

**UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO
ESCOLA DE ENGENHARIA DE SÃO CARLOS**

Erivelto dos Santos Filho

**Avaliação da molhabilidade e das texturas de superfícies
nanoestruturadas através da ebulição em piscina de
nanofluido**

São Carlos

2017

ERIVELTO DOS SANTOS FILHO

**Avaliação da molhabilidade e das texturas de superfícies
nanoestruturadas através da ebulição em piscina de nanofluido.**

Dissertação apresentada à Escola de Engenharia
de São Carlos para obtenção do título de Mestre
em Engenharia Mecânica.

Área de Concentração: Térmica e Fluidos

Orientador: Prof. Dr. Gherhardt Ribatski

São Carlos
2017

ESTE EXEMPLAR TRATA-SE DA
VERSÃO CORRIGIDA. A
VERSÃO ORIGINAL
ENCONTRA-SE DISPONÍVEL
JUNTO AO DEPARTAMENTO DE
ENGENHARIA MECÂNICA DA
EESC-USP.

Autorizo a reprodução total ou parcial deste trabalho, por qualquer meio convencional ou eletrônico, para fins de estudo e pesquisa, desde que citada a fonte.

S237a Santos Filho, Eritelto dos

Avaliação da molhabilidade e das texturas de superfícies nanoestruturadas através da ebulição em piscina de nanofluido / Eritelto dos Santos Filho; orientador Gherhardt Ribatski. São Carlos, 2017.

Dissertação (Mestrado) – Programa de Pós-Graduação em Engenharia Mecânica e Área de Concentração em Térmica e Fluidos – Escola de Engenharia de São Carlos da Universidade de São Paulo, 2017.

1.Molhabilidade. 2. Nanofluido. 3.Nanopartícula.
4.Superfície supermolhante. 5. Ebulição em piscina.

FOLHA DE JULGAMENTO

Candidato: Engenheiro **ERIVELTO DOS SANTOS FILHO**.

Título da dissertação: "Avaliação da molhabilidade e das texturas de superfícies nanoestruturadas através da ebulição em piscina de nenofluido".

Data da defesa: 10/04/2017.

Comissão Julgadora:

Resultado:

Prof. Associado **Gherhardt Ribatski**
(Orientador)
(Escola de Engenharia de São Carlos/EESC)

APROVADO

Profa. Dra. **Elaine Maria Cardoso**
(Universidade Estadual Paulista "Júlio de Mesquita Filho"/UNESP – Ilha Solteira)

APROVADO

Profa. Dra. **Carolina Palma Naveira Cotta**
(Universidade Federal do Rio de Janeiro/UFRJ)

APROVADO

Coordenador do Programa de Pós-Graduação em Engenharia Mecânica:
Prof. Associado **Gherhardt Ribatski**

Presidente da Comissão de Pós-Graduação:
Prof. Associado **Luís Fernando Costa Alberto**

AGRADECIMENTOS

Agradeço ao meu orientador Prof. Gherhardt Ribatski pela competência, dedicação e paciência com o desenvolvimento do trabalho.

Ao amigo Francisco Júlio do Nascimento pelo auxílio e paciência durante o desenvolvimento do trabalho, e principalmente pela amizade.

Aos amigos e colegas Gustavo Matana Aguiar, Jaqueline Diniz, Fabio Toshio Kanizawa, Tiago Moreira, Hugo Leonardo Leão, Daiane Iceri e Karime Caminoto.

Ao Prof. Renato Goulart Jasinevicius pela disposição e auxílio.

Ao Eng. Jorge Nicolau dos Santos pelo auxílio.

Ao técnico Hélio Donisetti Trebi pela impecável fabricação dos componentes necessários.

À família, pelo apoio, compreensão nos momentos difíceis, e carinho incondicional.

RESUMO

SANTOS FILHO, Erivelto. **Avaliação da molhabilidade e das texturas de superfícies nanoestruturadas por meio da ebulição em piscina de nanofluidos.** 2017. 132 páginas. Dissertação (Mestrado) – Escola de Engenharia de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos, 2017.

O presente trabalho envolve a análise experimental do efeito da deposição de nanopartículas por meio da ebulição em piscina na molhabilidade e na textura da superfície. Inicialmente, este estudo apresenta uma análise da literatura sobre métodos de avaliação do ângulo de contato, preparo de nanofluidos, procedimentos de avaliação da rugosidade e possíveis efeitos que a deposição de nanopartículas tem sobre a textura da superfície. Verificou-se para as superfícies recobertas com nanopartículas ângulos de contato próximos a zero e comportamento dinâmico para gotas de água depositadas sobre elas. Desta forma, optou-se por avaliar a molhabilidade qualitativamente através da análise da velocidade de espalhamento de uma gota depositada sobre a superfície recoberta. Caracterizou-se também a massa de nanopartículas depositadas, a morfologia e a rugosidade das superfícies. Efetuou-se o recobrimento das superfícies por meio da ebulição em piscina de nanofluidos a base de água deionizada contendo nanopartículas de Al_2O_3 (10, 20-30 e 40-80 nm), Cu (25 nm) e SiO_2 (15 e 80 nm) para concentrações volumétricas de 0,001, 0,01, 0,1 e 0,5%, submetidos a tempos de ebulição de 15, 30, 45 e 180 minutos em superfícies de alumínio e aço inoxidável. Como resultado final deste estudo concluiu-se que a rugosidade superficial e a molhabilidade se elevam com a deposição das nanopartículas. Além disso, a molhabilidade aumenta com o incremento da área da superfície recoberta com aglomerados.

Palavra-chave: Molhabilidade; Nanofluido; Nanopartícula; Superfícies supermolhantes; Ebulição em piscina.

ABSTRACT

SANTOS FILHO, Erivelto. **Evaluation of wettability and the texture of the nanostructured surfaces through the pool boiling of nanofluids.** 2017. 132 páginas. Thesis (Master) – Escola de Engenharia de São Carlos, University of São Paulo, São Carlos, 2017.

The present study concerns an investigation on the wettability and the surface texture behavior of flat aluminum and stainless steel plates covered with porous thin-films of nanoparticles obtained through pool boiling of nanofluids. Since the contact angle of the obtained surfaces is small and in many cases the deposited droplet exhibits a dynamic behavior, dynamic top-down analyses of spreading droplets were performed. Evaluations were performed of nanoparticles mass deposition on the sample, surface roughness and micro-structural with an SEM (Scanning Electron Microscopy). Experiments were performed for nanofluids containing nanoparticles of Al_2O_3 (10, 20-30 and 40-80 nm), Cu (25nm) and SiO_2 (15 and 80nm) for volumetric concentrations of 0.001, 0.01, 0.1 and 0.5% for pool boiling time set to 15, 30, 45 and 180 minutes over aluminum and stainless steel plates. As a final result of this study it was found that surface roughness and wettability increase with the deposition of the nanoparticles. In addition, the wettability increases with increasing of the surface area covered with clusters.

Keywords: Wettability; Nanoparticle; Nanofluid; Supper-wetting surfaces; Pool boiling.

LISTA DE SÍMBOLOS

Letras Romanas

A	Área, m^2
d	Distância, m
F	Força, N
g	Aceleração da gravidade, m/s^2
h	Altura, m
H	Energia Livre de Helmholtz, J
I_r	Fator de circularidade, adimensional
L	Comprimento, m
m	Massa, kg
N	Número de mols
R	Raio, m
R_a	Rugosidade, nm
R_q	Rugosidade, nm
R_t	Distância do maior pico ao vale mais profundo, μm
R_z	Distância média de pico a vale, μm
S	Entropia, $J/^\circ C$
T	Temperatura, $^\circ C$

U	Energia interna, J
V_s	Velocidade de sedimentação, m/s

Letras Gregas

Γ	Fator de rugosidade, adimensional
\emptyset	Concentração volumétrica, adimensional
γ	Tensão superficial, N/m^2
δ	Potencial químico, J/ mols
θ	Ângulo, graus
μ	Viscosidade, $Kg/(m. s)$
ρ	Densidade, Kg/m^3
τ	Período, minutos

Subíndices

c	Crítico
L	Líquido
p	Partícula
s	Sedimentação
S	Superfície
V	Vapor

LISTA DE FIGURAS

Figura 2.1 – Variação do tamanho médio dos aglomerados de Al_2O_3 com o tempo de ultrassonificação (Mahbubul et al, 2015).	34
Figura 2.2 – Caracterização do ângulo de contato	35
Figura 2.3 - Representação dos diferentes graus de molhabilidade para uma gota de água em uma superfície sólida.....	36
Figura 2.4 - Relação das tensões interfaciais e o ângulo de contato.	37
Figura 2.5 – Sistema incluindo uma gota líquida depositada em uma superfície sólida.	37
Figura 2.6 - Relação geométrica do elemento infinitesimal de área da gota na região da linha de contato triplo.....	38
Figura 2.7 - Representação da evolução da forma da gota em função do tempo.....	40
Figura 2.8 - Representação da imersão e emersão do sólido no fluido ilustrando ângulo de contato de avanço e de recuo, Carey (1992).	41
Figura 2.9 – Ilustração dos efeitos da heterogeneidade da superfície no ângulo de contato de avanço e de recuo segundo Carey (1992).....	42
Figura 2.10 – Ilustração dos efeitos da rugosidade da superfície no ângulo de contato de avanço e de recuo segundo Carey (1992).....	43
Figura 2.11 – Ilustração esquemática do Goniômetro.....	43
Figura 2.12 – Ilustração esquemática do procedimento de avaliação do ângulo de contato através do método da Placa de Wilhelmy.	44
Figura 2.13 - Medição do ângulo de contato através do método da ascensão capilar.	45
Figura 2.14 – Ilustração do perfil superficial.	46
Figura 2.15 – Ilustração da linha média.	47
Figura 2.16 - Ilustração esquemática do mecanismo de transferência de calor durante a expansão de uma bolha a partir de um sítio ativo de nucleação (Valfei e Borca-Tasciuc, 2014).	53
Figura 2.17 – Variação do ângulo de contato estático com o tempo de ebulição (Park et al. 2014).....	54
Figura 2.18 – Evolução da espessura da camada depositada e da porosidade com o tempo de ebulição (Park et al. 2014).....	54

Figura 3.1 - Ebulidor utilizado no processo de deposição das nanopartículas (dimensões em milímetro).....	58
Figura 3.2 - Resistência elétrica do tipo cartucho de 300W.	59
Figura 3.3 - Distribuição de temperatura na base do ebulidor proveniente da resistência de 300W.	60
Figura 3.4 – Representação do perfil de temperaturas na seção de testes para três dimensões distintas de elemento finito.....	61
Figura 3.5 – Representação da vedação na base do ebulidor por anel de vedação (a) e por manta térmica (b).....	61
Figura 3.6 – Ilustração do circuito de água na tampa do ebulidor.	62
Figura 3.7 – Ilustração de geometrias de áreas molhadas correspondendo a valores distintos de I_c	64
Figura 3.8 – Ilustração do aparato experimental para avaliação da molhabilidade.	65
Figura 3.9 – Imagem obtida pela câmera de alta velocidade utilizada no processo de calibração das medições.	66
Figura 3.10 – Processo de tratamento de imagem referente a avaliação do tamanho de aglomerados: (a) imagem obtida do microscópio eletrônico, (b) aumento do contraste após uso do filtro <i>'Unsharp Mask'</i> e (c) a imagem binária com aglomerados identificados após aplicação do filtro <i>'Threshold'</i>	68
Figura 4.1 – Superfícies nanoestruturadas com óxido de alumínio (10 nm) em superfície de alumínio.....	69
Figura 4.2 - Superfícies nanoestruturadas com óxido de alumínio (20-30 nm) em superfície de alumínio.	70
Figura 4.3 - Superfícies nanoestruturadas com cobre (25 nm) em superfície de alumínio.	70
Figura 4.4 - Superfícies nanoestruturadas com óxido de silício (15 nm) em superfície de alumínio.....	71
Figura 4.5 - Superfícies nanoestruturadas com óxido de silício (80 nm) em superfície de alumínio.....	71
Figura 4.6 - Superfícies nanoestruturadas com óxido de alumínio (20-30 nm) em superfície de alumínio.	72
Figura 4.7 - Superfícies nanoestruturadas com óxido de alumínio (40-80 nm) em superfície de alumínio.	72
Figura 4.8 - Superfícies nanoestruturadas com óxido de silício (15 nm) em superfície de alumínio.....	72

Figura 4.9 - Superfícies nanoestruturadas com óxido de silício (80 nm) em superfície de alumínio.....	72
Figura 4.10 - Superfícies nanoestruturadas com óxido de alumínio (10 nm) em superfície de aço inoxidável.....	73
Figura 4.11 - Superfícies nanoestruturadas com óxido de alumínio (20-30 nm) em superfície de aço inoxidável.....	74
Figura 4.12 – Superfícies nanoestruturadas com óxido de silício (15 nm) em superfície de aço inoxidável.....	74
Figura 4.13 - Superfícies nanoestruturadas com óxido de silício (80 nm) em superfície de aço inoxidável.....	75
Figura 4.14 - Superfícies nanoestruturadas com cobre (25 nm) em superfície de aço inoxidável.	75
Figura 4.15 – Evolução da área molhada para superfícies nanoestruturadas com Al ₂ O ₃ (10 nm) e c.v. de 0,1% em amostras de alumínio durante (A) os primeiros 10 ms e (B) ao longo de 1000 ms.	79
Figura 4.16 - Evolução da área molhada para superfícies nanoestruturadas com Al ₂ O ₃ (10 nm) e c.v. de 0,01% em amostras de alumínio durante (A) os primeiros 10 ms e (B) ao longo de 1000 ms.....	79
Figura 4.17 - Evolução da área molhada para superfícies nanoestruturadas com Al ₂ O ₃ (10 nm) e c.v. de 0,001% em amostras de alumínio durante (A) os primeiros 10 ms e (B) ao longo de 1000 ms.....	80
Figura 4.18 - Evolução da circularidade para superfícies nanoestruturadas com Al ₂ O ₃ (10 nm) e c.v. de 0,1% em amostras de alumínio ao longo de 1000 ms.	80
Figura 4. 19 - Evolução da circularidade para superfícies nanoestruturadas com Al ₂ O ₃ (10 nm) e c.v. de 0,01% em amostras de alumínio ao longo de 1000 ms.	81
Figura 4.20 - Evolução da circularidade para superfícies nanoestruturadas com Al ₂ O ₃ (10 nm) e c.v. de 0,001% em amostras de alumínio ao longo de 1000 ms.	81
Figura 4.21 - Evolução da área molhada para superfícies nanoestruturadas com Al ₂ O ₃ (20-30 nm) e c.v. de 0,1% em amostra de alumínio durante (A) os primeiros 10 ms e (B) ao longo de 1000 ms.....	82
Figura 4.22 - Evolução da área molhada para superfícies nanoestruturadas com Al ₂ O ₃ (20-30 nm) e c.v. de 0,01% em amostra de alumínio durante (A) os primeiros 10 ms e (B) ao longo de 1000 ms.	83

Figura 4.23 - Evolução da área molhada para superfícies nanoestruturadas com Al_2O_3 (20-30 nm) e c.v. de 0,001% em amostra de alumínio durante (A) os primeiros 10 ms e (B) ao longo de 1000 ms.	83
Figura 4.24 - Evolução da circularidade para superfícies nanoestruturadas com Al_2O_3 (20-30 nm) e c.v. de 0,1% amostra de alumínio ao longo de 1000 ms.	84
Figura 4.25 - Evolução da circularidade para superfícies nanoestruturadas com Al_2O_3 (20-30 nm) e c.v. de 0,01% amostra de alumínio ao longo de 1000 ms.	84
Figura 4.26 - Evolução da circularidade para superfícies nanoestruturadas com Al_2O_3 (20-30 nm) e c.v. de 0,001% amostra de alumínio ao longo de 1000 ms.	85
Figura 4.27 - Evolução da área molhada para superfícies nanoestruturadas com Cu (25 nm) e c.v. de 0,1% em amostra de alumínio durante (A) os primeiros 10 ms e (B) ao longo de 1000 ms.	86
Figura 4.28 - Evolução da área molhada para superfícies nanoestruturadas com Cu (25 nm) e c.v. de 0,01% em amostra de alumínio durante (A) os primeiros 10 ms e (B) ao longo de 1000 ms.	86
Figura 4.29 – Evolução da área molhada para superfícies nanoestruturadas com Cu (25 nm) e c.v. de 0,001% em amostra de alumínio durante (A) os primeiros 10 ms e (B) ao longo de 1000 ms.	87
Figura 4. 30 - Evolução da circularidade para superfícies nanoestruturadas com Cu (25 nm) e c.v. de 0,1% em amostra de alumínio ao longo de 1000 ms.	87
Figura 4.31 - Evolução da circularidade para superfícies nanoestruturadas com Cu (25 nm) e c.v. de 0,01% em amostra de alumínio ao longo de 1000 ms.	88
Figura 4.32 - Evolução da circularidade para superfícies nanoestruturadas com Cu (25 nm) e c.v. de 0,001% em amostra de alumínio ao longo de 1000 ms.	88
Figura 4.33 - Evolução da área molhada para superfícies nanoestruturadas com SiO_2 (15 nm) e c.v. de 0,1% em amostras de alumínio durante (A) os primeiros 10 ms e (B) ao longo de 1000 ms.	89
Figura 4.34 - Evolução da área molhada para superfícies nanoestruturadas com SiO_2 (15 nm) e c.v. de 0,01% em amostras de alumínio durante (A) os primeiros 10 ms e (B) ao longo de 1000 ms.	90
Figura 4.35 - Evolução da área molhada para superfícies nanoestruturadas com SiO_2 (15 nm) e c.v. de 0,001% em amostras de alumínio durante (A) os primeiros 10 ms e (B) ao longo de 1000 ms.	90

Figura 4.36 - Evolução da circularidade para superfícies nanoestruturadas com SiO ₂ (15 nm) e c.v. de 0,1% em amostras de alumínio ao longo de 1000 ms.	91
Figura 4. 37 - Evolução da circularidade para superfícies nanoestruturadas com SiO ₂ (15 nm) e c.v. de 0,01% em amostras de alumínio ao longo de 1000 ms.	91
Figura 4.38 - Evolução da circularidade para superfícies nanoestruturadas com SiO ₂ (15 nm) e c.v. de 0,001% em amostras de alumínio ao longo de 1000 ms.	92
Figura 4.39 - Evolução da área molhada para superfícies nanoestruturadas com SiO ₂ (80 nm) e c.v. de 0,1% em amostra de alumínio durante (A) os primeiros 10 ms e (B) ao longo de 1000 ms.	93
Figura 4.40 - Evolução da área molhada para superfícies nanoestruturadas com SiO ₂ (80 nm) e c.v. de 0,01% em amostra de alumínio durante (A) os primeiros 10 ms e (B) ao longo de 1000 ms.	93
Figura 4.41 - Evolução da área molhada para superfícies nanoestruturadas com SiO ₂ (80 nm) e c.v. de 0,001% em amostra de alumínio durante (A) os primeiros 10 ms e (B) ao longo de 1000 ms.	94
Figura 4.42 - Evolução da circularidade para superfícies nanoestruturadas com SiO ₂ (80 nm) e c.v. de 0,1% em amostra de alumínio ao longo de 1000 ms.	94
Figura 4.43 - Evolução da circularidade para superfícies nanoestruturadas com SiO ₂ (80 nm) e c.v. de 0,01% em amostra de alumínio ao longo de 1000 ms.	95
Figura 4.44 - Evolução da circularidade para superfícies nanoestruturadas com SiO ₂ (80 nm) e c.v. de 0,001% em amostra de alumínio ao longo de 1000 ms.	95
Figura 4.45 - Evolução da área molhada para superfícies nanoestruturadas com Al ₂ O ₃ (20-30 nm) durante um período de 3h de ebulição em amostra de alumínio durante (a) os primeiros 10 ms e (b) ao longo de 1000 ms.	96
Figura 4.46 - Evolução da área molhada para superfícies nanoestruturadas com Al ₂ O ₃ (40-80 nm) durante um período de 3h de ebulição em amostra de alumínio durante (a) os primeiros 10 ms e (b) ao longo de 1000 ms.	96
Figura 4.47 - Evolução da área molhada para superfícies nanoestruturadas com SiO ₂ (15 nm) durante um período de 3h de ebulição em amostra de alumínio durante (a) os primeiros 10 ms e (b) ao longo de 1000ms.	97
Figura 4.48 - Evolução da área molhada para superfícies nanoestruturadas com SiO ₂ (80 nm) durante um período de 3h de ebulição em amostra de alumínio durante (a) os primeiros 10 ms e (b) ao longo de 1000ms.	97

Figura 4.49 - Evolução da área molhada para superfícies nanoestruturadas com Al ₂ O ₃ (10 nm) e c.v. de 0,1% em amostra de aço inoxidável durante (A) os primeiros 10 ms e (B) ao longo de 1000 ms.	101
Figura 4.50 - Evolução da área molhada para superfícies nanoestruturadas com Al ₂ O ₃ (10 nm) e c.v. de 0,01% em amostra de aço inoxidável durante (A) os primeiros 10 ms e (B) ao longo de 1000 ms.	101
Figura 4.51 - Evolução da área molhada para superfícies nanoestruturadas com Al ₂ O ₃ (10 nm) e c.v. de 0,001% em amostra de aço inoxidável durante (A) os primeiros 10 ms e (B) ao longo de 1000 ms.....	102
Figura 4.52 - Evolução da circularidade para superfícies nanoestruturadas com Al ₂ O ₃ (10 nm) e c.v. de 0,1% em amostra de aço inoxidável ao longo de 1000 ms.....	102
Figura 4.53 - Evolução da circularidade para superfícies nanoestruturadas com Al ₂ O ₃ (10 nm) e c.v. de 0,01% em amostra de aço inoxidável ao longo de 1000 ms.....	103
Figura 4.54 - Evolução da circularidade para superfícies nanoestruturadas com Al ₂ O ₃ (10 nm) e c.v. de 0,001% em amostra de aço inoxidável ao longo de 1000 ms.....	103
Figura 4.55 - Evolução da área molhada para superfícies nanoestruturadas com Al ₂ O ₃ (20-30 nm) e c.v. de 0,1% em amostra de aço inoxidável durante (A) os primeiros 10 ms e (B) ao longo de 1000 ms.....	104
Figura 4.56 - Evolução da área molhada para superfícies nanoestruturadas com Al ₂ O ₃ (20-30 nm) e c.v. de 0,01% em amostra de aço inoxidável durante (A) os primeiros 10 ms e (B) ao longo de 1000 ms.....	105
Figura 4.57 - Evolução da área molhada para superfícies nanoestruturadas com Al ₂ O ₃ (20-30 nm) e c.v. de 0,001% em amostra de aço inoxidável durante (A) os primeiros 10 ms e (B) ao longo de 1000 ms.....	105
Figura 4. 58 - Evolução da circularidade para superfícies nanoestruturadas com Al ₂ O ₃ (20-30 nm) e c.v. de 0,1% em amostra de aço inoxidável ao longo de 1000 ms.....	106
Figura 4.59 - Evolução da circularidade para superfícies nanoestruturadas com Al ₂ O ₃ (20-30 nm) e c.v. de 0,01% em amostra de aço inoxidável ao longo de 1000 ms.....	106
Figura 4.60 - Evolução da circularidade para superfícies nanoestruturadas com Al ₂ O ₃ (20-30 nm) e c.v. de 0,001% em amostra de aço inoxidável ao longo de 1000 ms.....	107
Figura 4.61 - Evolução da área molhada para superfícies nanoestruturadas com Cu (25 nm) e c.v. de 0,1% em amostra de aço inoxidável durante (A) os primeiros 10 ms e (B) ao longo de 1000 ms.....	108

Figura 4.62 - Evolução da área molhada para superfícies nanoestruturadas com Cu (25 nm) e c.v. de 0,01% em amostra de aço inoxidável durante (A) os primeiros 10 ms e (B) ao longo de 1000 ms.....	108
Figura 4.63 - Evolução da área molhada para superfícies nanoestruturadas com Cu (25 nm) e c.v. de 0,001% em amostra de aço inoxidável durante (A) os primeiros 10 ms e (B) ao longo de 1000 ms.....	109
Figura 4.64 - Evolução da circularidade para superfícies nanoestruturadas com Cu (25 nm) e c.v. de 0,1% em amostra de aço inoxidável ao longo de 1000 ms.	109
Figura 4.65 - Evolução da circularidade para superfícies nanoestruturadas com Cu (25 nm) e c.v. de 0,01% em amostra de aço inoxidável ao longo de 1000 ms.	110
Figura 4.66 - Evolução da circularidade para superfícies nanoestruturadas com Cu (25 nm) e c.v. de 0,001% em amostra de aço inoxidável ao longo de 1000 ms.	110
Figura 4.67 - Evolução da área molhada para superfícies nanoestruturadas com SiO ₂ (15 nm) e c.v. de 0,1% em amostra de aço inoxidável durante (A) os primeiros 10 ms e (B) ao longo de 1000 ms.....	111
Figura 4.68 - Evolução da área molhada para superfícies nanoestruturadas com SiO ₂ (15 nm) e c.v. de 0,01% em amostra de aço inoxidável durante (A) os primeiros 10 ms e (B) ao longo de 1000 ms.....	112
Figura 4.69 - Evolução da área molhada para superfícies nanoestruturadas com SiO ₂ (15 nm) e c.v. de 0,001% em amostra de aço inoxidável durante (A) os primeiros 10 ms e (B) ao longo de 1000 ms.....	112
Figura 4.70 - Evolução da circularidade para superfícies nanoestruturadas com SiO ₂ (15 nm) e c.v. de 0,1% em amostra de aço inoxidável ao longo de 1000 ms.	113
Figura 4.71 - Evolução da circularidade para superfícies nanoestruturadas com SiO ₂ (15 nm) e c.v. de 0,01% em amostra de aço inoxidável ao longo de 1000 ms.	113
Figura 4.72 - Evolução da circularidade para superfícies nanoestruturadas com SiO ₂ (15 nm) e c.v. de 0,001% em amostra de aço inoxidável ao longo de 1000 ms.	114
Figura 4.73 - Evolução da área molhada para superfícies nanoestruturadas com SiO ₂ (80 nm) e c.v. de 0,1% em amostra de aço inoxidável durante (A) os primeiros 10 ms e (B) ao longo de 1000 ms.....	115
Figura 4.74 - Evolução da área molhada para superfícies nanoestruturadas com SiO ₂ (80 nm) e c.v. de 0,01% em amostra de aço inoxidável durante (A) os primeiros 10 ms e (B) ao longo de 1000 ms.....	115

Figura 4.75 - Evolução da área molhada para superfícies nanoestruturadas com SiO ₂ (80 nm) e c.v. de 0,001% em amostra de aço inoxidável durante (A) os primeiros 10 ms e (B) ao longo de 1000 ms.....	116
Figura 4.76 - Evolução da circularidade para superfícies nanoestruturadas com SiO ₂ (80 nm) e c.v. de 0,1% em amostra de aço inoxidável ao longo de 1000 ms.	116
Figura 4.77 - Evolução da circularidade para superfícies nanoestruturadas com SiO ₂ (80 nm) e c.v. de 0,01% em amostra de aço inoxidável ao longo de 1000 ms.	117
Figura 4.78 - Evolução da circularidade para superfícies nanoestruturadas com SiO ₂ (80 nm) e c.v. de 0,001% em amostra de aço inoxidável ao longo de 1000 ms.	117
Figura 4.79 – Imagem obtida do perfilômetro ótico para a superfície de alumínio sem deposição.....	121
Figura 4.80 - Imagem obtida do perfilômetro ótico para a superfície de alumínio recoberta com Al ₂ O ₃ (20-30 nm).	121
Figura 4.81 - Imagem obtida do perfilômetro ótico para a superfície de alumínio recoberta com Al ₂ O ₃ (40-80 nm).	121
Figura 4.82 - Imagem obtida do perfilômetro ótico para a superfície de alumínio recoberta com SiO ₂ (15 nm).....	121
Figura 4.83 - Imagem obtida do perfilômetro ótico para a superfície de alumínio recoberta com SiO ₂ (80 nm).....	122
Figura 4.84 – Imagem da amostra recoberta com Al ₂ O ₃ (20-30 nm) com c.v. de 0,5% e do perfilômetro ótico para a região deteriorada.	122
Figura 4.85 - Imagem obtida dos MEV: superfície sem deposição	123
Figura 4.86 – Imagens obtidas dos MEV: superfícies recobertas com Al ₂ O ₃ (20-30 nm) com concentração volumétrica de 0,01% (a), 0,1% (b) e 0,5% (c).....	123
Figura 4.87 - Imagens obtidas dos MEV: superfícies recobertas com Al ₂ O ₃ (40-80 nm) com concentração volumétrica de 0,01% (a), 0,1% (b) e 0,5% (c).....	124
Figura 4.88 - Imagens obtidas dos MEV: superfícies recobertas com SiO ₂ (15 nm) com concentração volumétrica de 0,01% (a), 0,1% (b) e 0,5% (c).....	124
Figura 4.89 - Imagens obtidas dos MEV: superfícies recobertas com SiO ₂ (80 nm) com concentração volumétrica de 0,01% (a), 0,1% (b) e 0,5% (c).....	124
Figura 4.90 – Distribuição do tamanho dos aglomerados para as superfícies recobertas com Al ₂ O ₃ (20-30nm)	125
Figura 4.91 - Distribuição do tamanho dos aglomerados para as superfícies recobertas com Al ₂ O ₃ (40-80nm)	125

Figura 4.92 - Distribuição do tamanho dos aglomerados para as superfícies recobertas com SiO ₂ (15 nm).....	126
Figura 4.93 - Distribuição do tamanho dos aglomerados para as superfícies recobertas com SiO ₂ (80nm).....	126

LISTA DE TABELAS

Tabela 2.1 – Estudos da literatura envolvendo a análise do ângulo de contato e da rugosidade em superfícies recobertas com nanopartículas.	51
Tabela 3.1 - Características das nanopartículas.	56
Tabela 3.2 – Matriz experimental.	63
Tabela 3.3 – Resultados do processo de validação do método para determinação da área.	66
Tabela 4.1 – Massa e volume de nanopartículas depositada sobre as amostras de alumínio.	77
Tabela 4.2 - Massa e volume de nanopartículas depositada sobre as amostras de aço inoxidável.	77
Tabela 4.3 - Área molhada da superfícies nanoestruturadas em amostras de alumínio.....	98
Tabela 4.4 - Área molhada da superfícies nanoestruturadas em amostras de aço inoxidável.	118
Tabela 4.5 - Rugosidade antes e após o recobrimento de nanopartículas para período de 3h de ebulição.....	120

SUMÁRIO

1. INTRODUÇÃO	29
1.1 Introdução.....	29
1.2 Objetivos.....	30
1.3 Estrutura do texto	31
2. ESTUDO DA LITERATURA	32
2.1 Técnicas de preparação de nanofluidos	32
2.1.1 Agitador ultrassônico	33
2.1.2 Homogeneizador de elevada pressão	34
2.2 Ângulo de contato.....	35
2.2.1 Ângulo de contato estático e molhabilidade	35
2.2.2 Histerese do ângulo de contato	41
2.3 Métodos Experimentais para determinação do ângulo de contato	43
(i) Método do Goniômetro	43
(ii) Método da placa de Wilhelmy	44
(iii) Método da Ascensão Capilar	45
2.4 Rugosidade	46
2.4.1 Avaliação da rugosidade	46
2.5 Efeito do ângulo de contato em função do material, preparo da superfície e temperatura	48
2.6 Efeito da deposição de nanopartículas sobre a molhabilidade e a rugosidade	50
2.7 Conclusões.....	54
3. APARATO E PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL	56
3.1 Nanopartículas	56
3.2 Elaboração dos nanofluidos.....	57

3.3 Ebulidor	58
3.4 Procedimento de nanoestruturação das superfícies	62
3.5 Avaliação da massa de nanopartículas depositadas nas amostras	63
3.6 Procedimento de avaliação da área molhada	63
3.7 Armazenamento das superfícies após a ebulição	67
3.8 Perfilômetro óptico	67
3.9 Avaliação do tamanho dos aglomerados depositados nas superfícies de testes	67
4. RESULTADOS E DISCUSSÕES	69
4.1 Amostras nanoestruturadas	69
4.2 Massa e volume de nanopartículas depositada	76
4.3 Avaliação da molhabilidade	78
4.3.1 Superfície nanoestruturada em alumínio	78
4.3.2 Superfície nanoestruturada em aço inoxidável	100
4.4 Rugosidade	119
4.5 Distribuição de aglomerados nas superfícies	122
5. CONCLUSÕES E RECOMENDAÇÕES PARA TRABALHOS FUTUROS	128
5.1 Conclusões	128
5.2 Recomendações para trabalhos futuros	130
6. REFERÊNCIA BIBLIOGRÁFICA	132

1. INTRODUÇÃO

1.1 Introdução

A remoção de elevados fluxos de calor para diferenças de temperaturas reduzidas, tem-se apresentado como um dos grandes desafios da engenharia na área de termofluidos. Tal situação é motivada por necessidades de setores industriais como o eletrônico (LEDs, lasers, microprocessadores, elementos de potência, células fotovoltaicas, etc.), manufatura, motores de alta potência e conversão de energia (nuclear e solar). Na indústria eletrônica, até o final do último século, o incremento da capacidade de troca de calor se deu por meio do aumento da área superficial dos dissipadores de calor através do emprego de aletas. Tal solução implica no incremento da quantidade de material utilizado e das dimensões do dissipador, tornando-se inviável para aplicações recentes. Neste contexto, buscam-se soluções que combinem a intensificação do coeficiente de transferência de calor com a redução do tamanho do dissipador. Até meados da década de 90, reduzida atenção foi dada ao incremento do coeficiente de transferência de calor por meio de alterações das propriedades do fluido, com a maioria dos estudos dedicando-se a implementação de alterações superficiais visando atingir tal objetivo.

Avanços recentes nas tecnologias de micro e nano-fabricação possibilitaram a estruturação de superfícies nestas escalas. A partir daí, estudos tornaram-se frequentes visando à intensificação da transferência de calor através da micro e nano-estruturação da superfície. Segundo a extensa análise da literatura efetuada por Shojaeian e Kosar (2015), através da micro e nano estruturação é possível incrementar, em processos envolvendo evaporação, tanto o coeficiente de transferência de calor como o fluxo crítico. Neste contexto, Kandlikar (2016) sugere que a micro e nano-fabricação da superfície trata-se de uma forma promissora de elevar a taxa de transferência de calor. No entanto, apesar da criação de micro e nano-texturas, através de métodos sofisticados, ser uma forma efetiva de elevar o coeficiente de transferência de calor, a aplicação destas superfícies ainda é limitada devido aos custos elevados e as dificuldades de produção em escala industrial. Assim, métodos não convencionais de nano-estruturação têm sido investigados, como a deposição de nanopartículas através da ebulição em piscina de um nanofluido.

Entretanto, inicialmente analisou-se a possibilidade de intensificação da transferência através da evaporação de nanofluido por especular-se que a adição de nanopartículas a um fluido base poderia alterar as propriedades de transporte e termodinâmicas de forma a proporcionar coeficientes de transferência de calor superiores. Posteriormente concluiu-se, que o efeito na transferência de calor da ebulição nucleada de nanofluidos está associado a deposição de nanopartículas sobre a superfície aquecida, e geração de uma camada porosa.

Segundo Kim e Kim (2007), a deposição de nanopartícula em um fio de NiCr, através da ebulição nucleada, promove o aumento do fluxo crítico de calor, através da intensificação de efeitos de remolhamento da superfície associada a efeitos da capilaridade na camada porosa de nanopartículas recobrando a superfície. Isto decorre do fato da camada depositada alterar significativamente as propriedades da superfície, modificando a tensão superficial líquido-sólido-gás e a sua molhabilidade (Vafaei et al., 2006, 2011; Kim et al., 2008a, b, 2009). A deposição de nanopartículas também altera a rugosidade da superfície (Chopkar et al., 2008; Narayan et al., 2007; Kim et al., 2008 a, b). Segundo Park et al. (2014) as características da camada de nanopartículas depositadas são continuamente modificadas com o tempo de ebulição, constatando-se que o ângulo de contato e a porosidade decrescem e a espessura desta camada se eleva com o tempo de ebulição.

Nesse contexto, o presente estudo trata da análise experimental da molhabilidade da água em superfícies de alumínio e aço inoxidável recobertas com nanopartículas. As superfícies nanoestruturadas foram elaboradas por meio da ebulição em piscina de nanofluidos contendo nanopartículas de óxido de alumínio (10, 20-30 e 40-80 nm), sílica (15 e 80 nm) e cobre (25 nm) para distintas concentrações volumétricas e tempos de ebulição. Também foi realizada a caracterização da superfície nanoestruturada. Com base nos resultados deste estudo observou-se que a rugosidade superficial e a molhabilidade se elevam com a deposição das nanopartículas. Além disso, a molhabilidade se eleva com o aumento da área de aglomerados depositados sobre a superfície.

1.2 Objetivos

Este trabalho tem como objetivo geral o estudo da influência na molhabilidade da superfície da deposição de nanopartículas por meio da ebulição em piscina de um nanofluido. Para isto buscou-se caracterizar o ângulo de contato e a textura da superfície recoberta. Como objetivos específicos apresentam-se os seguintes:

- Revisão da literatura sobre procedimentos para determinação do ângulo de contato, técnicas de preparo de nanofluidos e os efeitos da deposição de nanopartículas sob as características da superfície;
- Desenvolvimento de um procedimento que permite avaliar a molhabilidade em superfícies supermolhantes;
- Avaliação experimental da molhabilidade de gotas de água deionizada em superfície de alumínio e de aço inoxidável previamente recobertas com nanopartículas através de um processo de ebulição. Caracterização da textura da superfície depositada;
- Busca de uma correlação entre o comportamento da molhabilidade e da distribuição do tamanho de aglomerados nas superfícies nanoestruturadas;
- Caracterizar a superfície que através do processo de ebulição de nanofluido apresentar molhabilidade superior, de forma que sua estrutura possa ser posteriormente fabricada a partir de técnicas de nanofabricação.

1.3 Estrutura do texto

O presente texto encontra-se organizado segundo os seguintes capítulos:

- *Capítulo 2*: revisão bibliográfica, no qual são descritos procedimentos para determinação do ângulo de contato, técnicas de preparo de nanofluidos e os efeitos da deposição de nanopartículas nas características da superfície;
- *Capítulo 3*: descrição das nanopartículas utilizadas e procedimento de preparo dos nanofluido empregados neste estudo. Este capítulo descreve ainda os aparatos experimentais e as metodologias utilizadas para a avaliação da molhabilidade, da massa de nanopartículas depositadas sobre as superfícies, da rugosidade e a distribuição do tamanho de aglomerados nas superfícies recobertas;
- *Capítulo 4*: apresentação dos resultados experimentais de molhabilidade, da massa depositada, da rugosidade e da distribuição do tamanho de aglomerados nas superfícies recobertas com nanopartículas;
- *Capítulo 5*: apresentação das conclusões do estudo realizado e sugestões para trabalhos futuros.

2. ESTUDO DA LITERATURA

Neste capítulo são descritos métodos de preparação de nanofluido e procedimentos para determinação do ângulo de contato e da rugosidade frequentemente citados na literatura.

2.1 Técnicas de preparação de nanofluidos

Na preparação de nanofluidos ocorrem processos físicos e químicos, que afetam as características da solução obtida. Assim, é necessário caracterizar estes processos e determinar o tamanho real das partículas na solução. Pode-se segregar os métodos de produção de nanofluido segundo os seguintes grupos: *Método de Um Passo* e *Método de Dois Passos*. No primeiro, a síntese das nanopartículas é realizada simultaneamente com o preparo do nanofluido. Este método favorece a estabilidade da solução Das et al., (2003). No *Método de Dois Passos*, primeiramente as nanopartículas são sintetizadas e posteriormente são dispersas em um fluido base.

Como as nanopartículas tem energia superficial elevada, sua aglomeração e sedimentação tornam-se prováveis. Em um fluido quiescente, a velocidade de sedimentação de partículas esféricas de tamanho reduzido é descrita pela Lei de Stokes dada por:

$$V_s = \frac{2R^2}{9\mu} (\rho_p - \rho_L)g \quad (2.1)$$

onde V_s é a velocidade de sedimentação das partículas, R o raio da partícula esférica, μ a viscosidade dinâmica do líquido, ρ_p e ρ_L correspondem as densidades da partícula e do líquido, respectivamente, e g é a aceleração gravitacional.

Obtém-se a Eq. (2.1) a partir de um balanço entre as forças de empuxo e viscosidade atuando nas partículas suspensas. Segundo esta equação, a redução do tamanho das nanopartículas implica em um decréscimo significativo na velocidade de sedimentação, aumentando a estabilidade do nanofluido. De acordo com a teoria dos coloides, com a redução do tamanho das nanopartículas se alcança um raio crítico, R_c , a partir do qual, como resultado de efeitos do movimento Browniano, a sedimentação não se verifica. Por outro lado, vale

destacar que a energia superficial se eleva com a redução do tamanho das partículas, favorecendo a formação de aglomerados devido às forças de Van de Waals.

Neste contexto, a homogeneização do nanofluido ainda é um desafio. Assim, com o objetivo de minimizar a aglomeração de partículas e a obtenção de uma solução homogênea, técnicas de dispersão são utilizadas como a ultrassonificação (Xuan e Li, 2000), agitador magnético (Xie et al., 2002), misturador de elevado cisalhamento (high-shear mixer), (Pak e Cho, 1999) e homogeneizador de alta pressão (Bandarra Filho et al. 2014). Ghadimi et al. (2011) indica que o agitador ultrassônico é mais efetivo na quebra das aglomerações de nanopartículas em relação aos misturadores de elevado cisalhamento e magnético.

A intensidade do agitação influencia significativamente a qualidade da dispersão (Wen e Ding, 2005; Mahbulul et al., 2015). Pode-se obter melhor dispersão das nanopartículas adicionando surfactantes, porém, estes em sua maioria, perdem a propriedade de dispersante quando aquecidos em temperaturas superiores a 60°C. Segundo Ghadimi et al. (2011) surfactantes tornam as superfícies das nanopartículas hidrofílicas e aumenta sua carga elétrica, evitando a formação de aglomerados e consequente sedimentação.

A seguir são descritos os equipamentos mais comumente utilizados no preparo de nanofluidos.

2.1.1 Agitador ultrassônico

O agitador ultrassônico proporciona a quebra das aglomerações de nanopartículas homogeneizando a solução. Este dispositivo converte a frequência da rede 50/60 Hz em frequências elevadas, as quais fornecidas a um transdutor piezoelétrico resultam em vibrações mecânicas. Essas vibrações têm suas amplitudes elevadas através da ponteira do agitador ultrassônico, responsável por criar ondas de pressão no líquido. Essas ondas formam bolhas microscópicas que se expandem durante o período de pressão negativa e colapsam em condições de pressão positiva. Esse fenômeno promove tensões de cisalhamento elevadas (cavitação) na ponta do agitador ultrassônico, vibrando intensamente as moléculas do líquido.

Hwang et al., (2008) indicaram aglomerados com dimensões de 66 e 40 nm após a homogeneização ultrassônica por período de 1h de soluções de nanopartículas de carbono (40 nm) e de prata (35 nm), respectivamente. Sarafraz et al. (2014) verificou que após um período de agitação ultrassônica de 90 min o tamanho médio dos aglomerados de óxido de cobre (50 nm) apresentaram um incremento de 5 nm.

A Fig. 2.1 ilustra a variação do tamanho da aglomeração das nanopartículas de Al_2O_3 com o tempo de agitação segundo os resultados de Mahbubul et al. (2015). Conforme indicado nesta figura, o tamanho médio inicial dos aglomerados de Al_2O_3 de 210 nm, reduz para 139 nm após 30 minutos de agitação. Ainda assim, é um tamanho superior a 13 nm, valor fornecido pelo fabricante para as nanopartículas isoladas por eles utilizada.

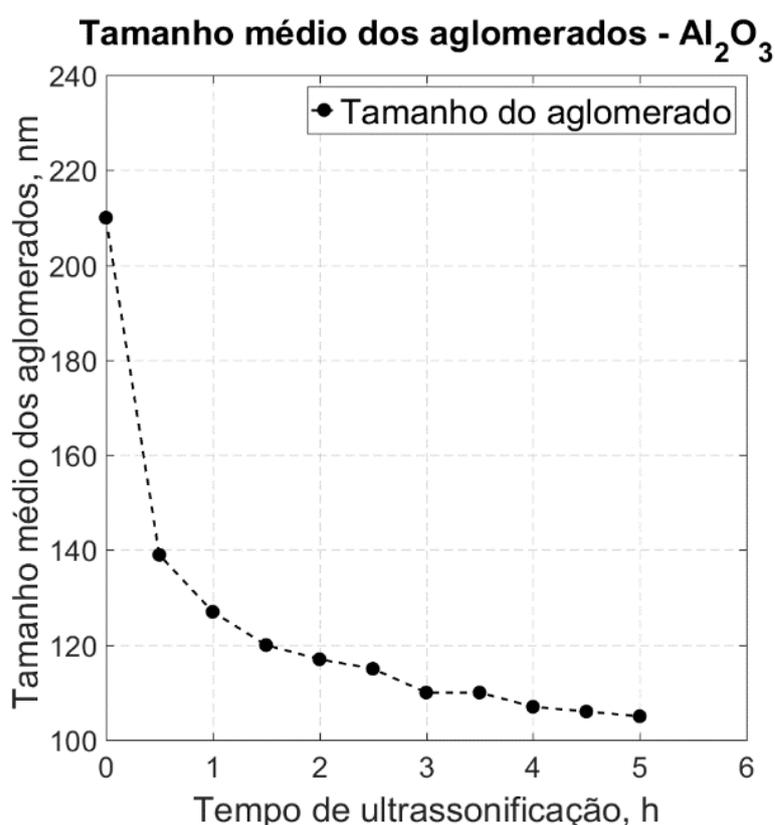


Figura 2.1 – Variação do tamanho médio dos aglomerados de Al_2O_3 com o tempo de ultrassonificação (Mahbubul et al, 2015).

2.1.2 Homogeneizador de elevada pressão

Este dispositivo é dotado de bombas e pistões de alta pressão com válvulas especiais, denominadas de homogeneizadoras. O fluido é bombeado pelos pistões de alta pressão e forçado a escoar através da válvula de homogeneização. O orifício de expansão, cujo diâmetro é da ordem de fração de milímetros, promove assim, velocidades de escoamento elevadas em pressões reduzidas. Segundo Bandarra Filho et al. (2014), a fluidodinâmica apresentada na região do orifício resulta na quebra dos aglomerados de nanopartículas e na homogeneização da solução por meio (i) do elevado cisalhamento, (ii) do impacto das nanopartículas na parede (iii) e da promoção de cavitações.

2.2 Ângulo de contato

2.2.1 Ângulo de contato estático e molhabilidade

O ângulo de contato é definido como aquele formado entre o plano tangente à interface líquido-vapor, traçado a partir do ponto triplo de contato (sólido-líquido-vapor) e o plano líquido-sólido, determinado a partir da interface entre a superfície e o líquido, conforme ilustrado na Fig. 2.4.

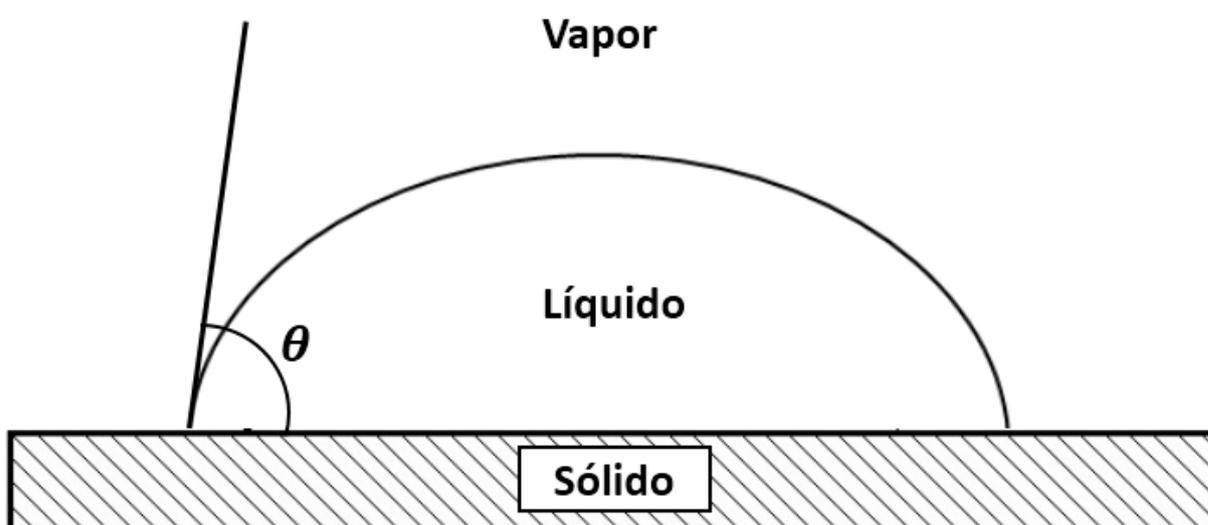


Figura 2.2 – Caracterização do ângulo de contato

Ao depositar-se uma gota sobre uma superfície, ela poderá se espalhar completamente formando um filme, ou permanecer na superfície, segundo um formato semi-hemisférico. Quando o líquido molha totalmente a superfície tem-se $\theta \sim 0^\circ$, já quando $0^\circ < \theta < 90^\circ$ considera-se que há molhamento do sólido, quando $90^\circ < \theta < 180^\circ$ considera-se que o líquido não molha o sólido e quando $\theta = 180^\circ$ assume-se que não há adesão entre a superfície sólida e a líquida. A Fig. 2.3 ilustra estes casos descritos acima. A molhabilidade de um líquido em uma determinada superfície é inversamente proporcional ao ângulo de contato, portanto, quanto menor o valor do ângulo de contato, maior será a molhabilidade.

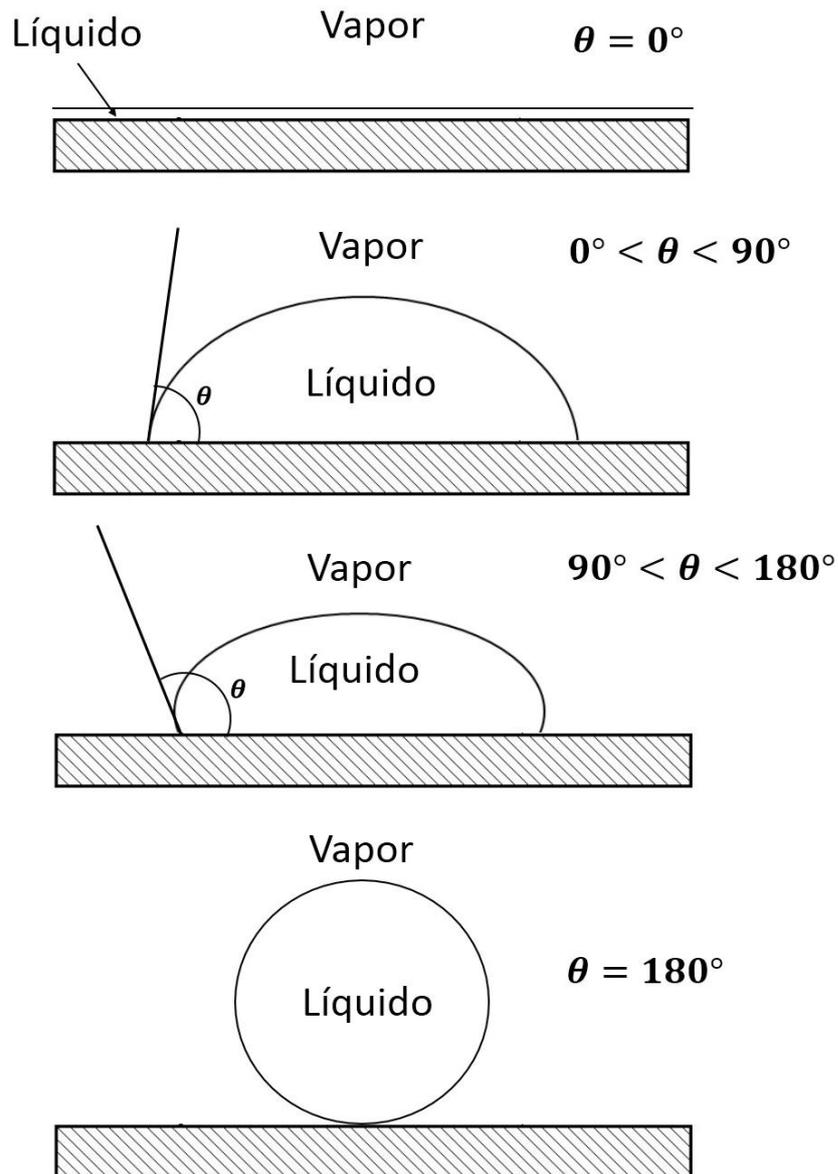


Figura 2.3 - Representação dos diferentes graus de molhabilidade para uma gota de água em uma superfície sólida.

Considerando uma gota de líquido depositada em uma superfície sólida perfeitamente lisa e em equilíbrio com o vapor e o sólido, as tensões superficiais atuando ao longo do perímetro da base da gota podem ser descritas conforme ilustrado na Fig. 2.4. Estas tensões se relacionam segundo a seguinte equação:

$$\gamma_{S/V} = \gamma_{S/L} + \gamma_{L/V} \cdot \cos\theta \quad (2.2)$$

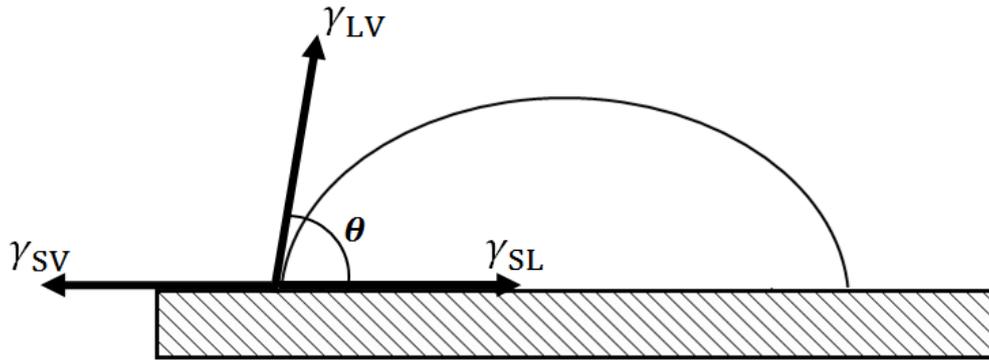


Figura 2.4 - Relação das tensões interfaciais e o ângulo de contato.

A relação acima proposta por Thomas Young em 1805, é denominada na literatura por Equação de Young. Ela relaciona as tensões interfaciais do sólido-vapor $\gamma_{S/V}$, do sólido-líquido $\gamma_{S/L}$, do líquido-vapor $\gamma_{L/V}$ e o ângulo de contato θ .

Segundo Carey (1992), através da figura abaixo, é possível relacionar a rugosidade da superfície, tensões superficiais e o ângulo de contato a partir da Energia livre de Helmholtz (H) dada por:

$$dH = dU - d(TS) \quad (2.3)$$

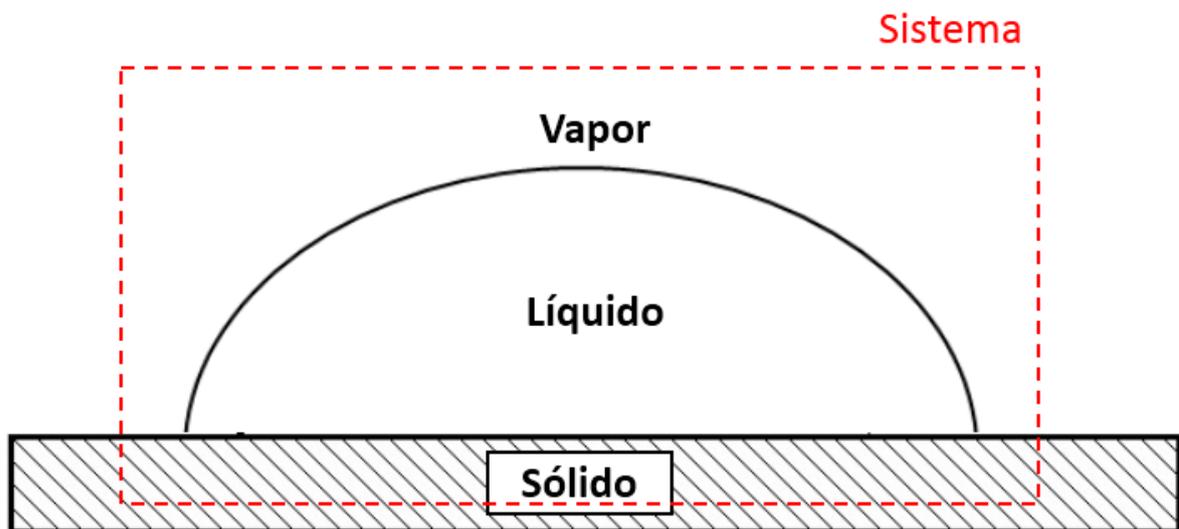


Figura 2.5 – Sistema incluindo uma gota líquida depositada em uma superfície sólida.

onde U é energia interna, S a entropia e T a temperatura.

A variação da energia interna desse sistema pode ser escrita como função das variações da entropia, do potencial químico e da energia interfacial, conforme a seguinte relação:

$$dU = TdS + \delta dN + \gamma dA \quad (2.4)$$

onde δ representa o potencial químico, N o número de moles e A a área da região interfacial. Assumindo que o número de moles do sistema é fixo, a variação da energia interna se reduz a seguinte equação:

$$dU = TdS + \gamma_{S/V}dA_{S/V} + \gamma_{S/L}dA_{S/L} + \gamma_{L/V}dA_{L/V} \quad (2.5)$$

Combinando as Eqs. (2.3) e (2.5) tem-se:

$$dH = \gamma_{S/V}dA_{S/V} + \gamma_{S/L}dA_{S/L} + \gamma_{L/V}dA_{L/V} \quad (2.6)$$

Para uma gota de líquido o aumento da área da interface sólido-líquido é igual a redução da área da interface sólido-vapor, de forma que:

$$dA_{S/L} = -dA_{S/V} \quad (2.7)$$

Baseado na figura abaixo e assumindo a gota como uma calota esférica, conforme indicado em Carey (1992), é possível estabelecer a seguinte relação baseada na Fig. 2.6.

$$dA_{L/V} = dA_{S/L} \cos\theta \quad (2.8)$$

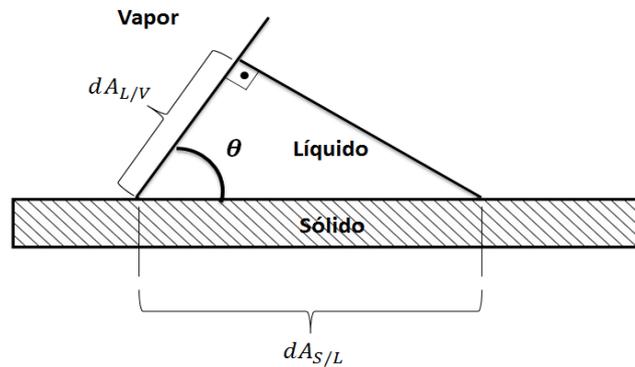


Figura 2.6 - Relação geométrica do elemento infinitesimal de área da gota na região da linha de contato triplo.

Substituindo as Eqs. (2.7) e (2.8) na Eq. (2.6) tem-se:

$$\frac{\partial H}{\partial A_{S/L}} = -\gamma_{S/V} + \gamma_{S/L} + \gamma_{L/V} \cos\theta \quad (2.9)$$

Na condição de equilíbrio para temperatura e volume constante o sistema assume condição de energia mínima de Helmholtz, sendo assim, a derivada parcial da energia Livre de Helmholtz em relação à área sólido-líquido é nula.

Define-se Γ como a razão entre a área real de uma superfície rugosa e a área projetada sobre o plano correspondente, como segue:

$$\Gamma = \frac{A_{\text{sup}}}{A_{\text{hor}}} \quad (2.10)$$

Considerando a gota como uma calota esférica, também para uma superfície rugosa, sendo assim válida a relação dada pela Eq. (2.8), e combinando esta equação com a Eq. (2.10) estabelece-se a seguinte relação:

$$dA_{L/V} = (dA_{S/L})_{\text{hor}} \cos\theta_R = dA_{\text{sup}} \frac{\cos\theta_R}{\Gamma} \quad (2.11)$$

onde θ_R corresponde ao ângulo de contato de uma superfície rugosa. Aplicando a Eq. (2.9) da energia livre de Helmholtz para uma superfície rugosa tem-se:

$$\frac{\partial H}{\partial A_{\text{sup}}} = -\gamma_{S/V} + \gamma_{S/L} + \gamma_{L/V} \frac{\cos\theta_R}{\Gamma} \quad (2.12)$$

Sendo o lado esquerdo da Eq. (2.12) nulo para a condição de equilíbrio, tem-se o seguinte resultado:

$$\cos\theta_R = \frac{\gamma_{S/V} - \gamma_{S/L}}{\gamma_{L/V}} \Gamma \quad (2.13)$$

Utilizando a equação de Young (2.2), pode-se escrever a Eq. (2.13) da seguinte forma:

$$\cos\theta_R = \Gamma \cos\theta \quad (2.14)$$

onde θ é o ângulo de contato para superfície lisa. Desta forma, constata-se que sendo Γ superior a 1, o ângulo de contato para uma superfície rugosa será inferior ao de uma superfície lisa.

As Eqs. (2.4) a (2.14) cuja derivação realizada por Carey (1992) encontram-se descritas nos parágrafos anteriores, consideram condições ideais e desprezam os seguintes fatores que também influenciam a molhabilidade da superfície:

- Porosidade superficial;
- Heterogeneidades da superfície;
- Equilíbrio químico entre a superfície e o fluido;
- Atmosfera do ensaio;
- Tempo de permanência da gota;
- Temperatura;

Segundo Hiemenz e Rajagopalan (1997), embora cuidados na preparação sejam adotados, a superfície apresentará algum grau de heterogeneidade rugosa e química, cujos efeitos podem ser apropriadamente incorporados a Equação de Young. Kim et al. (2007) afirma que a deposição de nanopartículas na superfície através da ebulição do nanofluido gera uma superfície porosa, a qual apresenta um ângulo de contato estático inferior ao da superfície original.

A Fig. 2.7 ilustra a evolução do formato da gota em função do tempo, a qual está relacionada com sua acomodação na interface do sólido e com a evaporação do fluido, conforme ressaltado por Ubices (2013).

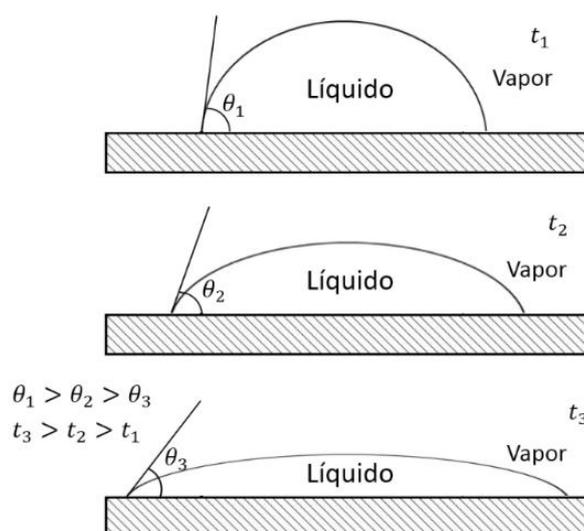


Figura 2.7 - Representação da evolução da forma da gota em função do tempo.

2.2.2 Histerese do ângulo de contato

Carey (1992) define a histerese do ângulo de contato como a diferença entre os ângulos de contato de avanço e de recuo. Esse fenômeno está esquematicamente ilustrado na Fig. 2.8, cujo processo de avaliação consiste em imergir um corpo sólido de forma lenta perpendicularmente à interface líquido-gás. Ao finalizar o processo de imersão com a linha de contato triplo atingindo a posição Z_1 , estabelece-se um ângulo de contato igual a θ_a , denominado ângulo de contato de avanço, pois este foi estabelecido com interface a do líquido avançando sobre a interface do sólido seca. Ao mover-se o sólido verticalmente para cima até a linha de contato Z_2 , com a finalização do movimento se estabelece um novo ângulo de equilíbrio na posição Z_2 , denominado ângulo de contato de recuo, θ_r , pois a interface líquida desloca-se sobre a região do sólido previamente coberta com líquido.

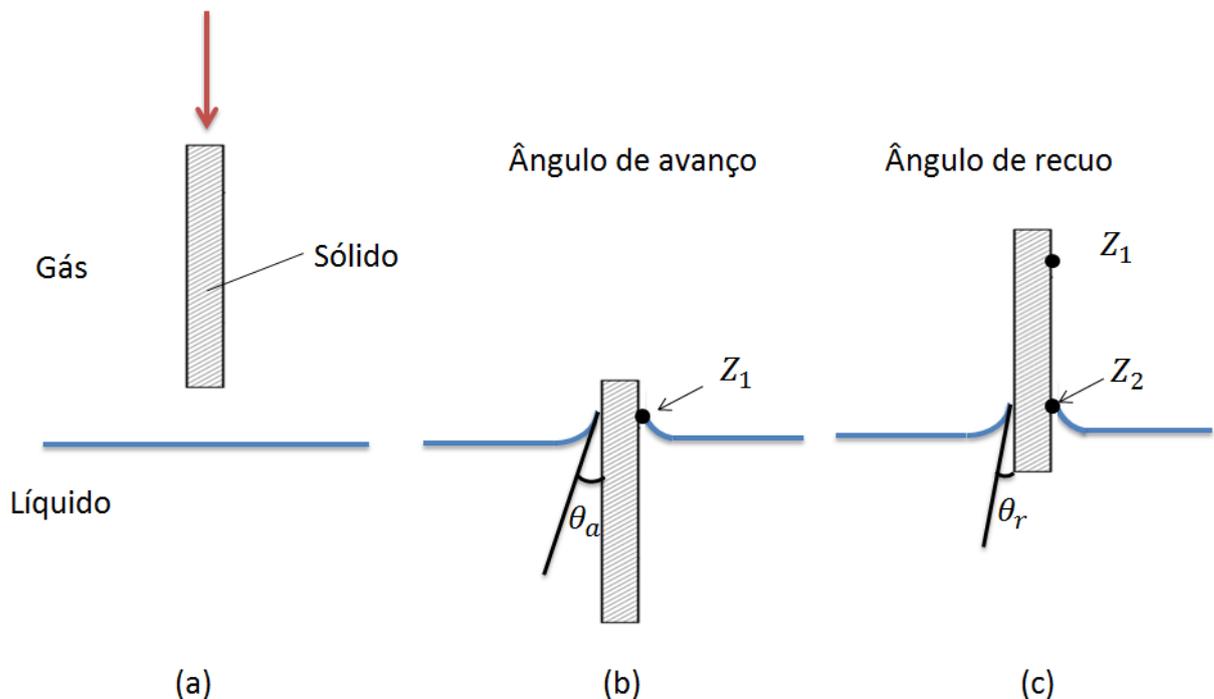


Figura 2.8 - Representação da imersão e emersão do sólido no fluido ilustrando ângulo de contato de avanço e de recuo, Carey (1992).

Para uma superfície perfeitamente lisa, limpa e com composição homogênea, espera-se a igualdade entre os ângulos de contato de avanço e recuo. Entretanto, as superfícies não são perfeitamente lisas e sua composição pode variar ao longo da amostra causando assim a histerese. O efeito da composição do material sobre a molhabilidade está ilustrado na Fig. 2.9. Ela ilustra o comportamento do ângulo de contato de avanço e de recuo para uma superfície heterogênea com duas regiões distintas, uma de menor e outra de maior molhabilidade.

Primeiramente, a frente do líquido estabelece contato com a região de reduzida molhabilidade (1). Quando esta interface se encontra na posição (2), o ângulo de contato decresce devido à condição de maior molhabilidade, conseqüentemente reduzindo a tensão interfacial e a pressão do líquido próximo à superfície. Essa redução na pressão do líquido propicia o movimento dele até a próxima região de menor molhabilidade (3). Nesta região o movimento da frente de líquido diminui e o ângulo de contato de avanço θ_a é estabelecido.

O ângulo de contato de recuo se estabelece através do regresso da interface 1. O reduzido ângulo de contato na região de maior molhabilidade persiste até que a interface deste entre em contato com a fronteira entre os materiais. Neste ponto, o líquido assume um ângulo de contato maior devido à baixa molhabilidade (2). Na próxima região, de maior molhabilidade, é estabelecido o ângulo de contato de recuo θ_r .

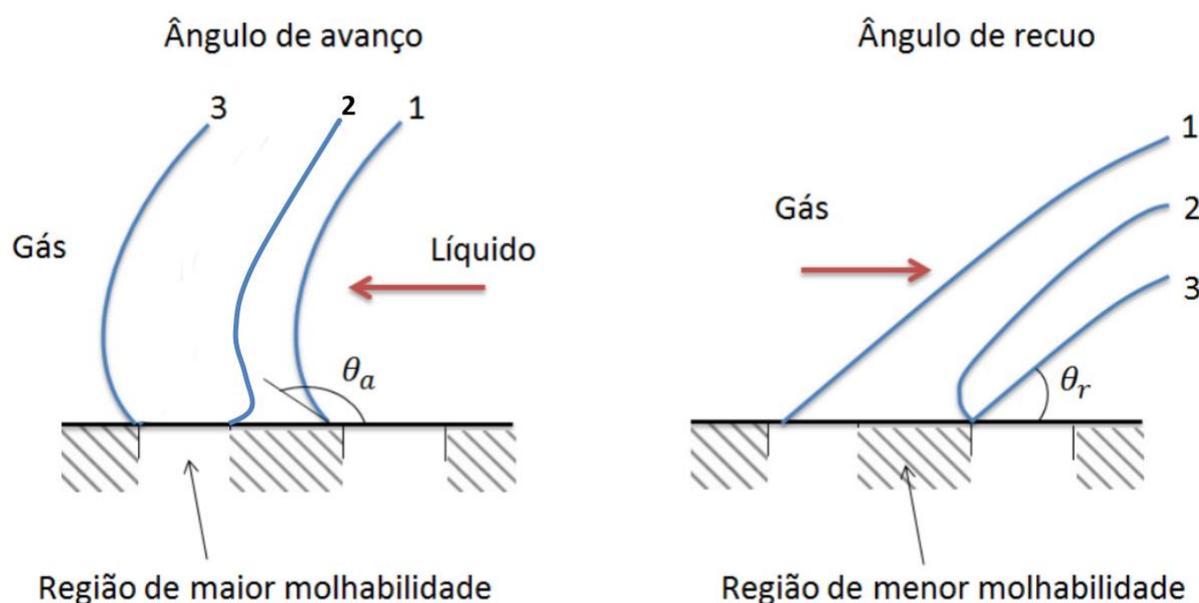


Figura 2.9 – Ilustração dos efeitos da heterogeneidade da superfície no ângulo de contato de avanço e de recuo segundo Carey (1992).

A Fig. 2.10 ilustra os efeitos de uma superfície rugosa e homogênea sobre os ângulos de contato de avanço e de recuo. A medida que a frente de líquido avança, defini-se o ângulo de contato θ do líquido na seção com declive da superfície, já o ângulo de contato de avanço (θ_a) é definido de forma análoga ao ângulo θ , porém em relação a um plano horizontal. O ângulo de contato de recuo (θ_r) é definido em relação a um plano horizontal durante o retrocesso da frente de líquido.

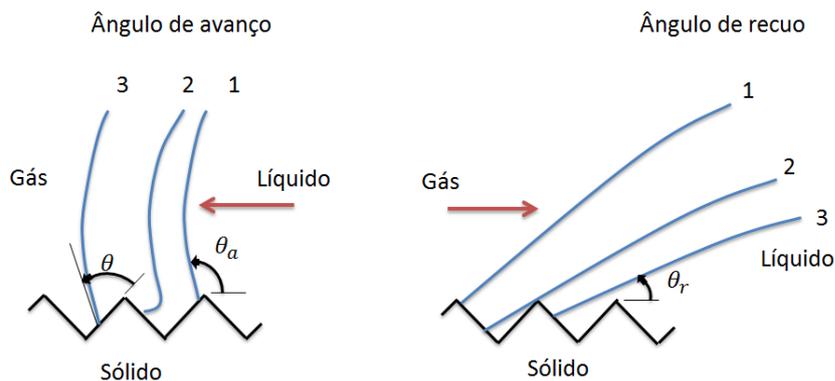


Figura 2.10 – Ilustração dos efeitos da rugosidade da superfície no ângulo de contato de avanço e de recuo segundo Carey (1992).

2.3 Métodos Experimentais para determinação do ângulo de contato

(i) Método do Goniômetro

Este método é frequentemente utilizado para a avaliação dos ângulos de contato estático, de avanço e recuo. Este equipamento permite a intercambiabilidade da superfície de teste. Ele compõe-se de uma pipeta, responsável pela deposição do fluido, uma fonte luminosa de intensidade regulável, posicionada atrás da amostra, e uma câmera posicionada na frente da amostra conforme ilustrado na Fig. 2.11. Assim que se deposita a gota sobre a superfície de testes, imagens são capturadas com a câmera e posteriormente analisadas através de um programa de tratamento de imagens. Segundo Yuan et al. (2013), este método não é indicado para ângulos de contato inferiores a 20° , pois o plano tangente a gota a partir da linha de contato triplo não pode ser precisamente determinado devido ao perfil da gota.

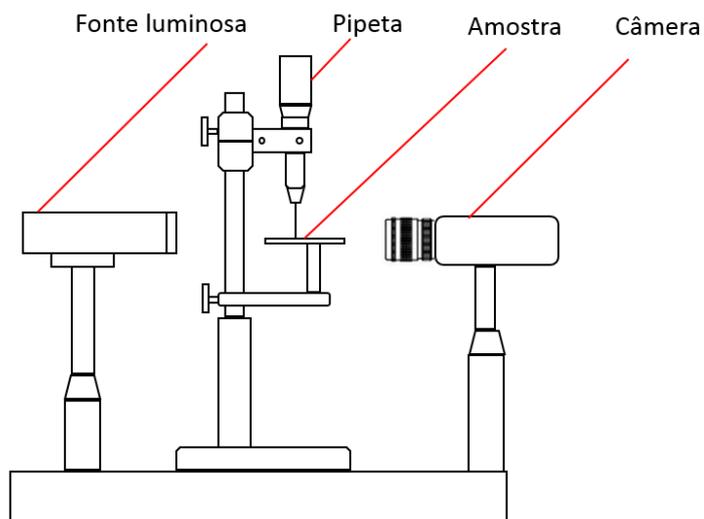


Figura 2.11 – Ilustração esquemática do Goniômetro.

(ii) Método da placa de Wilhelmy

Este método se baseia em uma placa de reduzida espessura com perímetro conhecido, a qual é inserida parcialmente no líquido segundo um ângulo normal com sua região externa ao fluido conectada a uma balança, conforme ilustrado na Fig. 2.12.

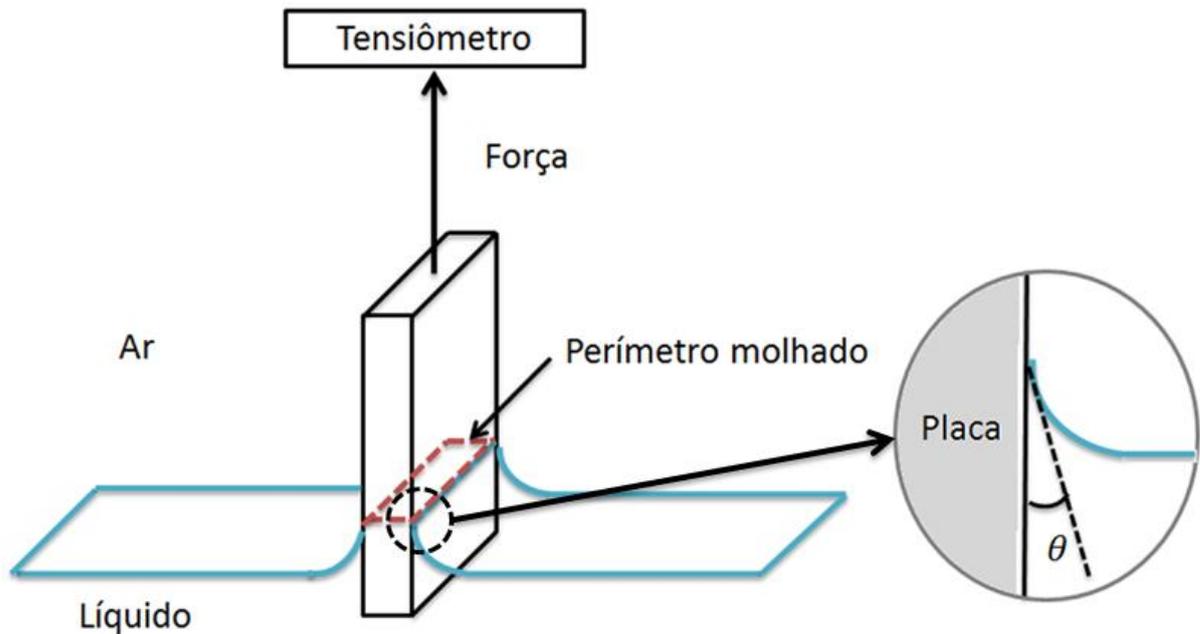


Figura 2.12 – Ilustração esquemática do procedimento de avaliação do ângulo de contato através do método da Placa de Wilhelmy.

Com a imersão da placa, a partir de um balanço entre as forças registrada pelo tensiômetro, F , e a exercida pela tensão superficial do líquido (γ) no perímetro L da placa, tem-se a seguinte relação:

$$\cos\theta = \frac{F}{L\gamma} \quad (2.15)$$

Assim, por meio da Eq. (2.15), conhecendo-se o perímetro molhado da placa, a tensão superficial, e medindo-se a força exercida no tensiômetro é possível estimar o ângulo de contato. Segundo Speece et al. (1957), este método pode ser utilizado para medir ângulos de contato inferiores a 10° .

(iii) Método da Ascensão Capilar

Este método consiste em inserir verticalmente um tubo com diâmetro suficientemente reduzido dentro de um recipiente contendo o fluido em análise conforme ilustrado na Fig. 2.13. Com a introdução do tubo no líquido, o nível do fluido no seu interior se altera devido a efeitos capilares. Esse deslocamento da coluna de líquido está relacionado as forças de coesão e adesão. As moléculas do fluido são atraídas uma pela outra devido a forças de coesão, a qual decresce com o aumento da distância entre elas. A força de adesão está relacionada à atração intermolecular do vidro e do fluido. Caso o valor do ângulo de contato entre o líquido e o tubo capilar for superior a 90° , haverá um deslocamento negativo da coluna de líquido em relação ao seu nível do recipiente, essa depressão capilar se deve ao fato do líquido e o tubo se repelirem. Segundo Yuan et al. (2013), esse método permite avaliar o ângulo de contato com incertezas de até $0,1^\circ$.

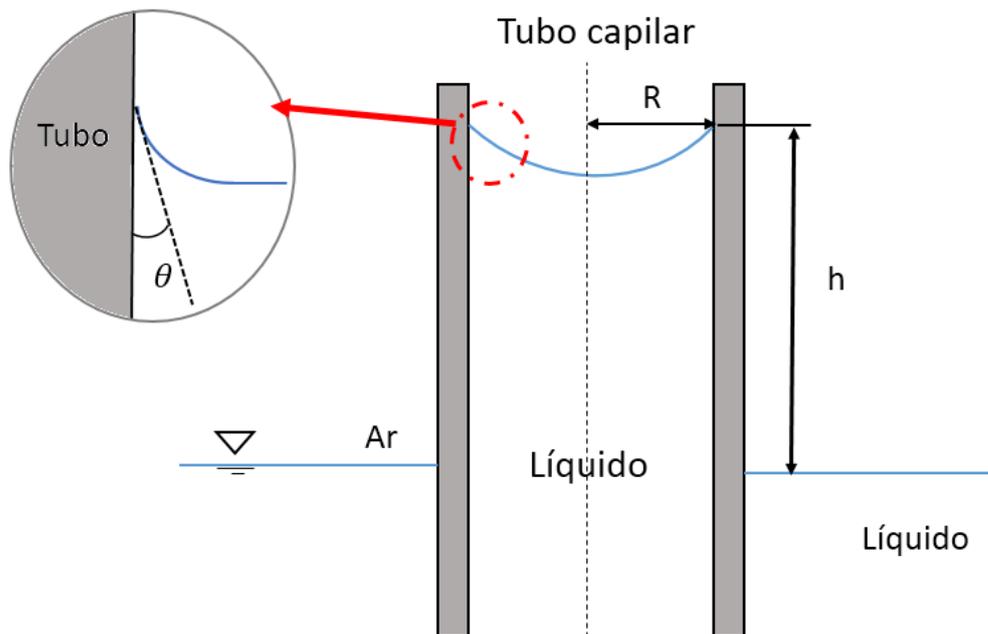


Figura 2.13 - Medição do ângulo de contato através do método da ascensão capilar.

Neste método, o ângulo de contato é calculado através da seguinte equação:

$$\cos\theta = \frac{h \rho_L g R}{2 \gamma} \quad (2.16)$$

onde h representa a distância da superfície do líquido externo ao tubo até a parte superior do menisco.

2.4 Rugosidade

A superfície de um sólido possui estrutura e propriedades complexas que dependem da natureza do sólido e do seu método de preparo. Conforme discutido no item 2.2.1, as características da superfície do sólido afetam a área de contato com o fluido e conseqüentemente a tensão sólido-líquido.

A rugosidade superficial é formada por uma estrutura repetitiva, constituída basicamente de picos (máximo local) e vales (mínimo local) de diferentes amplitude e espaçamento, conforme ilustrado na Fig. 2.14.

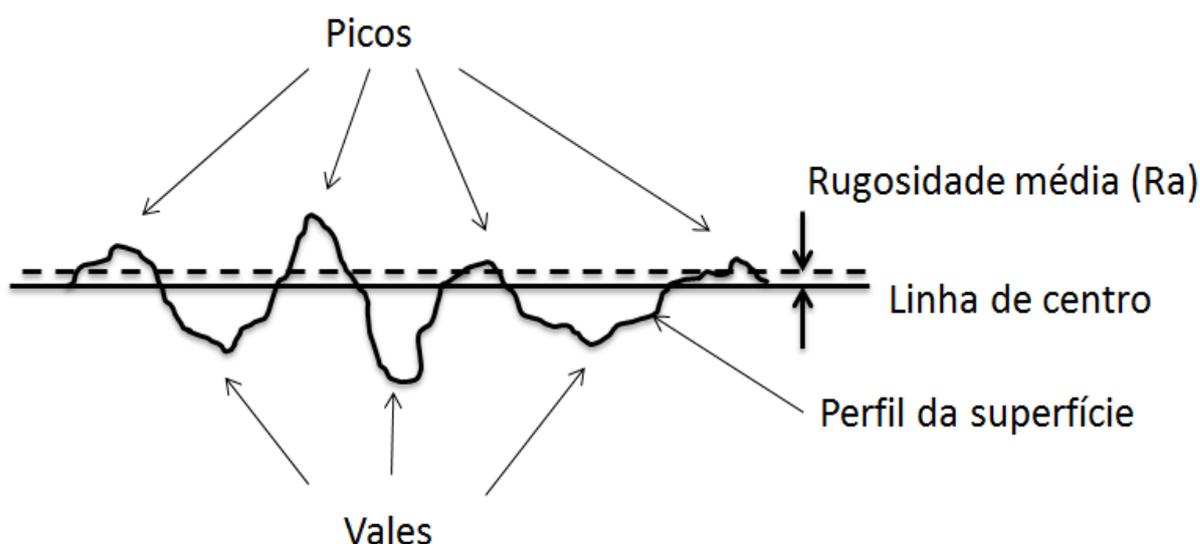


Figura 2.14 – Ilustração do perfil superficial.

2.4.1 Avaliação da rugosidade

As normas brasileiras da ABNT NBR 6405/1988 e NBR8404/1984 consideram a avaliação da rugosidade a partir da linha média superficial, definida como uma linha paralela ao perfil, de modo que a soma das áreas superiores à linha média sejam iguais à soma das áreas na parte inferior a linha está, como ilustrado na Fig. 2.15.

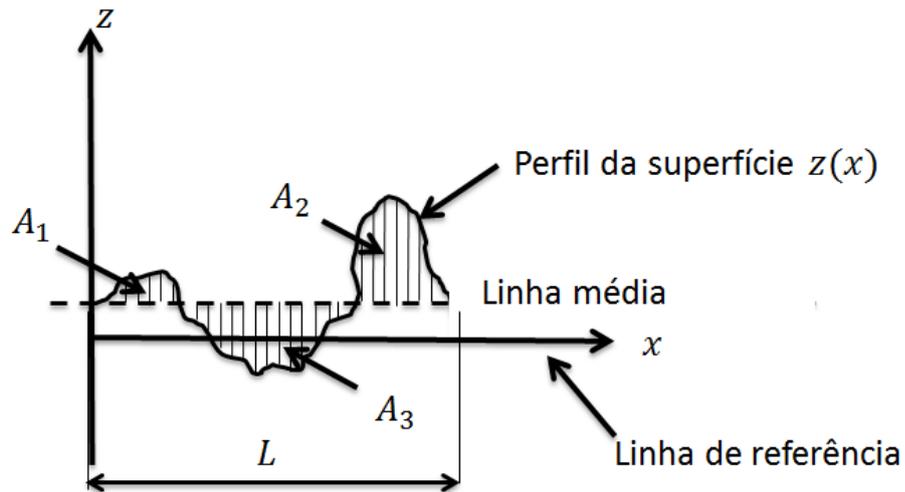


Figura 2.15 – Ilustração da linha média.

A linha média divide o perfil tal que a soma das áreas delimitada pelo perfil acima e abaixo desta ao longo do comprimento da amostra (L) são iguais. Desta forma o valor de m é dado pela seguinte equação :

$$m = \frac{1}{L} \int_0^L z \, dx \quad (2.17)$$

onde z é avaliado a partir de uma linha de referência.

A rugosidade média (R_a) é a média aritmética das distâncias do perfil de rugosidade a linha média, conforme a seguinte relação:

$$R_a = \frac{1}{L} \int_0^L |z - m| \, dx \quad (2.18)$$

A distância média entre os picos e vales permite minimizar o efeito não representativo que um pico saliente ou um vale profundo pode ocasionar no resultado.

A rugosidade média quadrática (R_q) é definida através da seguinte relação

$$R_q = \sqrt{\frac{1}{L} \int_0^L (z)^2 \, dx} \quad (2.19)$$

O parâmetro R_z é definido como a média aritmética da distância entre os dez maiores picos e vales mais profundos, sendo assim dado pela seguinte equação:

$$R_z = \frac{1}{10} [(H_1 + H_2 + \dots + H_{10}) - (L_1 + L_2 + \dots + L_{10})] \quad (2.20)$$

onde H_1 representa o pico mais elevado da superfície e L_1 representa o vale mais profundo, H_2 é o segundo pico mais elevado e L_2 o segundo vale mais profundo, e assim sucessivamente até décimo ponto.

O parâmetro R_t corresponde a distância entre o maior pico e o vale mais profundo, dado pela seguinte equação:

$$R_t = H_1 - L_1 \quad (2.21)$$

2.5 Efeito do ângulo de contato em função do material, preparo da superfície e temperatura

Este item trata de uma análise da literatura sobre a avaliação do ângulo de contato e de seu comportamento com a variação da temperatura e do método de preparo da superfície. Nesta análise, especial atenção será dada para superfícies de alumínio, cobre e aço inoxidável, materiais comumente empregados na confecção de trocadores de calor. Uma busca sistemática nas bases de dados *Science Direct* e *Web of Science* utilizando as palavras-chave *Surface Wettability*, *Contact angle*, *Temperature dependence*, *Aluminum* e *Copper*. Indicou número reduzido de estudos dedicados ao levantamento de resultados experimentais para o ângulo de contato nestes materiais.

A Tab. 2.1 apresenta uma descrição esquemática sobre os estudos da literatura que avaliaram do ângulo de contato da água em superfícies de alumínio, cobre e aço inoxidável para diferentes rugosidades e métodos de preparo das superfícies e sob influência de diferentes atmosferas. A análise desta tabela permite concluir apenas sete estudos dedicados a este tema.

Tabela 1 – Estudos da literatura sobre o ângulo de contato em superfícies de alumínio, cobre e aço inoxidável para diferentes rugosidades e métodos de preparo.

Referência	Superfície	Preparo da superfície	Atmosfera	Temp. [°C]	Ângulo de contato [graus]			Rugosidade Ra (μm)
					Recuo	Avanço	Estático	
Trevoy et al. (1958)	Alumínio ¹	Limpeza química seguida de eletropolimento.	Vapor d'água a pressão atmosférica	25	0	4,6	-	-
	Cobre ¹				3,9	9,6	-	-
	Aço inoxidável ¹				0	5,4	-	-
Bernardin et al. (1999)	Alumínio 1100	Aquecimento em N ₂ a 475°C	Atmosfera de nitrogênio a pressão atmosférica	22	-	57	-	0,115
		Limpeza com metanol.			-	78	-	0,115
Kandlikar et al. (2002)	Cobre ¹	Polimento com alumina seguido de limpeza com água deionizada.	Vapor d'água	22	43	103	41	0,02
					15	45	28	0,25
					20	47	35	0,33
					25	60	43	0,65
Saleema et al. (2012)	Alumínio 6061	Limpeza com acetona	Vapor d'água a pressão atmosférica	25	-	-	75,3	0,43
		Limpeza ultrassônica em 0,1M de NaOH (5min)			-	-	98	0,3
		Limpeza ultrassônica em 0,1M de NaOH (30min)			-	-	94,6	0,48
		Limpeza ultrassônica em 0,1M de NaOH (60min)			-	-	96,6	0,95
Rahimi et al. (2014)	Alumínio ¹	Sem polimento (limpeza ultrassônica)	Vapor d'água a pressão atmosférica	24	-	78	-	0,083
		Laminado (limpeza ultrassônica)			-	78	-	0,018
		Polimento solução de sílica 40nm e de diamante (3 μm) (limpeza ultrassônica)			-	60	-	0,017
Xue et al. (2014)	Alumínio ¹	Limpeza ultrassônica com tolueno, acetona e água deionizada.	Vapor d'água a pressão atmosférica	23	35	78	60	0,75
Saeidi et al. (2015)	Cobre ¹	Polimento com SiC seguido de limpeza em água deionizada e acetona	Vapor d'água a pressão atmosférica (82,5kPa)	23	-	58	-	0,008
	Alumínio ¹				-	55	-	0,012
	Alumínio (88% Al ₂ O ₃ e 10% Al)				-	66	-	0,041

¹ Não indicam a composição do material

De maneira geral, segundo a Tab. 2.1 o ângulo de contato de avanço em superfícies de alumínio apresenta valores entre 57 e 78° independentemente das técnicas de preparo da superfície, da rugosidade e da atmosfera em que é avaliado. Vale destacar as diferenças entre os resultados obtidos por Trevoy et al. (1958) que constataram um ângulo de avanço de 4,6° para uma superfície submetida a eletropolimento, enquanto Saleema et al. (2012) obteve um ângulo de aproximadamente 95° para superfícies limpas com solução de 0,1M de NaOH. Segundo Bernardin et al. (1999), Rahimi (2014) e Saleema (2012), o método de preparo da superfície pode implicar em reduções significativas do ângulo de contato sob condições de rugosidades superficiais próximas. Para as superfícies de cobre, observou-se ângulo de contato de avanço entre 45° e 103° conforme os resultados de Saeidi et al. (2015) e Kandlikar et al. (2002). Novamente, resultado drasticamente distinto foi observado por Trevoy et al. (1958) que constatou um valor de 9,6°.

A discrepância apresentada nos resultados do ângulo de contato pode estar relacionada a traços de impurezas orgânica e químicas, provenientes dos métodos de fabricação e limpeza conforme indicado por Bernardin et al. (1999). Estes autores identificaram para sua amostra de alumínio 1,5% de impurezas incluindo materiais como Mg, Cu, Si, Zn, Mn e Fe. Além disso, o ângulo de contato pode ser influenciado por fatores como o perfil da rugosidade superficial, heterogeneidade do material e tempo de permanência da gota sobre a superfície. A comparação do ângulo de contato avaliado por diferentes autores é difícil, pois não se verifica um procedimento padrão de limpeza e tempo de permanência da gota d'água sobre a superfície. De maneira geral, para condições ambiente, os resultados de Trevoy et al. (1958) mostram-se inferiores aos demais autores independentemente da superfície utilizada. Os autores listados na Tab. 2.1 empregaram o método da gota sésil, avaliando o ângulo de contato através do goniômetro.

2.6 Efeito da deposição de nanopartículas sobre a molhabilidade e a rugosidade

Segundo a literatura, de uma maneira geral, a deposição de nanopartículas, através da ebulição em piscina de nanofluidos, altera as propriedades físicas da superfície como tensão interfacial (Vafaei et al., 2006, 2011), rugosidade (Chopkar et al., 2008; Narayan et al., 2007; Kim et al., 2008a,b) e molhabilidade (Kim et al., 2008a,b, 2009). Entretanto, resultados

conflitantes verificam-se quanto ao efeito da dimensão das nanopartículas, da concentração e do tempo de ebulição de nanofluido na molhabilidade e na rugosidade superficial.

A Tab. 2.2 sumariza estudos da literatura que tratam dos efeitos sobre o ângulo de contato e rugosidade da deposição de nanopartículas em uma superfície por meio de um processo de ebulição.

Tabela 2.1 – Estudos da literatura envolvendo a análise do ângulo de contato e da rugosidade em superfícies recobertas com nanopartículas.

Autores	Água + nanopartícula	Concentração volumétrica (%)	Superfície	Ângulo de contato	Comportamento da rugosidade
Kim et al. (2007a)	TiO ₂	10 ⁻⁵ - 10 ⁻¹	Ni-Cr	70° → 20°	-
	SiO ₂				
	Al ₂ O ₃				
Kim et al. (2007b)	Ag	10 ⁻⁵ - 10 ⁻¹	Ni-Cr	71° → 16° 71° → 36°	↑
	Al ₂ O ₃ (10-100nm) TiO ₂ (23nm)				
Kim et al. (2007c)	Al ₂ O ₃ (110–250nm)	0,001 - 0,1	SS316	73° → 23°	↑
	ZrO ₂ (110–250nm)				
	SiO ₂ (20–40nm)				
Golubovic et al. (2009)	Al ₂ O ₃ (46nm)	0,00018	Ni-Cr	90° → 35,5°	-
	Al ₂ O ₃ (22,6nm)	0,00018		90° → 36°	
	Bi ₂ O ₃ (38nm)	0,0001		90° → 56.1°	
Kim et al. (2009)	Al ₂ O ₃ (40-50nm)	0,001	SS316	79° → 23°	↑
	Al ₂ O ₃ (40-50nm)	0,01		79° → 31°	↑
	Al ₂ O ₃ (40-50nm)	0,1		79° → 20°	↓
Pham et al. (2012)	Al ₂ O ₃	0,5	SS316L	68° → 17°	↑
	Al ₂ O ₃ + NTC			68° → 43°	
	NTC + ácido bórico			68° → 22°	
Das et al. (2013)	SiO _x (100nm)	-	Cobre	80° → 71°	↓
	SiO _x (200nm)			80° → 66°	
Dewitt et al. (2013)	Al ₂ O ₃ (40nm)	0,001	SS316L	118° → 36°	↑
	Al ₂ O ₃ (40nm)	0,01	SA-508	95° → 21°	
Shahmoradi et al. (2013)	Al ₂ O ₃ (40nm)	0,02	Cobre	45° → 20°	↑

↑ eleva; ↓ reduz; ↔ se mantem

De maneira geral, segundo a Tab. 2.2, os nanofluidos avaliados constituem-se de uma solução de água deionizada e nanopartículas dos seguintes materiais: nanotubos de carbono,

nanopartículas de óxido de alumina, silício, zircônio e titânio. A preparação dos nanofluidos foi realizada através do agitação ultrassônica (Das et al., 2014; Golubovic et al., 2009; Pham et al., 2012), com períodos de agitação entre uma e quatro horas. Os demais autores adquiriram a solução já diluída.

Geralmente, exceto por Kim et al. (2009) e Das et al. (2013) para soluções de água e Al_2O_3 (40-50 nm) e para SiO_x (100 nm), respectivamente, os estudos apresentados na Tab. 2.2 constataram que a rugosidade superficial se eleva após a ebulição de nanofluidos, independentemente do tipo, tamanho e concentração de nanopartículas. De acordo com a Tab. 2.2, o ângulo de contato apresentou redução entre 13° e 82° após a deposição de nanopartículas. Tal comportamento ocorreu independentemente da concentração, tamanho e do tipo de nanopartículas.

Segundo Kwark et al. (2010) e Valfei e Borca-Tasciuc (2014) a deposição de nanopartículas se intensifica nas regiões próxima as cavidades ativas de nucleação de bolhas, especificamente na zona próxima a linha de contato triplo conforme ilustrado na Fig. 2.17. Nesta região a taxa de evaporação é superior, resultando no incremento da concentração de nanopartículas. Tal comportamento, segundo os autores, implica no aumento da probabilidade de colisões entre partículas com a conseqüente aglomeração, favorecendo a deposição na superfície aquecida.

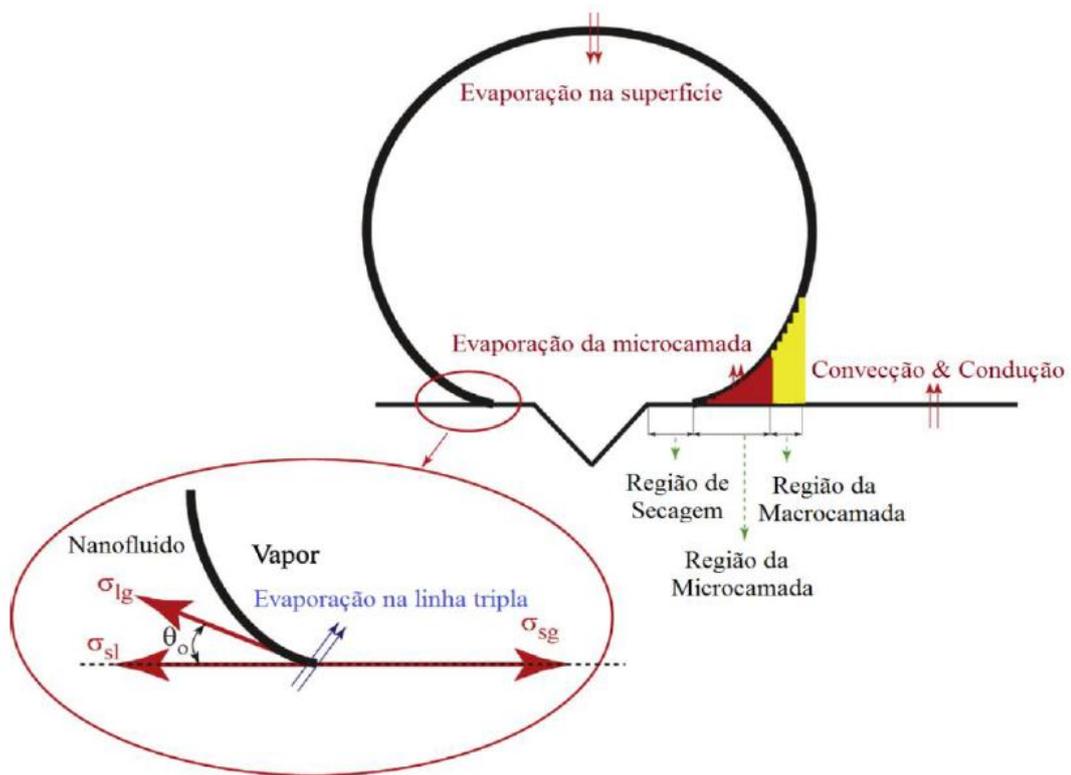


Figura 2.16 - Ilustração esquemática do mecanismo de transferência de calor durante a expansão de uma bolha a partir de um sítio ativo de nucleação (Valfei e Borca-Tasciuc, 2014).

De acordo com Park et al. (2014) o tempo de ebulição influencia significativamente a espessura da camada depositada, o ângulo de contato estático e a porosidade. Estes autores constataram o aumento da espessura da camada de nanopartículas depositada e a redução do ângulo de contato e da porosidade da superfície com o aumento do tempo de ebulição de um nanofluido composto de Al_2O_3 (50 nm) e água deionizada em uma superfície de Ni-Cr. As Figs. 2.16 e 2.17 ilustram a variação do ângulo de contato estático, da porosidade e da espessura da camada depositada de nanopartículas em com o tempo de ebulição segundo os resultados de Park et al. (2014). Park et al. (2014) constataram o decréscimo no ângulo de contato de 60° para 10° após 900 segundos de ebulição. Para tempos de ebulição superiores não houve redução significativa no ângulo de contato. A espessura da camada depositada aumentou aproximadamente $8 \mu\text{m}$ após 3600 segundos de ebulição, para tempos superiores a este a variação da espessura foi apenas marginal. A redução da porosidade com o período de ebulição sugere um aumento na densidade da camada depositada.

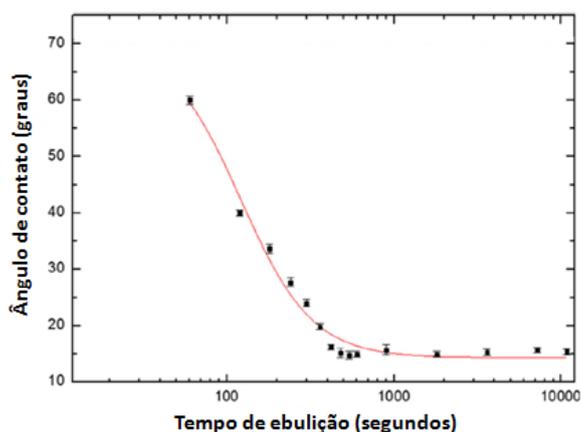


Figura 2.17 – Variação do ângulo de contato estático com o tempo de ebulição (Park et al. 2014).

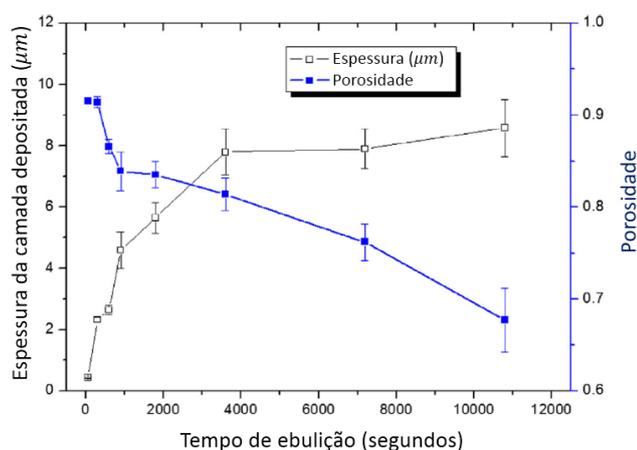


Figura 2.18 – Evolução da espessura da camada depositada e da porosidade com o tempo de ebulição (Park et al. 2014).

2.7 Conclusões

Por meio da revisão da literatura é possível indicar alterações na molhabilidade da superfície decorrentes do procedimento de limpeza adotado para a remoção de impurezas orgânicas e óxidos. No caso da ebulição de nanofluidos em uma superfície, ocorre a deposição de uma camada porosa de nanopartículas de reduzida espessura. A discrepância entre os resultados experimentais na literatura para a molhabilidade pode estar relacionada a variáveis como material da superfície, rugosidade superficial, tempo de ebulição, tipo, tamanho, formato e dimensão dos aglomerados de nanopartículas. Isto torna necessário em estudos envolvendo o presente tema, a caracterização dos nanofluidos e a da superfície antes e após a deposição das nanopartículas.

O presente trabalho se insere neste contexto e busca avaliar a molhabilidade de superfícies recobertas por nanopartículas por meio de um processo de ebulição em piscina. Nele, atenção especial é dada a caracterização do nanofluido e a superfície antes e após o processo de recobrimento. Experimentos foram conduzidos utilizando soluções em água

deionizada de nanopartículas de γ - Al_2O_3 (10, 20-30 e 40-80 nm), Cu (25 nm) e SiO_2 (15 e 80 nm) para superfícies de aço inoxidável e alumínio. Além da análise da molhabilidade, também foi avaliado a distribuição do tamanho dos aglomerados nos nanofluidos, a rugosidade e o tamanho de aglomerados de nanopartículas depositado sobre as superfícies. Vale ainda destacar que neste estudo buscou-se caracterizar o efeito de diferentes parâmetros, de forma a melhor compreender a relação entre a deposição de nanopartículas e a molhabilidade superficial. De acordo com a análise da literatura apresentada, a investigação simultânea do efeito destes parâmetros na molhabilidade da superfície caracteriza a originalidade deste estudo.

3. APARATO E PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL

Este capítulo descreve as características das nanopartículas utilizadas, os procedimentos e equipamentos empregados para a avaliação da molhabilidade. Neste estudo desenvolveu-se um aparato específico para a deposição de nanopartículas. Já, a rugosidade superficial e a distribuições de tamanho de aglomerados de nanopartículas depositados sobre as superfícies foram avaliados através de equipamentos comerciais. Procedimentos empregados no tratamento de imagens visando a avaliação da molhabilidade e da distribuição de aglomerados nas superfícies nanoestruturadas são descritos detalhadamente.

3.1 Nanopartículas

As nanopartículas utilizadas no presente estudo e suas características fornecidas pelo fabricante (Nanostructured & Amorphous Materials) são listadas na Tab. 3.1. Para as suas especificações considerou-se a possibilidade de investigar efeitos relacionados a variação do diâmetro (três diferentes dimensões para Al_2O_3 e duas para o SiO_2) e do material ao se avaliar nanopartículas com diâmetros próximos em materiais distintos (Al_2O_3 10nm vs SiO_2 15 nm, Al_2O_3 20-30 nm vs Cu 25 nm e Al_2O_3 40-80 nm vs SiO_2 80 nm).

Tabela 3.1 - Características das nanopartículas.

Nanopartículas	Dimensão (nm)	Densidade (g/cm^3)	Pureza (%)	Área superficial específica (m^2/g)	Morfologia
$\text{Al}_2\text{O}_3 - \gamma$	10	3,7	99,99	120	Esférica
$\text{Al}_2\text{O}_3 - \gamma$	20 - 30	3,7	99,97	180	Aproximadamente esférica
$\text{Al}_2\text{O}_3 - \gamma$	40 - 80	3,7	99	100-200	Aproximadamente esférica
SiO_2	15	2,2 – 2,6	99,5	640	Esférica porosa
SiO_2	80	2,2 – 2,6	99	440	Aproximadamente esférica
Cobre	25	8,94	99,8	30 - 50	Esférica

3.2 Elaboração dos nanofluidos

Os nanofluidos foram preparados segundo o método de dois passos, que consiste em adicionar a quantidade desejada de nanopartículas ao fluido base (água deionizada) e homogeneizar a suspensão coloidal. Com base nas densidades fornecidas pelos fabricantes das nanopartículas, ρ_n , e estipulando concentrações volumétrica (ϕ) de 0,001, 0,01, 0,1 e 0,5%, determinou-se a massa de nanopartículas (m_n) necessária, mantendo-se um volume de água destilada padrão de 300ml, a partir da seguinte relação:

$$m_n = \frac{0,0003 \phi}{1 - \phi} \rho_n \quad (3.1)$$

Utilizou-se uma balança modelo Mettler Toledo AG245, com precisão de 0,0001g, para determinar a massa de nanopartículas necessária ao preparo dos nanofluidos. Esta balança encontrava-se posicionada sobre uma superfície plana e horizontal. Devido a sua elevada sensibilidade, os apoios da mesa sobre a qual a balança estava localizada encontravam-se sobre bases de borracha, a fim de absorver vibrações provenientes do solo que possam interferir no valor medido. Além disso, a balança conta com uma capela de vidro, com porta deslizante. Essa capela tem a finalidade de evitar circulação de ar que possa interferir na medição.

A fim de minimizar a aglomeração de nanopartículas e promover uma maior homogeneização da suspensão coloidal, um agitador ultrassônico da Cole-Parmer Instruments, modelo CP 505, com frequência de 20kHz e potência máxima de 500W foi empregado no preparo dos nanofluidos. Com o objetivo de reduzir o aquecimento da solução durante o processo de agitação com a possível evaporação da água e consequente incremento da concentração de nanopartículas na solução, o béquer contendo o nanofluido foi imerso parcialmente em um banho contendo água e gelo. Esse banho possibilita manter o nanofluido em temperatura inferior à de ebulição, absorvendo o calor proveniente do agitação, e evitando o aquecimento da solução. Ajustou-se o agitador para uma amplitude de 40% e um período de operação de 30 minutos, conforme o procedimento indicado por Moraes (2012). Seguindo recomendações de Motta (2012), cujo objetivo é reduzir o desgaste da ponteira do agitador ultrassônico e a contaminação do nanofluido com partículas de titânio (material principal da liga com a qual se compõe) e do fabricante para soluções com volume acima de 300 ml, utilizou-se a ponteira com comprimento inferior (54,6 mm). Após o preparo

do nanofluido, a ponteira do agitador ultrassônico era limpa com água deionizada e acetona de forma a reduzir possíveis contaminações no preparo de uma nova solução.

3.3 Ebulidor

Neste estudo, a deposição das nanopartículas sobre as superfícies de testes foi efetuada por meio de um processo de ebulição em piscina do nanofluido. Para isto, após o processo de ultrassonificação, o nanofluido era transferido para o aparato experimental esquematicamente ilustrado na Fig. 3.1, denominado de ebulidor.

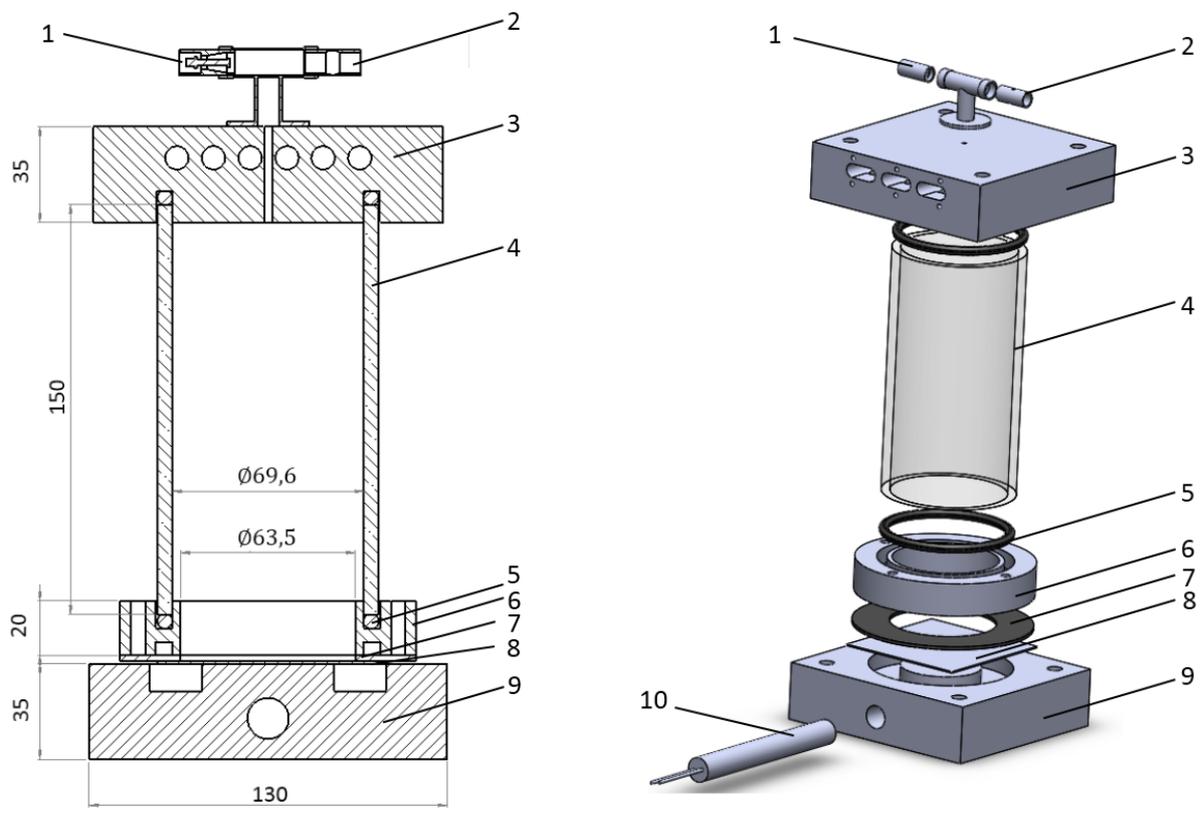


Figura 3.1 - Ebulidor utilizado no processo de deposição das nanopartículas (dimensões em milímetro)

Este equipamento consiste de uma base de alumínio (9), aquecida por uma resistência elétrica tipo cartucho (10) de 300W/220V, superfície de testes (8) (alumínio ou aço inoxidável) na qual a deposição de nanopartículas ocorre, disco de elastômero (7), anéis de vedação de borracha de etileno propileno (5), vidro de borossilicato (4), o qual é acomodado sobre uma flange de alumínio (6) e uma tampa de alumínio (3), para vedação do ebulidor, na

qual circula água resfriada, responsável por condensar o vapor gerado pelo aquecimento, mantendo a massa de água deionizada no sistema.

Na parte superior do ebulidor, encontra-se instalada uma válvula de esfera, utilizada durante preenchimento e esvaziamento do nanofluido, e uma válvula do tipo Schrader, para realização de vácuo e pressurização da câmara. A realização de vácuo no ebulidor possibilita a inserção do nanofluido, por outro lado a pressurização acima da pressão atmosférica facilita sua remoção ao final de cada teste.

A resistência elétrica, responsável pelo aquecimento do nanofluido foi especificada de forma a fornecer uma potência máxima de 300W para uma tensão de 220V. O controle da tensão fornecida à resistência de aquecimento é efetuado através de um VARIAC. Durante este estudo adotou-se uma potência de aquecimento padrão de 245W. A resistência elétrica encontra-se esquematicamente ilustrada na Fig. 3.2.



Figura 3.2 - Resistência elétrica do tipo cartucho de 300W.

A resistência elétrica é posicionada no interior de um furo cilíndrico usinado na base do ebulidor em alumínio, cujo diâmetro foi especificado de forma a permitir a instalação da resistência com sua superfície recoberta com pasta térmica com condutividade de $1,2W/mK$ a fim de reduzir a resistência de contato. As dimensões da base de alumínio e da resistência elétrica foram especificadas de forma a obter um fluxo de calor uniforme na face superior da superfície de aquecimento, para tal, apenas 70 mm do comprimento do cartucho é responsável pelo aquecimento. A resistência elétrica foi especificada de forma que 10 mm da região de prolongamento permanecessem na região externa a base, o que facilita sua retirada.

A necessidade de um aquecimento uniforme na região onde ocorre a ebulição do nanofluido está associada à busca de uma deposição homogênea de nanopartículas. A Fig. 3.3 ilustra o resultado da análise numérica para o campo de temperaturas na base considerando as dimensões especificadas. As simulações foram realizadas através do programa Autodesk

Simulation Mechanical V.2017. Na Fig. 3.3 verifica-se na região central da base, correspondendo a uma área de 3167 mm^2 , uma distribuição de temperaturas razoavelmente uniforme com diferença máxima inferior a $1,6^\circ\text{C}$. Nesta análise adotou-se um coeficiente de transferência de calor com o meio externo por convecção natural igual a $15 \text{ W/m}^2\text{K}$, fluxo de calor de $0,091 \text{ W/mm}^2$ fornecido pela resistência elétrica e um coeficiente de transferência de calor por ebulição em piscina de $15000 \text{ W/m}^2\text{K}$. Durante a análise numérica, considerou-se desprezível a resistência térmica de contato entre a seção de testes e a base do ebulidor.

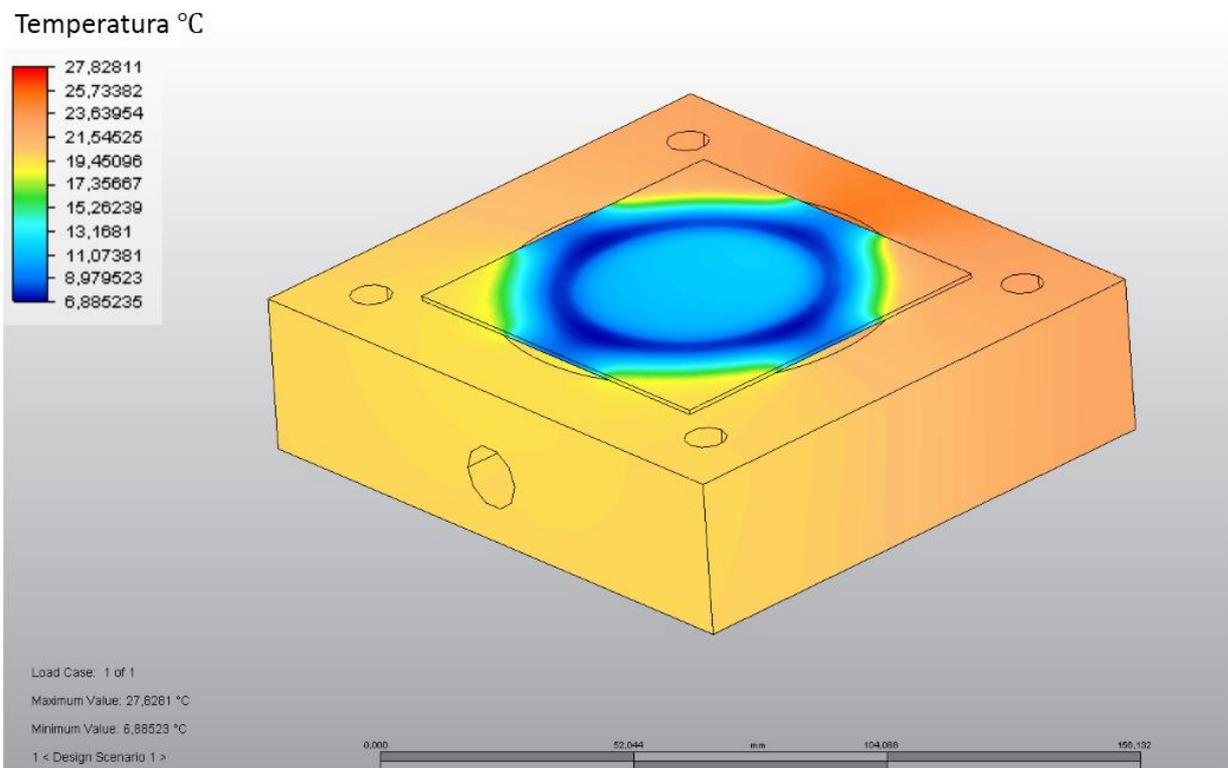


Figura 3.3 - Distribuição de temperatura na base do ebulidor proveniente da resistência de 300W.

Com objetivo de verificar a convergência de malha adotou-se elementos finitos de geometria quadrada com dimensões de 2,2, 1,9 e 0,9 mm. Devido a limitações do programa na dimensão do elemento finito, a menor malha obtida foi de 0,9 mm. A Fig. 3.4 ilustra o perfil de temperaturas para três dimensões de malhas na região central da amostra onde ocorre a ebulição do nanofluido. Nesta figura o perfil de temperaturas mostrou-se semelhante para as três dimensões do elemento finito.

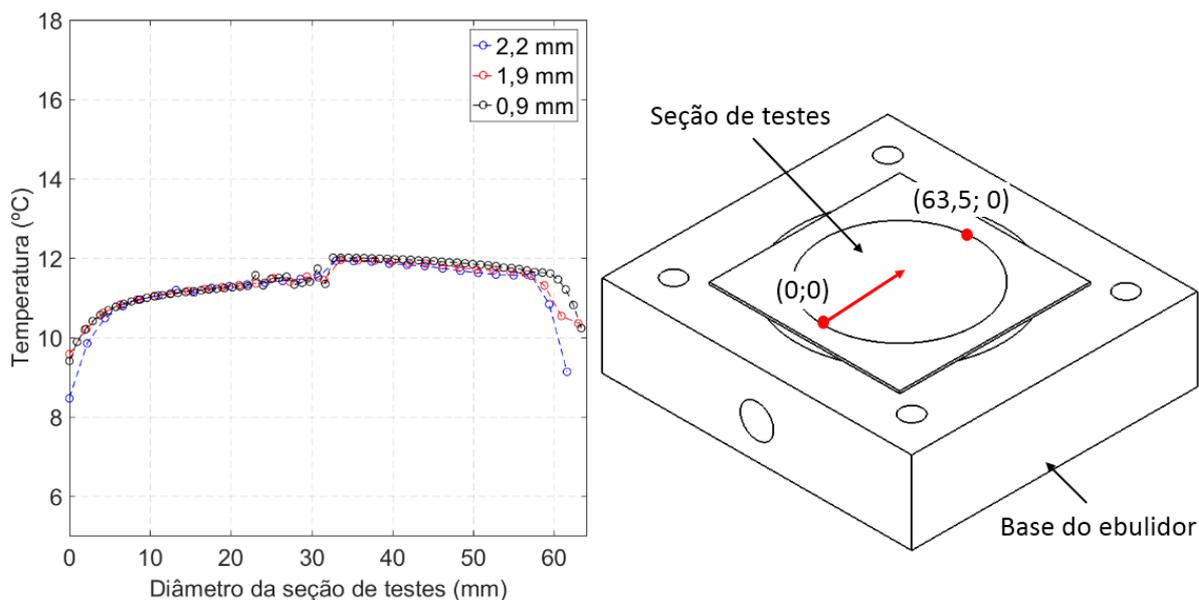


Figura 3.4 – Representação do perfil de temperaturas na seção de testes para três dimensões distintas de elemento finito.

Inicialmente, para o estancamento do sistema de ebulição na parte inferior do ebulidor, adotou-se a solução de dois anéis de vedação, sendo um em contato com o vidro e outro na parte inferior, em contato com a seção de teste. Este sistema de vedação proporcionou um espaço livre entre a seção de testes e o anel de alumínio de aproximadamente 1,5 mm, o qual promovia o confinamento de líquido superaquecido, favorecendo a ebulição nucleada nesta região, intensificando a deposição de nanopartículas neste local. De forma a evitar tal comportamento, substituiu-se o anel de vedação por uma manta térmica com diâmetro interno de 63,5 mm e espessura de aproximadamente 3 mm. A Fig. 3.5 ilustra a solução com anel de vedação (a) e com a manta térmica (b).

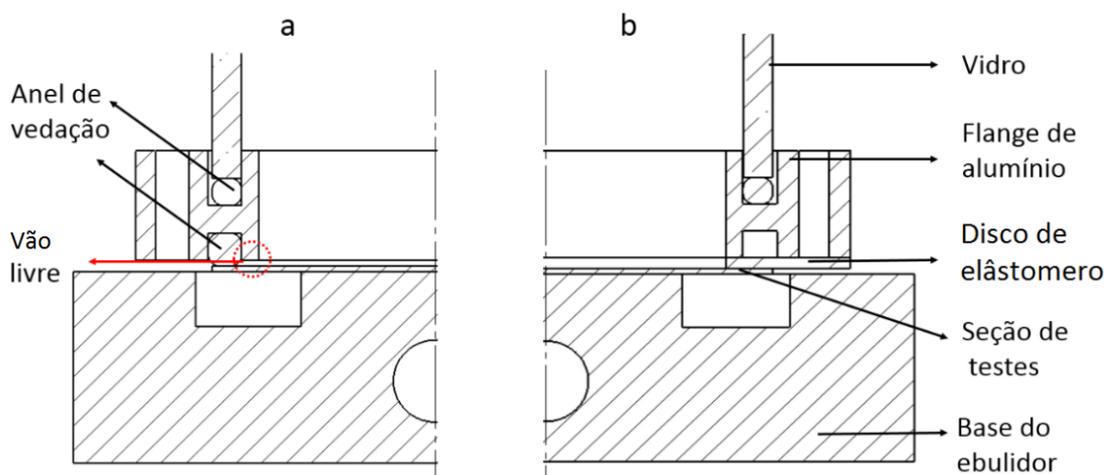


Figura 3.5 – Representação da vedação na base do ebulidor por anel de vedação (a) e por manta térmica (b).

A vedação na junção do vidro de boro silicato com a parte superior do ebulidor, onde ocorre a condensação do vapor gerado durante a ebulição, é realizada através de um anel de vedação. A tampa do ebulidor tem como finalidades além do estancamento do sistema, condensar e resfriar a água evaporada, mantendo assim a concentração do nanofluido. A Fig. 3.6 ilustra o circuito de água resfriada circulante nos canais da tampa do ebulidor. O bombeamento e controle da temperatura do fluido de resfriamento na tampa do ebulidor ocorrem através de um banho termostático TECNAL – 2000.

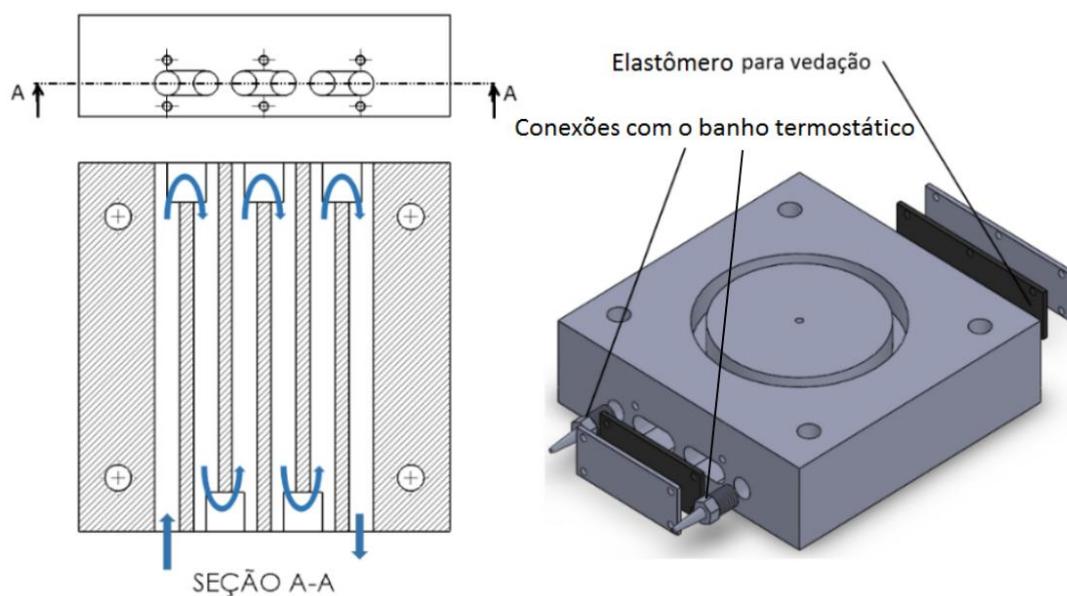


Figura 3.6 – Ilustração do circuito de água na tampa do ebulidor.

O sistema todo é acoplado através de 4 fusos de 1/4" utilizados para pressionar as tampas inferior e superior contra o tubo de borossilicato e vedar assim o sistema.

Após a operação de ebulição, o ebulidor é desmontado e limpo para assegurar que o teste seguinte não seja contaminado com nanopartículas proveniente da ebulição anterior.

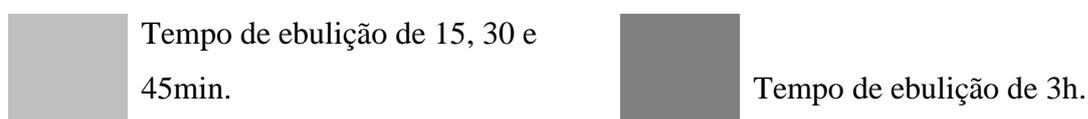
3.4 Procedimento de nanoestruturação das superfícies

O processo de nanoestruturação das superfícies através da deposição de nanopartículas se deu por meio da ebulição em piscina de nanofluidos a base de água deionizada contendo nanopartículas de óxido de alumínio (10 e 20-30 nm), óxido de silício (15 e 80 nm) e cobre (25 nm) para concentrações volumétricas de 0,001, 0,01 e 0,1%, segundo tempos de ebulição de 15, 30, 45 min em superfícies de alumínio e de aço inoxidável com espessura de 1,0 de 1,2 mm respectivamente. Também foram elaboradas superfícies de testes

para nanofluidos de óxido de alumínio (20-30 e 40-80 nm), óxido de silício (15 e 80 nm) com concentrações volumétricas de 0,01, 0,1 e 0,5% para tempos de ebulição de 3h em chapas de alumínio de espessura de 1,0 mm. A Tab. 3.2 apresenta a matriz de testes.

Tabela 3.2 – Matriz experimental.

C. V.	Al ₂ O ₃			SiO ₂		Cu					
	10 nm	20-30 nm	40-80 nm	15 nm	80 nm	25 nm					
0,001%	■		■			■		■			
0,01%	■		■	■		■	■	■	■	■	
0,1%	■		■	■		■	■	■	■	■	
0,5%			■		■		■		■		



3.5 Avaliação da massa de nanopartículas depositadas nas amostras

Avaliou-se a massa de nanopartículas depositada nas amostras para as superfícies de alumínio e de aço inoxidável para tempos de ebulição de 15, 30 e 45 min e concentração volumétrica de 0,001, 0,01 e 0,1%. Para isto utilizou-se a balança de precisão Mettler Toledo AG245, com precisão de 0,0001g. O procedimento consiste na pesagem de cada amostra antes e após o processo de deposição de nanopartículas. Possíveis efeitos relacionados ao procedimento de limpeza da pasta térmica da superfície de testes associados a uma possível remoção de material da amostra foram avaliados através do levantamento da massa de uma chapa metálica sem deposição antes e após a remoção da pasta térmica, inferindo um decréscimo de 0,0002g.

3.6 Procedimento de avaliação da área molhada

Conforme indicado por Santos Filho (2014), a deposição de nanopartículas através da ebulição em piscina de nanofluidos de óxido de alumina (20-30 nm e 40-80 nm) e de silício (15 nm e 80 nm), resultaram em superfícies super-molhantes, não sendo assim possível avaliar suas molhabilidades através do método da gota séssil, uma vez que o ângulo de contato é

próximo a zero e a gota depositada sobre a superfície não se mantém estática. Portanto, no presente estudo construiu-se um aparato experimental e desenvolveu-se um procedimento para avaliação da molhabilidade para tais condições. O método proposto consiste em avaliar a velocidade de espalhamento de gotas de água sobre superfícies recobertas com nanopartículas, de forma que quanto maior esta velocidade, maior a molhabilidade da superfície. Com objetivo de qualificar a homogeneidade da deposição, avaliou-se também a circularidade da gota durante o período de espalhamento. Para isto, definiu-se um parâmetro denominado de fator de circularidade (I_r), dado pela seguinte relação:

$$I_r = 4\pi \frac{\text{Área}}{\text{perímetro}^2} \quad (3.2)$$

o valor de I_r pode variar entre 0 (polígono alongado) e 1 (círculo perfeito).

A Fig. 3.7 ilustra a variação da geometria da área molhada e, conseqüentemente, da circularidade para uma gota de água durante os testes de avaliação da molhabilidade. Adotou-se para circularidade inferiores a 0,95 que a gota apresenta uma direção preferencial de espalhamento, comportamento que indica a não uniformidade da superfície nanoestruturada.

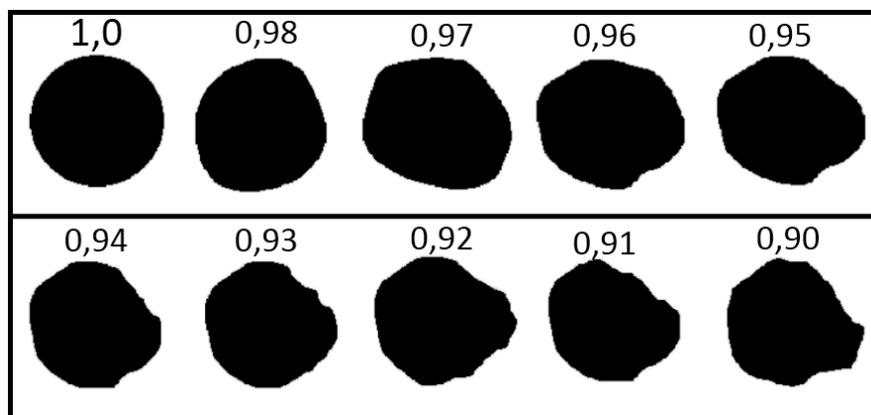


Figura 3.7 – Ilustração de geometrias de áreas molhadas correspondendo a valores distintos de I_c .

A Fig. 3.8 ilustra o aparato experimental desenvolvido para avaliação da molhabilidade, o qual compõe-se de uma superfície plana, onde a amostra é posicionada, uma fonte de luz, uma câmera de alta velocidade Optronis Cam Record 600 com lente AF MICRO NIKKOR 60 mm e uma micropipeta. A base do aparato conta com quatro fusos que permitem regular a altura da superfície de forma a garantir sua horizontalidade, avaliada através de um medidor de nível digital modelo DNM 60L Professional com precisão de $0,1^\circ$. Para assegurar

volumes próximos para as gotas de água depositada sobre a amostra, utilizou-se uma pipeta Eppendorf Research Plus, com volume máximo de 100 μl e incerteza segundo o fabricante de 0,8% do valor medido. Durante os testes, a deposição da gota foi efetuada a partir de uma distância vertical de 15 mm entre a ponta da pipeta e a amostra. Os testes para avaliação da molhabilidade foram realizados para um volume de gota de água de 8 μl , correspondendo ao volume máximo de líquido que permanece na ponta da pipeta sem desprender-se por ação da força gravitacional. A gota de água destaca-se da ponta da pipeta por meio de uma perturbação imposta pelo operador no lado oposto ao da ponta da pipeta.

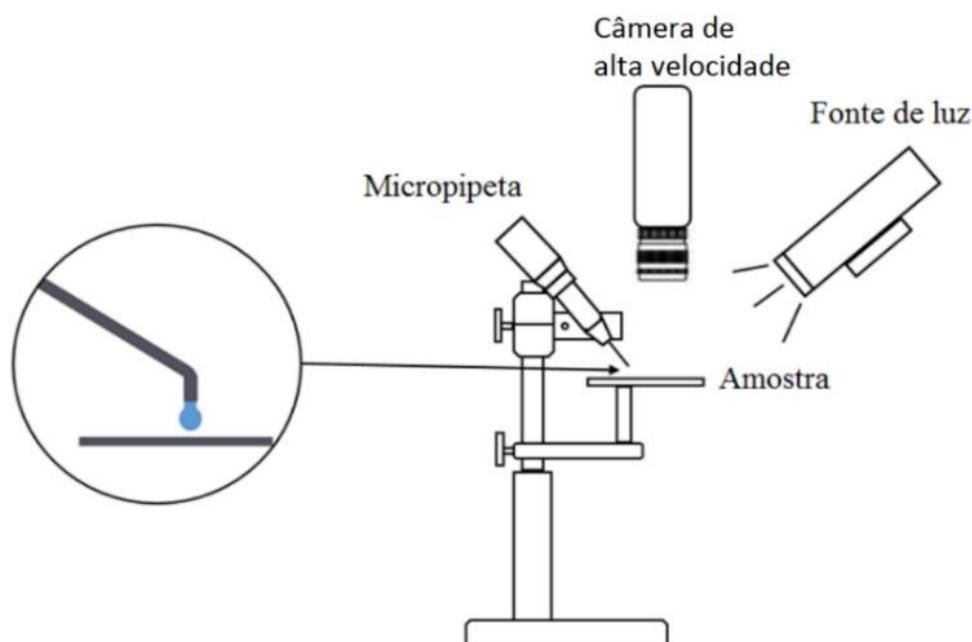


Figura 3.8 – Ilustração do aparato experimental para avaliação da molhabilidade.

Uma vez o aparato montado e estabelecida a posição relativa dos elementos, efetuava-se a calibração das dimensões correspondentes as imagens de gotas capturadas. Tal procedimento envolvia o registro de uma imagem com dimensões conhecidas, fixadas na região correspondente a amostra de testes. Para tal, utilizou-se um papel quadriculado com espaçamento de 1 mm entre as linhas. A partir daí, o operador definia dois pontos distintos que coincidam com as linhas e que mantenham a mesma distância vertical. Então, por meio do programa ImageJ versão 1.49 as coordenadas dos pontos em pixel eram determinadas. Conhecendo-se as distâncias correspondentes entre os dois pontos em pixels e em milímetros, estabelecia-se a relação mm/pixel. A Fig. 3.9 ilustra a imagem utilizada durante o processo de calibração, com as coordenadas representando as posições dos pixels.

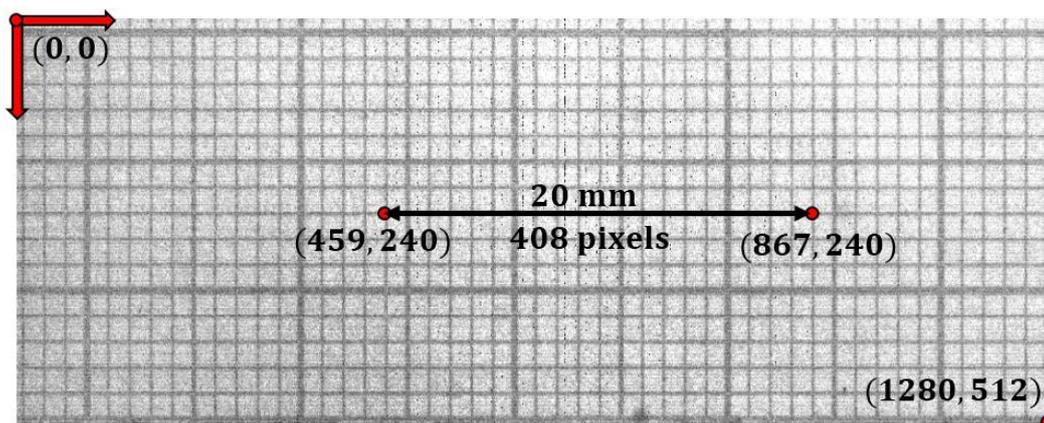


Figura 3.9 – Imagem obtida pela câmera de alta velocidade utilizada no processo de calibração das medições.

É importante destacar a necessidade neste estudo de caracterizar o espalhamento inicial a partir do qual a gota entra em contato com a superfície da amostra. Pois é possível especular-se que tal fenômeno encontra-se relacionado à velocidade de remolhamento da superfície após o desprendimento das bolhas estando assim, conseqüentemente, associado ao estabelecimento de condições correspondentes ao fluxo crítico de calor. Desta forma, buscando determinar a velocidade de espalhamento próximo ao momento em que a gota entra em contato com a superfície e com base em imagens nítidas, adotou-se uma velocidade de captura de 1000 imagens/s gravadas durante o período de um segundo, com uma resolução de 1280x512 pixels². Estas imagens foram analisadas através do programa ImageJ versão 1.49. Nele, inicialmente o operador informa a relação mm/pixels levantada no processo de calibração. A partir daí, a área molhada pela gota de água depositada sobre a superfície é identificada pelo operador, e o programa fornece a área correspondente em mm². A fim de caracterizar a incerteza do método utilizado, o operador avaliou 41 vezes a área de uma figura bicolor, cuja dimensão foi previamente determinada por meio do programa ImageJ. O valor da área previamente conhecida, a média aritmética das medidas das áreas segundo o procedimento adotado e seu respectivo desvio padrão encontram-se na Tab. 3.3. Com base nesta análise, assumindo uma distribuição t-student com intervalo de confiança de 95% obteve-se uma incerteza na avaliação da área molhada de 0,09%.

Tabela 3.3 – Resultados do processo de validação do método para determinação da área.

	Área (mm ²)	Desvio padrão (mm ²)
Operador	33,068	0,082
Área conhecida	33,094	-

A molhabilidade das superfícies foi avaliada após uma semana do processo de confecção das amostras em três regiões distintas para cada amostra, estabelecendo-se um valor médio e o respectivo desvio padrão. Para as amostras submetidas a um tempo de ebulição de três horas, avaliou-se a molhabilidade em apenas um local da superfície.

3.7 Armazenamento das superfícies após a ebulição

Após o processo de deposição, escoou-se água sobre a região recoberta com nanopartículas de forma a remover o excesso de solução remanescente e efetuou-se a remoção da pasta térmica localizada no lado oposto a região de deposição, limpando-a posteriormente com acetona. Em seguida, as amostras foram armazenadas em frascos de vidro previamente limpos de forma a evitar a deposição de impurezas contendo particulado hidrofóbicos.

3.8 Perfilômetro óptico

A caracterização da rugosidade das superfícies submetidas à ebulição em piscina de nanofluidos durante o período de três horas foi avaliada através de um perfilômetro óptico Veeco Wiko modelo NT 1100 presente no Laboratório de Processos de Usinagem da EESC-USP. A rugosidade foi avaliada em cinco posições da amostra, estabelecendo-se assim uma rugosidade média para a superfície segundo os parâmetros R_a (rugosidade média), R_q (rugosidade média quadrática), R_t (maior distância entre vale e pico) e R_z (média das dez maiores distâncias entre vale e pico).

3.9 Avaliação do tamanho dos aglomerados depositados nas superfícies de testes

A distribuição do tamanho dos aglomerados depositados nas superfícies de testes foi estimada através de imagens capturadas a partir do microscópio eletrônico Phenom Pro-X, operado a 10kV com aumento de 500x e resolução de 1024x1024 pixels, correspondendo a uma dimensão de 542x542 μm . Foram obtidas cinco imagens em posições distintas de cada amostra, estabelecendo-se assim uma distribuição média do tamanho dos aglomerados. As imagens foram analisadas no programa ImageJ V.1.49.

No procedimento de análise das imagens, primeiramente, aplicou-se um filtro *'Unsharp Mask'* de modo a intensificar o contraste entre o substrato e os aglomerados. Então, estes eram delimitados através do filtro *'Threshold'* criando assim uma imagem binária com os aglomerados correspondendo as regiões escuras. A partir daí, o tamanho e a quantidade de aglomerados eram avaliados por meio da função *'Analyze Particle'*. A Fig. 3.10 ilustra as etapas resultantes do processo de tratamento das imagens. Esta análise foi efetuada apenas para as superfícies submetidas ao período de três horas de ebulição em piscina.

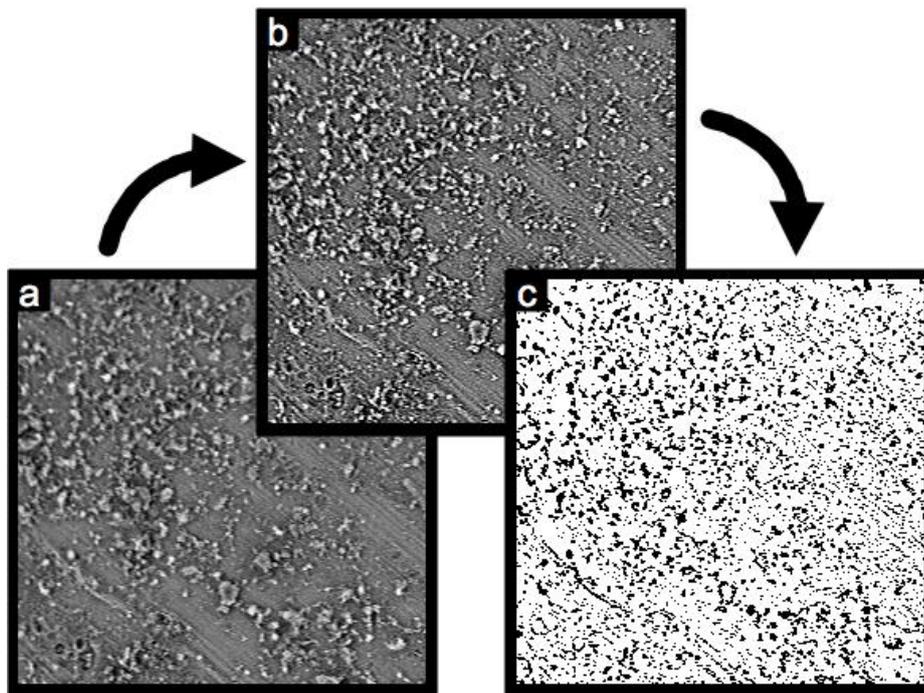


Figura 3.10 – Processo de tratamento de imagem referente a avaliação do tamanho de aglomerados: (a) imagem obtida do microscópio eletrônico, (b) aumento do contraste após uso do filtro *'Unsharp Mask'* e (c) a imagem binária com aglomerados identificados após aplicação do filtro *'Threshold'*.

4. RESULTADOS E DISCUSSÕES

Neste capítulo são apresentados os resultados experimentais levantados no presente estudo, os quais envolvem a avaliação da massa de nanopartículas depositada sobre as superfícies, a molhabilidade, a rugosidade, a distribuição do tamanho de aglomerados de nanopartículas depositadas sobre as amostras.

4.1 Amostras nanoestruturadas

Amostras nanoestruturadas em superfície de alumínio

As Figs. 4.1 a 4.5 ilustram imagens das amostras nanoestruturadas por meio do processo de ebulição em piscina para nanofluidos de óxido de alumínio (10 e 20-30 nm), óxido de silício (15 e 80 nm) e cobre (25 nm) com concentrações volumétricas de 0,001, 0,01 e 0,1% para períodos de ebulição de 15, 30, 45 min em superfícies de alumínio.

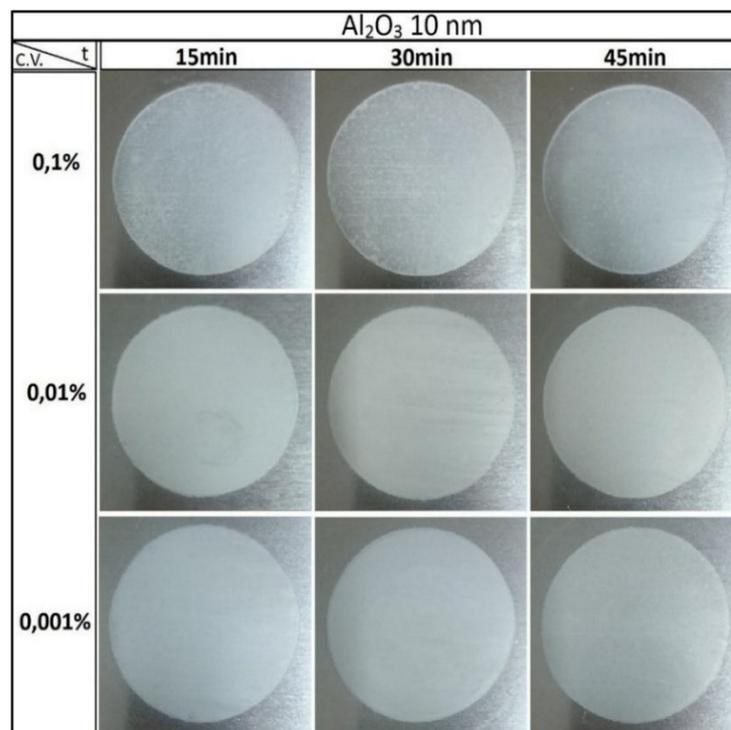


Figura 4.1 – Superfícies nanoestruturadas com óxido de alumínio (10 nm) em superfície de alumínio.

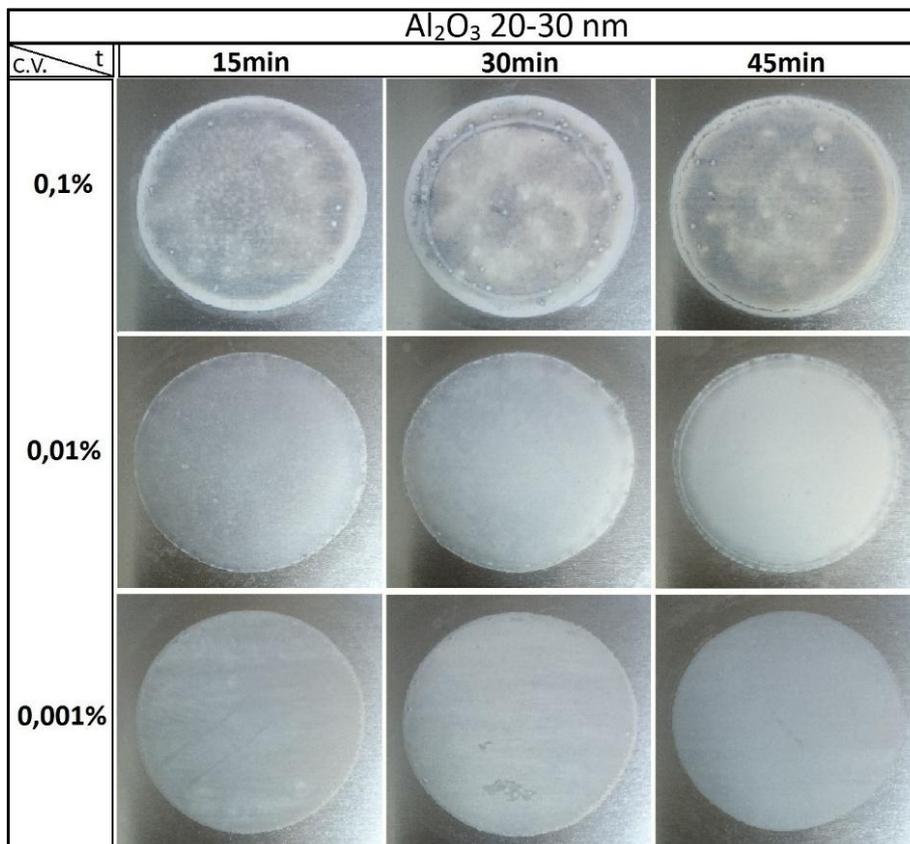


Figura 4.2 - Superfícies nanoestruturadas com óxido de alumínio (20-30 nm) em superfície de alumínio.

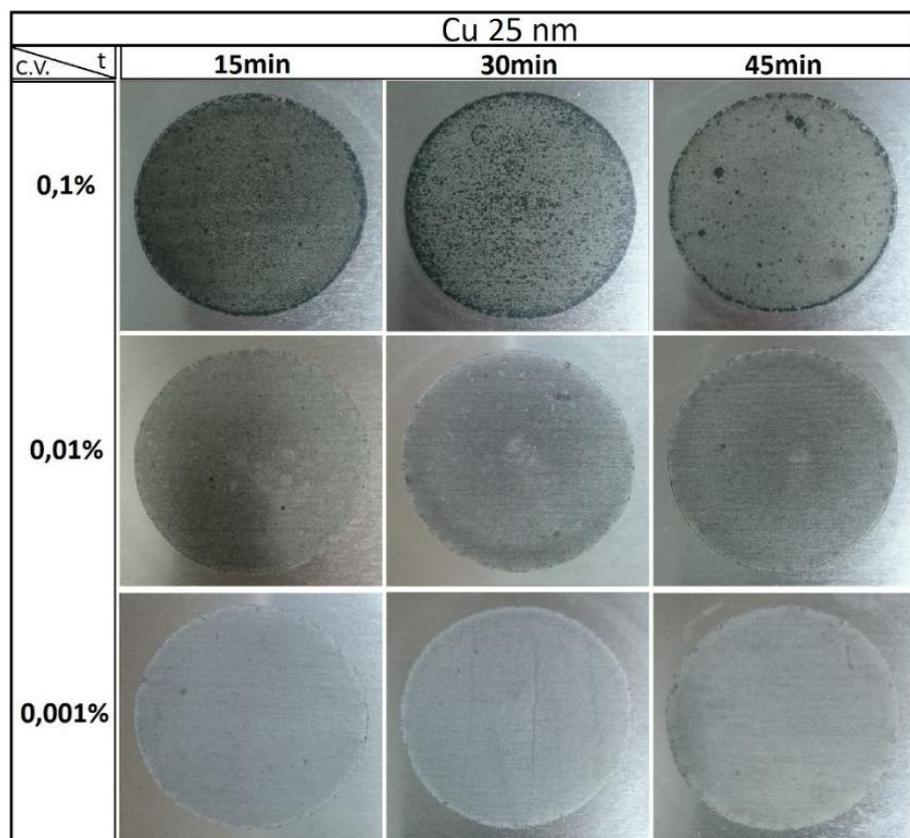


Figura 4.3 - Superfícies nanoestruturadas com cobre (25 nm) em superfície de alumínio.

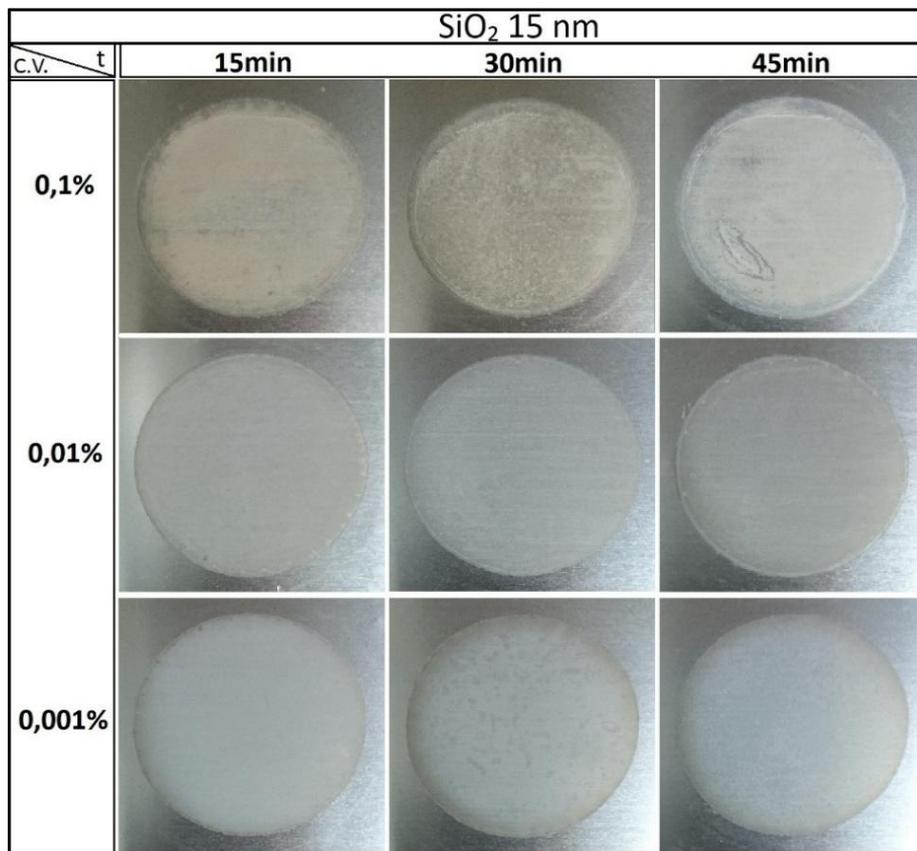


Figura 4.4 - Superfícies nanoestruturadas com óxido de silício (15 nm) em superfície de alumínio.

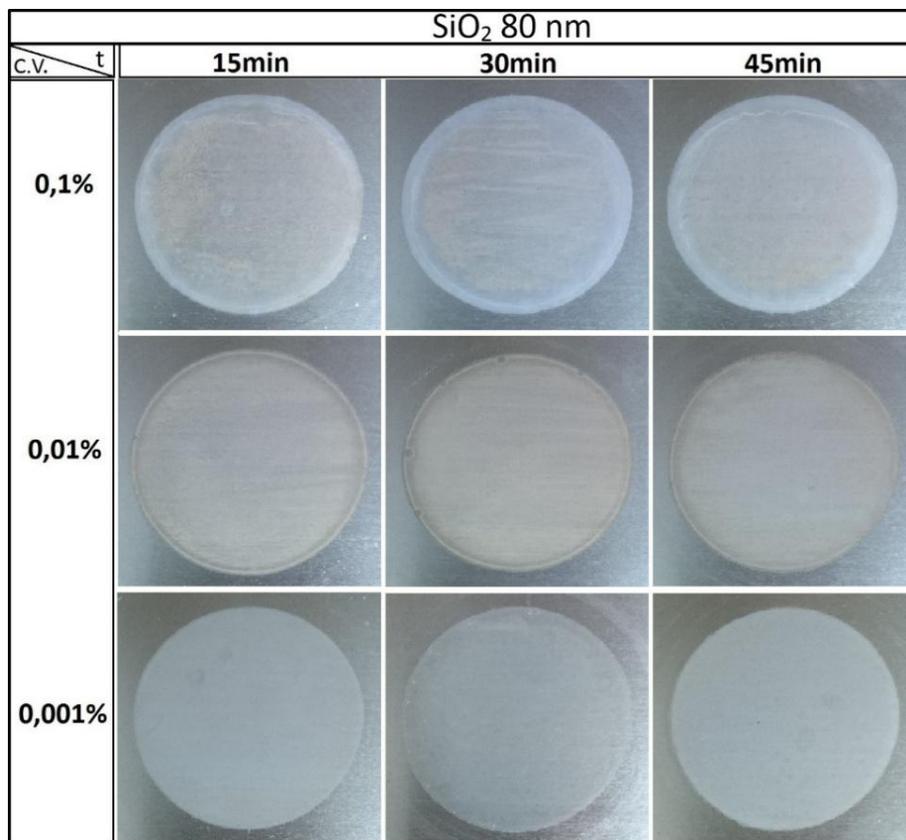


Figura 4.5 - Superfícies nanoestruturadas com óxido de silício (80 nm) em superfície de alumínio.

De maneira geral, nota-se visualmente deposição de nanopartículas de forma não uniforme, principalmente, para as amostras recobertas com nanopartículas de cobre (25 nm) e concentração volumétrica de 0,1%.

As Figs. 4.6 a 4.9 ilustram imagens das amostras nanoestruturadas por meio do processo de ebulição em piscina para nanofluidos de óxido de alumínio (20-30 e 40-80 nm), óxido de silício (15 e 80 nm) com concentração volumétrica de 0,01, 0,1 e 0,5% e período de três horas de ebulição em piscina.

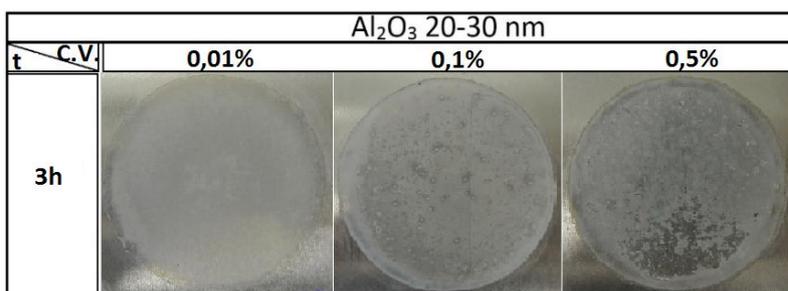


Figura 4.6 - Superfícies nanoestruturadas com óxido de alumínio (20-30 nm) em superfície de alumínio.

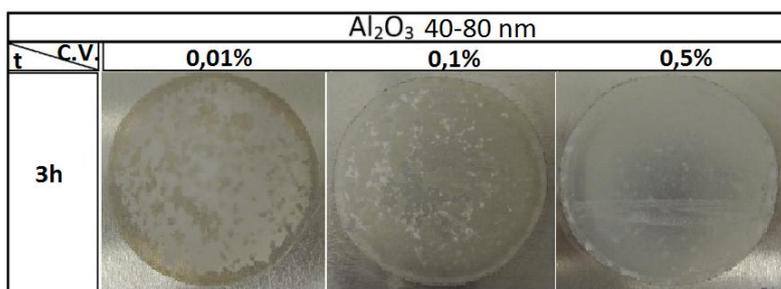


Figura 4.7 - Superfícies nanoestruturadas com óxido de alumínio (40-80 nm) em superfície de alumínio.

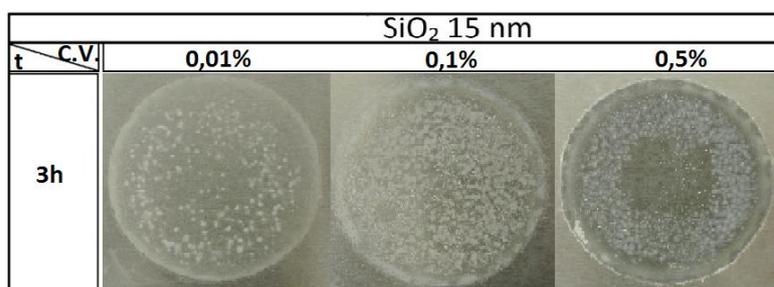


Figura 4.8 - Superfícies nanoestruturadas com óxido de silício (15 nm) em superfície de alumínio.

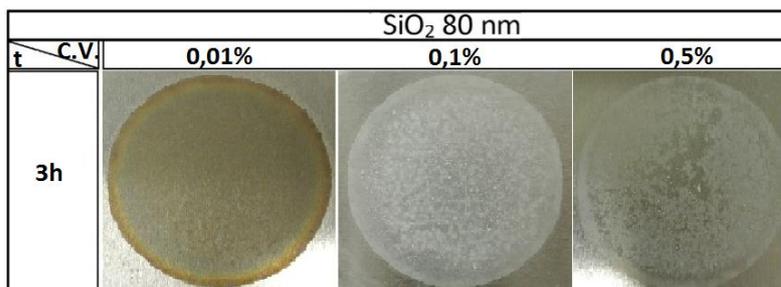


Figura 4.9 - Superfícies nanoestruturadas com óxido de silício (80 nm) em superfície de alumínio.

Nas Figs. 4.6 a 4.9, observa-se também a deposição de nanopartículas de forma não uniforme, principalmente para as amostras recobertas com óxido de silício. Além disso, exceto para as superfícies recobertas com óxido de alumínio (40-80 nm), notam-se áreas aparentemente sem recobrimento de nanopartículas para as amostras correspondentes a concentração volumétrica de 0,5%. Estas imperfeições resultantes do processo de deposição da camada de nanopartículas parecem estar associadas ao destacamento da camada de aglomerados após esta atingir uma determinada espessura. Corroborando essa hipótese, observa-se tal comportamento apenas para as superfícies submetidas a ebulição por período de tempo prolongado (3 h) e para a maior concentração volumétrica de nanopartículas. Com o objetivo de verificar tal comportamento, repetiu-se estes testes constatando-se resultados similares.

Amostras nanoestruturadas em superfície de aço inoxidável

As Figs. 4.10 a 4.14 ilustram imagens das amostras de aço inoxidável (AISI 316) nanoestruturadas por meio do processo de ebulição em piscina para nanofluidos de óxido de alumínio (10 e 20-30 nm), cobre (25 nm) e óxido de silício (15 e 80 nm) com concentração volumétrica de 0,001, 0,01 e 0,1% para períodos de ebulição de 15, 30 e 45min.

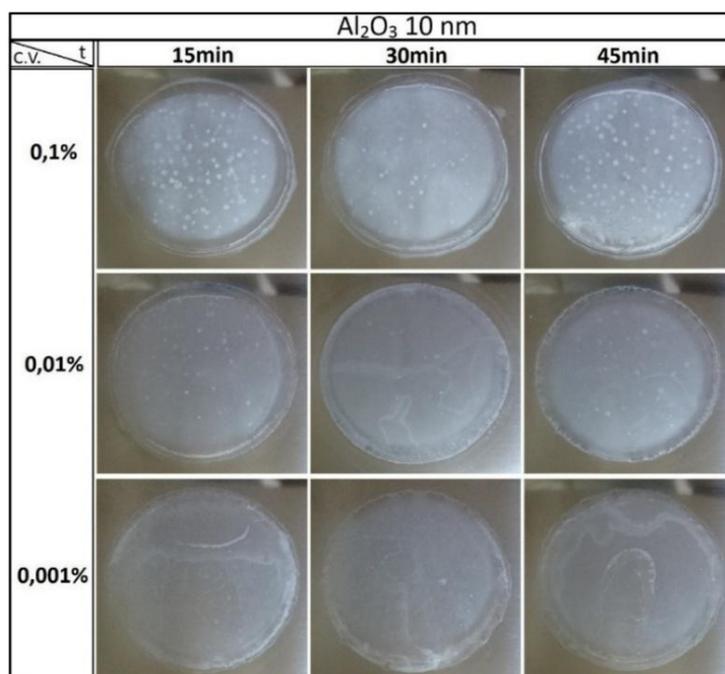


Figura 4.10 - Superfícies nanoestruturadas com óxido de alumínio (10 nm) em superfície de aço inoxidável.

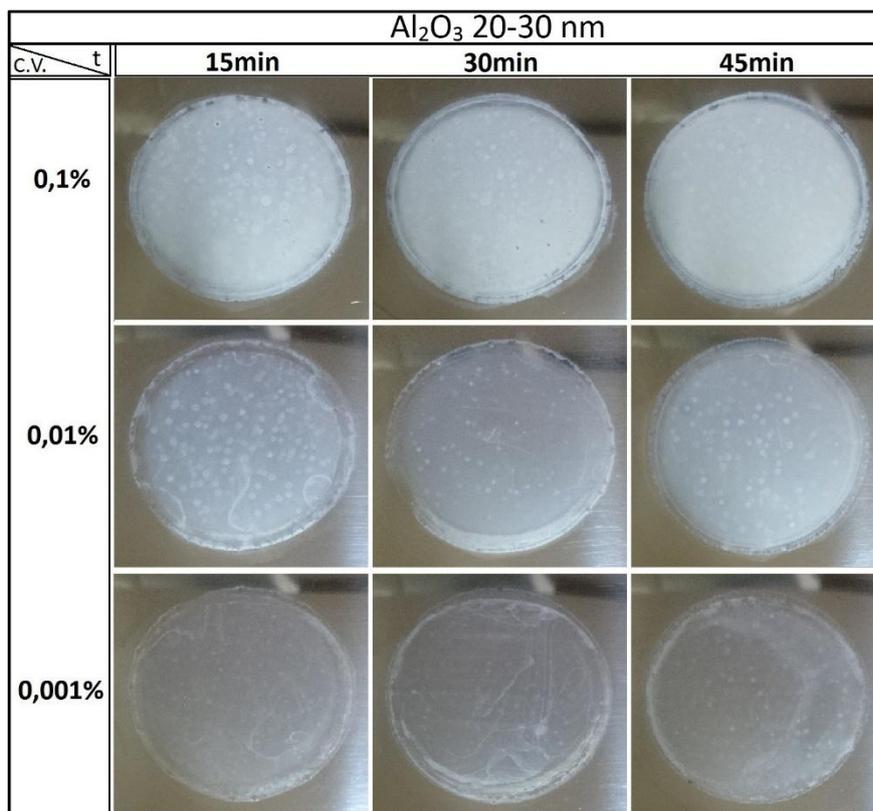


Figura 4.11 - Superfícies nanoestruturadas com óxido de alumínio (20-30 nm) em superfície de aço inoxidável.

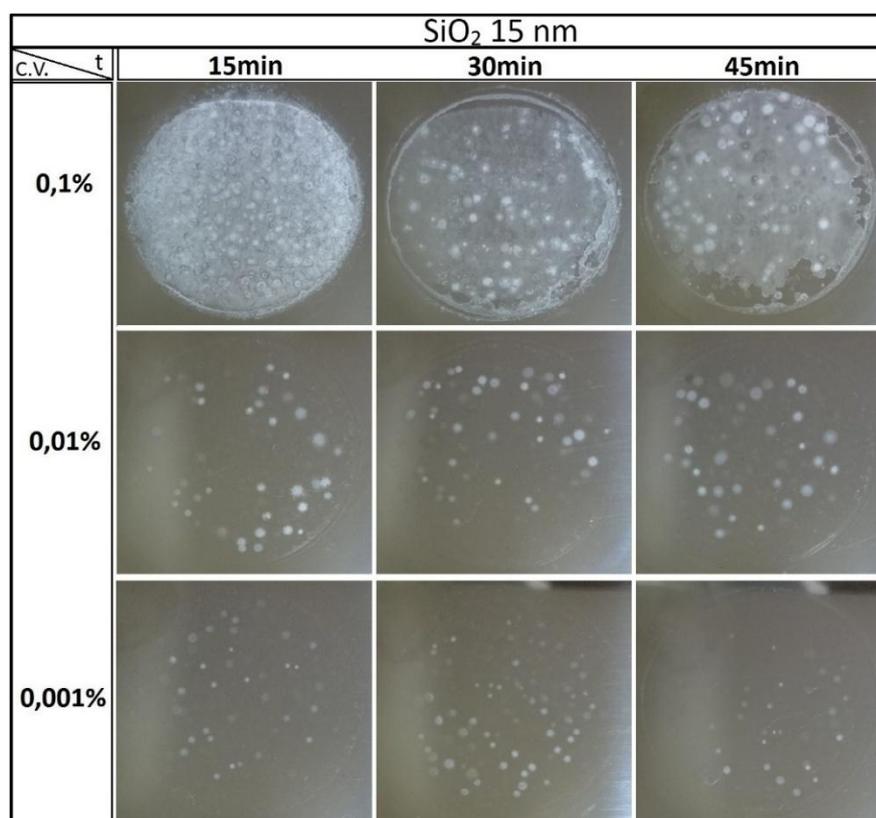


Figura 4.12 – Superfícies nanoestruturadas com óxido de silício (15 nm) em superfície de aço inoxidável.

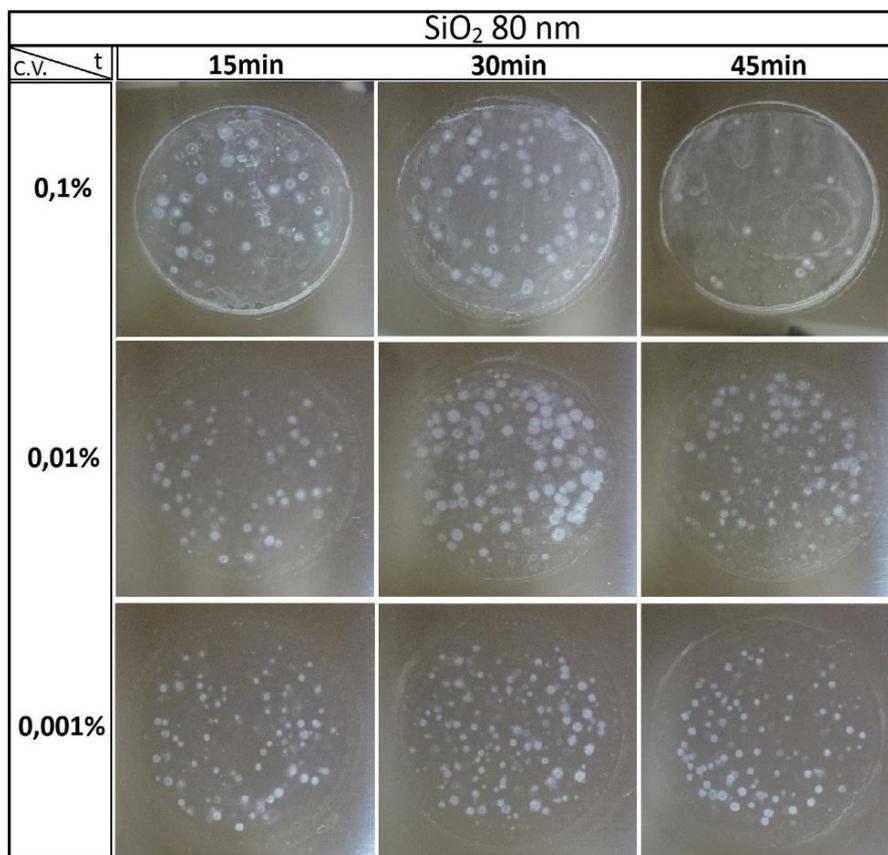


Figura 4.13 - Superfícies nanoestruturadas com óxido de silício (80 nm) em superfície de aço inoxidável.

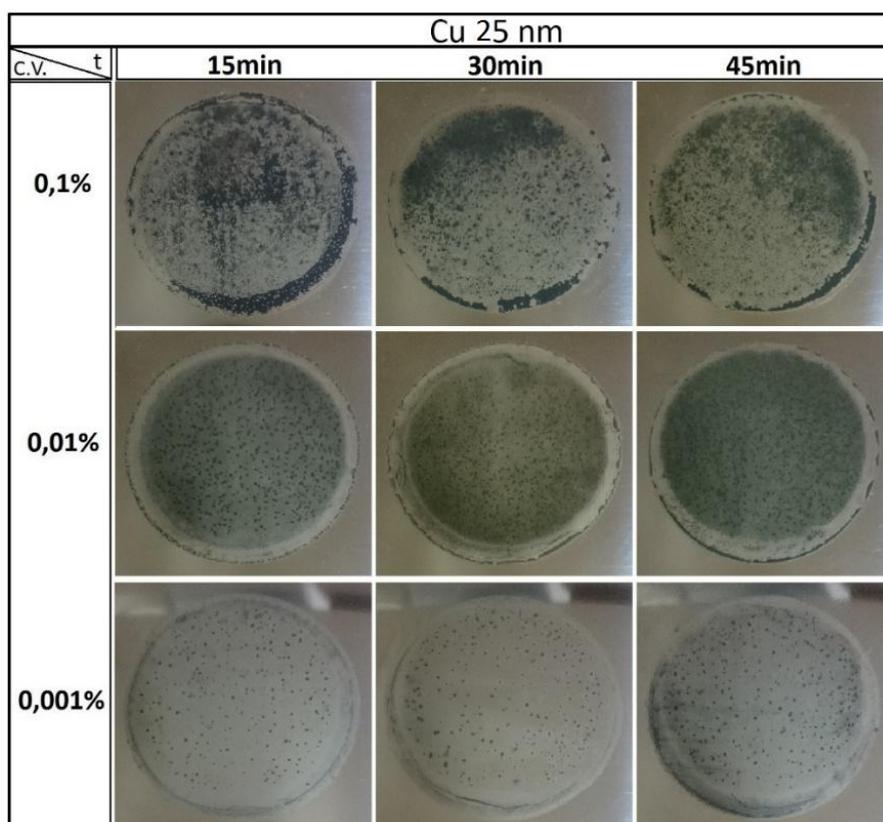


Figura 4.14 - Superfícies nanoestruturadas com cobre (25 nm) em superfície de aço inoxidável.

De maneira geral, as amostras de aço inoxidável apresentaram um grau de não uniformidade na deposição superior ao observado para as superfícies de alumínio. A não uniformidade da camada de nanopartículas nas amostras de alumínio e aço inoxidável pode estar relacionada a deposição preferencialmente nas regiões próxima as cavidades ativas de nucleação de bolhas (Vafaei e Borca-Tasciuc, 2014). Uma análise das Fig. 4.1 a 4.14 permite indicar que a deposição de nanopartículas nas amostras de alumínio e aço inoxidável parece se intensificar com o aumento da concentração do nanofluido.

4.2 Massa e volume de nanopartículas depositada

As Tabs. 4.1 e 4.2 apresentam os resultados para a massa e volume das nanopartículas depositadas em superfícies de alumínio e aço inoxidável após o processo de ebulição em piscina, para os nanofluidos de óxido de alumínio (10 nm e 20-30 nm), cobre (25 nm) e óxido de silício (15 e 80 nm) para concentração volumétrica de 0,001, 0,01 e 0,1% e tempos de ebulição de 15, 30 e 45 min. O volume depositado foi estimado por meio da densidade das nanopartículas fornecida pelo fabricante.

Para um determinado tempo de ebulição, resultados para as superfícies recobertas com nanopartículas de Al_2O_3 (10 e 20-30 nm) e cobre (25 nm) indicam o aumento da massa depositada com o incremento da concentração volumétrica do nanofluido. Já, para as nanopartículas de SiO_2 (80 nm) a massa depositada nas amostras de alumínio é superior para a concentração de 0,01%, enquanto para a deposição de SiO_2 (15 nm) e SiO_2 (80 nm) nas amostras de aço inoxidável não é possível indicar um comportamento consistente. É interessante observar que, embora o cobre (25 nm) proporcione a maior massa de nanopartículas depositada sobre as superfícies de alumínio, o maior volume de nanopartículas corresponde as nanopartículas de Al_2O_3 (10 nm), devido a sua densidade inferior. Em alguns casos, observa-se que para determinada concentração de nanopartículas a massa depositada decresce com o tempo de ebulição ou ainda seu valor máximo ocorre para um período de 30 min. Tal comportamento parece estar relacionado com a deposição e desprendimento periódico de nanopartículas. De maneira geral, as deposições nas superfícies de alumínio apresentaram uma massa depositada superior ao das amostras de aço inoxidável.

Tabela 4.1 – Massa e volume de nanopartículas depositada sobre as amostras de alumínio.

Nanopartícula	C.V.		0,001%		0,01%		0,1%	
	Tempo ebulição		g	mm ³	g	mm ³	g	mm ³
Al ₂ O ₃ (10 nm)	15 min		0,0034	0,9189	0,0085	2,2973	0,0094	2,5405
	30 min		0,0048	1,2972	0,0071	1,9189	0,0104	2,8108
	45 min		0,0040	1,0810	0,0068	1,8378	0,0095	2,5676
Al ₂ O ₃ (20 – 30 nm)	15 min		0,0026	0,7027	0,0030	0,8108	0,0073	1,9730
	30 min		0,0016	0,4324	0,0026	0,7027	0,0096	2,5946
	45 min		0,0010	0,2703	0,0014	0,3784	0,0047	1,2703
Cu (25 nm)	15 min		0,0062	0,6935	0,0125	1,3982	0,0169	1,8904
	30 min		0,0056	0,6264	0,0164	1,8345	0,0494	5,5257
	45 min		0,0044	0,4922	0,0153	1,7114	0,0271	3,0313
SiO ₂ (15 nm)	15 min		0,0018	0,7500	0,0024	1,0000	0,0045	1,8750
	30 min		0,0015	0,6250	0,0031	1,2917	0,0031	1,2917
	45 min		0,0019	0,7917	0,0040	1,6667	0,0036	1,5000
SiO ₂ (80 nm)	15 min		0,0026	1,0833	0,0037	1,5417	0,0016	0,6667
	30 min		0,0023	0,9583	0,0048	2,0000	0,0008	0,3333
	45 min		0,0022	0,9167	0,0040	1,6667	0,0023	0,9583

Tabela 4.2 - Massa e volume de nanopartículas depositada sobre as amostras de aço inoxidável.

Nanopartícula	C.V.		0,001%		0,01%		0,1%	
	Tempo ebulição		g	mm ³	g	mm ³	g	mm ³
Al ₂ O ₃ (10 nm)	15 min		0,0003	0,0811	0,0008	0,2162	0,0051	1,3784
	30 min		0,0006	0,1622	0,0012	0,3243	0,0027	0,7297
	45 min		0,0016	0,4324	0,0010	0,2703	0,0025	0,6757
Al ₂ O ₃ (20 – 30 nm)	15 min		0,0005	0,1351	0,0030	0,8108	0,0090	2,4324
	30 min		0,0013	0,3514	0,0013	0,3514	0,0078	2,1081
	45 min		0,0010	0,2703	0,0018	0,4865	0,0066	1,7838
Cu (25 nm)	15 min		0,0026	0,2908	0,0091	1,0179	0,0114	1,2752
	30 min		0,0025	0,2796	0,0034	0,3803	0,0101	1,1298
	45 min		0,0016	0,1790	0,0071	0,7942	0,0147	1,6443
SiO ₂ (15 nm)	15 min		0,0007	0,2917	0,0005	0,2083	0,0013	0,5417
	30 min		0,0020	0,8333	0,0006	0,2500	0,0013	0,5417
	45 min		0,0010	0,4167	0,0009	0,3750	0,0034	1,4167
SiO ₂ (80 nm)	15 min		0,0013	0,5417	0,0008	0,3333	0,0014	0,5833
	30 min		0,0008	0,3333	0,0009	0,3750	0,0006	0,2500
	45 min		0,0008	0,3333	0,0011	0,4583	0,0007	0,2917

4.3 Avaliação da molhabilidade

Este item apresenta os resultados levantados neste estudo para a velocidade de espalhamento e a circularidade da gota depositada sobre a superfície de testes.

4.3.1 Superfície nanoestruturada em alumínio

Superfície nanoestruturada com Al_2O_3 (10 nm)

As Figs. 4.15 a 4.20 ilustram para as superfícies recobertas com nanopartículas de Al_2O_3 (10 nm) a evolução da área molhada e da circularidade da gota d'água com os respectivos desvios padrões. Para as amostras recobertas com c.v. de 0,01 e 0,1%, ilustradas nas Figs. 4.15 e 4.16, observa-se que a evolução da área molhada independe do tempo de ebulição. Já as superfícies elaboradas com c.v. de 0,001%, cujos resultados se encontram na Fig. 4.17, a evolução da área molhada independe do tempo de ebulição apenas nos 10 ms iniciais, entretanto, após este período, tempos de ebulição de 15 e 30 min proporcionaram velocidades de evolução da área molhada, respectivamente, similares e superiores a amostra de 45 min.

A análise das Figs. 4.18 a 4.20 revela que a circularidade apresentou valores próximo a 1 com reduzido desvio padrão durante os 1000 ms iniciais, independentemente da concentração de nanopartículas e do tempo de ebulição. De maneira geral, as amostras elaboradas com Al_2O_3 (10 nm) apresentaram características de deposição homogêneas a partir dos resultados de molhabilidade, não apresentando direção preferencial de espalhamento, com a circularidade assumindo valores próximo a 1, apresentando desvios padrões reduzidos tanto para a circularidade, como para a evolução da área molhada durante os 1000 ms iniciais.

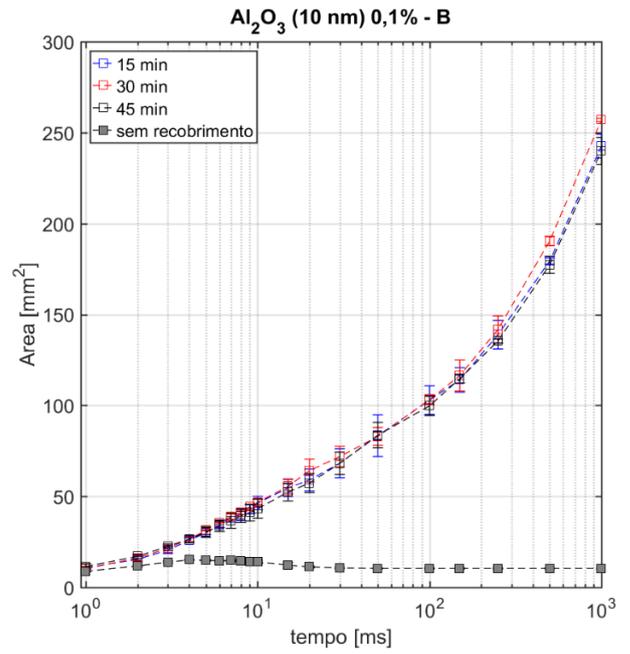
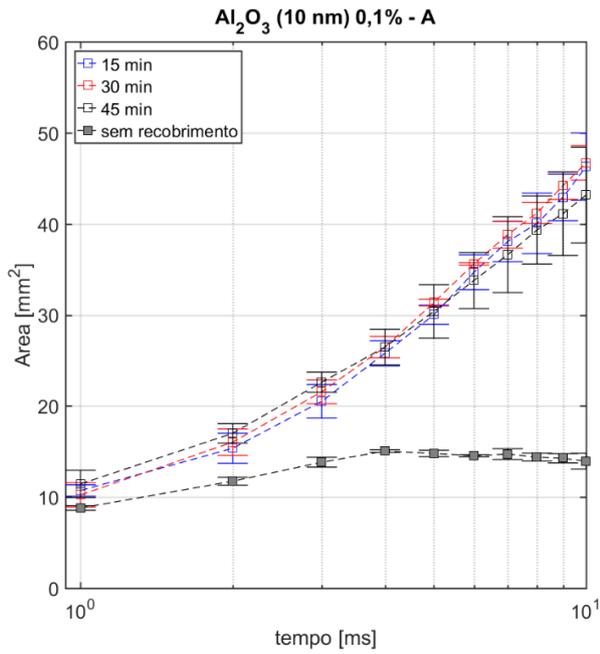


Figura 4.15 – Evolução da área molhada para superfícies nanoestruturadas com Al_2O_3 (10 nm) e c.v. de 0,1% em amostras de alumínio durante (A) os primeiros 10 ms e (B) ao longo de 1000 ms.

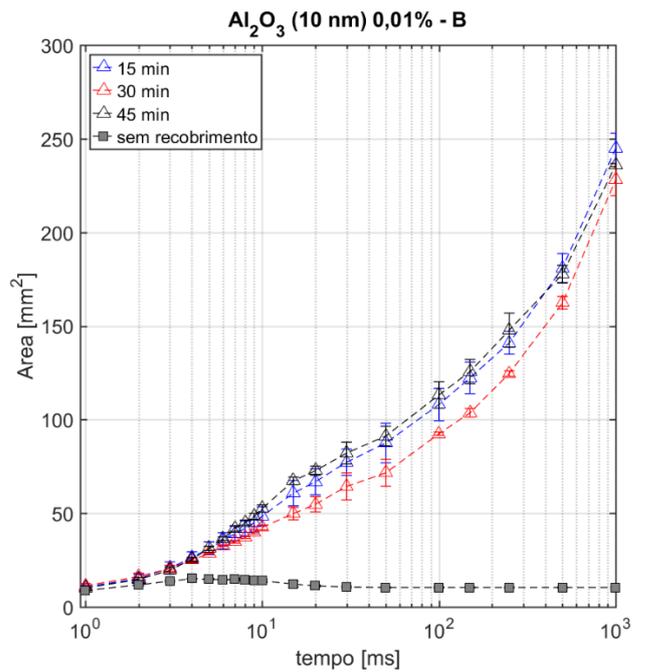
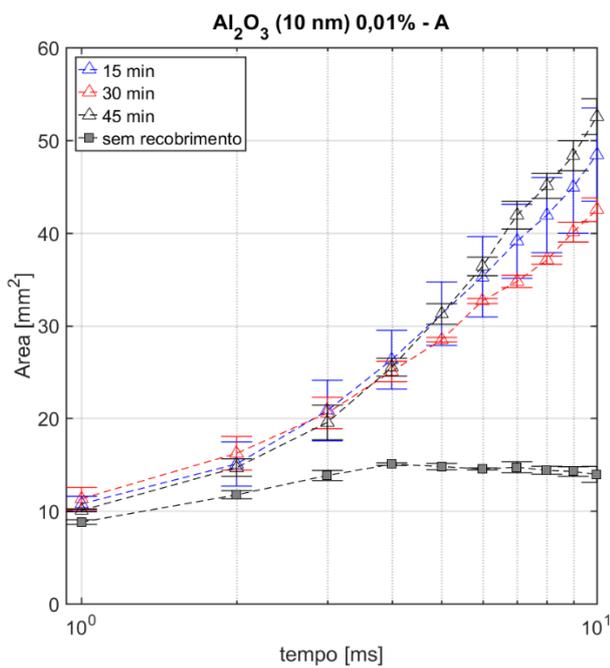


Figura 4.16 - Evolução da área molhada para superfícies nanoestruturadas com Al_2O_3 (10 nm) e c.v. de 0,01% em amostras de alumínio durante (A) os primeiros 10 ms e (B) ao longo de 1000 ms.

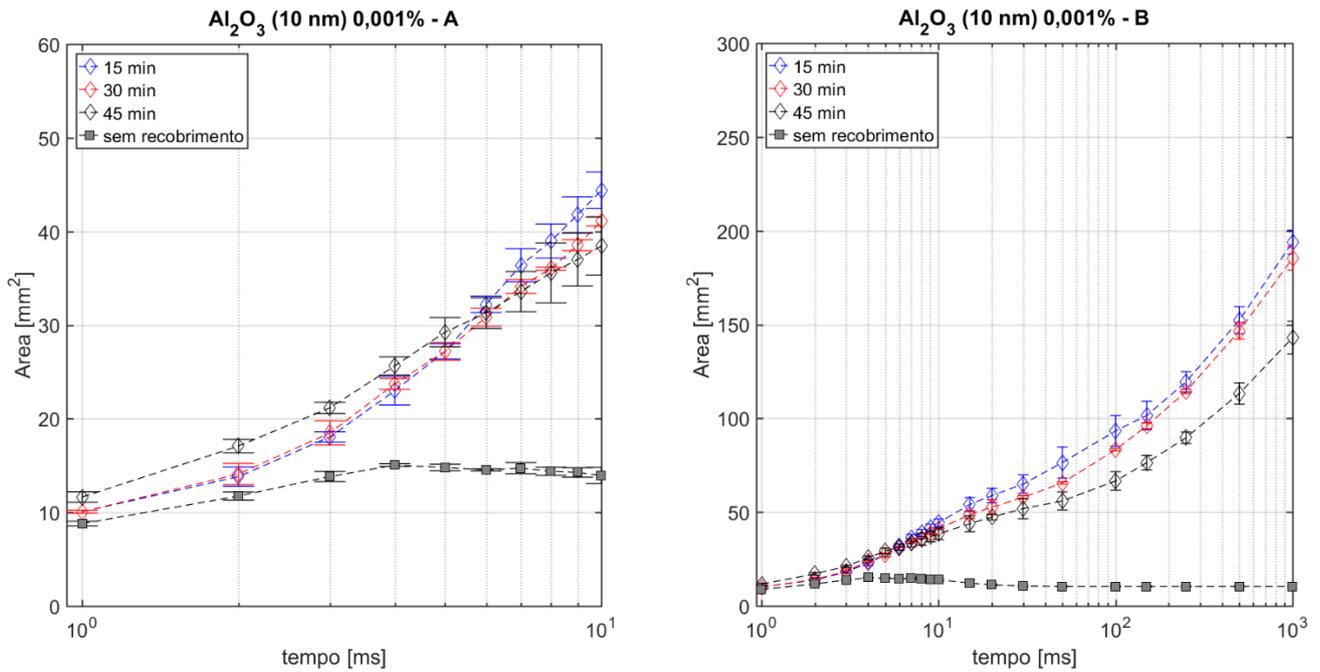


Figura 4.17 - Evolução da área molhada para superfícies nanoestruturadas com Al₂O₃ (10 nm) e c.v. de 0,001% em amostras de alumínio durante (A) os primeiros 10 ms e (B) ao longo de 1000 ms.

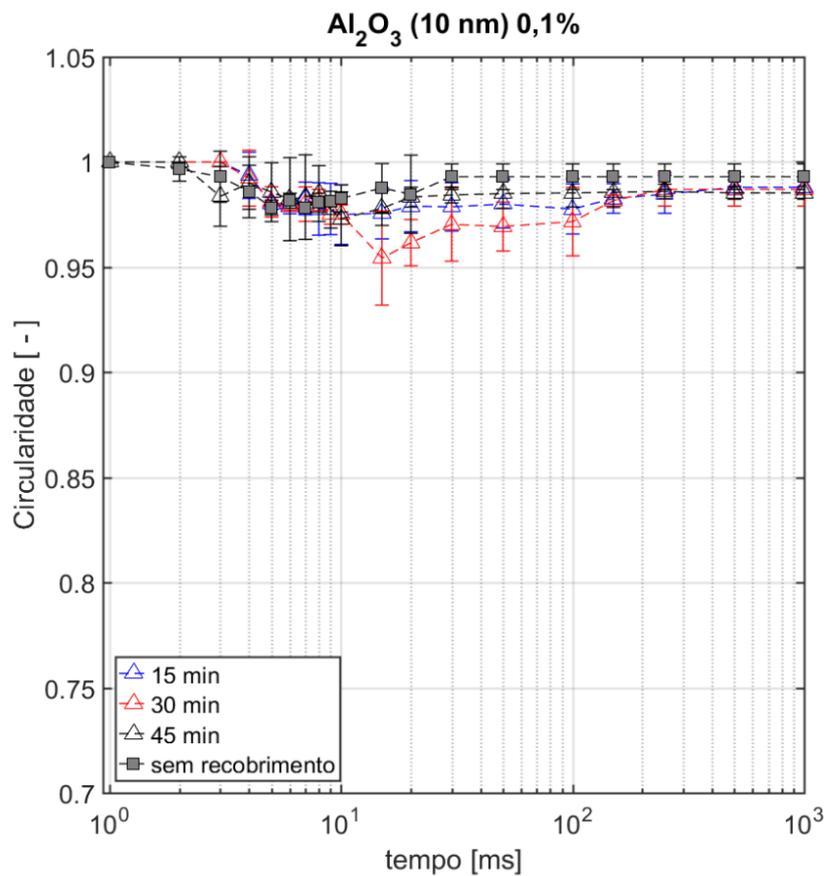


Figura 4.18 - Evolução da circularidade para superfícies nanoestruturadas com Al₂O₃ (10 nm) e c.v. de 0,1% em amostras de alumínio ao longo de 1000 ms.

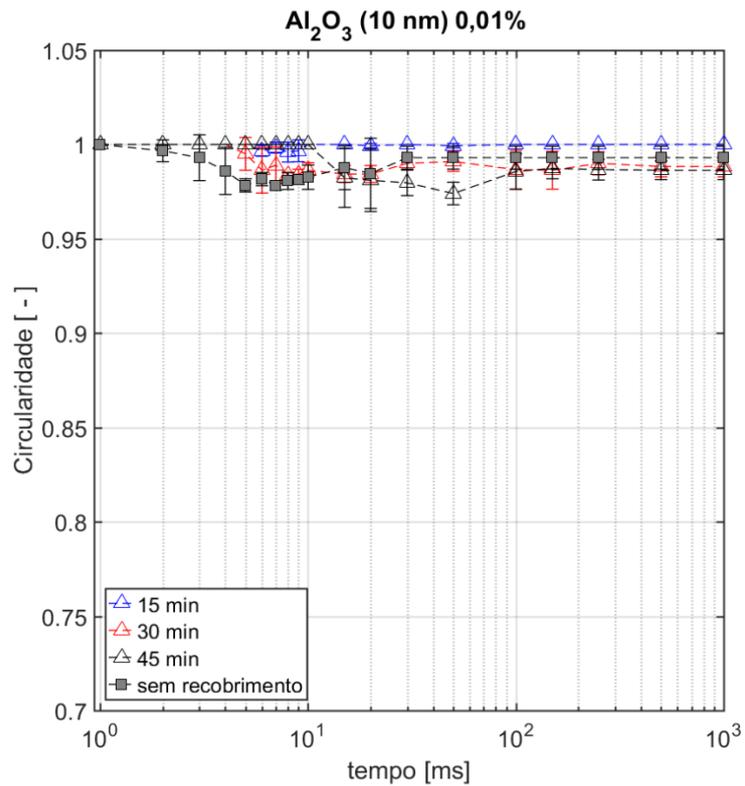


Figura 4. 19 - Evolução da circularidade para superfícies nanoestruturadas com Al₂O₃ (10 nm) e c.v. de 0,01% em amostras de alumínio ao longo de 1000 ms.

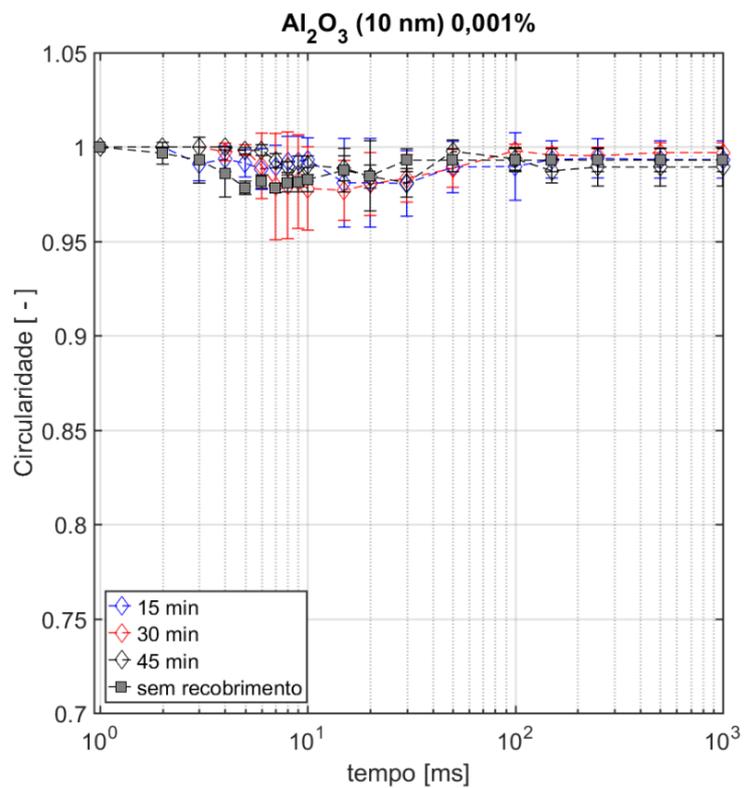


Figura 4.20 - Evolução da circularidade para superfícies nanoestruturadas com Al₂O₃ (10 nm) e c.v. de 0,001% em amostras de alumínio ao longo de 1000 ms.

Superfície nanoestruturada com Al_2O_3 (20-30 nm)

As Figs. 4.21 a 4.26 ilustram resultados para a evolução da área molhada e da circularidade para as superfícies recobertas com Al_2O_3 (20-30 nm). Para a concentração volumétrica de 0,1%, segundo a Fig. 4.21, a evolução da área molhada independe do tempo de ebulição. Já, de acordo com a Fig. 4.22, para concentração volumétrica de 0,01%, a velocidade de espalhamento se eleva com o incremento no tempo de ebulição das amostras. Além disso, segundo esta figura, para períodos superiores a 10 ms a área molhada da superfície submetida a ebulição durante 15 min não se altera. A área molhada correspondente a concentração volumétrica de 0,001%, ilustrada na Fig. 4.23, para um tempo de ebulição de 45 min, apresentou ao final dos 1000 ms iniciais área molhada duas vezes superior as superfícies submetidas a processos de deposição com duração de 15 e 30 min. Apesar de para os 10 ms iniciais a superfície correspondente a uma concentração de 0,1% apresentar área molhada superior as demais concentrações, conforme ilustrado na Fig. 4.15, para um período de 1000 ms a concentração de 0,001% proporciona áreas molhadas superiores.

Exceto para a superfície recoberta com concentração volumétrica de 0,001% e tempo de ebulição de 30 min, a análise das Figs. 4.24 a 4.26 revela circularidade próximas a 1 com desvios padrões reduzidos durante os 1000 ms. De maneira geral, isto permite concluir com base na análise da molhabilidade que as amostras elaboradas com Al_2O_3 (20-30 nm) apresentaram deposições homogêneas, não apresentando direção preferencial de espalhamento.

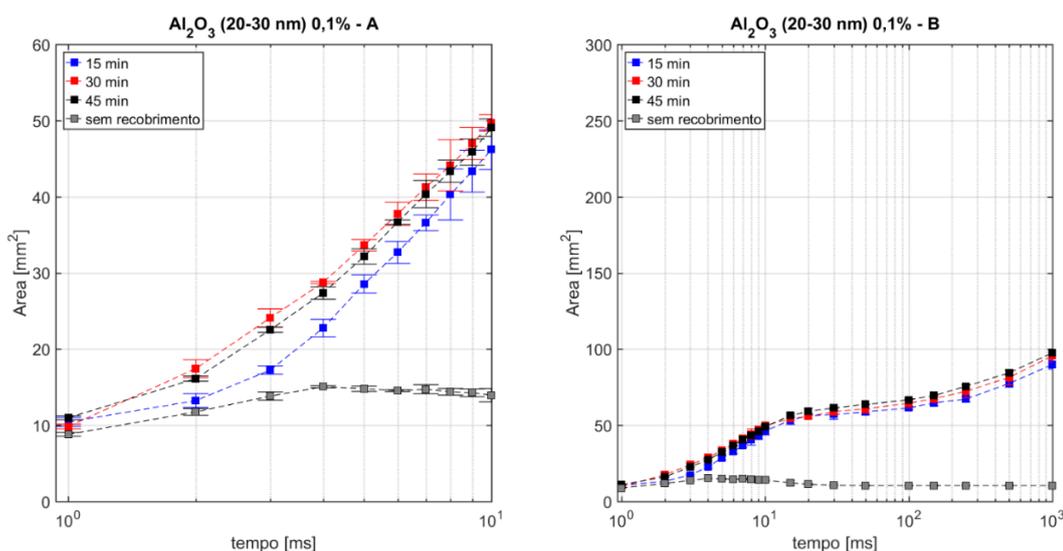


Figura 4.21 - Evolução da área molhada para superfícies nanoestruturadas com Al_2O_3 (20-30 nm) e c.v. de 0,1% em amostra de alumínio durante (A) os primeiros 10 ms e (B) ao longo de 1000 ms.

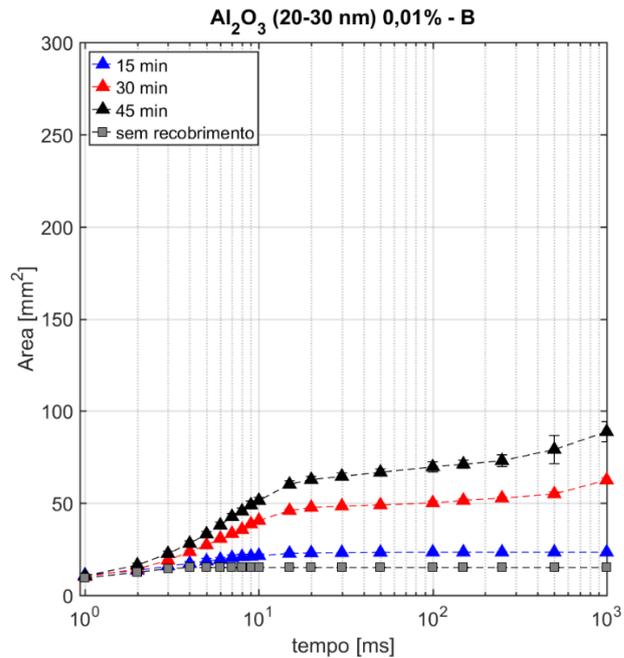
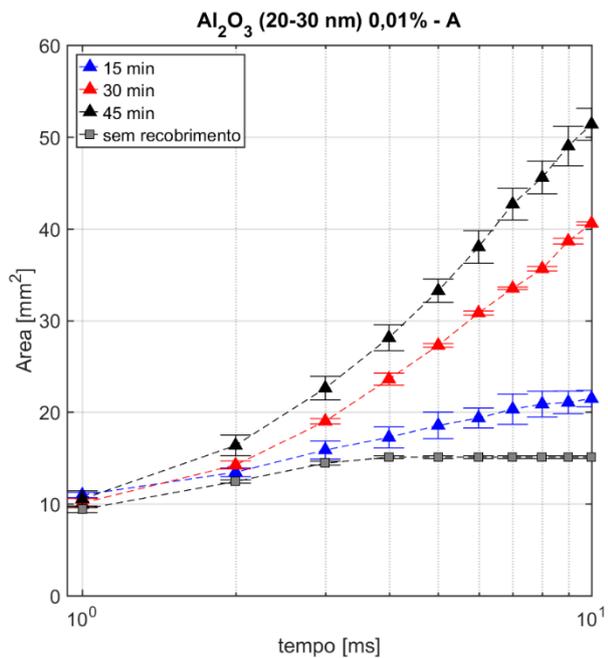


Figura 4.22 - Evolução da área molhada para superfícies nanoestruturadas com Al_2O_3 (20-30 nm) e c.v. de 0,01% em amostra de alumínio durante (A) os primeiros 10 ms e (B) ao longo de 1000 ms.

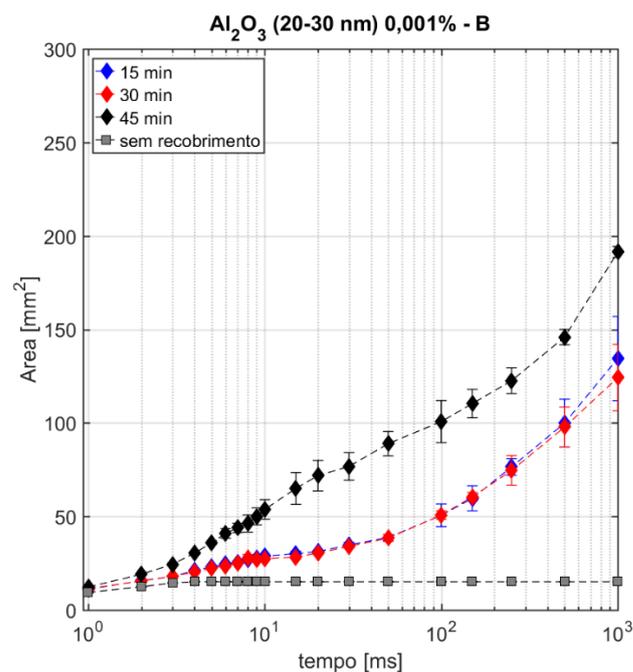
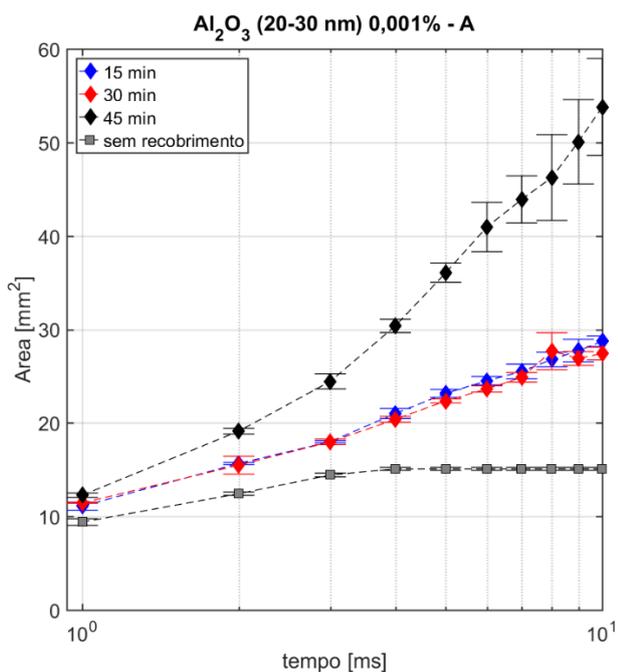


Figura 4.23 - Evolução da área molhada para superfícies nanoestruturadas com Al_2O_3 (20-30 nm) e c.v. de 0,001% em amostra de alumínio durante (A) os primeiros 10 ms e (B) ao longo de 1000 ms.

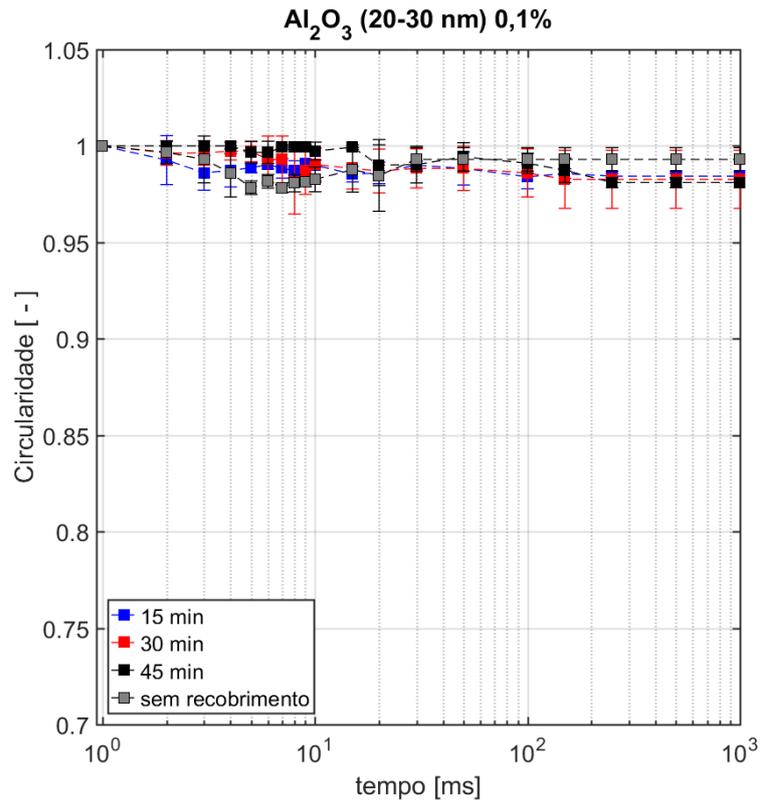


Figura 4.24 - Evolução da circularidade para superfícies nanoestruturadas com Al₂O₃ (20-30 nm) e c.v. de 0,1% amostra de alumínio ao longo de 1000 ms.

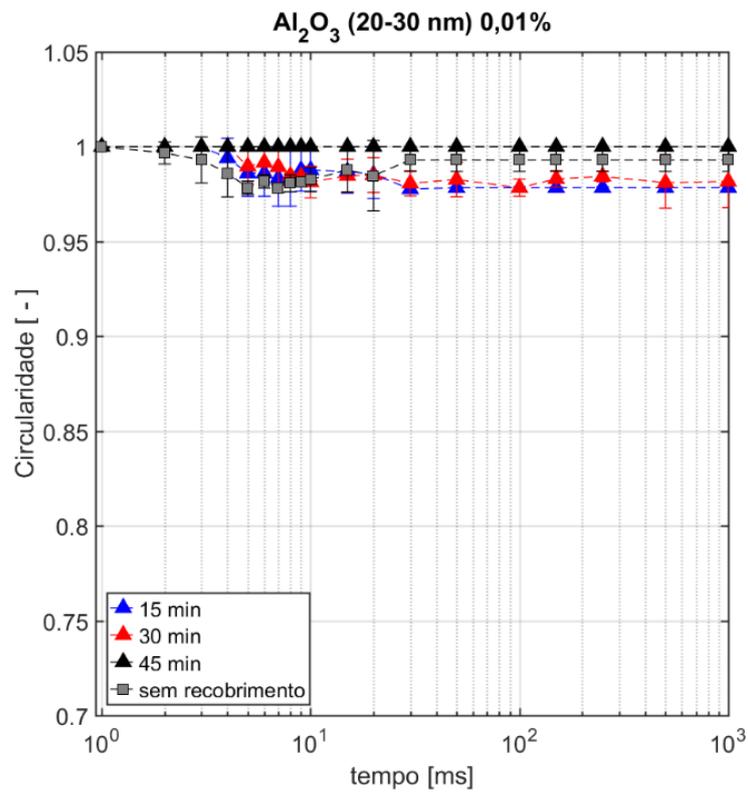


Figura 4.25 - Evolução da circularidade para superfícies nanoestruturadas com Al₂O₃ (20-30 nm) e c.v. de 0,01% amostra de alumínio ao longo de 1000 ms.

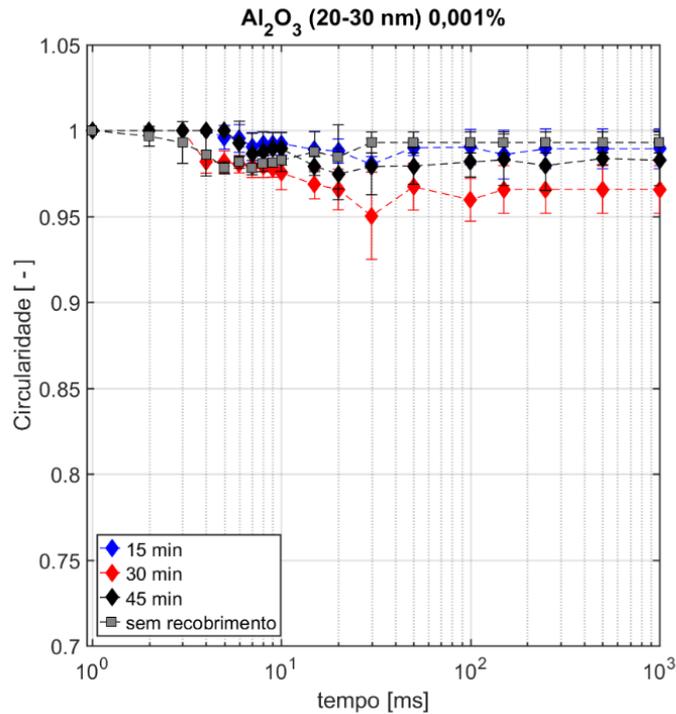


Figura 4.26 - Evolução da circularidade para superfícies nanoestruturadas com Al_2O_3 (20-30 nm) e c.v. de 0,001% amostra de alumínio ao longo de 1000 ms.

Superfície nanoestruturada com Cu (25 nm)

As Figs. 4.27 a 4.32 ilustram a evolução da área molhada e da circularidade para as superfícies recobertas com nanopartículas de cobre (25 nm). Para concentração de 0,1%, de acordo com a Fig. 4.27, durante os 10 ms iniciais de espalhamento a evolução da área molhada independe do período de ebulição. Entretanto, para tempos superiores a 30 ms a superfície submetida a ebulição durante 30 min apresenta velocidade de espalhamento superior, com este cessando a partir deste período para a superfície elaborada segundo um tempo de ebulição de 45 min. Já para as superfícies recobertas com concentração volumétrica de 0,01 e 0,001%, segundo as Fig. 4.28 e 4.29, a velocidade de espalhamento se eleva com a redução do tempo de ebulição das amostras, com a evolução da região molhada cessando para as amostras com períodos igual 45 min após os primeiros 10 ms. De maneira geral, a velocidade de espalhamento da gota d'água aumentou com o incremento da concentração de nanopartículas. Embora a área molhada tenha se tornado constante após os primeiros 10ms para as superfícies submetidas a um tempo de ebulição de 45 min, a superfície elaborada com concentração de 0,1% (45 min) apresentou área molhada cerca de duas vezes superior a observada para concentrações de 0,01 e 0,001% (45 min).

Os resultados da circularidade inferiores a 1 ilustrados nas Figs. 4.18 a 4.20, com elevados desvios padrões indicam geometrias irregulares para a área molhada. Tal comportamento está relacionado a direções preferenciais de espalhamento devida a uma deposição não uniforme para as superfícies recobertas com nanopartículas cobre, independentemente do período de ebulição que as amostras foram submetidas e concentração volumétrica do nanofluido.

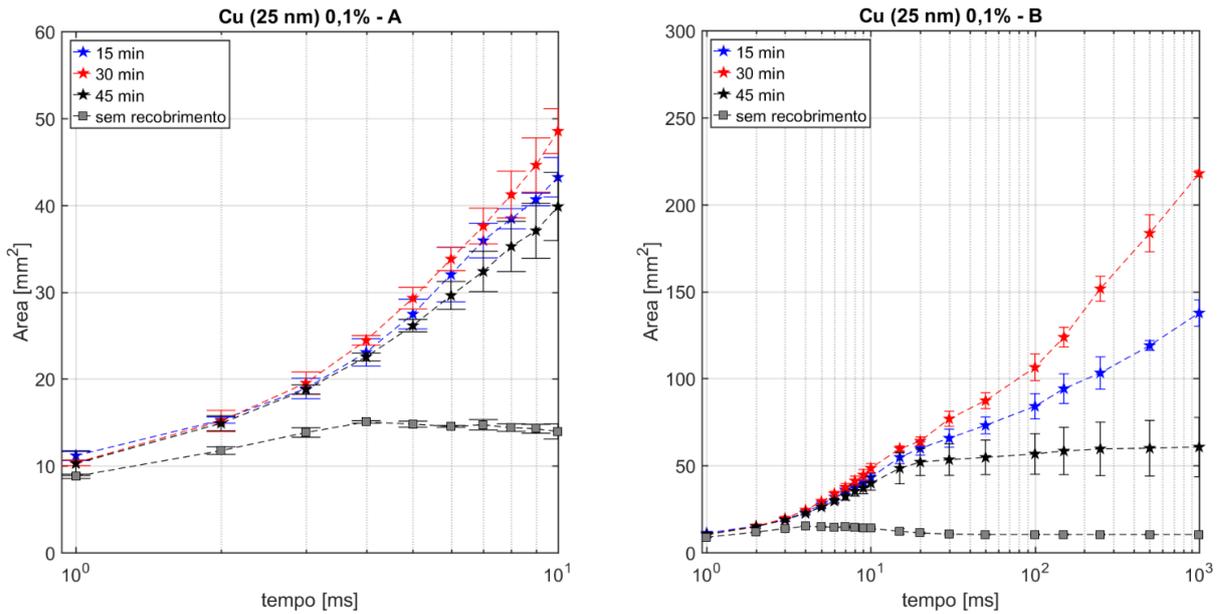


Figura 4.27 - Evolução da área molhada para superfícies nanoestruturadas com Cu (25 nm) e c.v. de 0,1% em amostra de alumínio durante (A) os primeiros 10 ms e (B) ao longo de 1000 ms.

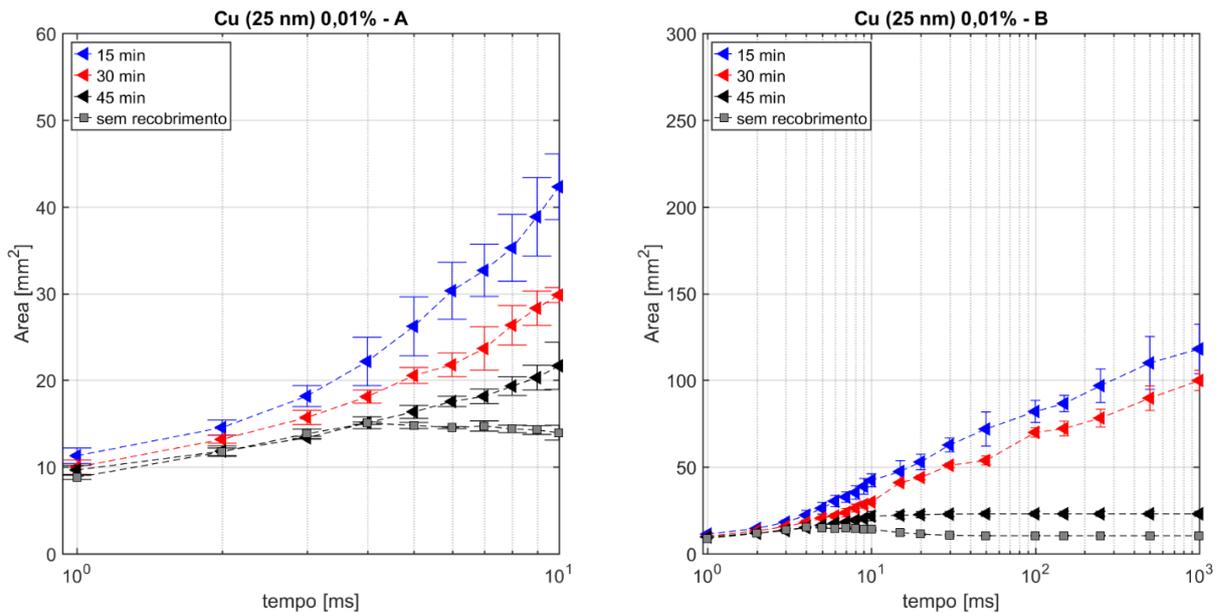


Figura 4.28 - Evolução da área molhada para superfícies nanoestruturadas com Cu (25 nm) e c.v. de 0,01% em amostra de alumínio durante (A) os primeiros 10 ms e (B) ao longo de 1000 ms.

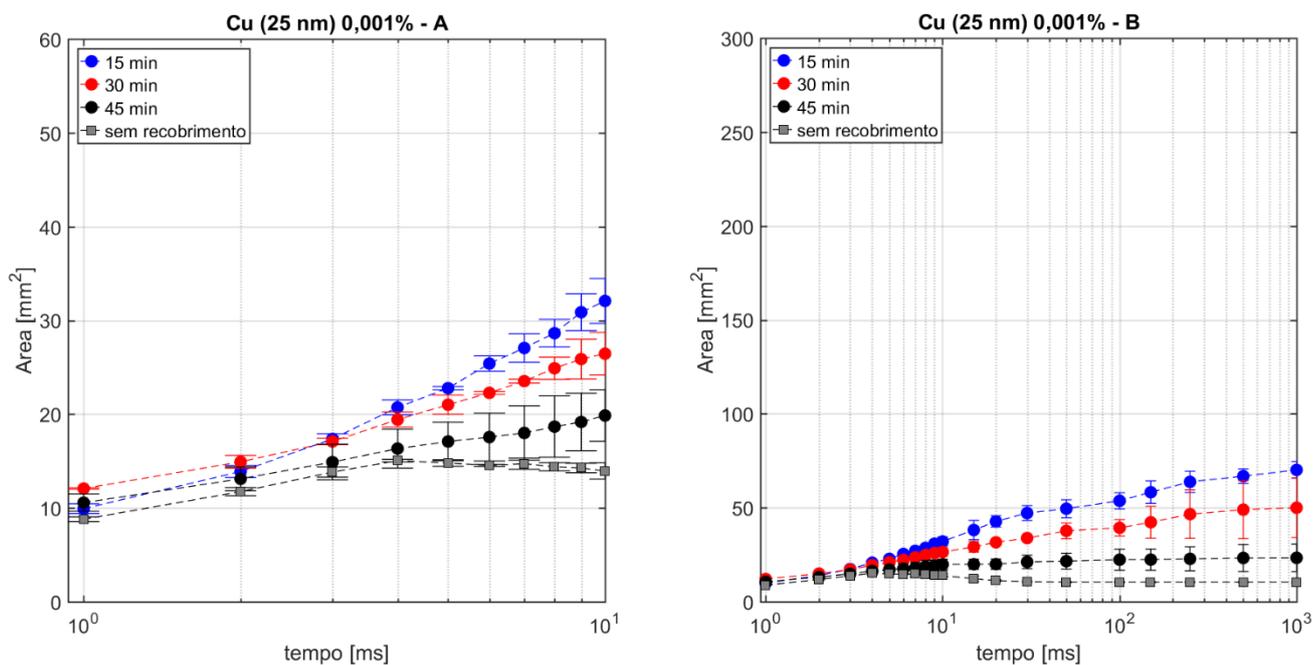


Figura 4.29 – Evolução da área molhada para superfícies nanoestruturadas com Cu (25 nm) e c.v. de 0,001% em amostra de alumínio durante (A) os primeiros 10 ms e (B) ao longo de 1000 ms.

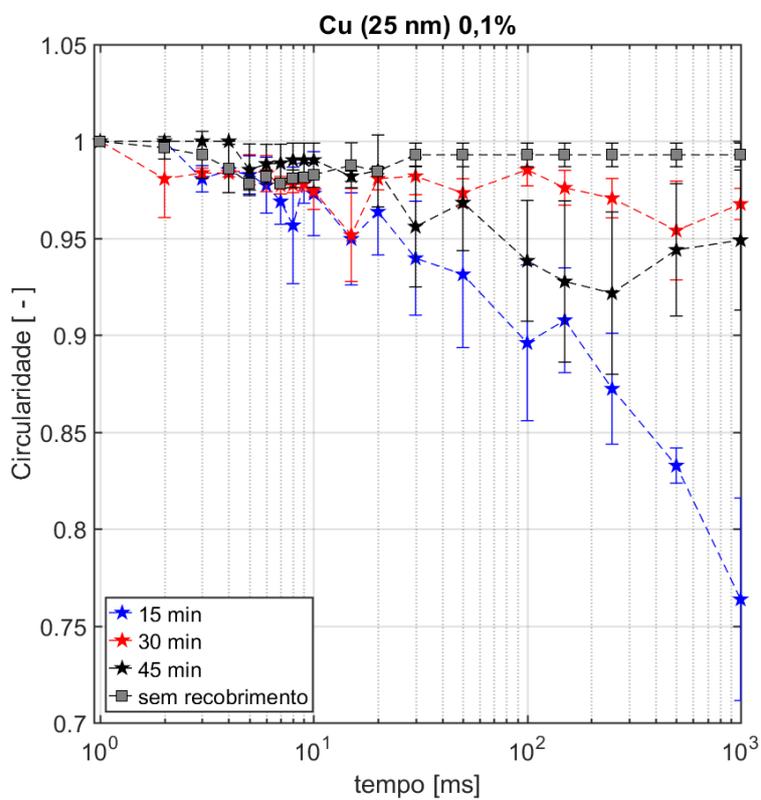


Figura 4. 30 - Evolução da circularidade para superfícies nanoestruturadas com Cu (25 nm) e c.v. de 0,1% em amostra de alumínio ao longo de 1000 ms.

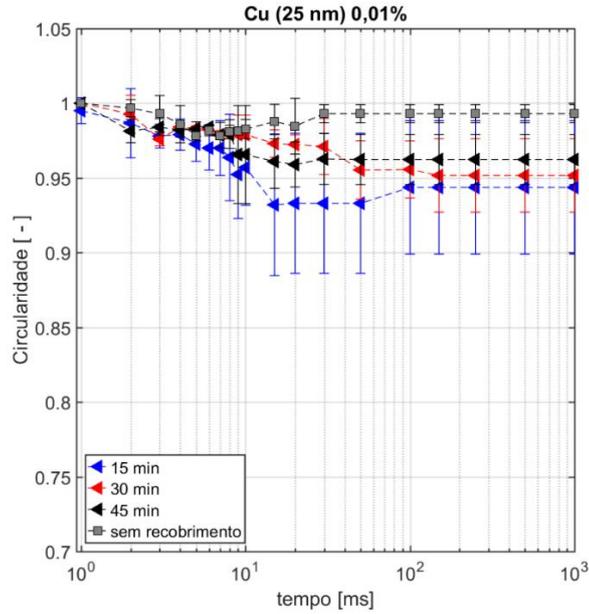


Figura 4.31 - Evolução da circularidade para superfícies nanoestruturadas com Cu (25 nm) e c.v. de 0,01% em amostra de alumínio ao longo de 1000 ms.

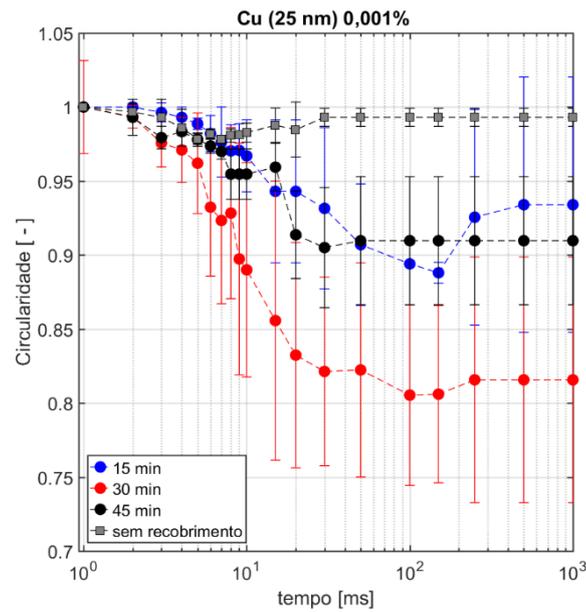


Figura 4.32 - Evolução da circularidade para superfícies nanoestruturadas com Cu (25 nm) e c.v. de 0,001% em amostra de alumínio ao longo de 1000 ms.

Superfície nanoestruturada com SiO₂ (15nm)

As Figs. 4.33 a 4.38 ilustram resultados para a evolução da área molhada e da circularidade para as superfícies recobertas com nanopartículas de SiO₂ (15 nm). Na Fig. 4.33 observa-se que, para os recobrimentos correspondentes a concentração volumétrica de 0,1%,

a evolução da área molhada durante os primeiros 10 ms independe do tempo de ebulição da amostra. Entretanto, para tempos superiores a este, as superfícies com períodos iguais a 15 e 45 min apresentam valores da velocidade de espalhamento cerca de três vezes superiores a amostra de 30 min, cuja evolução cessa após este período. Nota-se também, para a amostra submetida a 15 min de ebulição, que a área de espalhamento apresenta elevado desvio padrão para c.v. igual a 0,1%. Isto revela deposição não uniforme nas distintas regiões em que foi avaliada a molhabilidade. A evolução da área molhada nas superfícies elaboradas com concentração volumétrica de 0,01%, segundo a Fig. 4.34, independe do tempo de ebulição das amostras, e suas áreas molhadas são superiores a das superfícies recobertas com concentrações de 0,1 e 0,001%. De acordo com a Fig. 4.35, a velocidade de espalhamento durante os primeiros 10 ms para as superfícies recobertas com concentração volumétrica 0,001% independe do tempo de ebulição. Além disso, observam-se também nesta figura, áreas de espalhamento similares para as superfícies submetidas a períodos de ebulição 15 e 30 min e inferiores a estas para a superfície correspondente a período igual a 45 min.

A análise das Figs. 4.36 a 4.38 revela que a circularidade das amostras recobertas com c.v. de 0,1% (15 e 30 min), 0,01% (15 min) e 0,001% (45 min), apresentaram elevado desvio padrão e valores inferiores a 0,95, indicando direções preferenciais de espalhamento da gota d'água e não uniformidade na deposição das nanopartículas.

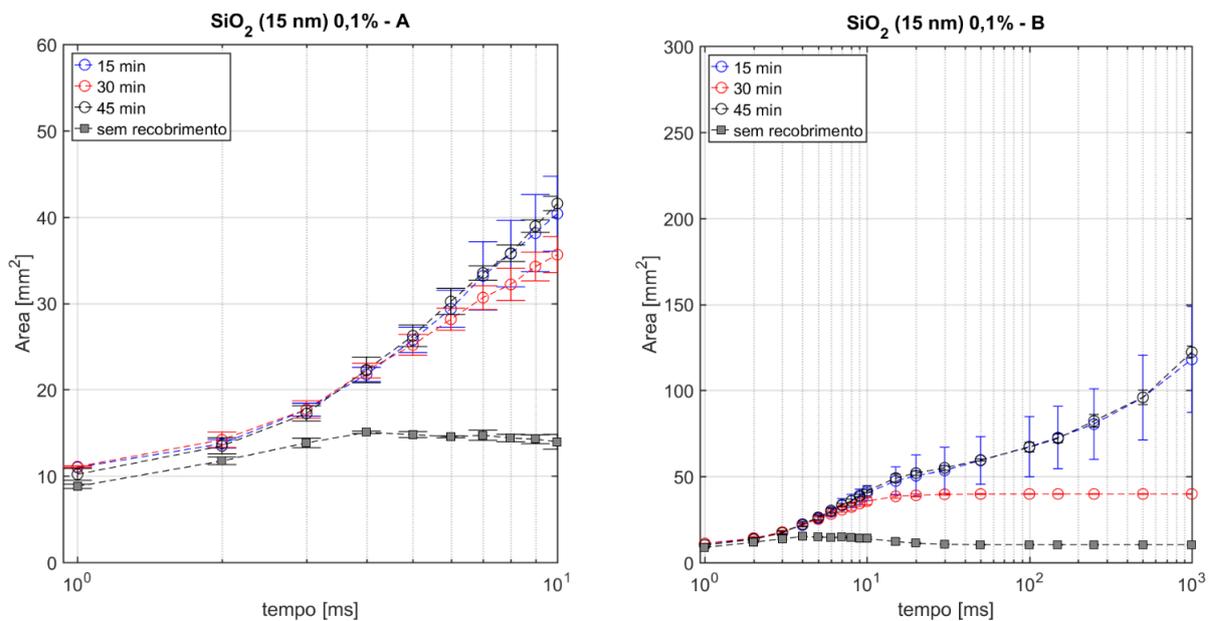


Figura 4.33 - Evolução da área molhada para superfícies nanoestruturadas com SiO₂ (15 nm) e c.v. de 0,1% em amostras de alumínio durante (A) os primeiros 10 ms e (B) ao longo de 1000 ms.

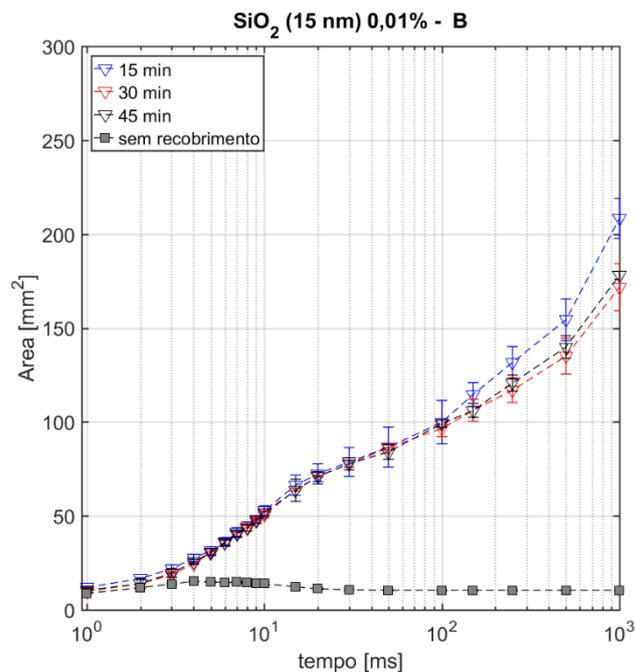
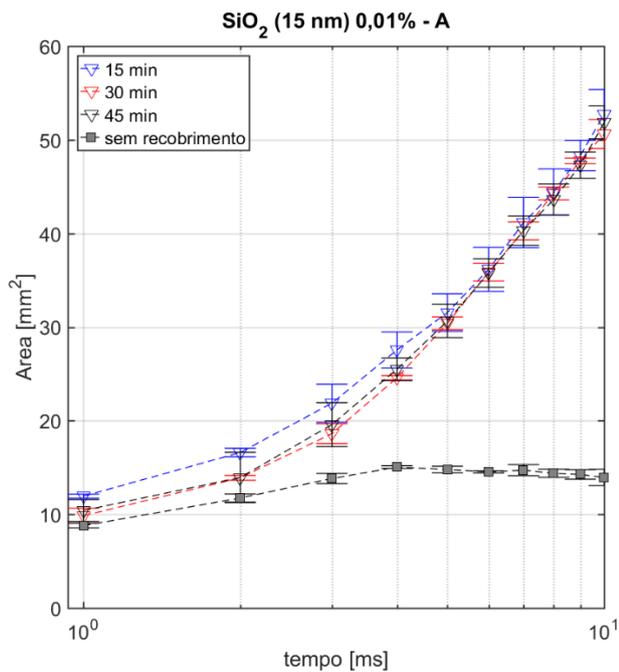


Figura 4.34 - Evolução da área molhada para superfícies nanoestruturadas com SiO₂ (15 nm) e c.v. de 0,01% em amostras de alumínio durante (A) os primeiros 10 ms e (B) ao longo de 1000 ms.

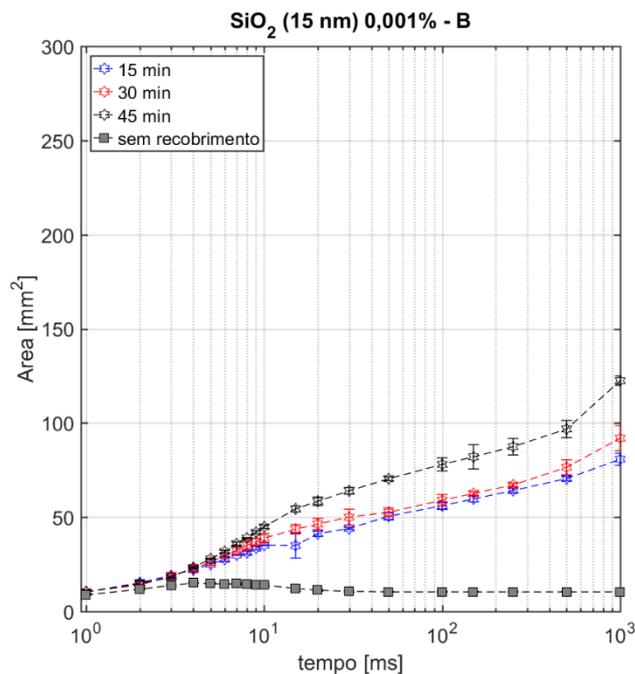
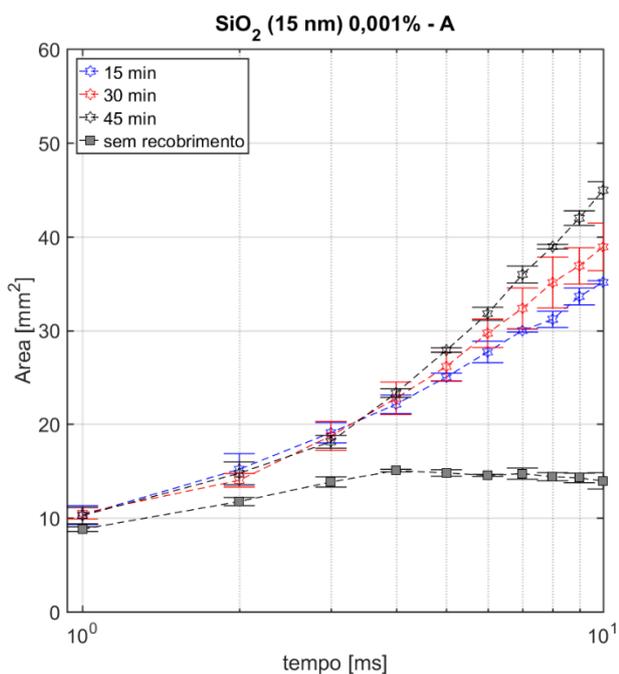


Figura 4.35 - Evolução da área molhada para superfícies nanoestruturadas com SiO₂ (15 nm) e c.v. de 0,001% em amostras de alumínio durante (A) os primeiros 10 ms e (B) ao longo de 1000 ms.

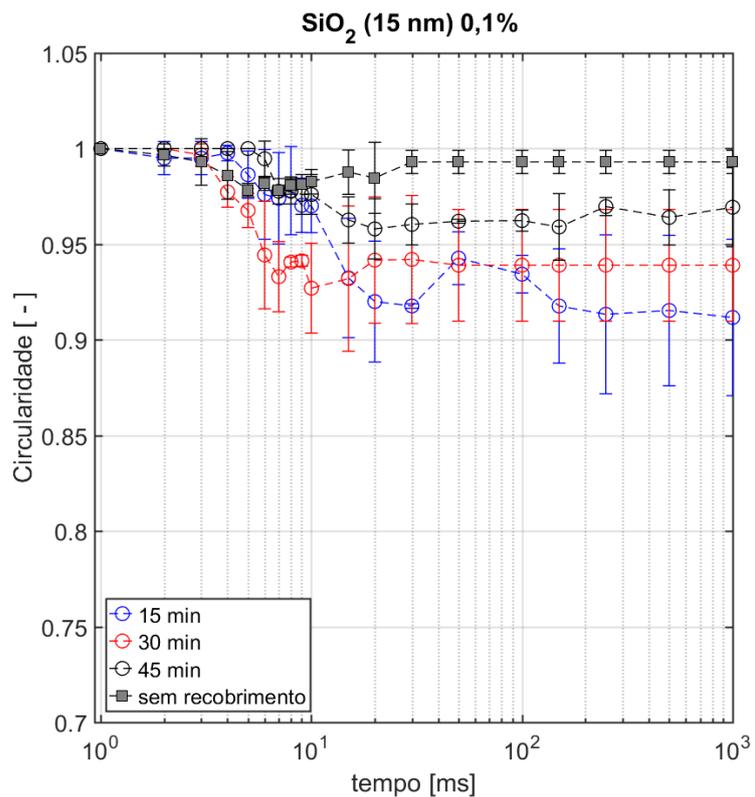


Figura 4.36 - Evolução da circularidade para superfícies nanoestruturadas com SiO₂ (15 nm) e c.v. de 0,1% em amostras de alumínio ao longo de 1000 ms.

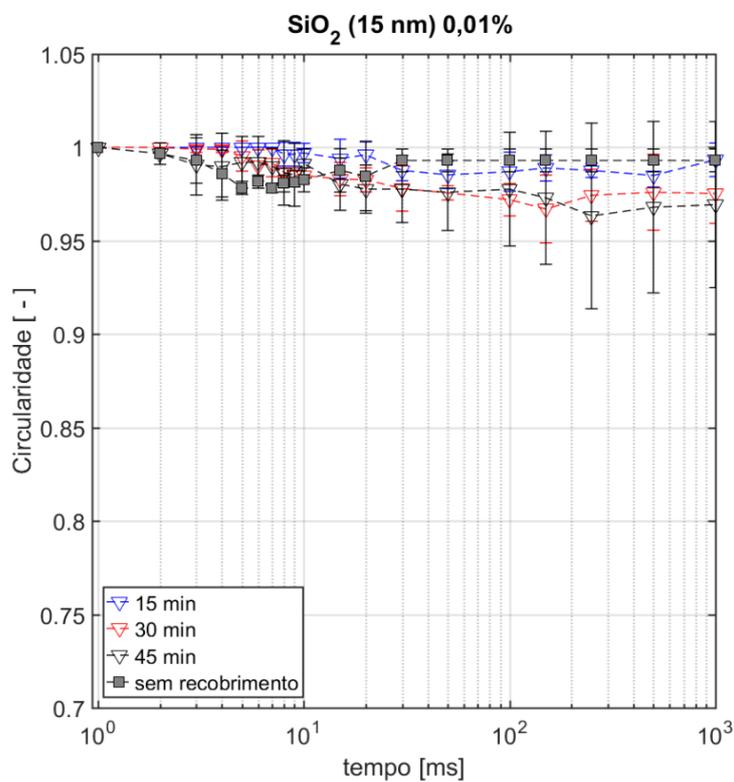


Figura 4. 37 - Evolução da circularidade para superfícies nanoestruturadas com SiO₂ (15 nm) e c.v. de 0,01% em amostras de alumínio ao longo de 1000 ms.

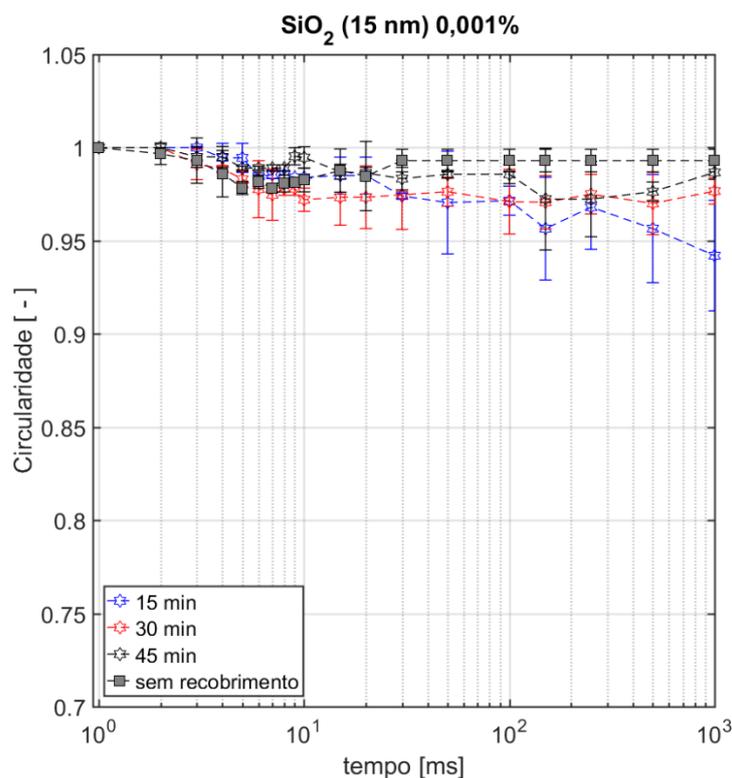


Figura 4.38 - Evolução da circularidade para superfícies nanoestruturadas com SiO₂ (15 nm) e c.v. de 0,001% em amostras de alumínio ao longo de 1000 ms.

Superfície nanoestruturada com SiO₂ (80nm)

As Figs. 4.39 a 4.44 ilustram resultados para a evolução da área molhada e da circularidade para as superfícies recobertas com SiO₂ (80 nm). Para a concentração de 0,1%, cujos resultados encontram-se na Fig. 4.39, as evoluções das áreas molhadas apresentam valores similares e cessam para tempos superiores a 10 ms, independentemente do período de ebulição das amostras. Observa-se comportamento similares para as superfícies elaboradas com nanofluidos com concentrações de 0,01 e 0,001%, com a primeira apresentando velocidade de espalhamento superior. É interessante observar que tempo de ebulição não afeta a velocidade de espalhamento das amostras, independentemente da concentração empregada.

Em geral, a análise dos resultados ilustrados nas Figs. 4.42 a 4.44, revela que as amostras apresentam circularidades próximas a 1 com reduzidos desvios padrões. Tal resultado indica a inexistência de uma direção preferencial de espalhamento da gota d'água. Excetua-se deste comportamento a superfície com concentração de 0,1% (30 min) conforme ilustrado na Fig. 4.43. Para esta concentração, observa-se elevado desvio padrão e

circularidade inferior a 0,95, indicando direções preferenciais de espalhamento e deposição não uniforme de nanopartículas.

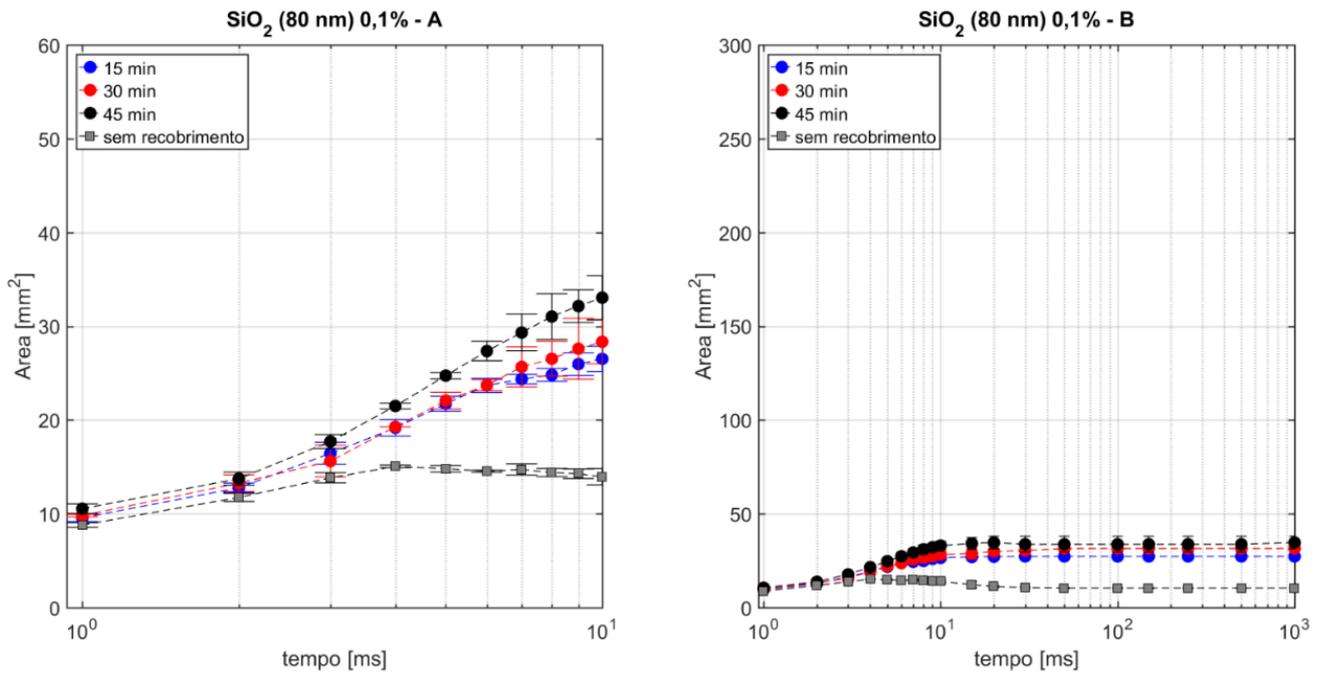


Figura 4.39 - Evolução da área molhada para superfícies nanoestruturadas com SiO₂ (80 nm) e c.v. de 0,1% em amostra de alumínio durante (A) os primeiros 10 ms e (B) ao longo de 1000 ms.

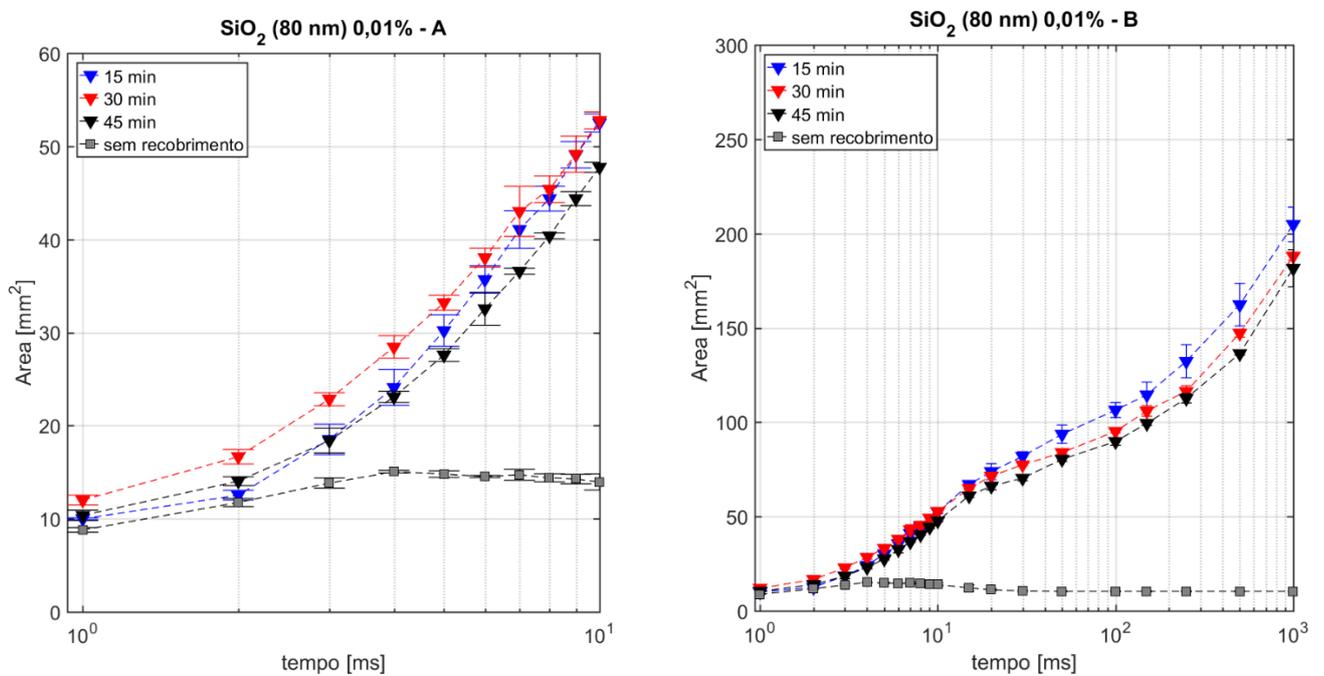


Figura 4.40 - Evolução da área molhada para superfícies nanoestruturadas com SiO₂ (80 nm) e c.v. de 0,01% em amostra de alumínio durante (A) os primeiros 10 ms e (B) ao longo de 1000 ms.

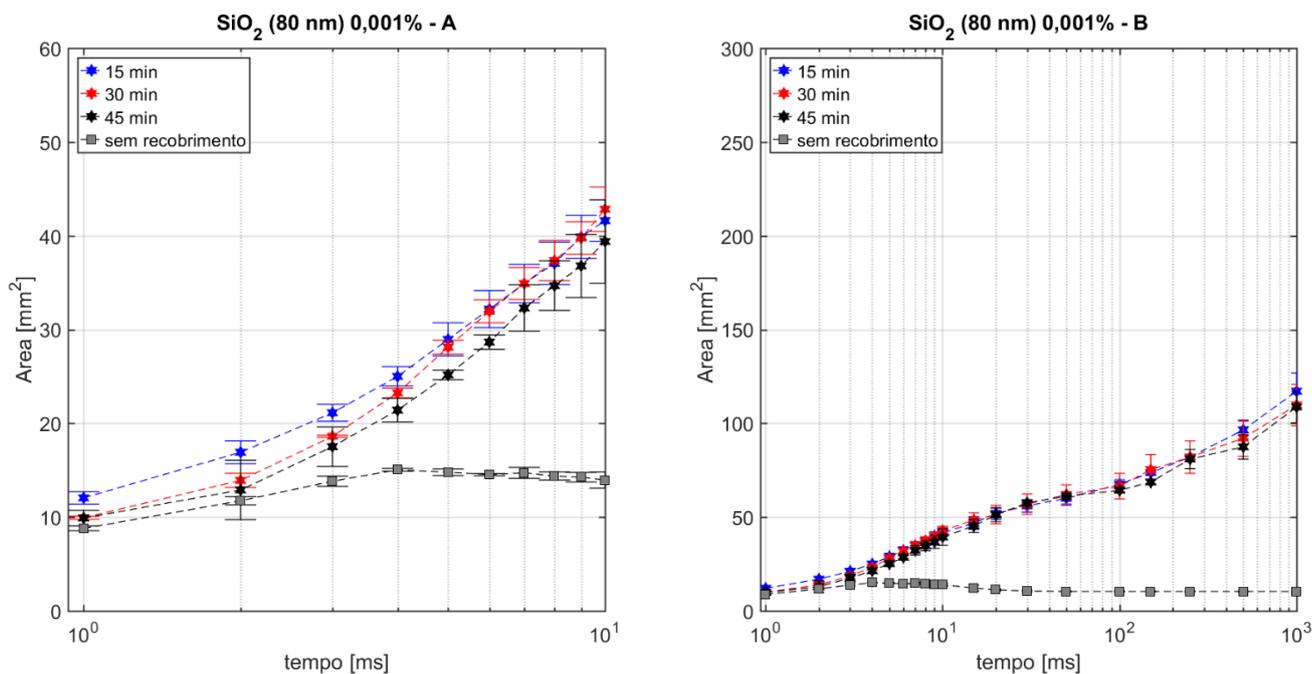


Figura 4.41 - Evolução da área molhada para superfícies nanoestruturadas com SiO₂ (80 nm) e c.v. de 0,001% em amostra de alumínio durante (A) os primeiros 10 ms e (B) ao longo de 1000 ms.

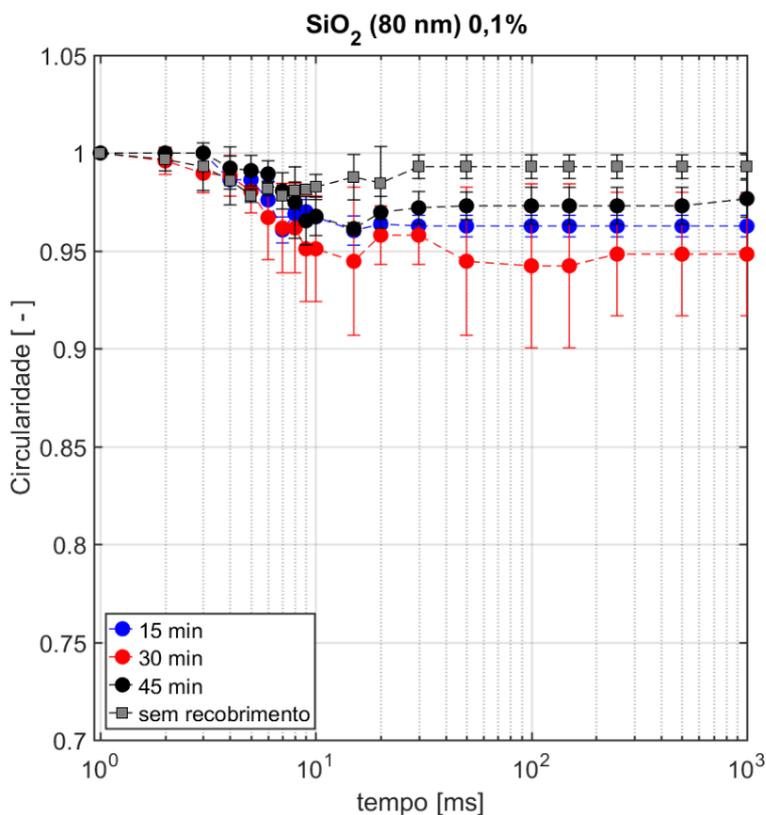


Figura 4.42 - Evolução da circularidade para superfícies nanoestruturadas com SiO₂ (80 nm) e c.v. de 0,1% em amostra de alumínio ao longo de 1000 ms.

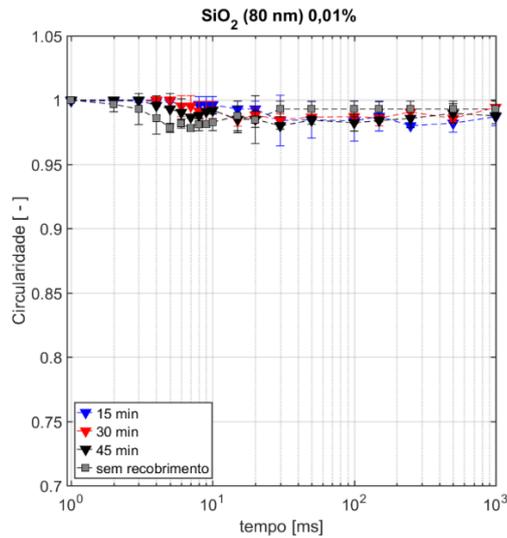


Figura 4.43 - Evolução da circularidade para superfícies nanoestruturadas com SiO₂ (80 nm) e c.v. de 0,01% em amostra de alumínio ao longo de 1000 ms.

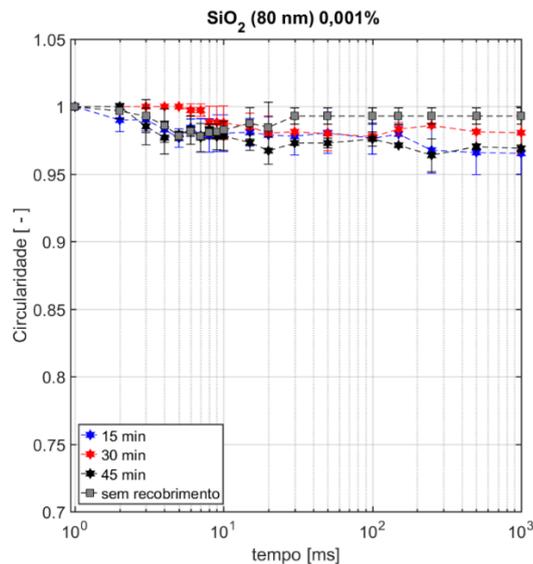


Figura 4.44 - Evolução da circularidade para superfícies nanoestruturadas com SiO₂ (80 nm) e c.v. de 0,001% em amostra de alumínio ao longo de 1000 ms.

Superfícies elaboradas segundo um período de ebulição de 3h

As Figs. 4.45 a 4.48 ilustram a evolução da área molhada da gota d'água para as superfícies recobertas com nanopartículas de Al₂O₃ (20-30 e 40-80 nm) e SiO₂ (15 e 80 nm) para as amostras elaboradas segundo um período de ebulição de três horas e concentrações volumétricas de 0,01, 0,1 e 0,5% em superfícies de alumínio. De acordo com a Fig. 4.45, a evolução da área molhada nas superfícies recobertas com Al₂O₃ (20-30 nm) independe da concentração de nanopartículas. Já no caso das amostras recobertas com nanopartículas de

Al_2O_3 (40-80 nm), cujos resultados encontram-se ilustrados na Fig. 4.49, observa-se para concentrações volumétricas de 0,01 e 0,1%, após um período de 1 segundo, uma área molhada cerca de quatro vezes superior à indicada para a concentração de 0,5%, apesar de nos 10 milissegundos iniciais, as velocidades de espalhamento serem próximas, independentemente da concentração. Para as superfícies elaboradas com SiO_2 (15 nm), conforme ilustrado na Fig. 4.50, a velocidade de espalhamento se eleva com o aumento na concentração de nanopartículas, com a progressão da área molhada cessando após os 10 ms iniciais para as concentrações de 0,01 e 0,1%. Já para as nanopartículas de SiO_2 (80 nm), segundo a Fig. 4.48, a molhabilidade independe da concentração e o espalhamento cessa após decorrido os 10 ms da deposição da gota sobre a amostra.

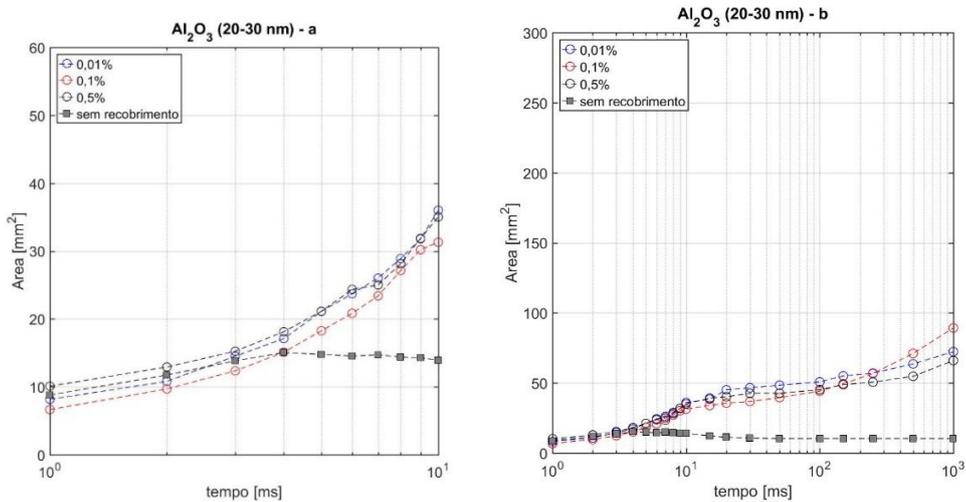


Figura 4.45 - Evolução da área molhada para superfícies nanoestruturadas com Al_2O_3 (20-30 nm) durante um período de 3h de ebulição em amostra de alumínio durante (a) os primeiros 10 ms e (b) ao longo de 1000 ms.

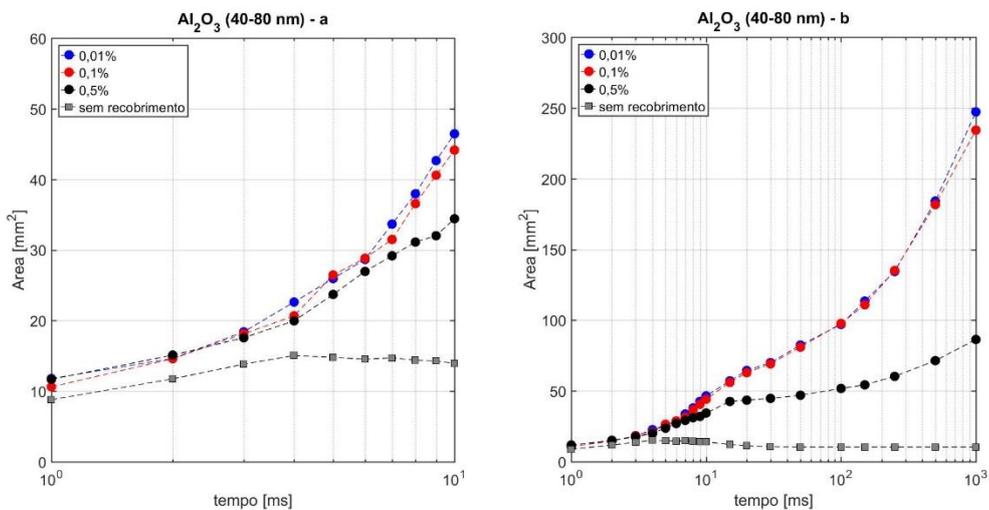


Figura 4.46 - Evolução da área molhada para superfícies nanoestruturadas com Al_2O_3 (40-80 nm) durante um período de 3h de ebulição em amostra de alumínio durante (a) os primeiros 10 ms e (b) ao longo de 1000 ms.

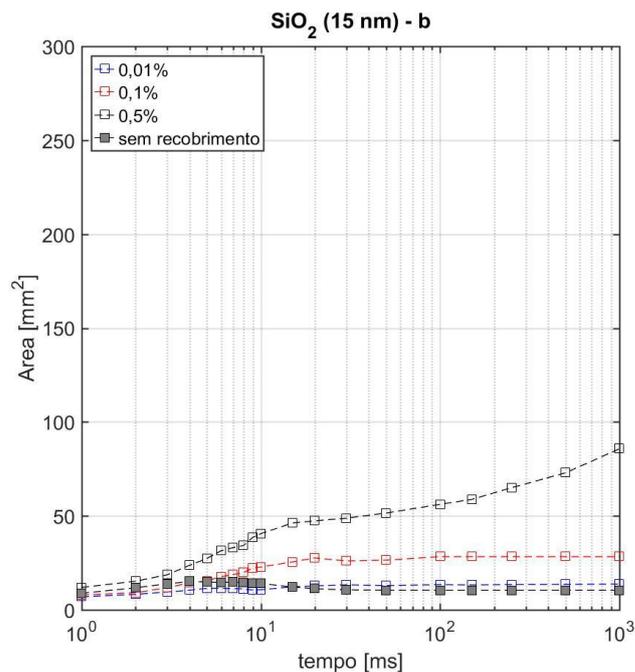
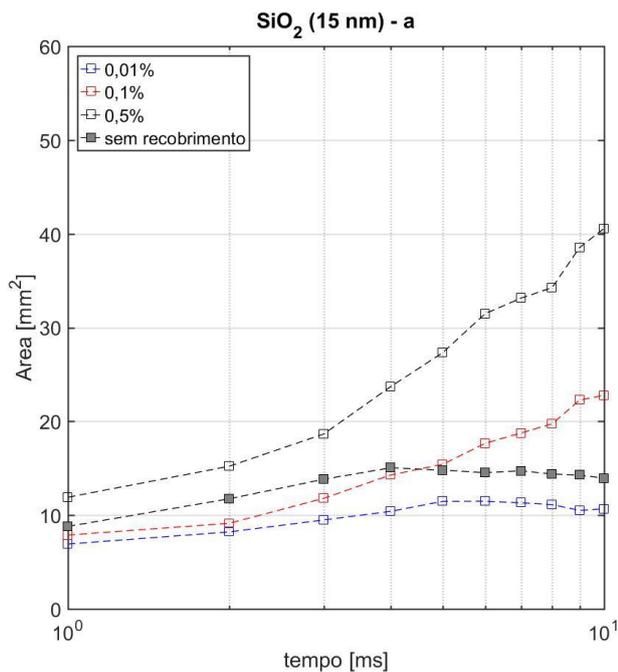


Figura 4.47 - Evolução da área molhada para superfícies nanoestruturadas com SiO₂ (15 nm) durante um período de 3h de ebulição em amostra de alumínio durante (a) os primeiros 10 ms e (b) ao longo de 1000ms.

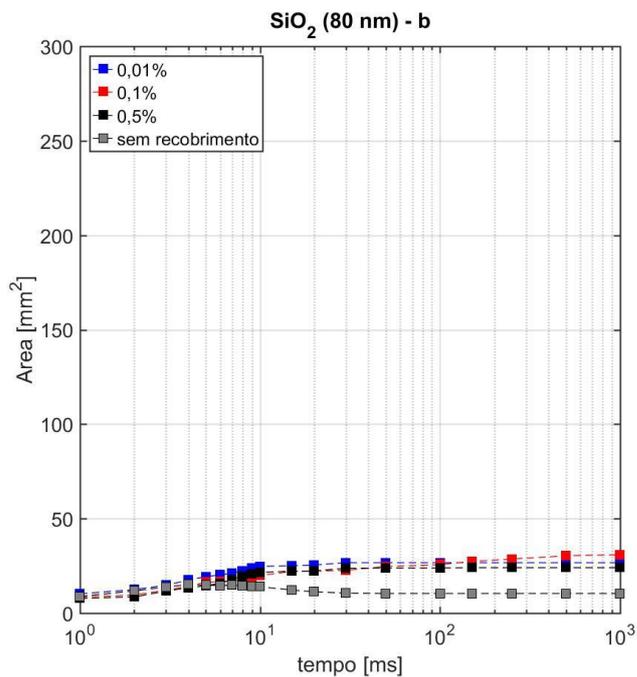
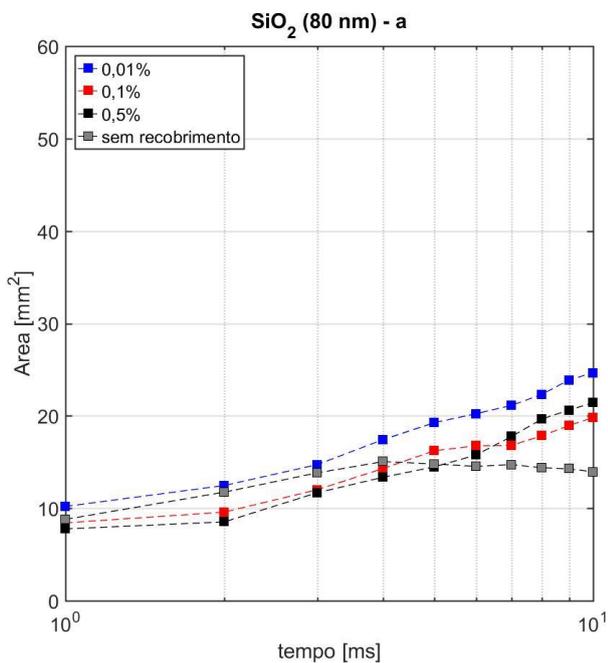


Figura 4.48 - Evolução da área molhada para superfícies nanoestruturadas com SiO₂ (80 nm) durante um período de 3h de ebulição em amostra de alumínio durante (a) os primeiros 10 ms e (b) ao longo de 1000ms.

Conclusões sobre superfícies nanoestruturada em superfícies de alumínio

A Tab. 4.3 fornece valores da área molhada no instante 10 e 1000 ms para amostras de alumínio com e sem recobrimento de nanopartículas.

Tabela 4.3 - Área molhada da superfícies nanoestruturadas em amostras de alumínio.

Nanopartícula		c. v.	Tempo de ebulição (min)							
			Área molhada no instante 10 ms				Área molhada no instante 1000 ms			
			15	30	45	180	15	30	45	180
Al ₂ O ₃	10 nm	0,001	44,7	41,1	38,4	-	193,9	185,3	143,0	-
		0,01	48,5	42,5	52,5	-	244,8	228,0	235,9	-
		0,1	46,3	46,7	43,2	-	242,6	256,9	239,9	-
	20-30 nm	0,001	28,7	27,4	53,8	-	134,5	124,2	191,4	-
		0,01	21,5	40,6	51,4	36,0	23,4	62,5	88,7	73,3
		0,1	46,2	49,7	49,1	31,3	89,8	95,6	97,4	89,2
	40-80 nm	0,5	-	-	-	35,0	-	-	-	66,1
		0,01	-	-	-	46,4	-	-	-	247,2
		0,1	-	-	-	44,1	-	-	-	234,8
	0,5	-	-	-	34,4	-	-	-	86,3	
SiO ₂	15 nm	0,001	35,1	38,9	46,3	-	80,8	91,9	122,4	-
		0,01	52,7	50,6	51,9	10,7	208,3	171,7	178,1	13,7
		0,1	40,4	35,6	41,6	22,8	118,0	39,8	122,2	28,3
		0,5	-	-	-	40,6	-	-	-	85,7
	80 nm	0,001	41,6	42,8	39,4	-	117,1	109,8	108,7	-
		0,01	52,5	52,8	47,8	24,7	204,8	188,0	181,6	26,7
		0,1	26,5	28,3	33,0	19,8	27,2	31,5	34,7	30,9
		0,5	-	-	-	21,4	-	-	-	24,0
Cu	25nm	0,001	32,1	26,5	19,9	-	70,1	50,0	23,3	-
		0,01	42,3	29,8	21,7	-	118,0	99,8	23,0	-
		0,1	43,2	48,5	39,8	-	137,7	217,8	60,7	-
Sem deposição			13,9					10,4		

Para uma concentração fixa de nanopartículas, segundo os resultados apresentados na Tab. 4.3, a velocidade de espalhamento se eleva com o tempo de ebulição para as superfícies depositadas com nanopartículas de SiO₂ (15 nm) para concentração de 0,001% e Al₂O₃ (20-30 nm), excetuando-se deste comportamento as superfícies submetidas a um período de ebulição de três horas. O decréscimo da velocidade de espalhamento com o tempo de ebulição foi observado para as superfícies recobertas com nanopartículas de Al₂O₃ (10 nm; c.v. = 0,001%) e cobre (25 nm; c.v. de 0,001 e 0,01%). A velocidade de espalhamento apresentou variação marginal para períodos de ebulição de até 45 min para as superfícies recobertas com Al₂O₃ (10 nm; c.v. = 0,1%), SiO₂ (15 nm; c.v. = 0,01%) e SiO₂ (80 nm; c.v. de 0,001 e 0,01%) durante os 10 ms iniciais de espalhamento da gota. As amostras recobertas com Al₂O₃ (10 nm;

c.v. = 0,01%), SiO₂ (15 nm; c.v. = 0,1%) e cobre (25 nm; c.v. = 0,1%) não apresentaram comportamento consistente, segundo análises envolvendo concentrações de nanopartículas fixas.

Para um período de ebulição fixo, segundo a Tab. 4.3, a velocidade de espalhamento se eleva com o aumento da concentração do nanofluido durante os 10 ms iniciais para as superfícies recobertas com cobre (25 nm), Al₂O₃ (10 e 20-30 nm), submetidas a 30 min de ebulição e SiO₂ (15 nm) para 180 min. Este comportamento não se mantém ao final dos 1000 ms para a superfície elaborada com Al₂O₃ (20-30 nm) com período igual a 30 min. Apresentam comportamento oposto a este as superfícies recobertas com Al₂O₃ (20-30nm; $\tau = 45$ min) e Al₂O₃ (40-80nm; $\tau = 180$ min). Não se observou tendências claras para as demais amostras.

Entre as superfícies recobertas com nanopartículas de Al₂O₃, deposição com partículas de diâmetro de 20-30 nm resultou em velocidade de espalhamento superiores durante os 10 e 1000 ms iniciais após a deposição das gotas. Já para o SiO₂, as nanopartículas com diâmetro superior (80 nm) apresentaram velocidades de espalhamento superiores para concentrações volumétricas de 0,001 e 0,01%, enquanto que as superfícies recobertas com nanopartículas de diâmetros de 15 nm apresentaram velocidades de espalhamento superiores para recobrimentos baseados em concentrações volumétricas iguais a 0,1 e 0,5%.

Durante os 10 ms iniciais de evolução da área molhada, as superfícies recobertas com nanopartículas com dimensões entre 10-15 nm e 20-30 nm apresentam velocidade de espalhamento superior para Al₂O₃, enquanto que para diâmetros entre 40-80nm a maior velocidade de espalhamento foi observada para superfícies de SiO₂.

É interessante observar que a evolução da área molhada cessa após os 10 ms iniciais para as amostras elaboradas com cobre (25 nm; $\tau = 45$ min), para as superfícies recobertas com SiO₂ (15 nm; c.v. de 0,01 e 0,1%; $\tau = 180$ min) e para SiO₂ (80 nm; $\tau = 180$ min). De maneira geral, as superfícies nanoestruturadas apresentaram molhabilidade superior à superfície sem deposição independente da nanopartícula, período de ebulição ou concentração utilizada. Excetua-se deste comportamento a superfície elaborada com SiO₂ (15 nm; c.v. = 0,01%; $\tau = 180$ min) que apresentou resultados próximos a superfície sem recobrimento.

De modo geral, a velocidade de espalhamento se eleva rapidamente durante os 10 ms iniciais após a deposição da gota, seguindo tendência semelhante com as amostras recobertas com nanopartículas. Já para superfície sem deposição o espalhamento cessa após esse período. Pode-se inferir que os efeitos inerciais de espalhamento prevalecem durante os milissegundos

iniciais. Posteriormente os efeitos de capilaridade passam a predominar na evolução da área molhada.

Segundo os resultados apresentados, não foi possível estabelecer uma relação geral e consistente que permitisse relacionar o comportamento da molhabilidade com o período de ebulição, tamanho e material das nanopartículas.

4.3.2 Superfície nanoestruturada em aço inoxidável

Superfície nanoestruturada com Al_2O_3 (10 nm)

As Figs. 4.49 a 4.54 ilustram a evolução da área molhada e da circularidade após a deposição de gotas de água em superfícies de aço inoxidável recobertas com nanopartículas de Al_2O_3 (10 nm). Segundo a Fig. 4.49, para concentração volumétrica de 0,1%, a evolução da área molhada durante os 10 ms iniciais independe do tempo de ebulição ao qual a amostra foi submetida. Contudo, para tempos superiores a este, as amostras correspondentes a períodos de 15 e 30 min de ebulição apresentam, respectivamente, velocidades similares e inferiores as observadas para $\tau = 45$ min. Esta por sua vez apresentou elevado desvio padrão na velocidade de espalhamento, indicando a não uniformidade da deposição de nanopartículas. Já, as superfícies elaboradas a partir de nanofluidos com concentração volumétrica de 0,01% apresentaram velocidades de espalhamento semelhantes durante os 6 ms iniciais. Para períodos superiores a este, as superfícies com τ igual a 15 e 30 min apresentaram velocidades de espalhamento similares e superiores a superfície com $\tau = 45$ min, respectivamente. Nota-se que para concentração volumétrica de 0,001% a evolução da área molhada independe do tempo de ebulição durante os primeiros 3 ms. Já para períodos superiores a este, a superfície submetida a 15 min de ebulição apresentou velocidade de espalhamento superior. Para períodos superiores a 10 ms, o espalhamento cessa independentemente do tempo de ebulição ao qual a amostra foi submetida. É interessante observar que para concentrações volumétricas de 0,01 e 0,1%, as superfícies apresentam elevada velocidade de espalhamento durante os 10 ms iniciais. Para períodos superiores a este, a velocidade de espalhamento decresce abruptamente. Esta alteração pode estar relacionada aos mecanismos que regem o espalhamento da gota de água, com efeitos inerciais prevalecendo durante os primeiros 10 ms, e efeitos da capilaridade para tempos superiores a este. De maneira geral, a velocidade de espalhamento da gota d'água aumentou com o incremento da concentração de nanopartículas.

A análise das Figs. 4.52 a 4.54 revela que a circularidade apresenta valores próximos a 1, com reduzido desvio padrão para concentração volumétrica de 0,1% (15 e 30 min), 0,01% (45 min) e 0,001% (30 e 45 min), indicando a inexistência de uma direção preferencial de espalhamento associada a uma possível não uniformidade da deposição. Para as demais amostras a circularidade apresentou valores reduzidos com elevado desvio padrão.

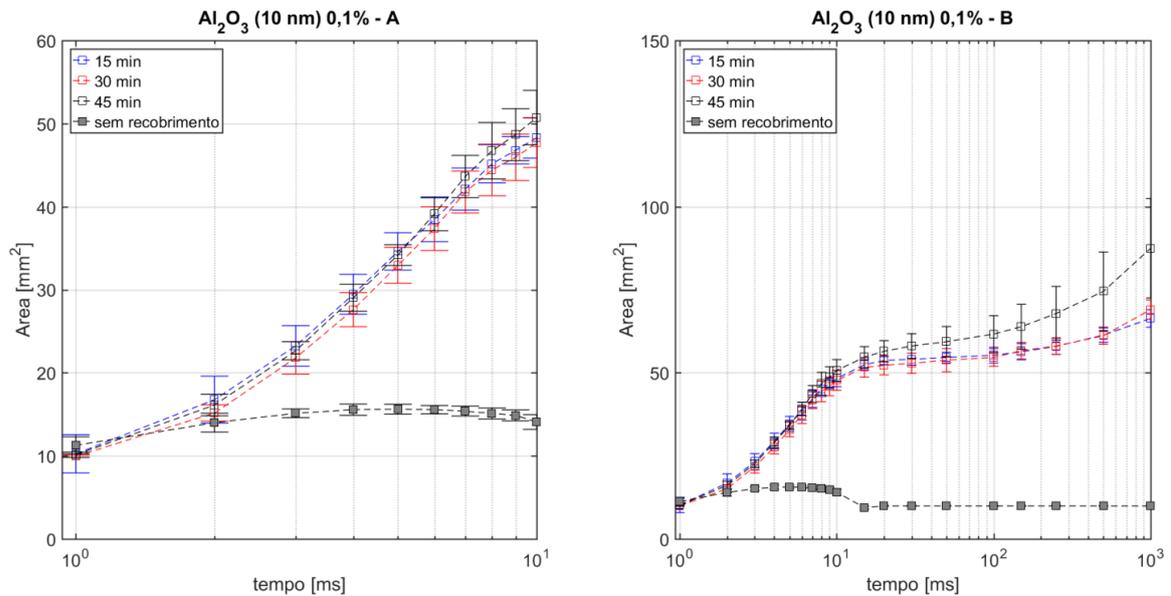


Figura 4.49 - Evolução da área molhada para superfícies nanoestruturadas com Al_2O_3 (10 nm) e c.v. de 0,1% em amostra de aço inoxidável durante (A) os primeiros 10 ms e (B) ao longo de 1000 ms.

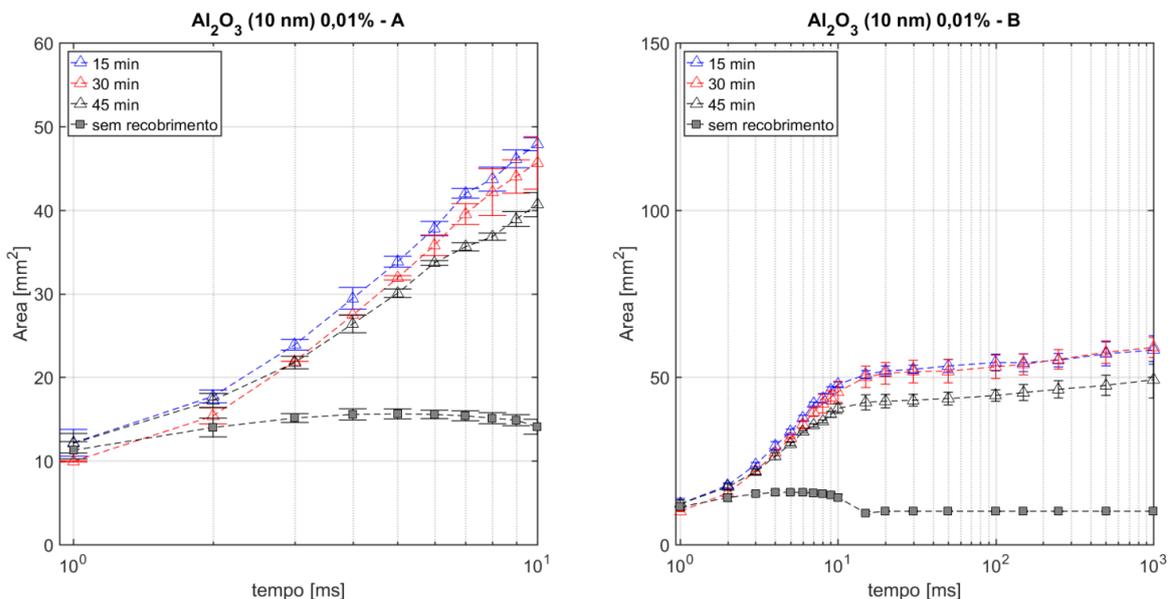


Figura 4.50 - Evolução da área molhada para superfícies nanoestruturadas com Al_2O_3 (10 nm) e c.v. de 0,01% em amostra de aço inoxidável durante (A) os primeiros 10 ms e (B) ao longo de 1000 ms.

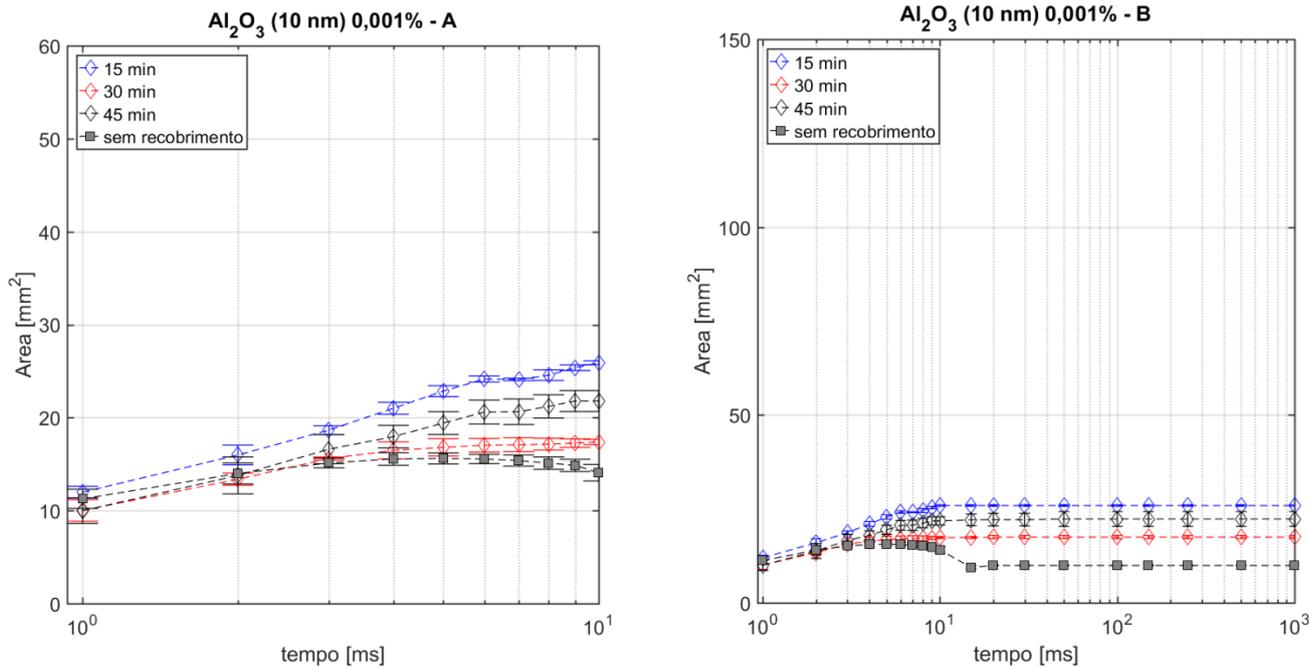


Figura 4.51 - Evolução da área molhada para superfícies nanoestruturadas com Al₂O₃ (10 nm) e c.v. de 0,001% em amostra de aço inoxidável durante (A) os primeiros 10 ms e (B) ao longo de 1000 ms.

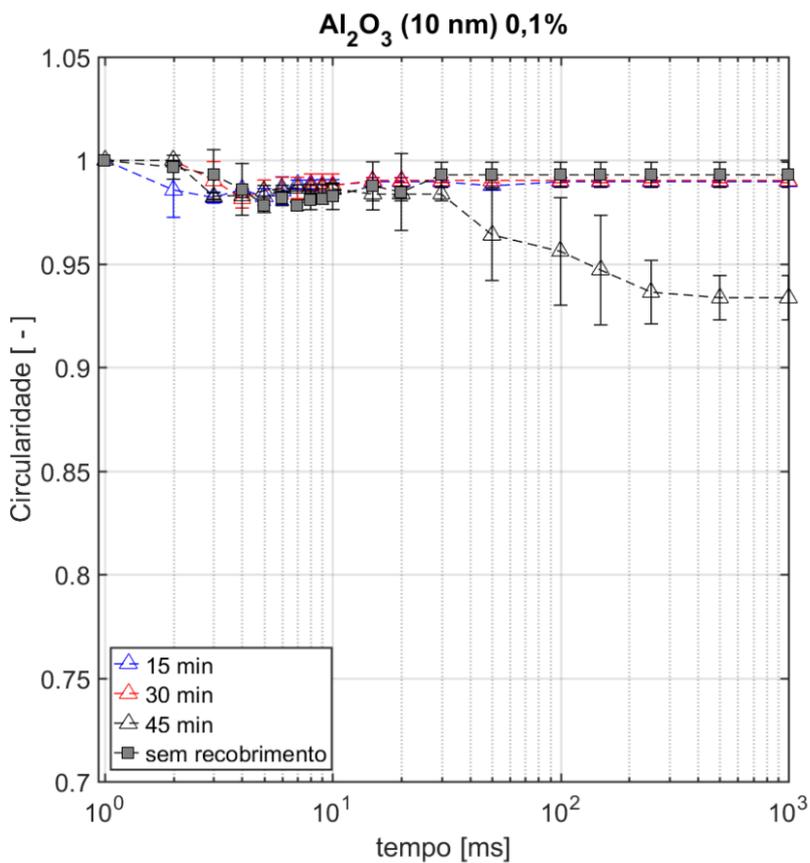


Figura 4.52 - Evolução da circularidade para superfícies nanoestruturadas com Al₂O₃ (10 nm) e c.v. de 0,1% em amostra de aço inoxidável ao longo de 1000 ms.

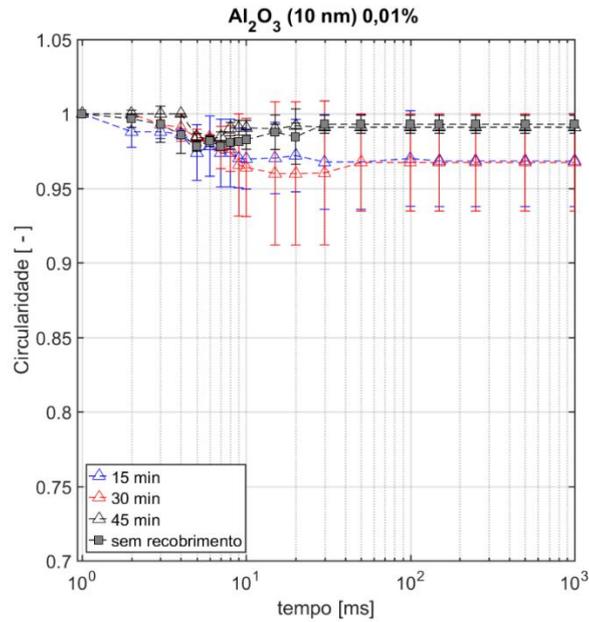


Figura 4.53 - Evolução da circularidade para superfícies nanoestruturadas com Al₂O₃ (10 nm) e c.v. de 0,01% em amostra de aço inoxidável ao longo de 1000 ms.

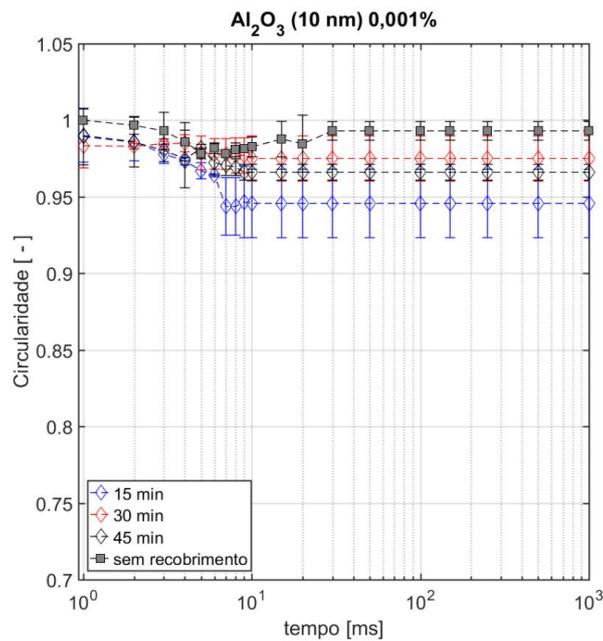


Figura 4.54 - Evolução da circularidade para superfícies nanoestruturadas com Al₂O₃ (10 nm) e c.v. de 0,001% em amostra de aço inoxidável ao longo de 1000 ms.

Superfície nanoestruturada com Al₂O₃ (20-30 nm)

De forma análoga as Figs. 4.49 a 4.54, as Figs. 4.55 a 4.60 ilustram a evolução da área molhada e da circularidade para as superfícies recobertas com nanopartículas de Al₂O₃ (20-30 nm). Segundo a Fig. 4.55, para concentração volumétrica de 0,1%, a evolução da área

molhada durante os 1000 ms independe do tempo de ebulição ao qual foi submetida à amostra. As superfícies recobertas com concentração volumétrica de 0,01%, de acordo com a Fig. 4.56, apresentam velocidades semelhantes de espalhamento para os 10 ms iniciais. No entanto, para períodos superiores de espalhamento, as superfícies submetidas à ebulição durante períodos de 15 e 45 min apresentam respectivamente velocidades de espalhamento similares e superiores às observadas para $\tau = 30$ min. As superfícies elaboradas com concentração volumétrica de 0,001%, segundo a Fig. 4.57, apresentam evoluções próximas para a área molhada, com o espalhamento cessando a partir de 10 ms. Assim como observado para as superfícies recobertas com Al_2O_3 (10 nm) em aço inoxidável, a velocidade de espalhamento nas superfícies elaboradas com Al_2O_3 (20-30 nm) aumentou com o incremento da concentração de nanopartículas.

A análise das Figs. 4.58 a 4.60, revela valores de circularidade próximos a 1 com desvios padrões reduzidos para as amostras preparadas com nanofluidos de concentração volumétrica de 0,01% (30 e 45 min), indicando a inexistência de direções preferenciais de espalhamento e deposição uniforme na superfície. Para as demais amostras a circularidade apresentou valores reduzidos e com desvio padrão elevado.

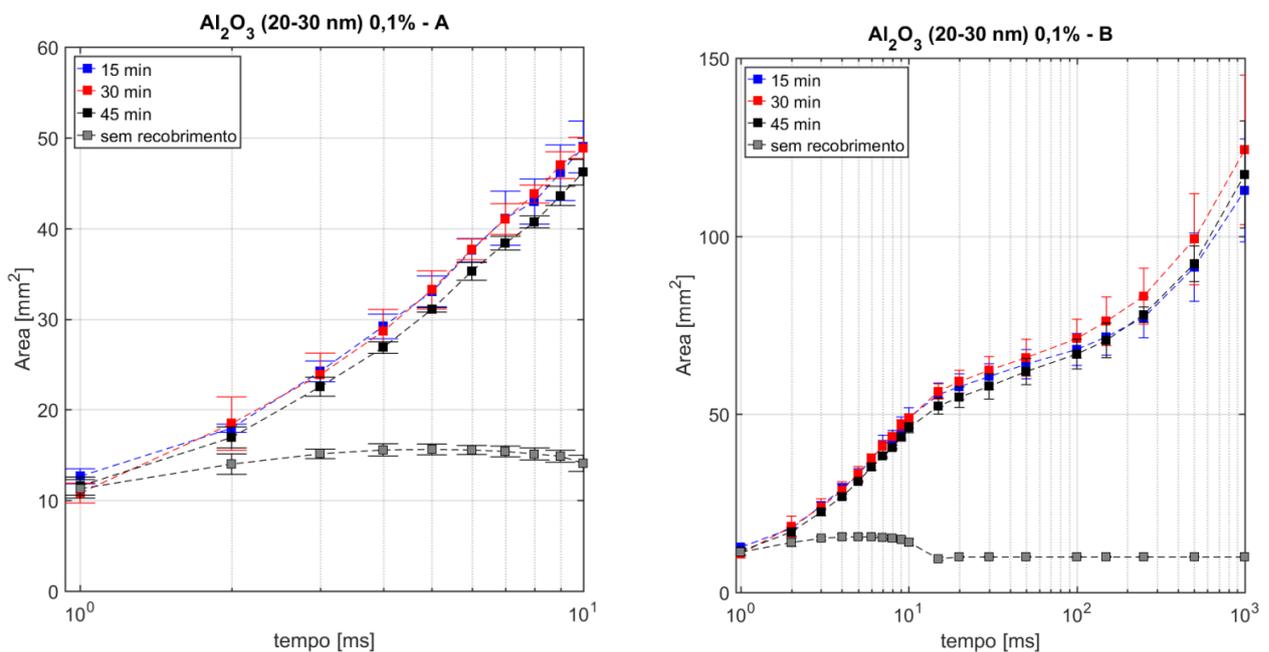


Figura 4.55 - Evolução da área molhada para superfícies nanoestruturadas com Al_2O_3 (20-30 nm) e c.v. de 0,1% em amostra de aço inoxidável durante (A) os primeiros 10 ms e (B) ao longo de 1000 ms

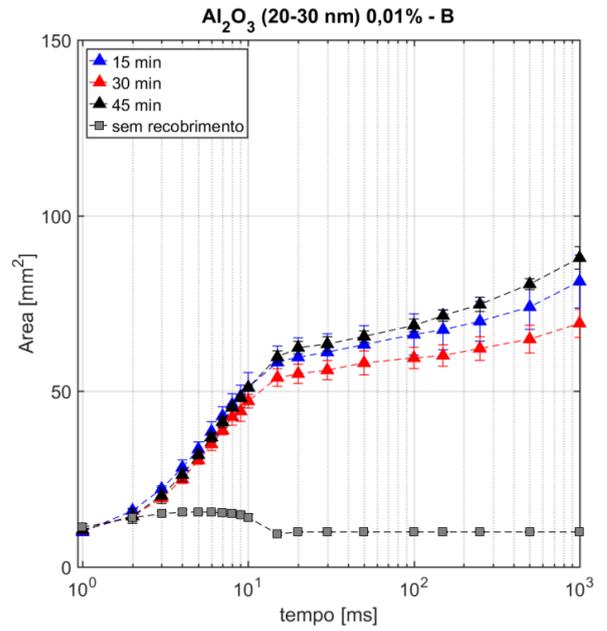
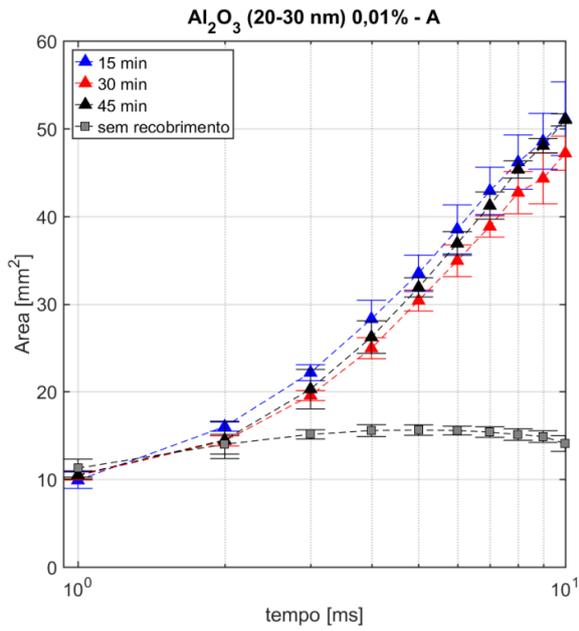


Figura 4.56 - Evolução da área molhada para superfícies nanoestruturadas com Al_2O_3 (20-30 nm) e c.v. de 0,01% em amostra de aço inoxidável durante (A) os primeiros 10 ms e (B) ao longo de 1000 ms.

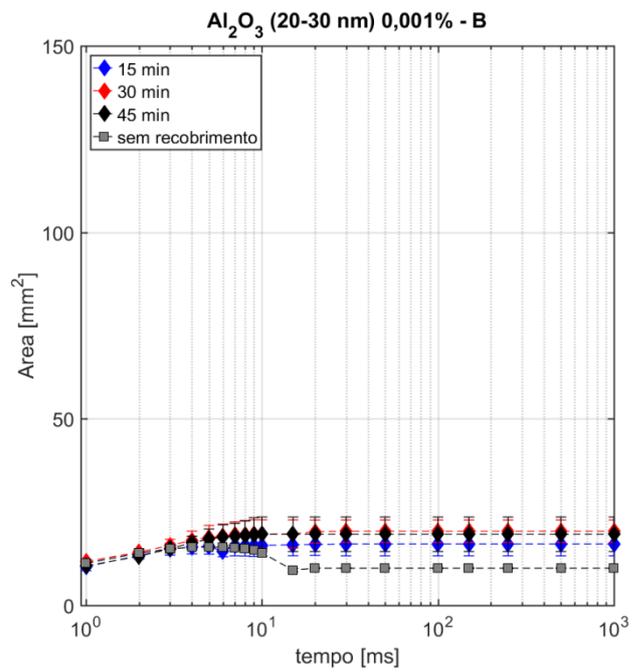
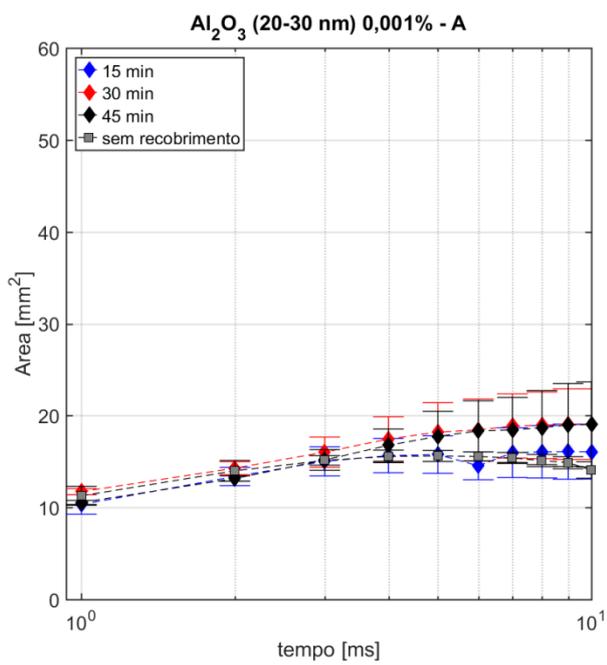


Figura 4.57 - Evolução da área molhada para superfícies nanoestruturadas com Al_2O_3 (20-30 nm) e c.v. de 0,001% em amostra de aço inoxidável durante (A) os primeiros 10 ms e (B) ao longo de 1000 ms.

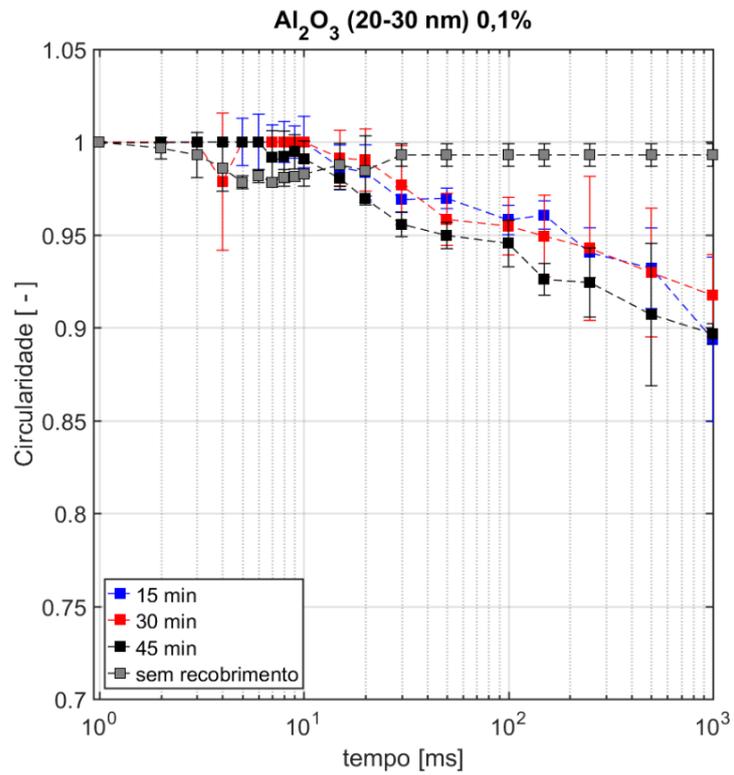


Figura 4.58 - Evolução da circularidade para superfícies nanoestruturadas com Al₂O₃ (20-30 nm) e c.v. de 0,1% em amostra de aço inoxidável ao longo de 1000 ms.

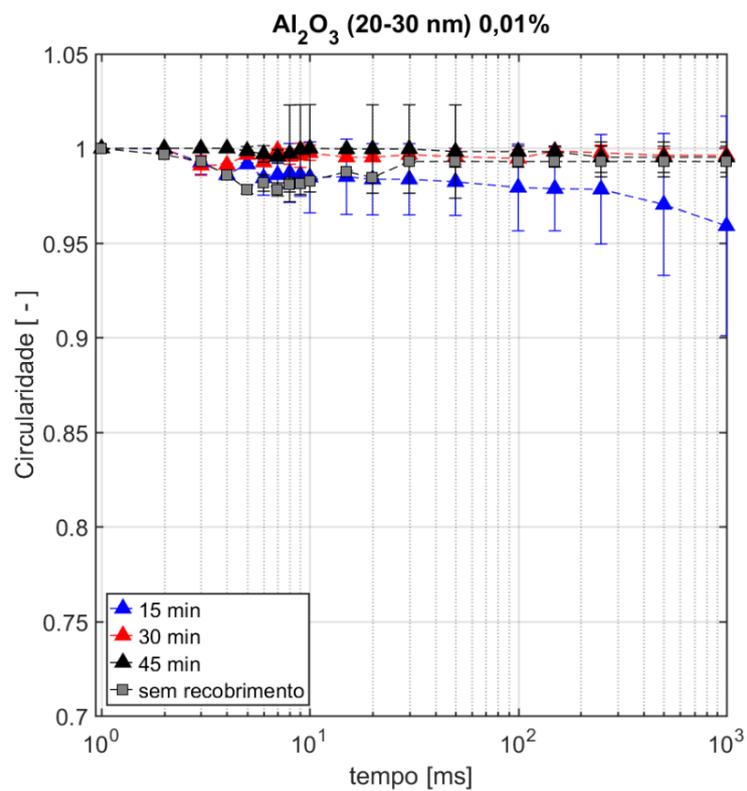


Figura 4.59 - Evolução da circularidade para superfícies nanoestruturadas com Al₂O₃ (20-30 nm) e c.v. de 0,01% em amostra de aço inoxidável ao longo de 1000 ms.

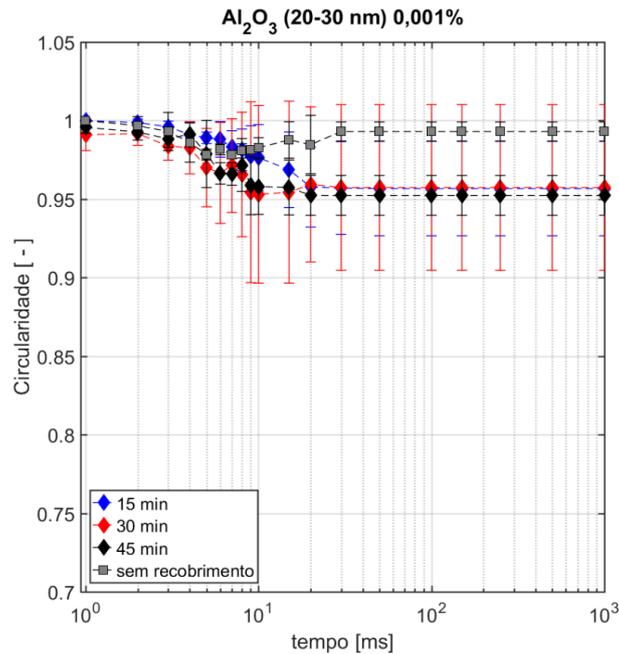


Figura 4.60 - Evolução da circularidade para superfícies nanoestruturadas com Al_2O_3 (20-30 nm) e c.v. de 0,001% em amostra de aço inoxidável ao longo de 1000 ms.

Superfície nanoestruturada com cobre (25 nm)

As Figs. 4.61 a 4.66 ilustram os resultados da evolução da área molhada e da circularidade para as superfícies recobertas com nanopartículas de cobre (25 nm). Para concentração volumétrica de 0,1%, segundo os resultados apresentados na Fig. 4.61, velocidades de espalhamentos similares são observadas durante os 10 ms iniciais. Entretanto, para períodos superiores a este, as superfícies submetidas a tempos de ebulição de 15 e 30 min apresentam, respectivamente, velocidade de espalhamento similares e superior a amostra de 45 min. Nota-se também, de acordo com esta figura, que as velocidades de espalhamento apresentam elevado desvios padrões, indicando a deposição não uniforme nas distintas regiões em que foi avaliada a molhabilidade. Já para as superfícies recobertas com nanofluido de c.v. de 0,01%, conforme ilustrado na Fig. 4.62, com períodos igual a 15 e 45 min apresentam velocidades de espalhamento similares e superior a superfície com $\tau = 30$ min, cuja evolução da área molhada cessa após os 10 ms iniciais. De acordo com a Fig. 4.63, a velocidade de espalhamento para as superfícies elaboradas com concentração de 0,001% independe do tempo de ebulição da amostra, cessando o espalhamento após os 5 ms iniciais a partir da deposição da gota de água.

A análise dos resultados ilustrados nas Figs. 4.64 a 4.66, revela que a circularidade assume valores próximos a 1 com reduzidos desvios padrões para as amostras recobertas com concentração de 0,1% (30 min) e 0,001% (15 min). Tal resultado indica a inexistência de direção preferencial de espalhamento e uniformidade na deposição de nanopartículas. As demais amostras apresentam comportamento oposto a este indicando uma deposição não uniforme.

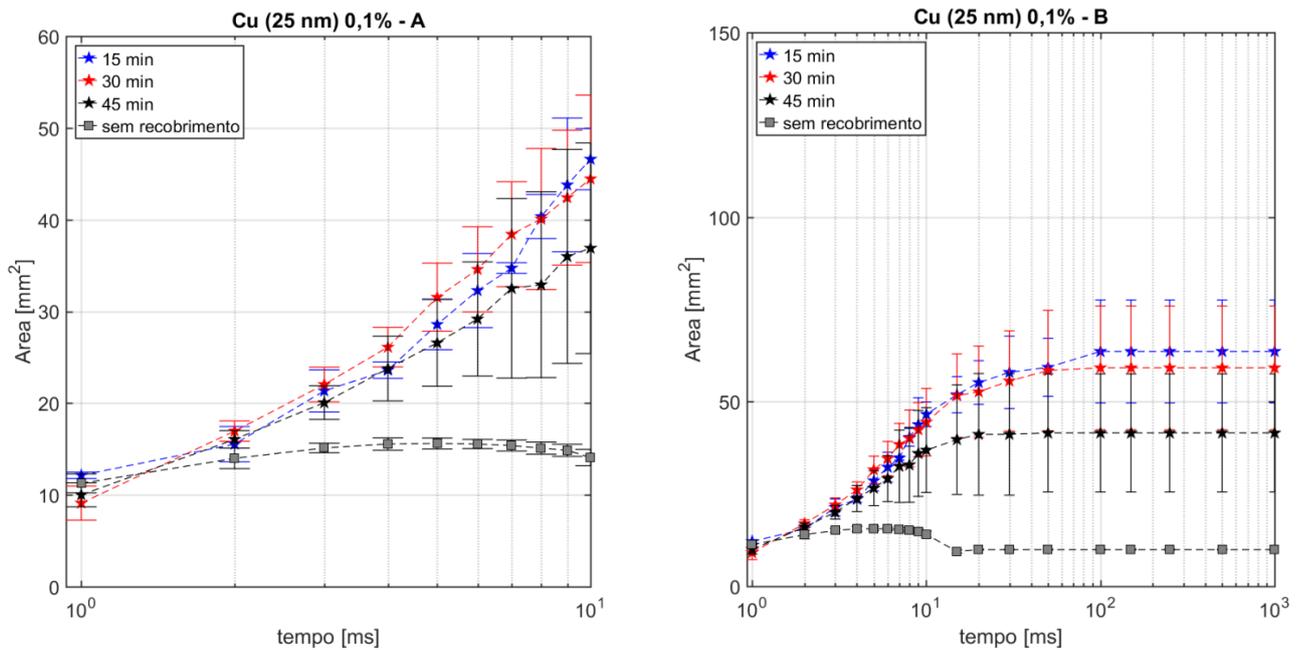


Figura 4.61 - Evolução da área molhada para superfícies nanoestruturadas com Cu (25 nm) e c.v. de 0,1% em amostra de aço inoxidável durante (A) os primeiros 10 ms e (B) ao longo de 1000 ms.

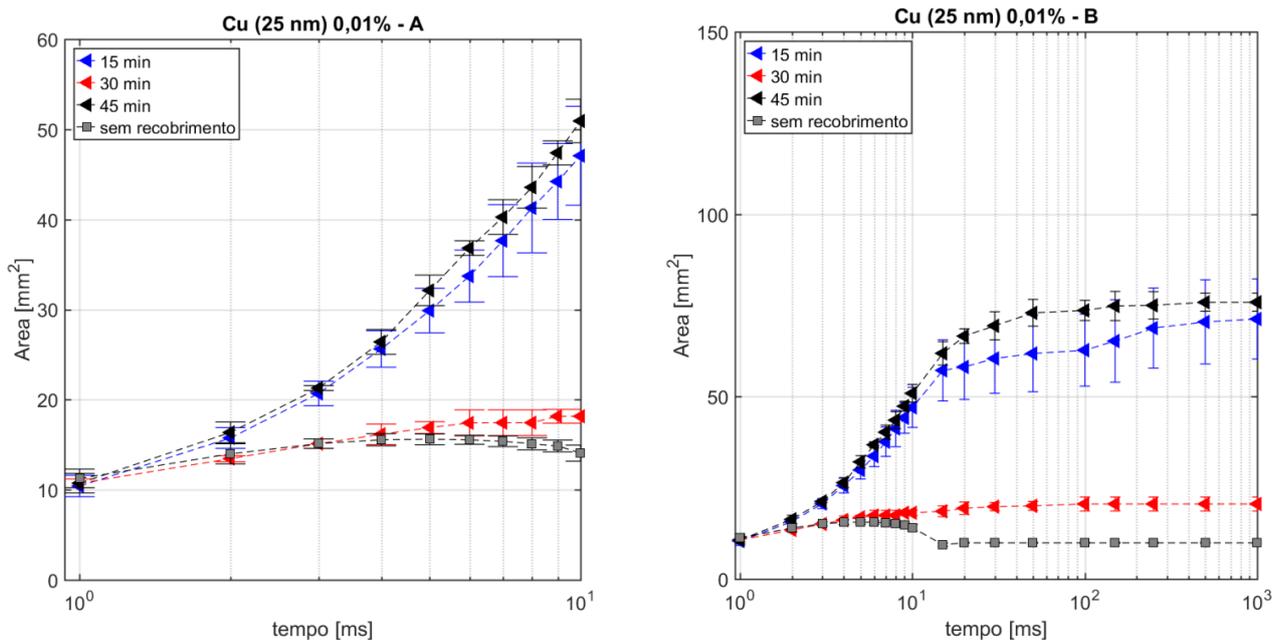


Figura 4.62 - Evolução da área molhada para superfícies nanoestruturadas com Cu (25 nm) e c.v. de 0,01% em amostra de aço inoxidável durante (A) os primeiros 10 ms e (B) ao longo de 1000 ms.

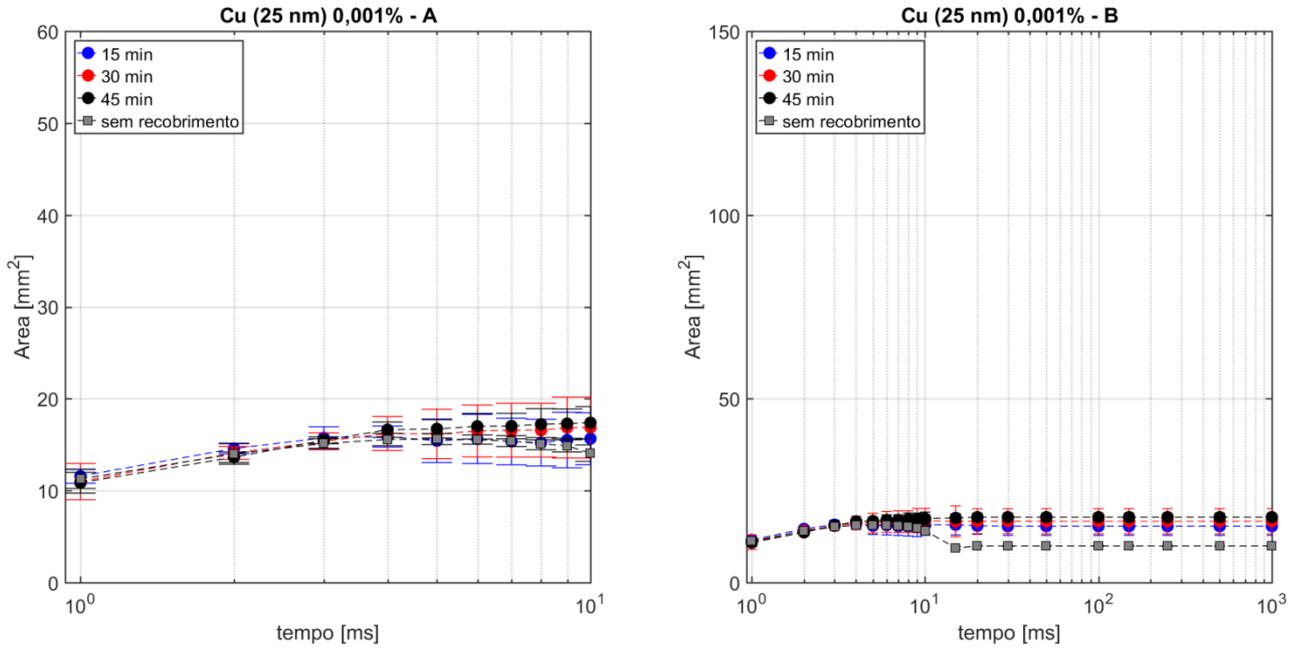


Figura 4.63 - Evolução da área molhada para superfícies nanoestruturadas com Cu (25 nm) e c.v. de 0,001% em amostra de aço inoxidável durante (A) os primeiros 10 ms e (B) ao longo de 1000 ms.

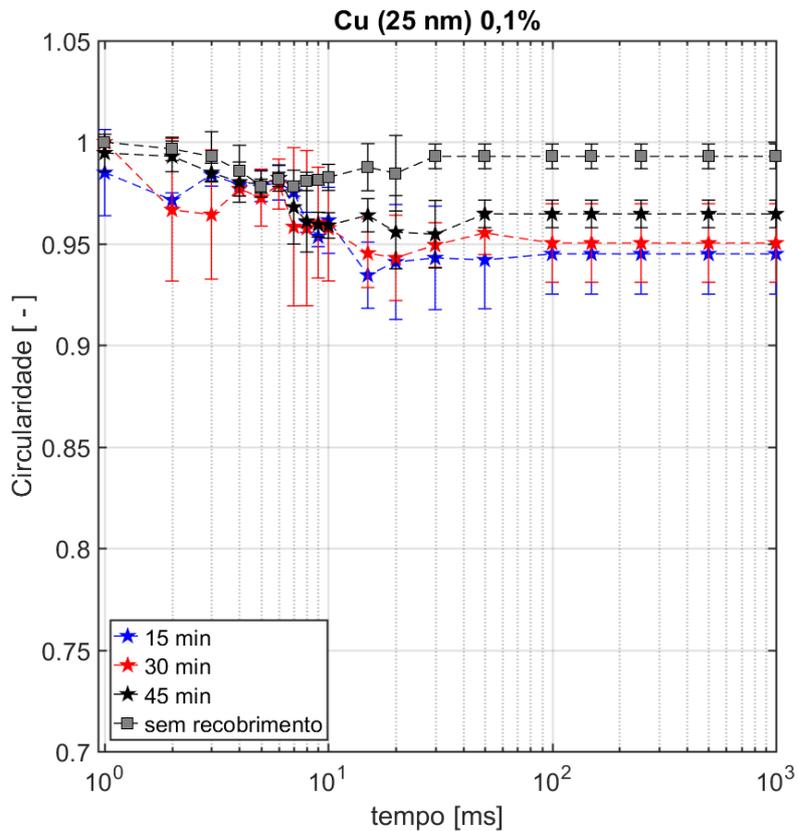


Figura 4.64 - Evolução da circularidade para superfícies nanoestruturadas com Cu (25 nm) e c.v. de 0,1% em amostra de aço inoxidável ao longo de 1000 ms.

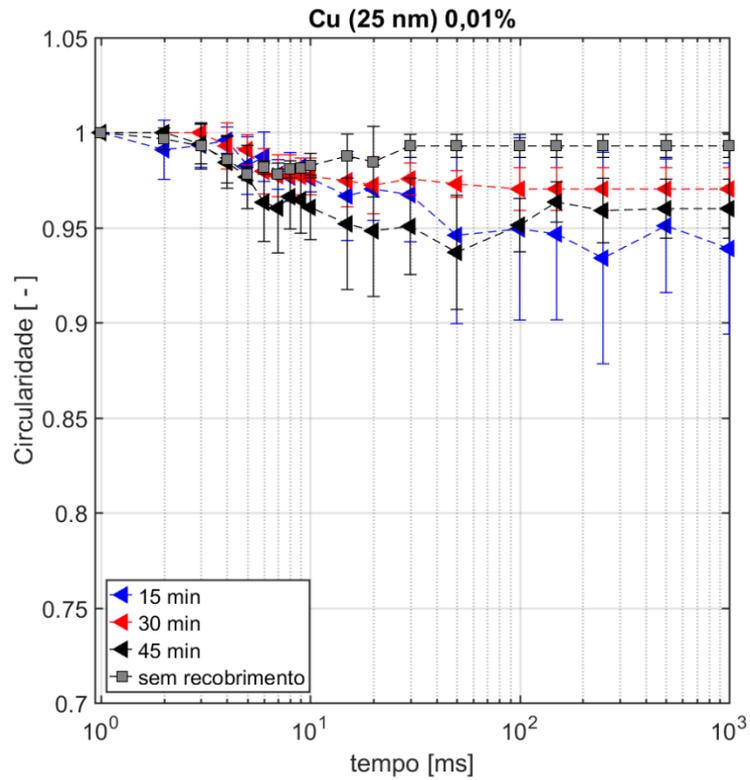


Figura 4.65 - Evolução da circularidade para superfícies nanoestruturadas com Cu (25 nm) e c.v. de 0,01% em amostra de aço inoxidável ao longo de 1000 ms.

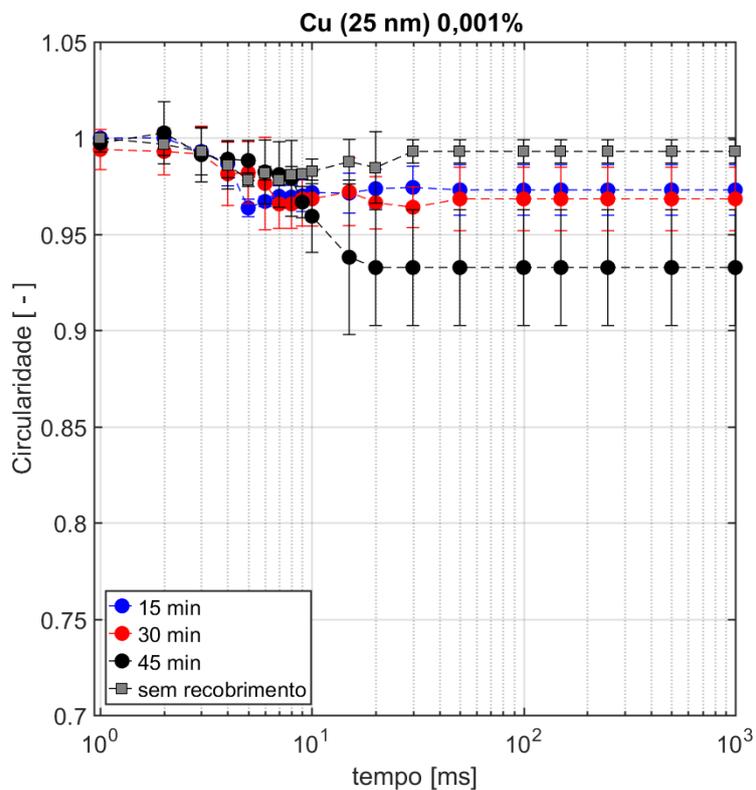


Figura 4.66 - Evolução da circularidade para superfícies nanoestruturadas com Cu (25 nm) e c.v. de 0,001% em amostra de aço inoxidável ao longo de 1000 ms.

Superfície nanoestruturada com SiO₂ (15nm)

As Figs. 4.67 a 4.72 ilustram o comportamento da evolução da área molhada e da circularidade para as superfícies recobertas com nanopartículas de SiO₂ (15 nm). Para concentração volumétrica igual a 0,1%, segundo a Fig. 4.67, as velocidades de espalhamento são similares durante os 7 ms iniciais. Para tempos superiores, as áreas molhadas das superfícies com períodos igual a 30 e 45 min apresentam, respectivamente, valores similares e inferiores à superfície com $\tau = 15$ min. Já, as velocidades de espalhamentos das superfícies elaboradas com nanofluidos com concentração volumétrica de 0,01 e 0,001%, ilustradas nas Figs. 4.68 e 4.69, apresentam resultados semelhantes a superfície sem recobrimento e inferior ao das superfícies elaboradas com concentração de 0,1%. É interessante observar que a evolução da área molhada cessou após os 10 ms iniciais de espalhamento, independentemente da concentração e do período de ebulição que as amostras foram submetidas.

A análise das Figs. 4.70 a 4.72, revelam que a circularidade apresentou valores próximos a 1 com reduzidos desvios padrões somente para a amostra elaborada com concentração de 0,001% para períodos de ebulição de 15 e 45 min. As demais amostras apresentam comportamento oposto a este, indicando direção preferencial de espalhamento e deposição não uniforme de nanopartículas.

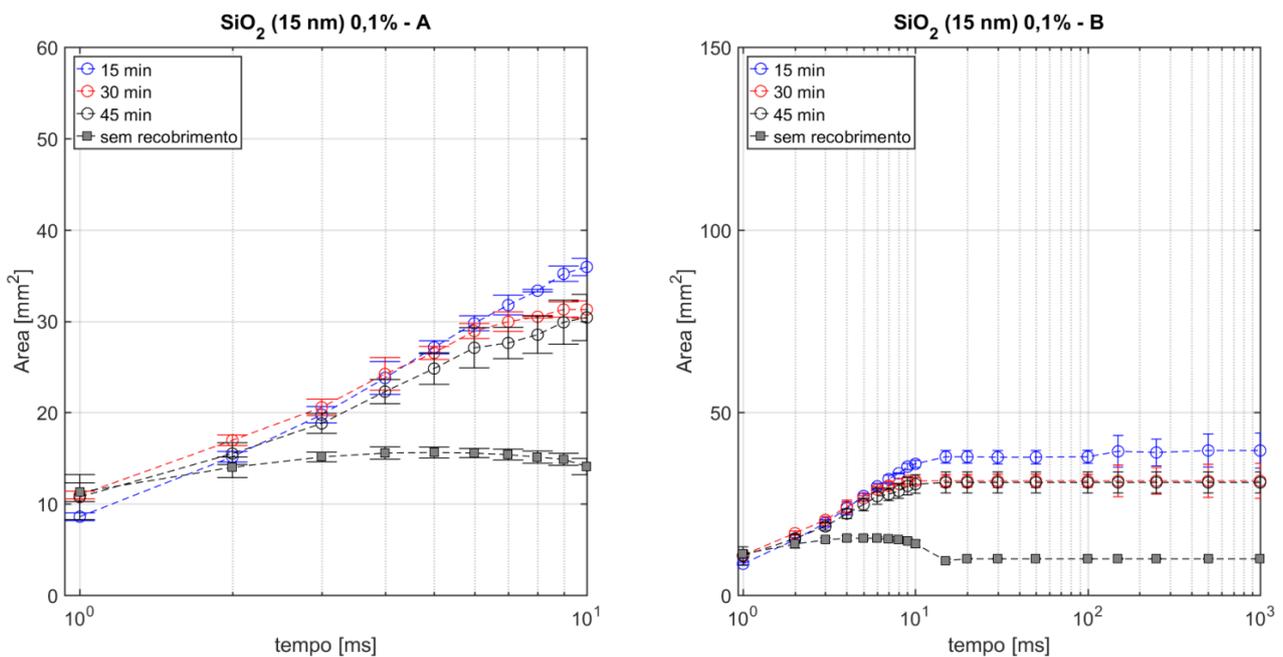


Figura 4.67 - Evolução da área molhada para superfícies nanoestruturadas com SiO₂ (15 nm) e c.v. de 0,1% em amostra de aço inoxidável durante (A) os primeiros 10 ms e (B) ao longo de 1000 ms.

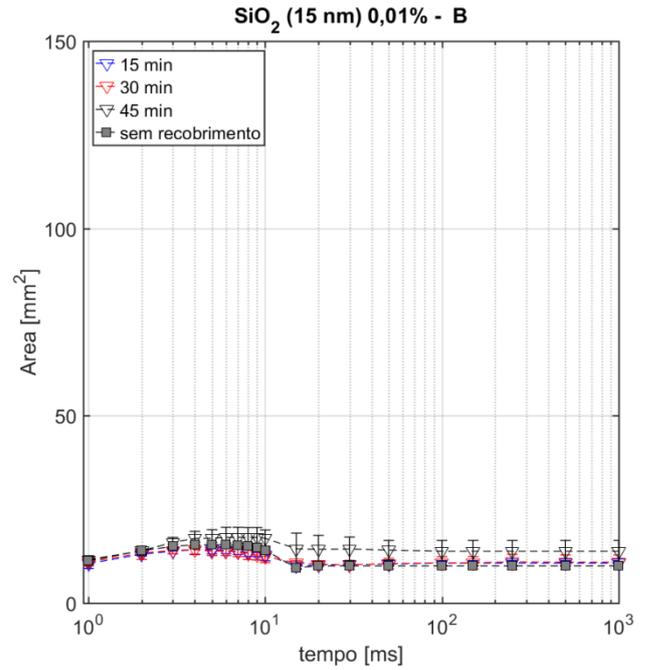
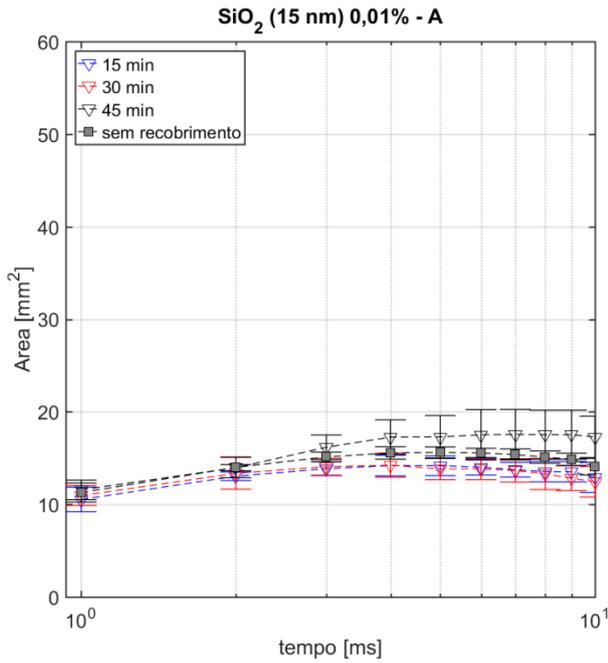


Figura 4.68 - Evolução da área molhada para superfícies nanoestruturadas com SiO₂ (15 nm) e c.v. de 0,01% em amostra de aço inoxidável durante (A) os primeiros 10 ms e (B) ao longo de 1000 ms.

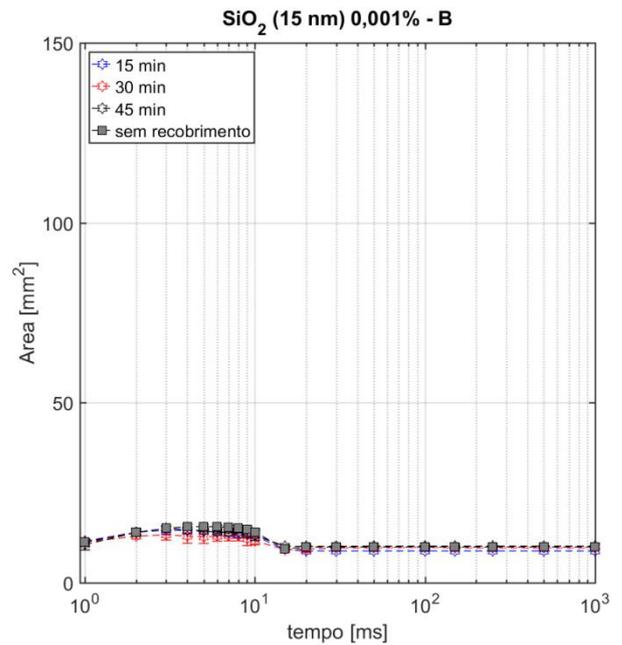
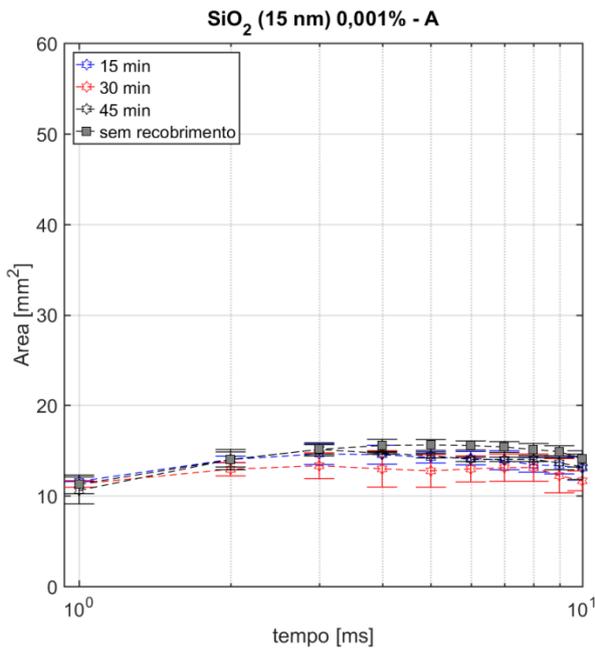


Figura 4.69 - Evolução da área molhada para superfícies nanoestruturadas com SiO₂ (15 nm) e c.v. de 0,001% em amostra de aço inoxidável durante (A) os primeiros 10 ms e (B) ao longo de 1000 ms.

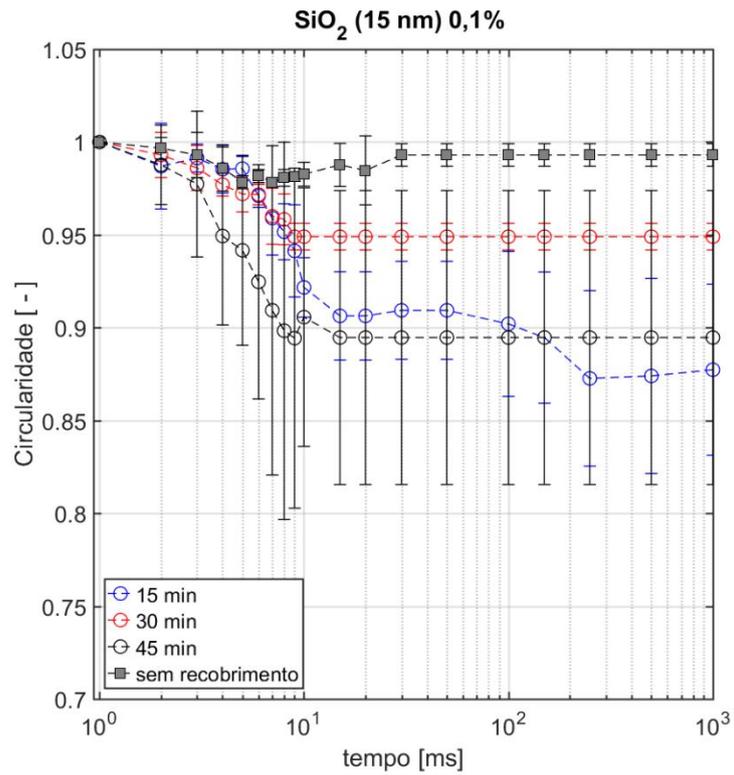


Figura 4.70 - Evolução da circularidade para superfícies nanoestruturadas com SiO₂ (15 nm) e c.v. de 0,1% em amostra de aço inoxidável ao longo de 1000 ms.

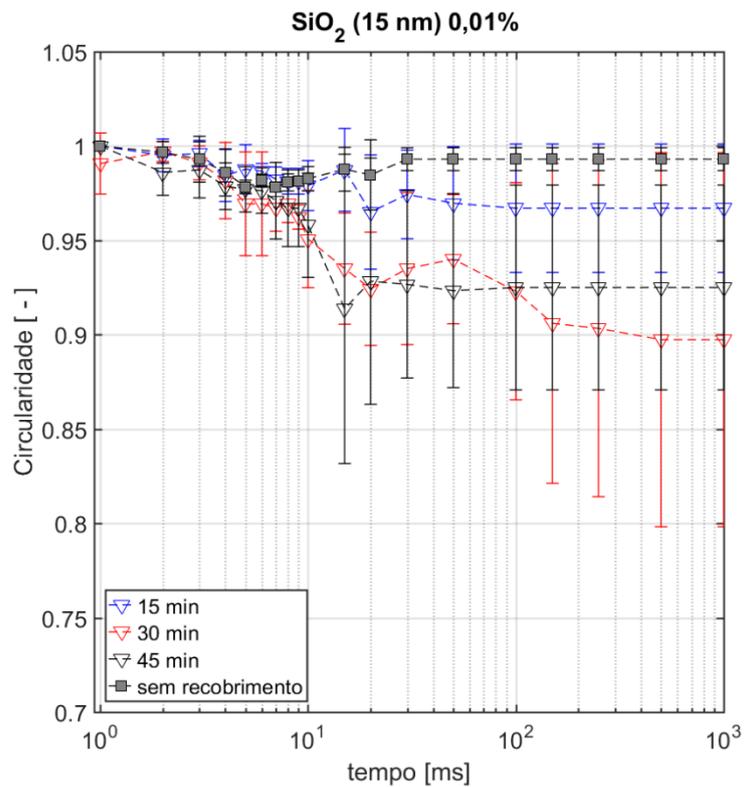


Figura 4.71 - Evolução da circularidade para superfícies nanoestruturadas com SiO₂ (15 nm) e c.v. de 0,01% em amostra de aço inoxidável ao longo de 1000 ms.

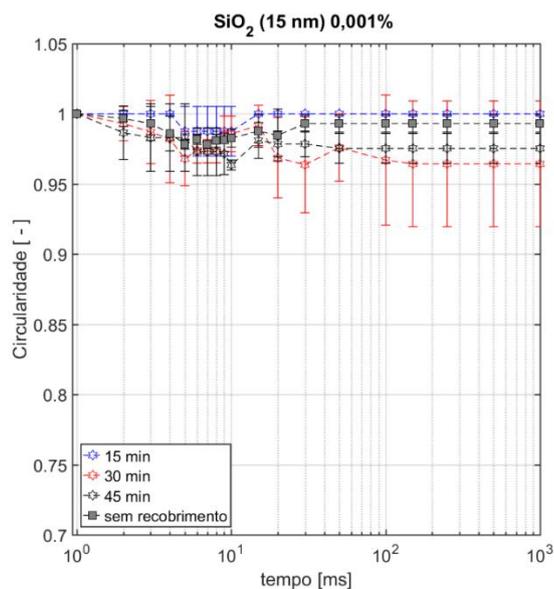


Figura 4.72 - Evolução da circularidade para superfícies nanoestruturadas com SiO₂ (15 nm) e c.v. de 0,001% em amostra de aço inoxidável ao longo de 1000 ms.

Superfície nanoestruturada com SiO₂ (80nm)

As Figs. 4.73 a 4.78 ilustram a evolução da área molhada e da circularidade para as superfícies recobertas com nanopartículas de SiO₂ (80 nm). Para as superfícies recobertas com concentração volumétrica de 0,1%, ilustrada na Fig. 4.73, para os 10 ms iniciais a velocidade de espalhamento se elevou com o aumento do período de ebulição das amostras, cessando o espalhamento para tempos superiores a este. Já a evolução da área molhada para concentração volumétrica de 0,01%, segundo a Fig. 4.74, mostrou-se superior para $\tau = 30$ min, enquanto que para $\tau = 15$ min a velocidade de espalhamento é similar à da superfície sem deposição. No caso de concentração volumétrica igual a 0,001%, segundo os resultados ilustrados na Fig. 4.51, durante os 10 ms iniciais, a evolução da área molhada é similar a observada para a superfície sem recobrimento. De modo geral, a velocidade de espalhamento aumentou com o incremento da concentração de nanopartículas, sendo que após os 10 ms iniciais, a evolução da área molhada cessou independentemente da concentração ou período de ebulição ao qual as amostras foram submetidas.

A análise dos resultados apresentados nas Figs. 4.76 a 4.78 revelam que a circularidade assumiu valores inferiores a 0,95 com elevado desvios padrões, resultando em geometrias irregulares para a área molhada. Tal resultado está relacionado a direções preferencias de espalhamento da gota d'água, indicando a deposição não uniforme de nanopartículas sobre a

superfície. De modo geral, a circularidade apresentou redução com o decréscimo na concentração de nanopartículas.

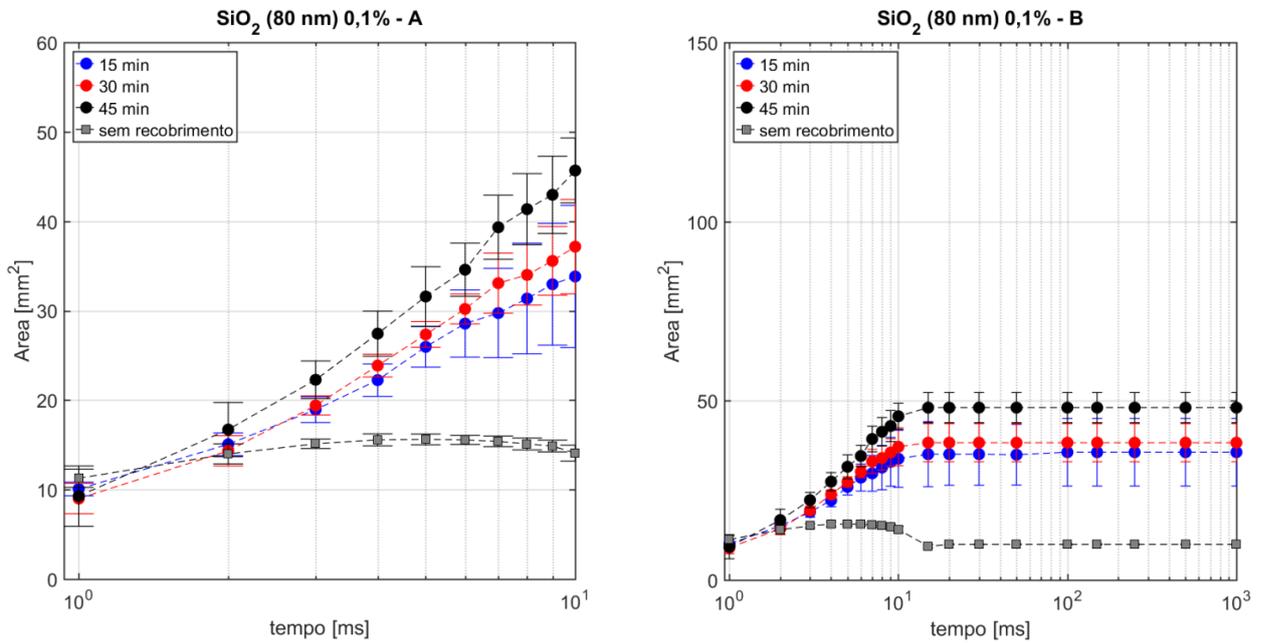


Figura 4.73 - Evolução da área molhada para superfícies nanoestruturadas com SiO₂ (80 nm) e c.v. de 0,1% em amostra de aço inoxidável durante (A) os primeiros 10 ms e (B) ao longo de 1000 ms.

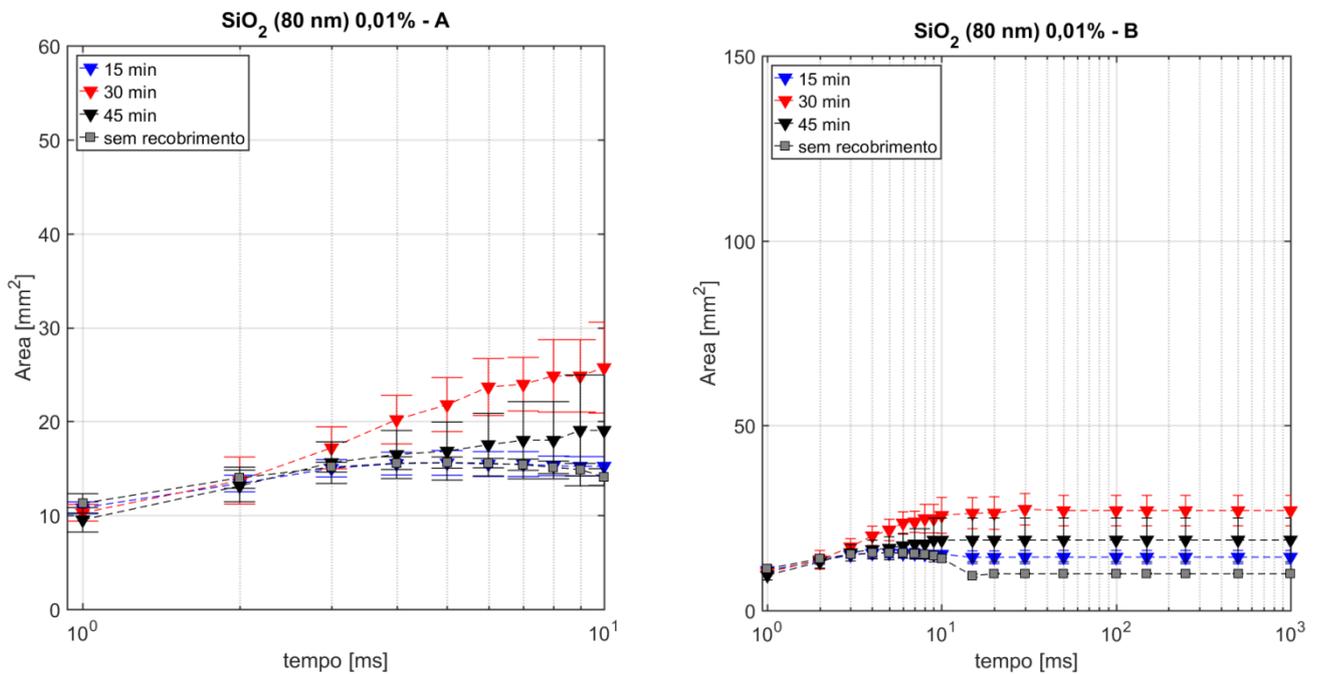


Figura 4.74 - Evolução da área molhada para superfícies nanoestruturadas com SiO₂ (80 nm) e c.v. de 0,01% em amostra de aço inoxidável durante (A) os primeiros 10 ms e (B) ao longo de 1000 ms.

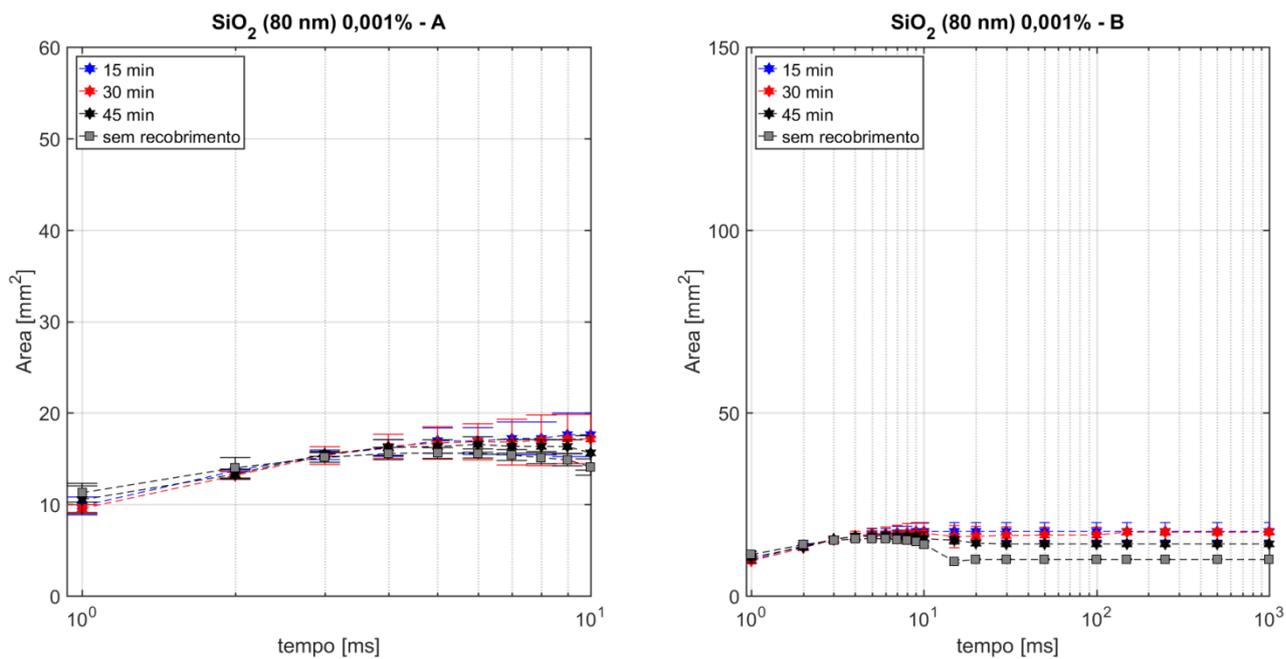


Figura 4.75 - Evolução da área molhada para superfícies nanoestruturadas com SiO₂ (80 nm) e c.v. de 0,001% em amostra de aço inoxidável durante (A) os primeiros 10 ms e (B) ao longo de 1000 ms.

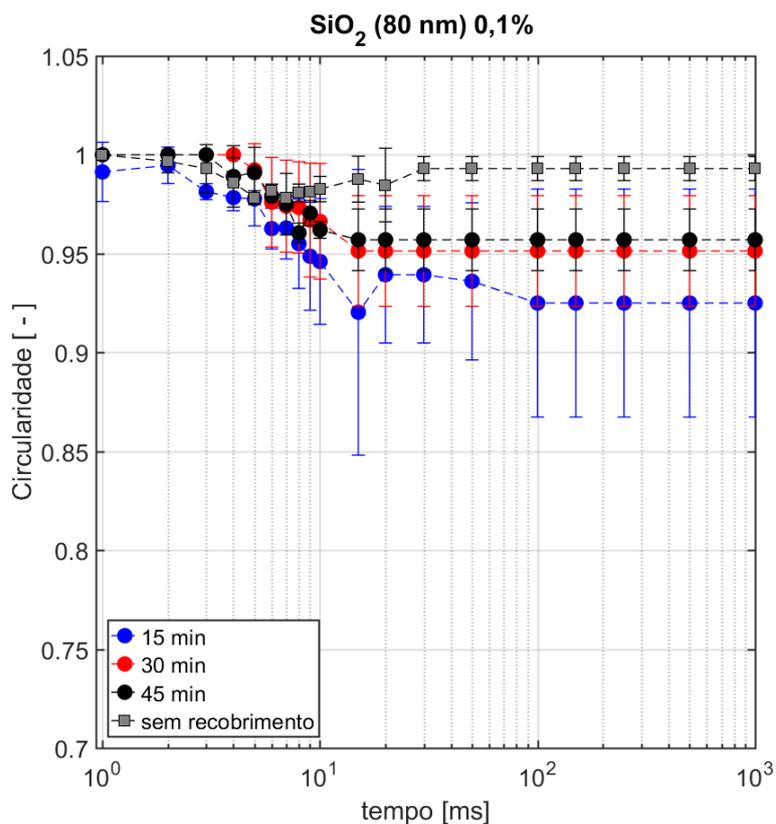


Figura 4.76 - Evolução da circularidade para superfícies nanoestruturadas com SiO₂ (80 nm) e c.v. de 0,1% em amostra de aço inoxidável ao longo de 1000 ms.

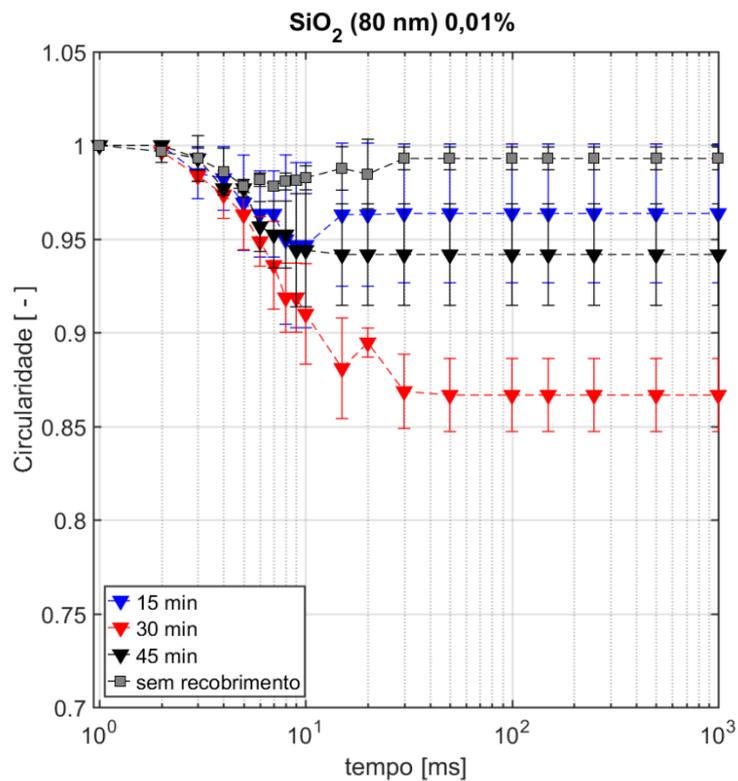


Figura 4.77 - Evolução da circularidade para superfícies nanoestruturadas com SiO₂ (80 nm) e c.v. de 0,01% em amostra de aço inoxidável ao longo de 1000 ms.

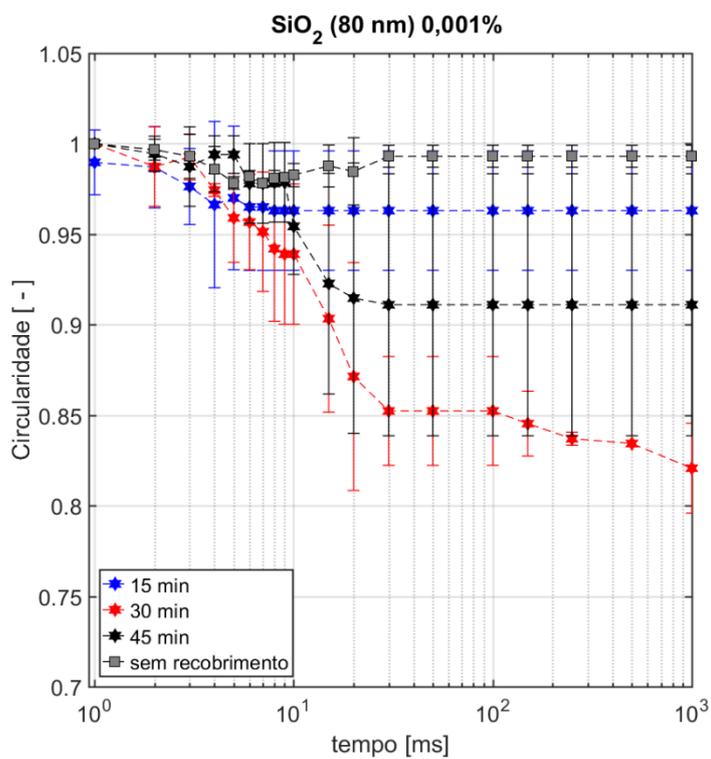


Figura 4.78 - Evolução da circularidade para superfícies nanoestruturadas com SiO₂ (80 nm) e c.v. de 0,001% em amostra de aço inoxidável ao longo de 1000 ms.

Conclusões sobre superfícies nanoestruturada em superfícies de aço inoxidável

A Tab. 4.4 apresenta os valores de área molhada correspondentes aos períodos de 10 e 1000 ms após a deposição da gota para amostras em aço inoxidável com e sem recobrimento de nanopartículas.

Tabela 4.4 - Área molhada da superfícies nanoestruturadas em amostras de aço inoxidável.

Nanopartícula		c.v.	Tempo de ebulição (min)					
			Área molhada no instante 10ms			Área molhada no instante 1000ms		
			15	30	45	15	30	45
Al ₂ O ₃	10 nm	0,001	25,9	17,4	21,8	25,9	17,5	22,3
		0,01	47,9	45,6	40,6	58,2	58,9	49,2
		0,1	48,3	47,7	50,7	66,3	69,0	87,5
Al ₂ O ₃	20-30 nm	0,001	16,1	19,1	19,0	16,4	19,9	19,0
		0,01	51,1	47,2	51,0	81,3	69,3	88,0
		0,1	49,0	48,9	46,2	112,8	124,2	117,3
SiO ₂	15 nm	0,001	13,1	11,6	13,2	8,8	9,7	10,2
		0,01	12,9	12,4	17,3	10,7	10,9	13,8
		0,1	35,9	31,3	30,4	39,6	31,3	30,8
SiO ₂	80 nm	0,001	17,6	17,1	15,6	17,6	17,4	14,2
		0,01	15,2	25,7	19,0	14,4	27,0	19,1
		0,1	33,8	37,2	45,7	35,6	38,3	48,1
Cu	25nm	0,001	15,7	16,9	17,4	15,3	16,7	17,8
		0,01	47,1	18,2	50,9	71,3	20,6	75,9
		0,1	46,6	44,5	36,9	63,6	59,2	41,5
Sem deposição			14,1			9,9		

Para concentração volumétrica fixa, de acordo com os resultados apresentados na Tab. 4.4, a velocidade de espalhamento se eleva com o tempo de ebulição para as amostras recobertas com Al₂O₃ (10 nm, c.v. = 0,1%), Al₂O₃ (20-30 nm, c.v. = 0,001%), SiO₂ (15 nm, c.v. = 0,01%), SiO₂ (80 nm, c.v. = 0,1%) e Cu (25 nm, c.v. = 0,001%). Comportamento oposto a este ocorre para as amostras elaboradas com Al₂O₃ (10 nm, c.v. = 0,01%), Al₂O₃ (20-30 nm, c.v. = 0,1%), SiO₂ (15 nm, c.v. = 0,1%), SiO₂ (80 nm, c.v. = 0,001%) e Cu (25 nm, c.v. = 0,1%). Não é possível indicar comportamento consistente para as demais amostras.

Para período de ebulição fixo, concluiu-se que a velocidade de espalhamento aumenta com o incremento da concentração independentemente da nanopartícula e concentração

exceto, para a superfície elaborada com cobre (25 nm) durante um período igual a 45 min, para a qual verificou-se a redução do espalhamento com o aumento da concentração.

Contrastando-se o material da nanopartícula, velocidades de espalhamento superiores foram verificadas para amostras elaboradas com Al_2O_3 , intermediários para o cobre (25 nm) e inferiores para o SiO_2 . No caso da alumina, as superfícies elaboradas com nanopartículas de dimensões de 10-15 nm e 20-30 nm, apresentam velocidades de espalhamento superiores.

É interessante observar que a deposição de nanopartículas de SiO_2 (15 nm) para concentração volumétrica de 0,001% e para 0,01% (15 e 30 min) reduziram a molhabilidade da superfície, de forma que estas apresentaram valores inferiores a superfície sem deposição.

Através das comparações das Tab. 4.3 e 4.4, concluiu-se que, de maneira geral, após a deposição, as superfícies de alumínio apresentaram velocidade de espalhamento superior as de aço inoxidável. Além disso, vale destacar que para as amostras em aço inoxidável a velocidade de espalhamento cessou após os 10 ms iniciais para as superfícies recobertas com SiO_2 e parcela das amostras recobertas com Al_2O_3 e cobre, totalizando aproximadamente 70% das superfícies avaliadas. A reduzida velocidade de espalhamento nestas superfícies pode estar relacionada a desprezível espessura da camada porosa em consequência da discreta massa de nanopartículas depositadas nestas superfícies. Deste modo, os efeitos da capilaridade são irrelevantes sobre a evolução da área molhada após os 10 ms iniciais.

4.4 Rugosidade

A Tab. 4.5 fornece valores médios de rugosidade e os respectivos desvios padrões de acordo com distintos parâmetros de rugosidade para as amostras elaboradas segundo um período de ebulição de 3 h.

A análise da Tab. 4.5 revela o incremento da rugosidade superficial após o processo de deposição de nanopartículas independentemente do tipo e tamanho de nanopartículas. Para as superfícies recobertas com nanopartículas de Al_2O_3 (20-30 nm) a rugosidade se eleva com o incremento da concentração volumétrica, enquanto que para as superfícies recobertas com nanopartículas de Al_2O_3 (40-80 nm) comportamento oposto é observado. Por outro lado, é razoável afirmar a inexistência de uma tendência clara da rugosidade com a concentração volumétrica para as superfícies recobertas com nanopartículas de SiO_2 . Na Tab. 4.3 se constata também que o desvio padrão aumenta significativamente com a elevação da rugosidade média (R_a), revelando um elevado grau de não uniformidade das superfícies recobertas com

nanopartículas de Al₂O₃. As superfícies recobertas com SiO₂ (15 nm, c.v.= 0,1%) e SiO₂ (80 nm, c.v. = 0,01 e 0,5%) apresentaram maior uniformidade de deposição, caracterizada pelos desvios padrões reduzidos.

Tabela 4.5 - Rugosidade antes e após o recobrimento de nanopartículas para período de 3h de ebulição.

Amostra	c.v. (%)	$\overline{R_a}$ (nm)	σ (nm)	$\overline{R_q}$ (nm)	σ (nm)	$\overline{R_t}$ (μm)	σ (μm)	$\overline{R_z}$ (μm)	σ (μm)
Sem deposição	-	570,8	-	711,4	-	4,5	-	4,2	-
Al ₂ O ₃ (20-30 nm)	0,01	785,4	103,8	1017,3	147,7	17,8	2,1	13,1	2,7
Al ₂ O ₃ (20-30 nm)	0,1	1118,5	306,5	1482,0	423,9	20,6	5,7	16,5	4,0
Al ₂ O ₃ (20-30 nm)	0,5	2030,0	1081,3	2562,5	1322,3	28,9	5,2	23,7	4,1
Al ₂ O ₃ (40-80 nm)	0,01	2096,0	581,3	2726,0	717,9	35,9	9,5	29,2	6,8
Al ₂ O ₃ (40-80 nm)	0,1	1126,2	275,6	1642,0	465,7	27,5	5,7	24,0	6,3
Al ₂ O ₃ (40-80 nm)	0,5	975,7	142,3	1268,0	163,3	22,6	3,0	17,0	2,4
SiO ₂ (15 nm)	0,01	738,0	125,1	899,77	119,3	6,2	1,2	5,1	0,4
SiO ₂ (15 nm)	0,1	709,9	20,1	888,12	44,7	8,4	2,5	7,2	2,7
SiO ₂ (15 nm)	0,5	1000,1	199,3	1316,6	258,9	26,2	7,8	21,1	4,7
SiO ₂ (80 nm)	0,01	746,8	35,9	905,3	43,6	9,1	2,2	6,4	0,6
SiO ₂ (80 nm)	0,1	804,6	136,3	1016,8	174,0	8,4	1,2	6,7	0,9
SiO ₂ (80 nm)	0,5	885,6	55,1	1172,0	123,8	12,5	2,6	9,3	1,6

As Figs. 4.79 a 4.83 ilustram imagens obtidas a partir do perfilômetro ótico para as superfícies antes e após a deposição de nanopartículas em chapas de alumínio para um período igual a três horas. Observa-se que as superfícies recobertas com nanopartículas de Al₂O₃ (20-30 nm; c.v. = 0,01 e 0,1%), Al₂O₃ (40-80 nm; c.v. = 0,01 e 0,5%) e SiO₂ (15 e 80 nm) apresentam textura similar a original do alumínio laminado, isto é, apresentam ranhuras longitudinais. Já as superfícies recobertas com Al₂O₃ (20-30 nm; c.v. = 0,5%) e Al₂O₃ (40-80 nm; c.v. = 0,1%), a camada depositada parece cobrir a estrutura original da superfície, apresentando uma textura caracterizada por regiões de picos e vales distribuídos aleatoriamente.

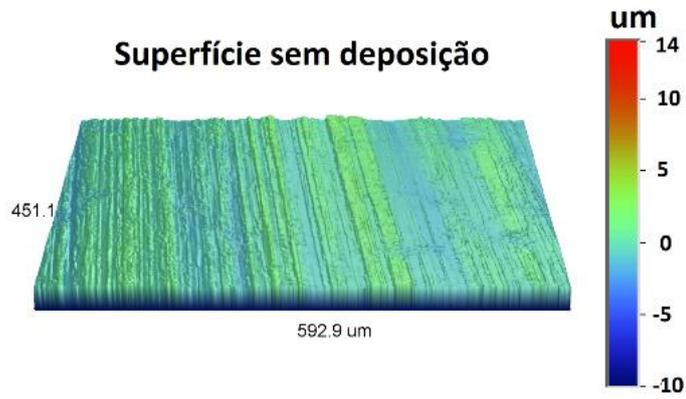


Figura 4.79 – Imagem obtida do perfilômetro ótico para a superfície de alumínio sem deposição.

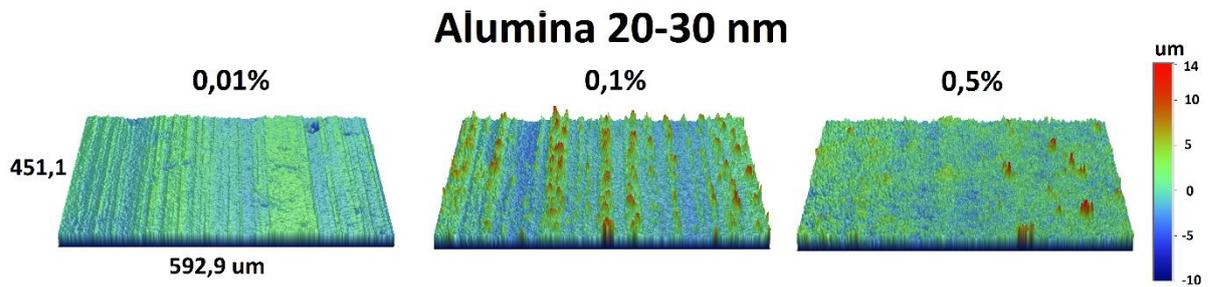


Figura 4.80 - Imagem obtida do perfilômetro ótico para a superfície de alumínio recoberta com Al_2O_3 (20-30 nm).

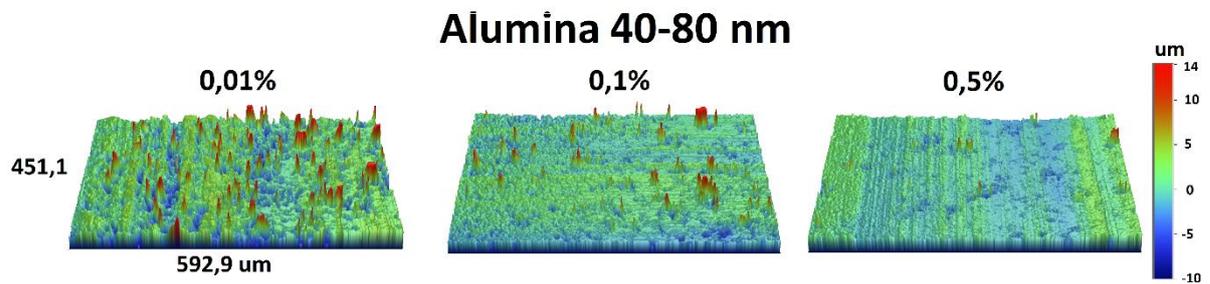


Figura 4.81 - Imagem obtida do perfilômetro ótico para a superfície de alumínio recoberta com Al_2O_3 (40-80 nm).

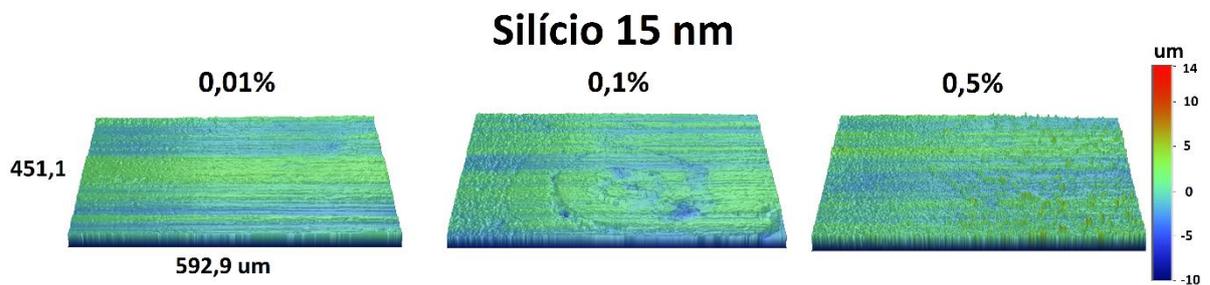


Figura 4.82 - Imagem obtida do perfilômetro ótico para a superfície de alumínio recoberta com SiO_2 (15 nm).

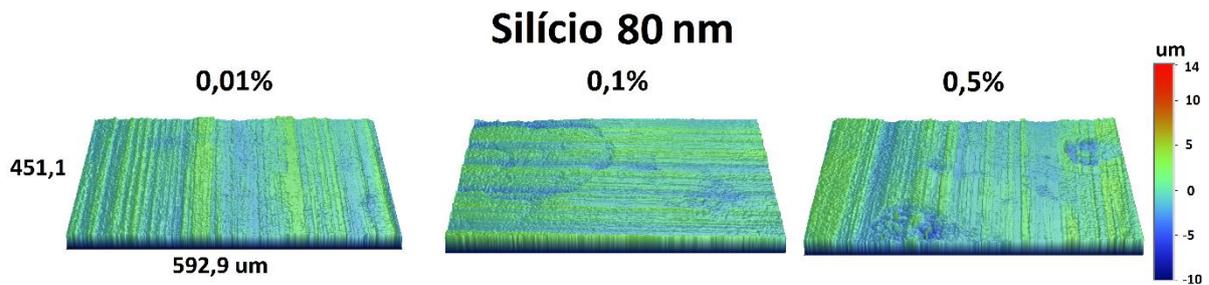


Figura 4.83 - Imagem obtida do perfilômetro ótico para a superfície de alumínio recoberta com SiO₂ (80 nm).

A Fig. 4.84 ilustra uma superfície contendo duas regiões caracterizadas por texturas drasticamente distintas. O perfil superficial ilustrado nesta figura também foi levantado por meio de um perfilômetro ótico para amostra recoberta com Al₂O₃ (20-30 nm) com concentração volumétrica de 0,5%. Os parâmetros da rugosidade apresentados para a região sem deposição são: $R_a = 827,7$ nm, $R_q = 1020$ nm, $R_t = 7,8$ μ m, and $R_z = 6,45$ μ m, representando valores significativamente inferiores aos levantados para esta amostra e indicados na Tab. 4.5. As rugosidades avaliadas na região sem o recobrimento de nanopartículas são próximas aos valores obtidos para a da superfície sem deposição, corroborando a hipótese de possível desprendimento da camada de nanopartículas depositada.

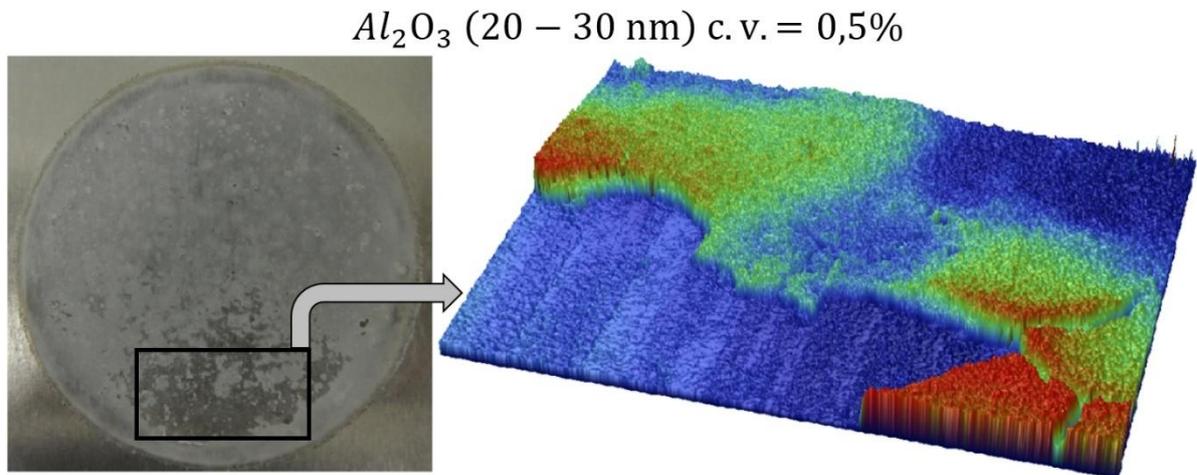


Figura 4.84 – Imagem da amostra recoberta com Al₂O₃ (20-30 nm) com c.v. de 0,5% e do perfilômetro ótico para a região deteriorada.

4.5 Distribuição de aglomerados nas superfícies

As Figs. 4.85 a 4.89 ilustram imagens da superfície de alumínio antes da deposição e das superfícies nanoestruturadas por meio da ebulição em piscina segundo um período de três horas para concentrações volumétricas de 0,01, 0,1 e 0,5% para as nanopartículas de Al₂O₃

(20-30 e 40-80 nm) e SiO_2 (15 e 80 nm). Em geral, as imagens obtidas a partir de um MEV (Microscópio Eletrônico de Varredura) indicam que o recobrimento de nanopartículas segue a estrutura ranhurada do alumínio, resultante de seu processo de fabricação. É interessante observar que as amostras recobertas com Al_2O_3 (40-80 nm) apresentam formato de aglomerados distintos das demais amostras, apresentando geometrias circulares independentemente da concentração do nanofluido utilizado durante o processo de ebulição.

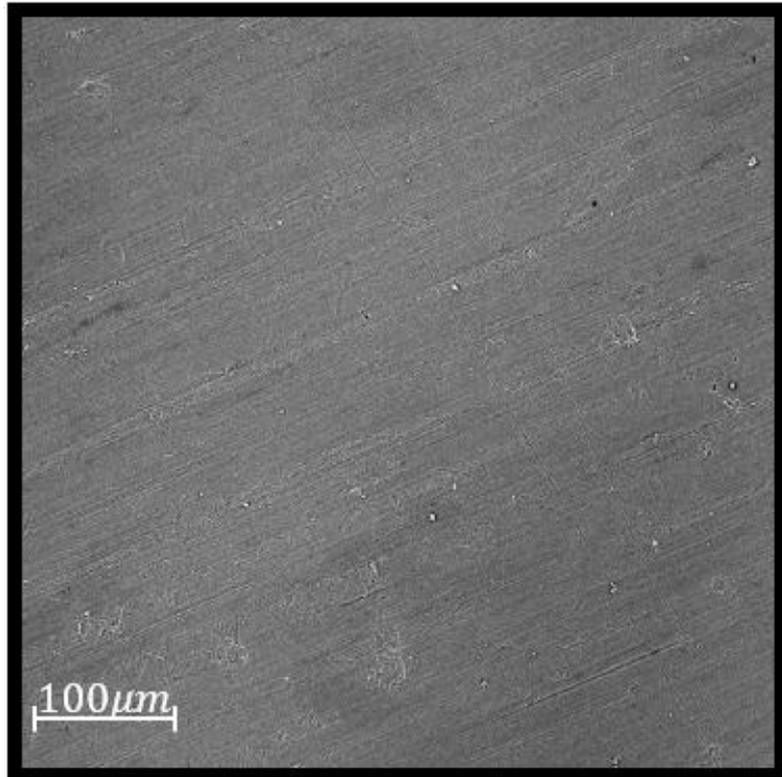


Figura 4.85 - Imagem obtida dos MEV: superfície sem deposição

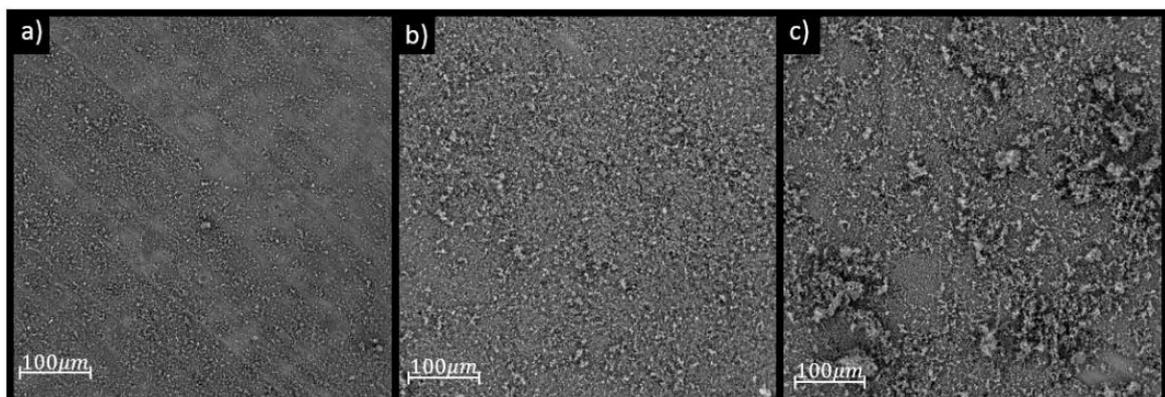


Figura 4.86 – Imagens obtidas dos MEV: superfícies recobertas com Al_2O_3 (20-30 nm) com concentração volumétrica de 0,01% (a), 0,1% (b) e 0,5% (c).

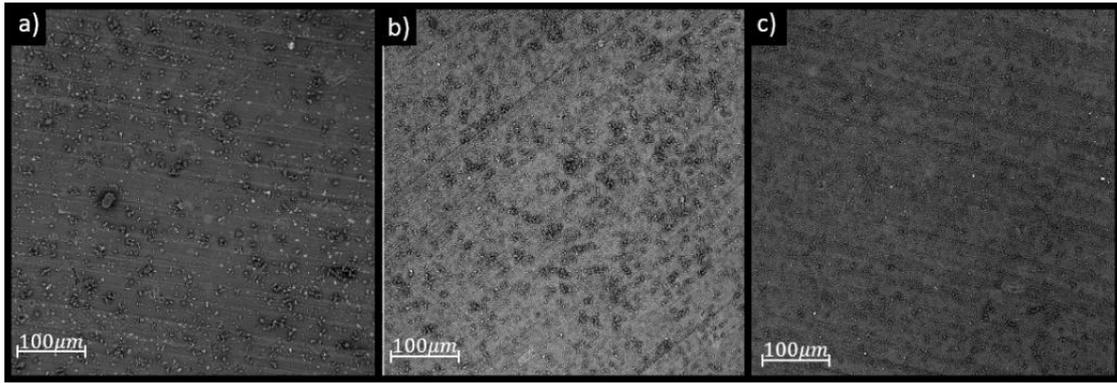


Figura 4.87 - Imagens obtidas dos MEV: superfícies recobertas com Al₂O₃ (40-80 nm) com concentração volumétrica de 0,01% (a), 0,1% (b) e 0,5% (c).

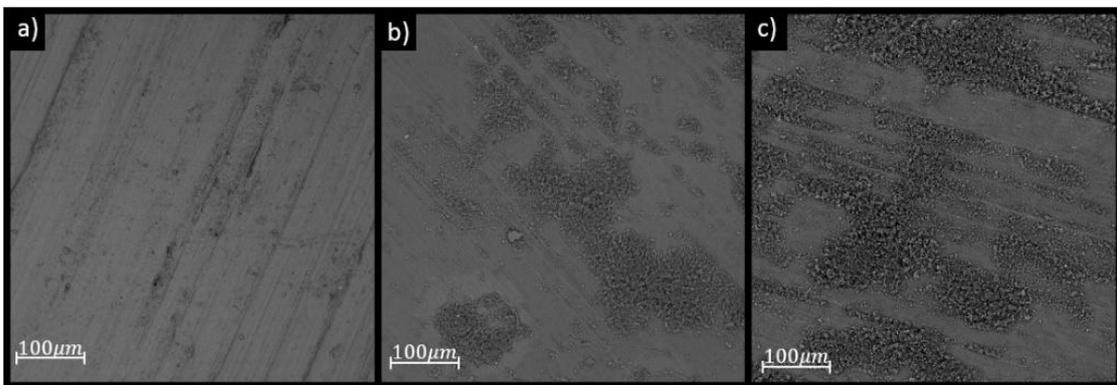


Figura 4.88 - Imagens obtidas dos MEV: superfícies recobertas com SiO₂ (15 nm) com concentração volumétrica de 0,01% (a), 0,1% (b) e 0,5% (c).

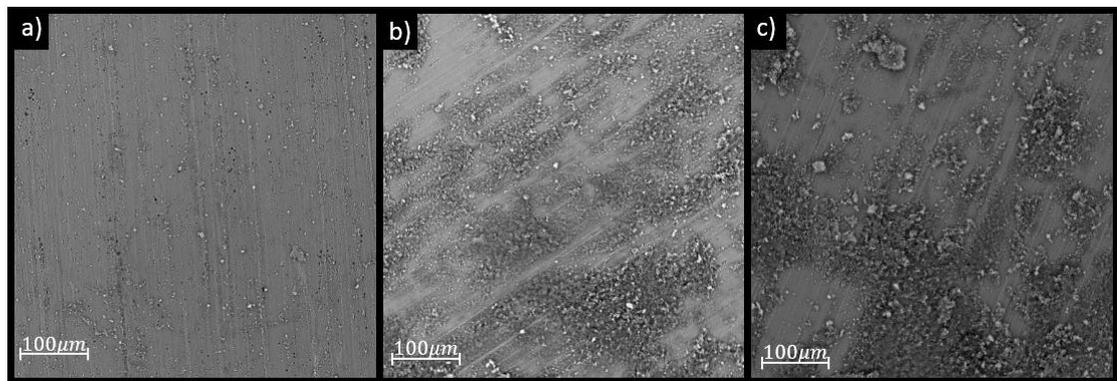


Figura 4.89 - Imagens obtidas dos MEV: superfícies recobertas com SiO₂ (80 nm) com concentração volumétrica de 0,01% (a), 0,1% (b) e 0,5% (c).

Além da análise visual da distribuição dos aglomerados a partir das imagens do MEV, executou-se uma avaliação quantitativa da distribuição de tamanho dos aglomerados depositados sobre as superfícies. As Figs. 4.90 a 4.93 apresentam a área acumulada para distintos tamanhos de aglomerados referente a uma imagem com dimensão de 542x542 μm .

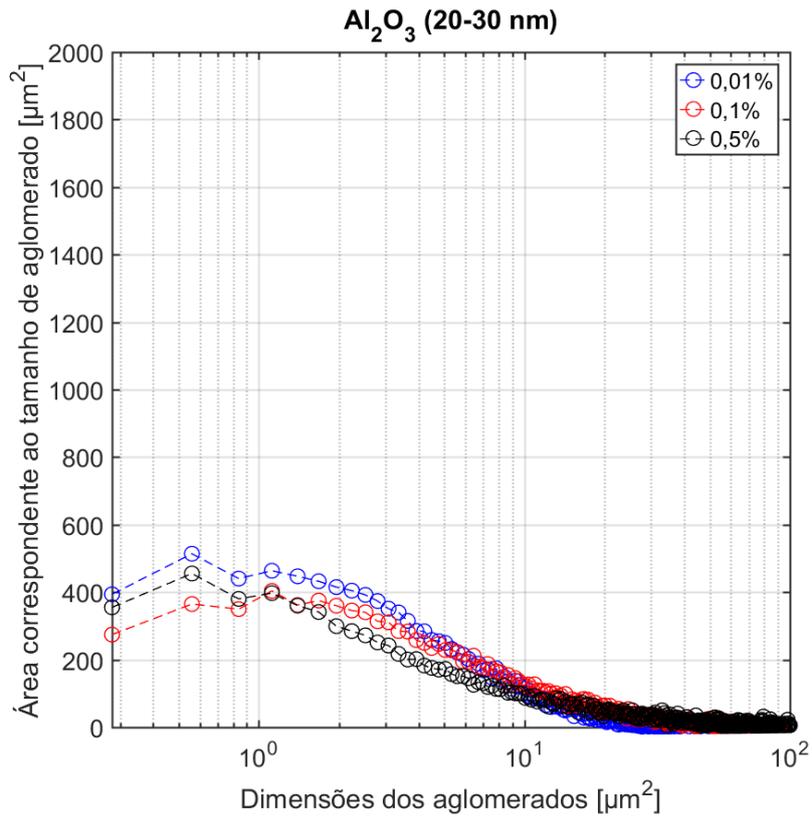


Figura 4.90 – Distribuição do tamanho dos aglomerados para as superfícies recobertas com Al₂O₃ (20-30nm)

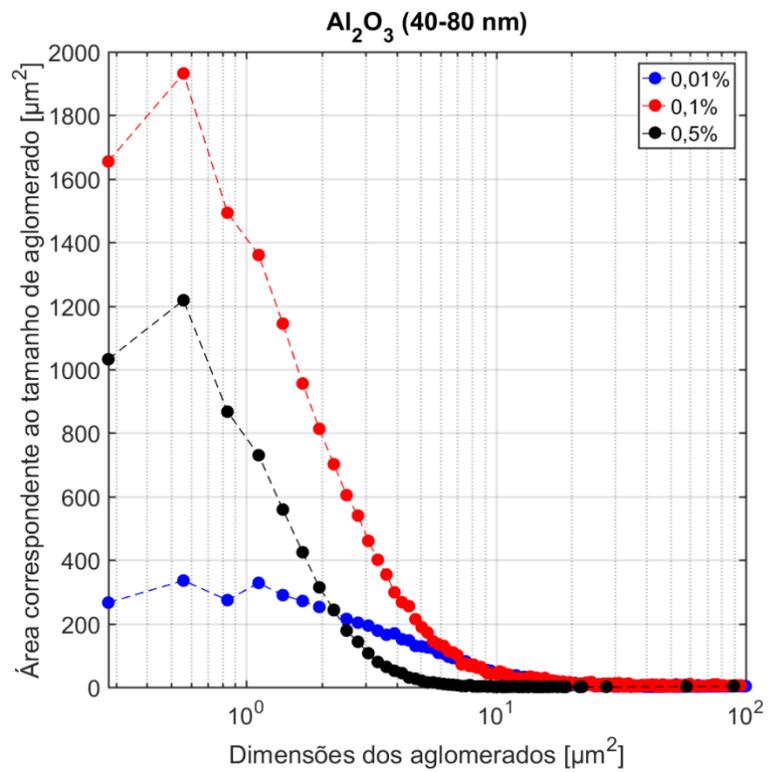


Figura 4.91 - Distribuição do tamanho dos aglomerados para as superfícies recobertas com Al₂O₃ (40-80nm)

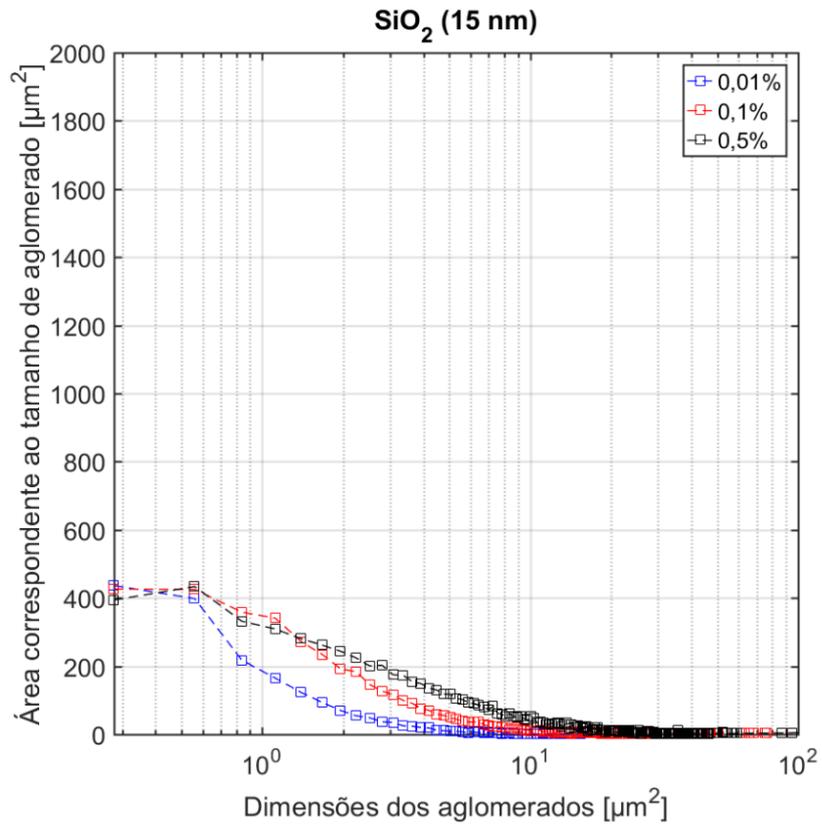


Figura 4.92 - Distribuição do tamanho dos aglomerados para as superfícies recobertas com SiO₂ (15 nm)

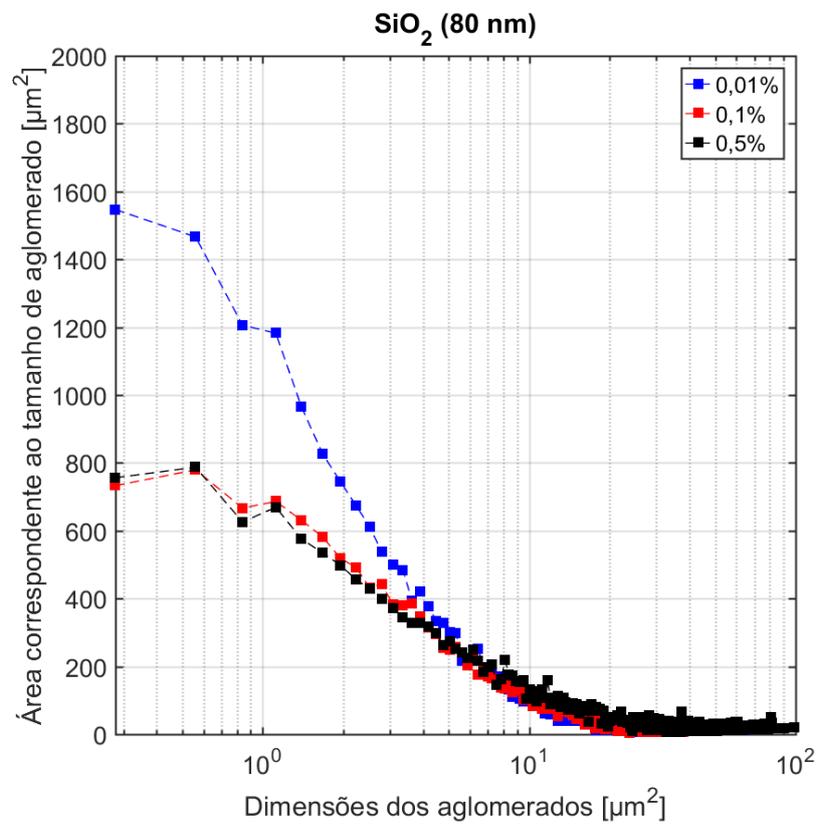


Figura 4.93 - Distribuição do tamanho dos aglomerados para as superfícies recobertas com SiO₂ (80nm).

A análise da superfície recoberta com Al_2O_3 com dimensão de 20-30 nm, conforme ilustrado na Fig. 4.92, revela que a distribuição do tamanho de aglomerados independe da concentração do nanofluido, assim como foi observado para a velocidade de espalhamento nestas amostras. De acordo com a Fig. 4.91, as superfícies recobertas com Al_2O_3 (40-80 nm) com concentrações de 0,1 e 0,5% apresentam número de aglomerados com dimensões entre 0,28 e 2 μm^2 superiores a superfície de 0,01%. Já, para aglomerados com dimensões superiores a 6 μm^2 , as superfícies recobertas com Al_2O_3 (40-80 nm) com c.v. de 0,01 e 0,1% apresentam valores similares e superior à de 0,5%. A distribuição da área dos aglomerados depositados sobre as superfícies recobertas com nanopartículas de SiO_2 (15 nm), segundo a Fig. 4.92, se eleva com o aumento da concentração do nanofluido, do mesmo modo a velocidade de espalhamento para estas superfícies. Para as superfícies recobertas com SiO_2 (80 nm), ilustrada na Fig. 4.93, a distribuição do tamanho dos aglomerados independe da concentração, tal como a evolução da área molhada nestas amostras.

De modo geral, se considerado aglomerados com dimensões superiores a 6 μm^2 , a velocidade de espalhamento se eleva com o aumento da área correspondente a deposição de aglomerados nas superfícies. Com base nestes resultados, pode-se especular que nessas amostras a molhabilidade e conseqüentemente os efeitos de capilaridade elevam-se com o incremento da área correspondente aos aglomerados.

5. CONCLUSÕES E RECOMENDAÇÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

O estudo experimental desenvolvido teve como objetivo a caracterização da molhabilidade e da textura de superfícies nanoestruturas através do processo de ebulição em piscina de nanofluidos de óxidos de alumínio e silício e cobre. Foram efetuadas deposições em superfícies de alumínio e aço inoxidável utilizando nanofluidos com concentrações de 0,001, 0,01 e 0,1 e 0,5%, considerando períodos de ebulição de 15, 30, 45 e 180 min. Para cada amostra foram efetuados três testes de molhabilidade em regiões distintas, resultando em uma extensa campanha experimental com o levantamento de aproximadamente 10.000 dados. Também foi avaliada a uniformidade da deposição por meio de seus efeitos na molhabilidade. Para isto, definiu-se o parâmetro de circularidade associado ao processo de evolução da área molhada após a deposição de uma gota de água sobre a superfície. Adicionalmente foi apresentada discussão inédita sobre a relação entre molhabilidade de superfícies nanoestruturadas, distribuição do tamanho de aglomerados depositados sobre as superfícies e a rugosidade.

5.1 Conclusões

As principais conclusões levantadas neste estudo são:

- Resultados iniciais indicaram que o método do goniômetro não é adequado para avaliar comparativamente alterações da molhabilidade decorrente da deposição de nanopartículas durante o processo de ebulição de nanofluidos, pois as gotas d'água depositadas sobre as superfícies apresentaram ângulos de contato próximos a zero (condição supermolhante). Assim, a molhabilidade foi avaliada através da análise da evolução da área molhada por uma gota depositada na superfície;
- As amostras elaboradas em superfícies de alumínio apresentaram massa de nanopartículas depositada superior as do aço inoxidável;
- Concluiu-se que o tamanho, a composição, a concentração das nanopartículas e o tempo de ebulição influenciam a velocidade de espalhamento. Entretanto não foi

possível caracterizar uma razão de causa e efeito destes parâmetros experimentais na taxa de evolução da área molhada;

- Observou-se mudança no mecanismo de espalhamento da gota de água sobre a superfície de uma maneira geral. Durante os 10 ms iniciais após a deposição da gota, o espalhamento é dominado por efeitos inerciais, posteriormente, prevalecem efeitos capilares;
- De modo geral, a velocidade de espalhamento mostrou-se superior para as superfícies elaboradas em substratos de alumínio independente do material, tamanho de nanopartícula ou período de ebulição que a amostra foi submetida;
- A partir dos resultados levantados no presente estudo, de maneira geral verificou-se que a deposição de nanopartículas em superfícies de alumínio, através da ebulição de nanofluido, promove um drástico incremento da molhabilidade independentemente da concentração, tempo de ebulição ou tipo de nanopartícula. Entretanto, tal comportamento não foi observado para as amostras elaboradas em superfícies de aço inoxidável com nanopartículas de SiO₂ (15 e 80 nm), Al₂O₃ (10 nm, c.v.= 0,001%), Al₂O₃ (20-30 nm, c.v. = 0,001%) e cobre (25 nm, c.v. de 0,001% e 0,1%; $\tau = 30$ min);
- Para um período de ebulição fixo, observou-se para amostras elaboradas em aço inoxidável que as velocidades de espalhamento se eleva com o aumento da concentração de nanopartículas, independentemente do tipo de nanopartícula empregada;
- Amostras elaboradas em superfícies de alumínio apresentaram velocidades de espalhamento superiores durante os 1000 ms iniciais para nanofluidos de Al₂O₃ (10 e 40-80 nm) com concentrações volumétricas de 0,01 e 0,1%;
- As amostras elaboradas em superfícies de aço inoxidável que apresentaram velocidade de espalhamento superior durante os 1000 ms iniciais foram as superfícies recobertas com Al₂O₃ (20-30 nm) e concentração volumétrica de 0,1%;
- O espalhamento da gota d'água estagnou para tempos superiores a 10 ms para as amostras de aço inoxidável e c.v. de 0,001%, independente da nanopartícula empregada. Para as amostras elaboradas com SiO₂ em aço inoxidável a gota d'água mostrou-se estática independentemente da concentração utilizada ou período de ebulição ao qual as amostras foram submetidas;
- A gota d'água apresentou geometria circular preferencialmente nas amostras elaboradas a partir de chapas de alumínio recobertas com nanopartículas de Al₂O₃,

indicando, segundo este critério, deposição homogênea. As demais amostras apresentaram circularidade inferior a 0,95, indicando direção preferencial de espalhamento devido à deposição não uniforme de nanopartículas;

- Para as amostras elaboradas segundo $\tau = 3\text{h}$ observou-se que a molhabilidade das superfícies contendo SiO_2 (80 nm) variou apenas marginalmente com alterações da concentração de nanopartículas da solução utilizada no processo de ebulição. Já, para o SiO_2 (15 nm), observou-se que o aumento na velocidade de espalhamento se eleva com o incremento da concentração de nanopartículas do nanofluido utilizado durante o processo de deposição;
- Conclui-se que a rugosidade superficial das amostras se elevaram com a deposição de nanopartículas. No caso do recobrimento com Al_2O_3 (20-30 nm), observou-se que a rugosidade final se eleva com o incremento da concentração de nanopartículas da solução utilizada. Já, para as nanopartículas de óxido de Al_2O_3 (40-80 nm), observou-se comportamento oposto. Para nanopartículas de SiO_2 (15 e 80 nm) a rugosidade variou marginalmente;
- A partir dos resultados levantados concluiu-se que a velocidade de espalhamento aumenta com o incremento da área da superfície recoberta com aglomerados;
- Os aglomerados depositados sobre as superfícies recobertas com Al_2O_3 (20-30 nm) apresentaram distribuições de tamanhos similares independente da concentração do nanofluido utilizado na ebulição;
- A distribuição no tamanho de aglomerados das superfícies recobertas com Al_2O_3 (40-80 nm) com c.v. de 0,01 e 0,1% apresentam valores similares e superior à de 0,5%, para aglomerados com área superiores a $6\ \mu\text{m}^2$. Além disso, os aglomerados apresentaram formato distintos das demais amostras, apresentando geometrias circulares;
- Os tamanhos dos aglomerados depositados sobre as superfícies recobertas com SiO_2 (15 nm) se eleva com o incremento da concentração do nanofluido utilizado na ebulição. Já as superfícies recobertas com SiO_2 (80 nm) apresentaram tamanho de aglomerado semelhantes independentemente da concentração empregada.

5.2 Recomendações para trabalhos futuros

Recomendações para trabalhos futuros envolvendo a caracterização de superfícies são apresentados a seguir:

- Ampliar os materiais (incluindo materiais hidrofóbicos como nanotubos de carbono, grafeno e diamante) e dimensões de nanopartículas, período de ebulição, e material do substrato empregados no processo de deposição, pois durante a campanha experimental observou-se que estes parâmetros promovem variações nos efeitos da molhabilidade;
- Avaliar o efeito do fluxo de calor sobre a deposição da camada de nanopartículas;
- Investigar a influência que o período de ebulição, tipo e tamanho de nanopartículas tem sobre a espessura e a porosidade da camada depositada, relacionando estes parâmetros aos efeitos de molhabilidade;
- Investigar a influência que a rugosidade do substrato tem sobre a deposição de nanopartículas, podendo promover diferentes estruturas depositadas;
- Avaliar o fluxo crítico de calor nestas superfícies, buscando sua relação com a velocidade de espalhamento, consolidando seu parâmetro como molhabilidade;
- Replicar a estrutura da superfície com maior velocidade de espalhamento a partir de técnicas de nanofabricação, obtendo-se maior domínio no processo de estruturação da superfície. Além disso, pode-se variar parâmetros da estrutura individualmente.

6. REFERÊNCIA BIBLIOGRÁFICA

BANDARRA FILHO, E. P.; MENDONZA, S. O. H.; BEICKER, C. L. L.; MENEZES, A. .; WEN, D. Experimental investigation of a silver nanoparticle-based direct absorption solar thermal system. **Energy Conversion and Management**, v. 84, p. 261–267, 2014.

BERNARDIN, J. D.; MUDAWAR, I.; WALSH, C. B.; FRANSES, E. I. Contact angle temperature dependence for water droplets on practical aluminum surfaces. **International Journal of Heat and Mass Transfer**, v. 40, n. 5, p. 1017–1033, 1997.

CAREY, V. P. Liquid-Vapor Phase-Change Phenomena, An Introduction to the Thermophysics of Vaporization and Condensation Processes in Heat Transfer Equipment. CRC Press: 1992

CHOPKAR, M.; DAS, A. K.; MANNA, I.; DAS, P. K. . Pool boiling heat transfer characteristics of ZrO₂–water nanofluids from a flat surface in a pool. **Heat and Mass Transfer**, v. 44, n. 8, p. 999–1004, 2008.

DAS, S. K.; PUTRA, N.; ROETZEL, W. . Pool boiling characteristics of nano-fluids. v. 46, p. 851–862, 2003.

DEWITT, G.; MCKRELL, T.; BUONGIORNO, J.; HU, L. W.; PARK, R. J. Alumina-Water Nanofluids In Downward-Facing Channels For In-Vessel Retention Applications. v. 45, n. 3, p. 335–346, 2013.

GHADIMI, A.; SAIDUR, R.; METSELAAR, H. S. C. A review of nanofluid stability properties and characterization in stationary conditions. **International Journal of Heat and Mass Transfer**, v. 54, n. 17–18, p. 4051–4068, 2011.

GOLUBOVIC, M. N.; MADHAWA HETTIARACHCHI, H. D.; WOREK, W. M.; MINKOWYCZ, W. J. Nanofluids and critical heat flux, experimental and analytical study. **Applied Thermal Engineering**, v. 29, n. 7, p. 1281–1288, 2009.

HIEMENZ, P. C.; RAJAGOPALAN, R. Principles of Colloid and Surface Chemistry. Third Edition. Marcel Dekker, 1997.

HWANG, Y.; LEE, J. K.; LEE, J. K.; JEONG, Y. M.; CHEONG, S.; AHN, Y. C.;

KIM, S. H. Production and dispersion stability of nanoparticles in nanofluids. **Powder Technology**, v. 186, n. 2, p. 145–153, 2008.

KANDLIKAR, S. G. Mechanistic Considerations for Enhancing Flow Boiling Heat Transfer in Microchannels. **Journal of Heat Transfer**, v. 138, n. 2, p. 21504, 2016.

KANDLIKAR, S. G.; STEINKE, M. E. Contact angles and interface behavior during rapid evaporation of liquid on a heated surface. **International Journal of Heat and Mass Transfer**, v. 45, n. 18, p. 3771–3780, 2002.

KIM, HYUNG DAE; KIM, J.; KIM, M. H. Experimental studies on CHF characteristics of nano-fluids at pool boiling. **International Journal of Multiphase Flow**, v. 33, n. 7, p. 691–706, 2007.

KIM, S. J.; MCKRELL, T.; BUONGIORNO, J.; HU, L. Alumina Nanoparticles Enhance the Flow Boiling Critical Heat Flux of Water at Low Pressure. **Journal of Heat Transfer**, v. 130, n. April, p. 18–20, 2008.

KIM, S. J.; MCKRELL, T.; BUONGIORNO, J.; HU, L. Experimental Study of Flow Critical Heat Flux in Alumina-Water, Zinc-Oxide- Water, and Diamond-Water Nanofluids. **Journal of Heat Transfer**, v. 131, n. April, p. 1–7, 2009.

KIM, S. J.; BANG, I. C.; BUONGIORNO, J.; HU, L. W. Study of pool boiling and critical heat flux enhancement in nanofluids. v. 55, n. 2, p. 211–216, 2007.

KIM, H. D.; KIM, M. H. Effect of nanoparticle deposition on capillary wicking that influences the critical heat flux in nanofluids. **Applied Physics Letters**, v. 91, n. 1, p. 2005–2008, 2007.

MAHBUBUL, I. M. et al. Experimental investigation on effect of ultrasonication duration on colloidal dispersion and thermophysical properties of alumina-water nanofluid. **International Journal of Heat and Mass Transfer**, v. 88, p. 73–81, 2015.

NARAYAN, G. P.; ANOOP, K. B.; DAS, S. K. Mechanism of enhancement / deterioration of boiling heat transfer using stable nanoparticle suspensions over vertical tubes. **Journal of Applied Physics**, v. 74317, n. 2007, 2015.

PAK, B. C.; CHO, Y. I. Hydrodynamic and Heat Transfer Study of Dispersed Fluids With Submicron Metallic Oxide Particles. **Experimental Heat Transfer**, v. 11, n. 2, p. 151–170, 1998.

PHAM, Q. T.; KIM, T. I.; LEE, S. S.; CHANG, S. H. Enhancement of critical heat

flux using nano-fluids for In vessel Retention-External Vessel Cooling. **Applied Thermal Engineering**, v. 35, n. 1, p. 157–165, 2012.

RAHIMI, M.; FOJAN, P.; GUREVICH, L.; AFSHARI, A. Effects of aluminium surface morphology and chemical modification on wettability. **Applied Surface Science**, v. 296, p. 124–132, 2014.

SAEIDI, D.; ALEMRAJABI, A. A.; SAEIDI, N. Experimental study of pool boiling characteristic of an aluminized copper surface. **International Journal of Heat and Mass Transfer**, v. 85, p. 239–246, 2015.

SALEEMA, N.; SARKAR, D. K.; PAYNTER, R.; W.; GALLANT, D.; ESKANDARIAN, M. A simple surface treatment and characterization of AA 6061 aluminum alloy surface for adhesive bonding applications. **Applied Surface Science**, v. 261, p. 742–748, 2012.

SARAFRAZ, M. M.; HORMOZI, F.; KAMALGHARIBI, M. Sedimentation and convective boiling heat transfer of CuO-water/ethylene glycol nanofluids. **Heat and Mass Transfer/Waerme- und Stoffuebertragung**, v. 50, n. 9, p. 1237–1249, 2014.

SHAHMORADI, Z.; ETESAMI, N.; NASR ESFAHANY, M. Pool boiling characteristics of nanofluid on flat plate based on heater surface analysis. **International Communications in Heat and Mass Transfer**, v. 47, p. 113–120, 2013.

SHOJAEIAN, M.; KOŞAR, A. Pool boiling and flow boiling on micro- and nanostructured surfaces. **Experimental Thermal and Fluid Science**, v. 63, p. 45–73, 2015.

SPEECE, A., L.; RUTKOWSKI, C., P.; GAINES JR, G., L. Apparatus for the Measurement of Small Contact Angles between Liquids and Solids. **Review of Scientific Instruments**, v. 28, n. 8, p. 636–637, 1957.

TREVOY, D. J.; JOHNSON, H. The Water Wettability of Metal Surfaces. **Journal of Physical Chemistry**, v. 62, n. 7, p. 833–837, 1958.

UBICES, M. A. A. Avaliação teórica e experimental do coeficiente de transferência de calor e do fluxo crítico durante ebulição convectiva de nanofluido. 2013. Relatório final de Pós-Doutorado. Escola de Engenharia de São Carlos, Universidade de São Paulo. São Carlos.

VAF AEI, S., WEN, D. Flow boiling heat transfer of alumina nanofluids in single microchannels and the roles of nanoparticles. **Journal of Nanoparticle Research**, v. 13, p. 1063–1073, 2011.

VAF AEI, S.; BORCA-TASCIUC, T.; PODOWSKI, M. Z.; PURKAYASTHA, A. .; RAMANATH, G.; AJAYAN, P. M. Effect of nanoparticles on sessile droplet contact angle. **Nanotechnology**, v. 17, p. 2523–2527, 2006.

WEN, D.; DING, Y. Formulation of nanofluids for natural convective heat transfer applications. **International Journal of Heat and Fluid Flow**, v. 26, n. 6, p. 855–864, 2005.

XIE, H.; WANG, J.; XI, T.; LIU, Y.; AI, F.; WU, Q. . Thermal conductivity enhancement of suspensions containing nanosized alumina particles. **Journal of Applied Physics**, v. 91, n. 7, p. 4568–4572, 2002.

XUAN, Y.; LI, Q. Heat transfer enhancement of nanofluids. **International Journal of Heat and Fluid Flow**, v. 21, n. 1, p. 58–64, 2000.

XUE, J.; SHI, P.; ZHU, L.; DING, J.; CHEN, Q.; WANG, Q. A modified captive bubble method for determining advancing and receding contact angles. **Applied Surface Science**, v. 296, p. 133–139, 2014.

YUAN, Y.; LEE, T. R. Contact Angle and Wetting Properties. **Surface Science Techniques**, v. 51, 2013.