi.org/10.1016/j.powtec.2020.02.026

SAXENA, V.; KUMAR, N.; SAXENA, V. K. A comprehensive review on combustion and stability aspects of metal nanoparticles and its additive effect on diesel and biodiesel fuelled C.I. engine. Renewable and Sustainable Energy Reviews, v. 70, n. June 2016, p. 563–588, 2017. Elsevier.

Selvan, V. A. M., Anand, R. B., Udayakumar, M., Effect of Cerium Oxide Nanoparticles and Carbon Nanotubes as fuel-borne additives in Diesterol blends on the performance, combustion and emission characteristics of a variable compression ratio engine. Fuel 2014;130:160–7.

SEMENOVA, S. A. *et al.* Flotational Enrichment of the Semidull Lithotype of Coking Coal. **Coke and Chemistry**, *[S. l.]*, v. 60, n. 10, p. 380–383, 2017. Disponível em: https://doi.org/10.3103/S1068364X17100064

SHAAFI, T.; SAIRAM, K.; GOPINATH, A.; KUMARESAN, G.; VELRAJ, R. Effect of dispersion of various nanoadditives on the performance and emission characteristics of a CI engine fuelled with diesel, biodiesel and blends—A review. Renewable and Sustainable Energy Reviews, v. 49, p. 563–573, 2015.

SHARIATMADAR, Fateme Sadat; PAKDEHI, Shahram Ghanbari. Synthesis and characterization of aviation turbine kerosene nanofuel containing boron nanoparticles. **Applied Thermal Engineering**, *[S. l.]*, v. 112, p. 1195–1204, 2017 a. Disponível em: https://doi.org/10.1016/j.applthermaleng.2016.09.015

SINGH, Narinder; BHARJ, R. S. Effect of CNT-Emulsified Fuel on Performance Emission and Combustion Characteristics of Four Stroke Diesel Engine. **International Journal of Current Engineering and Technology**, *[S. l.]*, v. 55, n. 11, p. 2277–4106, 2015. Disponível em: http://inpressco.com/category/ijcet

SOUDAGAR, Manzoore Elahi M. *et al.* The effects of graphene oxide nanoparticle additive stably dispersed in dairy scum oil biodiesel-diesel fuel blend on CI engine: performance, emission and combustion characteristics. **Fuel**, *[S. I.]*, v. 257, n. July, p. 116015, 2019. Disponível em: https://doi.org/10.1016/j.fuel.2019.116015

SOUKHT SARAEE, H. *et al.* Reduction of emissions and fuel consumption in a compression ignition engine using nanoparticles. **International Journal of Environmental Science and Technology**, *[S. l.]*, v. 12, n. 7, p. 2245–2252, 2015. Disponível em: https://doi.org/10.1007/s13762-015-0759-4

TADROS, Tharwat F. **Rheology of Dispersions: Principles and Applications**. *[S. l.: s. n.]. E-book.* Disponível em: https://doi.org/10.1002/9783527631568 TANVIR, Saad; QIAO, Li. Surface tension of nanofluid-type fuels containing suspended nanomaterials. **Western States Section of the Combustion Institute Spring Technical Meeting 2012**, *[S. l.]*, p. 551–573, 2012.

WEN, Dongsheng. Nanofuel as a potential secondary energy carrier. **Energy** and **Environmental Science**, *[S. l.]*, v. 3, n. 5, p. 591–600, 2010. Disponível em: https://doi.org/10.1039/b906384f

Wu, Q., Xie, X., Wang, Y., Roskilly, T. Experimental investigations on diesel engine performance and emissions using biodiesel adding with carbon coated aluminum nanoparticles. Energy Proced 2017;142:3603–8.

XIE, Xiao Lin; MAI, Yiu Wing; ZHOU, Xing Ping. Dispersion and alignment of carbon nanotubes in polymer matrix: A review. **Materials Science and Engineering R: Reports**, *[S. l.]*, v. 49, n. 4, p. 89–112, 2005. Disponível em: https://doi.org/10.1016/j.mser.2005.04.002

ZHUO, Zhu *et al.* Synergetic effects of nanoparticle concentration and electrification on the breakup performance of nanofluid fuel. **International Journal of Heat and Mass Transfer**, *[S. l.]*, v. 137, p. 940–950, 2019. Disponível em: https://doi.org/10.1016/j.ijheatmasstransfer.2019.04.002

ZVEREVA, Elvira R. *et al.* Influence of Nanoadditives on Rheological Properties of Fuel Oil. *[S. I.]*, n. April 2018, 2017. Disponível em: https://doi.org/10.2991/aime-17.2017.148