

CENTRO FEDERAL DE EDUCAÇÃO TECNOLÓGICA DE MINAS GERAIS
Diretoria de Pesquisa e Pós-Graduação
Programa de Pós-Graduação em Engenharia da Energia

Paulo Henrique dos Santos Souza

Avaliação das propriedades termodinâmicas do HFO1234yf sob regime de
nanofluido com adição de partículas de SiO₂, TiO₂ e ZnO

Belo Horizonte
2018

Paulo Henrique dos Santos Souza

Avaliação das propriedades termodinâmicas do HFO1234yf sob regime de nanofluido com adição de partículas de SiO_2 , TiO_2 e ZnO

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-graduação em Engenharia da Energia, Em Associação Ampla entre o Centro Federal de Educação Tecnológica de Minas Gerais e a Universidade Federal de São João Del-Rei, como requisito parcial para a obtenção do título de Mestre em Engenharia da Energia.

Orientador: Prof^o. Dr^o. Evandro Fockink

Belo Horizonte
2018

S731a Souza, Paulo Henrique dos Santos
Avaliação das propriedades termodinâmicas do HFO1234yf sob regime de nanofluido com adição de partículas de SiO₂, TiO₂ e ZnO / Paulo Henrique dos Santos Souza. – 2018.
137 f.: il., gráfs, tabs.

Dissertação de mestrado apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia da Energia em associação ampla entre a UFSJ e o CEFET-MG.

Orientador: Evandro Fockink Silva.
Banca examinadora: Evandro Fockink Silva, Raphael Nunes e Ralney Nogueira de Faria.

Dissertação (mestrado) – Centro Federal de Educação Tecnológica de Minas Gerais.

1. Refrigeração – Teses. 2. Nanofluidos – Teses. 3. Refrigerantes – Propriedades térmicas – Teses. I. Silva, Evandro Fockink. II. Centro Federal de Educação Tecnológica de Minas Gerais. III. Universidade Federal de São João del-Rei. IV. Título.

CDD 621.564

Avaliação das propriedades termodinâmicas do HFO1234yf sob regime de nanofluido com adição de partículas de SiO₂, TiO₂ e ZnO

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-graduação em Engenharia da Energia, Em Associação Ampla entre o Centro Federal de Educação Tecnológica de Minas Gerais e a Universidade Federal de São João Del Rei, como requisito parcial para a obtenção do título de Mestre em Engenharia da Energia.

Aprovado em, 19 de outubro de 2018.

Banca Examinadora

Profº. Drº. Evandro Fockink Silva

Profº. Drº. Raphael Nunes

Profº. Drº Ralney Nogueira de Faria

Profº. Drº.

Profº. Drº.

DEDICATÓRIA

Dedico primeiramente a Deus, por me dar saúde, serenidade, perseverança e uma estrutura boa para que pudesse desenvolver esse trabalho. À minha mãe, Eunice (in memoriam), meu pai, Rubens, e minha irmã, Patrícia, que tanto me apoiaram e me incentivaram durante toda minha jornada acadêmica. À Daphne, minha noiva, por sempre me incentivar e compreender minhas ausências. À minha madrinha, Euza (in memoriam), e minhas tias Elizete, Elizabeth, Tereza e minha prima, Priscila, por todo carinho e suporte dado.

AGRADECIMENTOS

Uma dissertação de mestrado não é somente o resultado do trabalho de seu autor, mas sim de pessoas que mesmo em pequenas parcelas contribuíram para que fosse realizado. Portanto, quero agradecer a todos que estiveram presentes nessa caminhada. Em especial, gostaria de agradecer ao meu professor e orientador Evandro Fockink, pela orientação e paciência.

Ao Marcos Lins, secretário do mestrado, pela ajuda, dicas e apoio dado. Pelos controladores do LPLC Cefet-MG, que me permitia, permanecer depois do horário de funcionamento no laboratório, seja escrevendo esse trabalho ou estudando para alguma disciplina.

Aos professores Paulo Barbieri, Daniel Castro e Frederico e André, pela formação acadêmica de excelência.

EPÍGRAFE

*“Fé em Deus, que ele é justo, nunca se esqueça,
Na guarda guerreiro, levante a cabeça,
Onde estiver, seja lá como for,
Tenha fé, porque até no lixão nasce flor.”*
(Brown)

RESUMO

O presente trabalho busca investigar o fluido refrigerante HFO1234yf, sob a condição de nanofluido, com adição de partículas de SiO_2 , TiO_2 e ZnO , com o objetivo de estimar através de correlações, os valores da velocidade de sedimentação, condutividade térmica, viscosidade dinâmica, massa específica, calor específico e CTC (escoamento laminar monofásico e bifásico), para que, ao final, as comparassem com os valores encontrados para o R-134a puro. As propriedades termofísicas foram calculadas utilizando correlações ajustadas para nanorefrigerantes, considerando o fluido em fase líquida e vapor, nas temperaturas de 283K a 323K, nanopartículas de 5nm a 50nm e concentrações de 1% a 6%. Com isso verificou-se que as propriedades resultaram em uma melhoria mais significativa nos nanofluidos com concentrações de nanopartículas de 6%, com diâmetros de 5nm, principalmente para HFO1234yf-ZnO. Esse, no entanto, superou os valores do R-134a puro, em todas as propriedades, com exceção da condutividade térmica e o CTC para regime laminar monofásico. Por fim, concluiu-se que mesmo com a sedimentação eminente das nanopartículas, o incremento das nanopartículas mostraram ser uma alternativa, em termos de desempenho, para sistemas de refrigeração, em virtude da melhoria das propriedades termofísicas dos nanofluidos.

Palavras-Chaves: Hidrofluorolefinas, R-134a, HFO1234yf, nanofluidos, propriedades termofísicas.

ABSTRACT

The present work investigates the refrigerant coolant HFO1234yf, under the condition of nanofluid, with addition of SiO_2 , TiO_2 e ZnO particles, in order to estimate the sedimentation velocity, thermal conductivity, dynamic viscosity, density, specific heat and CTC (single phase and biphasic laminar flow), order to compare them with the values found for the pure R-134a. The thermophysical properties were calculated using adjusted correlations for nanorefrigerants, considering fluid in liquid phase and steam, at temperatures of 283K to 323K, nanoparticles of 5nm to 50nm and concentrations of 1% to 6%. With this, it was verified that the properties had a more significant improvement in the nanofluido with concentrations of nanoparticles of 6%, with diameters of 5nm, mainly for HFO1234yf-ZnO. This, however, exceeded the values of the pure R-134a in all properties except for the thermal conductivity and the CTC for single-phase laminar flow. Finally, it was concluded that, even with the eminent sedimentation of the nanoparticles, the increase of the nanoparticles showed to be an alternative in terms of desempenho for refrigeration systems, due to the improvement of thermo-physical properties of the nanofluids.

Keywords: Hidrofluorolefins, R-134a, HFO1234yf, nanofluids, themophysical properties

LISTA DE ILUSTRAÇÕES

Figura 1: Mecanismo de destruição da camada de ozônio.....	26
Figura 2: O funcionamento do efeito estufa.	30
Figura 3: A molécula de uma hidrofluorolefina (2,3,3,3 – tetrafluoroprop-1-eno) como molécula halogenada do hidrocarboneto (propeno).	35
Figura 4: Quadro comparativo dos valores LFL de alguns fluidos refrigerantes.	39
Figura 5: Valores para a condutividade térmica para o HFO-1234 e R-134a em função da temperatura (na pressão de saturação).	41
Figura 6: Valores da viscosidade dinâmica em função da temperatura para o HFO-1234 e R-134a (na pressão de saturação).	42
Figura 7: Valores para o calor específico à pressão constante em função da temperatura para o HFO-1234 e R-134a (na pressão de saturação).	43
Figura 8: Valores da tensão superficial (líquido saturado) em função da faixa de temperatura para o HFO-1234yf e R-134a (na pressão de saturação).	44
Figura 9: Valores da massa específica em função da faixa de temperatura para o HFO-1234yf e R-134a (na pressão de saturação).....	45
Figura 10: Valores da massa específica em função da faixa de temperatura para o HFO-1234yf e R-134a na fase vapor (na pressão de saturação).	45
Figura 11: Valores da pressão de vapor do HFO-1234yf e o R-134a em função da temperatura.	46
Figura 12: Valores do calor latente de vaporização do HFO-1234yf e o R-134a em função da temperatura.	47
Figura 13: Nanocamada em volta das nanopartículas.	52
Figura 14: Nanocubo imaginário com nanopartículas inseridas.	54
Figura 15: Circuito térmico para as resistências térmicas do fluido base devido a sua condução e da nanopartícula devido à condução e convecção browniana.	55
Figura 16: Histograma resultante de uma análise PSD, para distribuição da porcentagem de clusters para cada diâmetro dos mesmos.....	63
Figura 17: Processo de geração de clusters em função da concentração, durante o escoamento do nanofluido.	64
Figura 18: Comparativo entre os modelos de Pak e Cho (1998) e Xuan e Roetzel (2000) em relação a desempenho na previsão de valores para o calor específico em função da concentração.	73

Figura 19: Comportamento da camada limite em um escoamento de regime laminar e turbulento.....	77
Figura 20: Desenvolvimento de um escoamento interno.....	78
Figura 21: Condutividade térmica (k) do SiO ₂ , TiO ₂ e ZnO em função da temperatura.	85
Figura 22: Calor específico (Cp) do SiO ₂ , TiO ₂ e ZnO em função da temperatura.	85
Figura 23: Escoamento externo à partícula em regime laminar com o número de Reynolds inferior a 1.....	88
Figura 24: Velocidade de sedimentação do SiO ₂ , TiO ₂ e ZnO no HFO-1234yf com nanopartículas de 5nm de diâmetro.....	91
Figura 25: Velocidade de sedimentação do SiO ₂ , TiO ₂ e ZnO no HFO-1234yf com nanopartículas de 50 nm de diâmetro.....	92
Figura 26: Exemplificação do Potencial Isoeletrônico	93
Figura 27: Condutividade térmica efetiva em função do diâmetro das nanopartículas para o nanofluido HFO-1234yf-SiO ₂ para concentração de 6% - (a) fase líquido e (b) fase vapor.	94
Figura 28: Condutividade térmica relativa em função da temperatura para os nanofluidos HFO-1234yf-SiO ₂ , HFO-1234yf-TiO ₂ e HFO-1234yf-ZnO com partículas de 5nm de diâmetro - (a) fase líquido e (b) fase vapor.	96
Figura 29: Condutividade térmica em função da concentração para os nanofluidos HFO-1234yf-SiO ₂ , HFO-1234yf-TiO ₂ e HFO-1234yf-ZnO com partículas de 5nm e 50nm de diâmetro, a 323K - (a) fase líquido e (b) fase vapor.	98
Figura 30: Viscosidade dinâmica em função da concentração para os nanofluidos HFO-1234yf-SiO ₂ , HFO-1234yf-TiO ₂ e HFO-1234yf-ZnO com partículas variando de 5nm a 50nm de diâmetro, na temperatura de 323K - (a) fase líquido e (b) fase vapor.	100
Figura 31: Viscosidade dinâmica em função do diâmetro para os nanofluidos HFO-1234yf-SiO ₂ , HFO-1234yf-TiO ₂ e HFO-1234yf-ZnO com partículas variando de 5nm a 50nm de diâmetro, para temperaturas entre 283K e 323K e concentração de 6% - (a) fase líquido e (b) fase vapor.....	101
Figura 32: Decrescimento da viscosidade dinâmica com o aumento da temperatura - (a) fase líquido e (b) fase vapor.	103
Figura 33: Viscosidade dos nanofluidos a base de HFO1234yf em comparação ao R-134a, na temperatura de 323K - (a) fase líquido e (b) fase vapor.	104
Figura 34: Massa específica dos nanofluidos HFO-1234yf-SiO ₂ , HFO-1234yf-TiO ₂ e HFO-1234yf-ZnO em função do diâmetro das nanopartículas, para concentrações de 1% e 6%, na temperatura de 303K - fase líquido	106
Figura 35: Massa específica dos nanofluidos HFO-1234yf-SiO ₂ , HFO-1234yf-TiO ₂ e HFO-1234yf-ZnO em função da temperatura, com partículas 50 nm de diâmetro e concentrações de 1% e 6% - (a) fase líquido e (b) fase vapor.	107

Figura 36: Massa específica dos nanofluidos HFO-1234yf-SiO ₂ , HFO-1234yf-TiO ₂ e HFO-1234yf-ZnO em função da concentração, com partículas de 5nm e 50 nm de diâmetro a um temperatura 323K - (a) fase líquido e (b) fase vapor.....	108
Figura 37: Redução do calor específico à pressão constante dos nanofluidos HFO-1234yf-SiO ₂ , HFO-1234yf-TiO ₂ e HFO-1234yf-ZnO em função do diâmetro, com concentração da 6% e temperatura de 323K, - (a) fase líquido e (b) fase vapor.	110
Figura 38: Calor específico à pressão constante dos nanofluidos HFO-1234yf-SiO ₂ , HFO-1234yf-TiO ₂ e HFO-1234yf-ZnO em função da temperatura, com partículas de 5nm de diâmetro e concentrações de 1% e 6% - (a) fase líquido e (b) fase vapor.....	112
Figura 39: Calor específico à pressão constante dos nanofluidos HFO-1234yf-SiO ₂ , HFO-1234yf-TiO ₂ e HFO-1234yf-ZnO em relação ao R-134a - (a) fase líquido e (b) fase vapor.....	113
Figura 40: Comparativo entre o aumento do coeficiente de transferência de calor convecção do HFO1234yf-SiO ₂ em função da temperatura - (a) fase líquido e (b) fase vapor.....	115
Figura 41: Comparativo entre o aumento do coeficiente de transferência de calor convecção do HFO1234yf-TiO ₂ em função da temperatura - (a) fase líquido e (b) fase vapor.....	116
Figura 42: Comparativo entre o aumento do coeficiente de transferência de calor convecção do HFO1234yf-ZnO em função da temperatura - (a) fase líquido e (b) fase vapor.....	117
Figura 44: CTC do HFO1234yf-TiO ₂ , HFO1234yf-SiO ₃ , HFO1234yf-ZnO em função do título de vapor, para a temperatura de 303K.....	119

LISTA DE TABELAS

Tabela 1: Cronograma de eliminação de SDO's pelo Tratado de Montreal para os países em desenvolvimento e a progressão no Brasil.....	27
Tabela 2: Prazos limites para eliminação dos HCFC's.....	29
Tabela 3: Principais HFO produzidos e suas utilizações.....	35
Tabela 4: Comparativo entre a toxicidade do HFO-1234yf e R-134a.	38
Tabela 5: Quadro comparativo entre as propriedades críticas do HFO-1234yf e do R-134a.	41
Tabela 6: Correlações matemáticas generalistas para cálculo da condutividade térmica em nanofluidos.	57
Tabela 7: Correlações generalistas para cálculo da viscosidade absoluta em nanofluidos. .	66
Tabela 8: Correlações generalistas para cálculo da massa específica em nanofluido.	71
Tabela 9: Correlações matemáticas para cálculo do calor específico em nanofluido.	74
Tabela 10: Correlações para cálculo do número de Nusselt para nanofluidos em escoamento monofásico.	80

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

Atm	Atmosfera
°C	Graus Celsius
CFC	Clorofluorcarbono
CTC	Coeficiente de transferência de calor por convecção
HCFC	Hidroclorofluorcarbono
UV-C	Ultravioleta-C
UV-B	Ultravioleta-B
SDO	Substâncias que Destroem a Camada de Ozônio
TC	Tetracloreto de carbono
HBFC	Hidrobromofluorcarbono
ONU	Organização das Nações Unidas
MDI	Inaladores de Dose Medida
PED	Países em Desenvolvimento
PD	Países Desenvolvidos
ASHRAE	American Society of Heating, Refrigerating and Air-Conditioning Engineers (Sociedade Americana de Engenheiros de Aquecimento, Refrigeração e Ar- Condicionado)
R-717	NH ₃ (Amoníaco ou Amônia)
HFC	Hidrofluorcarboneto
PFC	Perfluorcarbono
GWP	Global Warming Potential (Potencial de Aquecimento Global)
LCCP	Life Cycle Climate Desempenho (Ciclo de Vida de Desempenho do Clima)
ODP	Ozone Depletion Potential (Potencial de Destruição do Ozônio)
HC	Hidrocarboneto
R-600a	C ₄ H ₁₀ (Isobutano)
R-290	C ₃ H ₈ (Propano)
R-1270	C ₃ H ₆ (Propileno)
R-744	CO ₂ (Dióxido de Carbono)
HFO	Hidrofluorolefina
HFE	Hidrofluoréter
R-11	CCl ₃ F (Triclorometano)
R-12	CCl ₂ F ₂ (Diclorometano)
R-115	C ₂ F ₅ Cl (Ciclofluorcloroetano)
R-22	CHClF ₂ (Clorodifluormetano)
R-123	CH ₂ F ₂ (Difluormetano)

R-124	C_2HF_4Cl (2,2-Dicloro – 1,1,1-trifluoretano)
R-134a	$C_2H_2F_4$ (1,1,1,2-tetrafluoretano)
R-32	$C_2HF_3Cl_2$ (1,1,2-Dicloro – 1,1,1-trifluoretano)
R-218	C_3F_8 (Octafluoropropano)
UNFCCC	United Nations Framework Convention on Climate Change (Convenção-Quadro das Nações Unidas sobre Mudança do Clima)
COP	Coeficiente de Desempenho
HFO-1234yf	2,3,3,3 - tetrafluoroprop-1-eno
LCCP	Life Cycle Climate Desempenho (Desempenho Climático de Ciclo de Vida)
TFA	Trifluoroacetic Acid (Ácido Trifluoroacético)
PPM	Parte Por Milhão
NOEL	No Observed Effect Level (Nível de Efeito Não Observado)
NOAEL	No Observed Adverse Effect Level (Nível de Efeito Adverso Não Observado)
LOEL	Lowest Observed Effect Level (Menor Nível de Efeito Observado)
LFL	Lower Flammability Limit (Limite Inferior de Inflamabilidade)
K	Kelvin
ECS	Extended Corresponding State (Estado Correspondente Estendido)
CS	Corresponding State (Correspondente Estendido)
HTC	Heat Transfer Coefficient (Coeficiente de transferência de calor)
TXV	Thermal Expansion Valve (Válvula de expansão térmica)
CuO	Óxido de Cobre
Al_2O_3	Óxido de Alumínio
TiO_2	Dióxido de Titânio
SiO_2	Dióxido de Silício
CNT's	Carbon Nanotubes (Nanotubos de carbono)
MWCNT's	Multi-walled Carbon Nanotubes (Nanotubos de carbono com múltiplas paredes)
PSD	Particle Size Distribution (Distribuição por peso de partículas)
ZnO	Óxido de zinco

LISTA DE SÍMBOLOS

Nomeclatura

m	Massa [kg]
$\dot{m}$	Vazão mássica [kg/s]
h	Entalpia [kJ/kg]
k	Condutividade térmica [W/m K]
n	Fator de forma da nanopartícula
ρ	Massa específica do fluido base [kg/m ³]
C_p	Calor específico à pressão constante [J/(kg.K)]
V	Velocidade [m/s]
d	Diâmetro da nanopartícula [m]
g	Aceleração da gravidade [9,81 m/s ²]
T	Temperatura [K]
Re	Número de Reynolds
Pr	Número de Prandtl
k_b	Constante de Boltzmann [1,3807x10 ²³ J/ K]
d_{ref}	Diâmetro molecular do hidrogênio 2,9 Å [Angstroms]
v	Volume [m ³]
R	Resistência térmica total [K/W]
A	Área superficial [m ²]
Nu	Número de Nusselt
Pe	Número de Peclet
h	Coeficiente de transferência de calor por convecção [W/m ² K]
a	Difusividade térmica do fluido base [m ² /s]
P	Porcentagem da concentração de partículas para cada diâmetro imaginário [%]
n	Número médio de nanopartículas primárias em uma esfera de cluster
s	Capacidade máxima de empacotamento em uma esfera de cluster [%]
f	Fração de clusters no nanofluido
T	Temperatura [K]
V_v	Volume do vazio que envolve a nanocamada [m ³]
m	Massa [kg]
r	Raio [m]
N	Número de nanopartículas
P	Pressão [kPa]
x	Título de vapor

FT	Fator de impacto
G	Vazão mássica do nanorefrigerante [Kg/s]

Simbolos gregos

ϕ	Fração de volumétrica [%]
ψ	Esfericidade da nanopartícula
Δ	Constante de forma para formulação de Bruggeman
μ	Viscosidade dinâmica [$\mu\text{Pa}\cdot\text{s}$]
v_{Br}	Velocidade Browniana [m/s]
ω	Fator de relaxamento da nanopartícula empacotada
η	Viscosidade intrínseca [$\mu\text{Pa}\cdot\text{s}$]
ϕ_m	Volume máximo de fração de nanopartículas para que o fluido ocorra ou fração máxima de empacotamento
ϕ_{ecs}	Fração efetiva de esferas de clusters formadas durante a formação da nanocamada
β_r	Razão entre a espessura da nanocamada e o diâmetro médio dos clusters no nanofluido
δ	Espessura da nanocamada [nm]
σ	Difusividade [m^2/s]
ρ	Massa específica do efetiva do nanofluido [kg/m^3]
β	Coeficiente de expansão térmica [K^{-1}]

Subscritos

lv	Líquido-vapor
v	Vapor
sed	Sedimentação
fr	Congelamento
br	Browniano
bbf	Ebulição do fluido base
ref	Molecular do hidrogênio
cond	Condução
p,eq	Equivalente para nanopartículas não-esféricas
n.esf	Não-esférica
conv	Convecção
p	Partícula

esf	Esférica
bf	Fluido base
c	Clusters
cs	Esferas de clusters
ins	Nanopartículas primárias presentes nos clusters
li	Limite interfacial
eff	Efetiva do nanofluido
0	Ambiente (300K)
ns	Nanoestrutura
ecn	Convecção do nanofluido
mono	Monofásico
bi	Bifásico

SUMÁRIO

DEDICATÓRIA.....	6
AGRADECIMENTOS	7
EPÍGRAFE	8
RESUMO	9
ABSTRACT	10
LISTA DE ILUSTRAÇÕES	11
LISTA DE TABELAS	14
LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS	15
LISTA DE SÍMBOLOS.....	17
SUMÁRIO	20
1 INTRODUÇÃO	23
1.1 Objetivo	23
1.2 Revisão bibliográfica	24
1.3 Metodologia	24
1.4 Resultados.....	24
2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....	25
2.1 A camada de ozônio e diretrizes criadas para sua preservação	25
2.1.1 Convecção de Viena e o Tratado de Montreal	26
2.1.2 Protocolo de Kyoto	29
2.2 Fluidos refrigerantes.....	31
2.2.1 Os refrigerantes naturais	31
2.2.2 Os refrigerantes sintéticos.....	33
2.2.3 As misturas (<i>blends</i>).....	36
2.3 O HFO-1234yf	36
2.3.1 Aspectos Ambientais	36
2.3.2 Toxicidade	37
2.3.3 Inflamabilidade	38
2.3.4 Aspectos Tribológicos e Afinidade química	40
2.3.5 Características termodinâmicas do HFO-1234yf em comparação as do R-134a	40
2.4 Nanorrefrigerantes.....	48
2.4.1 Preparação dos nanorrefrigerantes	49
2.4.2 Sedimentação em nanofluidos	50
2.5 Correlações para estimativa dos valores de alguma propriedades termofísicas dos nanofluidos	51
2.5.1 Condutividade térmica.....	51
2.5.2 Viscosidade dinâmica.....	61

2.5.3	Massa específica.....	69
2.5.4	Calor específico à pressão constante	72
2.5.5	Coeficiente de transferência de calor de convecção (CTC)	77
2.6	Considerações finais do capítulo	83
3	Metodologia.....	84
3.1	Escolha e propriedades termofísicas das nanopartículas.....	84
3.2	Metodologia e considerações adotadas para cálculo das propriedades termofísicas para HFO-1234yf-ZnO, HFO-1234yf-TiO ₂ , HFO-1234yf-SiO ₂	86
3.2.1	Considerações para a velocidade de sedimentação	87
3.2.2	Considerações extras para o cálculo da condutividade térmica.....	88
3.2.3	Considerações extras para o cálculo da viscosidade dinâmica.....	88
3.2.4	Considerações extras para o cálculo da massa específica e calor específico	88
3.2.5	Considerações para o cálculo CTC em escoamento interno laminar monofásico	89
3.2.6	Considerações para o cálculo CTC em escoamento interno laminar bifásico (ebulição convectiva)	89
4	Resultados e Discussão.....	91
4.1	Resultados para a velocidade de sedimentação	91
4.2	Resultados para a condutividade térmica	94
4.3	Resultados para a viscosidade dinâmica.....	99
4.4	Resultados para a massa específica	105
4.5	Resultados para calor específico à pressão constante.....	109
4.6	Resultados para CTC em escoamento interno laminar monofásico, na fase líquido e fase vapor	114
4.7	Resultados para CTC em escoamento interno bifásico (ebulição convectiva).....	118
5	CONCLUSÃO.....	120
6	REFERÊNCIAS	121
Apêndice a – Resultados para as propriedades estudadas para os fluidos puros HFO-1234yf e R-134a, e para os nanofluidos HFO-1234yf-SiO ₂ , HFO-1234yf-TiO ₂ e HFO-1234yf-ZnO		133

1 INTRODUÇÃO

Tendo em vista a grande preocupação com o meio ambiente, em 2006, o Parlamento Europeu emitiu a Diretiva 2006/40/CE que proíbe as vendas de carros novos que utilizem refrigerantes com Global Warming Potential (GWP) superior a 150 em 2017. Diante disso, surge como uma alternativa a hidrofluoroolefina 2,3,3,3-tetrafluorpropeno (HFO-1234yf) substituindo os refrigerantes a base de hidrofluorcarbonetos, principalmente o 1,1,1,2-tetrafluoroetano (HFC-134a), mais usado em sistemas de refrigeração de veículos motores, mas não deixando de ser utilizado em outros sistemas de ar condicionado, devido as suas propriedades semelhantes e seu baixo GWP. (AKASAKA et al., 2010).

De acordo com Akasaka et al. (2010), as propriedades termofísicas do refrigerante e sua capacidade de transferência de calor durante fase mista (líquido-vapor) são o parâmetros-chave para estimar a viabilidade do uso deste novo refrigerante em ar condicionados móveis. Lee et al. (2011) mencionam que o coeficiente de desempenho (COP) do HFO-1234yf, ou seja, a razão entre o calor retirado do sistema e o trabalho do compressor é 2,7% inferior ao do R-134a (nas temperaturas de saída do condensador de 7°C e na saída do evaporador de 45°C).

Segundo Alawi e Sidik (2014), a condutividade térmica do fluido refrigerante é a propriedade que mais influencia no aumento do desempenho de um sistema de refrigeração. Com isso, adição de nanopartículas ao fluido refrigerante puro, tornando-o um nanorefrigerante, se torna uma alternativa para o incremento da condutividade térmica, aumentando consequentemente a taxa de transferência de calor (JIANG et al., 2009). Porém, além da transferência de calor, a lubrificidade é uma outra característica que influencia diretamente o COP, sendo influenciadas diretamente pela viscosidade, massa específica e capacidade calorífica que, no entanto, também são alteradas pela presença das nanopartículas.

1.1 Objetivo

Este trabalho busca investigar a influência das nanopartículas de SiO₂, TiO₂ e ZnO nas propriedades termodinâmicas do fluido refrigerante HFO-1234yf, com a finalidade de compará-las às do fluido R-134a. Assim, esse estudo consiste em uma revisão bibliográfica de correlações existentes para nanorefrigerantes, das quais servem de referência para cálculo dos novos valores das propriedades: condutividade térmica, viscosidade, calor específico, massa específica, velocidade deposição e os coeficientes de transferência de calor por convecção (CTC) em regime monofásico e bifásico.

1.2 Revisão bibliográfica

A revisão bibliográfica apresenta:

- Um breve histórico da evolução do ar condicionado, seguido dos protocolos e tratados ambientais que levaram a escolha do HFO-1234yf como o fluido a ser pesquisado nesse trabalho;
- As características termofísicas e químicas pertinentes a esse refrigerante;
- Os conceitos básicos sobre nanopartículas e nanofluidos;
- As propriedades termofísicas: velocidade de deposição, condutividade térmica, viscosidade, massa específica, calor específico e uma breve consideração sobre coeficiente de transferência de calor por convecção (em escoamento interno laminar monofásico e bifásico) do HFO-1234yf-SiO₂, HFO-1234yf-TiO₂ e HFO-1234yf-ZnO;
- As principais correlações existentes para cálculo dessas propriedades.

1.3 Metodologia

A metodologia descreve os métodos e correlações utilizadas. Para isso, os dados são calculados levando em consideração a temperatura do fluido de 283K e 323K, concentração de nanopartículas no fluido de 1 a 6%, com diâmetros de 5 a 50 nm. Os intervalos de valores são alterados para se adequarem as condições de validade de cada correlação. Para esse cálculo é utilizado programa *Microsoft Excel* com auxílio de *VBA (Visual Basic for Applications)* e o *EES*

1.4 Resultados

No resultado, os valores das propriedades termofísicas pesquisadas para cada modelo de nanorefrigerante são analisadas separadamente, verificando a influência da temperatura do fluido base, do diâmetro, concentração e tipo das nanopartículas. Ao final, os valores encontrados para cada propriedade de cada nanorefrigerante são comparados as do R-134a puro, com o objetivo de parametrizar os ganhos e perdas das propriedades de cada nanofluido, definindo o modelo de nanorefrigerante com melhor aproveitamento.

2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

Esse capítulo apresenta os aspectos ambientais e políticos que fomentaram esse trabalho. Nele são apresentados os conceitos básicos sobre o HFO1234yf e o R-134a e as correlações para estimativa de cada uma das propriedades termofísicas, em regime de nanofluidos.

2.1 A camada de ozônio e diretrizes criadas para sua preservação

O ozônio (O_3) é um gás formado a partir do oxigênio (O_2) presente na atmosfera ao absorver a radiação UV-C proveniente do sol, principalmente sobre os trópicos, onde a essa radiação é mais intensa. O ozônio que envolve a terra está presente em altitudes de 15 a 50 quilômetros, sendo que as maiores concentrações estão em altitudes entre 15 e 35 quilômetros, absorvendo a maior parte da radiação UV-B (LEUN, 2004).

A camada difusa de ozônio que envolve a terra, absorve 99 por cento da radiação solar em comprimentos de onda menores que 320 nanômetros. As altas intensidades desta radiação ultravioleta são prejudiciais a todas as formas de vida. [...] A relação entre o esgotamento do ozônio e o aumento da radiação ultravioleta varia com a latitude, a época do ano e alguns outros fatores. Segundo cientistas, 5% de diminuição da camada de ozônio produziria um aumento de 10% na radiação. (M et al., 1974, p.1).

Segundo o documentário da NASA, *Big one holes head for extinction by 2040* (2015), no início da década de 1970, foi constatado que os CFC's e HCFC's eram extremamente prejudiciais a camada de ozônio, culminando no descobrimento do buraco nela em 16 de maio de 1985.

Um estudo da *United Nations Environment Programme e Environmental Effects Assessment Panel* (2011), citou que alteração e deterioração da camada de ozônio pode aumentar a possibilidade de ocorrências de diversos tipos de cânceres de pele, além de diabetes e outras disfunções fisiológicas em humanos. No ecossistema terrestre, os efeitos vão da alteração do regime de chuvas e circulação de ar e até a extinção de algumas espécies de seres vivos. Por esses, motivos o Tratado de Montreal foi assinado em 1987 por vários países, sendo esse o primeiro grande acordo antes do Protocolo de Kyoto em 1994, onde já abordava o problema do aquecimento global.

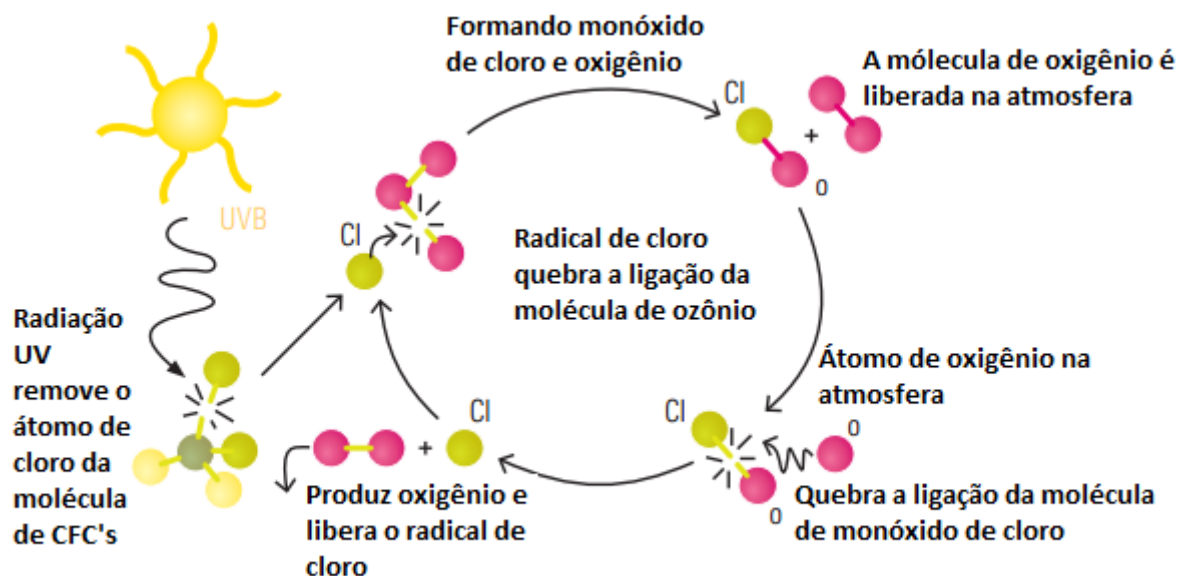
2.1.1 Convecção de Viena e o Tratado de Montreal

Em 22 de março de 1985, representantes de várias nações se reuniram em Viena, capital da Áustria, em caráter político e científico, para discutir o problema do buraco na camada de ozônio, descoberto oficialmente no ano anterior. Como resultado dessa reunião, em setembro de 1987, foi então assinado o Tratado de Montreal ligado à Organização das Nações Unidas (ONU), no qual objetivou criar diretrizes para que os países reduzissem o consumo e produção de elementos que potencializassem a deterioração da camada de ozônio, denominadas “substâncias que destroem a camada de ozônio” (SDO's) (MINISTÉRIO DO MEIO AMBIENTE, 2016). Esses elementos são:

- Clorofluorcarbonos (CFC's);
- Hidrofluorcarbonos (HCFC's);
- Hidrocarbonetos halogenados;
- Brometo de metila;
- Metilclorofórmio;
- Hidrobromofluorcarbonos (HBFC's).

A Figura 1 ilustra o processo de destruição da camada de ozônio em função dos CFC's.

Figura 1: Mecanismo de destruição da camada de ozônio.



Fonte: IBAMA (2008).

As diretrizes protocoladas começaram a entrar em vigor no dia 1 de janeiro de 1989, mas, respeitando o “princípio das responsabilidades comuns, porém diferenciadas”, os prazos limites para eliminação de cada um dos itens citados são diferenciados entre os países desenvolvidos e subdesenvolvidos, sendo que os prazos para os desenvolvidos são menores (UNITED NATIONS ENVIRONMENT PROGRAMME, 2014). O Brasil entrou nesse tratado em 06 de Junho de 1990, por meio do Decreto 99.280. (MINISTÉRIO DO MEIO AMBIENTE, 2016), tendo em 2015 cumprido todas as metas estipuladas pelo Protocolo de Montreal e seus reajustes, como mostra a Tabela 1.

Tabela 1: Cronograma de eliminação de SDO's pelo Tratado de Montreal para os países em desenvolvimento e a progressão no Brasil.

Anexo do Protocolo de Montreal	SDO	Cronograma de Eliminação do Protocolo de Montreal	Eliminação brasileira
Anexo A (diz respeito aos CFC's e hidrocarbonetos halogenados) Anexo B (diz respeito a outros tipos de CFC's, TC e metil clorofórmio)	CFC	1999 - Congelado 2005 – 50% 2007 – 85% 2010 – 100%	2001 – somente permitido para o setor de serviço de equipamentos de refrigeração, MDI's, reagentes e pesquisa científica. 2007 – somente permitido para MDIs, agente de processos químico e analítico e como reagente em pesquisas científicas. 2010 – 100%.
Anexo A (diz respeito aos CFC's e hidrocarbonetos halogenados)	Hidrocarboneto halogenado	2002 - Congelado 2005 – 50%	2001 – permitido para extinção de incêndio na navegação aérea e marítima, aplicações militares, acervos culturais centrais de geração de energia elétrica e nuclear, e em plataformas marítimas de extração de petróleo.

		2010 – 100%	2010 – 100%.
Anexo B (diz respeito a outros tipos de CFC's, TC e Metil clorofórmio)	TC	2005 – 85% 2010 – 100%	2001 – 100% (fora para uso em reações químicas)
Anexo B (diz respeito a outros tipos de CFC's, TC e Metil clorofórmio)	Metil Clorofórmio	2003 – Congelado 2005 – 30% 2010 – 70% 2015 – 100%	2001 – 100%.
Anexo EB (diz respeito ao brometo de metila)	Brometo de Metila (fins agrícolas)	2002 – Congelado 2005 – 20% 2015 – 100%	2007 – 100% (fora uso em quarentena e pré-embarque de commodities agrícolas).
Anexo C (diz respeito aos HCFC's, HBFC's e ao Bromoclorometano)	HCFC's	2013 – congelado 2015 – 10% 2020 – 35% 2025 – 67,5% 2030 – 97% 2040 – 100%	2015 – 10%

Fonte: United Nations Environment Programme (2014) e Ministério do Meio Ambiente (2016).

Os HCFC's por terem uma maior empregabilidade no mercado e serem pouco menos nocivos que os CFC's, possuem um prazo maior para serem extintos, como mostra a Tabela 2.

Tabela 2: Prazos limites para eliminação dos HCFC's.

Países	Linha de Base	Congelamento	2010	2015	2020	2025	2030	2040
PED	Consumo: 2009	2013	-	10,00%	35,00%	67,50%	97,50%	100,00%
	Produção: 2010							
PD	Consumo: Consumo de HCFC em 1989 + 2,8% do Consumo de CFC's em 1989	1996	75,00%	90,00%	99,50%	-	100,00%	-
	Produção: Média da produção de HCFC's de 1989 + 2,8% da produção de CFC's em 1989							
1	Limite para as partes do PD encaminharem a possibilidade ou necessidade de uso essencial e revisarem 0,5% para serviço;							
2	Limite para as partes do PED encaminharem a possibilidade ou necessidade de uso essencial;							
3	Limite para os países PED revisarem a necessidade de 2,5% para serviços para os PED.							

Fonte: Ministério do Meio Ambiente (2016).

2.1.2 Protocolo de Kyoto

Segundo Anderson et al. (2016), o efeito estufa é um fenômeno natural, no qual é responsável por manter o planeta aquecido. Para isso, a radiação solar entra sem obstáculos na atmosfera e aquece a superfície da Terra. No entanto, parte dessa energia é reemitida como infravermelhos, sendo grande parte retida pelo CO₂ e vapor de água na atmosfera mantendo-a aquecida, como mostra a Figura 2. Sem este efeito estufa natural, a temperatura média da superfície cairia para cerca de -21°C, valor esse, muito inferior aos habituais 14°C.

Figura 2: O funcionamento do efeito estufa.



Fonte: Apolo11 (2007).

O excesso de CO_2 aumenta a retenção de calor na atmosfera ocasionando o tão falado “aquecimento global”, que altera significativamente o clima e os ciclos biológicos do planeta.

O Protocolo de Kyoto foi um acordo criado na *United Nations Framework Convention on Climate Change (UNFCCC)* na cidade de Kyoto, no Japão em dezembro de 1997, mas que entrou em vigor somente em 16 fevereiro de 2005. O objetivo principal desse protocolo é de estabilizar a concentração de gases do efeito estufa na atmosfera, a fim de evitar alterações climáticas globais. As regras e requerimentos foram acordados na Convenção de Marrakesh em 2001, porém, foram formalmente adotadas e estabelecidas na Convenção de Montreal em 2005 (UNITED NATIONS FRAMEWORK CONVENTION ON CLIMATE CHANGE, 2008).

De acordo com United Nations (1998), os gases do efeito estufa são:

- Dióxido de Carbono (CO_2);
- Metano (CH_4);
- Óxido Nitroso (N_2O);
- HFC's;
- Perfluorcarbonos (PFC's);

- Hexafluoreto de Enxofre (SF₆).

A primeira exigência para que Protocolo de Kyoto, na Convenção de Montreal em 2005, entrasse em vigor era de que, no mínimo 55% do total de países membros da convenção, responsáveis por 55% das emissões de 1990, assinassem o acordo. Assim, no período compreendido entre os anos de 2008 e 2012, 37 países industrializados e a União Europeia se comprometeram a baixar a emissão desses gases do efeito estufa 5%, mas somente 37 países dos 191 acordantes cumpriram o acordado, sendo a maioria desses integrantes da União Europeia, (MINISTÉRIO DO MEIO AMBIENTE, 2016). Por isso é tão importante a pesquisa por sistemas menos agressivos ao meio ambiente (TUFFANI, 2015), tendo em vista que a meta global aumentou, visando agora a redução da temperatura global de 3°C para 1,5°C até o ano de 2100, com redução imediata das emissões globais dos gases causadores do efeito estufa em 80%, entre os anos 2020 e 2050 (UNITED NATIONS ENVIRONMENT PROGRAMME, 2015).

2.2 Fluidos refrigerantes

Desde o advento dos sistemas de refrigeração no ano de 1800, sempre houve a preocupação em encontrar um fluido refrigerante para uso que possuísse boas características termodinâmicas e adaptativas. Inicialmente, os primeiros refrigerantes utilizados foram a amônia e o dióxido de carbono, pertencentes ao grupo denominado “refrigerantes naturais”, que, no entanto, possuem desvantagens funcionais como inflamabilidade e toxicidade (LORENTZEN, 1994).

Segundo Peixoto (2010), devido ao grande número de acidentes ocorridos na década de 1920 com alguns representantes do grupo citado, principalmente com o fluido refrigerante cloreto de metila, três corporações americanas acabaram se unindo para procurar um que fosse mais seguro para utilização. Como resultado, em 1928 surgem os primeiros representantes da nova classe de refrigerantes nomeada como “sintética”, os CFC’s e HCFC’s. Além desses, ainda surgiram as “misturas” ou *blends*, que são o resultado da fusão de um ou mais fluídos sintéticos ou não-sintéticos, a fim de atingir propriedades operacionais otimizadas (PEIXOTO, 2010).

2.2.1 Os refrigerantes naturais

Esse grupo de refrigerantes é representado por substâncias como o ar, água, azoto, amônia, hidrogênio, hélio, hidrocarbonetos e carbono, dióxido de sódio (LORENTZEN, 1994). Segundo Peixoto (2010), os principais representantes dessa classe são a amônia, dióxido de

carbono e vários hidrocarbonetos, e esses, são conhecidos por ter ODP igual a zero, assim como valores irrisórios de GWP.

As evoluções e inovações tecnológicas ajudaram no reconhecimento dos "refrigerantes naturais" como uma solução segura e econômica para aplicações em muitos setores. Por causa de impactos ambientais mínimos e por serem mais apropriados numa perspectiva de desenvolvimento tecnológico sustentável, os sistemas de refrigeração com refrigerantes naturais poderiam ter um papel importante no futuro em muitas aplicações. (PEIXOTO, 2010).

2.2.1.1 Amônia

A amônia ou amoníaco, é o mais antigo fluido refrigerante utilizado, depois da água, em sistemas de térmicos de refrigeração por compressão. Segundo a norma de nomenclatura para fluidos refrigerantes da ASHRAE, esse composto formado basicamente por nitrogênio e oxigênio, é conhecido como R-717 (PEIXOTO, 2010). Segundo Cleto (2008), a amônia que teve seu uso limitado da década de 1920, devido aos acidentes por ela originados, se tornou uma das melhores alternativas após o Tratado de Montreal em 1987. Apesar de tóxica, ela é até 50 vezes menos letal que o gás cloro, tendo seu limite inferior de ignição de 15.5% em volume, possui um custo de aquisição relativamente baixo, uma alta eficiência e GWP de zero (LORENTZEN, 1994). Esses fatores contribuem para a utilização desse gás em sistemas compactos e seguros de refrigeração.

2.2.1.2 Hidrocarbonetos

Os hidrocarbonetos (HC's) são novas alternativas para substituição dos CFC's, HCFC's e HFC's. Segundo Venkatarathnam e Murthy (2012), apesar de uma média inflamabilidade, esses refrigerantes possuem características positivas como uma boa estabilidade química, e um baixo GWP e ODP. Os mais HC's mais utilizados para fins de refrigeração são isobutano (R-600a) e propano (R-290), propileno (R-1270) e suas misturas.

2.2.1.3 Dióxido de carbono

De acordo com Melo e Hermes (2008), o R-744 foi introduzido como fluido refrigerante em 1866 por Thaddeus Lowe e teve sua utilização até o advento dos CFC's, caindo em completo desuso na década de 1950. Porém, principalmente após as restrições do Protocolo

de Montreal e do Protocolo de Kyoto, ele retornou como potencial substituto em sistemas de refrigeração, principalmente em países com climas mais frios.

Esse refrigerante se destaca pela boa compatibilidade com lubrificantes, baixa inflamabilidade e toxicidade, e ODP e GWP iguais a zero e um, respectivamente (LORENTZEN, 1994). A maior desvantagem do CO₂ é que ele trabalha com pressões de 5 a 10 vezes a maioria dos fluidos, sendo necessário um cuidado no dimensionamento desses sistemas. Porém, ele se mostra totalmente funcional em pequenos sistemas de refrigeração (MELO e HERMES, 2008).

2.2.2 Os refrigerantes sintéticos

Os CFC's e HCFC's, foram os primeiros fluidos refrigerantes a representar esse grupo, e dominaram o mercado de refrigeração até a década de 1990, quando assim, começaram a ter sua produção reduzida até a extinção, devido ao advento do Protocolo de Montreal. Com isso foram criadas as classes dos HFC's. Além desses, ainda existe uma pequena "subcategoria" composta pelos HFO's, (ASHRAE, 2012), HFE's e PFC's (PEIXOTO, 2010).

2.2.2.1 Clorofluorcarbonos

Os CFC's são formados de cloro, flúor e carbono, sendo os seus principais representantes os refrigerantes R-11, R-12 e R-115. Além da baixa toxicidade e inflamabilidade e boa estabilidade química, esses fluidos possuíam uma ótima afinidade com grande maioria dos lubrificantes, sendo por isso, empregados tanto na refrigeração doméstica como na industrial, além de frigoríficos e ar condicionados automotivos (PEIXOTO, 2010).

2.2.2.2 Hidroclofluorcarbonos

Os HCFC's além do cloro, flúor e carbono, também possuem o hidrogênio em sua estrutura, por isso também possuem características similares as do CFC's, diferindo somente no nível de toxicidade e estabilidade química. As principais utilizações foram: a refrigeração comercial, armazenamento a frio, refrigeração de transporte, ar condicionado fixo e *chillers*, sendo seus principais representantes o R-22, R-123, e R-124 e misturas (*blends*) (NAIR-BEDOUELLE, BAGAI et al., 2015). Apesar de ainda serem amplamente utilizados, eles também estão com o tempo estipulado para serem extintos, devidos as exigências do Protocolo de Montreal (PEIXOTO, 2010).

2.2.2.3 Hidrofluorcarbonos

Os HFC's têm sido amplamente utilizados desde da década de 1990, devido à proibição e eliminação dos CFC's e HCFC's, e também à capacidade de substituição desses últimos em quase todas suas aplicações. Eles são formados por hidrogênio, cloro e carbono, e possuem uma baixa toxicidade, inflamabilidade e estabilidade química, apesar da má miscibilidade com lubrificantes mais comuns. Os principais representantes são o R-134a e o R-32 (PEIXOTO, 2010), que possuem uma grande diversidade de aplicações, principalmente sem sistemas de ar condicionado. No entanto, o uso desses tem sido restringido pelas diretrizes do Protocolo de Kyoto (ASHRAE, 2012).

2.2.2.4 Perfluorocarbonos

Eles representam outro grupo de fluorocarbonetos que contém cinco fluidos diferentes, no qual o R-218 é um deles, muito usado em mistura de fluidos (*blends*). Geralmente, os PFC's são muito estáveis, mas têm o GWP muito alto, não sendo ecologicamente funcionais (STARKE et al., 2005).

2.2.2.5 Hidrofluoréters

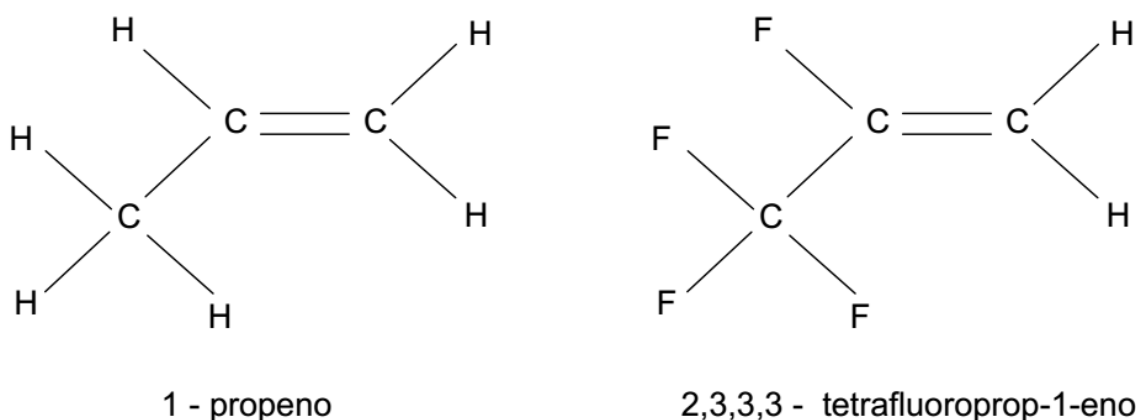
Os HFE têm várias aplicações, incluindo a sua utilização como substitutos dos CFC's HCFC's e PFC's (BRAVOA et al., 2011). Eles possuem um baixo ODP, mas alguns apresentaram em pesquisas valores muito altos de GWP (MYHRE et al., 1999), que, segundo Peixoto (2010), é uma das razões para a não aceitação plena desse grupo no mercado.

2.2.2.6 A Hidrofluorolefinas (HFO's)

Os HFO's, assim como os HFC's, são compostos químicos com hidrogênio, flúor e carbono em sua cadeia, porém esses são insaturados o que significa que eles têm pelo menos uma dupla ligação, sendo reconhecidos como alcenos ou olefinas. No caso, os compostos HFO são moléculas halogenadas, ou seja, compostos orgânicos provenientes dos hidrocarbonetos, mas com substituição de átomos de hidrogênio (um ou mais) por átomos de halogênios (flúor, cloro, bromo ou iodo) (DEPARTMENT OF ENERGY TECHNOLOGY OF KUNGLIGA TEKNISKA HOGSKOLAN, 2015).

A Figura 3, ilustra uma molécula da hidrofluorolefina HFO-1234yf (2,3,3,3 – tetrafluoropropeno), como uma molécula halogenada de propeno.

Figura 3: A molécula de uma hidrofluorolefina (2,3,3,3 – tetrafluoroprop-1-eno) como molécula halogenada do hidrocarboneto (propeno).



Fonte: Department of Energy Technology of Kungliga Tekniska Hogskolan (2015).

Os HFO's são compostos relativamente estáveis, devido a reatividade da ligação carbono-carbono, porém eles caracterizam-se por possuir um GWP inferior a 4 e ODP igual a zero, sendo assim, uma das principais razões para substituição dos fluidos refrigerantes HCFC's e HFC's. (DEPARTMENT OF ENERGY TECHNOLOGY OF KUNGLIGA TEKNISKA HOGSKOLAN, 2015). Os principais representantes desses fluidos, que já são produzidos, estão apresentados na Tabela 3:

Tabela 3: Principais HFO produzidos e suas utilizações.

Fluido Refrigerante	Fórmula	Utilização
HFO-1234yf	$\text{CF}_3\text{CF}=\text{CH}_2$	Ar Condicionado Automotivo ⁽¹⁾
HFO-1234ze(E)	trans- $\text{CF}_3\text{CH}=\text{CHF}$	Chillers ⁽²⁾
HFO-1336mzz(Z)	$\text{CF}_3\text{CH}=\text{CHCF}_3(\text{Z})$	Bombas de calor ⁽³⁾

Fonte: ¹ Lee and Jung (2011), ² Aspen Publishers (2012) ,³ Molésa, Navarro-Esbría, et al. (2014).

Além do citado, os HFO's possuem uma baixa toxicidade e baixa inflamabilidade (GREENPEACE INTERNATIONAL, 2016).

2.2.3 As misturas (*blends*)

Segundo Peixoto (2010), os *blends* são compostos de dois ou mais refrigerantes (HCFC's, HFC's, HC's e PFC's), a fim de gerar uma composição para utilização específica ou para substituírem outro fluido refrigerante específico em um sistema "retrofit". Eles são divididos em dois grupos: as misturas azeotrópicas, nas quais a fase líquida e vapor possuem a mesma composição a uma determinada pressão; e as zeotrópicas onde os componentes dentro da mistura mudam sua composição passando para fase líquida ou vapor.

2.3 O HFO-1234yf

De acordo com Russell et al. (2012), o denominado refrigerante da nova geração para aplicação em ar condicionado de veículos automotivos HFO-1234yf, já está sendo comercializado como substituto do R-134a. Alguns parâmetros e propriedades termodinâmicas serão analisados a seguir.

2.3.1 Aspectos Ambientais

O HFO-1234yf especificamente possuem o GWP igual 4 e ODP igual a 0, um tempo de vida na atmosfera de 11 dias e um *Life Cycle Climate Performance* (LCCP) melhor em até 20% que a do R-134a, que, no entanto, é considerado um valor aceitável (KOBAN, 2009). O LCCP é o cálculo das emissões de gases do efeito estufa de forma direta e indireta, desde sua fabricação até seu descarte, e no caso do HFO-1234yf é de cerca de 80kg/ano, considerando a sua utilização em um veículo automotivo. (MINOR e SPATZ, 2008).

Uma abordagem mais precisa incluiria uma avaliação do ciclo de vida, o impacto do descarte do equipamento em fim de vida e da energia associada à produção de refrigerante [...]. Este processo melhorado é referido como o LCCP do equipamento de refrigeração e de ar condicionado [...]. Permitindo a avaliação imparcial de alternativas de equipamentos variáveis com base nas necessidades específicas da localização e uso do equipamento, o LCCP é um método mais rigoroso de calcular o impacto do aquecimento global de qualquer produto [...]. Os cálculos do LCCP mostram os impactos do aquecimento global, devido às emissões diretas de gases de efeito estufa associadas ao consumo de energia do produto [...]. Em aplicações como a refrigeração doméstica e comercial e equipamentos de ar condicionado fixos e móveis com a menor classificação de LCCP produzem o menor

impacto do aquecimento global. (HEATCRAFT WORLDWIDE REFRIGERATION, 2010)

Uma característica negativa do HFO-1234yf é que, estando presente na atmosfera tende a encontrar com moléculas de água na atmosfera a formar o ácido trifluoracético (TFA) que, por ação de precipitação, acaba voltando ao solo, rios, lagos e oceanos. A alta concentração desse elemento causa muitos danos a ecossistemas aquáticos (GREENPEACE INTERNATIONAL, 2016).

2.3.2 Toxicidade

De acordo com o Minor e Spatz (2008), o refrigerante em questão possui uma baixa toxicidade, o que traz poucos riscos a humanos em condições ainda em média exposição, pertencendo a Classe A da Sociedade Americana de Engenheiros de Aquecimento, Refrigeração e Ar-Condicionado (ASHRAE).

A Tabela 4 mostra os dados encontrados nos testes realizados para averiguar a toxicidade do HFO-1234yf, mostrando que esse possui uma toxicidade inferior ao R-134a. O *No Observed Effect Level* (NOEL) significa a maior concentração ou quantidade de uma substância, encontrada por experiência ou observação, que não provoca alterações na morfologia, fisiologia e vida dos organismos-alvo em relação aos normais. O *No Observed Adverse Effect Level* (NOAEL) é a maior concentração encontrada que não provoca efeitos adversos de mesma natureza que o termo citado acima. O *Lowest Observed Effect Level* (LOEL) é a menor concentração capaz de causar qualquer alteração no organismo humano (U.S DEPARTMENT OF HEALTH AND HUMAN SERVICES, 2013).

Tabela 4: Comparativo entre a toxicidade do HFO-1234yf e R-134a.

Teste	HFO-1234yf	R-134a
Letalidade Aguda	Sem mortes até 400.000 ppm	Sem mortes até 359.700 ppm
Sensitividade Cardíaca	NOEL > 120.000 ppm	NOEL até 50.000 ppm
		LOEL 75.000 ppm
Inalação por 13 semanas	NOAEL até 50.000 ppm	NOAEL até 50.000 ppm
Toxicidade Genética	Não mutagênico	Não mutagênico
Alteração genômica com inalação por 13 semanas (Cancerígeno)	Sem alteração com valor de 50.000 ppm	Não testado
Toxicidade Ambiental	NOEL > 83 mg/L	NOEL > 100 mg/L

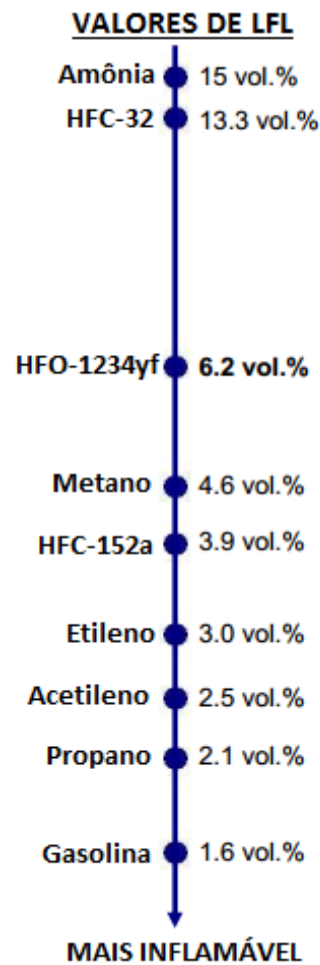
Fonte: Minor e Spatz (2008).

Deve-se ressaltar que em caso de pirólise desse fluido, ocorrerá a formação de gases tóxicos como monóxido de carbono, dióxido de carbono, compostos fluorados, haletos de hidrogênio e halogenetos de carbonila (HONEYWELL, 2008).

2.3.3 Inflamabilidade

O HFO-1234yf foi considerado ligeiramente inflamável, por possuir um Lower Flammability Level (LFL) de 6,2% em volume de ar para uma faixa de temperatura de 20 a 25°C, com uma velocidade de queima de 1,5cm/s. Deve-se ressaltar que, quanto menor a concentração em volume de ar, mais inflamável a substância será (MINOR e SPATZ, 2008), como mostra a Figura 4.

Figura 4: Quadro comparativo dos valores LFL de alguns fluidos refrigerantes.



Fonte: Minor e Spatz (2008).

Considerando um volume fechado de 12 litros de capacidade contendo o HFO-1234yf a uma concentração de 11% em volume de ar, a energia (centelha elétrica) necessária para que ele entre em ignição é de 10000 milijoules, valor de energia 100 vezes maior que o do fluido refrigerante R-32 (ASTM E681-04, 2004). O R-134a é considerável não inflamável, por isso ele não aparece na Figura 4.

Segundo Minor e Spatz (2008), considerando uma situação real em que o HFO-1234yf fosse submetido a uma chama de propano-oxigênio, o mesmo só entraria em ignição se estivesse misturado com polialquilenoglicol (lubrificante usado em compressores de sistemas que usam o R-134a), sob uma labareda com temperatura de no mínimo 900°C. Mesmo nessas condições o HFO-1234yf está na Classe A2L da ASHRAE (moderadamente inflamável) (MINOR e SPATZ, 2008).

2.3.4 Aspectos Tribológicos e Afinidade química

Segundo Minor e Spatz (2008), o HFO-1234yf possui uma boa afinidade com plásticos e elastômeros. Em um teste realizado esse fluido e o lubrificante PAG ND8, a 100°C por 2 semanas, verificou-se que as alterações estruturais e ganho/perda de massa foram mínimas para amostras de poliéster, nylon, polietileno, epóxi e poliamida, tendo o melhor resultado neste último componente. Para os elastômeros a compatibilidade foi dada como excelente, ou seja, não ocorreu desgaste do polímero após contato com o fluido.

De acordo com Akram et al. (2012), em seu experimento que utilizou um compressor com seus elementos construído em três materiais diferentes: ferro fundido cinzento, liga de alumínio Al390-T6 e liga de aço 52100, submetidos a nenhuma lubrificação, verificou-se que os valores de atrito do o HFO-1234yf com esses materiais foram muito inferiores ao R-134a, além de verificar a formação de uma camada passiva fluorada sobre a superfície do ferro fundido cinzento.

De acordo com Honeywell (2008) esse fluido possui uma solubilidade em água de 198,2 mg/l a 24 °C e apresenta uma pequena reatividade com magnésio, cobre e alumínio particulado.

2.3.5 Características termodinâmicas do HFO-1234yf em comparação as do R-134a

Tanaka e Higashi (2009), utilizando procedimentos experimentais, encontraram os parâmetros críticos para o fluido HFO-1234yf. Akasaka et al. (2010) buscando refinar os valores obtidos por Tanaka e Higashi (2009), utilizaram um modelo de *Extended Corresponding State* (ECS), proposto por Leland e Chapplear (1968). O princípio de *Corresponding State* (CS) decorre da observação de que as propriedades dos fluidos são semelhantes quando são escalonadas tomando como base suas temperaturas e massa específicas. O ECS consiste na modificação desse escalonamento, adicionando propriedades como a pressão (MCLINDEN et al., 2000). Os valores para o do HFO-1234yf e do R-134a são mostrados na Tabela 5.

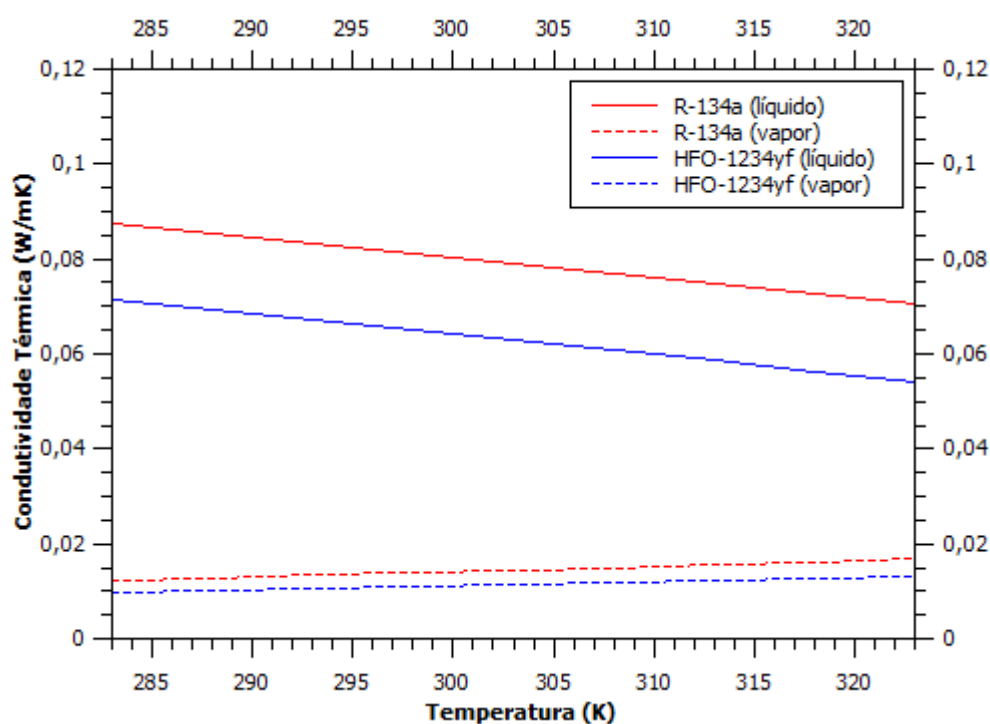
Tabela 5: Quadro comparativo entre as propriedades críticas do HFO-1234yf e do R-134a.

Propriedades	HFO-1234yf	R-134a
Massa Molar - M (g/mol)	144	102
Temperatura Crítica - T_c (K)	367,85	374,06
Pressão Crítica - P_c (MPa)	3,382	4,0593
Massa específica Crítica ($P=101,3$ kPa) - ρ_c (kg/m ³)	478±3	508
Ponto de evaporação - T_e (K)	243,55	246,926
Pressão de saturação - P_v (MPa) (a 298K)	0,673	0,665
Pressão de saturação - P_v (MPa) (a 353K)	2,43	2,63

Fonte: Tanaka e Higashi (2009), Akasaka et al. (2010), Incropera et al. (2007).

A condutividade térmica de um fluido refrigerante é a propriedade termodinâmica mais relevante em estudo relacionados a refrigeração, por ser a principal responsável pelo aumento do coeficiente de transferência de calor (MACAGNAN, 2015). Dessa forma, quanto maior for o valor da condutividade térmica, maior será o valor do coeficiente de transferência de calor. São mostrados na Figura 5, os valores para condutividade térmica para o HFO-1234 e R-134a.

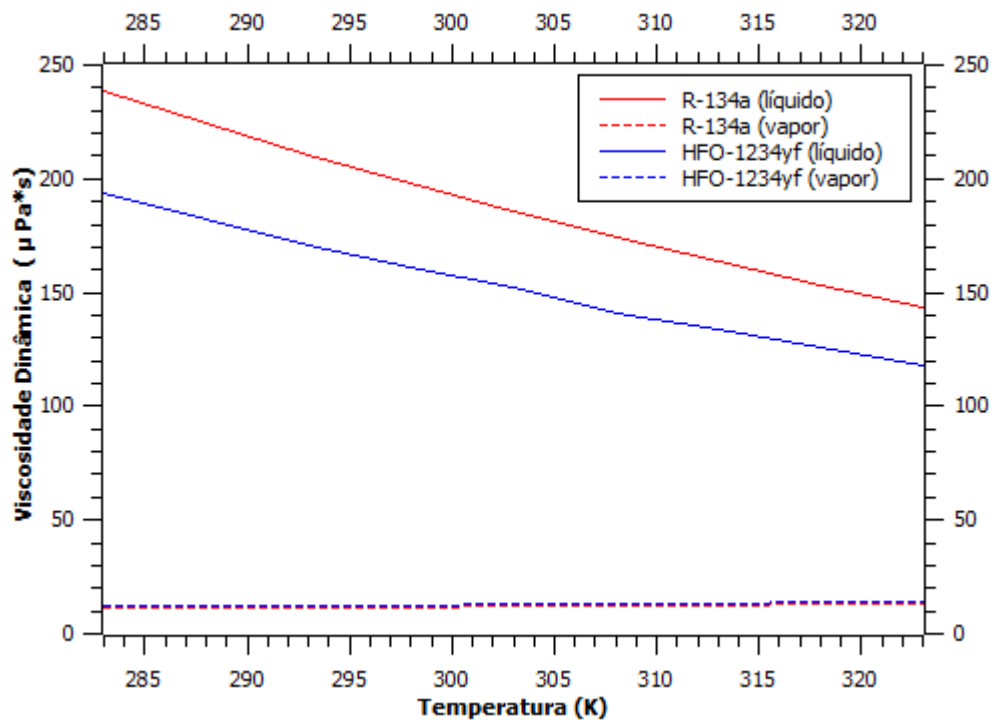
Figura 5: Valores para a condutividade térmica para o HFO-1234 e R-134a em função da temperatura (na pressão de saturação).



Fonte: Akasaka et al. (2010), Incropera et al. (2007).

A viscosidade dinâmica é uma propriedade termofísica de um fluido que, além de impactar no coeficiente de transferência de calor, influencia diretamente no desempenho dos equipamentos do ciclo térmico, no qual está sendo utilizado. Segundo Macagnan (2015), a viscosidade dinâmica é uma propriedade de transporte associada às perdas de pressão no circuito do refrigerante, principalmente no evaporador e condensador. Dessa forma, uma elevada perda de pressão no evaporador, diminui a pressão de sucção do compressor, aumenta a pressão de descarga diminuindo a vazão mássica e a capacidade do sistema. Na Figura 6 são mostrados os valores da viscosidade dinâmica nos estados líquido e vapor para o HFO-1234yf e o R-134a.

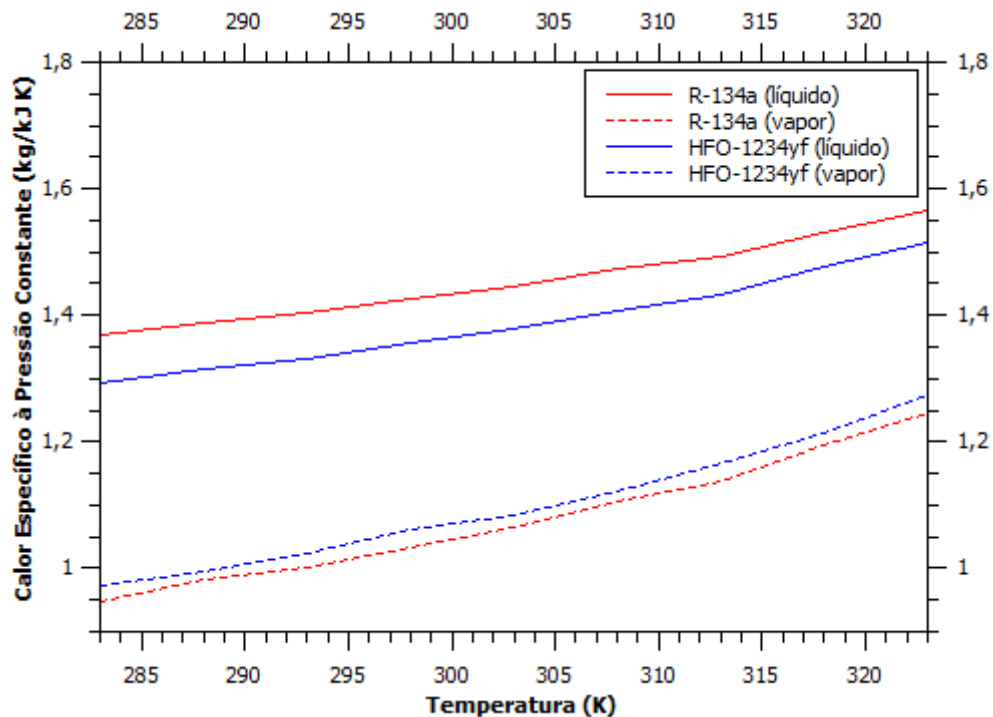
Figura 6: Valores da viscosidade dinâmica em função da temperatura para o HFO-1234 e R-134a (na pressão de saturação).



Fonte: Akasaka et al. (2010), Incropera et al. (2007).

O calor específico do fluido refrigerante deve ser baixo na fase líquida, pois aumenta o efeito de refrigeração por quilograma de refrigerante (WHITMAN et al., 2013). Em outras palavras, com um menor calor específico em fase líquida, o grau de sub-resfriamento se torna maior, levando a uma menor geração de gás flash (após passar pela válvula de expansão) na entrada do evaporador, melhorando a capacidade de refrigeração do refrigerante e também o COP do ciclo. A Figura 7, ilustra as curvas de valores para o calor específico à pressão constante para os fluidos em estudo.

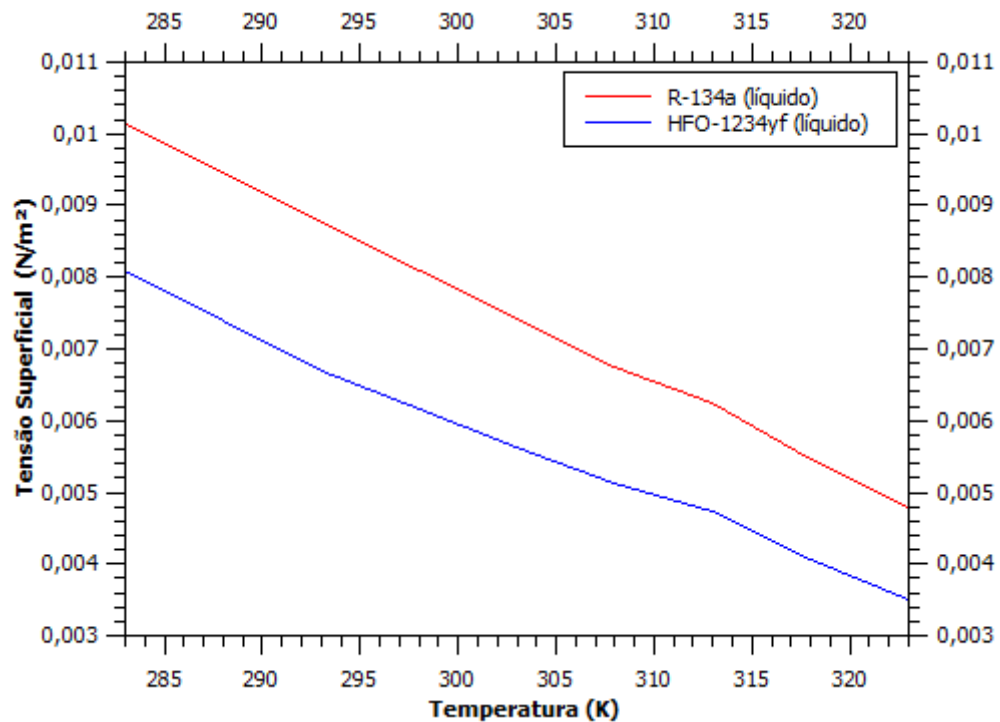
Figura 7: Valores para o calor específico à pressão constante em função da temperatura para o HFO-1234 e R-134a (na pressão de saturação).



Fonte: Akasaka et al. (2010), Incropera et al. (2007).

A tensão superficial influencia em muitos processos termo-físicos, principalmente em sistemas de transferência de calor, onde a troca de calor ocorre em fase mista (líquido-vapor), como em ebulição nucleada. (SUZUKI, SATO e IDEI, 2014). Dessa forma, quanto menor a tensão superficial do fluido, mais fácil será a nucleação de bolhas, favorecendo ao aumento do coeficiente de transferência de calor. Na Figura 8, são mostradas as curvas de valores para a tensão superficial dos fluidos em estudo.

Figura 8: Valores da tensão superficial (líquido saturado) em função da faixa de temperatura para o HFO-1234yf e R-134a (na pressão de saturação).

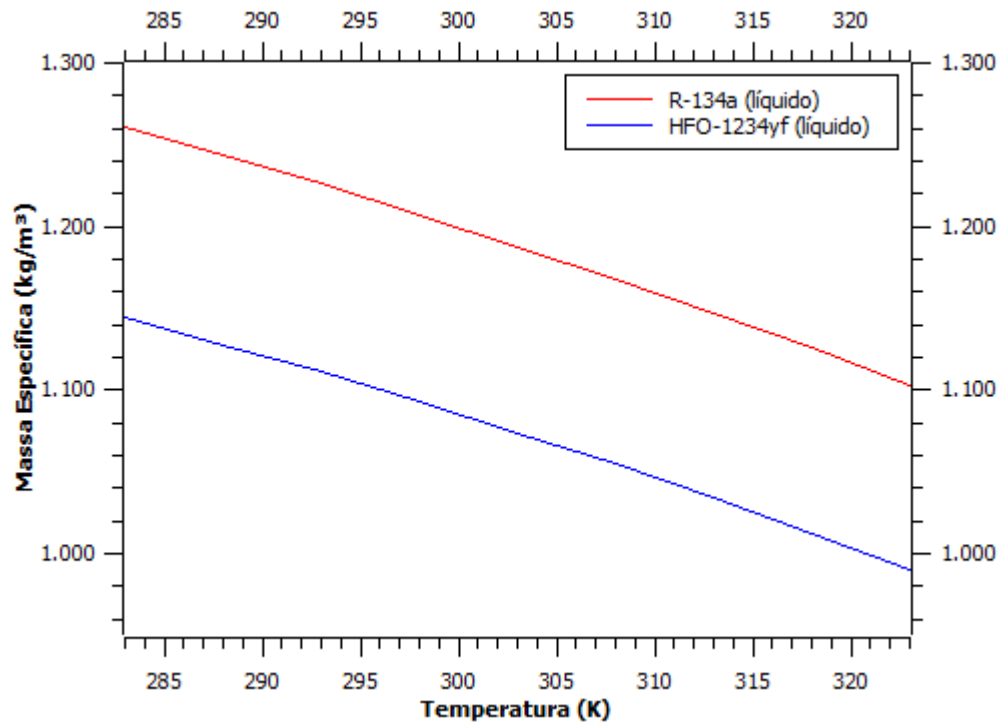


Fonte: Tanaka e Higashi (2009), Incropera et al. (2007).

A massa específica, impacta na perda de pressão circuito, assim como na eficiência do compressor, diminuindo o desempenho líquido do ciclo de refrigeração. Dessa forma, um fluido mais denso em fase líquida é mais interessante em um ciclo de refrigeração, pois há uma queda de seu valor com o aumento da temperatura. (HONG et al., 1997). Com uma massa específica elevada em fase vapor, o compressor pode ser menor, assim como o diâmetro dos tubos do condensador, mantendo velocidade baixa, sem afetar o COP.

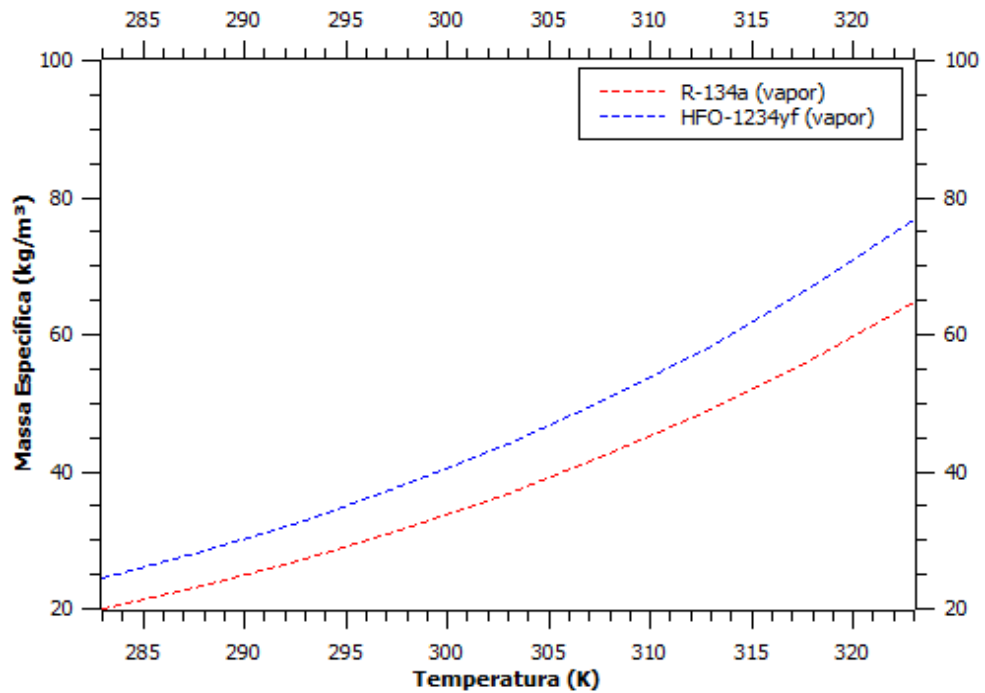
As massas específicas em fase vapor do HFO-1234yf e o R-134a elevam-se com o aumento da temperatura, porém nota-se que o valor da massa específica do HFO-1234yf aumenta nitidamente mais que o do R-134a. O comportamento é ao contrário do citado anteriormente, para os fluidos na fase líquido (Figuras 9 e 10) (TANAKA e HIGASHI, 2009).

Figura 9: Valores da massa específica em função da faixa de temperatura para o HFO-1234yf e R-134a (na pressão de saturação).



Fonte: Akasaka et al. (2009), Incropera et al. (2007) e Lavrenchenko et al. (1992).

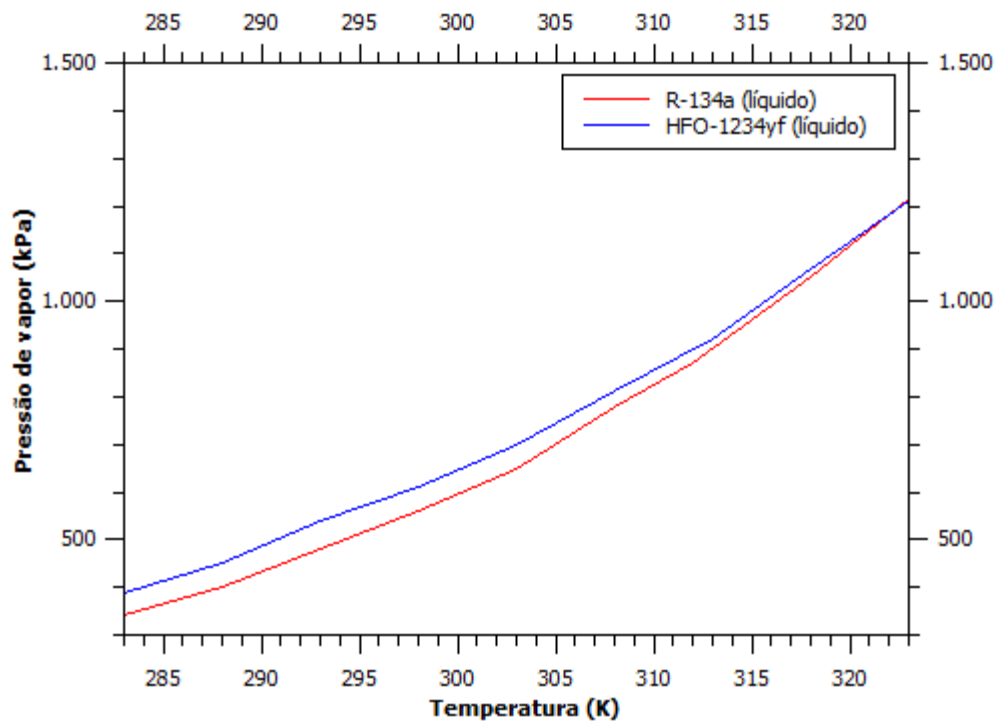
Figura 10: Valores da massa específica em função da faixa de temperatura para o HFO-1234yf e R-134a na fase vapor (na pressão de saturação).



Fonte: Akasaka et al. (2009), Incropera et al. (2007) e Lavrenchenko et al. (1992).

A pressão de vaporização é a pressão do vapor resultante da evaporação de um líquido ou sólido, acima da amostra desse líquido ou sólido em um recipiente fechado. De certa forma, ela é uma medida de tendência que um fluido líquido tende a mudar para fase vapor. Assim um sistema que opera com um fluido com alta pressão de vapor, tende a requerer uma maior pressão de operação, demandando uma maior potência do compressor. (CHEMICAL ENGINEERING SITE, 2016). Pode-se observar na Figura 11, as curvas para essa propriedade para o HFO-1234yf e o R-134a.

Figura 11: Valores da pressão de vapor do HFO-1234yf e o R-134a em função da temperatura.



Fonte: Tanaka e Higashi (2009).

Segundo Tanaka e Higashi (2009), é desejável que o calor latente de vaporização seja o maior possível para a massa necessária por unidade de capacidade de resfriamento seja pequena. A equação 1, coloca o calor latente como produto da massa pela entalpia (líquido-vapor).

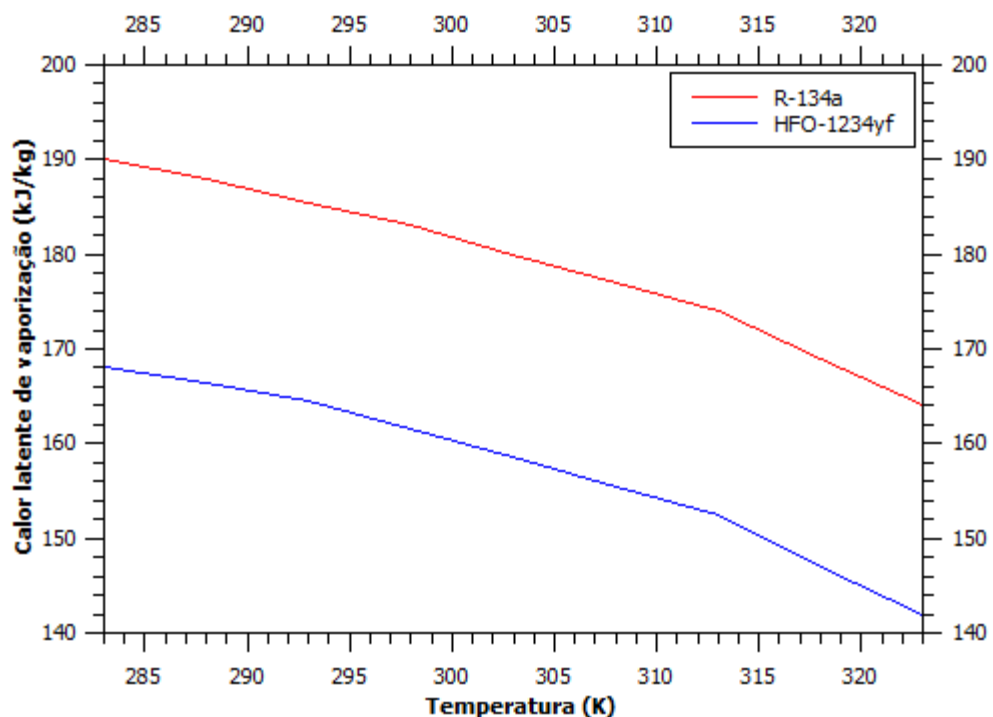
$$h_{lv} = \frac{Q}{m} \quad (1)$$

Sabendo que a vazão mássica é a razão entre a massa refrigerante e o tempo (Equação 2):

$$\dot{m} = \frac{m}{\text{tempo}} \quad (2)$$

Conclui-se que com uma menor massa disponível, uma menor vazão mássica é necessária para no circuito, exigindo uma menor potência do compressor, assim demandando um menor gasto energético. Como mostra a Figura 12, o calor de vaporização do HFO-1234yf é menor que o do R-134a, sendo em média de 30 kJ/kg em temperaturas abaixo de 365 K.

Figura 12: Valores do calor latente de vaporização do HFO-1234yf e o R-134a em função da temperatura.



Fonte: Tanaka e Higashi (2009).

Wang (2012), verificou que para ebulição nucleada em um tubo com superfície lisa, os coeficientes de transferência de calor entre o HFO-1234yf e o R-134a são relativamente iguais para fluxos de calor de até 200 kW/m², sendo que para valores superiores a esse, o HTC do HFO diminui bastante em relação ao HFC. O fluxo de calor crítico do R-134a é cerca de 20 a 40% maior que do HFO.

Para a ebulição convectiva no tubo, a diferença entre os valores de HTC para HFO-1234 e R-134a são bastante pequenas, sendo que em mesmas condições de fluxo (título do vapor, velocidade, temperatura de saturação, diâmetro do tubo), o padrão de fluxo entre eles são os mesmos. (WANG, 2012).

Segundo Daviran, Kasaeian et al. (2016), em sua publicação, verificaram que, para um sistema de ar condicionado automotivo, o coeficiente global de transferência de calor do HFO-1234yf é de 18 a 21% menor que a do R-134a no trocador de calor de minicanais, sob mesmas condições de operação. O COP do HFO-1234yf, sob mesma carga de refrigeração, é cerca de 3 a 5% menor que ao do R-134a.

Diante do exposto, observa-se que as características dos fluidos em análise são semelhantes, porém algumas propriedades se sobressaem mais em um do que em outro. O HFO-1234yf, em relação aos parâmetros calor específico, viscosidade dinâmica e tensão superficial, possui valores mais baixos que os do R-134a, o que as tornam muito melhores para um ciclo de refrigeração. Porém, o R-134a, possui valores mais altos para a condutividade térmica e calor de vaporização, sendo para o aumento do COP. A menor massa específica do R-134a, também faz com que esse seja melhor em relação à HFO-1234yf.

2.4 Nanorrefrigerantes

Segundo Celen et al. (2014), a nanotecnologia é uma área da ciência e tecnologia que estuda a modificação e uso de partículas em escala nanométrica. Neste caso, a partícula é considerada uma parte que age com relação ao seu transporte e especificações, podendo ser enquadrada em três categorias:

- Partículas grossas: 2500 nm e 10000 nm;
- Partículas finas: 100 nm e 500 nm;
- Partículas ultrafinas ou nanopartículas: 1 e 100 nm.

Os nanorrefrigerantes são considerados um grupo especial de refrigerantes, nos quais, as nanopartículas estão bem dispersas no fluido refrigerante base. Esse conceito de dispersão de partículas sólidas em um fluido foi introduzido, pela primeira vez, por Maxwell em 1873 (NAIR, TAILOR e PAREKH, 2016), porém Choi (1995) introduziu um novo conceito de dispersão de nanopartículas em fluidos base em sua publicação, a partir do qual originou-se o termo nanofluidos.

A aplicação de nanopartículas em fluidos refrigerantes puros tem como objetivo melhorar suas propriedades termofísicas, a fim de melhorar eficiência e desempenho em sistemas onde são utilizados.

2.4.1 Preparação dos nanorrefrigerantes

As nanopartículas são utilizadas para diversos fins e por isso existem diversas técnicas de preparação para elas, cada uma abrangendo um certo grupo de elementos com as devidas características a serem alcançadas (RAJPUT, 2015).

Segundo Botha (2007) para síntese de nanorrefrigerantes existem dois métodos. O primeiro método é composto de dois passos, sendo o primeiro de produção da nanopartícula e o segundo de agregação das nanopartículas. No primeiro passo, os nanomateriais são sintetizados sob forma de pós secos, através de métodos como:

- Deposição a vácuo e vaporização;
- Atrito mecânico;
- Precipitação química;
- Redução do ligante e deslocamento organometálicos;
- Técnicas Sol-Gel
- Eletrodeposição (RAJPUT, 2015).

Após isso, o pó nanométrico produzido é misturado ao fluido refrigerante puro, para assim, começar o processo de dispersão das mesmas. Para a estabilização da mistura, podem ser utilizados processos como a agitação magnética, agitação ultrassônica (DEVENDIRAN e AMIRTHAM, 2016), adição de surfactantes, homogeneização e mistura em alto cisalhamento (YU e XIE, 2011).

O método dos dois passos é menos eficiente em termos da estabilização do nanofluido, quando comparado ao de um passo, ainda que empregadas tecnologias de agitação ultrassônica. Assim, o método de dois passos tem sua popularidade proveniente da relativa facilidade de implementação, relacionada à possibilidade de compra das nanopartículas em pó com a posterior dispersão. Além disso, permite assegurar a composição e ausência de surfactantes, geralmente empregados para a estabilização de nanofluidos comerciais. [...] A adição de surfactantes modifica as propriedades da solução, podendo alterar drasticamente processos de transferência de calor baseados no mecanismo de ebulição nucleada. [...] O fato do método dos dois passos ser adequado em aplicações envolvendo escala industrial, deve-se ao menor tempo de preparo e a maior capacidade de produção, quando comparado ao método de um passo (MOREIRA, 2017).

O segundo método é composto somente de um passo, denominado “deposição química de vapor e condensação química de vapor”, pelo fato da fabricação das nanopartículas e a preparação dos nanofluidos ocorrerem simultaneamente. Nesse, a fase vapor “nanofase das partículas” são condensadas dentro do fluido base à baixa pressão de vapor e misturadas ao mesmo tempo (SUNDAR, SHARMA et al., 2013).

Segundo Moreira (2017), neste método, a secagem, o armazenamento, o transporte e dispersão de nanopartículas são evitadas, para evitar a formação precoce de *clusters* de nanopartículas ou aglomerações de nanopartículas, e aumentar a estabilidade do nanofluido. A desvantagem deste método é que não pode ser dimensionado para grandes funções industriais e é aplicável apenas para fluidos base de baixa pressão de vapor, limitando muito a sua utilização (GHADIMI et al., 2011).

2.4.2 Sedimentação em nanofluidos

A sedimentação é um fenômeno físico-químico que ocorre quando se tem particulados dispersos em um fluido. Segundo Motta (2012), esse problema gera a obstrução das linhas de escoamento do refrigerante e diminui a eficiência de trocadores de calor, além de afetar na formação de clusters.

Segundo Moreira (2017), os nanofluidos se comportam de acordo com a teoria dos colóides, na qual, diz que, para um valor inferior ao raio crítico (raio limite com dimensão muito pequena) de uma nanopartícula, a sedimentação cessa. Isso ocorre, pois neste momento os efeitos gravitacionais sobre a nanopartículas são sobrepostos pelos movimentos brownianos. O Movimento Browniano, segundo Salinas (2005), é o movimento das partículas sólidas imersas em um fluido, resultante do choque entre as moléculas que compõem o próprio fluido.

Ghadimi et al. (2011) afirma que a energia superficial das nanopartículas aumenta com a diminuição das suas dimensões aumentando a probabilidade de aglomerações (*clusters*), aumentando o tamanho efetivo das nanopartículas e intensificando a sedimentação. Ghadimi et al. (2011), ainda ressalta que a velocidade de sedimentação (V_{sed}) em um nanofluido, com partículas de raio superior ao crítico está diretamente ligada ao balanço de forças que, considerando a dispersão das partículas em um meio contínuo em um fluido estacionário, se aplica à Lei de Stokes, dada pela Equação 3:

$$V_{sed} = \frac{2r_p^2(\rho_p - \rho_{bf})g}{9\mu_{bf}} \quad (3)$$

Onde r_p é o raio da nanopartícula, μ_{bf} é a viscosidade dinâmica do fluido base, ρ_p e ρ_{bf} são as massas específicas da nanopartícula e do fluido base, respectivamente, e g a

aceleração da gravidade. A formulação mostrada pela Equação 3, se torna mais lógica a linha de raciocínio desenvolvida por Ghadimi et al. (2011).

Analisando a equação proposta por Wu et al. (2009), conclui-se que as seguintes medidas devem ser adotadas para reduzir a velocidade de sedimentação.

- Reduzir o raio da nanopartículas;
- Utilizar fluidos base mais viscosos;
- Diminuir a diferença de massa específica entre as nanopartículas e o fluido de base.

Pode-se verificar que redução clara do tamanho de partícula diminui a velocidade de sedimentação das nanopartículas e melhora a estabilidade dos nanofluidos, pelo fato da velocidade de sedimentação ser proporcional ao quadrado do raio das nanopartículas.

2.5 Correlações para estimativa dos valores de alguma propriedades termofísicas dos nanofluidos

Os estudos investigativos a fim de reconhecer e estimar valores das propriedades termodinâmicas de nanofluidos datam desde a metade do século XX. Métodos empíricos foram testados, mas se limitavam por questões financeiras e tecnológicas, por isso tornou-se necessário desenvolver formulações matemáticas capazes de obter os mesmos valores mensurados experimentalmente e ainda prever os de nanofluidos não testados, para servirem como base para um estudo de viabilidade para uma futura utilização ou para simples comparação entre nanofluidos. (DEVENDIRAN e AMIRTHAM, 2016).

2.5.1 Condutividade térmica

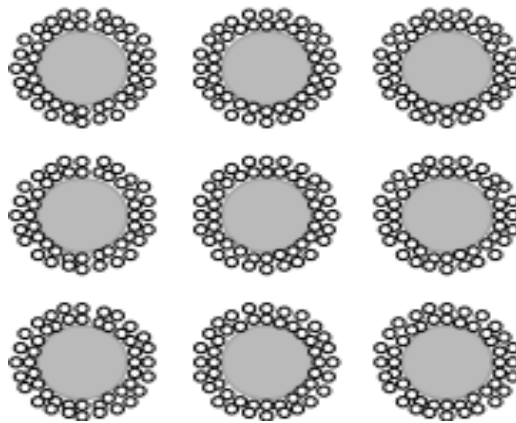
O modelo Maxwell (1904), foi a primeira correlação matemática a fim de determinar a condutividade térmica de suspensões líquido-sólidas. Esse modelo se aplica somente a frações sólidas suspensas, dispersas, com mesmas dimensões e geometria, sem interações entre si.

No início da década de 1930, Bruggeman (1932) desenvolveu um modelo, no qual, utilizava os mesmos parâmetros de Maxwell (1904), porém admitia concentrações de nanopartículas maiores nos nanofluidos.

Na década de 1960, Hamilton e Crosser (1962) utilizaram como base o modelo de Maxwell, para determinar o coeficiente de condutividade térmica eficaz de uma solução de duas fases com nanopartículas sólidas com geometrias diversas.

No início dos anos 2000, pesquisadores observaram que a variação da condutividade térmica efetiva dos nanofluidos eram influenciadas por fatores secundários. Yu e Choi (2003) publicaram um modelo modificado da formulação de Maxwell (1904), com o objetivo de explicar o “efeito da nanocamada”. Essa é uma fina camada que envolve as nanopartículas sendo resultado da interação do fluido base com o elemento da estrutura sólida (YU e CHOI., 2003). Assim, o resultado desse experimento previa a presença de uma nanocamada, como mostra a Figura 13, de espessura inferior a 10nm, mas o modelo mostrou-se insuficiente para previsão de resultados próximos aos modelos experimentais.

Figura 13: Nanocamada em volta das nanopartículas.



Fonte: Yu e Choi (2003).

A partir de 2004, pesquisadores começaram a investigar o efeito da micromistura convectiva, causada pelo movimento browniano das nanopartículas, no coeficiente de condutividade térmica efetiva do nanofluidos. (AZIZIAN, DOROODCHI e MOGHADDERI, 2012). Dentro dessa linha, Kumar et al. (2004) publicaram uma formulação explicando o efeito do movimento browniano no aumento da condutividade térmica em nanofluidos e a sua forte dependência da temperatura. O modelo desenvolvido por Koo e Kleinstreuer (2004), apesar de ter obtido uma ótima aproximação com os experimentos, mostrou-se limitado, pelo fato de assumir somente partículas esféricas de 28nm e não admitir outros elementos como nanopartículas, pelo motivo da constante β ser válida somente para CuO e Al_2O_3 .

Em 2006, Patel et al. (2006), desenvolveram a primeira formulação, na qual desvincula variáveis específicas para fluidos base e nanopartículas, e amplia a taxa de aplicação do modelo, o tornando generalista. Entende-se como formulações generalistas, aquelas que não dependem de valores ou coeficientes específicos para um tipo de fluido base ou de nanopartícula. O modelo proposto baseia-se na temperatura do fluido base e possui valores

exponenciais baseados em uma média de medições com fluidos base e nanopartículas específicas, o que possibilita seu uso em nanofluidos diversos.

Em 2008, Murshed et al. (2008) apresentaram um modelo, no qual, baseava-se em coordenadas cilíndricas para cálculo da condutividade térmica. Esse considerava o efeito da nanocamada e a dispersão homogênea das nanopartículas no fluido base. Corcione (2010) propôs em seu trabalho uma correlação baseada em dados experimentais, que abordava o movimento browniano das partículas, assim como a influência da nanocamada.

Em 2015, Hassani et al. (2015) desenvolveram uma correlação, na qual buscava maior exatidão nas predições do coeficiente de condutividade térmica, procurando abranger uma maior diversidade de fluidos base e de nanopartículas. O modelo baseava-se em parâmetros que dependiam da temperatura (fluido e partícula) e de parâmetros geométricos da nanopartícula. Chauhan e Singhvi (2016) propuseram uma correlação que considerava o efeito da nanocamada e não uniformidade dimensional das nanopartículas, porém o modelo era limitado a nanofluidos de água ou etilenoglycol com nanopartículas de óxido de cobre ou de óxido de alumínio.

O modelo a ser analisado como referência para cálculo, no presente trabalho, foi proposto por Shukla et al. (2016), pois esse pode ser aplicado a qualquer nanofluido e, de acordo com os autores, essa correlação apresentou um desvio máximo de 8 % em relação aos dados experimentais analisados. Sendo assim, além de ser um modelo recente, foi o modelo que apresentou maior confiabilidade nos resultados. Apesar de generalista, essa formulação é válida para nanofluidos, sem surfactantes, com nanopartículas de 10-50nm de diâmetro, com concentrações de 0,05% a 25%; e fluidos base no intervalo de temperatura de 283 a 363K.

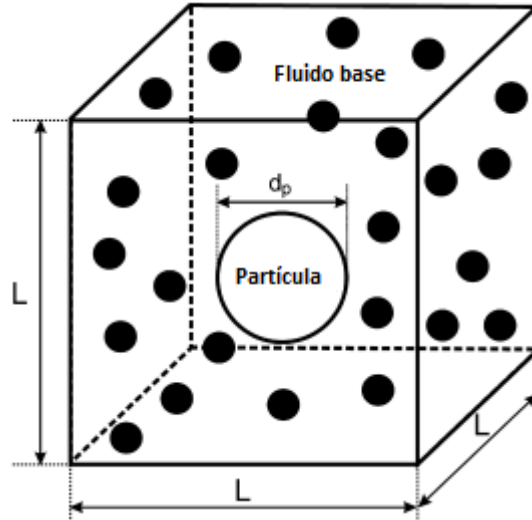
Essa correlação estima o coeficiente de condutividade térmica de nanofluidos através de parâmetros termofísicos e dimensionais das nanopartículas e do fluido base, porém o fator de forma das nanopartículas é restrito a somente formas esféricas, pois passa a ser determinado em função do volume da mesma. Além disso, o modelo busca cálculo através de parâmetros de condutivos e convectivos das nanopartículas entre si e com o fluido base.

Segundo Shukla et al. (2016), a concentração (ϕ) e o diâmetro (d_p) (Equação 4 e Equação 5) das nanopartículas podem ser calculados considerando que as mesmas estão presas em um nanocubo infinitesimal de comprimento L (Figura 14), que contém partículas de d_p . Porém, a razão d_p/L deverá ser menor que 1, o que impõe que a concentração (ϕ) seja, menor que a razão $\pi/6 \approx 0,52$.

$$\phi = \frac{\pi d_p^3}{6L^3} \quad (4)$$

$$d_p = \left(\frac{6\phi}{\pi} \right)^{\frac{1}{3}} L \quad (5)$$

Figura 14: Nanocubo imaginário com nanopartículas inseridas.



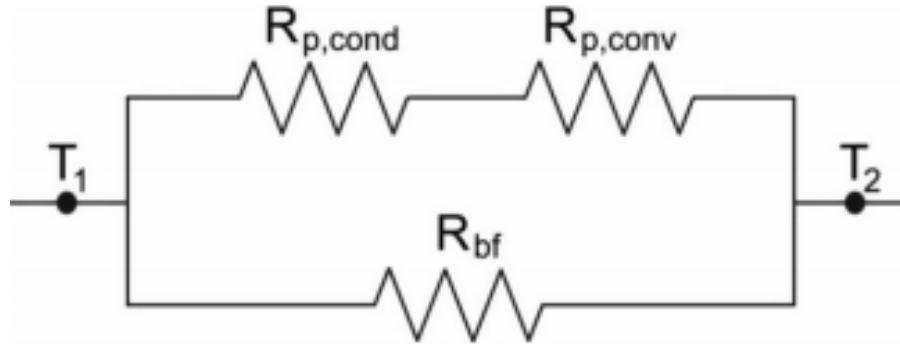
Fonte: Shukla et al. (2016).

Para nanopartículas não-esféricas, o diâmetro equivalente $d_{p,eq}$ é calculado pela Equação 6:

$$d_{p,eq} = \left(\frac{6V_{n.esf}}{\pi} \right)^{\frac{1}{3}} \quad (6)$$

Como dito anteriormente, a correlação de Shukla et al. (2016) foi desenvolvida levando em consideração as transferências de calor por condução e convecção, dessa forma, o circuito térmico para as resistências térmicas do fluido base durante a condução e da nanopartícula durante a condução e a convecção causada pelo movimento browniano, como mostrado na Figura 15.

Figura 15: Circuito térmico para as resistências térmicas do fluido base devido a sua condução e da nanopartícula devido à condução e convecção browniana.



Fonte: Shukla et al. (2016).

A equação correspondente ao modelo é dada pela Equação 7.

$$\frac{1}{R_{eff}} = \frac{1-\phi}{R_{bf}} + \frac{\phi}{R_p} \quad (7)$$

Onde a resistência térmica efetiva (R_{eff}) é função da condutividade térmica efetiva do nanofluido (k_{eff}) e da largura do nanocubo imaginário (L), sendo:

$$R_{eff} = \frac{1}{k_{eff}L} \quad (8)$$

A resistência térmica do fluido base (R_{bf}) é função da condutividade térmica do fluido base (k_{bf}) e da largura do nanocubo imaginário (L),

$$R_{bf} = \frac{1}{k_{bf}L} \quad (9)$$

E a resistência térmica da nanopartícula (R_p), sendo a soma das resistências térmicas das partículas por condução e convecção,

$$R_p = R_{p,cond} + R_{p,conv} \quad (10)$$

Sendo que,

$$R_{p,cond} = \frac{\left[1+0,5\left(\frac{d_p}{L}\right)\right]}{2\pi k_p d_p} \quad (11)$$

$$R_{p,conv} = \frac{1}{A_p h} \quad (12)$$

As funções acima são relacionadas através do diâmetro da partícula (d_p), condutividade térmica da partícula, (k_p), área superficial da partícula (A_p) e o coeficiente de transferência de calor por convecção (h).

A área superficial da nanopartícula e o coeficiente de transferência de calor podem ser calculados pelas Equações 13 e 14.

$$A_p = \frac{A_{p,esf}}{\psi} = \frac{\pi d_p^2}{\psi} \quad (13)$$

$$h = \frac{k_{bf}}{d_p} Nu \quad (14)$$

Onde ψ é a esfericidade da nanopartícula. Dessa forma o número de Nusselt pode ser calculando em função do número de Peclet (Pe).

$$Nu = 2 + \frac{Pe}{2} + \frac{1}{4} Pe^2 \ln\left(\frac{Pe}{2}\right) + 0.2073 Pe^2 + \frac{1}{16} Pe^3 \ln\left(\frac{Pe}{2}\right) \quad (15)$$

Onde,

$$Pe = Re * Pr \quad (16)$$

$$Re = \frac{u_{Br} d_p}{v_{bf}} \quad (17)$$

$$Pr = \frac{v_{bf}}{a_{bf}} \quad (18)$$

No entanto, isso só pode ser possível para valores do número de Peclet e de Reynolds menores que 1, que equivale a dizer que os nanofluidos são macroscopicamente estáticos. Na Equação 14, o número de Nusselt é mínimo de 2, ou seja, para corpos estagnados ($Re=0$), o que significa dizer que a transferência de calor por convecção entre partículas e fluido é

mínima e corresponde à pura transferência de calor por condução no fluido. A velocidade browniana (v_{Br}) pode ser calculada através da Equação 19, na qual independe da concentração das nanopartículas, mas depende da temperatura do nanofluido (T) e da massa específica da nanopartícula (ρ_p)

$$v_{Br} = \sqrt{\left(\frac{18k_b T}{\pi \rho_p d_p^3}\right)} \quad (19)$$

Dessa forma a correlação de Shukla et al. (2016), é definida substituindo-se as Equações 8 a 16, na Equação 7, tendo como resultado a Equação 20.

$$\frac{k_{eff}}{k_{bf}} = (1 - \phi) + \pi \left(\frac{6}{\pi}\right)^{\frac{1}{3}} \phi^{\frac{4}{3}} \left[\frac{\left(1 + 0.5 \left(\frac{6\phi}{\pi}\right)^{\frac{1}{3}}\right)}{2} \left(\frac{k_{bf}}{k_p}\right) + \frac{\psi}{Nu} \right]^{-1} \quad (20)$$

A Tabela 6 apresenta um resumo dos modelos para cálculo da condutividade térmica em nanofluidos.

Tabela 6: Correlações matemáticas generalistas para cálculo da condutividade térmica em nanofluidos.

Modelo de Condutividade térmica	Observações
Maxwell (1904) $k_{eff} = \frac{k_p + 2k_{bf} + 2(k_p - k_{bf})\phi}{k_p + 2k_{bf} - (k_p - k_{bf})\phi}$	Modelo generalista aplicado a nanofluidos com nanopartículas com mesmas dimensões, dispersas e sem interações entre si e baixas concentrações.
Bruggeman (1932) $k_{eff} = \frac{1}{4}[(3\phi - 1)k_p + (2 - 3\phi)k_{bf}] + \frac{k_{bf}}{4}\sqrt{\Delta}$ $\Delta = (3\phi - 1)^2 \left(\frac{k_p}{k_f}\right)^2 + (2 - 3\phi)^2 + 2(2 + 9\phi - 9\phi^2) \left(\frac{k_p}{k_f}\right)$	Modelo generalista aplicado a nanofluidos com nanopartículas de mesmas dimensões, dispersas e sem interações entre si e baixas concentrações.

Hamilton e Crosser (1960) $\frac{k_{eff}}{k_{bf}} = \frac{k_p + (n-1)k_{bf} - (n-1)(k_{bf} - k_p)\phi}{k_p + (n-1)k_{bf} + (k_{bf} - k_p)\phi}$ $n = \frac{3}{\psi}$	Modelo generalista otimizado da equação de Maxwell (1904), no qual considera partículas com diversas geometrias. Nota-se que o valor de $\psi = 1$ é para partículas esféricas, sendo que os menores que 1, para partículas com diferentes formas.
Yu e Choi (2003) $\frac{k_{eff}}{k_{bf}} = \frac{k_p + 2k_{bf} + 2(k_p - k_{bf})(1 + \beta)^3\phi}{k_p + 2k_{bf} - (k_p - k_{bf})(1 + \beta)^3\phi}$	Modelo Maxwell modificado para explicar o efeito da nanocamada, mostrando a influência dela mesmo com espessuras muito finas 10nm ou menores. A variável β é a razão da espessura da nanocamada pelo o raio da nanopartícula original.
Koo e Kleinstreuer (2004) $k_{eff} = \left[\frac{k_p + 2k_{bf} + 2(k_p - k_{bf})\phi}{k_p + 2k_{bf} - (k_p - k_{bf})\phi} \right] + 50000\beta\phi\rho_{bf}(C_{bf})\sqrt{\frac{k_b T}{d_p \rho_p}} f(T, \phi)$	Modelo generalista, mas com precisão somente para nanofluidos com nanopartículas de CuO e Al₂O₃ em sua composição, concentrações de 1% a 4%, com temperaturas de 300K a 325K.
Kumar, Patel et al. (2004) $k_{eff} = k_b + C \frac{2k_{bf}T}{(d_p^2)} \frac{\phi r_b}{k_b(1-\phi)r_b} k_b$	Modelo generalista que busca explicar o grande aumento da condutividade térmica em nanofluidos e sua forte dependência da temperatura, o que foi deduzido da fórmula de Stoke-Einstein. Este modelo é válido para nanofluidos com baixas concentrações.

Jang e Choi (2004) $\frac{k_{eff}}{k_{bf}} = \frac{(1 - \phi) + Bk_p\phi + 18000000 \frac{3d_{bf}k_{bf}Re_p^2Pr\phi}{d_p}}{k_p + (n - 1)k_{bf} + (k_{bf} - k_p)\phi}$	Modelo generalista, no qual leva em consideração a colisão das nanopartículas com o fluido base e as flutuações induzidas termicamente. Os autores relataram que o modelo poderia ser usado para nanofluidos contendo óxido, nanotubos metálicos e de carbono.
Patel, Anoop et al. (2006) $\frac{k_{eff}}{k_{bf}} = 1 + \frac{k_p d_{bf} \phi}{k_{bf} d_p (1 - \phi)} \left(1 + \frac{c 2 k_b T d_p}{\pi \alpha_{bf} \mu_{bf} d_p^2} \right)$	Modelo generalista com boa precisão, mas com limitações para isso. O modelo admite somente nanopartículas com diâmetros de 10 a 150nm, condutividade térmica de 20 a 400 W/mK, com concentrações em volume entre 0,1 e 3%. Para o fluido base, as restrições se aplicam a amplitude de temperatura de 293 a 323K e condutividade térmica de 0,1 a 0,7 W/mK.
Murshed et al. (2008) $\frac{k_{eff}}{k_{bf}} = \frac{(k_p - k_{bf})\phi k_{bf}(\beta_2^2 - \beta_1^2 + 1) + (k_p - k_{bf})\beta_2^2[\phi\beta_1^2(k_p - k_{bf})]}{(k_p - k_{bf})\beta_2^2 - (\beta_2^2 + \beta_1^2 - 1)\phi(k_p - k_{bf})}$	Modelo generalista, no qual se baseia em coordenadas cilíndricas, para cálculo de nanopartículas com elementos cilíndricos e esféricos sob influência da nanocamada.

Corcione (2010) $\frac{k_{eff}}{k_{bf}} = 1 + 4,4 Re_p^{0,4} Pr^{0,66} \left(\frac{T}{T_{fr}} \right)^{10} \left(\frac{k_p}{k_{bf}} \right)^{0,03} \phi^{0,66}$	Modelo de aplicação das equações propostas em suas amplas regiões de validade (os intervalos de diâmetro das nanopartículas, fração de volume e temperatura são respectivamente: 10 a 150 nm, 0,002 a 0,09 e 294 a 324K) para os dados de condutividade térmica, que tornam essas equações úteis do ponto de vista da engenharia, tanto para fins de simulação numérica como para tarefas de projeto térmico.
Hassani et al. (2015) $\pi_1 = 1,04 + \pi_2^{1,11} \pi_3^{0,33} \pi_4^{-1,7} \left[\frac{1}{\pi_4^{1,7}} - \frac{262}{\pi_3^{0,33}} + (135 \pi_5^{0,23} \pi_6^{0,82} \pi_7^{-0,1} \pi_8^{-7}) \right]$	Modelo generalista baseado no teorema Teorema de Vaschy-Buckingham (pi-teorema de Buckingham) que calcula a condutividade térmica do nanofluido levando em consideração o movimento browniano e efeitos da nanocamada. O modelo é válido para nanofluidos, sem surfactantes, com nanopartículas de 10 a 200nm de diâmetro, com condutividade térmica de 1,2 a 419 W/mK, com concentrações de 0,0005 a 5% e fluidos base com condutividade térmica de 0,08 a 0,7W/mK, no intervalo de temperatura de 283 a 363K.

Sukla et al. (2016) $\frac{k_{eff}}{k_{bf}} = (1 - \phi) + \pi \left(\frac{6}{\pi}\right)^{\frac{1}{3}} \phi^{\frac{4}{3}} \left[\frac{\left(1 + 0.5 \left(\frac{6\phi}{\pi}\right)^{\frac{1}{3}}\right)}{2} \left(\frac{k_{bf}}{k_p}\right) + \frac{\psi}{Nu} \right]^{-1}$	Modelo generalista baseado na concentração de nanopartículas e na influência dos parâmetros dimensionais das nanopartículas. Modelo válido para nanofluidos, sem surfactantes, com nanopartículas de 10-50nm de diâmetro, com concentrações de 0,0005 a 5% e fluidos base no intervalo de temperatura de 283 a 363K.
Chauhan e Singhvi (2016) $\frac{k_{eff}}{k_{bf}} = \frac{k_p + 2k_{bf} + 2\phi(k_p - k_{bf})(1 + \zeta)^3}{k_p + 2k_{bf} - \phi(k_p - k_{bf})(1 + \zeta)^3}$	Formulação renovada do modelo de Maxwell (1904) que leva em conta o efeito da nanocamada, tamanhos não uniformes de nanopartículas e o efeito da agregação entre elas. Modelo limitado a nanofluidos a base de água ou etilenoglycol, com nanopartículas de óxido e cobre e de óxido de alumínio.

Fonte: Elaborada pelo autor.

2.5.2 Viscosidade dinâmica

Einstein (1906) foi o primeiro pesquisador a desenvolver uma correlação para predição da viscosidade em nanofluidos. Esse modelo, mesmo sendo muito limitado, serviu como base para desenvolvimento de diversas outras equações, com o mesmo fim.

Brinkman (1952) estendeu e modificou o modelo de Einstein, diminuindo a limitação restritiva (concentrações de até 2%) que esse último impunha para que pudesse ser aplicado. No entanto, a concentração de nanopartículas pôde ser aumentada, passando a ter mais aceitação entre os pesquisadores que vieram posteriormente (MISHRA, et al., 2014). Krieger e Dougherty (1959) propuseram uma correlação semi-empírica para a viscosidade de

cisalhamento que cobria a totalidade de concentração de volume de partículas, conhecido como modelo K-D.

Franken e Acrivos (1967) desenvolveram uma correlação, na qual incorporava as concentrações para a predição da viscosidade. Porém, a equação se limitava a concentrações entre 5,236 e 7,405%.

Na década de 1970, G.K. Batchelor desenvolveu a primeira correlação, na qual considerava o movimento browniano entre as nanopartículas, sendo que as mesmas fossem esféricas, rígidas e suspensas isotropicamente no fluido base. (MISHRA et al., 2014).

Graham (1981) formulou uma equação para o modelo de Franken e Acrivos, no qual introduziu como variáveis, o raio da partícula e espaçamento entre partículas, o que está de acordo com a formulação de Einstein para pequenas concentrações de nanopartículas no nanofluido.

No final da década de 1990, Pak e Cho (1998) apresentaram uma formulação para cálculo da viscosidade, no qual tomava como referência a temperatura ambiente. Bicerano et al. (1999), em contrapartida, desenvolveram uma equação que levava em consideração o efeito volumétrico, ou seja, agregação e dispersão das nanopartículas durante o movimento do fluido, no aumento da viscosidade.

Nguyen et al. (2007) seguindo o conceito da equação da Pak e Cho (1998), desenvolveram uma correlação que levava em consideração a temperatura, porém, do fluido base. O modelo generalista em questão, admitia concentrações de 1 a 4%. No final da década de 2000, tendo como referência nanofluido a base de água com partículas de óxido de alumínio, Chandrasekhar et al. (2010), desenvolveram uma expressão que inclui aspectos geométricos, mecânicos e eletromagnéticos para predição da viscosidade do nanofluido.

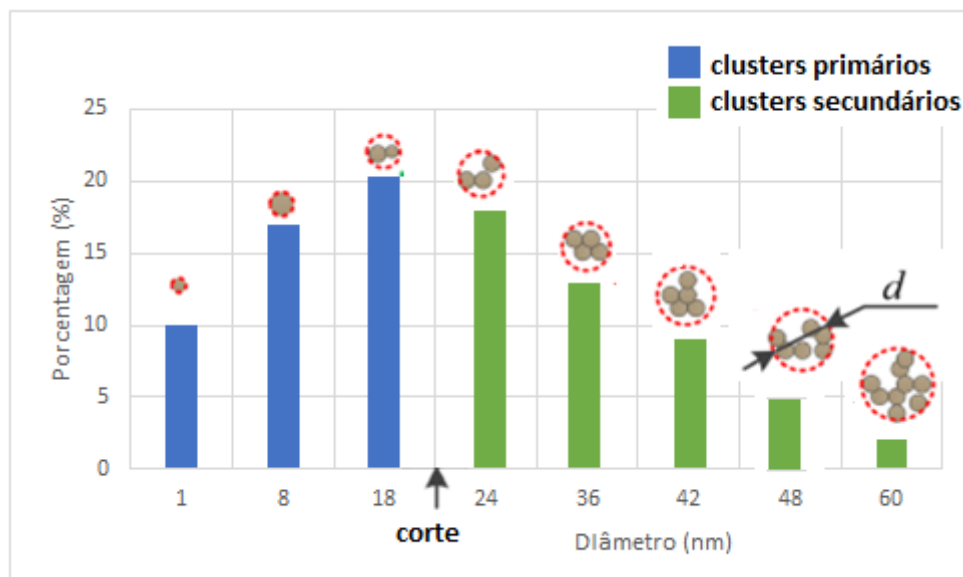
Os modelos teóricos propostos para cálculo de viscosidade em nanofluidos são muito limitados. Os modelos generalistas mostrados na Tabela 7, são estimados em função da concentração, e espaçamentos das nanopartículas. Os modelos que enumeram outros parâmetros termofísicos como temperatura são limitados a nanofluidos muito específicos e sob condições muito precisas. Devido a esses fatores, para o desenvolvimento do presente trabalho, utilizou-se a correlação desenvolvida por Selvakumar e Dhinakaram (2016), na qual possui um desvio dos dados experimentais de no máximo 8%. Esse modelo não leva em consideração a temperatura do nanofluido, mas sim o tamanho e concentração das nanopartículas que o compõe.

O modelo de Selvakumar e Dhinakaram (2016), é resultado do aprimoramento do modelo de Krieger e Dougherty (1959), relacionando a dispersão de nanopartículas/clusters e a influência da nanocamada. Esse, basicamente se baseia na teoria fractal, a qual diz que um elemento é composto de infinitas partes, onde cada uma delas contém a característica do todo.

De acordo com a teoria fractal, a morfologia do cluster é caracterizada pelo raio médio de giração. O raio médio de giração dos aglomerados é uma função das dimensões fractal e química dos clusters. Esses são compostos por uma cadeia linear conhecida como Backbone e cadeias laterais chamadas de “becos sem saída”. A dimensão fractal é um parâmetro primário que descreve a morfologia do cluster. (SELVAKUMAR e DHINAKARAN, 2016).

De acordo, com Xuan et al. (2003), apesar da teoria fractal admitir uma uniformidade dimensional dos clusters em nanofluidos, na prática eles se apresentam como polidispersivos, ou seja, com diferentes dimensões que tendem a se agregar eliminando espaços vazios. Dessa forma, se torna essencial para a aproximação de valores da viscosidade, o cálculo de um diâmetro padrão para os clusters (Figura 16). Segundo Gharagozloo e Goodson (2010), a melhor maneira de mensurar a dispersão desses clusters é através de PSD. Esse modelo de distribuição mostra claramente a fração das diversas dimensões das aglomerações de nanopartículas.

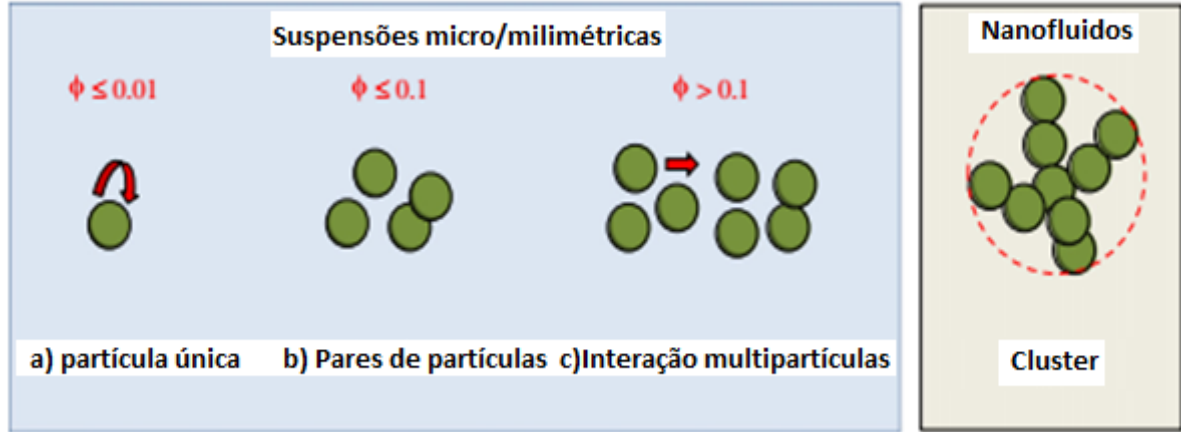
Figura 16: Histograma resultante de uma análise PSD, para distribuição da porcentagem de clusters para cada diâmetro dos mesmos.



Fonte: Zhou e Wu (2014).

Segundo Selvakumar e Dhinakaran (2016), o processo de agregação ocorre para concentrações de nanopartículas superiores a 1% em volume, como mostra a Figura 17.

Figura 17: Processo de geração de clusters em função da concentração, durante o escoamento do nanofluido.



Fonte: Selvakumar e Dhinakaran (2016).

Dessa forma, os autores da presente correlação, basearam-se no modelo de Krieger-Dougherty (1959) modificado para os nanofluidos considerando os efeitos do agrupamento de partículas e da nanocamada. Para a formulação, considerou-se que cada partícula/cluster estivesse enclausurada em um diâmetro (d). Assim, pelo fato de haver uma concentração de partículas para cada diâmetro (P), se faz necessário, para cálculo, descobrir um valor médio para o diâmetro dentre todos os clusters no nanofluido (d_c), como mostra a Equação 21.

$$d_c = \frac{[\sum_{d_{img} \geq d_p} (P \cdot d_{img})]}{\sum_{d_{img} \geq d_p} (P)} \quad (21)$$

O volume total de clusters (ϕ_c), é calculado através da Equação 22.

$$\phi_c = \phi_{cs} \phi_{ins} \quad (22)$$

Onde, a fração de volume de esferas de clusters (ϕ_{cs}) é

$$\phi_{cs} = \frac{[\sum_{d_{img} \geq d_p} (P \cdot d_{img}^3)]}{\sum_{d_{img} \geq 0} (P \cdot d_{img}^3)} \phi \quad (23)$$

E a fração de volume de nanopartículas primárias presentes nos clusters (ϕ_{ins}),

$$\phi_{ins} = \frac{d_p^3 n}{d_c^3} \quad (24)$$

Sendo que, o número médio de nanopartículas primárias em uma esfera de cluster d_c (n),

$$n = \frac{d_c^3}{d_p^3} s \omega \quad (25)$$

Onde, s é capacidade máxima de empacotamento de partículas primárias em um cluster de diâmetro d_c equivalente a 63%, se o fator de relaxamento da nanopartícula empacotada (ω) é de aproximadamente 85%, segundo Scott e Kilgour (1969). Em outras palavras, o s é a capacidade que um cluster de diâmetro d_c consegue ser ocupado com partículas, sem deixar “espaços vazios” e ω é a capacidade de cada uma delas se acomodarem naturalmente umas com as outras.

Assim, para uma análise relacional mais direta, Selvakumar e Dhinakaram (2016) introduzem o parâmetro f , para indicar a fração de clusters no nanofluido (Equação 26). O parâmetro pode ser mensurado de 0 a 1, onde 0 representa total monodispersão das partículas no fluido base, e 1 uma total formação de clusters (separados).

$$f = \frac{[\sum_{d_{img} \geq d_p} (P * d_{img}^3)]}{\sum_{d_{img} \geq 0} (P * d_{img}^3)} \quad (26)$$

A correlação encontrada pelos autores é dada pela equação,

$$\frac{\mu_{eff}}{\mu_{bf}} = \left[1 - \frac{\phi_{ecs}}{\phi_m} \right]^{-\eta \phi_m} \quad (27)$$

O parâmetro ϕ_{ecs} é a fração efetiva de esferas de clusters formadas durante a formação da nanocamada. Essa variável é dada em função de ϕ_{cs} (Equação 23), β_r (Equação 29), o volume máximo de fração de nanopartículas para que aglomeração ocorra, dado como 0,605 (ϕ_m) e a viscosidade intrínseca (η) com o valor de 2,5 para suspensões monodispersas (KRIEGER e DOUGHERTY, 1959).

$$\phi_{ecs} = \phi_{cs}(1 + \beta_r)^3 \quad (28)$$

Onde β_r é

$$\beta_r = 2\delta/d_c \quad (29)$$

A variável σ indica a difusividade do limite interfacial e varia de 0,2 a 0,8 nm. Se σ_{li} é igual a 0,4 nm, a espessura da nanocamada (δ) é de 1 nm, devido à equação de Hashimoto et al. (1980).

$$\delta = \sqrt{2\pi}(\sigma_{li}) \quad (30)$$

O presente modelo não possui limitação em relação ao diâmetro das nanopartículas, devido a limitação imposta pelo fator de empacotamento. O desvio dos valores experimentais é de aproximadamente 8%, pois segundo Selvakumar e Dhinakaram (2016), os modelos experimentais levavam em consideração o uso de surfactantes, o que altera consideravelmente as características do nanofluido.

A Tabela 7 apresenta uma compilação dos modelos para o cálculo da viscosidade absoluta em nanofluidos.

Tabela 7: Correlações generalistas para cálculo da viscosidade absoluta em nanofluidos.

Modelo	Observações
Einstein (1906) $\frac{\mu_{eff}}{\mu_{bf}} = 1 + 2.5\phi$	Modelo generalista aplicável para nanofluidos com concentrações de até 2,0%.
Brinkman (1952) $\frac{\mu_{eff}}{\mu_{bf}} = (1 - \phi)^{2.5}$	Modelo modificado de Einstein (1906) válido para nanofluidos com concentrações de até 4,0%.

Krieger e Dougherty (1959) $\frac{\mu_{\text{eff}}}{\mu_{\text{bf}}} = \left[1 - \frac{\phi}{\phi_m} \right]^{-\eta \phi_m}$	Modelo generalista que leva em consideração a dispersão e concentração das nanopartículas no fluido base. Onde, ϕ_m é de 0,605 à maiores taxas de cisalhamento e o η é de 2,5 para suspensões monodispersas de esferas duras.
Franken e Acrivos (1967) $\frac{\mu_{\text{eff}}}{\mu_{\text{bf}}} = \frac{9}{8} \left[\frac{\left(1 - \frac{\phi}{\phi_m} \right)^{\frac{1}{3}}}{\frac{(\phi_m - \phi)^{\frac{1}{3}}}{\phi_m^{\frac{1}{3}}}} \right]$	Modelo generalista válido para nanofluidos com concentrações entre 0,5236 e 0,7405, onde ϕ_m é um valor determinado experimentalmente.
Batchelor (1970) $\frac{\mu_{\text{eff}}}{\mu_{\text{bf}}} = 1 + 2.5\phi + 6.5\phi^2$	Modelo generalista, que modifica a equação de Einstein (1904) para viscosidade, através da introdução do movimento browniano das nanopartículas. O modelo foi desenvolvido considerando uma suspensão isotrópica de nanopartículas rígidas e esféricas.
Graham (1981) $\frac{\mu_{\text{eff}}}{\mu_{\text{bf}}} = 1 + 2.5\phi + 4.5 \left[\frac{1}{\left(\frac{k}{d_p} \right) \left(2 + \frac{h}{d_p} \right) \left(1 + \frac{h}{d_p} \right)^2} \right]$	Modelo generalista e renovado da equação de Franken e Acrivos (1967), que leva em consideração o diâmetro das nanopartículas e

	espaçamento (h) entre as nanopartículas.
Pak e Cho (1998) $\frac{\mu_{eff}}{\mu_{bf}} = 1 + 39.11\phi + 533.9\phi^2$	Modelo generalista, desenvolvido levando como referência a temperatura do ambiente.
Bicerano et al. (1999) $\frac{\mu_{eff}}{\mu_{bf}} = 1 + \eta\phi + k_h\phi^2$	Modelo generalista, que considera o efeito volumétrico das partículas no aumento na viscosidade.
Nguyen et al. (2007) $\frac{\mu_{eff}}{\mu_{bf}} = 2.1275 + 0.0215T + 0.00027T^2$	Modelo válido para nanofluido água-Al ₂ O ₃ , no qual coloca o parâmetro viscosidade como função da temperatura. Válido para nanofluidos com concentrações de 1 a 4%.
Chandrasekhar et al. (2010) $\frac{\mu_{eff}}{\mu_{bf}} = 1 + b\left(\frac{\phi}{1 - \phi_m}\right)^n$	Modelo restrito a nanofluidos à base de água que, no entanto introduz a influência eletromagnética das partículas sobre a viscosidade de o nanofluido. Aspectos mecânicos e geométricos das partículas e do fluido base também são considerados. As variáveis b e n são constantes.

Selvakumar e Dhinakaram (2016) $\frac{\mu_{eff}}{\mu_{bf}} = \left[1 - \frac{\phi_{ecs}}{\phi_m} \right]^{-\eta \phi_m}$	Modelo generalista baseado no modelo de Krieger e Dougherty (1959), no qual leva em consideração a aglomeração e o diâmetro das nanopartículas dispersas em um fluido.
--	---

Fonte: Elaborada pelo autor.

2.5.3 Massa específica

A massa específica é a característica termofísica que apresenta menor quantidade de correlações para nanofluidos. Isso deve-se ao fato da correlação para massa específica, baseada no princípio das misturas, se mostrar muito eficaz para estimativa de diversos tipos de nanofluidos. Como mostrado na Tabela 8, o modelo apresentado por Pak e Cho (1998), possui um desvio máximo de 0,6% em seus testes.

Em 2006, Yu et al. (2006), publicaram uma correlação empírica que relacionava o coeficiente de expansão térmica das nanopartículas, com a temperatura do ambiente e com a temperatura do fluido. O modelo, no entanto, foi restringido por Yang e Liu (2006), que provaram que a correlação só era válida para fluidos e partículas que possuíssem um coeficiente de expansão térmica entre 0,0001 e 0,001K⁻¹.

Em 2010, Ho et al. (2010) desenvolveram um modelo exclusivo para nanofluidos de água e óxido de alumínio, relacionando a temperatura e a concentração das nanopartículas, como apresentado na Tabela 8, garantindo um erro máximo de 0,22%.

O modelo teórico-experimental desenvolvido por Sharifpur et al. (2016), foi escolhido como referência para estudo no presente trabalho, pois é válido para concentrações de 1% a 6% e temperaturas de 283K a 323K, apresentando nessas condições, um desvio de 0,01 a 0,016% dos resultados experimentais. Além disso, ele é uma otimização do modelo desenvolvido por Pak e Cho (1998), que assim, baseia-se em provar que a nanocamada formada pela interação do fluido base com as nanopartículas impacta na massa específica do nanofluido.

Para desenvolver essa correlação, Sharifpur et al. (2016) consideraram o volume do vazio que envolve a nanocamada (V_v), na formulação base da lei de as misturas de Pak e Cho (1998), dada pela Equação 31:

$$\rho_{eff} = \frac{(m_p + m_{bf})}{V_p + V_{bf} + V_v} \quad (31)$$

Onde m_p e m_{bf} são as massas das nanopartículas e do nanofluido, e V_p e V_{bf} são os volumes das nanopartículas e do fluido base, respectivamente. Considerando que a mistura possua partículas esféricas com raio (r_p) totalizando um volume (n), pode-se concluir que:

$$V_p = N\left(\frac{4}{3}\pi r_p^3\right) \quad (32)$$

Incluindo o volume a espessura da nanocamada (δ)

$$V_p + V_v = n \left[\frac{4}{3}\pi (r_p + \delta)^3 \right] \quad (33)$$

Substituindo as Equações 32 e 33 na Equação 31, obtêm-se a correlação dada pela massa, volume, raio da nanopartículas e espessura da nanocamada.

$$\rho_{eff} = \frac{(m_p + m_{bf})}{V_{bf} + \frac{V_p(r_p + \delta)^3}{r_p^3}} \quad (34)$$

Usando a mesma analogia da Equação 34 para o cálculo da concentração de nanopartículas presentes no nanofluido sob influência da nanocamada, tem-se:

$$\phi_{eff} = \frac{V_p}{V_{eff}} = \frac{V_p}{V_f + \frac{V_p(r_p + \delta)^3}{r_p^3}} = \frac{\frac{m_p}{\rho_p}}{\left(\frac{m_{bf}}{\rho_{bf}}\right) + \left(\frac{m_p}{\rho_p}\right) \frac{(V_p(r_p + \delta)^3)}{r_p^3}} \quad (35)$$

Onde a concentração de nanopartículas é

$$\phi = \frac{V_p}{V_p + V_f} \quad (36)$$

Substituindo a Equação 35, na Equação 34 assim obtêm-se a correlação para cálculo da massa específica em nanofluidos, em função da concentração e raio das nanopartículas e espessura da nanocamada, mostrada na Equação 37.

$$\rho_{eff} = \frac{\rho_{bf}}{(1 - \phi) + \phi \frac{(r_p + \delta)^3}{r_p^3}} \quad (37)$$

A Tabela 8 mostra as principais correlações existentes para cálculo da massa específica de nanofluidos.

Tabela 8: Correlações generalistas para cálculo da massa específica em nanofluido.

Modelo	Observações
Pak e Cho (1998) $\rho_{eff} = (1 - \phi)\rho_{bf} + \phi\rho_p$	Fórmula conhecida como teoria da mistura e possui um erro máximo de 0,6%, segundo o autor.
Yu et al. (2006) e Yang e Liu (2006) $\rho_{eff} = \rho_{bf}[1 - \beta(T_f - T_0)]$	Modelo generalista que coloca massa específica do nanofluido em função da temperatura do fluido, coeficiente de expansão térmica da partículas e temperatura do ambiente. Modelo válido para fluido e partículas com $0,0001\text{K}^{-1} \leq \beta \leq 0,001\text{K}^{-1}$.
Ho et al. (2010) $\rho_{eff} = 1000,064 + 2738,6191\phi_p - 0,2095T_{bf}$	Modelo válido somente para nanofluidos de água e Al_2O_3 , onde estima a viscosidade em função da concentração de nanopartículas e da temperatura do fluido, no qual possui um desvio máximo de modelos experimentais de 0,22%. Válido para concentrações $0 \leq \phi \leq 4\%$ e temperaturas $278\text{K} \leq T \leq 313\text{K}$.
Sharipfur et al. (2016) $\rho_{eff} = \frac{\rho_{bf}}{(1-\phi) + \phi \frac{(r_p + \delta)^3}{r_p^3}}$	Modelo baseado na correlação de Pak e Cho (1998), que prova a influência da nanocamada na massa específica. Modelo válido para nanofluidos com concentrações de 1% a 6% e temperaturas de 283K a 323K, apresentando nessas condições, um desvio de 0,01 a 0,016%.

Fonte: Elaborada pelo autor

2.5.4 Calor específico à pressão constante

Os modelos matemáticos que buscavam estimar os valores de calor específico à pressão constante em nanofluidos surgiram juntos com os modelos para estimativa da massa específica, pois ambos surgiram da lei da mistura de gases ideais.

O primeiro modelo surgiu em 1998 com a publicação de Pak e Cho (1998), apresentando uma adequação da lei da mistura ao cálculo do calor específico à pressão constante do nanofluido, às variáveis concentração de particulados e ao calor específico à pressão constante do fluido base e das nanopartículas. Assim, como para os modelos matemáticos para cálculo da massa específica existem poucas correlações generalistas válidas e um número relevante para tipos e nanofluidos específicos, a ampliação dos modelos específicos começou a aumentar a partir do final da década de 2000.

Vajjha e Das (2009) desenvolveram uma equação para o calor específico à pressão constante em função do volume das nanopartículas, concentração, temperatura e calor específico à pressão constante para três tipos de nanofluidos: Al_2O_3 (44 nm) e ZnO (77 nm) suspensas em 60 / 40% em massa de mistura Etilenoglicol-água e SiO_2 (20 nm) em suspensão em água deionizada.

Zhou et al. (2010) publicaram uma correlação para previsão de valores do calor específico à pressão constante de misturas água-CuO, válido para concentrações de 0,1% a 0,6%.

Ghazvini et al. (2012), desenvolveram uma equação para nanofluido óleo de motor e nanodiamante com concentração de 1%, para temperaturas entre 278 K e 373 K. Novamente, Vajjha e Das (2012) publicaram uma atualização para seu modelo de 2009 que, no entanto, passou a ser válido para partículas de Al_2O_3 , SiO_2 e CuO em diversas granulometrias, porém em concentrações de exatamente 2%.

Pakdaman et al. (2012) publicaram uma equação baseada no método dos mínimos quadrados para prever a capacidade térmica do nanofluido MWCNT e óleo automotivo. O modelo mostrou-se válido para concentrações de 0,01%, 0,02% e 0,04% para um intervalo de temperatura de 313K e 343K.

Shin e Banerjee (2014), desenvolveram um modelo para calcular o calor específico à pressão constante em nanofluidos que foram utilizados no armazenamento de energia solar térmica, com nanopartículas de sílica (1% em peso) suspensas em um carbonato de lítio eutético (Li_2CO_3) e mistura de carbonato de potássio (K_2CO_3) (62/38% em peso). Esse modelo é válido se o nanofluido possuir nanopartículas de sílica com um tamanho médio de 35nm e estiver em temperaturas de 798K a 823K.

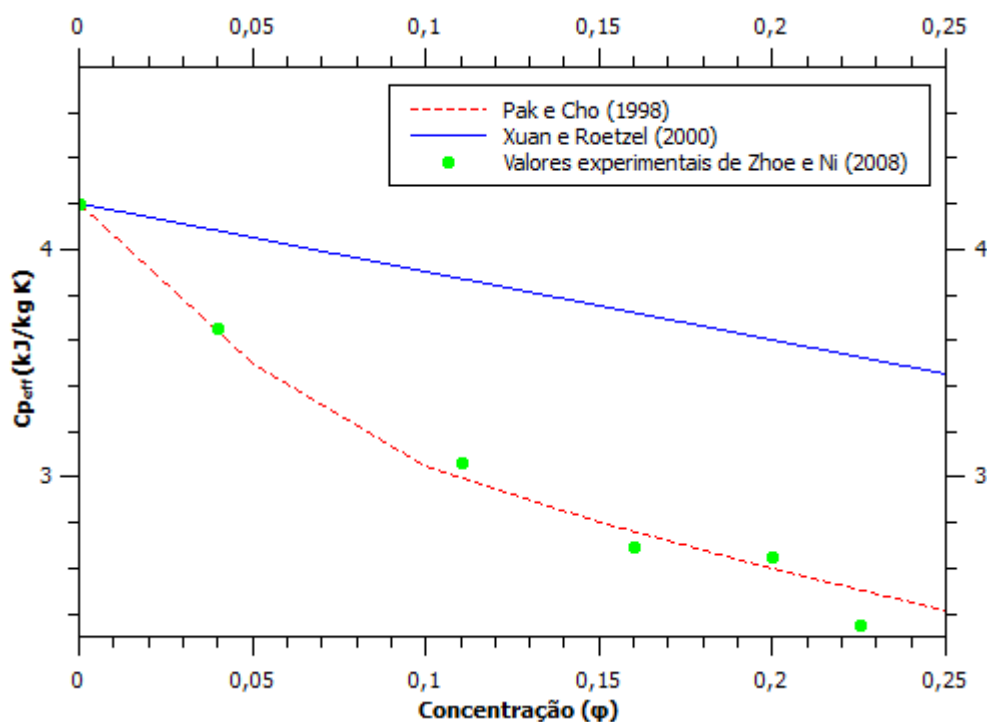
A escolha da correlação de Xuan e Roetzel (2000) para ser utilizada como base para cálculo no presente trabalho, deve-se a sua maior aproximação dos resultados de trabalhos

experimentais e a possibilidade de ser aplicada a qualquer nanofluido. Este modelo é um aprimoramento do modelo de Pak e Cho (1998).

Mansour et al. (2006) em um trabalho investigativo já haviam confrontado as duas metodologias (de Xuan e Roetzel (2000) e Pak e Cho (1998) e verificaram que ambos os métodos eram válidos para mensurar o calor específico à pressão constante em nanofluidos. Zhou e Ni (2008) baseando-se no modelo proposto por Xuan e Roetzel, alegaram que o modelo de Pak e Cho (1998) não era válido para cálculo do calor específico à pressão constante, pois a relação entre os dados medidos pelos primeiros, possuía uma concordância com a previsão no processo térmico. Revendo as formulações em seu novo trabalho, Zhou et al. (2010) verificaram que ambos os modelos eram válidos, porém o modelo de Xuan e Roetzel (2000) por envolver a massa específica em sua formulação, agregava uma maior confiabilidade aos resultados.

O modelo de Pak e Cho (1998), apresentava grandes variações em relação aos resultados experimentais, dependendo da composição do nanofluido, podendo ser observada na Figura 18, que mostra a discrepância dos valores calculados entre o modelo de Pak e Cho (1998) e Xuan e Roetzel (2000), em relação aos valores medidos experimentalmente por Zhou e Ni (2008) para o nanofluido água- Al_2O_3 .

Figura 18: Comparativo entre os modelos de Pak e Cho (1998) e Xuan e Roetzel (2000) em relação a desempenho na previsão de valores para o calor específico em função da concentração.



Fonte: Khanafer e Vafai (2011).

Nota-se uma grande diferença entre os valores das correlações, assim como a grande proximidade dos valores experimentais com o modelo de Xuan and Roetzel (2000), que está descrita na Equação (37). Nota-se um desvio do modelo de Xuan and Roetzel (2000) em relação aos dados experimentais, de aproximadamente 6% para concentração de nanopartículas de até 22%, porém desvios inferiores a 1% para concentrações inferiores a 20%.

$$C_{p_{eff}} = \frac{[\phi \rho_p C_{pp} + (1 - \phi) \rho_{bf} C_{p_{bf}}]}{\rho_{eff}} \quad (38)$$

Esse modelo, também derivado da lei da mistura, coloca o calor específico do nanofluido como função das massas específicas e dos calores específicos das partículas e do fluido base, assim como da massa específica do nanofluido.

Tabela 9: Correlações matemáticas para cálculo do calor específico em nanofluido.

Modelo	Observações
Pak e Cho (1998) $C_{p_{eff}} = \phi C_{pp} + (1 - \phi) C_{p_{bf}}$	Modelo para o cálculo calor específico à pressão constante em nanofluidos, que foi baseado na teoria de mistura de misturas de gases ideais. O modelo teve como referência experimentos com Al₂O₃ (13 nm) e TiO₂ (27 nm) em água.
Xuan e Roetzel (2000) $C_{p_{eff}} = \frac{[\phi \rho_p C_{pp} + (1 - \phi) \rho_{bf} C_{p_{bf}}]}{\rho_{eff}}$	Modelo otimizado de Pak e Cho (1998) e Zhou e Ni (2008), que relaciona a concentração de nanopartículas, a massa específica e o calor específico das partículas e do fluido base, assim como a massa específica do nanofluido. Esse modelo, apresentou desvios máximos de valores experimentais de 6%.

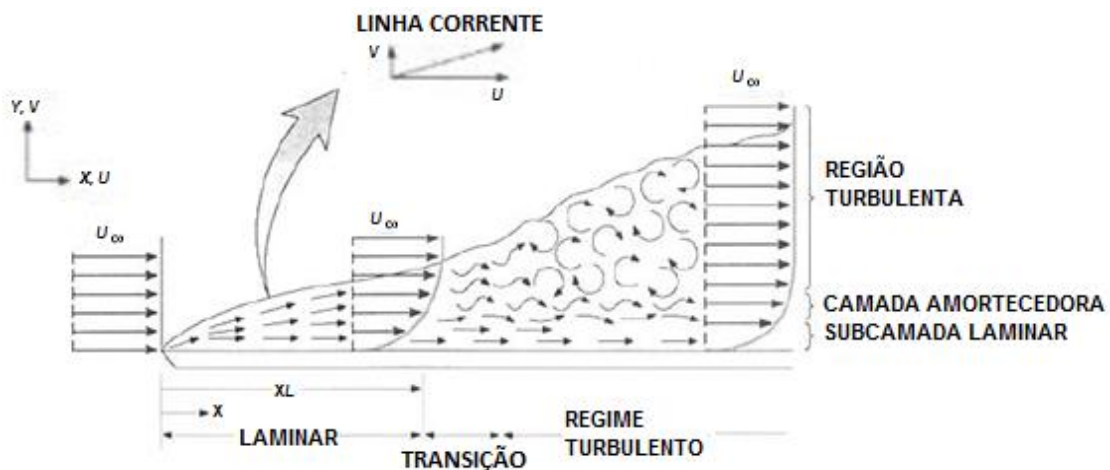
Vajjha e Das (2009) $C_{p_{eff}} = \frac{\left[(A * T) + B \left(\frac{C_{pp}}{C_{pbf}} \right) \right]}{(C + \phi)}$	Correlação para cálculo do calor específico à pressão constante em função da volumetria de partículas, concentração, temperatura e calor específico para três tipos de nanopartículas: Al₂O₃ (44 nm) e ZnO (77 nm) suspensas em 60 / 40% em massa de mistura EG-água e SiO₂ (20 nm) em suspensão em água deionizada. Os parâmetros A, B e C são coeficientes da regressão linear.
Zhou et al. (2010) $C_{p_{eff}} = \frac{\left[\phi \rho_p C_{pp} + (1 - \phi) \rho_{bf} C_{pbf} \right]}{\phi_{bf} \rho_{bf} + (1 - \phi) \rho_p}$	Correlação para medir o calor específico à pressão constante e o calor específico a volume constante, em nanofluidos de água e CuO com concentrações de 0,1% a 0,6%.
Ghazvini et al. (2011) $C_{p_{eff}} = 2.62 - 6 * 10^{-3}T + 2 * 10^{-5}T^2$	Correlação para cálculo do calor específico o calor específico à pressão constante em nanofluidos compostos por óleo de motor e nanodiamante, com concentração de 1% e temperaturas entre 278K e 373K.
Shin e Banerjee (2011) $C_{p_{eff}} = \frac{\left[\phi_p \rho_p C_{pp} + \phi_{bf} \rho_{bf} C_{pbf} \right]}{\phi_{bf} \rho_{bf} + \phi_p \rho_p}$	Correlação para cálculo do calor específico à pressão constante em nanofluidos utilizados para armazenamento de energia solar, baseado na teoria da mistura, semelhante ao modelo de Zhou et al. (2010)
Vajjha e Das (2012)	Modelo atualizado da correlação de Vajjha e Das (2009), válido Al₂O₃, SiO₂ e CuO

$C_{p_{eff}} = \frac{\left[A \left(\frac{T}{T_0} \right) + B \left(\frac{C_{pp}}{C_{pbf}} \right) \right]}{(C + \phi)}$	com diversas granulometrias e concentrações de exatamente 2%.
Pakdaman et al. (2012) $\frac{(C_{pbf} - C_{peff})}{C_{pbf}} = 0.128 * T + 1.8382) \phi^{0.4779}$	Correlação baseada no método dos mínimos quadrados para prever o calor específico à pressão constante no nanofluido MWCNT / óleo de transferência de calor. O modelo se mostrou válido para concentrações de 0,01%, 0,02% e 0,04% em um intervalo de temperatura de 313K a 343K.
Shin e Banerjee (2014) $C_{p_{eff}} = \frac{[\phi_p \rho_p C_{pp} + \phi_{bf} \rho_{bf} C_{pbf} + \phi_{ns} \rho_{ns} C_{pns}]}{\phi_{bf} \rho_{bf} + \phi_p \rho_p + \phi_{ns} \rho_{ns}}$	Modelo matemático para calcular o calor específico à pressão constante em nanofluidos utilizados no armazenamento de energia solar térmica. As nanopartículas de sílica (1% em peso) suspensas em um carbonato de lítio eutético (Li_2CO_3) e mistura de carbonato de potássio (K_2CO_3) (62/38% em peso). Esse modelo é válido para nanofluidos com nanopartículas de sílica com um tamanho médio de 35 nm em temperaturas 798K a 823K. A quantificação das variáveis F_{ns}, ρ_{ns}, C_{pns} são variáveis medidas relativas à camada de sal formada sobre os clusters de nanopartículas, que assim afetam a condutibilidade térmica. De acordo com Shin e Banerjee (2014) os valores medidos para essas variáveis são imprecisos, devido à ausência de tecnologia para medição.

2.5.5 Coeficiente de transferência de calor de convecção (CTC)

Segundo Incropera et al. (2007), os escoamentos podem ser divididos em regime laminar e regime turbulento, nos quais são gerados através dos perfis de velocidades em relação a superfície. No escoamento laminar, o movimento do fluido é altamente ordenado, sendo possível identificar as linhas de correntes, nas quais as partículas do fluido se movem. No regime turbulento, o movimento do fluido se torna totalmente irregular, sendo caracterizado pelo movimento tridimensional aleatório de, relativamente, grandes parcelas do fluido, como é mostrado na Figura 19.

Figura 19: Comportamento da camada limite em um escoamento de regime laminar e turbulento.



Fonte: Incropera et al.(2007).

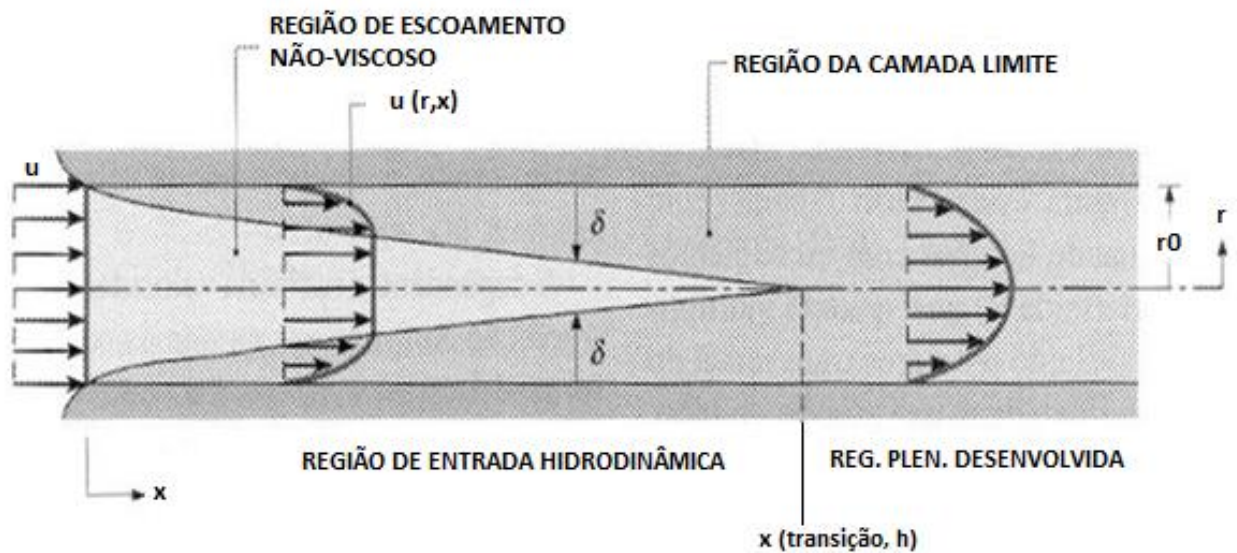
Segundo Incropera et al.(2007), estes regimes podem ser avaliados através do Número de Reynolds (Re), como mostra a Equação 39.

$$Re = \frac{(\rho * V * D)}{\mu} \quad (39)$$

Onde ρ é a massa específica do fluido (kg/m^3), V a velocidade média do fluido (m/s), D é a dimensão característica do escoamento (m) e μ a viscosidade dinâmica ($\text{Pa}\cdot\text{s}$). Em escoamentos externos, o seu valor deve ser inferior a 500000, para ser laminar e superior a esse para ser turbulento. Experimentalmente, é provado que em um escoamento interno, se Re é menor que 2200 o escoamento é laminar e se for maior que 4000, o regime é turbulento.

O escoamento interno é definido como qualquer escoamento de um fluido através de um volume determinado (INCROPERA et al., 2007). No entanto, deve-se ressaltar o processo de desenvolvimento desse escoamento, o que pode ser visto no tubo da Figura 20.

Figura 20: Desenvolvimento de um escoamento interno.



Fonte: Incropera et al.(2007).

Em escoamentos, sejam eles externos ou internos, coeficiente de transferência de calor por convecção (h) é o parâmetro termofísico que indica a capacidade de troca de calor de um fluido e um corpo. Esse coeficiente pode ser calculado através de vários outros coeficientes dados por formulações específicas, como Número de Nusselt e Número de Biot (INCROPERA et al.,2007).

Segundo Incropera et al.(2007), quando o fluido entra em contato com a superfície interna do tubo, os efeitos viscosos se tornam importantes e a camada limite se desenvolve a medida que o esse fluido se desloca dentro desse volume. Assim, com esse desenvolvimento, a região de escoamento não-viscoso diminui de tamanho e se concentra na região central do eixo do tubo. Nesse momento, o escoamento está plenamente desenvolvido, ou seja, os efeitos viscosos se estendem por toda a seção transversal do tubo e o perfil de velocidades do escoamento se mantêm constante.

2.5.5.1 Correlações para CTC para regime laminar em escoamentos internos monofásicos

Atualmente existem muitas correlações para estimar o coeficiente de transferência de calor em fluidos puros, porém poucas, quando se trata de nanofluidos. Segundo Buongiorno (2006), a diferença é que em nanofluidos os valores dos números de Nusselt aumentam abruptamente devido ao fluxo de massa e à turbulência intensificada provocada pelo movimento das nanopartículas. No entanto, em regimes laminares, pode-se utilizar as correlações para fluidos puros, relacionando o Número de Nusselt e o coeficiente de transferência de calor (Equação 40).

$$h = \frac{Nu * k}{d} \quad (40)$$

Em um escoamento laminar plenamente desenvolvido, o Número de Nusselt pode possuir valor de 4,36 se o fluxo de calor for constante, ou de 3,66 se a temperatura na superfície do tubo for constante.

Pak e Cho (1998) investigaram experimentalmente o comportamento de um escoamento interno turbulento, analisando o fator de atrito e o coeficiente de transferência de calor por convecção de nanofluidos a base de água (nanopartículas de TiO_2 e Al_2O_3). O tubo, no caso, era circular e de aço inoxidável com diâmetro de 10,66mm, submetido a um fluxo de calor constante. Os nanofluidos tinham partículas com diâmetros médios de 13 e 27nm. A correlação foi sugerida para a concentração volumétrica de 0-3% e valores dos números de Reynolds e Prandtl de 10^4 a 10^5 e 6,5 a 12,3, respectivamente.

Xuan e Li (2003) estudaram o comportamento do nanofluido água-Cu em escoamento turbulento, em um tubo de latão reto com diâmetro interno de 10 mm e comprimento de 800 mm. Considerando os efeitos de microconvecção e microdifusão das nanopartículas suspensas, eles propuseram uma correlação válida para escoamentos turbulentos em um tubo com concentrações de 0 a 2% e números de Reynolds de 10000 a 25000.

Maïga et al. (2006) estudaram o comportamento hidrodinâmico e térmico de um escoamento turbulento em um tubo, usando suspensão de nanopartículas de Al_2O_3 . Assim, foi proposta uma correlação para calcular o coeficiente de transferência de calor em função dos números de Reynolds e Prandtl, válido para concentrações de nanopartículas de até 10%, número de Reynolds de 1000 a 10000 e número de Prandtl de 6,6 a 13,9 (Tabela 10).

Buongiorno (2006) explicou a transferência anormal de calor por convecção utilizando nanofluidos através de um estudo analítico. Diante disso, ele concluiu que o efeito browniano e a termoforese (agitação de partículas em função de um gradiente de temperatura) são os

efeitos mais relevantes para esse acontecimento. Como resposta, ele concluiu que as propriedades do nanofluido podem variar significativamente dentro da camada limite, devido ao efeito do gradiente de temperatura, homogeneidade das nanopartículas em regimes turbulentos e termoforeses. Para um fluido aquecido, esses efeitos podem resultar em diminuição significativa da viscosidade dentro da camada limite, assim levando ao aumento da transferência de calor. Ele elaborou uma correlação generalista que aborda o conceito explicado acima.

Vajjha et al.(2010) investigaram experimentalmente a transferência de calor por convecção com nanofluidos constituídos por Al_2O_3 , CuO e SiO_2 dispersos em etilenoglicol e água em um escoamento turbulento plenamente desenvolvido, também desenvolvendo uma correlação para estimativa do valor do Número de Nusselt para ela.

Quando se trata de escoamentos turbulentos existem algumas correlações que são mostradas na Tabela 10.

Tabela 10: Correlações para cálculo do número de Nusselt para nanofluidos em escoamento monofásico.

Modelo	Nanofluidos
Pak e Cho (1998) $Nu = Re^{0,8} * Pr^{0,5}$	Correlação válida para água- Al_2O_3 e água- TiO_2
Xuan e Li (2003) $Nu = 0,0059 * (1 + 7,6286 * \phi^{0,6886} * Pe^{0,001}) * Re^{0,9238} * Pr^{0,4}$	Correlação válida para água- CuO
Maiga et al. (2006) $Nu = 0,086 * Re^{0,55} * Pr^{0,5}$	Correlação válida para água- Al_2O_3 e água com etilenoglicol- TiO_2 , com o fluxo de calor na parede do tubo constante.
Buongiorno (2006)	Correlação válida para qualquer nanofluido. No caso, f é o fator de atrito e δ espessura da

$Nu = \frac{\left(\frac{f}{8}\right) * (Re - 1000) * Pr}{1 + \delta * \left(\frac{f}{8}\right)^{0,5} * (Pr^{0,66} - 1)}$	subcamada laminar com o valor de 15,5.
Vajjha et al. (2010) $Nu = 0,065 * (Re^{0,65} - 60,22) * (1 + 0,0169 * \phi^{0,15}) * Pr^{0,542}$	Válido para os nanofluidos: etilenoglicol e água + SiO ₂ , etilenoglicol e água + Al ₂ O ₃ e etilenoglicol e água + CuO.

Fonte: Elaborada pelo autor.

2.5.5.2 Trabalhos realizados sobre o comportamento do CTC em escoamentos internos bifásicos (ebulição convectiva)

O processo de ebulição convectiva é composto por efeitos da convecção forçada e da ebulição nucleada. A convecção forçada é um mecanismo ou tipo de transporte de calor, no qual o movimento do fluido é gerado por uma fonte externa, como uma bomba ou compressor. A ebulição nucleada é o processo, no qual envolve fases de formação, desprendimento e colapso de bolhas. Os mecanismos de crescimento, desprendimento e colapso das bolhas são influenciados por propriedades de transporte e termodinâmica do fluido, como a molhabilidade, a tensão superficial, a viscosidade, a massa específica, a temperatura de saturação e as características da superfície, como a rugosidade da superfície e natureza do material da superfície (CABRAL, 2012).

Os trabalhos publicados abordando o desenvolvimento de correlações de CTC em escoamentos bifásicos com nanofluidos são recentes, porém alguns métodos desenvolvidos obtiveram bons resultados, com aproximações significativas dos resultados experimentais.

Henderson et al. (2009), investigaram experimentalmente os nanofluidos R-134a-SiO₂, R-134a-CuO. No entanto, foi observado que a presença de surfactantes fizeram o CTC do R-134a-SiO₂ reduzir 55% em relação ao fluido base puro. Segundo os autores, a fraca estabilidade da suspensão potencializou a formação de uma camada resistente de partículas sobre a superfície de troca térmica, devido a características hidrofóbicas da partícula de SiO₂.

Kim et al. (2010) avaliaram o efeito no CTC em nanofluidos de água-ZnO, água-Al₂O₃ e água-diamante em um processo de ebulição convectiva sub-resfriada, verificando uma variação muito pequena no CTC com a adição de nanopartículas a água. Realizando um

teste de microscopia de seção, foi revelado que ocorreu deposição de nanopartículas na superfície de ebulição durante a ebulição do nanofluido. Essa deposição alterou o número de micro-cavidades na superfície e a molhabilidade superficial, aumentando o número de sítios de nucleação, aumentando o CTC.

Boudouh et al. (2010), avaliaram o CTC no nanofluido água-CuO e observaram um aumento dessa propriedade com o aumento da concentração de nanopartículas no nanofluido. Os autores concluíram que o aumento da transferência de calor de nanofluido água-CuO foi principalmente devido à sua maior viscosidade em comparação com ao fluido base, o que potencializa a troca de calor entre a parede do tubo e o fluido, potencializando a ebulição local.

Peng et al. (2009) estudaram a influência de nanopartículas no CTC no nanofluido R113-CuO dentro de um tubo liso com diâmetro de 8,12 mm, com o fluxo de massa de 100 a 200 kg/m²s, com o fluxo de calor de 3,08 a 6,16 kW/m², com o título de vapor de 0,2 a 0,7 na entrada do trocador e concentrações de nanopartículas de 1% e 5%. Dessa forma verificou-se um aumento de 29,7% do CTC, devido a redução da altura da camada limite, principalmente pelo distúrbio das nanopartículas e a formação de camadas moléculas de adsorção na superfície de nanopartículas. Foi observado também que o CTC aumentou com o aumento do título de vapor, devido ao desenvolvimento de um fluxo anular na tubulação que aumentou a ebulição convectiva na mesma. Diante dos resultados obtidos e de pesquisas correlatas anteriores, Peng et al. (2009), propuseram uma correlação na multiplicação de um fator de ajuste a um método de convencional de estimativa do coeficiente de transferência de calor durante a ebulição convectiva. Esse fator de ajuste é definido como fator de impacto das nanopartículas (FT) (Equação 41), sendo esse, uma função exponencial que considera a relação entre propriedades termodinâmicas da nanopartícula e do nanofluido, considerando também os efeitos da velocidade mássica (G) e do título de vapor (x), multiplicados pela concentração de nanopartículas (ϕ).

$$FT = \exp \left\{ \phi \left[0,8 \left(\frac{k_p}{k_{eff}} \right) - 39,94 \left(\frac{\rho C p_p}{\rho C p_{eff}} \right) - 0,028G - 733,26x(1-x) \right] \right\} \quad (41)$$

O coeficiente de convecção em ebulição convectiva (h_{ecn}) é dado pelo produto do fator de impacto pelo CTC do fluido base, como mostrado na Equação 42.

$$h_{ecn} = FT * h_{bf} \quad (42)$$

A correlação de Peng et al. (2009) não considera as propriedades termodinâmicas e de transporte para o nanofluido durante o cálculo do CTC, ela somente ajusta a influência de algumas dessas propriedades, não considerando os efeitos de tensão superficial e força viscosa, fatores importantes para a fluidodinâmica e significativamente influenciadas pela presença das nanopartículas (CABRAL, 2012). Apesar desses fatores, a correlação apresentou resultados significativamente próximos dos valores obtidos experimentalmente com diversos nanofluidos. Por ser uma correlação que não impõe limites para sua validação e não apresenta desvios de resultados experimentais em mais de 15%, ela foi escolhida para os cálculos do CTC bifásico nesse trabalho.

2.6 Considerações finais do capítulo

A nanotecnologia é uma realidade e o seu emprego está em quase todos os ramos produtivos do planeta. A preocupação da humanidade com a segurança e a preservação ambiental fomentaram consideravelmente a evolução dos fluidos refrigerantes, sendo tanto nos tipos, quanto em suas eficiências. A presença da nanotecnologia na refrigeração ainda está em fase experimental, devido às suas limitações físicas que, no entanto impactam consideravelmente em seu custo benefício, devido ao alto custo de produção, manutenção dos seus sistemas.

Diante do exposto nesse capítulo, existem hoje diversos estudos sobre o HFO-1234yf, demonstrando que o mesmo possui os valores de suas propriedades termodinâmicas próximas as do R-134a, podendo assim ser otimizadas com a utilização de nanopartículas. Devido às mais diversas combinações para composição de um nanofluido, as possibilidades de se encontrar uma correlação para estimativas de suas propriedades termodinâmicas como nanofluido se tornam muito pequenas, tendo-se assim que recorrer às correlações generalistas.

As correlações podem ser muito assertivas considerando nanofluidos puros, ou seja, sem adição de surfactantes e com nanopartículas com granulometrias uniformes. Porém, sabe-se que essa condição de pureza é difícil de ser alcançada, gerando maiores desvios em relação aos resultados experimentais.

A sedimentação das nanopartículas é um problema real e presente em sistemas que usam nanofluidos. Esse impacta tanto no desempenho do nanofluido, quanto na manutenção do sistema que o paga, tendo em vista que a sedimentação em microcanais é muito mais fácil de ocorrer.

Infelizmente, os estudos sobre a ebulição convectiva em nanofluidos são muito limitados e apresentam diversas condições experimentais e abordagens, limitando a análise comparativa e dificultando o embasamento para validação de resultados.

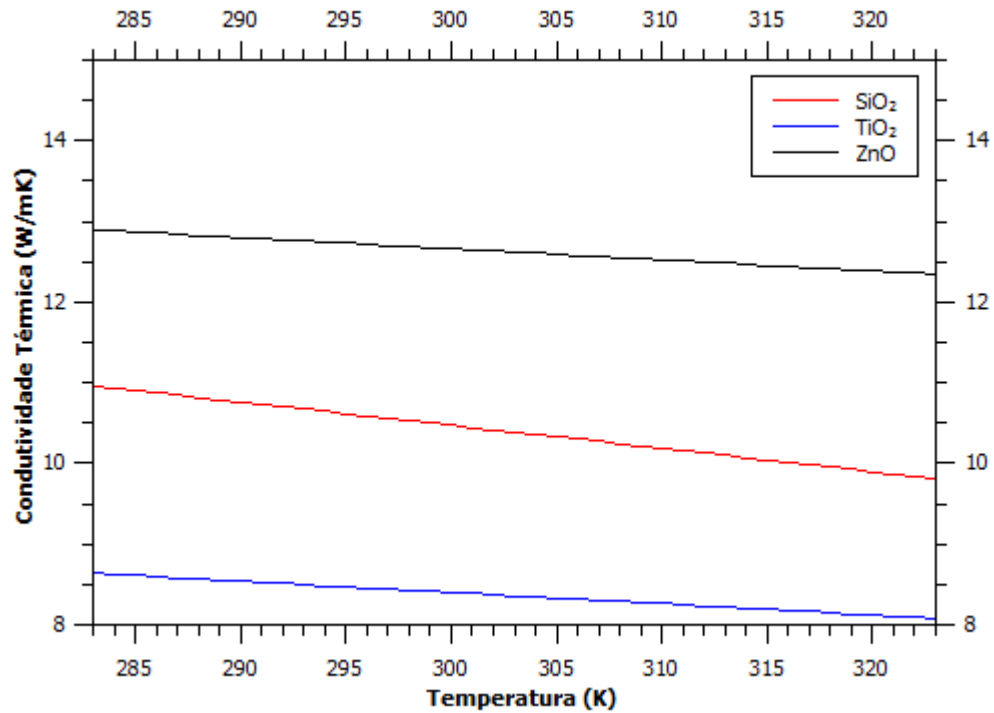
3 METODOLOGIA

Nesse capítulo são mostradas as considerações adotadas para o cálculo das propriedades termofísicas para os nanofluidos HFO-1234yf-SiO₂, HFO-1234yf-ZnO, HFO-1234yf-TiO₂.

3.1 Escolha e propriedades termofísicas das nanopartículas

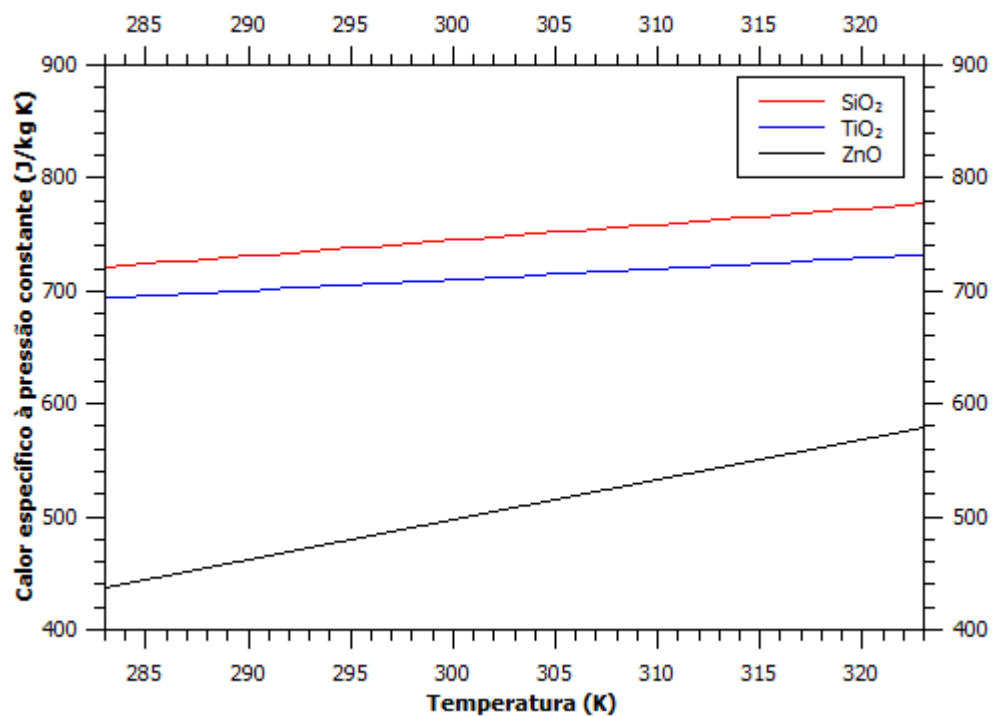
O presente trabalho, de cunho investigativo, apresenta como base o fluido refrigerante HFO-1234yf e busca pesquisar suas características na condição de nanofluido/nanorefrigerante, a fim de verificar a melhoria das suas propriedades termofísicas em relação as do refrigerante R-134a. Para isso o primeiro passo foi escolher as nanopartículas que pudessem ser agregadas a esse fluido. Como já dito, de acordo com Honeywell (2008), o fluido em questão possui uma reatividade com particulados de alumínio, cobre e magnésio, sendo assim, para a pesquisa, foram escolhidos nanopartículas de três óxidos: dióxido de sílcio (SiO₂), dióxido de titânio (TiO₂) e óxido de zinco (ZnO). A escolha desses elementos, se justifica pela grande quantidade de trabalhos acadêmicos que os relacionam as propriedades termofísicas e pela baixa reatividade dos mesmos ao fluido base em questão. As Figuras 21 e 22 mostram o comportamento da condutividade térmica e calor específico em função da temperatura para as partículas citadas.

Figura 21: Condutividade térmica (k) do SiO_2 , TiO_2 e ZnO em função da temperatura.



Fonte: Cahill e Allen (1994) e Springer (2017).

Figura 22: Calor específico (C_p) do SiO_2 , TiO_2 e ZnO em função da temperatura.



Fonte: Millar (1928), Corruccini e Gniewek (1960) e Saeedian et al. (2010).

Nesse trabalho, os valores das massas específicas em todos os materiais são considerados constantes, devido a sua baixa variação com a temperatura, sendo eles de: 2650 kg/m³ para o SiO₂, 4157 kg/m³ para o TiO₂ e 5606 kg/m³ para o ZnO.

3.2 Metodologia e considerações adotadas para cálculo das propriedades termofísicas para HFO-1234yf-ZnO, HFO-1234yf-TiO₂, HFO-1234yf-SiO₂

Com os elementos de pesquisa escolhidos, são definidas assim, as propriedades termofísicas relevantes para estudo do fluido refrigerante: a condutividade térmica, viscosidade, massa específica, calor específico à pressão constante, velocidade de sedimentação das nanopartículas e coeficiente de transferência de calor por convecção (CTC) em regime monofásico e bifásico.

Para todas as propriedades estudadas é realizada uma comparação dos HFO-1234yf-ZnO, HFO-1234yf-TiO₂, HFO-1234yf-SiO₂ com o R-134a, a fim de verificar suas vantagens e desvantagens.

As correlações utilizadas para os cálculos das propriedades são:

- Winkler (1977) e Lei de Stokes – Velocidade de sedimentação;
- Shukla et al. (2016) – Condutividade térmica;
- Selvakumar e Dhinakaram (2016) – Viscosidade dinâmica;
- Sharipfur et al. (2016) – Massa específica;
- Xuan e Roetzel (2000) – Calor específico à pressão constante;
- Incoprera et al (2006), Equação 40 – CTC em escoamento interno monofásico;
- Shah (1982) e Peng et al (2009) – CTC em escoamento interno bifásico.

Para as todas as propriedades citadas, busca-se investigar a influência da temperatura, concentração de nanopartículas, diâmetro das nanopartículas, considerando o nanofluido na fase líquido e fase vapor separadamente (exceto para a velocidade de sedimentação, na qual é analisado o fluido somente em fase líquido, e para o CTC em escoamento interno bifásico) e para isso considera-se:

- Temperaturas variando de 283K a 323K: Pois, trata-se das temperaturas de saída do condensador (7°C) e na saída do evaporador de (45°C), respectivamente;

- Concentrações de nanopartículas de 0,5% a 6%: Devido a limitação das correlações escolhidas e pelo fato de concentrações superiores a 6% não serem adotadas na maioria das referências bibliográficas encontradas sobre o assunto;
- Diâmetro das nanopartículas: de 5nm a 50nm: Devido a limitação das correlações escolhidas.

3.2.1 Considerações para a velocidade de sedimentação

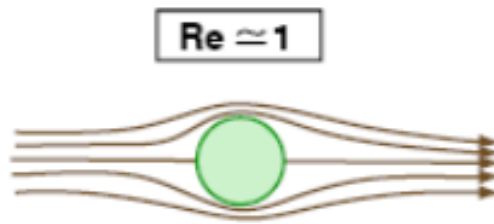
A velocidade de sedimentação é um fenômeno físico-químico que ocorre quando se tem particulados dispersos em um fluido, e por ser um fenômeno que pode afetar drasticamente o sistema, é investigado essa propriedade para os nanofluidos HFO-1234yf-ZnO, HFO-1234yf-TiO₂, HFO-1234yf-SiO₂.

A aplicação da Lei de Stokes é válida para o número de Reynolds menor que 1, caso o contrário utiliza-se o método de Winkler (1977), que consiste em um método de tentativa e erro. A fórmula de Stokes é demonstrada na Equação 1, desse modo, para análise desse parâmetro, mensura-se a velocidade de sedimentação nos nanofluidos, em fase líquida, considerando o número de Reynolds menor ou igual a 1, que no caso, é requisito para o uso da Equação 3. Na prática, se usa a Lei de Stokes para diâmetros de nanopartículas menores que 0,1mm, com pequenas variações entre a massa específica do fluido e da partícula (WINKLER, 1977), como é o caso dos valores escolhidos para o estudo. Deve-se lembrar que o número de Reynolds é calculado em função da massa específica e diâmetro da partícula, velocidade de sedimentação e a viscosidade dinâmica do fluido base, como mostra a Equação 43.

$$Re = \frac{(\rho_{bf} * V_{sed} * 2 * r_p)}{\mu_{bf}} \quad (43)$$

A Figura 23, ilustra o comportamento de um escoamento externo a uma partícula, em regime laminar com o número de Reynolds inferior a 1.

Figura 23: Escoamento externo à partícula em regime laminar com o número de Reynolds inferior a 1.



Fonte: Ghadimi et al. (2011),

3.2.2 Considerações extras para o cálculo da condutividade térmica

Pelo fato dessa correlação de Shukla et al. (2016), relacionar a condutividade térmica em função do fator de forma, no estudo dessa propriedade, é considerado que os nanofluidos HFO-1234yf-ZnO, HFO-1234yf-TiO₂, HFO-1234yf-SiO₂, contenham nanopartículas esféricas e monodispersas ($\psi = 1$).

3.2.3 Considerações extras para o cálculo da viscosidade dinâmica

O levantamento dos valores para a viscosidade dos nanofluidos os HFO-1234yf-ZnO, HFO-1234yf-TiO₂, HFO-1234yf-SiO₂ é obtido através da correlação de Selvakumar e Dhinakaram (2016), na qual se baseia em um modelo PSD. Assim, considera-se que o fluido base esteja sem dispersantes, porém com partículas esféricas monodispersas.

O modelo em questão calcula a viscosidade com base na presença de clusters, dado em função de um diâmetro médio desses, na mistura (Equação 20 e 27). Sendo assim, considera-se para cálculo que, o diâmetro do cluster formado, é igual ao valor do diâmetro da partícula em estudo.

3.2.4 Considerações extras para o cálculo da massa específica e calor específico

Para o cálculo da massa específica, considera-se os mesmos critérios específicos adotados para o levantamento dos valores para a condutividade térmica. O calor específico à pressão constante para os nanofluidos HFO-1234yf-ZnO, HFO-1234yf-TiO₂, HFO-1234yf-SiO₂ é calculado levando em consideração os valores das massas específicas calculadas, através do modelo de Sharifpur et al. (2016).

3.2.5 Considerações para o cálculo CTC em escoamento interno laminar monofásico

Os presentes valores mostrados para as propriedades em estudo, como dito anteriormente, são estimados levando em consideração o fluido em fase líquida e vapor, a fim de demonstrar a influência dessas propriedades termodinâmicas citadas, no CTC em regime laminar. Assim, considera-se que o fluido escoe em tubos lisos de 3mm de diâmetro, a uma velocidade de 0,141m/s. Essas considerações foram baseadas, nas utilizadas no trabalho de Kim et al. (2014).

No entanto, o comprimento do escoamento para modelagem não é quantificado, pois considera-se que o escoamento é completamente desenvolvido e o fluxo de calor constante (Equação 40). Essa última consideração é realizada, a fim de tentar mostrar o comportamento convectivo na entrada do trocador de calor de microcanal (unidade evaporadora) em estado líquido e na saída em estado vapor.

Devido aos pequenos diâmetros das tubulações e as baixas velocidades de escoamento em sistemas de ar condicionado automotivos, os escoamentos turbulentos não acontecem facilmente e por isso não são abordados nesse trabalho.

3.2.6 Considerações para o cálculo CTC em escoamento interno laminar bifásico (ebulição convectiva)

Segundo Cabral (2009), para a ebulição convectiva é importante conhecer a região onde as bolhas de vapor começam a ser nucleadas (título de vapor maior que 0 e menor que 1), conhecida como ONB (*Onset of Nucleated Boiling*). Diante dessa afirmação e tendo em vista que em uma unidade evaporadora o fluido adentra em estado líquido saturado e sai vapor, considera-se para cálculo a região dentro desse equipamento, na qual o fluido está em uma mistura titulada. Para isso, determina-se que os fluidos são analisados na temperatura (linha de saturação) de 303K (valor médio, entre as temperaturas analisadas nesse trabalho) subtendendo que nessa faixa para uma pressão constante, o fluido possa estar com titulações de 30% e 60% de vapor, nanopartículas com diâmetro de 5nm e concentrações de 1% e 6%. Os valores de 30% e 60% para as titulações, são estimados considerando que, para um fluido a 303K, a sua titulação possa estar entre eles.

Primeiramente, calcula-se através da correlação de Shah (1982) para fase líquida (Equação 44) e bifásica com 30% e 60% de vapor na mistura, (Equação 45). Assim, baseando no trabalho de Kim et al. (2014), define-se que a tubulação é de 3mm, com uma vazão mássica de 0,0141kg/s, que assim garante um fluxo aproximado de 200 kg/m²s.

$$h_{mono} = 0,023 \left(\frac{k}{d} \right) Re^{0,8} Pr^{0,4} \quad (44)$$

$$h_{bi} = h_{mono} \left[(1-x)^{0,8} + \frac{3,8^{0,76} (1-x)^{0,04}}{\left(\frac{P}{P_{crit}} \right)^{0,04}} \right] \quad (45)$$

Onde, h_{mono} é o CTC para a fase líquida e h_{bi} para bifásica. Em seguida utiliza-se a correlação de Peng et al.(2009) para calcular o CTC, na temperatura especificada.

4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

Nesse capítulo são mostrados os resultados obtidos e discutidos para cada propriedade em análise, através da metodologia descrita no Capítulo 3.

4.1 Resultados para a velocidade de sedimentação

As Figuras 24 e 25 mostram o comportamento das velocidades de sedimentação dos 3 tipos de nanofluidos em análise nesse trabalho, demonstrando para cada um deles a influência do tamanho e massa específica da nanopartícula em função da temperatura.

Figura 24: Velocidade de sedimentação do SiO_2 , TiO_2 e ZnO no HFO-1234yf com nanopartículas de 5nm de diâmetro.

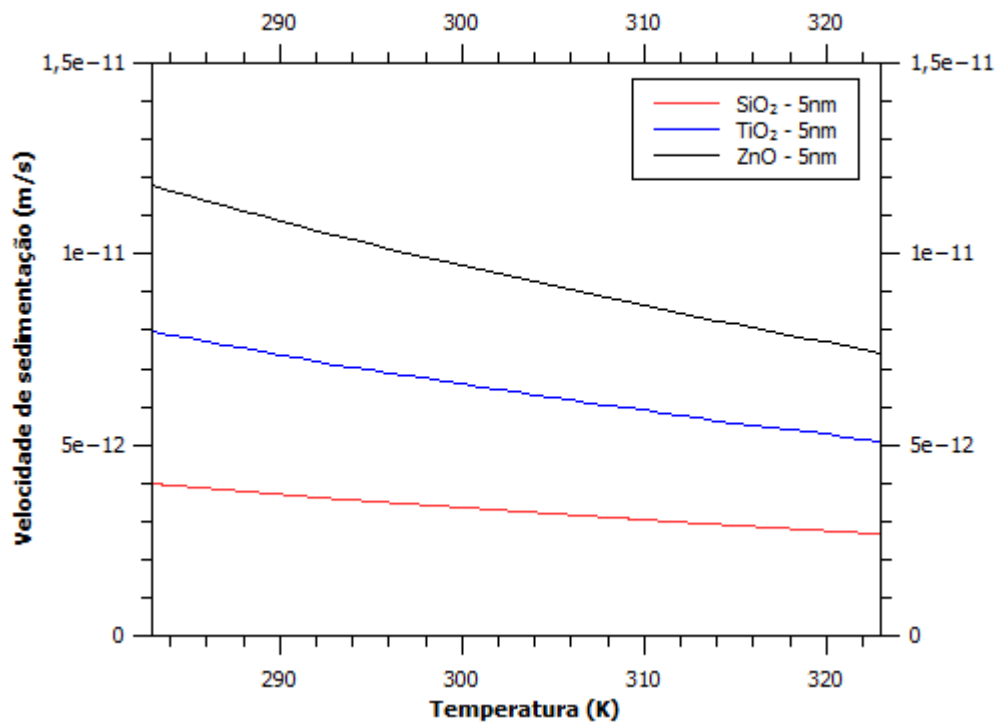
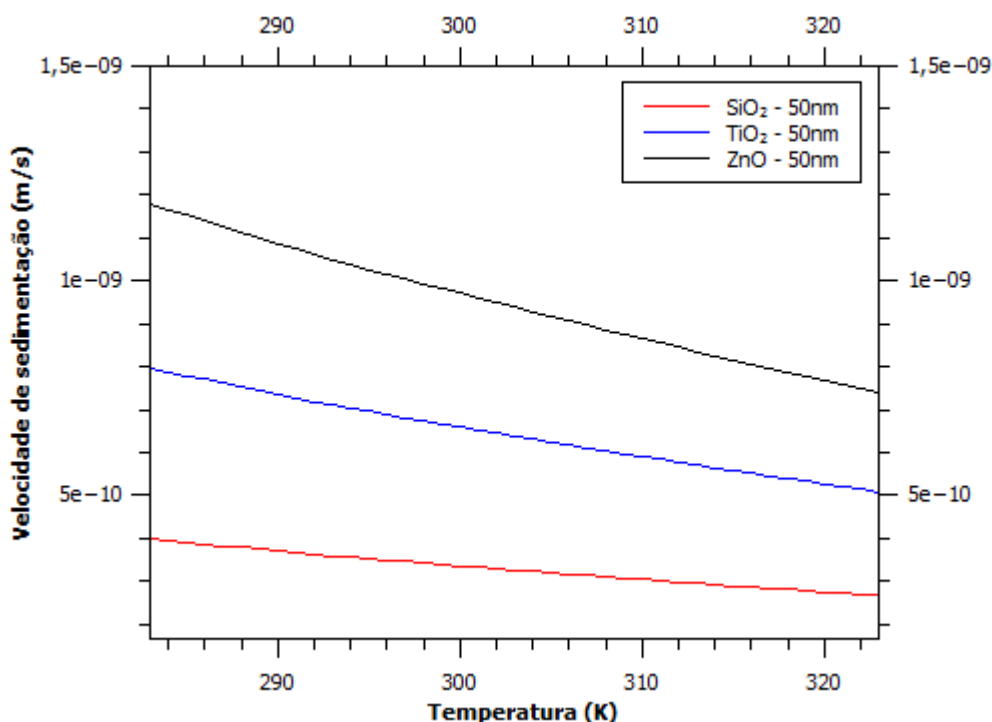


Figura 25: Velocidade de sedimentação do SiO₂, TiO₂ e ZnO no HFO-1234yf com nanopartículas de 50 nm de diâmetro.



Como é observado nas Figuras 25 e 26, a menor velocidade de deposição aparece com partículas com menores diâmetros, devido a sua menor área superficial, que, no entanto, dificulta agregação de outras nanopartículas.

A temperatura do nanofluido influencia tanto na viscosidade do fluido base, quanto nas massas específicas desse e da nanopartícula utilizada, e em ambas as propriedades, os seus valores vão reduzindo à medida que a temperatura aumenta, na fase líquido (Incoprera et al., 2007). Por essa questão e pelo fato da correlação utilizada para cálculo da velocidade de sedimentação possuir uma razão entre massa específicas (nanopartículas e fluido base) e viscosidade do fluido base, as velocidades tendem a diminuir com o aumento da temperatura. Essa redução se torna um fator positivo, tendo em vista que o nanofluido estará sujeito a temperaturas elevadas, na saída do evaporador até a entrada do condensador.

A diminuição dos valores das velocidades de sedimentação médias nas temperaturas de 283K a 323K para os nanofluidos HFO-1234yf-SiO₂, HFO-1234yf-TiO₂ e HFO-1234yf-ZnO nos diâmetros em estudo é em média 33,2%, 36,2%, 36,6 %, respectivamente.

A maior velocidade de deposição encontrada é para o nanofluido HFO-1234yf-ZnO a 283K e diâmetro de 50nm, na qual é de $1,16 \times 10^{-9}$ m/s, valor esse 191% maior que o encontrado no nanofluido HFO-1234yf-SiO₂, que é de $0,398 \times 10^{-9}$ m/s.

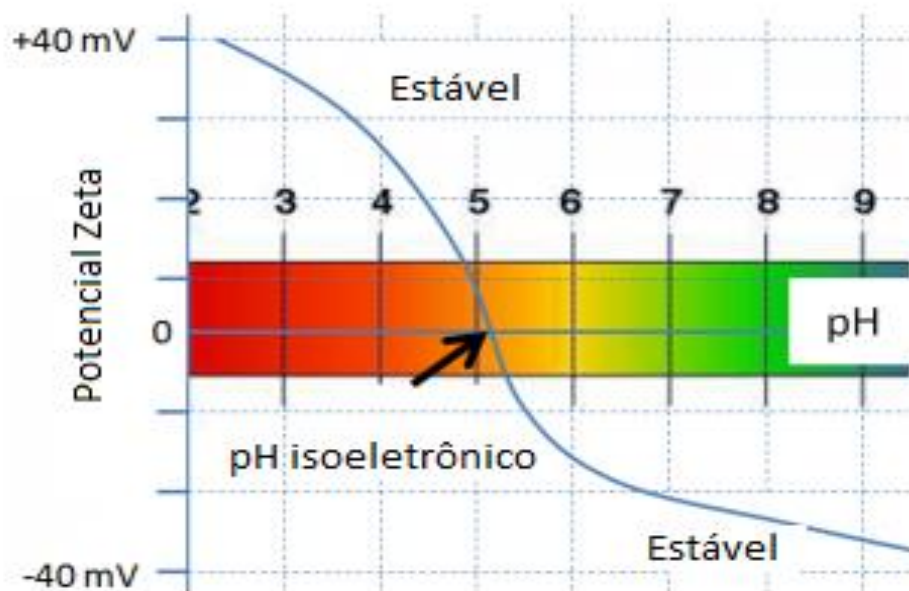
As menores velocidades de deposição encontradas são para o nanofluido HFO-1234yf-SiO₂ com tamanho de 5 nm, nas quais são de $3,94 \times 10^{-12}$ m/s na temperatura de 283K

e de $2,66 \times 10^{-12}$ m/s a 323K. Através dessa propriedade, verifica-se um menor risco de formação de clusters e posteriormente uma sedimentação.

No caso, dos nanorefrigerantes, essa sedimentação acarreta a formação de clusters, que são elementos que diminuem o valor da condutividade térmica do nanofluido, aumentam a viscosidade, a massa específica e o calor específico do nanofluido. Além disso, pelo fato de existir a sedimentação, esse nanofluido não é indicado para aplicação em sistemas de troca de calor, com tubulações com diâmetros pequenos (microcanais), existindo a possibilidade de obstrução.

Uma forma de amenizar a velocidade de sedimentação é utilizar surfactantes, nos quais promovem a repulsão entre as nanopartículas, devido a modificação que esses causam na superfície das mesmas, tornando-as de hidrofílicas em hidrofóbicas (GHADIMI et al., 2011). Segundo Huang et al. (2009) e Jin et al. (2009), um outro método de estabilização que se pode ser utilizado é através do controle do pH do nanofluido, evitando que esse esteja perto do ponto isoelétrico. O potencial zeta é uma medida da carga na superfície de uma partícula, sendo dado em função da química de superfície específica de uma dispersão e afetado por mudanças na concentração de pH, e presença de sais de surfactantes. O ponto isoelétrico é o valor do pH, no qual o valor do potencial zeta é zero, o que não implica carga elétrica na superfície de uma partícula (Figura 26).

Figura 26: Exemplificação do Potencial Isoelétrico

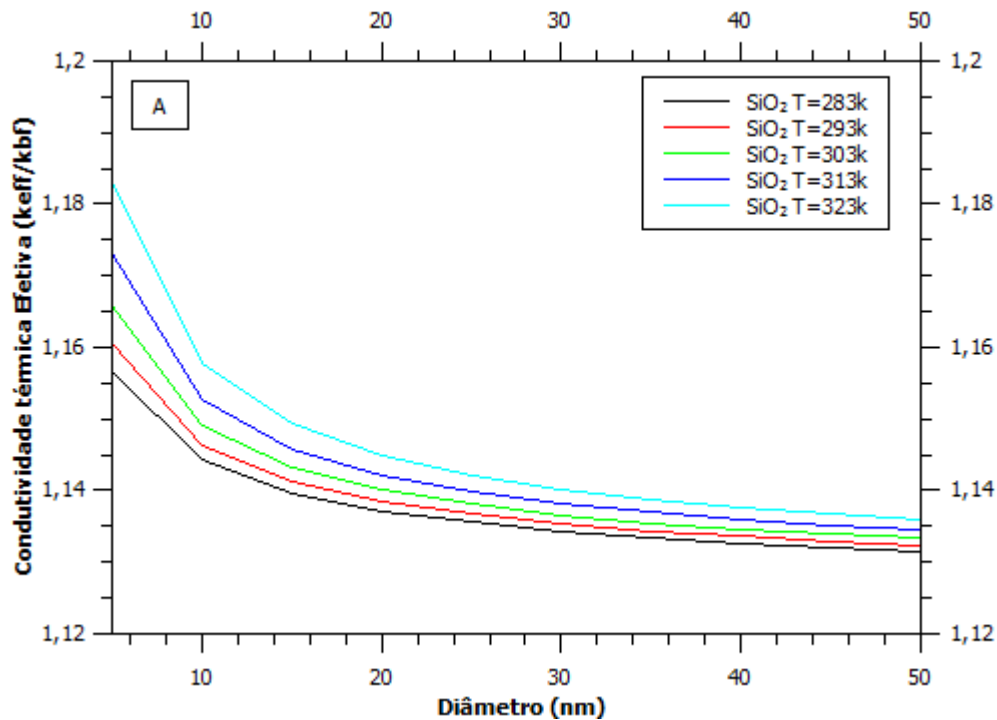


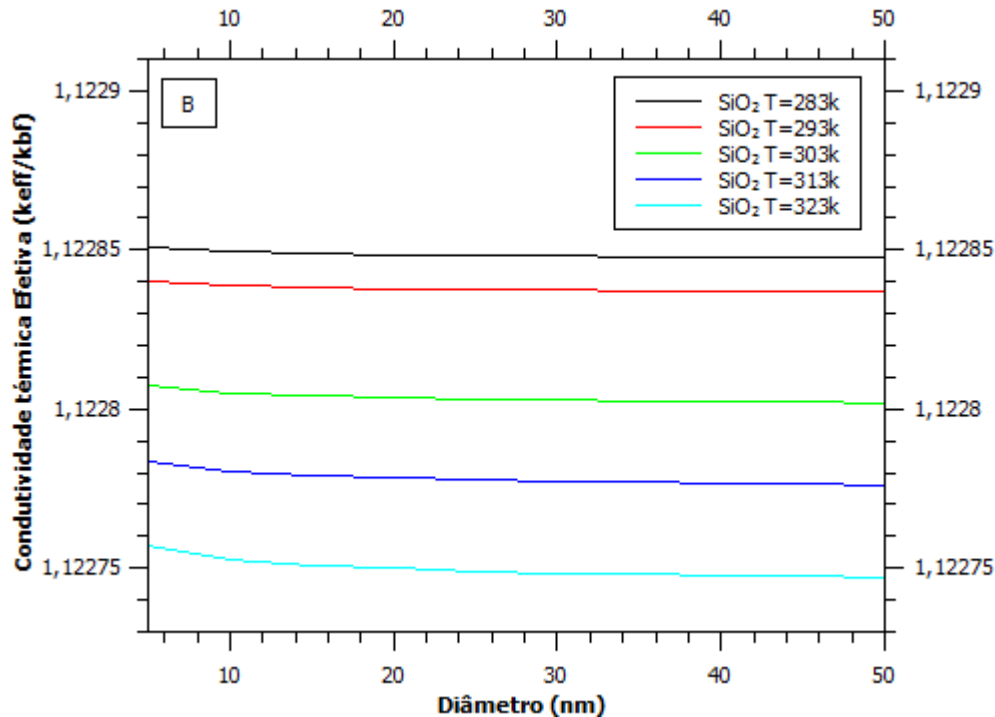
Fonte: Particle Sizing Systems (2017).

4.2 Resultados para a condutividade térmica

O tamanho do diâmetro, em uma mesma temperatura e concentração de nanopartículas, mostra impactar pouco na variação dos valores de condutividade térmica para os diferentes tipos de nanofluidos analisados, de 283K a 323K. Esse comportamento pode ser observado na Figura 27, onde é fixado o valor da concentração de 6%, em 5 faixas de temperaturas diferentes, variando somente os valores dos diâmetros das nanopartículas de 5 a 50nm, para o nanofluido HFO1234yf-SiO₂.

Figura 27: Condutividade térmica efetiva em função do diâmetro das nanopartículas para o nanofluido HFO-1234yf-SiO₂ para concentração de 6% - (a) fase líquido e (b) fase vapor.

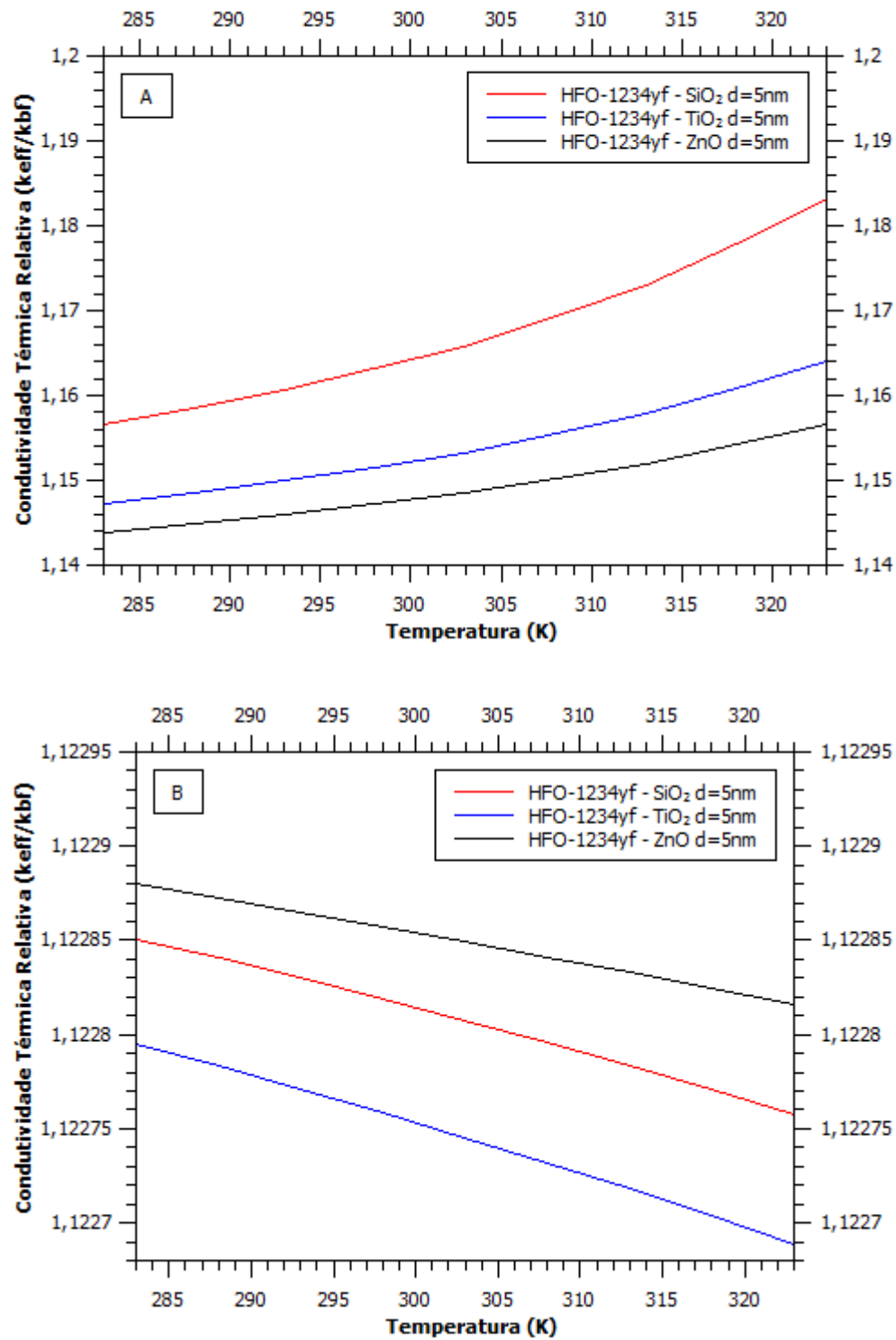




O HFO1234yf- SiO_2 , HFO1234yf- TiO_2 e HFO1234yf- ZnO mostram ter maiores capacidades de transmitir calor quando possuem partículas de pequenos diâmetros (5nm) em sua composição, principalmente em temperaturas mais altas. Como exemplo, em nanofluidos, em fase líquida, com concentração de 6% a uma temperatura de 283K, a redução da condutividade térmica entre os diâmetros de 5nm e 50nm chega a 2,74% para o nanofluido com partículas de SiO_2 , 2,04% com TiO_2 e 1,71% com ZnO . Para a temperatura de 323K, essa redução é de para 5%, 3,4% e 2,7%, respectivamente. Na fase vapor, esse decaimento com o aumento do diâmetro é muito sutil, cerca de 0,006% para todos os fluidos. Pela correlação, o tamanho da nanopartícula influencia diretamente na redução da condutividade térmica, pois impacta diretamente no valor da velocidade browniana, variável essa, essencial para o aumento do Re, Pr e Pe. Devido a isso, o tipo do fluido obtém uma influência mais forte sobre o número Pe do que o material da nanopartícula.

A influência da temperatura mostra-se relevante no aumento do coeficiente de condutividade térmica. O impacto dessa variável, é demonstrada graficamente na Figura 28, na qual, compara 3 tipos de nanofluidos em estudo, com partículas de 5nm uma concentração de 6%.

Figura 28: Condutividade térmica relativa em função da temperatura para os nanofluidos HFO-1234yf-SiO₂, HFO-1234yf-TiO₂ e HFO-1234yf-ZnO com partículas de 5nm de diâmetro - (a) fase líquido e (b) fase vapor.



Segundo Incoprera et al. (2007), a condutividade térmica de um fluido em fase líquida decresce com o aumento da temperatura e aumenta em fase vapor, porém, é observado que há um aumento de 5,27% na condutividade de térmica do nanofluido HFO1234yf-SiO₂ da temperatura de 283K a 323K, valor esse bem superior aos encontrados para os nanofluidos HFO1234yf-TiO₂ e HFO1234yf-ZnO, nos quais são de 3,3% e 2,53% respectivamente (Figura 28a).

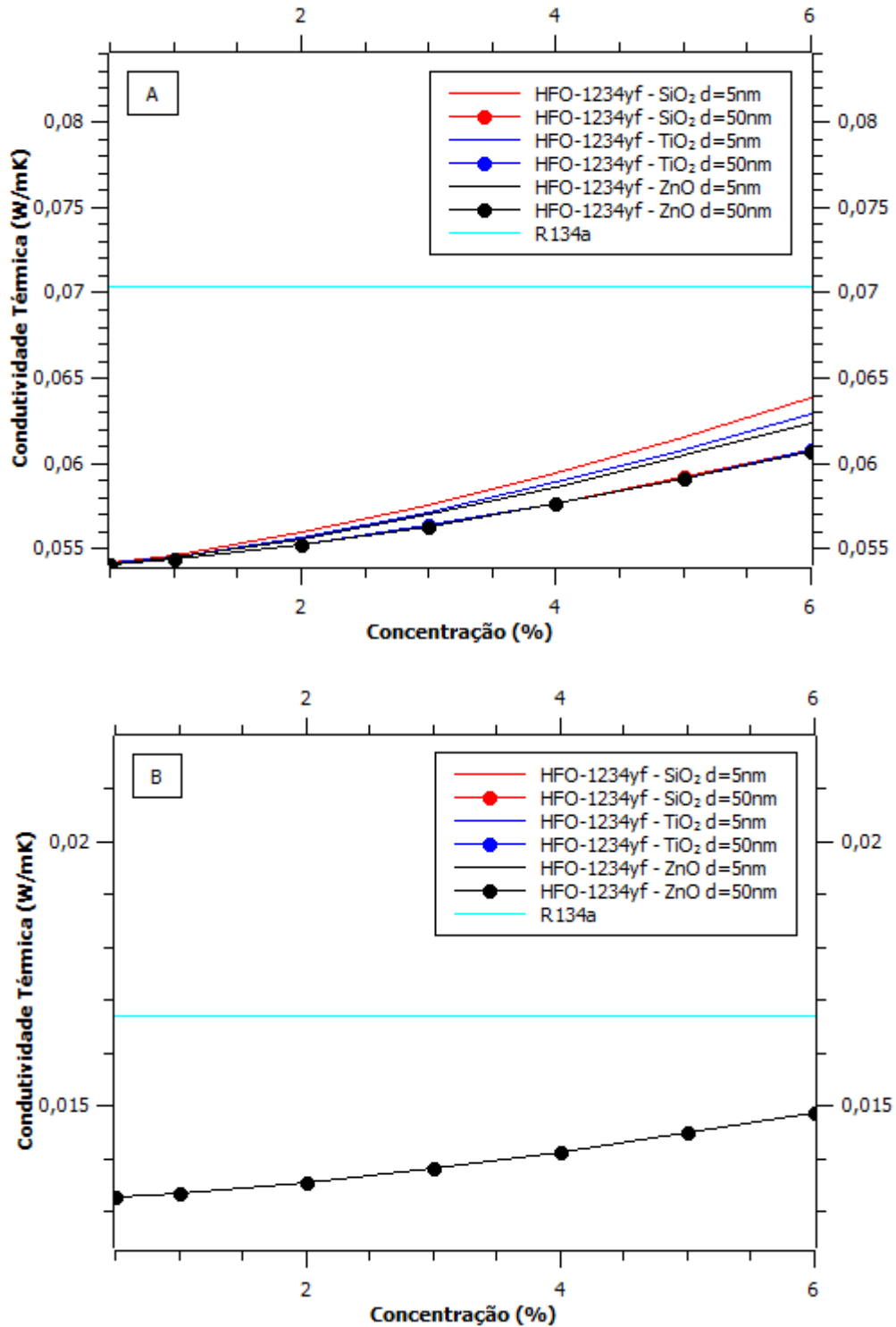
Em outras palavras, a Figura 28a, ilustra que a condutividade térmica nos nanofluidos aumenta, à medida que a temperatura vai aumentando. Dessa forma, em temperaturas mais altas, devido a maior diferença entre os valores da condutividade térmica do nanofluido (k_{eff}) e da condutividade térmica do fluido base (k_{bf}), a condutividade térmica relativa tende a aumentar. (Equação 20). Ressalta-se que, a condutividade térmica do fluido, não para de decrescer com o aumento da temperatura, porém, apresenta valores maiores que os do fluido puro. A Figura 28b, mostra o comportamento análogo à figura anterior, devido ao fato do fluido estar em fase vapor.

A variação percentual da condutividade térmica entre as temperaturas de 283K e 383K, fase líquida, do HFO-1234yf puro é de 32%, sendo que para HFO1234yf-SiO₂, HFO1234yf-TiO₂ e HFO1234yf-ZnO, essa diferença é de 28,3%, 30,6% e 30% respectivamente, considerando nanopartículas de 5nm e concentração de 6%.

Esse comportamento foi constatado em vários trabalhos experimentais ou de modelagem, usando ou desenvolvendo correlações, a fim de estimar a condutividade térmica de nanofluidos com nanopartículas de diversos materiais, como o trabalho de Hassani et al. (2015), Selvakumar e Dhinakaram (2016), Alawi e Sidik (2014). Segundo Mahbubul et al. (2013) e Alawi e Sidik (2014) temperaturas mais altas do nanorefrigerante intensificam o movimento browniano de nanopartículas e reduzem a sua viscosidade, aumentando a condutividade térmica, independentemente de sua fase.

A Figura 29, mostra a influência da concentração, nos nanofluidos HFO-1234yf-SiO₂, HFO-1234yf-TiO₂ e HFO-1234yf-ZnO, comparando com o valor da condutividade térmica do R-134a, considerando a temperatura de 323K e os diâmetros de 5 e 50nm.

Figura 29: Condutividade térmica em função da concentração para os nanofluidos HFO-1234yf-SiO₂, HFO-1234yf-TiO₂ e HFO-1234yf-ZnO com partículas de 5nm e 50nm de diâmetro, a 323K - (a) fase líquido e (b) fase vapor.



De acordo com a Figura 29, pode-se observar que a condutividade térmica aumenta consideravelmente para todos os fluidos, sendo influenciada diretamente pelo tamanho das nanopartículas e pelas suas características termofísicas, como já era previsto por Shukla et

al. (2016). Na temperatura de 323K, o aumento da condutividade térmica nos nanofluidos em relação a concentração de 0,5% a 6% é de 16,3%, na fase líquida, enquanto na fase vapor, esse aumento é 12,3%. O maior aumento é para o nanofluido HFO1234yf-SiO₂ com nanopartículas de 5nm.

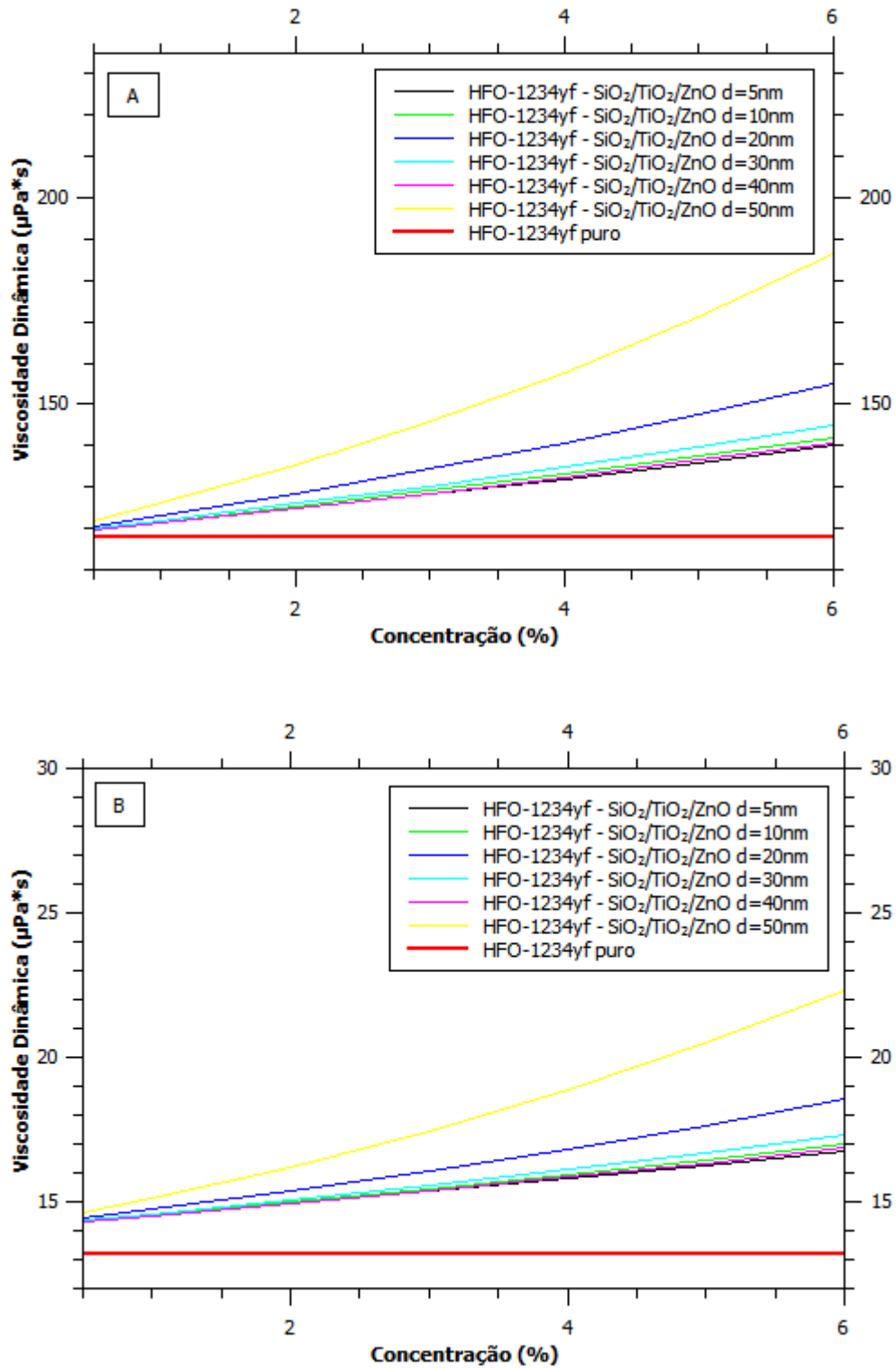
Diante dos valores obtidos, observa-se que nenhum dos 3 nanofluidos em estudo consegue obter um valor igual ou superior à condutividade térmica do R-134a. Em uma simulação, fora dos critérios adotados nesse trabalho, na qual considera-se concentrações de nanopartículas de até 10%, verifica-se que os valores das concentrações de nanopartículas mínimas devem ser, para os 3 nanofluidos, um valor médio de 9,5%, para que o valor da condutividade térmica iguale a do R-134a, seja na fase líquida ou vapor. No entanto, os maiores valores para essa propriedade, são obtidos pelo nanofluido HFO1234yf-SiO₂. O diferencial é dado pela menor massa específica do SiO₂ que, de acordo com a correlação, faz aumentar o valor da velocidade browniana, do número de Peclet e consequentemente o número de Nusselt, o que eleva o valor da condutividade térmica do nanofluido.

4.3 Resultados para a viscosidade dinâmica

A correlação de Selvakumar e Dhinakaram (2016), assim como todos citados no tópico 2.6.2, não leva em consideração as características termofísicas das nanopartículas, somente a concentração e tamanho, por isso não é possível analisar o desempenho de cada tipo de nanofluido, separadamente.

Após os cálculos, nota-se que para todos os nanofluidos em análise, há um aumento da viscosidade com o aumento da concentração de nanopartículas, como já era previsto por Selvakumar e Dhinakaram (2016), como é mostrado na Figura 30.

Figura 30: Viscosidade dinâmica em função da concentração para os nanofluidos HFO-1234yf-SiO₂, HFO-1234yf-TiO₂ e HFO-1234yf-ZnO com partículas variando de 5nm a 50nm de diâmetro, na temperatura de 323K - (a) fase líquido e (b) fase vapor.

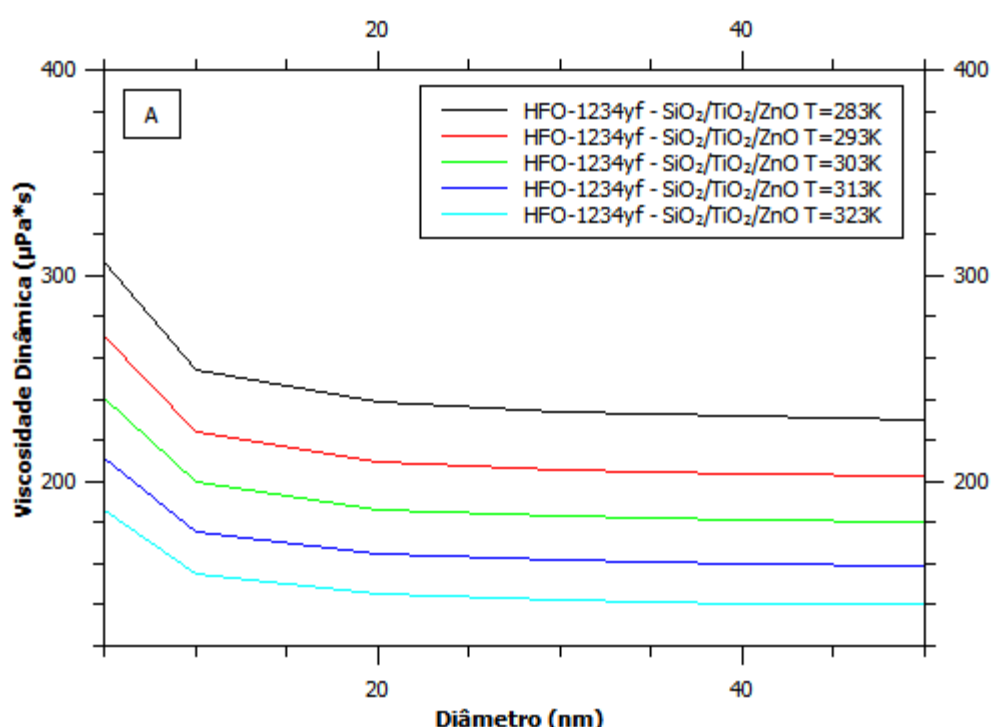


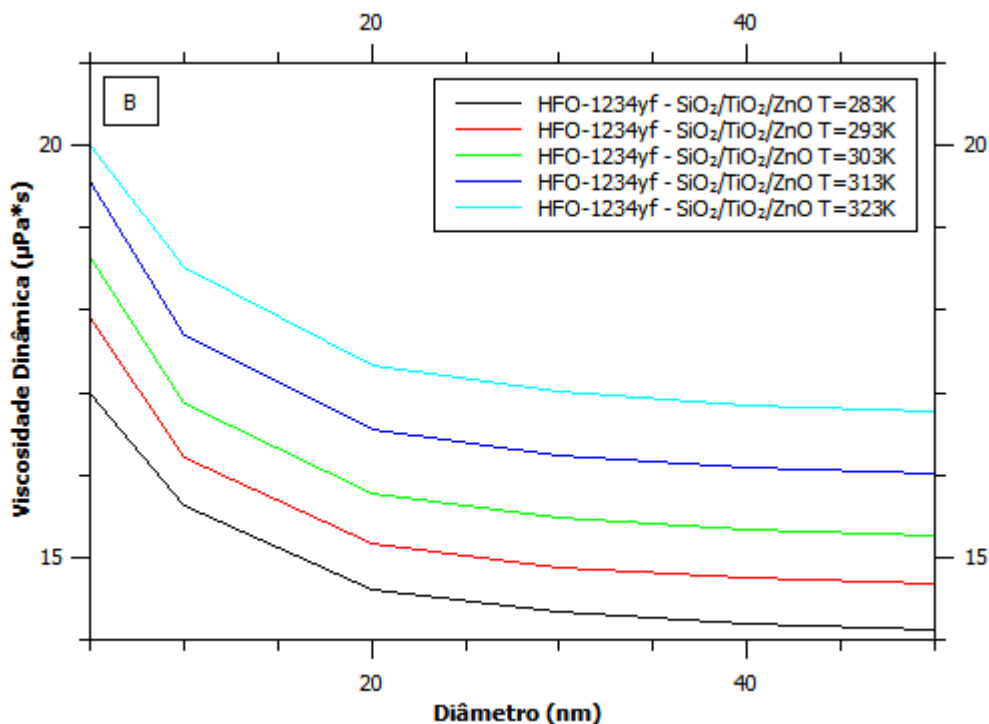
Esse aumento da viscosidade, ocorre devido a presença de corpos sólidos no fluido, aumentando assim, a resistência ao escoamento. Deve-se ressaltar que, o estudo aborda nanofluidos em condição de fluidos com comportamento newtoniano, pois as concentrações não excedem 13%, como ressaltam Mena et al. (2013). Nesse caso, o atrito interno do fluido é constante para diferentes taxas de cisalhamento e não variam com o tempo. Em virtude disso, pode-se observar que a viscosidade aumentou em até 55% em nanofluidos (fase líquida) e 35% (fase vapor) com a presença de nanopartículas em concentrações de 6%, sendo que em nanofluidos com concentração de 1% não ultrapassa os 17% (fase líquida) e 7% (fase vapor).

Os grandes aumentos da viscosidade dinâmica averiguados em nanofluidos com concentrações médias de 5% e diâmetros inferiores a 20nm, também são constatados por outros pesquisadores. Murshed et al. (2008) constataram elevações de 80%, enquanto Masuda et al. (1993) de 60%, usando partículas de SiO_2 e TiO_2 dispersas em água e etilenoglycol.

Diante disso, também é observada diminuição dos valores da viscosidade dinâmica com o aumento do diâmetro da nanopartícula de 283K a 323K, como está ilustrado na Figura 31.

Figura 31: Viscosidade dinâmica em função do diâmetro para os nanofluidos HFO-1234yf- SiO_2 , HFO-1234yf- TiO_2 e HFO-1234yf- ZnO com partículas variando de 5nm a 50nm de diâmetro, para temperaturas entre 283K e 323K e concentração de 6% - (a) fase líquido e (b) fase vapor.

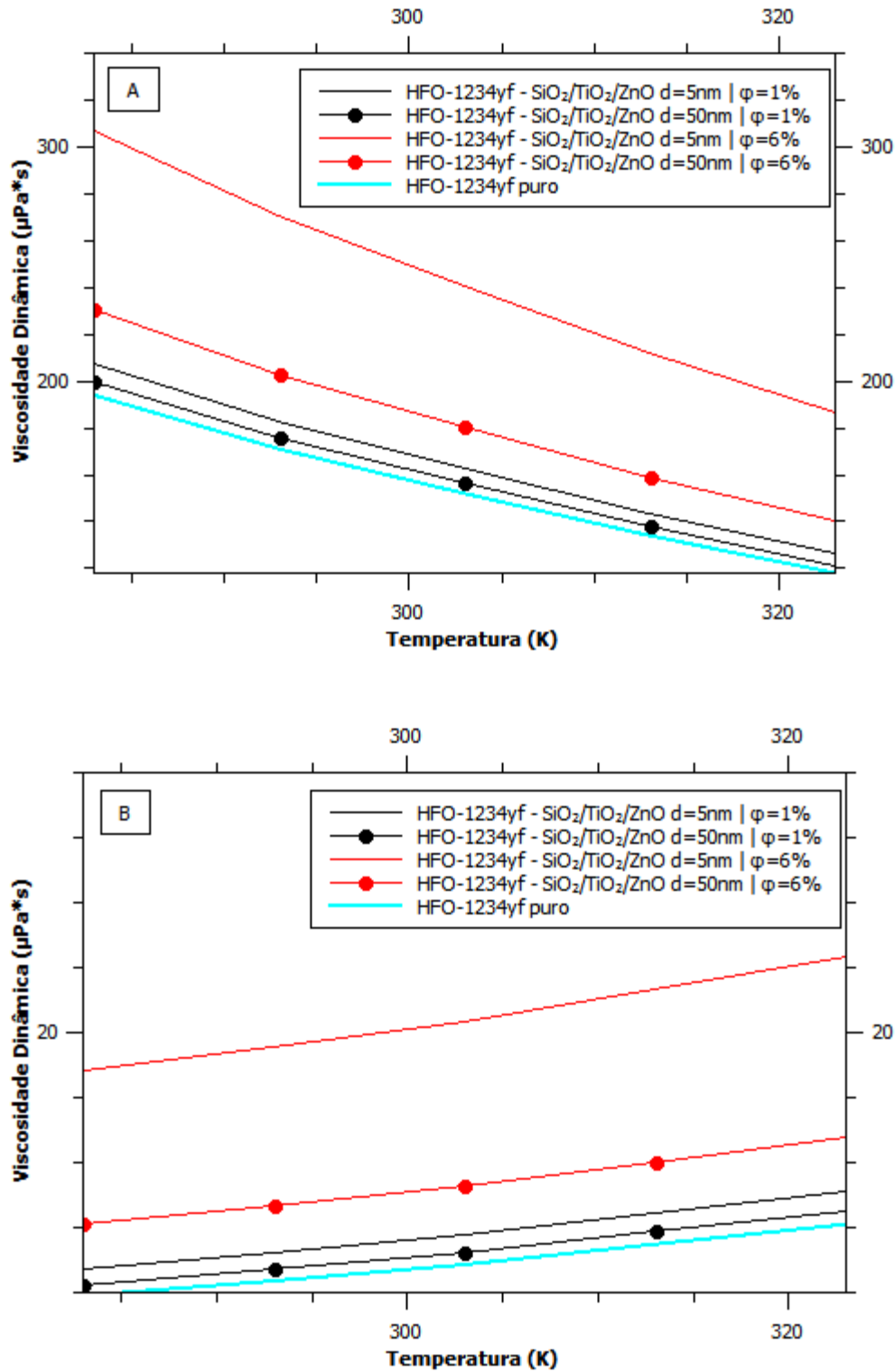




Percebe-se, uma brusca queda dos valores dessa propriedade, entre os diâmetros de 5nm para o de 10nm. Essa queda repentina ocorre para todos em todas as faixas de temperaturas e concentrações em análise, sendo mais brusca nas maiores concentrações. Como o modelo aborda o conceito de “empacotamento de partículas primárias”, quanto maior o diâmetro, maior será a chance dela se agregar a outras, formando clusters (pacotes maiores, com menor presença). Se existem mais clusters, a área de dispersão de partículas no fluido diminui, fazendo a viscosidade também diminuir. Em média, para todas as faixas de temperatura, a diferença entre os valores da viscosidade dinâmica entre as partículas de 5 e 50nm foi de 25%, para fase líquida e vapor.

Como já mencionado por Incropera et al. (2007), a viscosidade do fluido em fase líquido decresce com o aumento da temperatura, como no HFO-1234yf puro (líquido), onde a redução nas temperaturas de 283K para 323K é 76 $\mu\text{Pa}\cdot\text{s}$. Nos nanofluidos em estudo, observa-se que essa mesma variação é influenciada também pela concentração e diâmetro das nanopartículas. Como exemplo, na Figura 32a, o nanofluido com concentração de 6% e nanopartículas de 5nm, o decréscimo é de 119 $\mu\text{Pa}\cdot\text{s}$, sendo que para o mesmo nanofluido com nanopartículas de 50nm o valor diminui aproximadamente 89 $\mu\text{Pa}\cdot\text{s}$.

Figura 32: Decrescimento da viscosidade dinâmica com o aumento da temperatura - (a) fase líquido e (b) fase vapor.

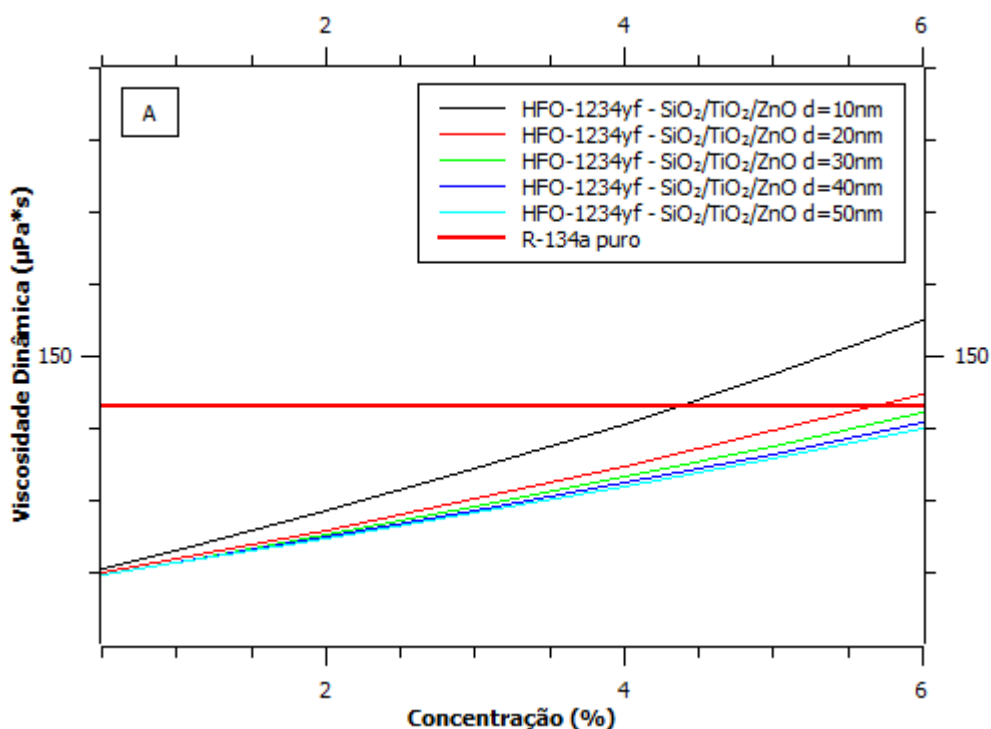


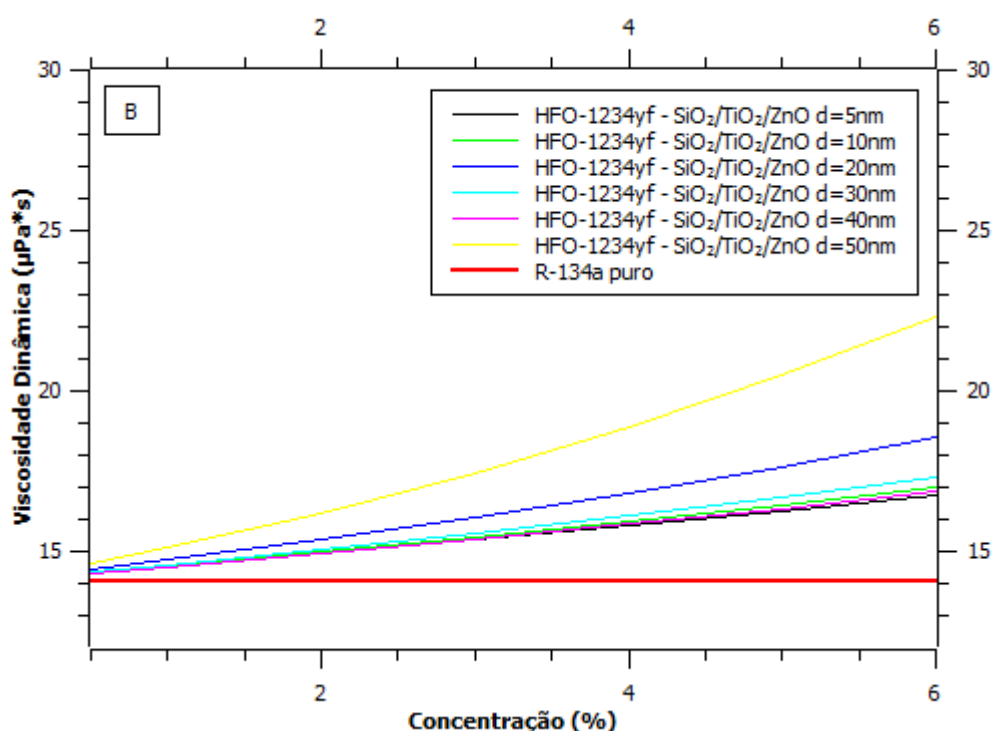
Esse decrescimento do valor da viscosidade em função do aumento da temperatura (em fase líquido) ainda não possui uma justificativa definitiva. Chen et al. (2008) sugere que

isso possa ser atribuído ao efeito lubrificante das nanopartículas. Esse efeito lubrificante das nanopartículas, acontece quando uma pequena camada de nanofluido é cortada entre duas nanopartículas. Dessa forma, as moléculas do fluido base são retidos nas superfícies dessas nanopartículas (adsorção). Esta adsorção, resulta em redução de fricção, aumentando a velocidade de espalhamento do nanofluido, alterado sua fluidez e diminuindo sua viscosidade (Sefiane et al., 2008). Porém, Alawi e Sidik et al. (2014) sugerem que o a diminuição da viscosidade acontece, pois o aumento da temperatura, fornece energia extra para separação das moléculas do fluido base, o que resulta na redução da força atrativa entre elas. Assim, a temperatura intensifica o movimento browniano das nanopartículas reduzindo viscosidade dos nanofluidos em fase líquido. Na Figura 32b, observa-se um comportamento contrário ao da fase líquida, devido principalmente ao espalhamento das moléculas do fluido base e a prevalência de nanopartículas metálicas com menor camada adsorvedora citada por Chen et al. (2008), causando o aumento da viscosidade.

No geral, os nanofluidos em questão se tornam mais viscosos com partículas de menores dimensões e maiores concentrações. Logo, os maiores valores para a viscosidade dinâmica, são obtidos com nanofluidos com nanopartículas de diâmetros de 5nm e concentrações de 6%.

Figura 33: Viscosidade dos nanofluidos a base de HFO1234yf em comparação ao R-134a, na temperatura de 323K - (a) fase líquido e (b) fase vapor.



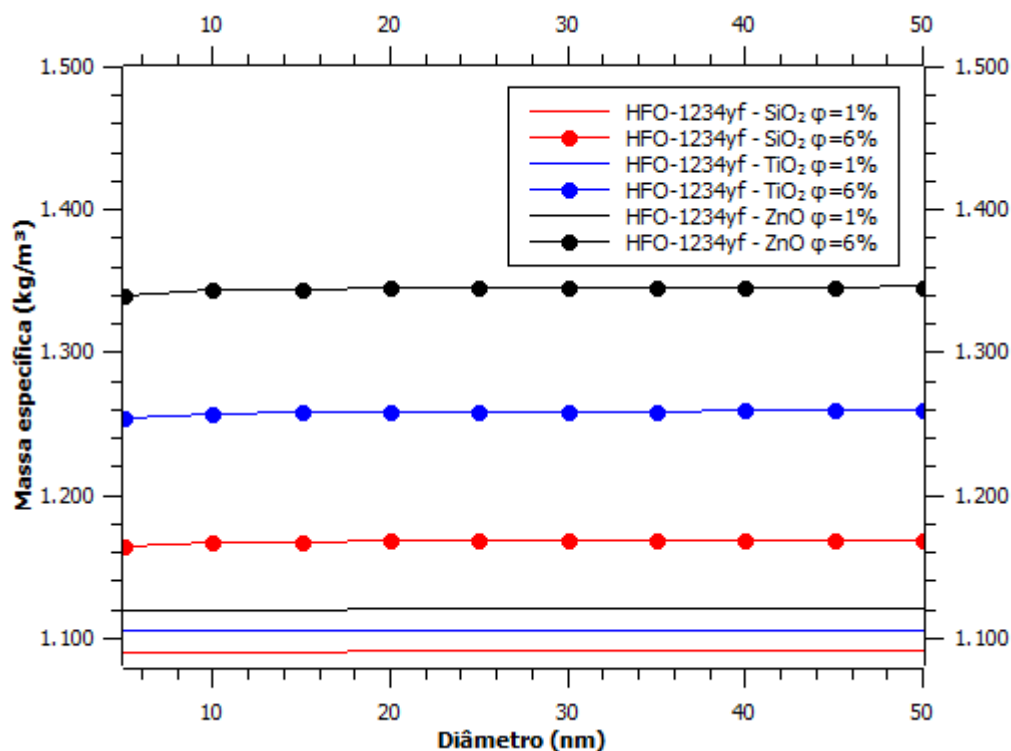


A viscosidade em um nanorefrigerante é uma característica importante, pois está diretamente relacionada às perdas de pressão no evaporador e na linha de sucção do compressor, implicando na ampliação da potência de bombeamento necessária para manter uma determinada vazão em escoamentos internos em dutos no sistema de ar condicionado (MOREIRA, 2017). No entanto, diante da análise feita, a simples adição de nanopartículas gera um aumento da viscosidade do nanofluido independente da fase e temperatura que ele esteja. Porém, a baixa viscosidade do HFO-1234yf, proporciona a ele trabalhar acrescido de nanopartículas e ainda possuir um valor para essa propriedade inferior à do R-134a (fase líquida). Como pode-se observar na Figura 33a, para as concentrações de 2,8%, 4,5% e 5,8% para respectivamente nanopartículas de 5nm, 10nm e 20nm de diâmetro, o valor da viscosidade dinâmica ainda estaria igualado ao do R-134a. Na fase vapor (Figura 33b), apesar da viscosidade ser maior que a do R-134a puro, a diferença entre o nanofluido mais viscoso e ele não ultrapassa $6 \mu\text{Pa}\cdot\text{s}$, tornando esse valor pouco expressivo.

4.4 Resultados para a massa específica

De acordo com o observado e como já previsto por Sharifpur et al.(2016), se a temperatura e concentração forem mantidas constantes, a massa específica aumenta, à medida que o diâmetro das nanopartículas aumentarem, como mostra a Figura 34.

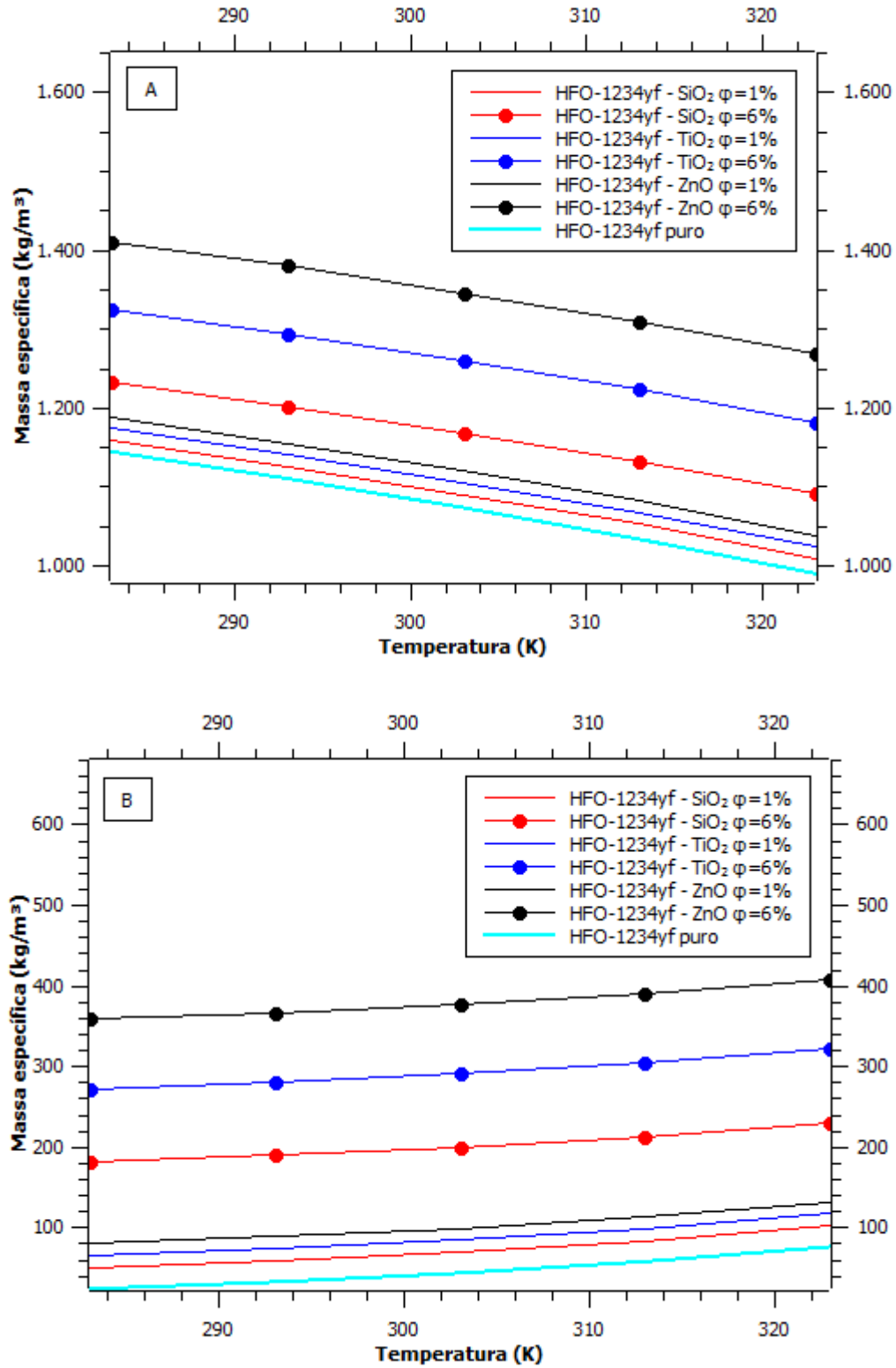
Figura 34: Massa específica dos nanofluidos HFO-1234yf-SiO₂, HFO-1234yf-TiO₂ e HFO-1234yf-ZnO em função do diâmetro das nanopartículas, para concentrações de 1% e 6%, na temperatura de 303K - fase líquido



O aumento da massa específica deve-se ao aumento do tamanho das nanopartículas, pois com partículas maiores, haverá o aumento da massa de material sólido no fluido, aumentando assim, a quantidade de massa da mistura para um mesmo volume de fluido base. Observa-se que a variação do tamanho da nanopartícula, entre 5nm e 50nm, gera um aumento máximo de 0,5% na massa específica, independente da fase que o fluido esteja, com concentração de nanopartículas de 6%. Em média, em todas as faixas de temperaturas analisadas na fase líquido, o aumento da massa específica entre as concentrações de 1% a 6% é de aproximadamente 18% para o HFO1234yf-SiO₂, 15% para HFO1234yf-TiO₂ e 22% para o HFO1234yf-ZnO. Na fase vapor, 300% para o HFO1234yf-SiO₂, 200% para o HFO1234yf-TiO₂ e 400% para o HFO1234yf-ZnO. Conclui-se que, o aumento da massa específica é proporcional ao aumento do fluido base, mais que assim é mais relevante com o incremento de nanopartículas.

De acordo com Incoprera (2007), aumento da temperatura do fluido, reduz a sua massa específica em fase líquida e aumenta em fase vapor, acontecendo o mesmo em nanofluido. Porém, observa-se que quanto maior a concentração de nanopartículas, menor é a variação entre massa específica do fluido, para as temperaturas de 283K a 323K, como mostram a Figura 35a e Figura 35b.

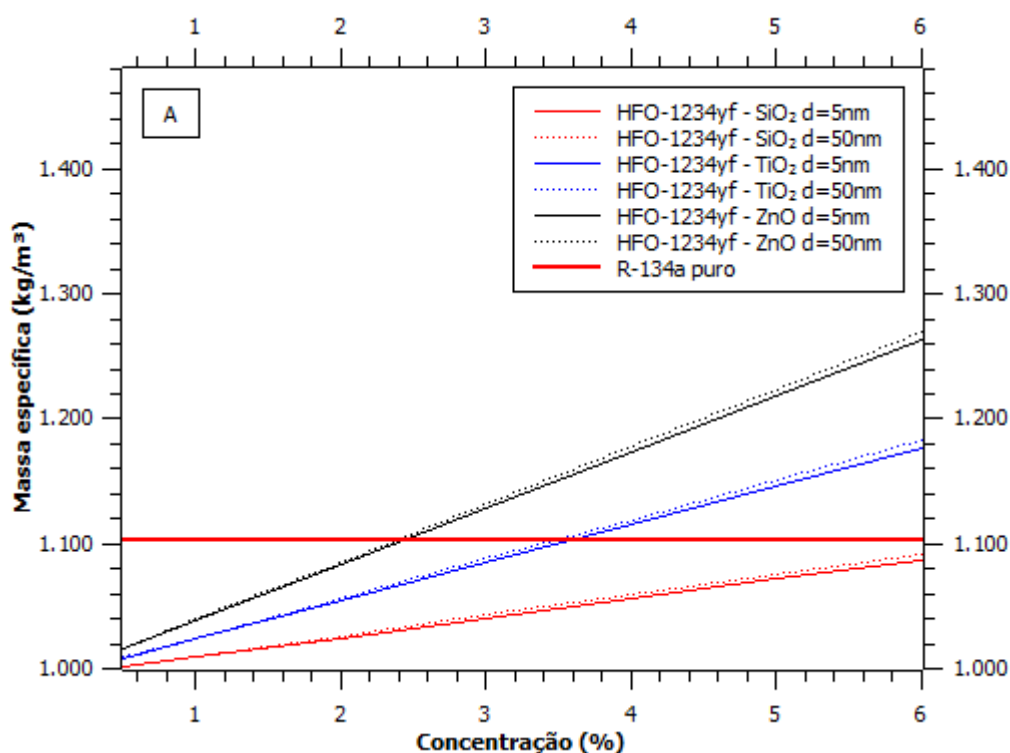
Figura 35: Massa específica dos nanofluidos HFO-1234yf-SiO₂, HFO-1234yf-TiO₂ e HFO-1234yf-ZnO em função da temperatura, com partículas 50 nm de diâmetro e concentrações de 1% e 6% - (a) fase líquido e (b) fase vapor.

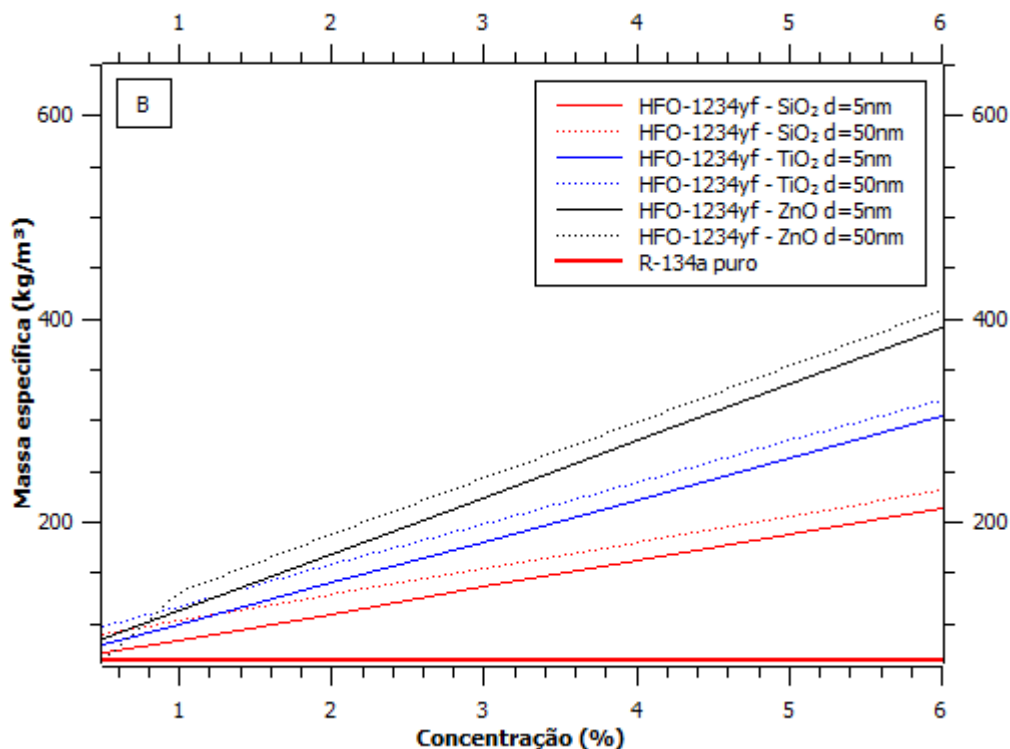


Nos nanofluidos, como o aumento de temperatura de 283K a 323K, em fase líquido, considerando todos diâmetros das nanopartículas estudadas (5 a 50nm), o HFO1234yf-SiO₂ nota-se uma redução média do valor da massa específica de 15% com concentrações de 1% e de 13% com 6%; o HFO1234yf-TiO₂ obtêm uma redução média de massa específica de 14,5% com concentração de 1% e de 12% com 6%; o HFO1234yf-ZnO obtêm uma redução média de massa específica de 11% com concentração de 1% e de 14% com 6%. A concentração de nanopartículas, por ser diretamente dependente da massa específica das nanopartículas, acaba sendo a principal responsável pelo aumento da massa específica, independentemente da faixa de temperatura.

A Figura 36a e b, mostram as concentrações máximas necessárias para que os valores das massas específicas superem o valor das massas específicas do R-134a na temperatura de 323K, em fase vapor e líquido.

Figura 36: Massa específica dos nanofluidos HFO-1234yf-SiO₂, HFO-1234yf-TiO₂ e HFO-1234yf-ZnO em função da concentração, com partículas de 5nm e 50 nm de diâmetro a uma temperatura 323K - (a) fase líquido e (b) fase vapor.





É constatado que somente o HFO-1234yf-TiO₂ e o HFO1234yf-ZnO são capazes de superar os valores das massas específicas do R-134a em todas as temperaturas entre 283K e 323K, necessitando de concentrações médias de nanopartículas de 3,5% e 2,5% respectivamente, em fase líquida. Na fase vapor, todos os nanofluidos superam consideravelmente a massa específica do R-134a, independentemente da concentração, pelo fato de o HFO-1234yf puro possuir uma massa específica superior à do R-134a nesta fase.

O HFO-1234yf-ZNO mostra ser a melhor opção julgando por essa propriedade, pois a sua massa específica se iguala a do R-134a com concentrações médias de aproximadamente 2,5%, considerando a faixa de temperatura de 283K a 323K. Além disso, proporciona uma menor redução dessa propriedade com o aumento da temperatura.

4.5 Resultados para calor específico à pressão constante

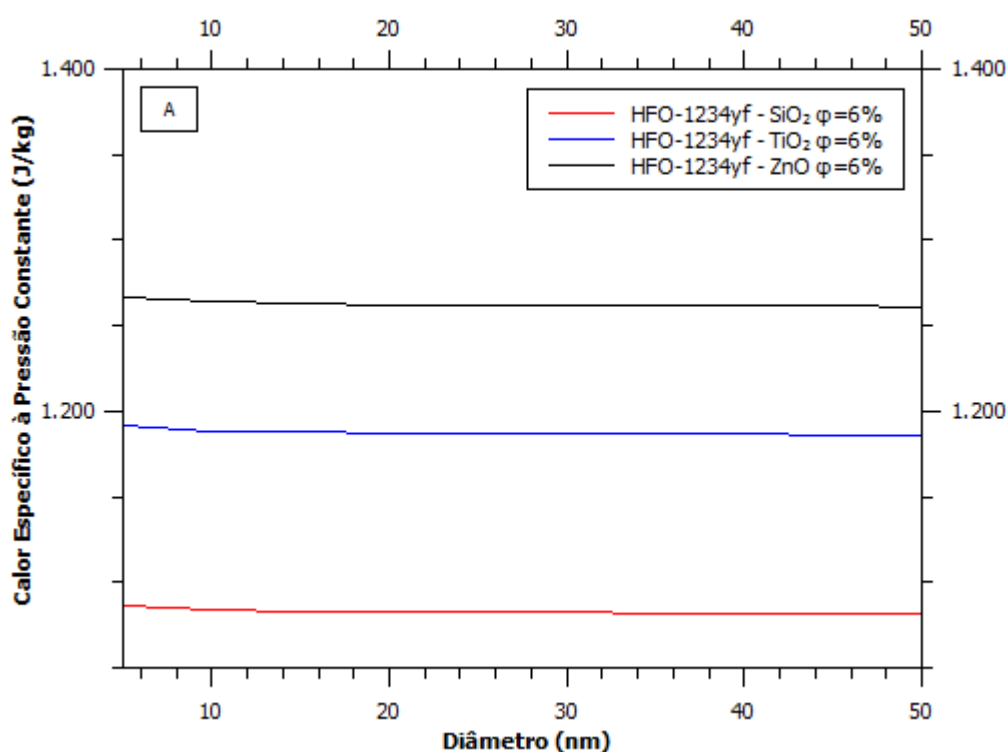
O calor específico aumenta significativamente com a diminuição da concentração de nanopartículas, sendo essa a principal responsável por esse aumento, como observa-se na Figura 37 a 39. Na fase líquido, essa redução atinge valores médios de 10% para os nanofluidos analisados, sendo que na fase vapor essa média atinge 25%. Essa maior variação para a fase vapor ocorre devido à influência direta da massa específica do nanofluido, aumentando em média 200%, para os 3 nanofluidos, entre 283K e 323K. Na correlação (Equação 38), como o valor do calor específico do nanofluido é resultante da soma dos

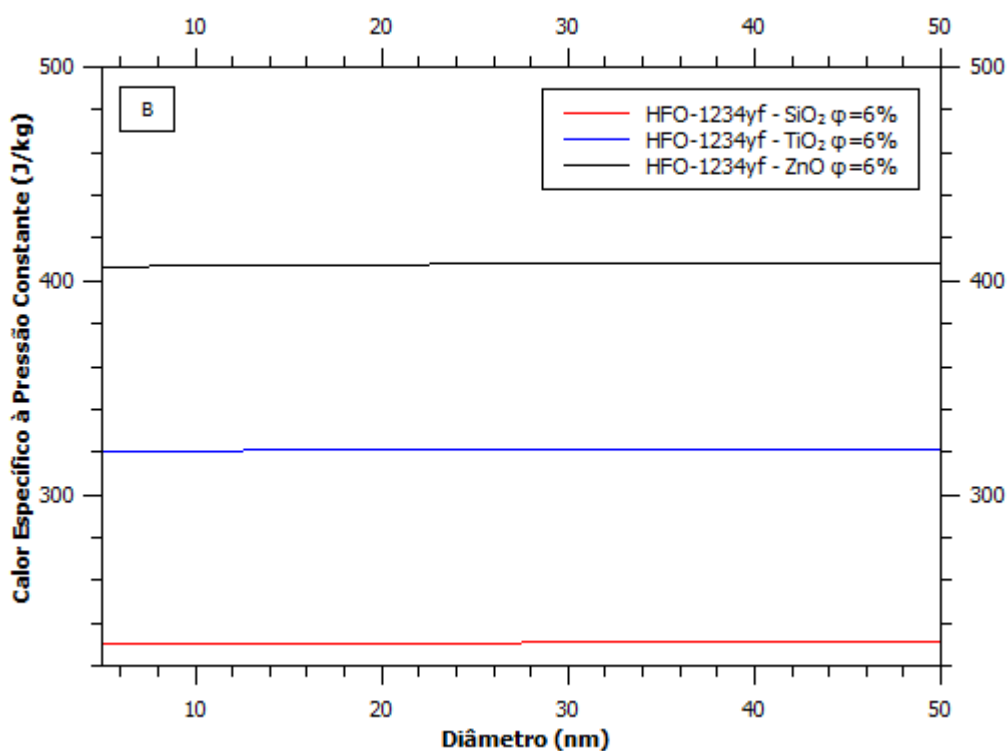
produtos das massas específicas, concentrações e calores específicos à pressão constante do fluido base, dividido pela massa específica do nanofluido, assim já é esperada uma redução do calor específico à medida que a massa específica aumentasse.

Seguindo esse raciocínio, já é esperado uma redução do calor específico à pressão constante com o aumento do diâmetro das nanopartículas, na fase líquida e vapor. Esse aumento mesmo sendo muito pequeno (considerando nanopartículas com diâmetros de 5nm para 50nm), acarreta uma redução muito pequena nessa propriedade, como mostra a Figura 37.

Segundo Chein e Chuang (2007), isso ocorre pelo fato dos metais possuírem um calor específico inferior ao dos fluidos refrigerantes em estudo. Assim, quanto maior a concentração de partículas metálicas, menor é o calor específico à pressão constante da mistura, independente da fase que o fluido esteja.

Figura 37: Redução do calor específico à pressão constante dos nanofluidos HFO-1234yf-SiO₂, HFO-1234yf-TiO₂ e HFO-1234yf-ZnO em função do diâmetro, com concentração da 6% e temperatura de 323K, - (a) fase líquido e (b) fase vapor.

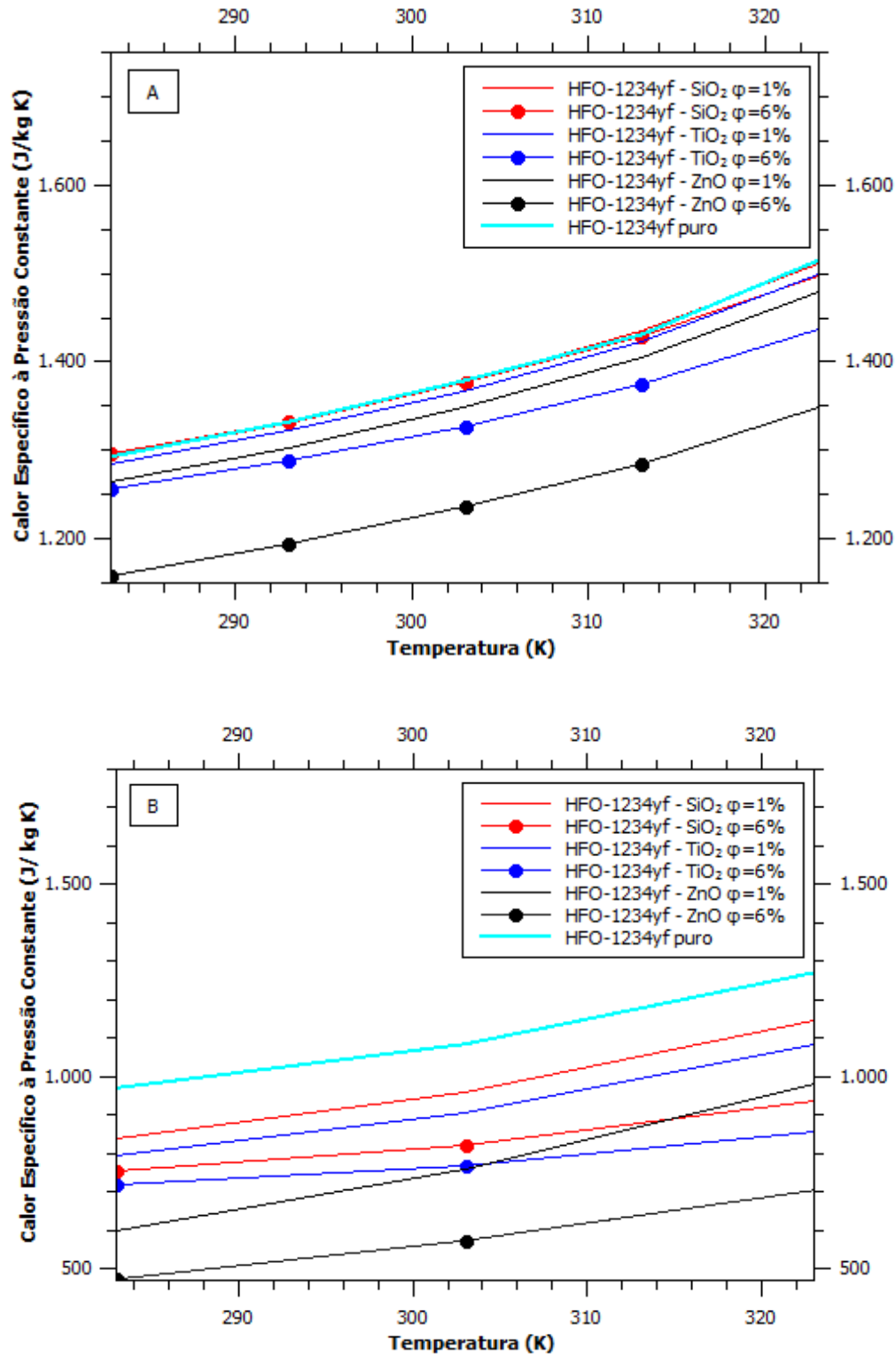




No entanto, a influência do diâmetro mesmo com concentração de 6%, é muito pequena, gerando uma redução máxima de 1,2% no valor da propriedade, tanto na fase líquida, como na fase vapor, nas temperaturas de 283K a 323K.

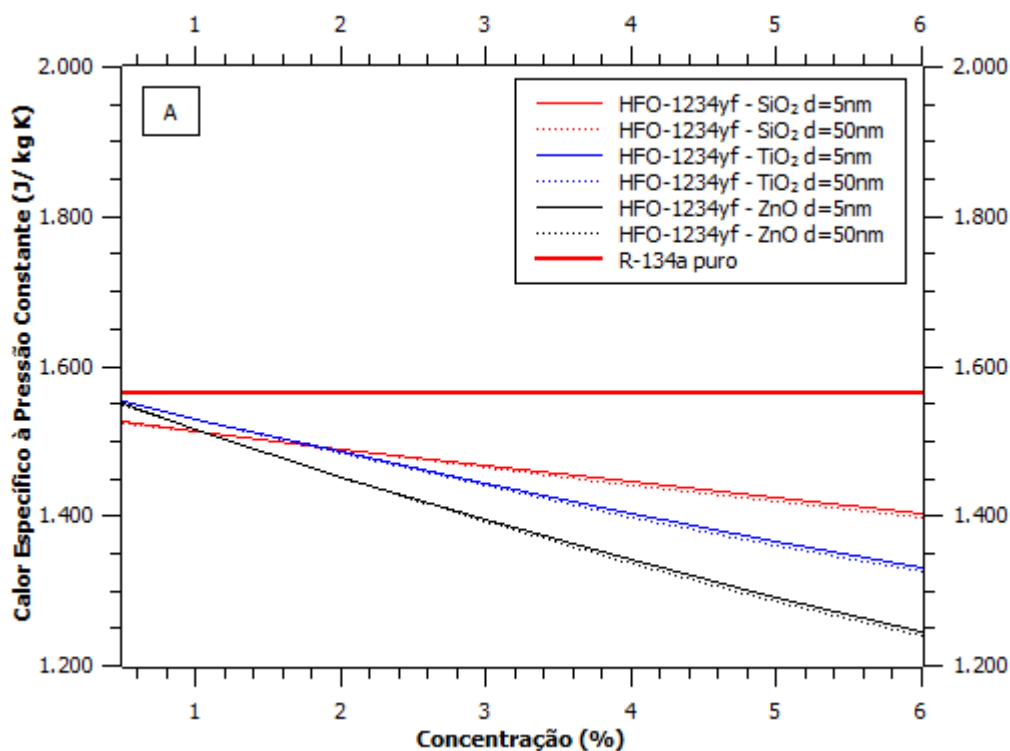
O aumento temperatura, como já previsto por Incoprera et al. (2007), é responsável pelo aumento do calor específico de fluidos puros, o que faz com que os nanofluidos sigam o mesmo comportamento, como mostra a Figura 38. Porém, o aumento do calor específico da temperatura de 283K para 323K, continua seguindo a proporção de aumento dessa propriedade do fluido base, na ordem de 15% na fase líquida e 25% na fase vapor.

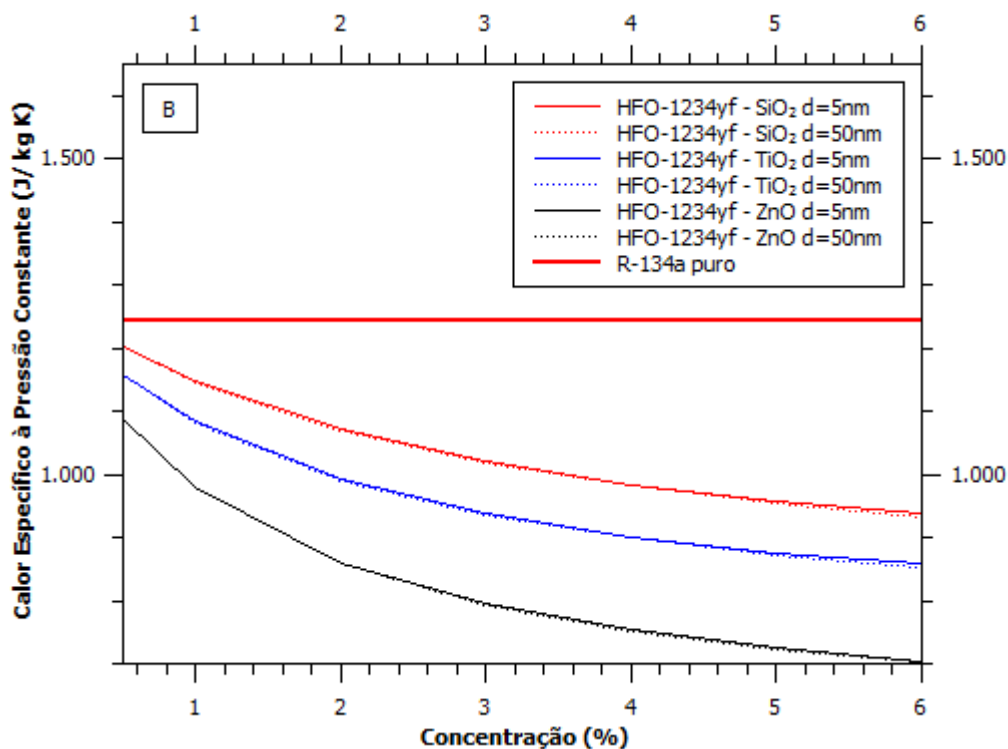
Figura 38: Calor específico à pressão constante dos nanofluidos HFO-1234yf-SiO₂, HFO-1234yf-TiO₂ e HFO-1234yf-ZnO em função da temperatura, com partículas de 5nm de diâmetro e concentrações de 1% e 6% - (a) fase líquido e (b) fase vapor.



Diante de todos os aspectos observados, a respeito dessa propriedade termofísica, é constatado que o ideal é ter um nanofluido com partículas com diâmetros maiores e concentrações mais elevadas. Porém, no caso dos nanofluidos em estudo, de acordo com a Figura 39, nenhuma combinação entre o tipo, o tamanho e concentrações de nanopartículas, é capaz de fazer o calor específico à pressão constante dos refrigerantes superar o do R-134a.

Figura 39: Calor específico à pressão constante dos nanofluidos HFO-1234yf-SiO₂, HFO-1234yf-TiO₂ e HFO-1234yf-ZnO em relação ao R-134a, temperatura de 323K - (a) fase líquido e (b) fase vapor.





Esse aspecto é muito positivo quando se trata de fluidos refrigerantes, pois evita a formação excessiva de gás flash do refrigerante em fase líquida submetido a ebulição, o que reduz a capacidade de refrigeração do ciclo. (WHITMAN ET AL. 2013).

4.6 Resultados para CTC em escoamento interno laminar monofásico, na fase líquido e fase vapor

A primeira análise do comportamento do coeficiente de transferência de calor por convecção é realizada considerando os nanofluidos escoando por um duto de 3mm de diâmetro a uma velocidade de 0,141m/s, com a superfície do tubo em uma temperatura constante e igual à do nanofluido em escoamento.

Através da Equação 39, que determina o número de Reynolds, é constatada que essa velocidade não faz com que os nanofluidos escoamento passe para regime turbulento, nas faixas de temperaturas e nas configurações dos mesmos. Através da Equação 40, determina-se os valores dos coeficientes de transferência de calor por convecção, dados pelas Figuras 40a, 40b, 41a, 41b, 42a e 42b.

Figura 40: Comparativo entre o aumento do coeficiente de transferência de calor convecção do HFO1234yf-SiO₂ em função da temperatura - (a) fase líquido e (b) fase vapor.

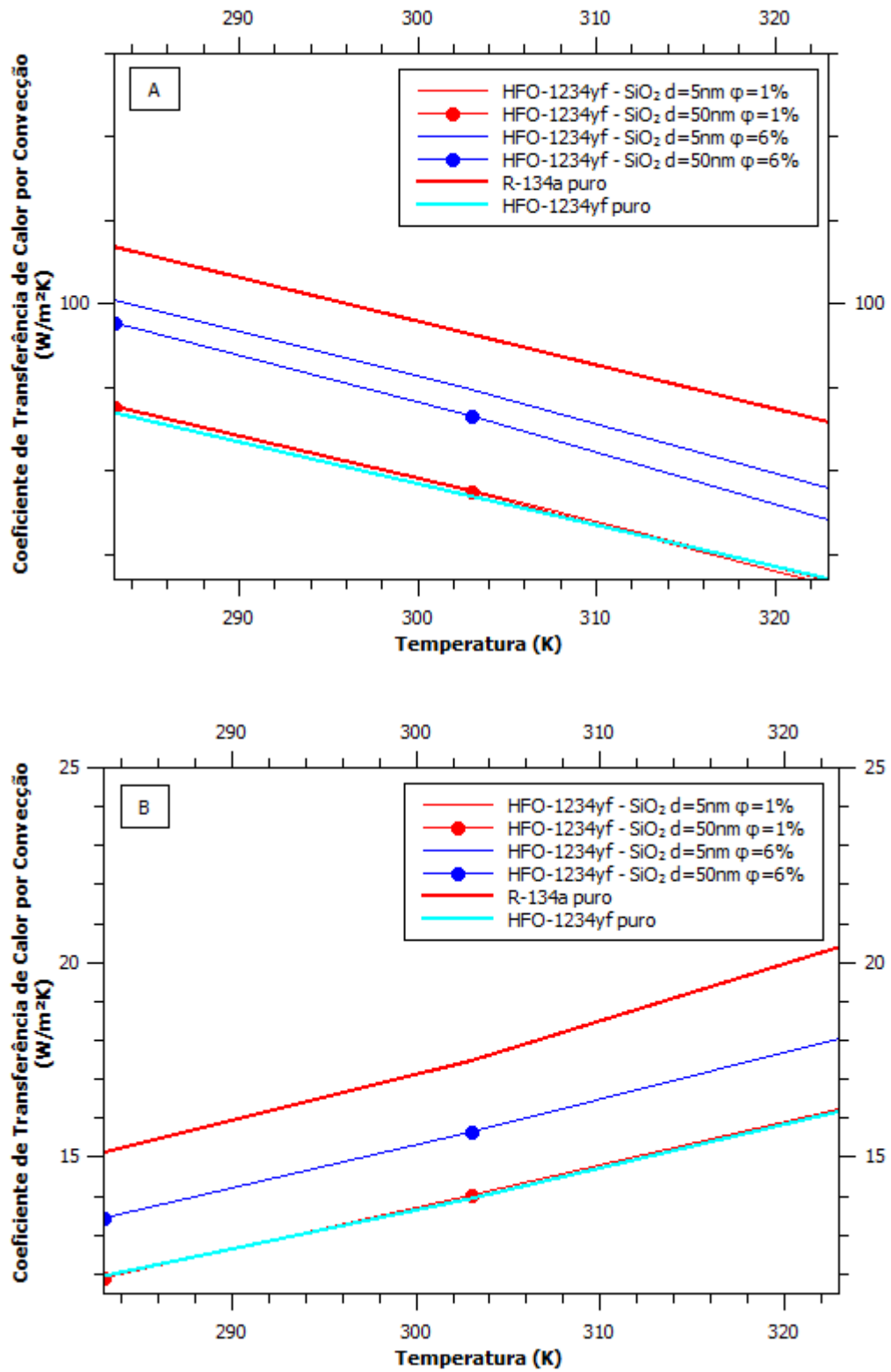


Figura 41: Comparativo entre o aumento do coeficiente de transferência de calor convecção do HFO1234yf-TiO₂ em função da temperatura - (a) fase líquido e (b) fase vapor.

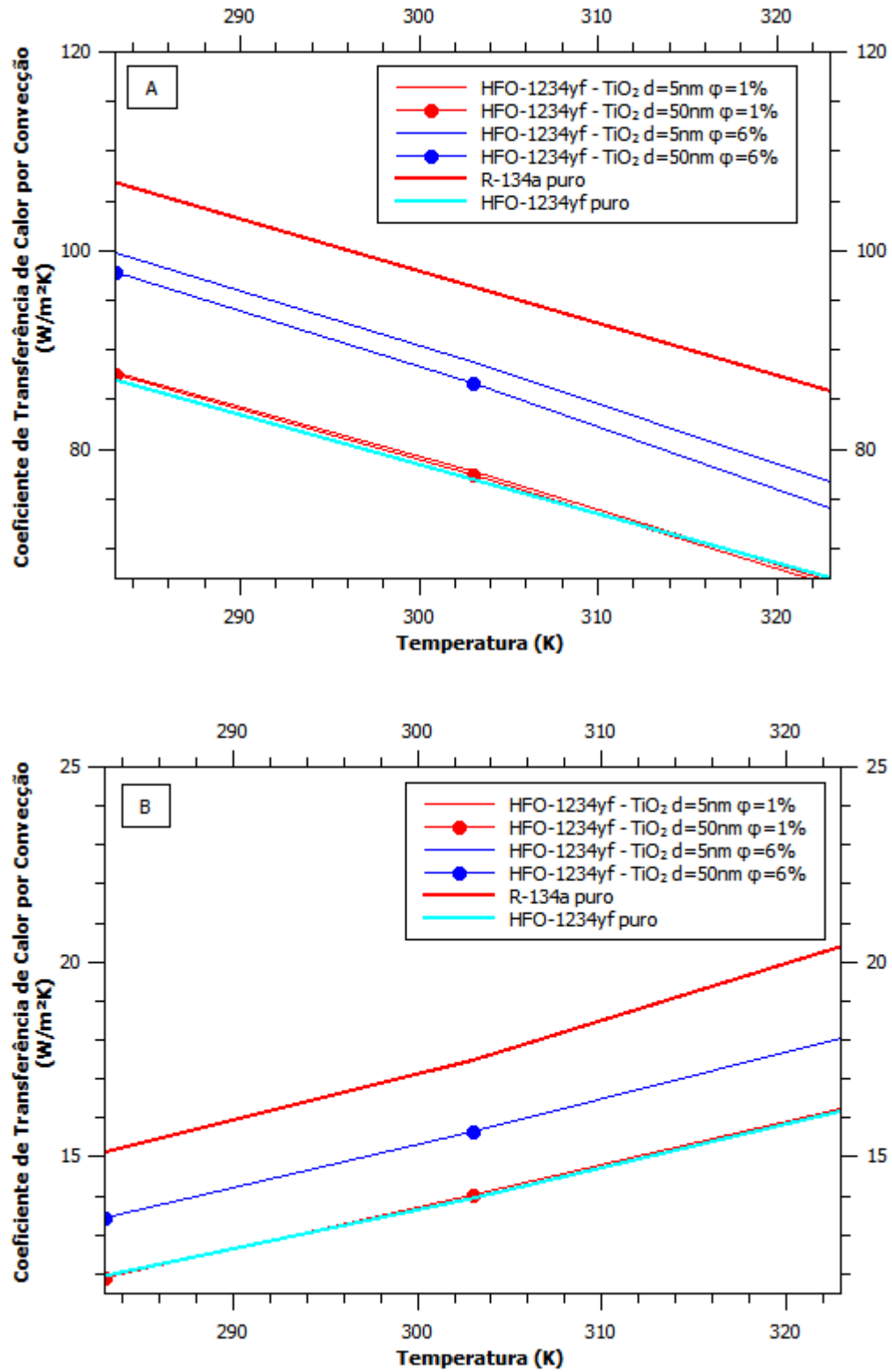
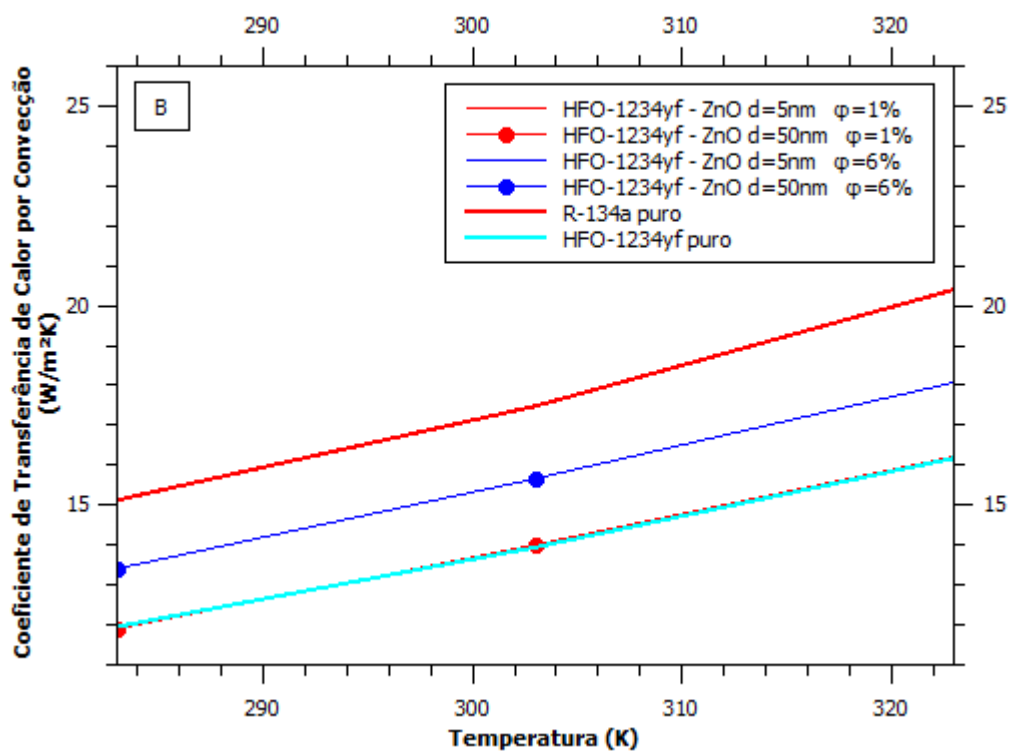
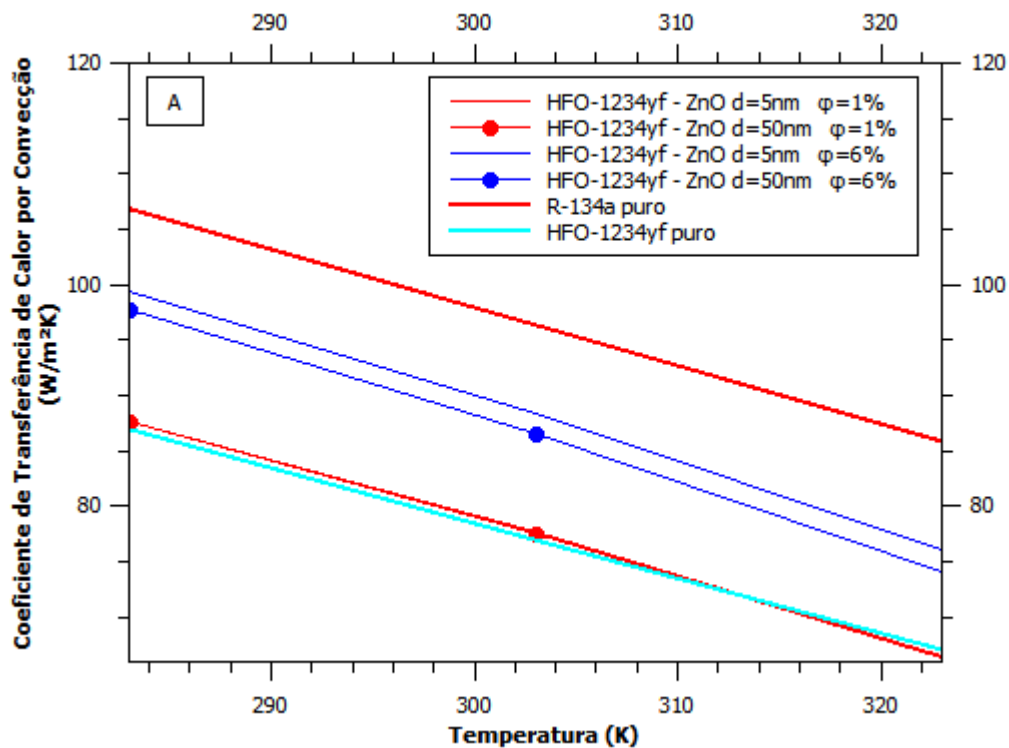


Figura 42: Comparativo entre o aumento do coeficiente de transferência de calor convecção do HFO1234yf-ZnO em função da temperatura - (a) fase líquido e (b) fase vapor.



Considerando as Figuras 40a, 40b, 41a, 41b, 42a e 42b, nota-se uma diferença média de 11,8% entre os CTC dos nanofluidos com concentração de 1% e de 6%. Isso deve-se ao aumento da condutividade térmica dos nanofluidos com o aumento da concentração dos mesmos e redução dos diâmetros das nanopartículas, em uma mesma faixa de temperatura.

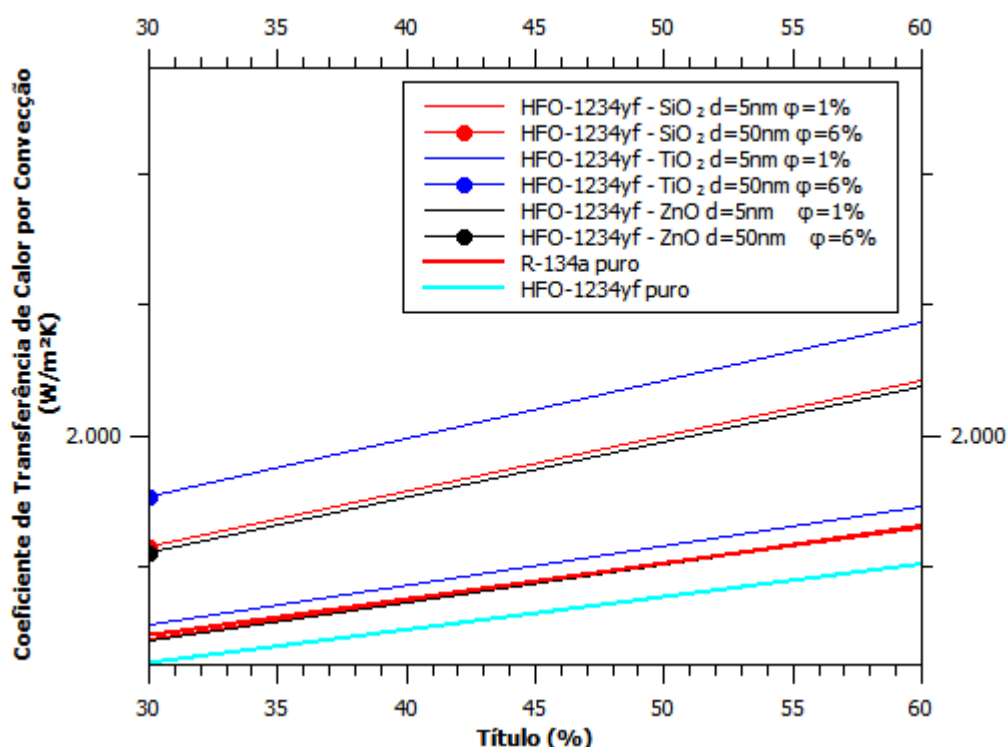
Considerando os nanofluidos em fase líquida, a condutividade térmica reduz à medida que a temperatura aumenta, uma vez que o número de Nusselt e o diâmetro da tubulação são constantes, fazendo também que o CTC diminua. O fato de estar considerando o fluido na linha de saturação, deve-se ressaltar, que para se mantê-lo em fase líquida em temperaturas elevadas, tem que se elevar a pressão, diminuindo a microconvecção e consequentemente o coeficiente de transferência de calor por convecção, sendo esse, um fenômeno análogo à um fluido em fase gasosa. Segundo Buongiorno (2006), o aumento do CTC, deve-se aos movimentos brownianos e a termoforese, de forma que as nanopartículas tendam a migrar para o centro do tubo melhorando a difusão térmica do escoamento e incrementando o coeficiente de transferência de calor, em relação ao fluido base puro.

O CTC dos nanofluidos aumentam 11% em média, independentemente do estado que estão, porém o nanofluido HFO-1234yf-SiO₂, é o que possui os maiores valores para essa propriedade.

4.7 Resultados para CTC em escoamento interno bifásico (ebulição convectiva)

É constatado um aumento do CTC com o aumento da concentração de partículas, como previsto para Peng et al. (2009), outros autores. Constata-se que o aumento do CTC é diretamente proporcional ao aumento da concentração de partículas, porém nota-se também, que a condutividade térmica do nanofluido não é impactada somente pela condutividade térmica do material da nanopartícula, mas sim pela sua massa específica e calor específico à pressão constante. A alta condutividade térmica, aliada a um calor específico mais baixo e uma massa específica mediana do ZnO, se comparado com os outros elementos desse estudo, faz com que o CTC, HFO-1234yf-ZnO seja o maior dentre os demais de forma significativa, como mostra a Figura 43.

Figura 44: CTC do HFO1234yf-TiO₂, HFO1234yf-SiO₃, HFO1234yf-ZnO em função do título de vapor, para a temperatura de 303K.



Em relação ao HFO1234yf puro, considerando uma mesma concentração, os nanofluidos obtiveram um aumento do CTC de 7% a 62%. Percebe-se que com concentrações de 1%, praticamente todos os nanofluidos, com exceção do HFO-1234yf-ZnO, superam os valores do CTC do R-134a puro. Constatou-se que à medida que o título de vapor do fluido aumenta, o CTC também aumenta consideravelmente, impulsionada pelo aumento do número de Reynolds e o desenvolvimento do regime turbulento. A mudança da fase líquida para a vapor, por ebulição é sustentada pela transferência de calor da superfície do tubo, porém na mudança de fase, a transferência de calor não afeta a temperatura do fluido, fazendo com que altas taxas de transferência de calor sejam atingidas com pequenas diferenças de temperatura.

Peng et al. (2009) não encontraram aumento para o CTC superiores a 29%, com o nanofluido o R113-CuO (concentração de 3%), mas Hernandez et al. (2015) verificaram um aumento de até 59% para o R134-Al₂O₃ (com concentração de nanopartículas de 5%), em relação ao fluido base comum. Considerando o cálculo usando a correlação de Peng et al. (2009), é constatado que há um aumento percentual do CTC em função da concentração de nanopartículas e titulação, assim como uma convergência dos percentuais de aumento do CTC em regime bifásico, entre resultados experimentais e os valores encontrados com uso dessa correlação para os nanofluidos em estudo.

5 CONCLUSÃO

Inicialmente, diante do exposto, conclui-se que novos fluidos refrigerantes mais eficientes e baratos, não são somente uma questão de tecnologia, mas estão ligados diretamente a diretrizes ecológicas que buscam proteger o meio ambiente.

Os resultados encontrados neste trabalho para as propriedades termodinâmicas dos nanofluidos HFO1234yf-SiO₂, HFO1234yf-TiO₂ e HFO1234yf-ZnO, aproximaram-se consideravelmente dos valores encontrados nos trabalhos correlatos de outros autores.

O aumento da concentração de nanopartículas com menores dimensões, de forma geral, mostrou ser a principal combinação para obtenção de valores mais favoráveis para as propriedades termofísicas estudadas, ou seja, menores valores para a velocidade e sedimentação, maiores valores para a condutividade térmica, viscosidade dinâmica, densidade e CTC (monofásico e bifásico), menores valores para o calor específico a pressão constante.

Em trabalhos futuros seria interessante investigar:

- A razão da elevada massa específica em estado vapor, para os nanorefrigerantes analisados, pois os valores foram muito maiores que os encontrados em outros trabalhos correlatos.
- A validade dos valores de CTC encontrados para o nanofluido HFO1234yf-ZnO, sendo que esses foram muito maiores que os encontrados para o HFO1234yf-SiO₂ que, no entanto, obteve maiores valores para a condutividade térmica;
- A otimização das propriedades termofísicas de nanofluidos em função da otimização da concentração de partículas, a fim de aferir experimentalmente todas as propriedades modeladas neste trabalho.

Por fim, pôde-se concluir com esse trabalho que, a utilização das nanopartículas melhora significativamente as propriedades do HFO1234yf, principalmente na presença de nanopartículas de SiO₂. Considerando o fato da sedimentação ser um fator negativo em ciclos de refrigeração, principalmente com microcanais, deve-se ressaltar que a melhoria das propriedades termofísicas em função das nanopartículas, acarretam consequentemente melhoras no COP de refrigeração, podendo reduzir as dimensões de seus componentes e consequentemente a energia demandada pelo mesmo.

6 REFERÊNCIAS

- AKASAKA, R.; TANAKA, K.; HIGASHI, Y. Thermodynamic property modeling for 2,3,3,3-tetrafluoropropene (HFO-1234yf). **International Journal of Refrigeration**, v. 33, p. 52-60, 2010.
- AKRAM, M. W.; POLYCHRONOPOULOU, K.; POLYCARPOU, A. A. Lubricity of environmentally friendly HFO-1234yf refrigerant. **Tribology International**, v. 57, p. 92-100, Julho, 2012.
- ALAWI, O. A.; SIDIK, N. A. C. Mathematical correlations on factors affecting the thermal conductivity and dynamic viscosity of nanorefrigerants. **International Communications in Heat and Mass Transfer**, 4 Setembro 2014. 125–131.
- ANDERSON, T. R.; HAWKINS, E.; JONES, P. CO₂, the greenhouse effect and global warming: from the pioneering work of Arrhenius and Callendar to today's Earth System Models. **Endeavour**, v. 40, n. 3, 2016. ISSN 178 -187.
- APOLO11. Apolo11. **Apolo11**, 2007. Disponível em: <http://www.apolo11.com/mudancas_climaticas.php?posic=dat_20070105-100113.inc>. Acesso em: 11 de Julho de 2017.
- ASHRAE. **ASHRAE Position Document on Refrigerants and their Responsible Use**. ASHRAE - The American Society of Heating, Refrigerating and Air-Conditioning Engineers. Atlanta, p. 1-20. 2012.
- ASPEN PUBLISHERS. Additional ODS substitutes approved under EPA'S SNAP program.(Regulations/Permitting). **Air Pollution Consultant**, v. 22, n. 6, p. 34-36, Julho, 2012.
- ASTM E681-04. Standart test method for concentration limits of flammability of chemicals (vapors and gases). **American Society for Testing and Materials (ASTM)**, West Conshohocken, 2004.
- AZIZIAN, R.; DOROODCHI, E.; MOGHTEADERI, B. Effect of Nanoconvection Caused by Brownian Motion on the Enhancement of Thermal Conductivity in Nanofluids. **Industrial & Engineering Chemistry Research**, v. 51, p. 1782–1789, 2012.
- BICERANO, J.; DOUGLAS, J. F.; BRUNE, D. A. Model for the viscosity of particle dispersions. **Macromol. Chem. Phys.**, v. 39, n. 4, p. 561–642, 1999.
- BIG one holes head for extinction by 2040. Produção: National Aeronautics and Space Administration (NASA). Intérpretes: Susan Strahan. [S.l.]: National Aeronautics and Space Administration (NASA). 2015.
- BONDINUS, W. S. P. E. The Rise and Fall of Carbon Dioxide Systems. **ASHRAE Journal**, Atlanta, p. 37- 42, Abril, 1999.
- BOTHA, S. S. **Synthesis and characterization of nanofluids for cooling applications**. University of the Western Cape. Western Cape, p. 161. 2007.
- BOUDOUH, M.; GUALOUS, H. L.; DE LABACHELERIE, M. Local convective boiling heat transfer and pressure drop of nanofluid in narrow rectangular channels. **Applied Thermal Engineering** , v. 30, p. 2619-2631, 2010.
- BRAVOA, I. et al. Radiative efficiencies and global warming potentials using theoretically determined absorption cross-sections for several hydrofluoroethers (HFEs) and hydrofluoropolyethers (HFPEs). **Journal of Quantitative Spectroscopy and Radiative Transfer**, v. 112, n. 12, p. 1967–1977, Agosto, 2011.

BRINKMAN, H. C. The viscosity of concentrated suspensions and solution. **The Journal of Chemical Physics**, v. 20, n. 4, p. 571–581, 1952. ISSN 10.1063/1.1700493.

BRUGGEMAN, D. A. G. Berechnung verschiedener physikalischer Konstanten von heterogenen Substanzen der Mischkörper aus isotropen Substanzen. **Ann. Phys. Leipzig**, Leipzig, 1932. 636-679.

BUCKINGHAM, E. On physically similar systems; Illustrations of the use of dimensional equations. **Physical Review**, v. 4, n. 4, p. 345-376, October 1914. ISSN 10.1103/PhysRev.4.345.

BUONGIORNO, J. Convective transport in nanofluids. **Journal of heat transfer**, 3, 2006. 240–50.

BUTLER, J. A. V. The thermodynamics of the surfaces of solutions. **Proceedings of the Royal Society of London. Series A, Containing Papers of a Mathematical and Physical Character (1905-1934)**, v. 135, n. 827, p. 348-375, 1932.

CABRAL, F. P. **Estudo da ebulição convectiva de nanofluidos no interior de microcanais**. UFSCAR. São Carlos. 2012.

CAHILL, D. G.; ALLEN, T. H. Thermal conductivity of sputtered and evaporated SiO₂ and TiO₂ optical coatings. **Applied Physics Letters**, v. 65, n. 309, 1994.

CELEN, A. et al. A review of nanorefrigerants: Flow characteristics and applications. **International Journal of Refrigeration**, v. 44, p. 125-140, Maio, 2014.

CHANDRASEKAR, M.; SURESH, S.; CHANDRA BOSE, A. Experimental investigations and theoretical determination of thermal conductivity and viscosity of Al₂O₃/water nanofluid. **Experimental Thermal and Fluid Science**, v. 34, n. 2, p. 210-216, 2010. ISSN 10.1016/j.expthermflusci.2009.10.022.

CHAUHAN, D.; SINGHVI, N. Prediction of effective thermal conductivity of nanofluids by modifying renovated Maxwell model. **Journal of Thermoplastic Composite Materials**, p. 1-13, October 2016. ISSN 10.1177/0892705715598355.

CHEIN, R.; CHUANG, J. Experimental microchannel heat sink desempenho studies using nanofluids. **International journal of thermal sciences**, 2007. 57-66.

CHEN, L. et al. Nanofluids containing carbon nanotubes treated by mechanochemical reaction. **Thermochim Acta**, 2, 2008. 21–24.

CHINNAM, J. et al. Measurements of the surface tension of nanofluids and development of a new correlation. **International Journal of Thermal Sciences**, v. 98, p. 68-80, Dezembro, 2015.

CHOI, S. **Enhancing thermal conductivity of fluids with nanoparticles**. ASME International Mechanical Engineering Congress and Exposition. San Francisco: ASME. Novembro, 1995. p. 99-105.

CHUNXI, L.; WENCHUAN, W.; ZIHAO, W. A surface tension model for liquid mixtures based on the Wilson equation. **Fluid Phase Equilibria**, v. 175, n. 1, p. 185-196, 2000.

CLETO, L. T. **Aplicações de amônia como fluido refrigerante no setor de ar condicionado e refrigeração industrial**. Uso de Fluidos Naturais em Sistemas de Refrigeração e Ar-condicionado. São Paulo: Ministério do Meio Ambiente. 2008. p. 17-33.

CORCIONE, M. Empirical correlating equations for predicting the effective thermal conductivity and dynamic viscosity of nanofluids. **Energy Conversion and Management**, v. 52, n. 1, p. 789–793, 2011. ISSN 10.1016/j.enconman.2010.06.072.

CORRUCCINI, R. J.; GNIEWEK, J. J. **Specific Heats and Enthalpies of Technical Solids at Low Temperatures**. Washington: National Bureau of Standards Monograph, v. 21, 1960.

DAVIRAN, S. et al. A comparative study on the desempenho of HFO-1234yf and HFC-134a as an alternative in automotive air conditioning systems. **Applied Thermal Engineering**, v. 110, p. 1091-1100, Setembro 2016.

DEPARTMENT OF ENERGY TECHNOLOGY OF KUNGLIGA TEKNISKA HOGSKOLAN, D. HFO refrigerants explained. **Kungliga Tekniska Hogskolan**, 2015 October 2015. Disponível em: <<https://www.kth.se/en/itm/inst/energiteknik/forskning/ett/projekt/koldmedier-med-lag-gwp/low-gwp-news/nagot-om-hfo-koldmedier-1.602602>>. Acesso em: 12 de Dezembro de 2016.

DEVENDIRAN, D. K.; AMIRTHAM, V. A. A review on preparation, characterization, properties and applications of nanofluids. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 60, p. 21-40, Fevereiro, 2016.

EINSTEIN, A. Eine neue Bestimmung der Moleküldimensionen. **Annalen der Physik**, v. 324, n. 2, p. 289–306, 1906.

FRANKEL, N. A.; ACRIVOS, A. On the viscosity of a concentrated suspension of solid spheres. **Chemical engineering science**, v. 22, n. 6, p. 847 -853, 1967. ISSN 10.1016/0009-2509(67)80149-0.

GAS SERVEI. Ficha Técnica: Gás R-134. **www.gasservei.com**, Barcelona, 2015. Disponível em: <www.gasservei.com>. Acesso em: 15 de Março de 2017.

GHADIMI, A.; SAIDUR, R.; METSELAAR, H. S. C. Critical Issues in Nanofluids Preparation, Characterization and Thermal Conductivity. **International Journal of Heat and Mass Transfer**, v. 54, n. 17, p. 4051-4068, Abril, 2011.

GHARAGOZLOO, P. E.; GOODSON, K. E. Aggregate fractal dimensions and thermal conduction in nanofluids. **Journal of Applied Physics**, v. 108, n. 7, Outubro, 2010.

GHAZVINI, M. et al. Heat transfer properties of nanodiamond-engine oil nanofluid in laminar flow. **Heat Transfer Engineering**, v. 33, n. 6, p. 525-532, 2012.

GRAHAM, A. L. On the viscosity of suspensions of solid spheres. **Applied Scientific Research**, v. 37, n. 4, p. 275–286, June 1981. ISSN 10.1007/BF00951252.

GREENPEACE INTERNATIONAL. HFOs: the new generation of F-gases. **Greenpeace Position Paper**, Amsterdam, Julho, 2016.

GUERESI, A. **Análise de uma máquina para refrigeração industrial utilizando dois fluidos**. Monografia (Trabalho de Conclusão do Curso em Engenharia Mecânica) – Departamento de Engenharia Mecânica, Universidade Federal do Rio Grande do Sul. Porto Alegre, p. 17. 2015.

HAMILTON, R. L.; CROSSER, O. K. Thermal conductivity of heterogeneous twocomponent systems. **Industrial Engineering Chemical Fundaments**, 1962. 187–191.

HASHIMOTO, T.; FUJIMURA, M.; KAWAI, H. Domain-Boundary Structure of Styrene-Isoprene Block Copolymer Films Cast from Solutions. 5. Molecular-Weight Dependence of Spherical Microdomains. **Macromolecules**, v. 13, n. 6, p. 1660-1669, 1980.

HASSANI, S. et al. A new correlation for predicting the thermal conductivity of nanofluids; using dimensional analysis. **International Journal of Heat and Mass Transfe**, v. 90, p. 121-130, Junho 2015. ISSN 10.1016/j.ijheatmasstransfer.2015.06.040.

HEATCRAFT WORLDWIDE REFRIGERATION. Say Hello to Life Cycle Climate Desempenho. **Heatcraft**, 2010. Disponível em: <<http://www.heatcraftprd.com/news/2010/life-cycle-desempenho/>>. Acesso em: 14 de Dezembro de 2016.

HENDERSON, K.; PARK, Y.-G.; LIU, L. P. Flow-boiling heat transfer of R-134a-based. **International Journal of heat Transfer**, v. 53, n. 6, p. 944-951, 2009.

HERNÁNDEZ, D. C.; A, C. N.-L. B. & Z. Z.-B. C. Analysis of working nanofluids for a refrigeration system. **Dyna**, Medellin, v. 83, n. 196, p. 176-183, Dezembro, 2015.

HEYHAT, M. M.; KOWSARY, F. Effect of particle migration on flow and convective heat transfer of nanofluids through a circular pipe. **ASME Journal of Heat Transfer**, 132, 2010. 240–250.

HIGASHI, Y.; SHIBATA, T.; OKADA, M. Surface Tension for 1,1,1-Trifluoroethane (R-143a), 1,1,1,2-Tetrafluoroethane (R-134a), 1,1-Dichloro-2,2,3,3,3-pentafluoropropane (R-225ca), and 1,3-Dichloro-1,2,2,3,3-pentafluoropropane (R-225cb). **Journal of Chemical and Engineering Data**, v. 42, n. 3, p. 438-440, Janeiro, 1997.

HILDEBRAND, M.; SCHÜTT, S. Column liquid chromatography of the novel aldosterone antagonist, mespirenone, and its active metabolite in plasma. **Journal of Chromatography B: Biomedical Sciences and Applications**, v. 414, p. 217-222, 1987.

HO, C. J. et al. Natural convection heat transfer of alumina-water nanofluid in vertical square enclosures: An experimental study. **International journal of thermal sciences**, v. 49, n. 8, p. 1345–1353, 2010.

HONEYWELL. **Safety Data Sheet - 2,3,3,3-Tetrafluoroprop-1-ene, HFO-1234yf**. Honeywell. Amsterdam, p. 7. 2008.

HONG, K.; PATROSSO, A. A. **Condensate cooler for increasing refrigerant density**. US 5797277 A, 1997.

HUANG, J.; WANG, X. **Influence of pH on the stability characteristics of nanofluid**. Symposium on photonics and optoelectronics. Wuhan: [s.n.]. 2009.

HUASHAN, L. et al. Hydrocarbon working fluids for a Rankine cycle powered vapor compression refrigeration system using low-grade thermal energy. **Energy and Buildings**, v. 65, p. 167-172, Junho, 2013.

I.M. MAHBUBUL, R. S. M. A. A. Influence of particle concentration and temperature on thermal conductivity and viscosity of Al₂O₃/R141b nanorefrigerant. **International Communications in Heat and Mass Transfer**, Kuala Lumpur, Março, 2013. 100–104.

IBAMA. **Manual de Ajuda para o Controle das Substâncias que destroem a camada de ozônio - SDO's**. [S.l.]: [s.n.], 2008. Disponível em: <<http://protocolodemontreal.org.br/eficiente/repositorio/publicacoes/573.pdf>>. Acesso em: 13 Dezembro, 2016.

IGAMBERDIEV, T. et al. Thermal Properties of semiconductor zinc oxide nanostructures. **Journal of Engineering Physics and Thermophysics**, v. 83, n. 4, p. 863-868, 2010.

INCROPERA, F. P. et al. **Fundamentos de Transferência de Calor e Massa**. 6. ed. [S.l.]: LTC, 2007.

JANG, S. P. C. S. U. S. Role of Brownian motion in the enhanced thermal conductivity of nanofluids. **Applied Physics Letters**, v. 84, n. 21, p. 4316–4318, Março, 2004.

JIANG, W. et al. Experimental and Model Research on Nanorefrigerant Thermal Conductivity. **HVAC&R RESEARCH**, v. 15, n. 3, p. 651-669, Maio, 2009.

JIN, H.. et al. **Influence of pH on the stability characteristics of nanofluids**. Symposium on photonics and optoelectronics. Wihuan: [s.n.]. 2009.

JUFU, F. Estimation of fluid-fluid interfacial tensions of multicomponent mixtures. **Chemical engineering science**, v. 41, n. 10, p. 2673-2679, 1986.

KHANAFER, K.; VAFAI, K. A critical synthesis of thermophysical characteristics of nanofluids. **International Journal of Heat and Mass Transfer**, v. 54, p. 4410-4428, 2011.

KIM, K. W. et al. Measurement and correlation of boiling heat transfer coefficient of R-1234yf in horizontal small tubes. **Journal of Mechanical Science and Technology**, v. 28, n. 10, p. 4301-4308, Junho, 2014.

KIM, S. J. et al. Subcooled Flow Boiling Heat Transfer of Dilute Alumina, Zinc Oxide, and. **Nuclear Engineering and Design**, v. 240, p. 1186-1194, 2010.

KOBAN, M. **HFO-1234yf low GWP refrigerant LCCP Analysis**. SAE 2009 World Congress. [S.l.]: [s.n.]. 2009. p. 1-23.

KOO, J.; KLEINSTREUER, C. A new thermal conductivity model for nanofluids. **Journal of Nanoparticle Research**, Setembro, 2004. 577–588.

KRIEGER, I. M.; DOUGHERTY, T. J. A Mechanism for Non-Newtonian Flow in Suspensions of Rigid Spheres. **Journal of Rheology**, v. 3, n. 137, p. 137-152, 1959. ISSN 10.1122/1.548848.

KULKARNI, A. J.; ZHOU, M. Surface-effects-dominated thermal and mechanical responses of zinc oxide nanobelts. **Acta Mech Sinica**, v. 22, p. 217–224, Maio, 2006.

KUMAR, D. H. et al. Model for heat conduction in nanofluids. **The American Physical Society**, v. 93, n. 14, Novembro, 2004.

LAVRENTCHENKO, G. K. et al. Thermophysical properties of refrigerant R134a. **International Journal of Refrigeration**, v. 15, n. 6, p. 386-392, Junho, 1992.

LEE, Y.; JUNG, D. A brief desempenho comparison of R1234yf and R134a in a bench tester for automobile applications. **Applied Thermal Engineering**, v. 35, p. 240-242, Setembro, 2011.

LELAND; CHAPPELEAR. Corresponding states principle: a review of current theory and practices. **Industrial Engineering Chemistry**, v. 60, p. 15-43, 1968.

LEUN, J. C. V. D. The Ozone Layer. **Photodermatology, Photoimmunology & Photomedicine**, Utrecht, v. 20, n. 4, p. 159-162, Agosto, 2004.

LORENTZEN, G. The use of natural refrigerants: a complete solution to the CFC/HCFC predicament. **International Journal of Refrigeration**, Trondheim, Norway, v. 18, n. 3, p. 190-197, 14 Abril, 1994.

M, T. H.; H., A. L. The Effects of Ozone Depletion. **Science**, v. 186, n. 4161, p. 337, Outubro 1974.

MACAGNAN, M. H. **Princípios Básicos de Refrigeração**. [S.l.]: Universidade do Vale do Rio dos Sinos, 2015. Disponível em: <http://www.professor.unisinos.br/mhmac/Refrigeracao/CAP7_REF_2015_v1.pdf>. Acesso em: 21 Março, 2017.

MAIGA, S. E. B. et al. Heat transfer enhancement in turbulent tube flow using Al₂O₃ nanoparticle suspension. **International Journal Numerical Methods Heat Fluid Flow**, 3, 2006. 275–292.

MANSOUR, R. B.; GALANIS, N.; NGUYEN, C. T. Effect of uncertainties in physical properties on forced convection heat transfer with nanofluids. **Applied Thermal Engineering**, v. 27, p. 240-249, Junho 2006.

MARSH, K. N. A general method for calculating the excess Gibbs free energy from isothermal vapour-liquid equilibria. **The Journal of Chemical Thermodynamics**, v. 9, n. 8, p. 719-724, 1977.

MASUDA, H. et al. Alteration of thermal conductivity and viscosity of liquid by dispersing ultrafine particles (dispersion of Al₂O₃, SiO₂ and TiO₂ ultrafine particles). **Netsu Bussei**, 4, n. 4, 1993. 227-233.

MAXWELL, J. C. A Treatise on Electricity and Magnetism Unabridged. **Journal of the Franklin Institute**, Dover, 258, n. 6, 1904.

MCLINDEN, M. O.; A. KLEIN, S.; A. PERKINS, R. An extended corresponding states model for the thermal conductivity of refrigerants and refrigerant mixtures. **International Journal of Refrigeration**, v. 23, p. 43-63, Janeiro, 2000.

MELO, C.; HERMES, C. J. L. **O CO₂ (R-744) em equipamentos de**. Uso de Fluidos Naturais em Sistemas de Refrigeração e Ar-condicionado. São Paulo: Ministério do Meio Ambiente. 2008. p. 35-44.

MENA, J. B. et al. Extrapolation of Al₂O₃-water nanofluid viscosity for temperatures and volume concentrations. **Applied Thermal Engineering**, 51, 2013. 1092-1096.

MILLAR, R. W. **The heat capacity at low temperature of zinc oxide and of cadmium oxide**. U.S Bureau of Mines. Berkeley, p. 2653-2655. 1928.

MINISTÉRIO DO MEIO AMBIENTE, M. Convenção de Viena e Protocolo de Montreal. **Ministério do Meio Ambiente**, 2016. Disponível em: <<http://www.mma.gov.br/clima/protecao-da-camada-de-ozonio/convencao-de-viena-e-protocolo-de-montreal>>. Acesso em: 06 de Dezembro de 2016.

MINISTÉRIO DO MEIO AMBIENTE, M. Protocolo de Kyoto. **Ministério do Meio Ambiente**, 2016. Disponível em: <<http://www.mma.gov.br/clima/convencao-das-nacoes-unidas/protocolo-de-kioto>>. Acesso em: 12 de julho de 2016.

MINOR, B.; SPATZ, M. **HFO-1234yf Low GWP Refrigerant**: Global Sustainable Solution for Mobile Air Conditioning. SAE 2008 Alternate Refrigerant Systems Symposium. Scottsdale: [s.n.]. 2008.

MISHRA, P. C. et al. A brief review on viscosity of nanofluids. **International Nano Letters**, v. 4, p. 109-120, Outubro 2014. ISSN 10.1007/s40089-014-0126-3.

MOLÉSA, F. et al. Low GWP alternatives to HFC-245fa in Organic Rankine Cycles for low temperature heat recovery: HCFO-1233zd-E and HFO-1336mzz. **Applied Thermal Engineering**, v. 71, n. 1, p. 204-2012, Outubro, 2014.

MOREIRA, T. A. **Análise experimental da influência da adição de nanopartículas a água no coeficiente de transferência de calor por escoamentos monofásicos e ebulição convectiva em microcanais**. 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.

MOTTA, F. C. **Caracterização da condutividade térmica, viscosidade dinâmica e ângulo de contato para nanofluidos baseados em partículas de alumina-gama em água**. Dissertação – Mestrado (Programa de Pós-Graduação em Ciências em Engenharia Mecânica e Área de Concentração em Térmicas e Fluidos)-- Escola de Engenharia de São Carlos da Universidade de São Paulo: Escola de Engenharia de São Carlos da Universidade de São Paulo, 2012.

MURSHED, S. M. S.; LEONG, K. C.; YANG, C. A combined model for the effective thermal conductivity of nanofluids. **Applied Thermal Engineering**, v. 29, p. 2477-2483, Setembro 2008. ISSN 10.1016/j.applthermaleng.2008.12.018.

MURSHED, S. M. S.; LEONG, K. C.; YANG, C. Investigation of thermal conductivity and viscosity of nanofluids. **International Journal of Thermal Sciences**, 47, 2008. 560-568.

MYHRE, G. et al. Infrared absorption cross section radiative forcing and GWP of four hydrofluoro(polu)ethers. **Atmospheric environment**, v. 33, n. 27, p. 1352-2310, Novembro, 1999.

NAIR, V.; TAILOR, P. R.; PAREKH, A. D. Nanorefrigerants: A comprehensive review on its past, present and future. **international Journal of Refrigeration**, v. 67, p. 290-307, Março, 2016.

NAIR-BEDOUELLE, S. et al. **Good Servicing Practices: Phasing out HCFCs in the Refrigeration and Air-Conditioning Servicing Sector**. 1. ed. Paris: United Nation Environment Programme, Division of Technology, Industry and Economics (UNEP - DTIE), v. 1, 2015.

NGUYEN, C. T. et al. Temperature and particle – size dependent viscosity data for water –based nanofluids – Hysteresis phenomenon. **International Journal of Heat and Fluid Flow**, v. 28, n. 6, p. 1492–1506, December 2007. ISSN 10.1016/j.ijheatfluidflow.2007.02.004.

OLSON, J.; LAMBERT, S. Hot Surface Ignition and Fire Propagation Characteristics of R134a and R1234yf Refrigerants. **SAE International Journal of Materials and Manufacturing**, v. 5, n. 2, p. 449-460, Abril 2012. ISSN 10.4271/2012-01-0984.

PAK, B. C.; CHO, Y. I. Hydrodynamic and heat transfer study of dispersed fluids with submicron metallic oxide particles. **Experimental Heat Transfer**, v. 11, p. 151-170, 1998.

PAKDAMAN, M.; AKHAVAN-BEHABADI, M. A.; RAZI, P. An experimental investigation on thermo-physical properties and overall desempenho of MWCNT/heat transfer oil nanofluid flow inside vertical helically coiled tubes. **Experimental Thermal and Fluid Science**, v. 40, p. 103-111, Julho, 2012.

PARTICLE SIZING SYSTEMS (PSS). Isoelectric Point (IEP) Test. **Particle Sizing Systems (PSS): Building solutions one particle at a time**, 2017. Disponível em: <<http://pssnicomp.com/applications/isoelectric-point-iep/isoelectric-point-test/>>. Acesso em: 01 de de Outubro 2017.

PATEL, H. E. et al. A micro convection model for thermal conductivity of nanofluids. **Pramana Journal of Physics**, v. 65, n. 5, p. 863-869, Novembro 2006. ISSN 10.1007/BF02704086.

PEIXOTO, D. R. D. A. **Manual for Refrigeration Servicing Technicians**. 1. ed. Paris: United Nations Environment Programme Division of Technology, Industry and Economics (UNEP - DTIE), v. 1, 2010. Disponível em: <http://www.unep.fr/ozonaction/information/mmcfiles/7443-e-ref_manual_servicing_technicians.pdf>. Acesso em: 30 de Novembro de 2016.

PENG, H. et al. Heat transfer characteristics of refrigerant-based nanofluid flow boiling inside a horizontal smooth tube. **International Journal of Refrigeration**, v. 32, p. 1259-1270, 2009.

RAJPUT, N. Methods of preparation of nanoparticles - a review. **International Journal of Advances in Engineering & Technology**, v. 7, n. 4, p. 1806-1811, Janeiro 2015. ISSN 22311963.

RANJBAR, H. et al. Experimental and theoretical investigation on Nano-fluid surface tension. **Journal of Natural Gas Science and Engineering**, v. 5, p. 1806-1813, 2015.

REDLICH, O.; KISTER, A. T. Algebraic Representation of Thermodynamic Properties and the Classification of Solutions. **Industrial & engineering chemistry**, v. 40, n. 2, p. 345-348, 1948.

REFRIGERAÇÃO, P. D. História da Refrigeração. **Portal da Refrigeração**, 2014. Disponível em: <http://www.refrigeracao.net/Topicos/historia_refri.htm>. Acesso em: 30 de novembro de 2016.

RUSSELL, M. H. et al. TFA From HFO-1234yf: Accumulation and Aquatic Risk in Terminal Water Bodies. **Environment, Toxicology and Chemistry**, v. 31, n. 9, p. 1957-1965, Maio, 2012.

SAEEDIAN, M. et al. **Specific Heat Capacity of TiO₂ Nanoparticles**. Associate Professor of Physics. Tehran, p. 22. 2010.

SALINA, S. R. A. Einstein e a teoria do movimento browniano. **Revista Brasileira de Ensino de Física**, São Paulo, v. 27, n. 2, p. 263-269, Maio, 2005.

SANTOS, B. M. S.; FERREIRA, A. G. M.; FONSECA, I. M. A. Surface and interfacial tensions of the systems water + n-butyl acetate + methanol and water + n-pentyl acetate + methanol at 303.15 K. **Fluid Phase Equilibria**, v. 208, n. 1, p. 1-21, 2003.

SCOTT, G. D.; KILGOUR, D. M. The density of random close packing of spheres. **Journal of Physics D: Applied Physics**, v. 2, n. 6, p. 863 -866, 1969.

SEFIANE, K.; SKILLING, J.; MACGILLIVRAY, J. Contact line motion and dynamic wetting of nanofluid solutions. **Adv Colloid Interface Sci**, 2, 2008. 101–120.

SELVAKUMAR, R. D.; DHINAKARAN, S. Effective viscosity of nanofluids — A modified Krieger–Dougherty model based on particle size distribution (PSD) analysis. **Journal of Molecular Liquids**, v. 225, p. 20–27, Novembro 2016. ISSN 10.1016/j.molliq.2016.10.137.

SHAH, M. M. Chart correlation for saturated boiling heat transfer: equations and further study. **ASHRAE Trans**, v. 88, n. 1, p. 185–196.

SHARIFPUR, M.; YOUSEFI, S.; PETRUS, M. J. A new model for density of nanofluids including nanolayer. **International Communications in Heat and Mass Transfer**, v. 78, p. 168-174, Setembro, 2016.

SHIN, D.; BANERJEE, D. Enhancement of specific heat capacity of high-temperature silica-nanofluids synthesized in alkali chloride salt eutectics for solar thermal-energy storage applications. **International Journal of Heat and Mass Transfer**, v. 54, p. 1064-1070, 2011.

SHIN, D.; BANERJEE, D. Specific heat of nanofluids synthesized by dispersing alumina nanoparticles in alkali salt eutectic. **International Journal of Heat and Mass Transfer**, v. 74, p. 210–214, 2014.

SHUKLA, K. N. et al. Effective thermal conductivity of nanofluids: A new model taking into consideration Brownian Motion, *International Journal of Heat and Mass Transfer*, v. 99, p. 532-540, March 2016. ISSN 10.1016/j.ijheatmasstransfer.2016.03.129.

SPRINGER. Zinc oxide (ZnO) thermal conductivity. **Semimagnetic Compounds** , v. 41B, 2017.

STARKE, M. R. et al. Potential Refrigerants for Power Eletronics Cooling. **Energy Efficiency and Renewable Energy FreedomCAR and Vehicle Technologies Vehicle Systems Team**, Washington, Outubro 2005. 17.

STOEKER, W. F.; JONES, J. W. **Refrigeração e Ar Condicionado**. São Paulo: Mc Graw-Hill, 1985.

SUNDAR, L. S. et al. Empirical and theoretical correlations on viscosity of nanofluids: A review. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 25, n. 670-686, Setembro, 2013.

SUZUKI, K.; SATO, S.; IDEI, A. **Boiling refrigerant type cooling system**. US20150075200 A1, Novembro, 2014.

TANAKA, K.; HIGASHI, Y. Thermodynamic properties of HFO-1234yf (2,3,3,3-tetrafluoropropene). **International Journal of Refrigeration**, v. 33, p. 474-479, Outubro, 2009.

TIMOFEEVA, E. V. et al. Thermal conductivity and particle agglomeration in alumina nanofluids: experiment and theory. **Physical Review**, 76, n. 6, 28 de Dezembro de 2007.

TUFFANI, M. Dez anos depois, o Protocolo de Kyoto falhou em reduzir emissões mundiais. **Folha de São Paulo**, São Paulo, Fevereiro, 2015. 10-12.

U.S DEPARTMENT OF HEALTH AND HUMAN SERVICES. Environmental Health and Toxicology - Specialized Information Services. **IUPAC Glossary**, 2013. Disponível em: <<https://sis.nlm.nih.gov/enviro/iupacglossary/glossaryl.html>>. Acesso em: 14 de Dezembro de 2016.

UNITED NATIONS. **Kyoto Protocol to the United Nations Framework Convention on Climate Change**. United Nations, UN. [S.l.], p. 20. 1998.

UNITED NATIONS ENVIRONMENT PROGRAMME, U. **Handbook for the Montreal Protocol on Substances that Deplete the Ozone Layer**. 10. ed. Nairobi: Secretariat for The Vienna Convention for the Protection of the Ozone Layer & The Montreal Protocol on Substances that Deplete the Ozone Layer, 2014.

UNITED NATIONS ENVIRONMENT PROGRAMME, U. The Emissions Gap Report 2015 – Executive Summary. **UNEP Live**, 2015. Disponível em: <https://uneplive.unep.org/media/docs/theme/13/EGR_2015_ES_English_Embargoed.pdf>. Acesso em: 7 de Dezembro de 2016.

UNITED NATIONS ENVIRONMENT PROGRAMME, U.; ENVIRONMENTAL EFFECTS ASSESSMENT PANEL, E. Environmental effects of ozone depletion and its interactions with climate. **Photochemical & Photobiological Sciences**, v. 11, n. 13, p. 13-27, Dezembro, 2011.

UNITED NATIONS FRAMEWORK CONVENTION ON CLIMATE CHANGE, U. **Kyoto Protocol Reference Manual: On Accounting of Emissions and Assigned Amount**. Bonn: Information Services of the UNFCCC secretaria, 2008.

VAJJHA, R. S.; DAS, D. K. Specific heat measurement of three nanofluids and development of new correlations. **International Journal of Heat and Mass Transfer**, v. 131, 2009. ISSN 071601-7.

VAJJHA, R. S.; DAS, D. K. A review and analysis on influence of temperature and concentration of nanofluids on thermophysical properties, heat transfer and pumping power. **International Journal of Heat and Mass Transfer**, v. 15, n. 16, p. 4063-4078, Julho 2012.

VAJJHA, R. S.; DAS, D. K.; KULKARNI, D. P. Development of new correlations for convective heat transfer and friction factor in turbulent regime for nanofluids. **International Journal of Heat and Mass Transfer**, 2010. 4607–4618.

VENKATARATHNAM, G.; MURTHY, S. S. Refrigerants for vapour compression refrigeration systems. **Resonance**, v. 17, p. 139-162, 2012.

WANG, C.-C. An overview for the heat transfer desempenho of HFO-1234yf. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 19, p. 444-453, Dezembro, 2012.

WHITMAN, B. et al. **Refrigeration and Air Conditioning Technology**. 7. ed. New York: Hardcover, 2013.

WILSON, G. M. Vapor-liquid equilibrium. XI. A new expression for the excess. **Journal of the American Chemical Society**, v. 86, n. 2, p. 127-130, 1964.

WINKLER, E. Stormceptor. **Technology Assessment Report**, Massachusetts, 1977.

WU, D. et al. Critical issues in nanofluids preparation, characterization and thermal conductivity. **Current Nanoscience**, v. 5, n. 1, p. 103-112, 2009.

XUAN, Y.; LI, Q. Investigation of convective heat transfer and flow features of nanofluids. **Journal of Heat Transfer**, 1, 2003. 151–155.

XUAN, Y.; LI, Q.; HU, W. Aggregation structure and thermal conductivity of nanofluids. **AIChE Journal**, v. 49, n. 4, p. 1038-1043, April 2003. ISSN 10.1002/aic.690490420.

XUAN, Y.; ROETZEL, W. Conceptions for heat transfer correlation of nanofluids. **International Journal of Heat and Mass Transfer**, v. 43, p. 3701-3707, 2000.

YAMADA, N.; MOHAMAD, M. N. A.; KIEN, T. T. **Renewable Energy**, v. 41, p. 368-375, Dezembro, 2011.

YANG, Y.; LIU, J. **Complex Flow and Heat Transfer Behavior of Micro/nano Fluidics**. Benard Convection Always Occurs in a NEMS Word. [S.l.]: [s.n.]. 2006. p. 1211-1215.

YU, W.; CHOI, S. U. S. The role of interfacial layers in the enhanced thermal conductivity of nanofluids: A renovated Maxwell model. **Journal of Nanoparticle Research**, 2003. 167-171.

YU, W.; XIE, H. A Review on Nanofluids: Preparation, Stability Mechanisms and Applications. **Journal of Nanomaterials**, Julho, 2011.

YU, Z.; SHAO, X.; WACHS, A. A fictitious domain method for particulate flows. **Journal of Hydrodynamics**, v. 18, p. 482-486, 2006.

ZHOU, D.; WU, H. A thermal conductivity model of nanofluids based on particle size distribution analysis. **Applied Physics Letters**, v. 105, n. 083117, Agosto, 2014.

ZHOU, L. P. et al. **A New Hybrid Optimization of Reactive Optimization and Voltage Stability**. Power and Energy Engineering Conference (APPEEC). [S.l.]: [s.n.]. 2010. p. 1-4.

ZHOU, S.-Q.; NI; RUI. Measurement of the specific heat capacity of water-based $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$ nanofluid. **Applied Physics Letters**, v. 92, n. 9, Março, 2008.

APÊNDICE A – Resultados para as propriedades estudadas para os fluidos puros HFO-1234yf e R-134a, e para os nanofluidos HFO-1234yf-SiO₂, HFO-1234yf-TiO₂ e HFO-1234yf-ZnO

Tabela A.1 - Resultados para as propriedades estudadas em fase líquido

Fluido	T (K)	ϕ (%)	d_p (nm)	Vel. Sed. (m/s)	K (W/mK)	μ (Pa s)	ρ (kg/m ³)	C_p (J/kg)	CTC laminar mono (W/m ² K)
HFO-1234yf - SiO ₂	283	1	5	3,98E-12	0,0720	306,6878	1158,1022	1.280,99	87,8400
			50	3,98E-10	0,0718	207,5124	1158,9617	1.280,04	87,5960
		6	5	-	0,0825	230,2546	1228,2400	1.225,42	66,6974
			50	-	0,0802	196,6484	1233,7321	1.219,97	66,3436
	323	1	5	3,71E-12	0,0547	121,2586	1.009,0325	1500,92	100,6012
			50	3,71E-10	0,0544	126,2189	1.009,7814	1499,81	97,8440
		6	5	-	0,0639	140,0518	1.087,2844	1435,82	77,9580
			50	-	0,0608	186,5421	1.092,1462	1429,43	74,2248
HFO-1234yf - TiO ₂	283	1	5	7,96E-12	0,0719	306,6878	1173,1598	1.272,84	87,7790
			50	7,96E-10	0,0718	207,5124	1174,0305	1.271,89	87,5838
		6	5	-	0,0818	230,2546	1318,2117	1.186,08	66,5754
			50	-	0,0802	196,6484	1324,1061	1.180,80	66,3436
	323	1	5	7,36E-12	0,0546	121,2586	1.024,0901	1500,92	99,8326
			50	7,35E-12	0,0544	126,2189	1.024,8501	1499,81	97,7952
		6	5	-	0,0629	140,0518	1.177,2561	1435,82	76,7136
			50	-	0,0608	186,5421	1.182,5202	1429,43	74,1638
	283	1	5	1,18E-11	0,0719	306,6878	1.187,6378	1.253,66	87,7424

HFO-1234yf - ZnO		6	50	1,18E-09	0,0718	207,5124	1.188,5192	1.252,73	87,5838
			5	-	0,0815	230,2546	1.404,7207	1.094,43	66,5266
			50	-	0,0801	196,6484	1.411,0019	1.089,56	66,3436
	323	1	5	1,18E-11	0,0545	121,2586	1.038,5681	1.468,90	99,4666
			50	1,09E-09	0,0544	126,2189	1.039,3389	1.467,81	97,7586
		6	5	-	0,0624	140,0518	1.263,7650	1.282,34	76,1768
			50	-	0,0608	186,5421	1.269,4160	1.276,63	74,1272
HFO-1234yf	283	Puro		-	0,713	194	1145	1293	86,986
	323			-	0,54	118	990,6	1515	67,1
R- 134a	283	Puro		-	0,876	238,8	1261	1370	106,872
	323			-	0,704	143,1	1103	1566	85,888

Tabela A.2 - Resultados para as propriedades estudadas em fase vapor

Fluido	T (K)	ϕ (%)	d_p (nm)	Vel. Sed. (m/s)	K (W/mK)	μ (Pa s)	ρ (kg/m ³)	C_p (J/kg)	CTC laminar mono (W/m ² K)
HFO-1234yf - SiO ₂	283	1	5	-	0,009866373	12,0625	0,1190	873,7646	11,9194
			50	-	0,009866369	12,3028	0,1214	873,1166	11,9194
		6	5	-	0,011003938	14,1239	0,1554	714,0254	16,226
			50	-	0,011003898	18,8123	0,2070	710,8468	16,226
	323	1	5	-	0,013349704	14,3128	84,20986014	1146,4223	13,42
			50	-	0,013349688	14,5980	102,42432	1145,5721	13,42
		6	5	-	0,014887761	16,7587	213,6932441	936,8366	18,056
			50	-	0,014887588	22,3218	230,98045	932,6662	18,056
HFO-1234yf - TiO ₂	283	1	5	-	0,009866373	12,0625	0,119012635	825,4980	11,9194
			50	-	0,009866369	12,3028	0,121384361	882,5883	11,9194
		6	5	-	0,011003938	14,1239	0,155418164	653,6914	16,226
			50	-	0,011003898	18,8123	0,207008576	650,7814	16,226
	323	1	5	-	0,013349704	14,3128	99,27858252	1083,0941	13,42
			50	-	0,013349688	14,5980	117,49304	1157,9995	13,42
		6	5	-	0,014887761	16,7587	304,0672497	857,6754	18,056
			50	-	0,014887588	22,3218	321,35445	853,8574	18,056
HFO-1234yf - ZnO	283	1	5	-	0,009866373	12,0625	0,119012635	1,4356	11,9194
			50	-	0,009866369	12,3028	0,121384361	1,4934	11,9194
		6	5	-	0,011003938	14,1239	0,155418164	2,1951	16,226
			50	-	0,011003898	18,8123	0,2070	3,8943	16,226
	323	1	5	-	0,013349704	14,3128	113,7673541	979,3829	13,42
			50	-	0,013349688	14,5980	131,98181	978,6566	13,42

		6	5	-	0,014887761	16,7587	390,9630254	704,6925	18,056
			50	-	0,014887588	22,3218	408,25023	701,5555	18,056
HFO-1234yf	283	Puro		-	0,0098	11,9	24,4	971	11,956
	323			-	0,01326	14,12	76,7	1274	16,1772
R- 134a	283	Puro		-	0,0124	11,15	19,93	946	15,128
	323			-	0,01672	13,12	64,66	1246	20,3984

Tabela A.3 - Resultados para o CTC bifásico em escoamento interno (bifásico)

Fluido	T (K)	x	ϕ (%)	dp (nm)	CTC bifásico (W/m²K)
HFO-1234yf - SiO ₂	303	30	1	5	1.228,10
			6	50	1.579,19
		60	1	5	1.663,35
			6	50	2.214,72
HFO-1234yf -TiO ₂		30	1	5	1.281,36
			6	50	1.766,67
		60	1	5	1.732,63
			6	50	2.433,18
HFO-1234yf - ZnO ₂		30	1	5	1.222,70
			6	50	1.557,34
		60	1	5	1.656,33
			6	50	2.189,26
HFO-1234yf		30	-	-	1.139,05
		60	-	-	1.514,57
R- 134a		30	-	-	1.243,33
		60	-	-	1.653,23