

(12) PEDIDO DE PATENTE DE INVENÇÃO

(22) Data de pedido: 2016.03.17	(73) Titular(es): UNIVERSIDADE DE AVEIRO CAMPUS UNIVERSITÁRIO DE SANTIAGO 3810-193 AVEIRO PT
(30) Prioridade(s):	
(43) Data de publicação do pedido: 2017.09.18	(72) Inventor(es): NELSON AMADEU DIAS MARTINS PT MÓNICA SANDRA ABRANTES DE OLIVEIRA CORREIA PT BRUNO ALEXANDRE ABREU SILVA PT MARIA ALEXANDRA LOPES DE FONSECA PT BRUNO CARDOSO LAMAS PT
(45) Data e BPI da concessão: /	(74) Mandatário:

(54) Epígrafe: **NANOFLUIDOS DE CARBONO ESTÁVEIS, MÉTODO DE PREPARAÇÃO E POSSÍVEIS APLICAÇÕES**

(57) Resumo:

A PRESENTE INVENÇÃO ILUSTRA E DESCREVE A METODOLOGIA PARA A PRODUÇÃO CONTÍNUA DE DISPERSÕES NANOPARTÍCULAS DE CARBONO EM FLUIDOS, ESTÁVEIS E HOMOGÊNEAS A LONGO PRAZO. EM ALGUMAS FORMAS DE REALIZAÇÃO, AS PROPRIEDADES HIDROFÍLICAS DAS NANOPARTÍCULAS DE CARBONO É AUMENTADA POR FUNCIONALIZAÇÃO QUÍMICA. NA PRESENTE DIVULGAÇÃO, AS NANOPARTÍCULAS DE CARBONO FUNCIONALIZADAS SÃO DISPERSAS CONTINUAMENTE E HOMOGENEAMENTE EM FLUIDOS POLARES ATRAVÉS DE AGITAÇÃO MECÂNICA NUM REATOR EM CICLO A FECHADO PRODUZINDO UM NANOFLUIDO ESTÁVEL. A COMPOSIÇÃO DOS FLUIDOS E OS PARÂMETROS DE DISPERSÃO TAMBÉM SÃO REVELADOS. POR CONSEQUENTE, A PRESENTE DIVULGAÇÃO PROPORCIONA UMA METODOLOGIA PARA A PRODUÇÃO EM GRANDE ESCALA DE NANOFLUIDOS A BASE DE CARBONO COM A CAPACIDADE DE SER UTILIZADA COMO UM ADITIVO, FLUIDO DE TRANSFERÊNCIA DE CALOR OU UMA TINTA.

RESUMO

NANOFLUÍDOS DE CARBONO ESTÁVEIS, MÉTODO DE PREPARAÇÃO E POSSÍVEIS APLICAÇÕES

A presente invenção ilustra e descreve a metodologia para a produção contínua de dispersões de nanopartículas de carbono em fluidos, estáveis e homogêneas a longo prazo. Em algumas formas de realização, as propriedades hidrofílicas das nanopartículas de carbono são aumentadas por funcionalização química. Na presente divulgação, as nanopartículas de carbono funcionalizadas são dispersas continuamente e homogêneas em fluidos polares através de agitação mecânica num reator em ciclo fechado produzindo um nanofluido estável. A composição dos fluidos e os parâmetros de dispersão também são revelados. Por conseguinte, a presente divulgação proporciona uma metodologia para a produção em grande escala de nanofluidos à base de carbono com a capacidade de ser utilizada como um aditivo, fluido de transferência de calor ou uma tinta.

RESUMO

NANOFLUIDOS DE CARBONO ESTÁVEIS, MÉTODO DE PREPARAÇÃO E POSSÍVEIS APLICAÇÕES

A presente invenção ilustra e descreve a metodologia para a produção contínua de dispersões nanopartículas de carbono em fluidos, estáveis e homogêneas a longo prazo. Em algumas formas de realização, as propriedades hidrofílicas das nanopartículas de carbono é aumentada por funcionalização química. Na presente divulgação, as nanopartículas de carbono funcionalizadas são dispersas continuamente e homogeneamente em fluidos polares através de agitação mecânica num reator em ciclo a fechado produzindo um nanofluido estável. A composição dos fluidos e os parâmetros de dispersão também são revelados. Por conseguinte, a presente divulgação proporciona uma metodologia para a produção em grande escala de nanofluidos à base de carbono com a capacidade de ser utilizada como um aditivo, fluido de transferência de calor ou uma tinta.

D E S C R I Ç Ã O

NANOFLUÍDOS DE CARBONO ESTÁVEIS, MÉTODO DE PREPARAÇÃO E POSSÍVEIS APLICAÇÕES

Dominio Técnico

[0001] A presente divulgação está relacionada com a metodologia de preparação para a produção intensiva e de grande escala de uma suspensão estável e duradoura de nanopartículas de carbono suspensas em líquidos polares.

Antecedentes

[0002] Desde a sua descoberta, as nanopartículas de carbono têm recebido bastante atenção, especialmente no que concerne a produção de novos nano-compósitos à base de carbono. (Ramesh, G., & Prabhu, N. (2011). *Nanoscale Research Letters*, 6(1), 334; Li, Y., Zhou, J. A. E., Tung, S., Schneider, E., & Xi, S. (2009). *Powder Technology*, 196(2), 89–101). A combinação das propriedades das nanopartículas de carbono com matérias comuns, dão origem a novos materiais compósitos com propriedades térmicas, elétricas e mecânicas avançadas. Estes novos materiais podem ser usados numa variedade de aplicações, tais como: reforço de polímeros; como um aditivo para os eletrodos de baterias e condensadores; como matérias para absorção de luz; tintas condutoras e como fluidos avançados de transferência de calor.

[0003] As nanopartículas de carbono abrangem qualquer partícula de carbono com pelo menos uma dimensão à nano-escala. Estas nanopartículas podem ter geometrias esféricas, em forma de anel, cone, tubulares ou em folhas com uma ou mais camadas de átomos de carbono. Contudo, a configuração atômica dos átomos de carbono ($1s^2 2s^2 2p^2$) provoca a aglomeração quase instantânea das nanopartículas criando aglomerados de nanopartícula. Estes, não constituem qualquer mais valia para a produção de suspensões estáveis e homogêneas de nanopartículas de carbono em fluidos. De modo a superar as forças de ligação de Van der Waals e obter nanopartículas

to carbon nanoparticles with an improvement of solubility and dispersibility of carbon nanoparticles in a given fluid, in particular a polar fluid.

[0010] Several attempts have been made to increase the dispersibility of carbon nanoparticles in liquid phase materials. To keep the suspension stable for long periods of time, without its deterioration, is still an engineering challenge. In this regard, to convert laboratory scale nanofluids to a safe commercial product, the characteristics of the suspension such as: homogeneity; pH (neutral or close to); carbon nanoparticles integrity; high temperature resistance; long term stability have to be guaranteed and stable. By “stable” it is understood a suspension which can maintain its properties, have no agglomeration and no sedimentation for at least one-year time. Moreover, prior art generalises the production methodology independent of the liquid phase material properties. Such leads to a problem in delivering the amount of necessary energy to overcome the Van der Waals forces and disentangle the carbon nanoparticles clusters, since liquids with different viscosities and densities will have different energy necessities.

[0011] The present disclosure solves the above described problems of solubility and dispersibility of carbon nanoparticles in a given fluid by providing a methodology for the continuous production of dispersed carbon nanoparticles in a polar fluid. The suspension of carbon nanoparticles into fluids have two major issues to solve: carbon nanoparticles have a hydrophobic surface, therefore a functionalization treatment of carbon nanoparticle is required in order to increase their wettability and promote the bonding of the fluid atoms with the carbon nanoparticles; secondly, it is necessary a precise control the amount of energy required to disentangle the clusters of carbon nanoparticles without damaging them, guarantee the homogeneity and long shelf life of the suspension.

[0012] The present disclosure illustrates and describes a methodology for continuous production of long-term, stable and homogenous dispersions of carbon nanoparticles, in fluids. In some embodiments, the wettability of the carbon nanoparticles is increased by chemical functionalization.

D E S C R I P T I O N

STABLE CARBON NANOFUID, OBTAINING METHODS AND USES THEREOF

Technical domain

[0001] The present disclosure relates to an engineering methodology for the intensive, large scale production of stable, long-term, homogeneous and highly dispersed carbon nanoparticle suspensions in polar liquids.

Technical background

[0002] Since its discovery, carbon nanoparticles have incited much attention, specifically to develop and produce new carbon-based nanocomposites (Ramesh, G., & Prabhu, N. (2011). *Nanoscale Research Letters*, 6(1), 334; Li, Y., Zhou, J. A. E., Tung, S., Schneider, E., & Xi, S. (2009). *Powder Technology*, 196(2), 89–101). The combination of the properties of carbon nanoparticles with common materials, originate new composite materials with enhanced properties namely, thermal, electrical and mechanical properties. These new materials may possibly be used in a variety of applications, such as: in polymer reinforcement; as electrode additive materials for batteries and capacitors; as light absorbing elements; conductive ink and as enhanced heat transfer fluids.

[0003] Carbon nanoparticles embrace any carbon particle with at least one nanoscale dimension. These nanoparticles can be arranged in spherical, ring, cone, tapering cone, tubular or sheet-like geometries with single or multi layers of carbon atoms. However, due to the atomic configurations of the carbon atoms ($1s^2 2s^2 2p^2$), instantaneous bonding among nanoparticles may occur creating clusters of nanoparticles. These agglomerates are a drawback to produce homogeneous and stable suspensions of carbon nanoparticles in fluids. To overcome the strong Van der Waals bonds, and to obtain non-agglomerated nanoparticles, the dispersion process of carbon nanoparticles in a base material involves a two-step method: the production of carbon nanoparticles

[0013] In this disclosure, functionalized carbon nanoparticles are continuously and homogenously dispersed in polar fluids through mechanical agitation in a closed loop reactor producing a stable nanofluid. The fluids composition and dispersion parameters are also revealed. Therefore, this disclosure provides the methodology for the large scale production of carbon-based nanofluids with the ability to be used as an additive, a heat transfer fluid or as an ink.

[0014] The present disclosure relates to a methodology for the continuous production of a carbon nanoparticle suspension in a polar fluid, solving the previously identified problems. The disclosed production methodology described below is not limited to carbon nanoparticles being possible to be used with other nanoparticles and fluids.

[0015] In an embodiment, this methodology is not limited to carbon nanoparticles or carbon nanotubes.

[0016] In an embodiment, this disclosure relates to functionalization treatments applied to the carbon nanoparticles introducing a plurality of functionalized groups into the surface of the nanoparticle to promote steric repulsion between individual nanoparticles; the functionalized carbon nanoparticles that are obtained are dispersed in a solvent matrix composed by a single fluid or a mixture of fluids with at least one fluid having polar characteristics.

[0017] In an embodiment and in order to guarantee the homogeneity of the suspension, the mixture is subjected to a process of mechanical agitation controlled in a dedicated reactor; the carbon nanofluids produced may be used in different applications.

[0018] In an embodiment the carbon nanofluid may be used as a heat transfer fluid for a radiator or as an additive solution to optimize the properties of solid materials that required a polar fluid in its constitution or preparation, such as concrete with water.

[0019] The present disclosure presents several advantages:

- provides an innovative methodology adequate to the continuous, large scale production of nanofluids (homogenously dispersed carbon nanoparticle in a

D E S C R I Ç Ã O

NANOFUIDOS DE CARBONO ESTÁVEIS, MÉTODO DE PREPARAÇÃO E POSSÍVEIS APLICAÇÕES

Domínio Técnico

[0001] A presente divulgação está relacionada com a metodologia de preparação para a produção intensiva e de grande escala de uma suspensão estável e duradoura de nanopartículas de carbono suspensas em líquidos polares.

Antecedentes

[0002] Desde a sua descoberta, as nanopartículas de carbono têm recebido bastante atenção especialmente para o desenvolvimento e produção de novos nano-compósitos à base de carbono. (Ramesh, G., & Prabhu, N. (2011). *Nanoscale Research Letters*, 6(1), 334; Li, Y., Zhou, J. A. E., Tung, S., Schneider, E., & Xi, S. (2009). *Powder Technology*, 196(2), 89–101). A combinação das propriedades das nanopartículas de carbono com matérias comuns, dão origem a novos materiais compósitos com propriedades térmica, elétricas e mecânicas avançadas. Estes novos materiais podem ser usados numa variedade de aplicações, tais como: reforço de polímeros; como um aditivo para os eletrodos de baterias e capacitores; como matérias para absorção de luz; tintas condutoras e como um fluido avançado de transferência de calor.

[0003] As nanopartículas de carbono abrangem qualquer partícula de carbono com pelo menos uma dimensão à nano-escala. Estas nanopartículas podem ter geometrias esféricas, em forma de anel, cone, tubulares ou em folhas com uma ou mais camadas de átomos de carbono. Contudo, a configuração atômica dos átomos de carbono ($1s^2 2s^2 2p^2$) provoca a aglomeração quase instantânea das nanopartículas criando aglomerados de nanopartículas. Estes, são desvantajosos para a produção de suspensões estáveis e homogêneas de nanopartículas de carbono em fluidos. De modo a superar as forças de ligação de Van der Waals e obter nanopartículas não aglomeradas,

não aglomeradas, o processo de dispersão das nanopartículas no fluido base envolve uma metodologia de dois-passos: a produção das nanopartículas de carbono em pó e sua posterior dispersão no material base. Apesar do processo de obtenção de nanopartículas de carbono ser amplamente compreendido e industrializado, a sua dispersão em materiais base continua a ser extremamente difícil, sendo necessário um processo para quebrar as forças de Van der Waals, sem danificar a estrutura de carbono, de modo a manter as suas propriedades excepcionais.

[0004] A produção de suspensões de nanopartículas de carbono em materiais na fase líquida, conhecidos como nanofluidos, apresenta grande potencial podendo tornar-se numa indústria promissora. De entre as possíveis aplicações destacam-se:: aplicações de transferência de calor, nomeadamente na indústria automóvel, energia, electrónica e aeroespacial; tintas; colas; e como aditivos. Estas potenciais áreas de aplicação requerem uma metodologia de preparação própria e customizada, independentemente da aplicação e/ou material base. Contudo, o método de produção de nanopartículas de carbono tende a formar agregados imediatamente assim que são produzidos.

[0005] O documento US 2007/0253888 providencia uma metodologia para a preparação de nanofluidos de carbono através da funcionalização da superfície dos nanotubos de carbono (CNT) e dispersos através de ultrassons.

[0006] O documento US 2007/0253888 providencia uma metodologia para dispersar nanofibras de carbono em líquidos através do controlo da quantidade de oxigénio. O documento WO 2010/051102 A2 e o US7871533 B1 providenciam uma metodologia para dispersar nanotubos de carbono em várias matrizes com vários tipos de surfatantes e dispersantes.

[0007] Como visto, algumas tentativas foram feitas para aumentar a dispersibilidade das nanopartículas de carbono em materiais em fase líquida.

[0008] Estes factos são revelados de modo a ilustrar o problema técnico, objeto de análise no presente documento.

are not intended to exclude other technical features, additives, components, or steps. Additional objectives, advantages and features of the solution will become apparent to those skilled in the art upon examination of the description or may be learned by practice of the solution.

Brief description of the drawings

[0049] The following figures provide preferred embodiments for the present disclosure and should not be seen as limiting the scope of the disclosure.

[0050] **Figure 1:** SEM images of some carbon nanoparticles **(a)** before **(b)** after functionalization.

[0051] **Figure 2:** Schematic diagram of the developed reactor to continuously disperse carbon nanoparticles into polar fluids wherein 2 represents an industrial ultrasonic system; 21 represents the ultrasonic processor; 22 represents the ultrasonic transducer; 23 represents low intensity ultrasonic probe; 3 represents a flow cell; 31 represents a tank/reservoir; 32 represents the tank 31 inner wall; 33 represents the tank 31 outer wall; 331 represents the tank 31 inlet feedthrough; 332 represents the tank 31 outlet feedthrough; 34 represents limpet coils; 341 represents the inlet of the external coil 31; 342 represents the outlet of the external coil 31; 4 represents a batch reactor; 41 represents a tank/reservoir; 42 represents the inner wall of tank 41; 43 represents the outer wall of tank 41 ; 431 represents a inlet feedthrough for tank 41; 44 represents limpet coils; 441 represents limpet coils 44 inlet; 442 represents limpet coils 44 outlet; 45 and 46 represent feedthrough for tank 3; 5 represents a control valve; 6 represents three way valve; 7 represents variable flow pump; 8 represents flow meter; 9 represents the collection tank/reservoir; 911 represents XX; 911 represents is tank 9 inlet feedthrough; 91 represents the outer wall of tank 9; 92 represents the outer wall of tank 9.

solvent medium), showing chemical and physical stability for long periods of time even when exposed to harsh working conditions;

- provides the precise control of the energy supplied to the system during the mechanical agitation process. An excessive energy amount will damage the nanoparticles original structure, reducing their ability to enhance the nanofluid properties, a restrained energy delivery will not prevent the formation of nanoparticle clusters resulting in unstable nanofluids.

[0020] This disclosure also relates to a method to produce continuously long-term suspensions of carbon nanoparticles in polar fluids. This method comprises several steps such as:

- selecting a plurality of carbon nanoparticles;
- functionalizing the surface of the carbon nanoparticles wherein at least a carboxylic acid group, hydroxyl group, carbonyl group, ester groups and their combinations; is introduced onto the surface of the carbon nanoparticles;
- selecting a fluidic matrix or a mixture of fluids with at least one fluid with polar properties; and
- combining the carbon nanoparticles into the matrix by means of a specific and dedicated high-capacity flow-through ultrasonic reactor, through a mechanical agitation process to de-agglomeration of the carbon nanoparticles bundles into an evenly dispersed suspension.

[0021] In an embodiment, the fluidic matrix may comprise at least one or a mixture of: acetaldehyde, acetic acid, acetone, acetonitrile, 1,2-butanediol, 1,3-butanediol, 1,4-butanediol, 2-butoxyethanol, butyric acid, diethanolamine, diethylenetriamine, dimethylformamide, dimethoxyethane, dimethyl sulfoxide, 1,4-dioxane, ethanol, ethylamine, ethylene glycol, formic acid, furfuryl alcohol, glycerol, methanol, methyl diethanolamine, methyl isocyanide, 1-propanol, 1,3-propanediol, 1,5-pentanediol, 2-propanol, propanoic acid, propylene glycol, pyridine, tetrahydrofuran, triethylene glycol, water and mixtures thereof.

o processo de dispersão das nanopartículas no fluido base envolve uma metodologia de dois-passos: a produção das nanopartículas de carbono em pó, e posterior dispersão no material base. Apesar da produção de nanopartículas de carbono ser amplamente compreendida e industrializada, a sua dispersão em materiais base continua a ser extremamente difícil, sendo necessário um processo para quebrar as forças de Van der Waals sem danificar a estrutura de carbono, de modo a manter as propriedades excepcionais.

[0004] A produção de suspensões de nanopartículas de carbono em materiais em fase líquida, conhecidos como nanofluidos, é uma indústria promissora com muitas potenciais aplicações, as quais podem ser categorizadas como: aplicações para a transferência de calor; aplicações automóveis; tintas; colas; e como aditivos. Estas potenciais áreas de aplicação requerem uma metodologia de preparação própria e customizada independentemente da aplicação e/ou material base. Contudo, o método de produção de nanopartículas de carbono tende a formar agregados imediatamente assim que são produzidos.

[0005] O documento US 2007/0253888 providencia uma metodologia para a preparação de nanofluidos de carbono através da funcionalização da superfície dos nanotubos de carbono e dispersos através de ultrassons.

[0006] O documento O documento US 2007/0253888 providencia uma metodologia para dispersar nanofibras de carbono em líquidos através do controlo da quantidade de oxigénio. O documento WO 2010/051102 A2 e o US7871533 B1 providencia uma metodologia para dispersar nanotubos de carbono em várias matrizes com vários tipos de surfatantes e dispersantes.

[0007] Como visto, algumas tentativas foram feitas para aumentar a dispersibilidade das nanopartículas de carbono em materiais em fase líquida.

[0008] Estes factos são revelados de modo a ilustrar o problema técnico o qual o presente documento vai abordar.

Descrição geral

[0009] Como descrito, as nanopartículas de carbono têm uma grande desvantagem associada à formação de agregados logo após a sua produção. Desta forma, o presente documento está relacionado com o aumento de solubilidade e dispersibilidade de nanopartículas de carbono em fluidos, mais particularmente em fluidos polares.

[0010] Várias tentativas foram efetuadas de modo a aumentar a dispersibilidade das nanopartículas de carbono em materiais em fase líquida. No entanto, manter as suspensões estáveis, por longos períodos de tempo, sem qualquer deterioração, continua a ser um grande desafio. Deste modo, para conseguir converter nanofluidos a uma escala laboratorial num produto comercial e seguro, a suspensão tem de garantir as seguintes características: homogeneidade da dispersão; pH (neutro ou próximo); a integridade das nanopartículas; resistência a altas temperaturas; e ser estável por longos períodos de tempo. O termo “estável” deve ser entendido como uma suspensão a qual mantém as suas propriedades, sem aglomeração ou sedimentação, pelo menos durante um ano. Além disso, a técnica anterior generaliza a metodologia de produção independentemente das propriedades do material em fase líquida. Isto conduz a um problema, visto que líquidos com diferentes viscosidades e densidades irão necessitar de diferentes quantidades de energia, de modo a superar as forças de Van der Waals e deste modo desaglomerar as nanopartículas de carbono.

[0011] A presente invenção apresenta uma solução para os problemas descritos em relação à solubilidade e dispersibilidade das nanopartículas de carbono num dado fluido, providenciando uma metodologia para a produção contínua de dispersões de nanopartículas de carbono em fluidos polares. A suspensão de nanopartículas de carbono em fluidos apresenta dois grandes problemas: as nanopartículas de carbono têm uma superfície hidrofóbica, e desta forma é necessário proceder à funcionalização das nanopartículas de carbono, com o intuito de aumentar a capacidade hidrofílica e promover a ligação entre os átomos do líquido e as nanopartículas de carbono; Em segundo lugar, é necessário um controlo preciso da quantidade de energia necessária para desaglomerar os agregados de nanopartículas de carbono, sem causar qualquer

[0052] **Figure 3:** Thermal conductivity of carbon based nanofluids with different concentrations of carbon nanotubes of type D50L10 **(a)** EG 30%vol+H₂O 70%vol base fluid and **(b)** EG 60%vol + H₂O 40%vol base fluid.

[0053] **Figure 4:** Viscosity of carbon based nanofluids with different concentrations of carbon nanotubes of type D50L10 **(a)** EG 30% vol + H₂O 70% vol base fluid and **(b)** EG 60% vol + H₂O 40% vol base fluid.

[0054] **Figure 5:** Specific heat of carbon based nanofluids with different concentrations of carbon nanotubes of type D50L10.

[0055] **Figure 6:** Density of carbon based nanofluids with different concentrations of carbon nanotubes of type D50L10.

[0056] **Figure 7:** Shelf life of two carbon based nanofluids, with three different concentrations of carbon nanotubes and six geometries.

[0057] **Figure 8:** Zeta potential of carbon based nanofluids with different concentrations of carbon nanotubes of type D50L10.

Detailed description

[0058] The present disclosure is related to a dedicated methodology for the extensive production of carbon based nanofluids and the compositions thereof. The nanofluids of the present disclosure comprise, but are not limited to, carbon nanoparticles, such as carbon nanotubes, carbon nanorods, spherical carbon nanoparticles or carbon sheets, and at least one fluid with polar characteristics. However, the scope of the present disclosure is not limited to these types of nanoparticles, fluids and materials.

[0059] As used in this disclosure, the terms “nanoparticles” or “nanomaterial” refers to a material that has a discrete shape with at least one nanoscale dimension (width, diameter, height) or inferior to 1 micron (µm). Moreover, the “nanoparticle” now disclosed has an aspect ratio (e.g. length : diameter; length : width) of 1, 1 to 10, 10 to 17, 17 to 33, 33 to 50, 50 to 83, 83 to 125, 125 to 166, 166 to 250, 250 to 375, 375 to 750, 750 to 1500, or 1500 to 15000.

[0022] In an embodiment, the long-term carbon fluid now disclosed is stable for periods ranging from 1 hour - 5 years; 12 hours – 1 year; 7 days – 1 month; 15 days – 1 month.

[0023] In an embodiment, the mechanical agitation process comprises a stirrer and an ultrasonic operation in a closed loop reactor.

[0024] In an embodiment, the carbon nanoparticles comprise solid particles with at least one dimension in nanoscale.

[0025] In an embodiment, the carbon nanoparticles also comprise a spherical, tubular, simple sheet geometry and a single, double or multi walled configuration.

[0026] In an embodiment, the functionalization comprises treating the carbon nanoparticles with strong acids solutions, by plasma activation and/or by polymeric solutions; in particular the strong acid solutions may comprise a mixture of 302 grams of H₂SO₄ and 1104 grams of HNO₃ for each 20 grams of carbon nanoparticle. Furthermore, the method now disclosed may also comprise a step of accelerating the oxidation of the carbon nanoparticles through heating the mixture of carbon nanoparticles and strong acidic solution, in particular at 130°C (403 K) for 30 minutes; and a step of cooling the mixture, in particular to a room temperature and leaving to rest for 24 hours.

[0027] The method now disclosed may further comprise:

- a step of washing the mixture with pure water and centrifugation until a pH level of, at least, 5 is reach;
- a drying step of the mixture of purified nanoparticles at 100°C (373 K) until all the content of fluid evaporates and a powder is formed.

[0028] In an embodiment, the continuous preparation of a suspension of carbon nanoparticles in a fluidic matrix comprises:

- mixing the purified carbon nanoparticles in a fluidic matrix, and
- de-agglomerate the nanoparticles through mechanical agitation process.

[0029] In an embodiment, the mixing process may comprise a mixture of a volume fraction of carbon nanoparticles ranging from 0.001 to 8 % (V/V) in the fluidic matrix.

Descrição geral

[0009] Como descrito, nanopartículas de carbono têm uma grande desvantagem associadas à formação de agregados logo após a sua produção. Desta forma, o presente documento está relacionado com o aumento de solubilidade e dispersibilidade de nanopartículas de carbono em fluidos, mais particularmente em fluidos polares.

[0010] Varias tentativas foram efetuadas de modo a aumentar a dispersibilidade das nanopartículas de carbono em materiais em fase líquida. De modo a manter as suspensões estáveis por longos períodos de tempo, sem qualquer deterioração, continua a ser um grande desafio. Deste modo, para conseguir converter nanofluidos a uma escala laboratorial num produto comercial e seguro, a suspensão tem de garantir as seguintes características: homogeneidade da dispersão; pH (neutro ou próximo); a integridade das nanopartículas; resistência a altas temperaturas; e ser estável por longos períodos de tempo. O termo “estável” deve ser entendido como uma suspensão a qual mantém as suas propriedades, sem aglomeração ou sedimentação, pelo menos durante um ano. Além disso, a técnica anterior generaliza a metodologia de produção independentemente das propriedades do material em fase líquida. Isto conduz a um problema, visto que líquidos com diferentes viscosidade e densidades irão necessitar de diferentes quantidades de energia de modo a superar as forças de Van der Waals e desaglomerar as nanopartículas de carbono.

[0011] O presente invenção apresenta uma solução para os problemas descritos em relação à solubilidade e dispersibilidade das nanopartículas de carbono num dado fluido, providenciando uma metodologia para a produção contínua de dispersões de nanopartículas de carbono em fluidos polares. A suspensão de nanopartículas de carbono em fluidos apresenta dois grandes problemas: as nanopartículas de carbono têm uma superfície hidrofóbica, e desta forma é necessário a funcionalização das nanopartículas de carbono, com o intuito de aumentar a capacidade hidrofílicas e promover a ligação entre os átomos do líquido e as nanopartículas de carbono; Em segundo lugar, é necessário um controlo preciso da quantidade de energia necessária para desaglomerar os agregados de nanopartículas de carbono, sem causar qualquer

dano nos mesmos, garantindo a homogeneidade e estabilidade da suspensão por longos períodos de tempo.

[0012] Este exemplo de realização ilustra e descreve uma metodologia para a produção contínua de dispersões em líquidos de nanopartículas de carbono estáveis e homogêneas por longos períodos de tempo. Em alguns exemplos, a capacidade hidrofílica das nanopartículas de carbono é aumentada através de funcionalizações químicas.

[0013] Neste exemplo de realização, nanopartículas de carbono funcionalizadas são continuamente e homogeneamente dispersas em fluidos polares, através de agitação mecânica num reator de ciclo fechado, produzindo nanofluidos estáveis. A composição dos fluidos e os parâmetros de dispersão são igualmente revelados. Desta forma, este documento revela uma metodologia para a produção em massa de nanofluidos à base de carbono, com a capacidade de ser usado como um aditivo, um fluido de transferência de calor ou como uma tinta.

[0014] A presente invenção, está relacionada com uma metodologia para a contínua produção de suspensões de nanopartículas de carbono em fluidos polares, resolvendo os problemas identificados anteriormente. A metodologia de produção descrita de seguida não está limitada a nanopartículas de carbono, sendo possível utilizá-las com outras nanopartículas e outros fluidos.

[0015] Num exemplo de realização, esta metodologia não está limitada a nanopartículas de carbono ou nanotubos de carbono.

[0016] Num exemplo de realização, esta invenção refere-se a funcionalizações aplicadas a nanopartículas de carbono, introduzindo um conjunto de grupos funcionais na superfície da nanopartícula por forma a promover a repulsão estérica entre nanopartículas; as nanopartículas de carbono funcionalizadas obtidas são posteriormente dispersas num solvente composto por um único fluido ou uma mistura de fluidos, com pelo menos um dos fluidos com características polares.

[0017] Num exemplo de realização e como forma de garantir a homogeneidade da suspensão, a mistura é sujeita a um processo controlado de agitação mecânica num

[0060] In some embodiments, the nanoparticles have at least a diameter from 1 to 15 nm, 15 to 20, 20 to 30, 20 to 40, 40 to 60, 50 to 80, 60 to 100 nm or higher.

[0061] In some embodiments, the nanoparticles having a non-spherical geometry have at least one dimension of 1 to 2, 2 to 5, 5 to 15 and 10 to 30 μm or higher.

[0062] In some embodiments, the nanoparticle can have a tubular, cylindrical, ellipsoidal, rod, parallelepiped, pyramidal or sheet like geometry.

[0063] In some embodiments, the carbon nanoparticles are carbon nanotubes with a single-walled, double walled or multi walled configuration.

[0064] In some embodiments, the nanoparticles can be an arrangement of carbons in a single or multi-layer configurations.

[0065] In some embodiments, the nanofluids can have a diversity of nanoparticle geometries and dimensions, however, having a prevalent geometry, dimension and wall configuration.

[0066] In some embodiments, the surface of the carbon nanoparticles is chemically functionalized by ways of covalent and/or non-covalent techniques. The non-covalent functionalization is characterized by employing π - π stacking or hydrophobic interactions onto carbon nanoparticle surface, and is achieved with aromatic compounds, surfactants, polymers, and/or biopolymers. The covalent functionalization is characterized by an oxidative damage of the carbon nanoparticle surface, leaving "holes" with oxygenated functional groups attached, such as, carboxylic (COOH) and hydroxyl (OH) acid, ketone, alcohol and/or ester groups. This oxidative process is achieved by immersing carbon nanoparticles into a strong acid solution, composed of at least one of the following acids, HNO_3 , H_2SO_4 , HClO_3 , HClO_4 or a mixture of them; or strong oxidants, such as KMnO_4 , O_3 or a reactive plasma. The functional groups attached to the surface of the carbon nanoparticles has the peculiarity of having both hydrogen acceptors and hydrogen donors. This will reduce the hydrophobic surface characteristics of the carbon nanoparticle, while balancing the repulsion/attraction Van der Waals forces. Moreover, carboxylic and hydroxyl groups have polar properties, increasing the solubility of functionalized carbon nanoparticles in polar fluids.

[0030] In an embodiment, the de-agglomeration of the nanoparticles may be conducted by through mechanical agitation process comprises:

- mixing the solution with a mechanical stirrer for at least 15 minutes, and
- applying ultrasounds through a closed loop ultrasonic process.

[0031] In an embodiment, the ultrasonic process of the method disclosed comprises the application of a low-intensity probe, with a wave amplitude ranging from 10 to 35 μm and a frequency range from 20 to 80 kHz. This ultrasonic process comprises continuously application of a ultrasound energy to the mixture until reaching 250 J/ml. The mixture subjected to the ultrasonic process is kept at constant temperature, such that the fluid viscosity ranges from 0.001 and 0.04 N.s/m².

[0032] The present disclosure also relates to a carbon based nanofluids, which may be used as a heat transfer fluid. The carbon based nanofluids is capable of serving as an additive agent to increase the thermal properties of polymeric fluids; a printing ink; a paint; an electric conductive layer; a protective coating; an additive for Li Ion battery electrode and cathode.

[0033] The present disclosure relates to a stable carbon nanofluid obtainable by the application of a ultrasonic current up to 250 J/ml comprising:

a polar matrix fluid and a plurality of carbon nanoparticles,
wherein up to 8% ($v_{\text{carbon nanoparticles}}/v_{\text{nanofluid}}$) of the carbon nanoparticles comprise a reactive group selected from the following list: carboxylic acid group, hydroxyl group, carbonyl group, ester groups and combinations thereof;

wherein the reactive group ratio may be obtained by several method such as X-ray photoelectron spectroscopy (XPS) and is not less than 10 %; i.e. the reactive group ratio obtained by X-ray photoelectron spectroscopy is not less than 10 % $((\text{Intensity}_{\text{Chemical treated CNT}} - \text{Intensity}_{\text{Bulk CNT}})/(\text{Intensity}_{\text{Chemical treated CNT}}) \times 100)$;

dano nos mesmos, garantindo a homogeneidade e estabilidade da suspensão por longos períodos de tempo.

[0012] Este exemplo de realização, ilustra e descreve uma metodologia para a produção contínua de dispersões em líquidos de nanopartículas de carbono estáveis e homogêneas por longos períodos de tempo. Em alguns exemplos, a capacidade hidrofílica das nanopartículas de carbono é aumentada através de funcionalizações químicas.

[0013] Neste exemplo de realização, nanopartículas de carbono funcionalizadas são continuamente e homogeneamente dispersas em fluidos polares, através de agitação mecânica num reator de ciclo fechado, produzindo nanofluidos estáveis. A composição dos fluidos e os parâmetros de dispersão são igualmente relevados. Desta forma, este documento revela uma metodologia para a produção em massa de nanofluidos à base de carbono, com a capacidade de ser usado como um aditivo, um fluido de transferência de calor ou como uma tinta.

[0014] A presente invenção, esta relacionada com uma metodologia para a contínua produção de suspensões de nanopartículas de carbono em fluidos polares, resolvendo os problemas identificados anteriormente. A metodologia de produção descrita de seguida não está limitada a nanopartículas de carbono, sendo possível utilizar com outras nanopartículas e outros fluidos.

[0015] Num exemplo de realização, esta metodologia não está limitada a nanopartículas de carbono ou nanotubos de carbono.

[0016] Num exemplo de realização, esta invenção refere-se a funcionalizações aplicadas a nanopartículas de carbono, introduzindo um conjunto de grupos funcionais na superfície da nanopartícula por forma a promover a repulsão estérica entre nanopartículas; as nanopartículas de carbono funcionalizadas obtidas são posteriormente dispersas num solvente composto por um único fluido ou uma mistura de fluidos, com pelo menos um dos fluidos com características polares.

[0017] Num exemplo de realização e como forma de garantir a homogeneidade da suspensão, a mistura é sujeita a um processo controlado de agitação mecânica num

reator próprio; os nanofluidos de carbono produzidos podem ser usados em diversas aplicações.

[0018] Num exemplo de aplicação, os nanofluidos de carbono podem ser usados como um fluido de transferência de calor para um radiador ou como um aditivo para a otimização de propriedades de materiais sólidos, os quais requerem na sua preparação um fluido polar, como por exemplo cimento na água.

[0019] O presente método apresenta diversas vantagens:

- Apresenta uma metodologia inovadora adequada à produção contínua e em grande escala de nanofluidos (dispersão homogênea de nanopartículas de carbono num solvente), demonstrando uma estabilidade física e química por longos períodos de tempo mesmo quando expostos a condições de trabalho adversas.
- Apresenta o controlo preciso da energia fornecida ao sistema durante o processo de agitação mecânica. Visto que uma quantidade excessiva de energia irá causar danos nas estruturas originais das nanopartículas, reduzindo a capacidade de melhorar as propriedades do nanofluido; uma quantidade moderada de energia também não irá prevenir o aparecimento de aglomerados de nanopartículas resultando num nanofluido instável.

[0020] A presente divulgação também se relaciona com o método de produção de suspensões de nanopartículas de carbono em fluidos polares. Este método compreende vários passos tais como:

- A seleção de uma pluralidade de nanopartículas de carbono;
- Funcionalização da superfície das nanopartículas de carbono, onde pelo menos um grupo carboxílico, um grupo hidroxilo, um grupo carbonilo, grupos éster ou combinações de grupos, são introduzidos na superfície das nanopartículas de carbono.
- A seleção de uma matriz fluidica ou uma mistura de fluidos com, pelo menos um dos fluidos com propriedades polares; e

reator próprio; os nanofluidos de carbono produzidos podem ser usados em diversas aplicações.

[0018] Num exemplo de aplicação, os nanofluidos de carbono podem ser usados como um fluido de transferência de calor para um radiador ou como um aditivo para a otimização de propriedades de materiais sólidos os quais requerem na sua preparação um fluido polar, como por exemplo cimento na água.

[0019] O presente método apresenta diversas vantagens:

- Apresenta uma metodologia inovadora adequado à produção contínua e em grande escala de nanofluidos (dispersão homogênea de nanopartículas de carbono num solvente), demonstrando uma estabilidade física e química por longos períodos de tempo mesmo quando expostos a condições de trabalho adversas.
- Apresenta o controlo preciso da energia fornecida ao sistema durante o processo de agitação mecânica. Visto que uma quantidade excessiva de energia irá causar danos nas estruturas originais das nanopartículas, reduzindo a capacidade de melhorar as propriedades do nanofluido; uma quantidade moderada de energia também não irá prevenir o aparecimento de aglomerados de nanopartículas resultando num nanofluido instável.

[0020] A presente divulgação também relaciona-se com o método de produção de suspensões de nanopartículas de carbono em fluidos polares. Este método compreende vários passos tais como:

- A seleção de uma pluralidade de nanopartículas de carbono;
- Funcionalização da superfície das nanopartículas de carbono, onde pelo menos um grupo carboxílico, um grupo hidroxilo, um grupo carbonilo, grupos éster ou combinações de grupos, são introduzidos na superfície das nanopartículas de carbono.
- A seleção de uma matriz fluidica ou uma mistura de fluidos com pelo menos um dos fluidos com propriedades polares; e

wherein the viscosity of the stable carbon nanofluid is between 0.001-0.04 Pa.s at 20 °C; preferably 0.002-0.0204 Pa.s at 20 °C;

wherein said nanofluid has a long-term stability.

[0034] In an embodiment, the long-term stability of the carbon nanofluid may be more than 1 year, preferably more than 2 years, more preferably more than 5 years.

[0035] In an embodiment, the stable carbon nanofluid may be obtainable by an ultrasonic energy between 100-250 J/ml; preferably 200–300 J/ml.

[0036] In an embodiment, the viscosity of the stable carbon nanofluid may be between 0.001-0.040 Pa.s at 20 °C; preferably 0.002-0.021 Pa.s at 20 °C.

[0037] In an embodiment, the stable carbon nanofluid may comprise up to 6% ($v_{\text{carbon nanoparticles}}/v_{\text{nanofluid}}$) of carbon nanoparticles, preferably up to 4% ($v_{\text{carbon nanoparticles}}/v_{\text{nanofluid}}$) of carbon nanoparticles, more preferably up to 2% ($v_{\text{carbon nanoparticles}}/v_{\text{nanofluid}}$) of carbon nanoparticles.

[0038] In an embodiment, the carbon nanoparticles of the stable carbon nanofluid now disclosed may be spherical, tubular, simple sheet, single walled, double walled, multi walled or combinations thereof.

[0039] In an embodiment, the reactive group ratio attached in the carbon nanoparticle surface is at least 10 % $((\text{Intensity}_{\text{Chemical treated CNT}} - \text{Intensity}_{\text{Bulk CNT}})/(\text{Intensity}_{\text{Chemical treated CNT}}) \times 100)$ higher than the bulk carbon nanoparticles, preferably up to 20% $((\text{Intensity}_{\text{Chemical treated CNT}} - \text{Intensity}_{\text{Bulk CNT}})/(\text{Intensity}_{\text{Chemical treated CNT}}) \times 100)$ higher than the bulk carbon nanoparticle, more preferably up to 15% $((\text{Intensity}_{\text{Chemical treated CNT}} - \text{Intensity}_{\text{Bulk CNT}})/(\text{Intensity}_{\text{Chemical treated CNT}}) \times 100)$ higher than the bulk carbon nanoparticle.

[0040] In an embodiment, the polar matrix fluid is selected from the following list: acetaldehyde, acetic acid, acetone, acetonitrile, 1,2-butanediol, 1,3-butanediol, 1,4-butanediol, 2-butoxyethanol, butyric acid, diethanolamine, diethylenetriamine, dimethylformamide, dimethoxyethane, dimethyl sulfoxide, 1,4-dioxane, ethanol, ethylamine, ethylene glycol, formic acid, furfuryl alcohol, glycerol, methanol, methyl

[0067] In an embodiment, the nanofluids can have a diversity of base fluids with polar characteristics namely, but is not limited to: acetaldehyde, acetic acid, acetone, acetonitrile, 1,2-butanediol, 1,3-butanediol, 1,4-butanediol, 2-butoxyethanol, butyric acid, diethanolamine, diethylenetriamine, dimethylformamide, dimethoxyethane, dimethyl sulfoxide, 1,4-dioxane, ethanol, ethylamine, ethylene glycol, formic acid, furfuryl alcohol, glycerol, methanol, methyl diethanolamine, methyl isocyanide, 1-propanol, 1,3-propanediol, 1,5-pentanediol, 2-propanol, propanoic acid, propylene glycol, pyridine, tetrahydrofuran, triethylene glycol, water, mixtures of fluids with at least one polar fluid, and mixtures thereof.

[0068] In an embodiment, the functionalization process is achieved by immersing the carbon nanoparticles into a mixture of strong acid solution composed by 25% volume of HNO_3 and 75% volume of H_2SO_4 . The volume ratio of the acidic solution to volume of raw carbon nanoparticles has to be proximally in the range of 1 part by volume of nanoparticles to 174 parts by volume of acid solution, or more preferably, in the range of 1 part by volume of nanoparticle to 87 parts of acidic solution. The mixture is heated to a temperature between 120 °C to 150 °C (393 to 423 K) but more preferable at 130 °C (403 K), in order to accelerate the oxidation process and minimize the structural damage on the carbon nanoparticles surface. After 30 minutes at that temperature, the heater is turned off and the solution is cooled to room temperature. The functionalized carbon nanoparticles with carboxyl groups (COOH), are then washed with pure water in order to stop the oxidation reaction. Afterwards, the mixture is centrifuge to accelerate the carbon nanoparticle sedimentation. The washing and centrifugation process is repeated until a pH level in the range of 5 to 7 is reached. Next, the functionalized carbon nanoparticles are dried in an oven at 100 °C (373 K) in order to evaporate the remaining water and form a dry powder. The functionalized carbon nanoparticles are then blended and dispersed in the base fluid by a mechanical agitation process. This energy-induced agitation process is the most critical step in the production of the nanofluids and has to be precisely controlled, otherwise it will not be possible to ensure the structural integrity of the carbon nanoparticles. Additionally, density and viscosity measurements are

- A combinação das nanopartículas de carbono na matriz é efetuada por meio de um reator ultrassônico, de grande capacidade, em ciclo fechado, através de um processo de agitação mecânica por forma a desaglomerar as nanopartículas de carbono e produzir suspensões homogeneamente dispersas.

[0021] Num exemplo de realização, a matriz fluidica pode compreender pelo menos uma mistura de: Acetaldeído, ácido acético, acetona, acetonitrila, 1,2-butanodiol, 1,3-butanodiol, 1,4-butanodiol, 2-butoxietanol, ácido butírico, dietanolamina, dietilenotriamina, dimetilformamida, dimetoxietano, dimetilsulfóxido, 1,4-dioxano, Etanol, etil amina, etileno glicol, ácido fórmico, álcool furfurílico, glicerol, metanol, metil dietanolamina, isocianato de metilo, 1-propanol, 1,3-propanodiol, 1,5- pentanodiol, 2-propanol, ácido propanóico, propilenoglicol, piridina, tetra-hidrofurano, trietileno glicol, água e misturas entre eles.

[0022] Num exemplo de realização, o nanofluido de carbono aqui apresentado é estável por períodos variando entre 1 hora – 5 horas; 12 horas – 1 ano; 7 dias – 1 mês; 15 dias – 1 mês

[0023] Num exemplo de realização, o processo de agitação mecânica compreende uma misturadora e uma operação de ultrassons num reator de ciclo fechado.

[0024] Num exemplo de realização, as nanopartículas de carbono compreendem partículas sólidas, com pelo menos uma dimensão à nano-escala.

[0025] Num exemplo de realização, as nanopartículas de carbono também compreendem uma configuração esférica, tubular, geometria de folha simples e de parede única, dupla ou de múltiplas paredes.

[0026] Num exemplo de realização, a funcionalização compreende tratar as nanopartículas de carbono com soluções de ácidos fortes, ativação através de plasma e/ou por soluções poliméricas; em particular as soluções com ácidos fortes podem compreender misturas de 302 gramas de H_2SO_4 e 1104 gramas de HNO_3 por cada 20 gramas de nanopartículas de carbono. Além disso, o método agora revelado pode também compreender um passo, que permite acelerar a oxidação de nanopartículas de carbono, através do aquecimento da mistura das nanopartículas de carbono com os

- A combinação das nanopartículas de carbono na matriz é efetuada por meio de um reator ultrassônico de grande capacidade em ciclo fechado, através de um processo de agitação mecânica por forma a desaglomerar as nanopartículas de carbono e produzir suspensões homogeneamente dispersas.

[0021] Num exemplo de realização, a matriz fluidica pode compreender pelo menos uma mistura de: Acetalde, ácido acilico, acetona, acetonitrilo, 1,2-butanodiol, 1,3-butanodiol, 1,4-butanodiol, 2-butoxietanol, ácido butirico, dietanolamina, dietilenotriamina, dimetilformamida, dimetoxietano, dimetil sulfóxido, 1,4-dioxano, Etanol, etilamina, etileno glicol, ácido fórmico, álcool furfilico, glicerol, metanol, metil dietanolamina, isocianeto de metilo, 1-propanol, 1,3-propanodiol, 1,5- pentanodiol, 2-propanol, ácido praponico, propilenoglicol, Piridina, tetra-hidrofurano, trietileno glicol, água e misturas entre eles.

[0022] Num exemplo de realização, o nanofluido de carbono aqui apresentado é estável por períodos variando entre 1 hora – 5 horas; 12 horas – 1 ano; 7 dias – 1 mês; 15 dias – 1 mês

[0023] Num exemplo de realização, o processo de agitação mecânica compreende uma misturadora e uma operação de ultrassons num reator de ciclo fechado.

[0024] Num exemplo de realização, as nanopartículas de carbono compreendem partículas sólidas com pelo menos uma dimensão na nano escala.

[0025] Num exemplo de realização, as nanopartículas de carbono também compreendem uma configuração esférica, tubular, geometria de folha simples e de parede única, dupla ou de múltiplas paredes.

[0026] Num exemplo de realização, a funcionalização compreende tratar as nanopartículas de carbono com soluções de ácidos fortes, ativação através de plasma e/ou por soluções poliméricas; em partículas as soluções com ácidos fortes podem compreender misturas de 302 gramas de H_2SO_4 e 1104 gramas de HNO_3 por cada 20 gramas de nanopartículas de carbono. Além disso, o método agora revelado pode também compreender um passo o qual permite acelerar a oxidação de nanopartículas de carbono, através do aquecimento da mistura das nanopartículas de carbono com os

performed and compared with known values in order to guarantee the success of the dispersion process.

[0069] Should be noted that, despite the fact that in the above embodiments carbon nanoparticles are functionalized by ways of a strong acid solution, other functionalization techniques and solutions can be adopted, to the extent that they provide an increase of the wettability of the carbon nanoparticle.

[0070] In another embodiment, is provided a method for the preparation of a dispersion of carbon nanoparticles in fluids to serve as an additive agent.

[0071] The carbon nanoparticles or carbon nanotubes are functionalized by a strong acid mixture composed by 25% by volume of nitric acid and a 75% by volume of sulphuric acid. The content of raw carbon nanoparticles or carbon nanotubes has to be proximally in the range of 1 part by volume of carbon nanoparticles to 174 parts by volume of acid solution, or more preferably, in the range of 1 part by volume of nanoparticle to 87 parts by volume of acidic solution. The mixture is heated to a temperature between 120 °C to 150 °C (393 to 423 K) for 30 minutes for the oxidation reaction to occur, afterward the heater is turned off and the mixture is cooled to room temperature. The functionalized carbon nanoparticles or carbon nanotubes with carboxyl groups (COOH), are then washed with pure water in order to stop the oxidation reaction. Afterwards, the mixture is centrifuge in order to accelerate the carbon nanoparticles or carbon nanotubes sedimentation. The washing and centrifugation process is repeated until a pH level in the range of 5 to 7 is reached. Next, the functionalized carbon nanoparticles or carbon nanotubes are dried in an oven at 100°C (373 K) in order to evaporate the remaining water and form a dry powder. The functionalized carbon nanoparticles or carbon nanotubes are then blended and dispersed by a mechanical agitation process, in a base fluid accordingly to the final application of the additive. This energy-induced agitation process is the most critical step in the production of nanofluids and has to be precisely controlled, otherwise will not be possible to ensure the structural integrity of the carbon nanotubes. Additionally, density and viscosity measurements are performed and compared with known values in order to guarantee the success of the dispersion process.

diethanolamine, methyl isocyanide, 1-propanol, 1,3-propanediol, 1,5-pentanediol, 2-propanol, propanoic acid, propylene glycol, pyridine, tetrahydrofuran, triethylene glycol, water and combinations thereof.

[0041] In an embodiment, said fluid is obtainable by the application of an ultrasonic energy comprising an amplitude of 17-25; preferably 19-24, more preferably 20-22.

[0042] In an embodiment, said fluid is obtainable by the application of an ultrasonic energy comprising a frequency of 17-25 Hz; more preferably 18-20 Hz.

[0043] This disclosure also relates to an electric conductive layer, an additive agent, a heat transfer fluid, a printing ink, a paint, a protective coating comprising the stable carbon nanofluid now disclosed.

[0044] This disclosure also relates a method for preparing the stable carbon nanofluid now disclosed and comprising the following steps:

selecting a plurality of carbon nanoparticles;

functionalizing the carbon nanoparticle surface with a reactive group selected from the following list: carboxylic acid group, hydroxyl group, carbonyl group, ester groups and combinations thereof;

dispersing the plurality of carbon functionalized nanoparticles in a polar matrix fluid;

submitting the dispersed mixture to an ultrasonication.

[0045] In an embodiment, the carbon nanoparticle functionalization may comprise adding a strong acid or a strong oxidant or a reactive plasma,

[0046] In an embodiment, the strong acid may be HNO_3 , H_2SO_4 , HClO_3 , HClO_4 , or mixtures thereof;

[0047] In an embodiment, the strong oxidant may be KMnO_4 , O_3 , or mixtures thereof.

[0048] In an embodiment, the carbon nanoparticle functionalization is carried out by heating the mixture of carbon nanoparticle and strong acid at 130 °C for 30 minutes. Throughout the description and claims the word "comprise" and variations of the word,

ácidos fortes, mais particularmente a 130°C (403 K) durante 30 minutos; e outro passo no qual a mistura é arrefecida, até atingir a temperatura ambiente, deixando-o repousar durante 24 horas.

[0027] O método aqui descrito também pode compreender:

- Um passo, no qual a mistura é lavada com água pura e centrifugada até que a mistura atinja um nível de pH, de pelo menos 5;
- Um passo, no qual a mistura de nanopartículas purificadas é secada a 100°C (300 K) até que o conteúdo líquido da mistura seja evaporado e um pó seja formado.

[0028] Num exemplo de realização, a contínua preparação de uma suspensão de nanopartículas de carbono numa matriz polimérica compreende:

- Misturar as nanopartículas de carbono puras numa matriz fluídica, e
- Desaglomerar as nanopartículas por meios de agitação mecânica.

[0029] Num exemplo de realização, o processo de mistura pode compreender uma determinada fração volúmica de nanopartículas de carbono, compreendidas desde 0,001 até 8% ($V_{\text{nanopartículas de carbono}}/V_{\text{nanofluido}}$) misturada na matriz fluídica.

[0030] Num exemplo de realização, a desaglomeração das nanopartículas pode ser efetuada através de um processo de agitação mecânica o qual compreende os seguintes passos:

- Misturar a solução com um agitador mecânico durante pelo menos 15 minutos, e
- Aplicar ultrassons através de um processo de ultrassons de circuito fechado

[0031] Num exemplo de realização, o processo de ultrassons compreende a utilização de uma sonda de baixa intensidade, com um comprimento de onda variando desde 10 até 35 μm e uma frequência variando desde 20 até 80 kHz. Este processo de ultrassons compreende a contínua aplicação de uma energia de ultrassons na mistura até atingir os 250 J/ml. A mistura sujeita ao processo de ultrassons é mantida a uma temperatura constante, de tal modo que a viscosidade do fluido varie entre 0,001 e 0,04 N.s/m².

[0072] The mechanical agitation process is performed by ways of mechanical stirrer and ultrasonic agitation operations. The high-capacity flow-through ultrasonic reactor system Fig. 2, is mainly composed by an ultrasonic system 2 with a flow cell 3, a mixture tank 4, and a collection tank 9. The batch reactor 4 is composed by a tank 41 with an external limpet coil 44 to maintain the required temperature of the base fluid, and a mechanical mixer 47. The tank outer wall 43 has an inlet 431 that is connected with the flow cell 3, and an outlet 432 that is connected to the control valve 5. The inlet feedthrough 45 is used to fill the tank 41 with the desired amount of nanoparticles and the feedthrough 46 is used to fill the tank with the required amount of base fluid. The external limpet coil has an inlet 441 where a heat transfer fluid enters filling the coil and exits via the outlet 442 back to a temperature control unit. The ultrasonic system 2 comprises an industrial ultrasonic processor 21 with an ultrasonic frequency of at least 20 KHz and with adjustable amplitude, connected to an ultrasonic transducer 22; and an ultrasonic low intensity probe 23. The ultrasonic probe 23 is hermetic sealed in the flow cell 3 to avoid any leak and to maintain the system pressurised. The flow cell 3 is composed by a tank 31 with an external limpet coil 34 to maintain a required base fluid temperature. The tank outer walls 33 have an inlet feedthrough 331 where the base fluid enters passing through the ultrasonic probe 23 and exits via the outlet feedthrough 332 for the batch reactor 4. The external limpet coil 34 have an inlet 341 where a heat transfer fluid enters filling the coils and exits via the outlet 342 back to a temperature control unit. The collection tank outer wall 91 has an inlet 911 where the fluid enters to the collection tank 9 from the 3-way valve 6. A variable flow rate pump 7 is used to recirculate the fluids throughout the system and the flow rate is monitored by a flow meter 8.

[0073] In the above-described system, the temperature control system 44 and 34 is not limited to a specific device or technique and can be modified by a trained person in the art of heat exchanging processes.

[0074] In one or more embodiments of the present disclosure, a specific volume of base fluid is dumped into the mixture tank 4, followed by the amount of nanoparticles desired to achieve the chosen volume fraction.

ácidos fortes, mais particularmente a 130°C (403 K) durante 30 minutos; e um passo o qual a mistura é arrefecida, em particular para a temperatura ambiente, deixando repousar durante 24 horas.

[0027] O método aqui descrito também pode compreender:

- Um passo o qual a mistura é lavada com água pura e centrifugada até que a mistura atinja um nível de pH, de pelos menos 5;
- Um passo o qual a mistura de nanopartículas purificadas é secada a 100°C (300 K) até que o conteúdo líquida da mistura seja evaporado e um pó é formado.

[0028] Num exemplo de realização, a continua preparação de uma suspensão de nanopartículas de carbono numa matriz polimérica compreende:

- Misturar as nanopartículas de carbono purificadas numa matriz fluidica, e
- Desaglomerar as nanopartículas por meios de agitação mecânica.

[0029] Num exemplo de realização, o processo de mistura pode compreender uma mistura de uma determinada fração volumica de nanopartículas de carbono, compreendidas desde 0,001 até 8% ($v_{\text{nanopartículas de carbono}}/v_{\text{nanofluido}}$) na matriz fluidica.

[0030] Num exemplo de realização, a desaglomeração das nanopartículas pode ser efetuada através de um processo de agitação mecânica o qual compreende os seguintes passos:

- Misturar a solução com um agitador mecânico durante pelo menos 15 minutos, e
- Aplicando ultrassons através de um processo de ultrassons de circuito fechado

[0031] Num exemplo de realização, o processo de ultrassons compreende a utilização de uma sonda de baixa intensidade, com um comprimento de onda variando desde 10 até 35 μm e uma frequência variando desde 20 até 80 kHz. Este processo de ultrassons compreende a continua aplicação de uma energia de ultrassons na mistura até atingir os 250 J/ml. A mistura sujeita ao processo de ultrassons é mantida a uma temperatura constante, de tal modo que a viscosidade do fluido varie entre 0,001 e 0,04 N.s/m².

[0032] A presente invenção refere-se também a um nanofluido à base de carbono, o qual pode ser usado como um fluido de transferência de calor. Nanofluidos à base de carbono são capazes de servir como: um agente aditivo de modo a aumentar as propriedades térmica de fluidos poliméricos; como tinta de impressão; como uma tinta; como uma camada eletricamente condutora; revestimentos de proteção; como um aditivo para os elétrodos e cátodos de baterias de lítio.

[0033] A presente invenção refere-se a um nanofluido estável à base de carbono obtido através da aplicação de uma corrente de ultrassons até 250 j/ml compreendendo:

- Uma matriz fluidica polar e uma pluralidade de nanopartículas de carbono,
- Onde até 8% ($V_{\text{nanopartículas de carbono}}/V_{\text{nanofluido}}$) de nanopartículas de carbono compreendendo um grupo reativo selecionado da seguinte lista: grupo carboxílico, grupo hidroxilo, grupo carbonilo, grupos de esteres e combinações entre eles;

onde o rácio do grupo reativo pode ser obtido através de vários métodos como a espectroscopia fotoelétrica de raios X e não pode ser menos que 10%; i.e. o rácio do grupo reativo obtido através de espectroscopia fotoelétrica de raios X não pode ser menos que 10% ($(\text{Intensidade}_{\text{CNT tratados quimicamente}} - \text{Intensidade}_{\text{CNT sem tratamento}})/(\text{Intensidade}_{\text{CNT tratados quimicamente}}) \times 100$);

onde a viscosidade do nanofluido estável à base de carbono situa-se entre 0.001 – 0.04 Pa.s a 20°C (293 K); preferencialmente 0.002 – 0.0204 Pa.s a 20 °C (293 K);

onde o nanofluido tem uma estabilidade de longo termo.

[0032] A presente invenção refere-se também a um nanofluido à base de carbono, o qual pode ser usado como um fluido de transferência de calor. Nanofluidos à base de carbono são capazes de servir como: um agente aditivo de modo a aumentar as propriedades térmica de fluidos poliméricos; como tinta de impressão; como uma tinta; como uma camada eletricamente condutora; revestimentos de proteção; como um aditivo para os elétrodos e cátodos de baterias de Lítio.

[0033] A presente invenção refere-se a um nanofluido estável à base de carbono obtido através da aplicação de uma corrente de ultrassons até 250 j/ml compreendendo:

- Uma matriz fluidica polar e uma pluralidade de nanopartículas de carbono,
- Onde até 8% $\{V_{\text{nanopartículas de carbono}}/V_{\text{nanofluido}}\}$ de nanopartículas de carbono compreendendo um grupo reativo selecionado da seguinte lista: grupo carboxílico, grupo hidroxilo, grupo carbonilo, grupos de esteres e combinações entre eles;

onde o rácio do grupo reativo pode ser obtido através e vários métodos tais como espectroscopia fotoelétrica de raios X e não pode ser menos que 10%; i.e. o rácio do grupo reativo obtido através de espectroscopia fotoelétrica de raios X não pode ser menos que 10% $\left(\frac{\text{Intensidade_CNT tratados quimicamente} - \text{Intensidade_CNT sem tratamento}}{\text{Intensidade_CNT tratados quimicamente}}\right) \times 100$;

onde a viscosidade do nanofluido estável à base de carbono situa-se entre 0.001 – 0.04 Pa.s a 20°C (293 K); preferencialmente 0.002 – 0.0204 Pa.s a 20 °C (293 K);

onde o nanofluido tem uma estabilidade de longo termo.

[0075] The present disclosure relates to a methodology to produce long-term stable suspension of carbon nanoparticles in a polar base fluid. This suspension can have a variety of applications, as a final product or as an additive to others materials or process. These suspensions are composed by 92 to 99.999 % vol. of base fluid and 0.001 to 8 % vol. of carbon nanoparticles. The preferable composition of the carbon based nano-suspension is directly dependent on its final application. This tailoring service has to be made from those skilled on the art of the preparation of suspensions of carbon nanoparticles or carbon nanotubes in polar fluids acquainted with the effects on the suspensions properties.

[0076] In accordance with the methodology described above, a preferable composition of a water based heat transfer fluid or water based additive agent is, for example, a composition containing 98 to 99.75 % vol. of water and 0.25 to 2 % vol. of carbon nanoparticles. The composition may contain other polar or non-polar fluids in addition to the based polar fluid.

[0077] The preparation of a nanofluid is divided into two steps: the functionalization of the nanoparticle surfaces and the blending of the functionalized carbon nanoparticles with de polar fluid. The first step has been already described above; the second step is a quite more complex and has to be precisely controlled. As described above, the carbon nanoparticles are dispersed by mechanical agitation as illustrated on Fig. 2. This ultrasonic energy induced agitation process is the most critical step in the production of nanofluids and has to be precisely controlled, otherwise the carbon nanoparticles will not be homogeneously dispersed and some damages on the nanoparticles structure may occur. Since the velocity of the ultrasonic waves strongly depends on the medium, since different fluid viscosities will affect the wave velocity. Therefore, for a consistent operation of the ultrasonic dispersion for different types of fluids as well as for different carbon nanoparticles concentrations (different viscosities and densities), the agitation process has to be controlled as a function of the delivered energy per volume of fluid while maintaining a low viscosity. Moreover, the ultrasonication must be applied by a low-intensity probe, otherwise the carbon nanoparticle structure will be damaged. The amplitude of the ultrasound wave, has to be within an interval of 10 to 35 μm , but

[0034] Num exemplo de realização, a estabilidade de longo prazo do nanofluido de base de carbono pode ser 1 ano, preferencialmente mais do que 2 anos, e mais preferencialmente mais do que 5 anos.

[0035] Num exemplo de realização, o nanofluido estável à base de carbono pode ser obtido através de energia de ultrassons compreendida entre 100 – 250 j/ml; mais preferencialmente 200 – 300 J/ml.

[0036] Num exemplo de realização, a viscosidade de um nanofluido estável à base de carbono pode ser compreendida entre 0.001-0.040 Pa.s a 20°C (293 K); mais preferencialmente 0.002-0.021 Pa.s a 20°C (293 K).

[0037] Num exemplo de realização, o nanofluido estável à base de carbono pode compreender até 6% ($V_{\text{nanopartículas de carbono}}/V_{\text{nanofluido}}$) de nanopartículas de carbono, preferencialmente até 4% ($V_{\text{nanopartículas de carbono}}/V_{\text{nanofluido}}$) de nanopartículas de carbono, mais preferencialmente até 2% ($V_{\text{nanopartículas de carbono}}/V_{\text{nanofluido}}$) de nanopartículas de carbono.

[0038] Num exemplo de realização, as nanopartículas de carbono do nanofluido estável à base de carbono agora descrito pode ser esférica, tubular, em folha simples, parede simples, parede dupla, múltiplas paredes e combinações entre elas.

[0039] Num exemplo de realização, o rácio do grupo reativo acoplado à superfície da nanopartícula é pelo menos 10% ($((\text{Intensidade}_{\text{CNT tratados quimicamente}} - \text{Intensidade}_{\text{CNT sem tratamento}})/(\text{Intensidade}_{\text{CNT tratados quimicamente}}) \times 100)$) superior do que as nanopartículas de carbono em bruto, preferencialmente até 20% ($((\text{Intensidade}_{\text{CNT tratados quimicamente}} - \text{Intensidade}_{\text{CNT sem tratamento}})/(\text{Intensidade}_{\text{CNT tratados quimicamente}}) \times 100)$) mais do que as nanopartículas de carbono em bruto, e mais preferencialmente 15% ($((\text{Intensidade}_{\text{CNT tratados quimicamente}} - \text{Intensidade}_{\text{CNT sem tratamento}})/(\text{Intensidade}_{\text{CNT tratados quimicamente}}) \times 100)$) mais do que as nanopartículas de carbono em bruto.

[0040] Num exemplo de realização, a matriz fluidica polar é seleccionada da seguinte lista: Acetaldeído, ácido acético, acetona, acetonitrila, 1,2-butanodiol, 1,3-butanodiol, 1,4-butanodiol, 2-butoxietanol, ácido butírico, dietanolamina, dietilenotriamina, dimetilformamida, dimetoxietano, dimetilsulfóxido, 1,4-dioxano, Etanol, etil amina,

[0034] Num exemplo de realização, a estabilidade de longo prazo do nanofluido de base de carbono pode ser 1 ano, preferencialmente mais do que 2 anos, e mais preferencialmente mais do que 5 anos.

[0035] Num exemplo de realização, o nanofluido estável à base de carbono pode ser obtido através de energia de ultrassons compreendida entre 100 – 250 j/ml; mais preferencialmente 200 – 300 J/ml.

[0036] Num exemplo de realização, a viscosidade de um nanofluido estável à base de carbono pode ser compreendida entre 0.001-0.040 Pa.s a 20°C (293 K); mais preferencialmente 0.002-0.021 Pa.s a 20°C (293 K).

[0037] Num exemplo de realização, o nanofluido estável à base de carbono pode compreender até 6% ($V_{\text{nanopartículas de carbono}}/V_{\text{nanofluido}}$) de nanopartículas de carbono, preferencialmente até 4% ($V_{\text{nanopartículas de carbono}}/V_{\text{nanofluido}}$) de nanopartículas de carbono, mais preferencialmente até 2% ($V_{\text{nanopartículas de carbono}}/V_{\text{nanofluido}}$) de nanopartículas de carbono.

[0038] Num exemplo de realização, as nanopartículas de carbono do nanofluido estável à base de carbono agora descrito pode ser esférica, tubular, em folha simples, parede simples, parede dupla, múltiplas paredes e combinações entre elas.

[0039] Num exemplo de realização, o rácio do grupo reativo acoplado à superfície da nanopartícula é pelo menos 10% ($((\text{Intensidade}_{\text{CNT tratados quimicamente}} - \text{Intensidade}_{\text{CNT sem tratamento}})/(\text{Intensidade}_{\text{CNT tratados quimicamente}}) \times 100)$) superior do que as nanopartículas de carbono em bruto, preferencialmente até 20% ($((\text{Intensidade}_{\text{CNT tratados quimicamente}} - \text{Intensidade}_{\text{CNT sem tratamento}})/(\text{Intensidade}_{\text{CNT tratados quimicamente}}) \times 100)$) mais do que as nanopartículas de carbono em bruto, e mais preferencialmente 15% ($((\text{Intensidade}_{\text{CNT tratados quimicamente}} - \text{Intensidade}_{\text{CNT sem tratamento}})/(\text{Intensidade}_{\text{CNT tratados quimicamente}}) \times 100)$) mais do que as nanopartículas de carbono em bruto.

[0040]

[0041] Num exemplo de realização, a matriz fluidica polar é selecionada da seguinte lista: Acetalde, ácido acilico, acetona, acetonitrilo, 1,2-butanodiol, 1,3-butanodiol, 1,4-

preferable at 17 μm . During the agitation process the temperature of the samples must be kept constant. For high viscosity fluids this temperature must be tailored in order to reach a viscosity within an interval of 0.001 and 0.04 $\text{N}\cdot\text{s}/\text{m}^2$.

Nanofluid properties assessment

[0078] The structural integrity of the carbon nanoparticles and the dispersion rate were evaluated by means of a Scanning Electron Microscopy (SEM). This technique allows the assessment of the nanoparticle dimensions while evaluating the structural damages caused by the functionalization and mechanical agitation processes. Fig. 1 illustrates two SEM images of carbon nanotubes prior to functionalization (a) and after functionalization (b); it is clear in Fig.1a that the carbon nanotubes are aggregated in bundles composed by several tubes; in contrast, after the functionalization (Fig.1b) it is clear that the carbon nanotubes are separated.

[0079] The thermal conductivity (k) of the carbon based nanofluids was evaluated by means of a transient hot wire system. Fig. 3 illustrates the thermal conductivity for two different base fluids (a) 30% vol. of ethylene glycol with 70% vol. of H_2O and (b) 60%vol. of ethylene glycol with 40% vol. of H_2O , with 5 different concentrations of carbon nanotubes (0.25; 0.50; 0.75; 1.0; 1.5 % vol) and five temperatures (10 (283), 20 (293), 25 (298), 30 (303), 40 (313), 50 (323) $^{\circ}\text{C}$ (K)).

[0080] The zeta potential measurements were conducted in a Malvern ZS Nano S analyser at 20 $^{\circ}\text{C}$ (293 K). Since the electro-kinetic potential is independent of the nanoparticle volume fraction and temperature, the measurements were conducted for six different types of carbon nanotubes (different aspect ratio) dispersed in two distinct base fluids (30%vol. of ethylene glycol with 70%vol. of H_2O and 60%vol. of ethylene glycol with 40%vol. of H_2O) as illustrated in. Fig. 7.

etileno glicol, ácido fórmico, álcool furfurílico, glicerol, metanol, metil dietanolamina, isocianato de metilo, 1-propanol, 1,3-propanodiol, 1,5- pentanodiol, 2-propanol, ácido propanóico, propilenoglicol, piridina, tetra-hidrofurano, trietileno glicol, água e misturas entre eles.

[0041] Num exemplo de realização, o referido fluido é obtido através da aplicação de energia sob a forma de ultrassons, com uma amplitude de 17-25 Hz; preferencialmente 19-24Hz e mais preferencialmente 20-22Hz.

[0042] Num exemplo de realização, o referido fluido é obtido através da aplicação de energia sob a forma de ultrassons, com uma frequência de 17-25 Hz; mais preferencialmente 18-20Hz.

[0043] Esta invenção, também refere-se a uma camada eletricamente condutora, um aditivo, um fluido de transferência de calor, uma tinta de impressão, uma tinta, um revestimento de proteção os quais compreendem um nanofluido estável à base de carbono aqui referido.

[0044] Esta invenção também refere-se a métodos para preparar nanofluidos estáveis à base de carbono compreendendo os seguintes passos:

- Selecionar uma pluralidade de nanopartículas de carbono
- Funcionalizar a superfície da nanopartícula de carbono com um grupo reativo selecionado da seguinte lista: grupo carboxílico, grupo hidroxilo, grupo carbonilo, grupos de esteres e combinações entre eles;
- Dispersar as nanopartículas de carbono já funcionalizadas numa matriz fluidica polar.
- Submeter a dispersão a um processo de ultrassons.

[0045] Num exemplo de invenção, as nanopartículas de carbono funcionalizadas pode compreender a adição de um ácido forte ou um oxidante forte ou a plasma reativo.

[0046] Num exemplo de realização, o acido forte pode ser HNO_3 , H_2SO_4 , HClO_3 , HClO_4 , ou misturas entre eles;

butanodiol, 2-butoxietanol, ácido butírico, dietanolamina, dietilenotriamina, dimetilformamida, dimetoxietano, dimetil sulfóxido, 1,4-dioxano, Etanol, etilamina, etileno glicol, ácido fórmico, álcool furfílico, glicerol, metanol, metil dietanolamina, isocianeto de metilo, 1-propanol, 1,3-propanodiol, 1,5-pentanodiol, 2-propanol, ácido propíonico, propilenoglicol, Piridina, tetra-hidrofurano, trietileno glicol, água e combinações entre eles.

[0042] Num exemplo de realização, o referido fluido é obtido através da aplicação de energia sob a forma de ultrassons, com uma amplitude de 17-25; preferencialmente 19-24 e mais preferencialmente 20-22.

[0043] Num exemplo de realização, o referido fluido é obtido através da aplicação de energia sob a forma de ultrassons, com uma frequência de 17-25 Hz; mais preferencialmente 18-20Hz.

[0044] Esta invenção, também refere-se a uma camada eletricamente condutora, um aditivo, um fluido de transferência de calor, uma tinta de impressão, uma tinta, um revestimento de proteção os quais compreendem um nanofluido estável à base de carbono aqui referido.

[0045] Esta invenção também refere-se a métodos para preparar nanofluidos estáveis à base de carbono compreendendo os seguintes passos:

- Selecionar uma pluralidade de nanopartículas de carbono
- Funcionalizar a superfície da nanopartícula de carbono com um grupo reativo selecionado da seguinte lista: grupo carboxílico, grupo hidroxilo, grupo carbonilo, grupos de ésteres e combinações entre eles;
- Dispersar as nanopartículas de carbono já funcionalizadas numa matriz fluidica polar.
- Submeter a dispersão a um processo de ultrassons.

[0046] Num exemplo de invenção, as nanopartículas de carbono funcionalizadas pode compreender a adição de um ácido forte ou um oxidante forte ou a plasma reativo.

Shelf Life Measurements

[0081] The colloidal stability of the nanofluids was evaluated by a Space and Time-resolve Extinction Profiles (STEP) method. This innovative method imposes an intensive centrifugal force to the samples while records the kinetics of any concentration changes due to sedimentation or phase separation. These tests were conducted by a LUMiSizer analyser, and this equipment registers the settling velocity of the nanoparticles and one of the outcome results is the shelf life. Fig. 6 illustrates the shelf life for the two base fluids (30% vol. of ethylene glycol with 70% vol. of H₂O and 60% vol. of ethylene glycol with 40% vol. of H₂O), with three different concentrations of carbon nanotubes (0.25; 0.75; 1.5 % vol) at 20 °C (293 K).

[0082] The viscosity (μ) measurements were evaluated by a Brookfield shear rate control rheometer DVIII. The produced nanofluids were subjected to different shear rates and the viscosities were recorded. Fig. 4, illustrates the viscosity of the two base fluids (a) 30% vol. of ethylene glycol with 70% vol. of H₂O and (b) 60% vol. of ethylene glycol with 40% vol. of H₂O, with five different concentrations of carbon nanotubes (0.25; 0.50; 0.75; 1.0; 1.5 %vol) and at six temperatures (10 (283), 20 (293), 25 (298), 30 (303), 40 (313), 50 (323) °C (K)).

[0083] The specific heat (c_P) measurements were evaluated by a Perkin Elmer differential scanning calorimeter (DSC) 4000. The produced nanofluids were subjected to a heating ramp of 5 °C/min from 5 to 70 °C (278 to 343 K) and the heat flow was recorded. Fig. 5 illustrates the specific heat results at ten temperatures, for three different concentration of carbon nanotubes (0.25, 0.75 and 1.5 % vol.) and two base fluids (a) 30% vol. of ethylene glycol with 70% vol. of H₂O and (b) 60% vol. of ethylene glycol with 40% vol. of H₂O.

[0084] The present disclosure will now be described with reference to a number of examples. However, the disclosure is not limited to the examples.

Functionalization (chemical treatment)

[0085] Six different geometries of commercial available carbon nanotube manufacture by Cheaptubes Inc. a nanoparticle supplier has been used as raw material; a

[0047] Num exemplo de realização, o oxidante forte pode ser KMnO_4 , O_3 , ou misturas entre eles;

[0048] Num exemplo de realização, a funcionalização das nanopartículas de carbono é efetuada através do aquecimento da mistura de nanopartículas de carbono e ácidos fortes a $130\text{ }^\circ\text{C}$ (403 K) durante 30 minutos. Ao longo da descrição e das reivindicações a palavra “compreender” e variações dessa palavra, não se destinam a excluir outras características técnicas, aditivos, componentes ou passos. Objetivos adicionais, vantagens e características da solução iram tornar-se evidentes para aqueles que são especialista na arte e após a examinação da descrição ou pode ser aprendido através da prática da solução descrita.

Uma breve descrição das figuras

[0049] As figuras seguintes fornecem um exemplo de realização para a presente invenção e não deve ser visto como um fator limitador da invenção.

[0050] **Figura 1:** Imagens de Microscópico electrónico de varredura (SEM) de algumas nanopartículas de carbono **(a)** antes **(b)** após funcionalização.

[0051] **Figura 2:** Ilustração esquemática do reator desenvolvido para a dispersão contínua de nanopartículas de carbono em fluidos polares onde 2 representa um sistema de ultrassons industrial; 21 representa o processador ultrassónico; 22 representa o transdutor ultrassónico; 23 representa a sonda de ultrassons de baixa intensidade; 3 representa o célula de escoamento; 31 representa o tanque/reservatório; 32 representa o tanque 31 a parede interna; 33 representa a parede externa do tanque 31; 331 representa a passagem de entrada do tanque 31; 332 representa a passagem de saída do tanque 31; 34 representa a serpentina; 341 representa a entrada da serpentina externa 34; 342 representa a saída da serpentina externa 34; 4 representa um reator químico; 41 representa um tanque/reservatório; 42 representa a parede interna do tanque 41; 43 representa a parede externa do tanque 41; 431 representa a passagem de entrada do tanque 41; 44 representa a serpentina; 441 representa a entrada da serpentina 44; 442 representa a saída da serpentina 44; 45 e 46 representa o canal de entrada para o tanque 4; 5 representa a válvula de controlo; 6 representa

commercially available concentrated nitric and sulphuric acids were used to perform the surface functionalization of the carbon nanotubes. In Table 1, it is described the nanotubes' geometrical characteristics, the concentrations of each chemical reagent, and the pH level achieved after the washing process.

Table 1 – Nanoparticle geometry and functionalization parameters.

Name	Nanoparticle	Geometry		Functionalization reagents content				T [°C]	pH level
		Diameter [nm]	Length [µm]	Nanoparticle [g]	Nitric acid [g]	Sulphuric acid [g]	Acids per nanoparticle ratio		
D50L10	Carbon nanotubes	50-80	10-20	20	302	1104	70	120-150	~5
D60L5	Carbon nanotubes	60-100	5-15	20	302	1104	~70	120-150	~5
D60L1	Carbon nanotubes	60-100	1-2	20	302	1104	70	120-150	~5
D20L10	Carbon nanotubes	20-40	10-30	20	302	1104	~70	120-150	~5
D20L5	Carbon nanotubes	20-40	5-15	20	302	1104	70	120-150	~5
D20L1	Carbon nanotubes	20-40	1-2	20	302	1104	~70	120-150	~5

[0086] As depicted in Table 1, the ratio of acid mixture regarding the mass of the carbon nanotubes, must be proximally 70, otherwise the functionalization will not be sufficient to attach significant carboxylic groups onto the surface of the carbon nanotubes. Additionally, the functionalization time must be well controlled; otherwise the carbon nanotube surface can withstand some damages. In order to control the functionalization time, the temperature of the mixture must be kept between 120 °C to 150 °C (393 to 423 K) for 30 minutes, but preferably at 130 °C (403K) for 30 minutes. Afterwards, the mixture is cooled down to room temperature and diluted with distilled water. The dilution process is repeated until a pH level of proximally 5 to 7 is reach. The functionalized carbon nanotubes are then dried in an oven and then triturated to form a powder. The functionalization of the surface of the carbon nanotubes are not limited to this technique, the main goal is to increase the content of oxygen attach to the surface

[0047] Num exemplo de realização, o ácido forte pode ser HNO_3 , H_2SO_4 , HClO_3 , HClO_4 , ou misturas entre eles;

[0048] Num exemplo de realização, o oxidante forte pode ser KMnO_4 , O_3 , ou misturas entre eles;

[0049] Num exemplo de realização, a funcionalização das nanopartículas de carbono é efetuada através do aquecimento da mistura de nanopartículas de carbono e ácidos fortes a $130\text{ }^\circ\text{C}$ (403 K) durante 30 minutos. Ao longo da descrição e das reivindicações a palavra "compreender" e variações dessa palavra, não se destinam a excluir outras características técnicas, aditivos, componentes ou passos. Objetivos adicionais, vantagens e características da solução iram tornar-se evidentes para aqueles que são especialista na arte e após a examinação da descrição ou pode ser aprendido através da prática da solução descrita.

Uma breve descrição das figuras

[0050] As figuras seguintes fornecem um exemplo de realização para a presente invenção e não deve ser visto como um fator limitador da invenção.

[0051] **Figura 1:** Imagens SEM de algumas nanopartículas de carbono **(a)** antes **(b)** depois da funcionalização.

[0052] **Figura 2:** Ilustração esquemática do reator desenvolvido para a dispersão contínua de nanopartículas de carbono em fluidos polares onde 2 representa um sistema de ultrassons industrial; 21 representa o processador ultrassônico; 22 representa o transdutor ultrassônico; 23 representa a sonda de ultrassons de baixa intensidade; 3 representa o célula de escoamento; 31 representa o tanque/reservatório; 32 representa o tanque 31 a parede interna; 33 representa a parede externa do tanque 31; 331 representa a passagem de entrada do tanque 31; 332 representa a passagem de saída do tanque 31; 34 representa a serpentina; 341 representa a entrada da serpentina externa 34; 342 representa a saída da serpentina externa 34; 4 representa um reator químico; 41 representa um tanque/reservatório; 42 representa a parede interna do tanque 41; 43 representa a parede externa do tanque 41; 431 representa a passagem de entrada do tanque 41; 44 representa a serpentina; 441 representa a

uma válvula de três vias; 7 representa bomba com variador de velocidade; 8 representa um medidor de caudal; 9 representa o tanque de recolha; 911 representa o canal de entrada do tanque 9; 91 representa a parede interna do tanque 9; 92 representa a parede externa do tanque 9;

[0052] **Figura 3:** Condutividade térmica de nanofluidos à base de carbono com diferentes concentrações de nanotubos de carbono do tipo D50L10 **(a)** EG 30%vol+H₂O 70%vol fluido base e **(b)** EG 60%vol+H₂O 40%vol fluido base.

[0053] **Figura 4:** Viscosidade de nanofluidos à base de carbono com diferentes concentrações de nanotubos de carbono do tipo D50L10 **(a)** EG 30%vol+H₂O 70%vol fluido base e **(b)** EG 60%vol+H₂O 40%vol fluido base.

[0054] **Figura 5:** Calor específico de nanofluidos à base de carbono com várias concentrações de nanotubos de carbono do tipo D50L10

[0055] **Figura 6:** Densidade de nanofluidos à base de carbono com várias concentrações de nanotubos de carbono do tipo D50L10

[0056] **Figura 7:** Tempo de sedimentação de dois nanofluidos à base de carbono com diferentes concentrações de nanotubos de carbono e seis geometrias

[0057] **Figura 8:** Potencial Zeta de nanofluidos à base de carbono com várias concentrações de nanotubos de carbono do tipo D50L10.

Descrição detalhada

[0058] A presente invenção esta relacionada com uma metodologia própria para a produção continua de nanofluidos de carbono e a sua composição. Os nanofluidos da presente invenção compreendem, mas não estão limitados a nanopartículas de carbono, tais como: nanotubos de carbono, nanopartículas de carbono esféricas, vareta de carbono ou folhas de carbono, e pelo menos um fluido com características polares.

in powders; and its dispersion in a base material. Despite the production of carbon nanoparticles are well understood and industrialised, its dispersion in a base material is still challenging, requiring a process to break the strong Van der Waals forces without damaging the carbon nanoparticle structure in order to keep their exceptional properties.

[0004] The production of suspension of carbon nanoparticles in liquid phase materials, also known as nanofluids, is a promising industry with many potential applications that can be categorized into: heat transfer applications; automotive applications; paints and ink; glues; and additives. Such areas of potential applications require a methodology to customize the preparation for each application and/or base material. However, the production of carbon nanoparticles tend to form aggregates immediately after being produced.

[0005] The document US 2007/0253888 provides a methodology to prepare a carbon nanofluid through functionalization of the surface of carbon nanotubes and dispersing it by ultrasonication.

[0006] The document US 2014/0191164 A1 provides a methodology to dispersed carbon nanofibers in a liquid by controlling the content of oxygen. The document WO 2010/051102 A2 and the US7871533 B1 provide a methodology to disperse carbon nanotubes in different matrixes with different types of surfactants and dispersion processes.

[0007] As seen, some attempts have been made to increase the dispersibility of carbon nanoparticles in liquid phase materials.

[0008] These facts are disclosed in order to illustrate the technical problem addressed by the present disclosure.

General Description

[0009] As described, carbon nanoparticles have a drawback associated to the form aggregates immediately after being produced. Therefore, the present disclosure relates

entrada da serpentina 44; 442 representa a saída da serpentina 44; 45 e 46 representa o canal de entrada para o tanque 4; 5 representa a válvula de controlo; 6 representa uma válvula de três vias; 7 representa bomba com variador de velocidade; 8 representa um medidor de caudal; 9 representa o tanque de recolha; 911 representa o canal de entrada do tanque 9; 91 representa a parede interna do tanque 9; 92 representa a parede externa do tanque 9;

[0053] **Figura 3:** Condutividade térmica de nanofluidos à base de carbono com diferentes concentrações de nanotubos de carbono do tipo D50L10 **(a)** EG 30%vol+H₂O 70%vol fluido base e **(b)** EG 60%vol + H₂O 40%vol fluido base.

[0054] **Figure 4:** Viscosidade de nanofluidos à base de carbono com diferentes concentrações de nanotubos de carbono do tipo D50L10 **(a)** EG 30%vol+H₂O 70%vol fluido base e **(b)** EG 60%vol + H₂O 40%vol fluido base.

[0055] **Figure 5:** Calor específico de nanofluidos à base de carbono com varias concentrações de nanotubos de carbono do tipo d50L10

[0056] **Figure 6:** Densidade de nanofluidos à base de carbono com varias concentrações de nanotubos de carbono do tipo d50L10

[0057] **Figure 7:** Tempo de sedimentação de dois nanofluidos à base de carbono com diferentes concentrações de nanotubos de carbono e seis geometrias

[0058] **Figure 8:** Potencial Zeta de nanofluidos à base de carbono com varias concentrações de nanotubos de carbono do tipo d50L10.

Descrição detalhada

[0059] A presente invenção esta relacionada com uma metodologia própria para a produção continua de nanofluidos de carbono e a sua composição. Os nanofluidos da presente invenção compreendem, mas não estão limitados a nanopartículas de carbono, tais como: nanotubos de carbono, nanopartículas de carbono esféricas, vareta

Contudo, o objetivo da presente invenção não está limitado a este tipo de nanopartículas, fluidos ou materiais.

[0059] Os termos “nanopartículas” ou “nanomaterial” usado nesta invenção, referem-se a um material o qual apresenta na sua estrutura pelo menos uma dimensão (comprimento, largura, altura) à escala nanométrica ou inferior a 1 micron (μm). Além disso, as “nanopartículas” mencionadas nesta invenção podem ter uma razão de aspecto (e.g. comprimento : largura ; largura : comprimento) de 1, 1 a 10, 10 a 17, 17 a 33, 33 a 50, 50 a 83, 83 a 125, 125 a 166, 166 a 250, 250 a 375, 375 a 750, 750 a 1500, ou de 1500 a 15000.

[0060] Num exemplo de realização, as nanopartículas têm pelo menos um diâmetro de 1 a 15nm, 15 a 20, 20 a 30, 20 a 40, 40 a 60, 50 a 80, 60 a 100nm ou maior.

[0061] Num exemplo de realização, as nanopartículas que têm uma geometria não esférica têm pelo menos uma dimensão de 1 a 2, 2 a 5, 5 a 15, e 10 a 30 μm ou maior.

[0062] Num exemplo de realização, as nanopartículas têm uma geometria tubular, cilíndrica, elipsoidal, tipo varão, paralelepípedo, piramidal ou em folha.

[0063] Num exemplo de realização as nanopartículas de carbono são nanotubos de carbono os quais:

[0064] têm uma configuração de uma parede, parede dupla ou múltiplas paredes.

[0065] têm uma configuração, de um conjunto organizado de carbonos numa configuração simples ou em múltiplas camadas.

[0066] têm uma configuração, o qual podem ter uma diversidade de geometrias de nanopartículas e de dimensões. Contudo, tendo uma geometria prevalecte, dimensão e configuração da parede.

[0067] têm uma configuração, a qual as superfícies das nanopartículas de carbono são quimicamente funcionalizadas por técnicas covalentes e não covalentes. A funcionalização não covalente é caracterizada por empregar π - π interações estéricas ou hidrofílicas na superfície das nanopartículas de carbono, e é efetuado com componentes aromáticos, surfatantes, polímeros, e/ou bio-polímeros. A funcionalização covalente é

of the carbon nanotubes. This process must be executed by a skilled person on functionalization of nanoparticles.

Example 1 - Production and Composition of Nanofluids (NF30EG)

[0087] The nanofluids *NF30EG* are composed by dispersing multiwalled carbon nanotubes *D50L10* in a mixture of 30% vol. of ethylene glycol and 70% vol. of water. The carbon nanotubes are dispersed in the ethylene glycol/water mixture by ways of mechanical agitation previously described and illustrate on Fig. 2. This energy-induced process must be precisely controlled, otherwise carbon nanotubes will not be uniformly dispersed and may be damaged. The velocity of the ultrasonic waves depends strongly on the medium, since different densities (viscosities) will affect the wave velocity. Therefore, the ultrasonic operation must be carefully tailored regarding the nanofluid density and volume. Therefore, the ultrasonic operation must be controlled as a function of energy per volume of fluid, otherwise for different concentrations of carbon nanotubes, i.e. different densities (viscosities), the dispersion will not be homogeneous and the process will not be reliable. Moreover, the ultrasonic operation must be applied by a low-intensity horn probe, otherwise some damages could be induced on the carbon nanotube structure. The amplitude of the ultrasound wave should to be proximally 17 μm . Throughout the agitation process the samples temperature must be kept constant. For high viscosity fluids this temperature should be tailored in order to reach a viscosity within an interval of 0.001 - 0.04 Pa.s at 20 °C. The content of carbon nanotubes in the dispersion liquid and the ultrasonic operation parameters are described in Table 2.

de carbono ou folhas de carbono, e pelo menos um fluido com características polares. Contudo, o objetivo da presente invenção não está limitado a este tipo de nanopartículas, fluidos ou materiais.

[0060] Os termos “nanopartículas” ou “nanomaterial” usado nesta invenção, referem-se a um material o qual tem uma forma onde pelo menos uma das suas dimensões (comprimento, largura, altura) se encontra à escala nanométrica ou inferior a 1 micron (μm). Além disso, as “nanopartículas” mencionadas nesta invenção podem ter uma razão de aspecto (e.g. comprimento : largura ; largura : comprimento) de 1, 1 a 10, 10 a 17, 17 a 33, 33 a 50, 50 a 83, 83 a 125, 125 a 166, 166 a 250, 250 a 375, 375 a 750, 750 a 1500, ou de 1500 a 15000.

[0061] Num exemplo de realização, as nanopartículas têm pelo menos um diâmetro de 1 a 15nm, 15 a 20, 20 a 30, 20 a 40, 40 a 60, 50 a 80, 60 a 100nm ou maior.

[0062] Num exemplo de realização, as nanopartículas que têm uma geometria não esférica têm pelo menos uma dimensão de 1 a 2, 2 a 5, 5 a 15, e 10 a 30 μm ou maior.

[0063] Num exemplo de realização, as nanopartículas têm uma geometria tubular, cilíndrica, elipsoidal, tipo varão, paralelepípedo, piramidal ou de folha.

[0064] Num exemplo de realização as nanopartículas de carbono são nanotubos de carbono têm uma configuração de uma parede, parede dupla ou múltiplas paredes.

[0065] têm uma configuração, as nanopartículas podem ser um conjunto organizado de carbonos numa configuração simples ou em múltiplas camadas.

[0066] têm uma configuração, os nanofluidos podem ter uma diversidade de geometrias de nanopartículas e de dimensões. Contudo, tendo uma geometria prevaiente, dimensão e configuração da parede.

[0067] têm uma configuração, a superfície das nanopartículas de carbono são quimicamente funcionalizadas por técnicas covalentes e não covalentes. A funcionalização não covalente é caracterizada por empregar π - π interações estéricas ou hidrofóbicas na superfície da nanopartículas de carbono, e é efetuado com componentes aromáticos, surfatantes, polímeros, e/ou bio-polímeros. A

caracterizada por uma oxidação da superfície das nanopartículas de carbono. Esta, origina o aparecimento de danos na superfície das nanopartículas originando o formação de "furos" ou "buracos" os quais terão grupos funcionais ligados, tais como: ácidos carboxílico (COOH) e hidroxílico (OH), acetona, álcool e/ou Ester. Este processo de oxidação é efetuado através da imersão das nanopartículas de carbono em soluções de ácidos fortes, compostas por um ou por misturas dos seguintes ácidos: HNO_3 , H_2SO_4 , HClO_3 , HClO_4 ; ou oxidantes fortes, tais como KMnO_4 , O_3 ou plasma reativo. Os grupos funcionais ligados à superfície das nanopartículas de carbono, têm a peculiaridade de ter receptores como também doadores de hidrogénio. Desta forma, é possível reduzir as características hidrofóbicas das nanopartículas de carbono, equilibrando as forças de repulsão/atração de Van der Waals. Além disso, os grupos carboxílicos e hidroxílicos possuem propriedades polares, aumentando a solubilidade das nanopartículas de carbono em fluidos polares.

[0068] Num exemplo de realização, os nanofluidos podem ter uma diversidade de fluidos base com características polares, nomeadamente, mas não limitados a: Acetaldeído, ácido acético, acetona, acetonitrila, 1,2-butanodiol, 1,3-butanodiol, 1,4-butanodiol, 2-butoxietanol, ácido butírico, dietanolamina, dietilenotriamina, dimetilformamida, dimetoxietano, dimetilsulfóxido, 1,4-dioxano, Etanol, etil amina, etileno glicol, ácido fórmico, álcool furfurílico, glicerol, metanol, metil dietanolamina, isocianato de metilo, 1-propanol, 1,3-propanodiol, 1,5- pentanodiol, 2-propanol, ácido propanóico, propilenoglicol, piridina, tetra-hidrofurano, trietileno glicol, água e misturas entre eles.

[0069] Num exemplo de realização, o processo de funcionalização é efetuado através da imersão de nanopartículas de carbono em misturas de ácidos compostas por 25% em volume de HNO_3 e 75% em volume de H_2SO_4 . A proporção de volume de solução acida para volume de nanopartículas de carbono é aproximadamente entre 1 parte por volume de nanopartículas para 174 partes de solução acida, ou mais preferencialmente, entre 1 parte por volume de nanopartículas para 87 partes de solução acida. A mistura é aquecida entre 120°C a 150°C (393 a 423 K) mas mais preferencialmente a 130°C (403 K), por forma a acelerar o processo de oxidação e minimizar os danos estruturais na

Table 2 - Ultrasonic operation parameters

Base Fluid: 30%vol. Ethylene Glycol + 70%vol. Water				
Content of CNT (% vol.)	Process Agitation Energy [J/ml]	Amplitude [μ]	Frequency [kHz]	Sample Temperature [$^{\circ}$ C (K)]
0.25	~250	~17	20	~20 (293)
0.5	~250	~17	20	~25 (298)
0.75	~250	~17	20	~30 (303)
1.0	~250	~17	20	~35 (308)
1.5	~250	~17	20	~45 (318)

[0088] Next, the NF30EG Nanofluids will be subjected to a full experimental characterization, such as thermal and stability properties as describe previously. In Table 3, it is presented the carbon nanotube volume fraction (%vol.), the density (ρ), specific heat (c_p), viscosity (μ), thermal conductivity (k), Zeta potential (Zeta) and shelf-life (Life). All measurements were evaluated at 20 $^{\circ}$ C (293.15 K).

Table 3 – Thermal properties and stability results

Content of CNT (% vol.)	Specific heat (c_p) [J/kg.K]	Viscosity (μ) [Pa.s]	Thermal conductivity (k) [W/m.K]	Zeta potential (Zeta) [mV]	Shelf-life (Life) [Years]	Freeze Protection [$^{\circ}$ C (K)]
0.25	4.533	0.00310	0.468	>60	~5	-20 (253)
0.5	4.448	0.00313	0.473		~5,5	-20 (253)
0.75	4.380	0.00317	0.482		~7	-20 (253)
1.0	4.361	0.00328	0.501		~7,5	-20 (253)
1.5	4.339	0.00471	0.534		~8	-20 (253)

[0089] In Table 4, it is depicted the percentage of increasing of the thermal properties, relatively to the base fluid. The maximum variation recorded for all the thermal properties was for a volume fraction of 0.015 (1.5 % vol.), the thermal conductivity and the relative viscosity increased 18.5 and 91.77 %, respectively; the specific heat was decrease 4.33%. As seen, the production of nanofluids with small amounts of carbon nanotubes according to the present disclosure, results in a significant variation of the thermal properties.

funcionalização covalente é caracterizada por uma oxidação da superfície das nanopartículas de carbono. Esta, origina o aparecimento de danos na superfície das nanopartículas originando a formação de “furos” ou “buracos” os quais terão grupos funcionais ligados, tais como: ácidos carboxílico (COOH) e hidroxílico (OH), acetona, álcool e/ou Ester. Este processo de oxidação é efetuado através da imersão das nanopartículas de carbono em soluções de ácidos fortes, compostas por um ou misturas dos seguintes ácidos: HNO_3 , H_2SO_4 , HClO_3 , HClO_4 ; ou oxidantes fortes, tais como KMnO_4 , O_3 ou plasma reativo. Os grupos funcionais ligados à superfície das nanopartículas de carbono, têm a peculiaridade de ter tanto recetores como doadores de hidrogénio. Desta forma, será possível reduzir as características hidrofóbicas das nanopartículas de carbono, e ao mesmo tempo equilibrando a forças de repulsão/atração de Van der Waals. Além disso, os grupos carboxílicos e hidroxílicos têm propriedades polares, aumentando a solubilidade das nanopartículas de carbono em fluidos polares.

[0068] Num exemplo de realização, os nanofluidos podem ter uma diversidade de fluidos base com características polares, nomeadamente, mas não limitados a: Acetalde, ácido acético, acetona, acetonitrilo, 1,2-butanodiol, 1,3-butanodiol, 1,4-butanodiol, 2-butoxietanol, ácido butírico, dietanolamina, dietilenotriammina, dimetilformamida, dimetoxietano, dimetil sulfóxido, 1,4-dioxano, Etanol, etilamina, etileno glicol, ácido fórmico, álcool furfílico, glicerol, metanol, metil dietanolamina, isocianeto de metilo, 1-propanol, 1,3-propanodiol, 1,5-pentanodiol, 2-propanol, ácido prapónico, propilenoglicol, Piridina, tetra-hidrofurano, trietileno glicol, água, misturas de fluidos com pelo menos um fluido polar, e combinações entre eles.

[0069] Num exemplo de realização, o processo de funcionalização é efetuado através da imersão de nanopartículas de carbono em misturas de ácidos compostas por 25% em volume de HNO_3 e 75% em volume de H_2SO_4 . A proporção de volume de solução ácida para volume de nanopartículas de carbono é aproximadamente entre 1 parte por volume de nanopartículas para 174 partes de solução ácida, ou mais preferencialmente, entre 1 parte por volume de nanopartículas para 87 partes de solução ácida. A mistura é aquecida entre 120°C a 150°C (393 a 423 K) mas mais preferencialmente a 130°C (403 K), por forma a acelerar o processo de oxidação e minimizar os danos estruturais na

superfície das nanopartículas de carbono. Após 30 minutos a esta temperatura, o aquecedor é desligado e a solução é arrefecida naturalmente até à temperatura ambiente. As nanopartículas de carbono funcionalizadas com grupos carboxílicos (COOH), são posteriormente lavadas com água pura de modo a parar a reação de oxidação. De seguida, a mistura é centrifugada por forma a acelerar a sedimentação das nanopartículas de carbono. O processo de lavagem e centrifugação é repetido até que seja alcançado um pH entre 5 e 7. De seguida, as nanopartículas de carbono são secas numa estufa a 100°C (373 K) de modo a evaporar a água remanescente e desta formar um pó. Posteriormente, as nanopartículas de carbono funcionalizadas são misturadas e dispersas no fluido base através de agitação mecânica. Este importante processo de agitação é um dos passos mais críticos do processo, o qual deve ser controlado com precisão, com o prejuízo de não ser possível garantir a integridade estrutural das nanopartículas de carbono. Adicionalmente, medidas de densidade e viscosidade são efetuadas e comparadas com valores padrão por forma a garantir o sucesso do processo de dispersão.

[0070] Deve notar-se que, apesar dos exemplos de realização descritos anteriormente as nanopartículas de carbono serem funcionalizadas por meios de soluções de ácidos fortes, outras técnicas de funcionalização e soluções podem ser adotadas, desde que providenciem um aumento das propriedades hidrofílicas das nanopartículas de carbono.

[0071] Num exemplo de realização, é descrito um método para a preparação de uma dispersão de nanopartículas de carbono com o intuito de servirem como um aditivo.

[0072] As nanopartículas de carbono ou nanotubos de carbono são funcionalizados por misturas de ácidos compostas por 25% por volume de ácido nítrico e 75% por volume de ácido sulfúrico. A proporção de nanopartículas de carbono e nanotubos de carbono devem ser aproximadamente 1 parte por volume de nanopartículas para 174 partes de solução ácida, ou mais preferencialmente, entre 1 parte por volume de nanopartículas para 87 partes de solução ácida. A mistura é aquecida entre 120°C a 150°C (393 a 423 K) durante 30 minutos de modo a que o processo de oxidação ocorra. De seguida o aquecedor é desligado e a mistura arrefecida naturalmente até à temperatura ambiente. As nanopartículas de carbono funcionalizadas com grupos carboxílicos

Table 4 - Thermal properties variation versus carbon nanotube volume fraction concentration

Base Fluid: 30%vol. Ethylene Glycol + 70%vol. Water			
Content of CNT (% vol.)	Specific heat (cp) [%]	Viscosity (μ) [%]	Thermal conductivity (k) [%]
0.25	-0.05	26.22	1.96
0.5	-1.93	27.44	3.05
0.75	-3.43	29.07	5.01
1.0	-3.85	33.55	9.15
1.5	-4.33	91.77	18.50

Example 2 - Production and Composition of Nanofluids (NF60EG)

[0090] The nanofluids NF60EG are composed by dispersing multiwalled carbon nanotubes D50L10 in a mixture of 60% vol. of ethylene glycol and 40% vol. of water. The carbon nanotubes are dispersed in the ethylene glycol/water mixture by ways of mechanical agitation previously described and illustrate on Fig. 2. This energy-induced process must be precisely controlled, otherwise carbon nanotubes will not be uniformly dispersed and may be damaged. The velocity of the ultrasonic waves depends strongly on the medium, since different densities (viscosities) will affect the wave velocity. Therefore, the ultrasonic operation must be carefully tailored regarding the nanofluid density and volume. Therefore, the ultrasonic operation must be controlled as a function of energy per volume of fluid, otherwise for different concentrations of carbon nanotubes, i.e. different densities (viscosities), the dispersion will not be homogeneous and the process will not be reliable, for example by the application in time of an ultrasonic energy between 100-250 J/ml; preferably 200–300 J/ml. Moreover, the ultrasonic operation must be applied by a low-intensity or horn probe, otherwise some damages could be induced on the carbon nanotube structure. The amplitude of the ultrasound wave should to be proximally 17 μ m. Throughout the agitation process the samples temperature must be kept constant. For high viscosity fluids this temperature

superfície das nanopartículas de carbono. Após 30 minutos nestas temperaturas, o aquecedor é desligado e a solução é arrefecida até à temperatura ambiente. As nanopartículas de carbono funcionalizadas com grupos carboxílicos (COOH), são posteriormente lavadas com água pura de modo a parar a reação de oxidação. De seguida, a mistura é centrifugada por forma a acelerar a sedimentação das nanopartículas de carbono. O processo de lavagem e centrifugação é repetido até que seja alcançado um pH entre 5 e 7. De seguida, as nanopartículas de carbono são secas numa estufa a 100°C (373 K) de modo a evaporar a água remanescente e formar um pó. As nanopartículas de carbono funcionalizadas são então misturadas e dispersas no fluido base através de agitação mecânica. Este importante processo de agitação é um dos passos mais críticos, tendo de ser controlado com precisão, no prejuízo de não ser possível garantir a integridade estrutural das nanopartículas de carbono. Adicionalmente, medidas de densidade e viscosidade são efetuadas e comparadas com valores padrão por forma a garantir o sucesso o processo de dispersão.

[0070] Deve notar-se que, apesar do facto que de nos exemplos de realização descritos anteriormente as nanopartículas de carbono serem funcionalizadas por meios de soluções de ácidos fortes, outras técnicas de funcionalização e soluções podem ser adotadas, desde que providenciem um aumento das propriedades hidrofílicas das nanopartículas de carbono.

[0071] Num exemplo de realização, é descrito um método para a preparação de uma dispersão de nanopartículas de carbono com o intuito de servirem como um aditivo.

[0072] As nanopartículas de carbono ou nanotubos de carbono são funcionalizados por misturas de ácidos compostas por 25% por volume de ácido nítrico e 75% por volume de ácido sulfúrico. A proporção de nanopartículas de carbono e nanotubos de carbono devem ser aproximadamente 1 parte por volume de nanopartículas para 174 partes de solução ácida, ou mais preferencialmente, entre 1 parte por volume de nanopartículas para 87 partes de solução ácida. A mistura é aquecida entre 120°C a 150°C (393 a 423 K) durante 30 minutos de modo a que o processo de oxidação ocorra. De seguida o aquecedor é desligado e a mistura arrefecida até à temperatura ambiente. As nanopartículas de carbono funcionalizadas com grupos carboxílicos (COOH), são

(COOH), são posteriormente lavadas com água pura de modo a parar a reação de oxidação. De seguida, a mistura é centrifugada por forma a acelerar a sedimentação das nanopartículas de carbono. O processo de lavagem e centrifugação é repetido até que seja alcançado um pH entre 5 e 7. De seguida, as nanopartículas de carbono são secas numa estufa a 100°C (373 K) de modo a evaporar a água remanescente e formar um pó.

[0073] As nanopartículas de carbono ou nanotubos de carbono funcionalizados são misturados num fluido base, escolhido de acordo com a sua aplicação final, e dispersos através de um processo de agitação mecânica. Este processo de agitação é extremamente importante e crítico, tendo de ser controlado com precisão, no prejuízo de não ser possível garantir a integridade estrutural das nanopartículas de carbono. Adicionalmente, medidas de densidade e viscosidade são efetuadas e comparadas com valores padrão por forma a garantir o sucesso do processo de dispersão.

[0074] O processo de agitação mecânica é efetuado através de agitadores mecânicos e operações de ultrassons. O reator de mistura de alta intensidade Fig. 2, é essencialmente composto por um sistema de ultrassons 2 com um reator de mistura 3, um reator de mistura 4 e um tanque de recolha 9. O reator 4 é composto por um tanque 41 com uma serpentina externa 44 de modo a manter constante a temperatura do fluido base, e um agitador mecânico 47. A parede externa 43 do tanque 4 tem um canal de entrada 431 o qual se encontra ligado a um medidor de caudal 5, e um canal de saída 432 o qual se encontra ligado a uma válvula de controlo 6. O canal de entrada 45 é usado de modo a encher o tanque 41 com a quantidade necessária de nanopartículas e o canal 46 é usado para encher o depósito com a quantidade desejada de fluido base. A serpentina externa tem um canal de entrada 441 onde um fluido de transferência de calor entra, enchendo a serpentina e saindo pelo canal 442 de volta a uma unidade de controlo de temperatura. O sistema de ultrassons 2 é composto por um processador industrial de ultrassons 21 com uma frequência de ultrassons de pelo menos 20 KHz e com amplitude regulável, ligado a um transdutor de ultrassons 22; e uma sonda de ultrassons de baixa intensidade 23. A sonda de ultrassons 23 é hermeticamente selada no reator de mistura 3 por forma a eliminar qualquer fuga e manter o sistema pressurizado. O reator de mistura 3 é composto pelo tanque 31 com uma serpentina

should be tailored in order to reach a viscosity within an interval of 0.001 and 0.04 N.s/m². The content of carbon nanotubes in the dispersion liquid and the ultrasonic operation parameters are described in Table 5.

Table 5 - Ultrasonication operation parameters

Base Fluid: 60%vol. Ethylene Glycol + 40%vol. Water				
Content of CNT (% vol.)	Process Agitation Energy [J/ml]	Amplitude	Frequency [Hz]	Sample Temperature [°C (K)]
0.25	~250	~17	20	~27 (300)
0.5	~250	~17	20	~32 (305)
0.75	~250	~17	20	~37 (310)
1.0	~250	~17	20	~43 (315)
1.5	~250	~17	20	~47 (320)

[0091] Next, the NF30EG Nanofluids are subjected to thermal properties and stability evaluation as describe previously. In Table 6 is represented the carbon nanotube volume fraction (vol. %), the density (ρ), specific heat (c_p), viscosity (μ), thermal conductivity (k), Zeta potential (Zeta), shelf-life (Life) and freeze protection. All measurements were evaluated at 20°C (293.15 K).

Table 6 - Thermal properties and stability results

Base Fluid: 60%vol. Ethylene Glycol + 40%vol. Water						
Content of CNT (% vol.)	Specific heat (c_p) [J/kg.K]	Viscosity (μ) [Pa.s]	Thermal conductivity (k) [W/m.K]	Zeta potential (Zeta) [mV]	Shelf-life (Life) [years]	Freeze Protection [°C (K)]
0.25	3.642	0.00681	0.353	68.36	8	-50 (223)
0.5	3.594	0.00716	0.364		12	-50 (223)
0.75	3.521	0.00915	0.373		16	-50 (223)
1.0	3.519	0.0103	0.384		17	-50 (223)
1.5	3.502	0.0206	0.409		19	-50 (223)

posteriormente lavadas com água pura de modo a parar a reação de oxidação. De seguida, a mistura é centrifugada por forma a acelerar a sedimentação das nanopartículas de carbono. O processo de lavagem e centrifugação é repetido até que seja alcançado um pH entre 5 e 7. De seguida, as nanopartículas de carbono ou nanotubos de carbono são secos numa estufa a 100°C (373 K) de modo a evaporar a água remanescente e formar um pó.

[0073] As nanopartículas de carbono ou nanotubos de carbono funcionalizados são então misturados e dispersos através de um processo de agitação mecânica, num fluido base de acordo com a aplicação final do aditivo. Este importante processo de agitação é um dos passos mais críticos do processo, tendo de ser controlado com precisão, no prejuízo de não ser possível garantir a integridade estrutural das nanopartículas de carbono. Adicionalmente, medidas de densidade e viscosidade são efetuadas e comparadas com valores padrão por forma a garantir o sucesso o processo de dispersão.

[0074] O processo de agitação mecânica é efetuado através de agitadores mecânicos e operações de ultrassons. O reator de passagem de alta intensidade Fig. 2, é essencialmente composto por um sistema de ultrassons 2 com um reator de mistura 3, um reator de mistura 4 e um tanque de recolha 9. O reator 4 é composto por um tanque 41 com uma serpentina externa 44 de modo a manter a temperatura do fluido base, e um agitador mecânico 47. A parede externa 43 do tanque 4 tem um canal de entrada 431 o qual se encontra ligado com um medidor de caudal 5, e um canal de saída 432 o qual se encontra ligado a uma válvula de controlo 6. O canal de entrada 45 é usado de modo a encher o tanque 41 com a quantidade necessária de nanopartículas e o canal de 46 é usado para encher o depósito com a quantidade desejada de fluido base. A serpentina externa tem um canal de entrada 441 onde um fluido de transferência de calor entra, enchendo a serpentina e saindo pelo canal 442 de volta a uma unidade de controlo de temperatura. O sistema de ultrassons 2 é composto por processador industrial de ultrassons 21 com uma frequência de ultrassons de pelo menos 20 KHz e com amplitude regulável, ligado a um transdutor de ultrassons 22; e uma sonda de ultrassons de baixa intensidade 23. A sonda de ultrassons 23 é hermeticamente selada no reator de mistura 3 por forma a eliminar qualquer fuga e manter o sistema

externa 34 de modo a manter a temperatura do fluido base constante. A parede externa do tanque 33 é composto por um canal de entrada 331 onde o fluido base dá entrada passando pela sonda de ultrassons 23 e saindo através do canal de saída 332 para o reator 4. A serpentina externa 34 tem um canal de entrada 341 onde um fluido de transferência de calor entra enchendo a serpentina e saindo pelo canal de saída 342 de volta à unidade de controlo de temperatura. A parede externa 91 do tanque de recolha 9 tem um canal de entrada 911 onde o fluido finalizado entra passando pela válvula de três vias 6. Uma bomba com caudal regulável 7 é usada para circular o fluido através do sistema e um medidor de caudal 8 de modo monitorar o escoamento.

[0075] No sistema anteriormente descrito, o sistema de controlo de temperatura 44 e 34 não está limitado a um equipamento específico ou técnica e pode ser modificado por uma pessoa treinada na arte de transferência de calor.

[0076] Num ou mais exemplos de realização da presente invenção, um determinado volume específico de fluido base é adicionado no reator de mistura 4, seguido da quantidade de nanopartículas desejada de modo a atingir a fração volúmica estipulada.

[0077] A presente invenção descreve uma metodologia própria para produzir suspensões estáveis por longos períodos de tempo de nanopartículas de carbono em fluidos com características polares. Estas suspensões podem ter uma variedade de aplicações, sendo possível ser utilizado como um produto finalizado ou como um aditivo para outros materiais ou processos. Estas suspensões são compostas por 92 a 99,999% em volume de fluido base e 0,001 a 8% em volume de nanopartículas de carbono. A composição ideal de suspensões de nanopartículas de carbono está diretamente dependente da sua aplicação final. Este serviço de customização tem de ser efetuado por um especialista na arte de preparação de suspensões de nanopartículas de carbono ou nanotubos de carbono em fluidos polares e com conhecimentos sobre as propriedades das suspensões.

[0078] De acordo com a metodologia descrita anteriormente, a melhor composição para um fluido de transferência de calor à base de água ou para um agente aditivo à base de água é, por exemplo, uma mistura contendo 98 a 99,75% por volume de água e

[0092] In Table 7, is depicted the thermal properties variation ratio due to the present of the carbon nanotubes. The maximum variation recorded for all the thermal properties was for a volume fraction of 0.015 (1.5 % vol.), the thermal conductivity and the relative viscosity increased 16.2 and 266.22 %, respectively; the specific heat was decrease 4.34%. As seen, the production of nanofluids with small amounts of carbon nanotubes according with the present disclosure, result in a significant variation of the thermal properties.

Table 7 – Thermal properties variation versus carbon nanotube volume fraction concentration

Base Fluid: 60%vol. Ethylene Glycol + 40%vol. Water			
Content of CNT (% vol.)	Specific heat (c_p) [%]	Viscosity (μ) [%]	Thermal conductivity (k) [%]
0.25	-0.33	21.07	0.28
0.5	-1.67	27.29	3.40
0.75	-3.78	62.67	5.97
1.0	-3.84	83.11	9.09
1.5	-4.34	266.22	16.19

Table 8 – Stability of the long-term carbon fluid of the present disclosure

30% Ethylene Glicol + Water						
Content of CNT (% vol.)	Specific heat (c_p) [J/kg.K]	Viscosity (μ) [Pa.s]	Thermal conductivity (k) [W/m.K]	Zeta potential (Zeta) [m.V]	Shelf-life (Life) [Years]	Freeze Protection [°C (K)]
0.25	4.533	0.00310	0.468	>60	~5	-20 (253)
0.5	4.448	0.00313	0.473		~5,5	-20 (253)
0.75	4.380	0.00317	0.482		~7	-20 (253)
1.0	4.361	0.00328	0.501		~7,5	-20 (253)
1.5	4.339	0.00471	0.534		~8	-20 (253)

pressurizado. O reator de mistura 3 é composto pelo tanque 31 com uma serpentina externa 34 de modo a manter a temperatura do fluido base constante. A parede externa do tanque 33 é composto por um canal de entrada 331 onde o fluido base dá entrada passando pela sonda de ultrassons 23 e saindo através do canal de saída 332 para o reator 4. A serpentina externa 34 tem um canal de entrada 341 onde um fluido de transferência de calor entra enchendo a serpentina e saindo pelo canal de saída 342 de volta à unidade de controlo de temperatura. A parede externa 91 do tanque de recolha 9 tem um canal de entrada 911 onde o fluido finalizado entra passando pela válvula de três vias 6. Uma bomba com caudal regulável 7 é usada para circular o fluido através do sistema e um medidor de caudal 8 para monitorar o escoamento.

[0075] No sistema anteriormente descrito, o sistema de controlo de temperatura 44 e 34 não está limitado a um equipamento específico ou técnica e pode ser modificado por uma pessoa treinada na arte de transferência de calor.

[0076] Num ou mais exemplos de realização da presente invenção, um volume específico de fluido base é adicionado no reator de mistura 4, seguido da quantidade de nanopartículas desejado de modo a atingir a fração volúmica desejada.

[0077] A presente invenção descreve uma metodologia própria para produzir suspensões estáveis por longos períodos de tempo de nanopartículas de carbono em fluidos com características polares. Esta suspensão pode ter uma variedade de aplicações, como ser utilizado como um produto finalizado ou como um aditivo para outros materiais ou processos. Estas suspensões são compostas por 92 a 99,999% em volume de fluido base e 0,001 a 8% em volume de nanopartículas de carbono. A composição ideal de suspensões de nanopartículas de carbono está diretamente dependente da sua aplicação final. Este serviço de customização tem de ser efetuado por algum especialista na arte de preparação de suspensões de nanopartículas de carbono ou nanotubos de carbono em fluidos polares e com conhecimentos sobre as propriedades das suspensões.

[0078] De acordo com a metodologia descrita anteriormente, a melhor composição para um fluido de transferência de calor à base de água ou para um agente aditivo à

0,25 a 2% em volume de nanopartículas de carbono. A composição da solução pode conter outros fluidos polares e não polares em adição ao fluido base polar.

[0079] A preparação do nanofluido é dividida em dois passos: a funcionalização da superfície das nanopartículas e a mistura das nanopartículas funcionalizadas com o fluido polar. O primeiro passo já foi descrito anteriormente; o segundo passo é mais complexo e tem de ser controlado com precisão. Como descrito, as nanopartículas de carbono são dispersas com recurso a agitação mecânica como ilustrado na Fig. 2. Este processo de agitação mecânica, induzido através da libertação de energia na forma de ultrassons, é o passo mais crítico na produção de nanofluidos e tem de ser controlado com bastante precisão. O sucesso deste processo é fundamental de modo a garantir que: as nanopartículas de carbono encontrem-se homogeneamente dispersas; e que os danos na estrutura das nanopartículas seja mínimo. É um facto que a velocidade de propagação das ondas de ultrassons dependem fortemente do meio envolvente. Desta forma, em fluidos com diferentes viscosidades a velocidade de propagação das ondas de ultrassons, será também diferente. Desta forma e de modo a ser possível uma operação consistente do processo de dispersão por ultrassons para diferentes tipos de fluidos e concentrações de nanopartículas de carbono, o processo de agitação tem de ser controlado em função da energia libertada por volume de fluido, enquanto mantendo a viscosidade relativamente baixa. Porém, o processo de ultrassons tem de ser aplicado por uma sonda de baixa intensidade, caso contrário danos na estrutura das nanopartículas de carbono irão ocorrer. A amplitude das ondas de ultrassons tem de ser compreendida entre 10 a 35 μm , mais preferivelmente a 17 μm . Durante o processo de agitação, a temperatura das amostras tem de ser mantida constante. No caso de fluidos com uma elevada viscosidade, esta temperatura tem de ser ajustada de modo a ser possível atingir uma viscosidade compreendida entre 0.001 e 0.04 $\text{N}\cdot\text{s}/\text{m}^2$.

Caracterização das propriedades dos nanofluidos

Table 9 – Stability of the long-term carbon fluid of the present disclosure

Base Fluid: 60%vol. Ethylene Glycol + 40%vol. Water						
Content of CNT (% vol.)	Specific heat (c_p) [J/kg.K]	Viscosity (μ) [Pa.s]	Thermal conductivity (k) [W/m.K]	Zeta potential (Zeta) [mV]	Shelf-life (Life) [years]	Freeze Protection [°C (K)]
0.25	3.642	0.00681	0.353	68.36	8	-50 (223)
0.5	3.594	0.00716	0.364		12	-50 (223)
0.75	3.521	0.00915	0.373		16	-50 (223)
1.0	3.519	0.0103	0.384		17	-50 (223)
1.5	3.502	0.0206	0.409		19	-50 (223)

[0093] The disclosure should not be seen in any way restricted to the embodiments described and a person with ordinary skill in the art will foresee many possibilities to modifications thereof.

[0094] The above described embodiments are combinable. The following claims further set out particular embodiments of the disclosure.

Date: 17 March 2016

base de água é, por exemplo, uma mistura contendo 98 a 99,75% por volume de água e 0,25 a 2% em volume de nanopartículas de carbono. A composição da solução pode conter outros fluidos polares e não polares em adição ao fluido base polar.

[0079] A preparação do nanofluido é dividida em dois passos: a funcionalização da superfície das nanopartículas e a mistura das nanopartículas funcionalizadas com o fluido polar. O primeiro passo já foi descrito ao pormenor anteriormente; o segundo passo é mais complexo e tem de ser controlado com precisão. Como descrito anteriormente, as nanopartículas de carbono são dispersas com recurso a agitação mecânica como ilustrado na Fig. 2. Este processo de agitação mecânica induzido através da libertação de energia por ultrassons, é o passo mais crítico na produção de nanofluidos e tem de ser controlado com bastante precisão, caso contrário as nanopartículas de carbono não serão homogeneamente dispersas e pode induzir danos na estrutura das nanopartículas. A velocidade de propagação das ondas de ultrassons dependem fortemente do meio envolvente, pois fluidos com diferentes viscosidades iram afetar a velocidade de propagação das ondas de ultrassons. Desta forma, de modo a ser possível uma operação consistente do processo de dispersão por ultrassons para diferentes tipos de fluidos, assim como para varias concentrações de nanopartículas de carbono (diferentes viscosidades e densidades), o processo de agitação tem de ser controlado em função da energia libertada por volume de fluido, enquanto mantendo uma baixa viscosidade. Porém, o processo de ultrassons tem de ser aplicado por uma sonda de baixa intensidade, caso contrário danos na estrutura das nanopartículas de carbono irão ocorrer. A amplitude das ondas de ultrassons tem de ser compreendida entre 10 a 35 μm , mais preferivelmente a 17 μm . Durante o processo de agitação, a temperatura das amostras tem de ser mantida constante. Para fluidos com uma elevada viscosidade, esta temperatura tem de ser customizada de modo a atingir uma viscosidade compreendida entre 0.001 e 0.04 N.s/m^2 .

Caracterização das propriedades dos nanofluidos

[0080] A integridade da estrutura das nanopartículas de carbono e o grau de dispersão, têm de ser caracterizados através de um Microscópio Eletrónico de Varredura (SEM). Esta técnica permite determinar as dimensões das nanopartículas, e avaliar os danos causados pelo processo de funcionalização e de agitação mecânica. Na Fig. 1 está representada duas imagens SEM de nanotubos de carbono (a) anteriormente à funcionalização e (b) posteriormente à funcionalização; É possível observar através da Fig. 1, que os nanotubos de carbono estão agregados em novelos compostos por vários nanotubos. Em contraste, após a funcionalização (Fig.1b) os nanotubos encontram-se bem dispersos.

[0081] A condutividade térmica (k) dos nanofluidos à base de nanopartículas de carbono foi caracterizada por meio de fio quente transiente. Na Fig.3 é possível verificar a condutividade térmica de dois fluidos base com (a) 30% em volume de etileno glicol e 70% de água; e (b) 60% em volume de etileno glicol e 40% em volume de água; com cinco concentrações de nanotubos de carbono (0.25; 0.5; 0.75; 1; 1.5 em volume) e cinco temperaturas (10 (283), 20 (293), 25 (298), 30 (303), 40 (313), 50 (323) °C (K)).

[0082] As medidas de potencial zeta foram efectuadas num analisador Malvern ZS Nano S a 20°C (293 K). Como o potencial electro-cinético é independente da fração volúmica de nanopartículas e da temperatura, as medições foram efectuadas para seis tipos de nanotubos de carbono (com diferentes razões de espectro) dispersos em dois fluidos base (30% em volume de etileno glicol e 70% de água, 60% em volume de etileno glicol e 40% em volume de água) como representado na Fig. 7.

Caracterização do tempo de vida útil

[0083] A estabilidade coloidal dos nanofluidos foi efectuada com recurso a Perfis de Extinção de Espaço e Tempo (STEP). Este método inovador aplica uma força centrípeta intensiva nas amostras, enquanto grava qualquer mudança na concentração das nanopartículas devido à sedimentação e a separação de fases. Esta caracterização foi efectuado por um analisador LUMiSizer, o qual regista a velocidade de sedimentação das nanopartículas e desta forma é possível determinar o tempo de vida útil. Na Fig. 6

[0080] A integridade da estrutura das nanopartículas de carbono e o grau de dispersão, têm de ser caracterizados através de um Microscópio Eletrónico de Varredura (SEM). Esta técnica permite determinar as dimensões das nanopartículas, e avaliar os danos causados pelo processo de funcionalização e de agitação mecânica. Na Fig. 1 está representada duas imagens SEM de nanotubos de carbono (a) anteriormente à funcionalização e (b) posteriormente à funcionalização; É possível averiguar através da Fig. 1 que os nanotubos de carbono estão agregados em novelos compostos por vários nanotubos. Em contraste, após a funcionalização (Fig.1b) é claro que os nanotubos encontram-se separados.

[0081] A condutividade térmica (k) dos nanofluidos à base de carbono foi caracterizada por meio de fio quente transiente. Na Fig.3 é possível verificar a condutividade térmica de dois fluidos base com (a) 30% em volume de etileno glicol e 70% de água; e (b) 60% em volume de etileno glicol e 40% em volume de água; com cinco concentrações de nanotubos de carbono (0.25; 0.5; 0.75; 1; 1.5 em volume) e cinco temperaturas (10 (283), 20 (293), 25 (298), 30 (303), 40 (313), 50 (323) °C (K)).

[0082] As medidas de potencial zeta foram efectuadas num analisador Malvern ZS Nano S a 20°C (293 K). Como o potencial electro-cinético é independente da fração volúmica de nanopartículas e da temperatura, as medições foram efectuadas para seis tipos de nanotubos de carbono (com diferentes razões de aspecto) dispersos em dois fluidos base (30% em volume de etileno glicol e 70% de água, 60% em volume de etileno glicol e 40% em volume de água) como representado na Fig. 7.

Caracterização do tempo de vida útil

[0083] A estabilidade coloidal dos nanofluidos foram efectuadas com recurso a Perfis de Extinção de Espaço e Tempo (STEP). Este método inovador aplica uma força centrípeta intensiva nas amostras enquanto grava qualquer mudança na concentração das nanopartículas devido à sedimentação e a separação de fases. Esta caracterização foi efectuado por um analisador LUMiSizer, o qual regista a velocidade de sedimentação das nanopartículas e desta forma é possível determinar o tempo de vida útil. Na Fig. 6

está representado o tempo de vida útil para dois fluidos base (30% em volume de etileno glicol e 70% de água, 60% em volume de etileno glicol e 40% em volume de água), com três concentrações de nanotubos de carbono (0.25; 0.75; 1.5 % em volume) a 20 °C (293 K).

[0084] A caracterização da viscosidade (μ) das amostras foi efectuada por um reómetro Brookfield DV-III+. Os nanofluidos caracterizados foram sujeitos a diferentes taxas de corte e a sua viscosidade foi registada. Na Fig. 4 está representado a viscosidade de dois fluidos base (a) 30% em volume de etileno glicol e 70% de água e (b) 60% em volume de etileno glicol e 40% em volume de água, com cinco concentrações de nanotubos de carbono (0.25; 0.5; 0.75; 1.0; 1.5 % em volume) e a seis temperaturas (10 (283), 20 (293), 25 (298), 30 (303), 40 (313), 50 (323) °C (K)).

[0085] A caracterização do calor específico (c_P) foi efectuada através de um calorímetro de varredura (DSC) Perkin Elmer 4000. Os nanofluidos caracterizados foram sujeitos a um intervalo de temperatura de 5 a 70°C (278 to 343 K) com uma taxa de aquecimento 5°C/min e o fluxo de calor foi registado. Na Fig. 5, está representado os resultados do calor específico para dez temperaturas diferentes, três concentrações de nanotubos de carbono (0.25; 0.75; 1.5 % em volume) e dois fluidos base (a) 30% em volume de etileno glicol e 70% de água e (b) 60% em volume de etileno glicol e 40% em volume de água.

[0086] A presente invenção não será descrita com referencia ao número de exemplos. Contudo, a invenção não se encontra limitada aos exemplos descritos.

Funcionalização (Tratamento químico)

[0087] Seis geometrias de nanotubos de carbono produzidas pela Cheaptubes Inc. foram usados como matéria prima; ácidos nítrico e sulfúrico foram usados para efetuar a funcionalização da superfície dos nanotubos de carbono. Na Tabela 1, está descrita as

está representado o tempo de vida útil para dois fluidos base (30% em volume de etileno glicol e 70% de água, 60% em volume de etileno glicol e 40% em volume de água), com três concentrações de nanotubos de carbono (0.25; 0.75; 1.5 % em volume) a 20 °C (293 K).

[0084] A caracterização da viscosidade (μ) das amostras foi efectuada por um reómetro Brookfield DV-III+. Os nanofluidos caracterizados foram sujeitos a diferentes taxas de corte e a sua viscosidade foi registada. Na Fig. 4 está representado a viscosidade de dois fluidos base (a) 30% em volume de etileno glicol e 70% de água e (b) 60% em volume de etileno glicol e 40% em volume de água, com cinco concentrações de nanotubos de carbono (0.25; 0.75; 1.5 % em volume) e a seis temperaturas (10 (283), 20 (293), 25 (298), 30 (303), 40 (313), 50 (323) °C (K)).

[0085] A caracterização do calor específico (cP) foi efectuada através de um calorímetro de varredura (DSC) Perkin Elmer 4000. Os nanofluidos caracterizados foram sujeitos a um intervalo de temperatura de 5 a 70°C (278 to 343 K) com uma taxa de aquecimento 5°C/min e o fluxo de calor foi registado. Na Fig. 5, está representado os resultados do calor específico para dez temperaturas diferentes, três concentrações de nanotubos de carbono (0.25; 0.75; 1.5 % em volume) e dois fluidos base (a) 30% em volume de etileno glicol e 70% de água e (b) 60% em volume de etileno glicol e 40% em volume de água.

[0086] A presente invenção não será descrita com referencia ao número de exemplos. Contudo, a invenção não se encontra limitada a exemplos descritos.

Funcionalização (Tratamento químico)

[0087] Seis geometrias de nanotubos de carbono produzidas pela Cheaptubes Inc. foram usados como matéria prima; ácidos nítrico e sulfúrico foram usados para efetuar a funcionalização da superfície dos nanotubos de carbono. Na Tabela 1, está descrita as

características geométricas dos nanotubos de carbono, a concentração de cada agente químico e o pH alcançado após o processo de lavagem.

Tabela 1 – Geometria das nanopartículas e parâmetros de funcionalização.

Nome	Nanopartículas	Geometria		Conteúdo dos reagentes da funcionalização				T [°C]	Nível pH
		Diâmetro [nm]	Comprimento [µm]	Nanopartículas [g]	Acido Nítrico [g]	Acido Sulfúrico [g]	Rácio de acido vs nanopartículas		
D50L10	Nanotubos de Carbono	50-80	10-20	20	302	1104	70	120-150	~5
D60L5	Nanotubos de Carbono	60-100	5-15	20	302	1104	~70	120-150	~5
D60L1	Nanotubos de Carbono	60-100	1-2	20	302	1104	70	120-150	~5
D20L10	Nanotubos de Carbono	20-40	10-30	20	302	1104	~70	120-150	~5
D20L5	Nanotubos de Carbono	20-40	5-15	20	302	1104	70	120-150	~5
D20L1	Nanotubos de Carbono	20-40	1-2	20	302	1104	~70	120-150	~5

[0088] Como pode ser visualizado na Tabela 1, o rácio da mistura de ácidos para massa de nanotubos de carbono é aproximadamente 70, caso contrário a funcionalização não será capaz de ligar significativamente os grupos carboxílicos à superfície dos nanotubos de carbono. Além disso, o tempo da funcionalização tem de ser bem controlado, caso contrário a superfície dos nanotubos pode sofrer alguns danos. De modo a controlar o tempo de funcionalização, a temperatura da mistura tem de ser mantida entre 120 a 150 °C (393 a 423 K) durante 30 minutos, mais preferencialmente a 130°C (403 K) durante 30 minutos. De seguida, a mistura é arrefecida até à temperatura ambiente e diluída com água destilada. O processo de diluição é repetido até alcançar um nível de pH de aproximadamente 5 a 7. Os nanotubos funcionalizados são então secos numa estufa até ser formado um pó. A funcionalização da superfície dos nanotubos de carbono não está limitada a esta técnica, sendo o principal objectivo o aumento do conteúdo de oxigénio ligado à superfície dos nanotubos de carbono. Este processo tem de ser executado por um especialista em funcionalização de nanopartículas.

Exemplo 1 – Produção e composição dos Nanofluidos (NF30EG)

características geométricas dos nanotubos de carbono, a concentração de cada agente químico e o pH alcançado após o processo de lavagem.

Tabela 1 – Geometria das nanopartículas e parâmetros de funcionalização.

Nome	Nanopartículas	Geometria		Conteúdo dos reagentes da funcionalização				T [°C]	Nível pH
		Diâmetro [nm]	Comprimento [µm]	Nanopartículas [g]	Ácido Nítrico [g]	Ácido Sulfúrico [g]	Rácio de ácido vs nanopartículas		
D50L10	Nanotubos de Carbono	50-80	10-20	20	302	1104	70	120-150	~5
D60L5	Nanotubos de Carbono	60-100	5-15	20	302	1104	~70	120-150	~5
D60L1	Nanotubos de Carbono	60-100	1-2	20	302	1104	70	120-150	~5
D20L10	Nanotubos de Carbono	20-40	10-30	20	302	1104	~70	120-150	~5
D20L5	Nanotubos de Carbono	20-40	5-15	20	302	1104	70	120-150	~5
D20L1	Nanotubos de Carbono	20-40	1-2	20	302	1104	~70	120-150	~5

[0088] Como pode ser visualizado na Tabela 1, o rácio da mistura de ácidos para massa de nanotubos de carbono é aproximadamente 70, caso contrário a funcionalização não será capaz de ligar significativamente os grupos carboxílicos à superfície dos nanotubos de carbono. Além disso, o tempo da funcionalização tem de ser bem controlado, caso contrário a superfície dos nanotubos pode sofrer alguns danos. De modo a controlar o tempo de funcionalização, a temperatura da mistura tem de ser mantida entre 120 a 150 °C (393 a 423 K) durante 30 minutos, mas preferencialmente a 130°C (403 K) durante 30 minutos. De seguida, a mistura é arrefecida até à temperatura ambiente e diluída com água destilada. O processo de diluição é repetido até alcançar um nível de pH de aproximadamente 5 a 7. Os nanotubos funcionalizados são então secos numa estufa até ser formado um pó. A funcionalização da superfície dos nanotubos de carbono não está limitada a esta técnica, sendo o principal objectivo o aumento do conteúdo de oxigénio ligado à superfície dos nanotubos de carbono. Este processo tem de ser executado por um especialista em funcionalização de nanopartículas.

Exemplo 1 – Produção e composição dos Nanofluidos (NF30EG)

[0089] O nanofluidos *NF30EG* é composto por nanotubos de carbono de múltipla parede D50L10 numa mistura de 30% em volume de etileno glicol e 70% em volume de água. Os nanotubos de carbono são dispersos na mistura etileno glicol/água através de agitação mecânica como descrito anteriormente e ilustrado na Fig. 2. Este processo energético tem de ser controlado com precisão, caso contrário os nanotubos de carbono podem não estar homogeneamente dispersos e estar danificados. A velocidade de propagação das ondas de ultrassons depende do meio envolvente, pois diferentes densidades iram afectar a velocidade de propagação das ondas. Desta forma, a operação de agitação mecânica por ultrassons tem de ser customizada consoante a densidade do nanofluidos e volume. Tendo isto em conta, a operação de ultrassons tem de ser controlada relativamente à energia por volume de fluido, caso contrário para diferentes concentrações de nanotubos de carbono, i.e. diferentes densidades/viscosidade, a dispersão não será homogênea e o processo não será viável. Mais, a operação de ultrassons tem de ser efectuada por uma sonda de baixa intensidade, caso contrário alguns danos podem ser induzidos na estrutura dos nanotubos de carbono. A amplitude da onde de ultrassons deve ser aproximadamente 17 μ m. Durante o processo de dispersão a temperatura tem de ser mantida constante. Para o caso de fluidos com elevada viscosidade, esta temperatura deve ser customizada de modo a alcançar uma viscosidade compreendida entre 0.001 a 0.04 Pa.s a 20°C (293 K). O conteúdo de nanotubos de carbono no fluido base e os parâmetros da operação de dispersão estão descritos na Tabela 1.

Tabela 2 – Parâmetros da operação de ultrassons

Fluido base: 30%vol. Etileno glicol + 70%vol. Água				
Concentração de CNT (% vol.)	Energia de agitação [J/ml]	Amplitude [μ]	Frequência [kHz]	Temperatura da amostra [°C (K)]
0.25	~250	~17	20	~20 (293)
0.5	~250	~17	20	~25 (298)
0.75	~250	~17	20	~30 (303)
1.0	~250	~17	20	~35 (308)
1.5	~250	~17	20	~45 (318)

[0089] O nanofluido *NF30EG* é composto por nanotubos de carbono de múltipla parede D50L10 numa mistura de 30% em volume de etileno glicol e 70% em volume de água. Os nanotubos de carbono são dispersos na mistura etileno glicol/água através de agitação mecânica como descrito anteriormente e ilustrado na Fig. 2. Este processo energético tem de ser controlado com precisão, caso contrário os nanotubos de carbono podem não estar homogeneamente dispersos e estar danificados. A velocidade de propagação das ondas de ultrassons depende do meio envolvente, pois diferentes densidades iram afectar a velocidade de propagação das ondas. Desta forma, a operação de agitação mecânica por ultrassons tem de ser customizada consoante a densidade do nanofluido e volume. Tendo isto em conta, a operação de ultrassons tem de ser controlada relativamente à energia por volume de fluido, caso contrário para diferentes concentrações de nanotubos de carbono, i.e. diferentes densidades/viscosidade, a dispersão não será homogénea e o processo não será viável. Mais, a operação de ultrassons tem de ser efectuada por uma sonda de baixa intensidade, caso contrário alguns danos podem ser induzidos na estrutura dos nanotubos de carbono. A amplitude da onda de ultrassons deve ser aproximadamente $17\mu\text{m}$. Durante o processo de dispersão a temperatura tem de ser mantida constante. Para o caso de fluidos com elevada viscosidade, esta temperatura devem ser customizada de modo a alcançar uma viscosidade compreendida entre 0.001 a 0.04 Pa.s a 20°C (293 K). O conteúdo de nanotubos de carbono no fluido base e os parâmetros da operação de dispersão estão descritos na Tabela 1.

Tabela 2 – Parâmetros da operação de ultrassons

Fluido base: 30%vol. Etileno glicol + 70%vol. Água
--

[0090] De seguida, os nanofluidos NF30EG serão sujeitos a uma caracterização completa, tais como as propriedades térmicas e de estabilidade, anteriormente descritas. Na Tabela 2, está representada a fração volumica de nanotubos de carbono (%vol), a densidade (ρ), o calor específico (c_p), viscosidade (μ), condutividade térmica (k), potencial Zeta (Zeta) e o tempo de vida útil. Todas estas medições foram efectuadas a 20°C (293 K)

Tabela 2 – Propriedades térmicas e resultados de estabilidade

Concentração CNT (% vol.)	Calor específico (c_p) [J/kg.K]	Viscosidade (μ) [Pa.s]	Condutividade térmica (k) [W/m.K]	Potencial Zeta (Zeta) [mV]	Tempo de vida [anos]	Proteção térmica [°C (K)]
0.25	4.533	0.00310	0.468	>60	~5	-20 (253)
0.5	4.448	0.00313	0.473		~5,5	-20 (253)
0.75	4.380	0.00317	0.482		~7	-20 (253)
1.0	4.361	0.00328	0.501		~7,5	-20 (253)
1.5	4.339	0.00471	0.534		~8	-20 (253)

[0091] Na Tabela 3, está representado a percentagem do rácio das propriedades térmicas, relativamente ao fluido base. A variação máxima registada em todas as propriedades térmicas foi obtida para uma fração volumica de 0.015 (1.5% vol.), a condutividade térmica e a viscosidade relativa aumentaram 18,5 e 91.77%, respectivamente; o calor específico diminuiu 4.33%. De acordo com a presente invenção, a produção de nanofluidos como pequenas concentrações de nanotubos de carbono, resulta num aumento significativo das suas propriedades térmicas.

Tabela 3 – Variação das propriedades térmicas em relação a diferentes concentrações de nanotubos de carbono

Fluido base: 30%vol. Etileno glicol + 70%vol. Água			
Concentração de CNT (% vol.)	Calor específico (c_p) [%]	Viscosidade (μ) [%]	Condutividade térmica (k) [%]
0.25	-0.05	26.22	1.96
0.5	-1.93	27.44	3.05
0.75	-3.43	29.07	5.01
1.0	-3.85	33.55	9.15
1.5	-4.33	91.77	18.50

Concentração de CNT (% vol.)	Energia de agitação [J/ml]	Amplitude [μ]	Frequência [kHz]	Temperatura da amostra [°C (K)]
0.25	~250	~17	20	~20 (293)
0.5	~250	~17	20	~25 (298)
0.75	~250	~17	20	~30 (303)
1.0	~250	~17	20	~35 (308)
1.5	~250	~17	20	~45 (318)

[0090] De seguida, os nanofluidos NF30EG serão sujeitos a uma caracterização completa, tais como as propriedades térmicas e de estabilidade, anteriormente descritas. Na Tabela 2, está representada a fração volúmica de nanotubos de carbono (%vol), a densidade (ρ), o calor específico (c_p), viscosidade (μ), condutividade térmica (k), potencial Zeta (Zeta) e o tempo de vida útil. Todas estas medições foram efectuadas a 20°C (293 K)

Tabela 2 – Propriedades térmicas e resultados de estabilidade

Concentração CNT (% vol.)	Calor específico (c_p) [J/kg.K]	Viscosidade (μ) [Pa.s]	Condutividade térmica (k) [W/m.K]	Potencial Zeta (Zeta) [mV]	Tempo de vida [anos]	Proteção térmica [°C (K)]
0.25	4.533	0.00310	0.468	>60	~5	-20 (253)
0.5	4.448	0.00313	0.473		~5,5	-20 (253)
0.75	4.380	0.00317	0.482		~7	-20 (253)
1.0	4.361	0.00328	0.501		~7,5	-20 (253)
1.5	4.339	0.00471	0.534		~8	-20 (253)

[0091] Na Tabela 3, esta representado a percentagem do rácio das propriedades térmicas, relativamente ao fluido base. A variação máxima registada em todas as propriedades térmicas foi obtida para uma fração volúmica de 0.015 (1.5% vol.), a condutividade térmica e a viscosidade relativa aumentaram 18,5 e 91.77%, respectivamente; o calor específico diminuiu 4.33%. De acordo com a presente invenção, a produção de nanofluidos como pequenas concentrações de nanotubos de carbono, resulta num aumento significativo das suas propriedades térmicas.

Tabela 3 – Variação das propriedades térmicas em relação a diferentes concentrações de nanotubos de carbono

Fluido base: 30%vol. Etileno glicol + 70%vol. Água
--

Exemplo 2 – Produção e composição dos nanofluidos (NF60EG)

[0092] Os nanofluidos NF60EG são compostos através da dispersão de nanotubos de carbono de múltiplas paredes numa mistura de 60 % em volume de etileno glicol e 40% em volume de água. Os nanotubos de carbono são dispersos na mistura de etileno glicol/água por meios de agitação mecânica como descrito anteriormente e representado na Fig. 2.

[0093] Este processo energético tem de ser controlado com precisão, caso contrário os nanotubos de carbono podem não estar homogeneamente dispersos e estar danificados. A velocidade de propagação das ondas de ultrassons depende do meio envolvente, pois diferentes densidades irão afectar a velocidade de propagação das ondas. Desta forma, a operação de agitação mecânica por ultrassons tem de ser customizada consoante a densidade dos nanofluidos e volume. Tendo isto em conta, a operação de ultrassons tem de ser controlada relativamente à energia por volume de fluido, caso contrário para diferentes concentrações de nanotubos de carbono, i.e. diferentes densidades/viscosidade, a dispersão não será homogénea e o processo não será viável, como por exemplo através da aplicação de uma energia de ultrassons entre 100 – 250 J/ml; preferencialmente 200 – 300 J/ml. Mais, a operação de ultrassons tem de ser efectuada por uma sonda de baixa intensidade, caso contrário alguns danos podem ser induzidos na estrutura dos nanotubos de carbono. A amplitude da onda de ultrassons deve ser aproximadamente 17µm. Durante o processo de dispersão a temperatura tem de ser mantida constante. Para o caso de fluidos com elevada viscosidade, esta temperatura deve ser customizada de modo a alcançar uma viscosidade compreendida entre 0.001 a 0.04 Pa.s a 20°C (293 K). O conteúdo de nanotubos de carbono no fluido base e os parâmetros da operação de dispersão estão descritos na Tabela 4.

Tabela 4 – Parâmetros da operação de ultrassons

Fluido base: 60%vol. Etileno glicol + 40%vol. Água
--

Concentração de CNT (% vol.)	Calor específico (cp) [%]	Viscosidade (μ) [%]	Condutividade térmica (k) [%]
0.25	-0.05	26.22	1.96
0.5	-1.93	27.44	3.05
0.75	-3.43	29.07	5.01
1.0	-3.85	33.55	9.15
1.5	-4.33	91.77	18.50

Exemplo 2 – Produção e composição dos nanofluidos (NF60EG)

[0092] Os nanofluidos NF60EG são compostos através da dispersão de nanotubos de carbono de múltiplas paredes numa mistura de 60 % em volume de etileno glicol e 40% em volume de água. Os nanotubos de carbono são dispersos na mistura de etileno glicol/água por meios de agitação mecânica como descrito anteriormente e representado na Fig. 2.

[0093] Este processo energético tem de ser controlado com precisão, caso contrario os nanotubos de carbono podem não estar homogeneamente dispersos e estar danificados. A velocidade de propagação das ondas de ultrassons depende do meio envolvente, pois diferentes densidades iram afectar a velocidade de propagação das ondas. Desta forma, a operação de agitação mecânica por ultrassons tem de ser customizada consoante a densidade do nanofluidos e volume. Tendo isto em conta, a operação de ultrassons tem de ser controlada relativamente à energia por volume de fluido, caso contrario para diferentes concentrações de nanotubos de carbono, i.e. diferentes densidades/viscosidade, a dispersão não será homogénea e o processo não será viável, como por exemplo através da aplicação de uma energia de ultrassons entre 100 – 250 J/ml; preferencialmente 200 – 300 J/ml. Mais, a operação de ultrassons tem de ser efectuada por uma sonda de baixa intensidade, caso contrario alguns danos podem ser induzidos na estrutura dos nanotubos de carbono. A amplitude da onde de ultrassons deve ser aproximadamente 17 μ m. Durante o processo de dispersão a temperatura tem de ser mantida constante. Para o caso de fluidos com elevada viscosidade, esta temperatura devem ser customizada de modo a alcançar uma viscosidade compreendida entre 0.001 a 0.04 Pa.s a 20°C (293 K). O conteúdo de

Concentração de CNT (% vol.)	Energia de agitação [J/ml]	Amplitude [μ]	Frequência [kHz]	Temperatura da amostra [$^{\circ}$ C (K)]
0.25	~250	~17	20	~27 (300)
0.5	~250	~17	20	~32 (305)
0.75	~250	~17	20	~37 (310)
1.0	~250	~17	20	~43 (315)
1.5	~250	~17	20	~47 (320)

[0094] De seguida, os nanofluidos NF60EG serão sujeitos a uma caracterização completa em termos de propriedades térmicas e de estabilidade, como anteriormente descrito. Na Tabela 2, está representada a fração volúmica de nanotubos de carbono (%vol), a densidade (ρ), o calor específico (c_p), viscosidade (μ), condutividade térmica (k), potencial Zeta (Zeta) e o tempo de vida útil proteção térmica. Todas estas medições foram efectuadas a 20° C (293 K)

Tabela 5 – Propriedades térmicas e de estabilidade

Fluido base: 60%vol. Etileno glicol + 40%vol. Água						
Concentração CNT (% vol.)	Calor específico (c_p) [J/kg.K]	Viscosidade (μ) [Pa.s]	Condutividade térmica (k) [W/m.K]	Potencial Zeta (Zeta) [mV]	Tempo de vida [anos]	Proteção térmica [$^{\circ}$ C (K)]
0.25	3.642	0.00681	0.353	68.36	8	-50 (223)
0.5	3.594	0.00716	0.364		12	-50 (223)
0.75	3.521	0.00915	0.373		16	-50 (223)
1.0	3.519	0.0103	0.384		17	-50 (223)

nanotubos de carbono no fluido base e os parâmetros da operação de dispersão estão descritos na Tabela 4.

Tabela 4 – Parâmetros da operação de ultrassons

Fluido base: 60%vol. Etileno glicol + 40%vol. Água				
Concentração de CNT (% vol.)	Energia de agitação [J/ml]	Amplitude [μ]	Frequência [kHz]	Temperatura da amostra [$^{\circ}$ C (K)]
0.25	~250	~17	20	~27 (300)
0.5	~250	~17	20	~32 (305)
0.75	~250	~17	20	~37 (310)
1.0	~250	~17	20	~43 (315)
1.5	~250	~17	20	~47 (320)

[0094] De seguida, os nanofluidos NF60EG serão sujeitos a uma caracterização completa em termos de propriedades térmicas e de estabilidade, como anteriormente descrito. Na Tabela 2, está representada a fração volúmica de nanotubos de carbono (%vol), a densidade (ρ), o calor específico (c_p), viscosidade (μ), condutividade térmica (k), potencial Zeta (Zeta) e o tempo de vida útil proteção térmica. Todas estas medições foram efectuadas a 20 $^{\circ}$ C (293 K)

Tabela 5 – Propriedades térmicas e de estabilidade

Fluido base: 60%vol. Etileno glicol + 40%vol. Água						
Concentração CNT (% vol.)	Calor específico (c_p) [J/kg.K]	Viscosidade (μ) [Pa.s]	Condutividade térmica (k) [W/m.K]	Potencial Zeta (Zeta) [mV]	Tempo de vida [anos]	Proteção térmica [$^{\circ}$ C (K)]
0.25	3.642	0.00681	0.353	68.36	8	-50 (223)
0.5	3.594	0.00716	0.364		12	-50 (223)
0.75	3.521	0.00915	0.373		16	-50 (223)
1.0	3.519	0.0103	0.384		17	-50 (223)
1.5	3.502	0.0206	0.409		19	-50 (223)

1.5	3.502	0.0206	0.409		19	-50 (223)
-----	-------	--------	-------	--	----	-----------

[0095] Na Tabela 6, esta representado a percentagem do rácio das propriedades térmicas, relativamente ao fluido base. A variação máxima registada em todas as propriedades térmicas foi obtida para uma fração volúmica de 0.015 (1.5% vol.), a condutividade térmica e a viscosidade relativa aumentaram 16.2 e 266.22%, respectivamente; o calor específico diminuiu 4.34%. De acordo com a presente invenção, a produção de nanofluidos como pequenas concentrações de nanotubos de carbono, resulta num aumento significativo das suas propriedades térmicas

Tabela 6 – Variação das propriedades térmicas versus a fração volúmica de nanotubos de carbono (CNT)

Fluido base: 60%vol. Etileno glicol + 40%vol. Água			
Concentração de CNT (% vol.)	Concentração de CNT (% vol.)	Concentração de CNT (% vol.)	Concentração de CNT (% vol.)
0.25	-0.33	21.07	0.28
0.5	-1.67	27.29	3.40
0.75	-3.78	62.67	5.97
1.0	-3.84	83.11	9.09
1.5	-4.34	266.22	16.19

Tabela 7 - Tempo de vida útil dos nanofluidos à de carbono da presente invenção

Fluido base: 30%vol. Etileno glicol + 70%vol. Água						
Concentração CNT (% vol.)	Calor específico (c_p) [J/kg.K]	Viscosidade (μ) [Pa.s]	Condutividade térmica (k) [W/m.K]	Potencial Zeta (Zeta) [mV]	Tempo de vida [anos]	Proteção térmica [°C (K)]
0.25	4.533	0.00310	0.468	>60	~5	-20 (253)
0.5	4.448	0.00313	0.473		~5,5	-20 (253)
0.75	4.380	0.00317	0.482		~7	-20 (253)

[0095] Na Tabela 6, esta representado a percentagem do rácio das propriedades térmicas, relativamente ao fluido base. A variação máxima registada em todas as propriedades térmicas foi obtida para uma fração volúmica de 0.015 (1.5% vol.), a condutividade térmica e a viscosidade relativa aumentaram 16.2 e 266.22%, respectivamente; o calor específico diminuiu 4.34%. De acordo com a presente invenção, a produção de nanofluidos como pequenas concentrações de nanotubos de carbono, resulta num aumento significativo das suas propriedades térmicas

Tabela 6 – Variação das propriedades térmicas versus a fração volúmica de nanotubos de carbono

Fluido base: 60%vol. Etileno glicol + 40%vol. Água			
Concentração de CNT (% vol.)	Concentração de CNT (% vol.)	Concentração de CNT (% vol.)	Concentração de CNT (% vol.)
0.25	-0.33	21.07	0.28
0.5	-1.67	27.29	3.40
0.75	-3.78	62.67	5.97
1.0	-3.84	83.11	9.09
1.5	-4.34	266.22	16.19

Tabela 7 - Tempo de vida útil dos nanofluidos à de carbono da presente invenção

Fluido base: 30%vol. Etileno glicol + 70%vol. Água						
Concentração CNT (% vol.)	Calor específico (c _p) [J/kg.K]	Viscosidade (μ) [Pa.s]	Condutividade térmica (k) [W/m.K]	Potencial Zeta (Zeta) [mV]	Tempo de vida [anos]	Proteção térmica [°C (K)]
0.25	4.533	0.00310	0.468	>60	~5	-20 (253)
0.5	4.448	0.00313	0.473		~5,5	-20 (253)
0.75	4.380	0.00317	0.482		~7	-20 (253)
1.0	4.361	0.00328	0.501		~7,5	-20 (253)
1.5	4.339	0.00471	0.534		~8	-20 (253)

Tabela 8 – Tempo de vida útil dos nanofluidos à de carbono da presente invenção

Fluido base: 60%vol. Etileno glicol + 40%vol. Água
--

1.0	4.361	0.00328	0.501		~7,5	-20 (253)
1.5	4.339	0.00471	0.534		~8	-20 (253)

Tabela 8 – Tempo de vida útil dos nanofluidos à de carbono da presente invenção

Fluido base: 60%vol. Etileno glicol + 40%vol. Água						
Concentração CNT (% vol.)	Calor específico (c_p) [J/kg.K]	Viscosidade (μ) [Pa.s]	Condutividade térmica (k) [W/m.K]	Potencial Zeta (Zeta) [mV]	Tempo de vida [anos]	Proteção térmica [°C (K)]
0.25	3.642	0.00681	0.353	68.36	8	-50 (223)
0.5	3.594	0.00716	0.364		12	-50 (223)
0.75	3.521	0.00915	0.373		16	-50 (223)
1.0	3.519	0.0103	0.384		17	-50 (223)
1.5	3.502	0.0206	0.409		19	-50 (223)

[0096] A presente invenção não deve ser vista de qualquer maneira como restringida aos exemplos de realização descritos e um especialista na arte irá prever muitas possibilidades de modificação.

[0097] Os exemplos de realização descritos anteriormente são combináveis. As reivindicações seguintes irão proporcionar mais exemplos de realização para esta invenção.

Aveiro, 07 junho 2017

Concentração CNT (% vol.)	Calor específico (c_p) [J/kg.K]	Viscosidade (μ) [Pa.s]	Condutividade térmica (k) [W/m.K]	Potencial Zeta (Zeta) [mV]	Tempo de vida [anos]	Proteção térmica [°C (K)]
0.25	3.642	0.00681	0.353	68.36	8	-50 (223)
0.5	3.594	0.00716	0.364		12	-50 (223)
0.75	3.521	0.00915	0.373		16	-50 (223)
1.0	3.519	0.0103	0.384		17	-50 (223)
1.5	3.502	0.0206	0.409		19	-50 (223)

[0096] A presente invenção não deve ser vista de qualquer maneira como restringida aos exemplos de realização descritos e um especialista na arte irá prever muitas possibilidades de modificação.

[0097] Os exemplos de realização descritos anteriormente são combináveis. As reivindicações seguintes irão proporcionar mais exemplos de realização para esta invenção.

Aveiro, 10 março 2017

REIVINDICAÇÕES

1. Um nanofluido estável caracterizado por ser obtido através da aplicação de uma corrente de ultrassons até 250 J/ml compreendendo
uma matriz fluídica polar e uma pluralidade de nanopartículas de carbono,
onde até 8% ($V_{\text{nanopartículas carbono}}/V_{\text{nanofluido}}$) de nanopartículas de carbono as quais contêm na sua estrutura ligações a um grupo reativo selecionado da seguinte lista: grupo carboxílico, grupo hidroxilo, grupo carbonilo, grupos éster e combinações entre eles;
onde o rácio do grupo reativo não pode ser menos que 10%;
onde a viscosidade de um nanofluido à base de carbono está entre 0.001 – 0.04 Pa.s a 20°C; mais preferencialmente 0.002 – 0.0204 Pa.s a 20°C;
onde o nanofluido tem um tempo de vida útil longo.
2. Um nanofluido estável de acordo com a reivindicação anterior caracterizado por ter um tempo de vida útil longo superior a 1 ano, preferencialmente 2 anos e mais preferencialmente 5 anos.
3. Um nanofluido estável de acordo com as reivindicações anteriores caracterizado por ser obtido através da aplicação de uma energia sobre a forma de ultrassons entre 100 – 250 J/ml: preferencialmente 200 – 300 J/ml.
4. Um nanofluido estável de acordo com as reivindicações anteriores caracterizado por uma viscosidade entre 0.001 – 0.040 Pa.s a 20°C; preferencialmente 0.002 a 0.021 Pa.s a 20 °C.
5. Um nanofluido estável de acordo com as reivindicações anteriores caracterizado por compreender até 6% em volume ($V_{\text{nanopartículas carbono}}/V_{\text{nanofluido}}$) de nanopartículas de carbono, preferencialmente até 4% em volume ($V_{\text{nanopartículas carbono}}/V_{\text{nanofluido}}$) de nanopartículas de carbono, e mais preferencialmente até 2% em volume ($V_{\text{nanopartículas carbono}}/V_{\text{nanofluido}}$) de nanopartículas de carbono.

C L A I M S

1. A stable carbon nanofluid obtainable by the application of a ultrasonic current up to 250 J/ml comprising
 - a polar matrix fluid and a plurality of carbon nanoparticles,
 - wherein up to 8% ($v_{\text{carbon nanoparticles}}/v_{\text{nanofluid}}$) of the carbon nanoparticles comprise a reactive group selected from the following list: carboxylic acid group, hydroxyl group, carbonyl group, ester groups and combinations thereof;
 - wherein the reactive group ratio is not less than 10 %;
 - wherein the viscosity of the stable carbon nanofluid is between 0.001-0.04 Pa.s at 20 °C; preferably 0.002 - 0.0204 Pa.s at 20 °C;
 - wherein said nanofluid has a long-term stability.
2. Stable carbon nanofluid according to the previous claim wherein the long-term stability is more than 1 year, preferably more than 2 years, more preferably 5 years.
3. Stable carbon nanofluid according to the previous claims obtainable by the application of an ultrasonic energy between 100-250 J/ml; preferably 200–300 J/ml.
4. Stable carbon nanofluid according to the previous claims wherein the viscosity of the stable carbon nanofluid is between 0.001-0.040 Pa.s at 20 °C; preferably 0.002 to 0.021 Pa.s at 20 °C.
5. Stable carbon nanofluid according to the previous claims comprising up to 6% ($v_{\text{carbon nanoparticles}}/v_{\text{nanofluid}}$) of carbon nanoparticles, preferably up to 4% ($v_{\text{carbon nanoparticles}}/v_{\text{nanofluid}}$) of carbon nanoparticles, more preferably up to 2% ($v_{\text{carbon nanoparticles}}/v_{\text{nanofluid}}$) of carbon nanoparticles.

REIVINDICAÇÕES

1. Um nanofluido estável obtido através da aplicação de uma corrente de ultrassons até 250 J/ml compreendendo
uma matriz fluídica polar e uma pluralidade de nanopartículas de carbono,
onde até 8% ($V_{\text{nanopartículas carbono}}/V_{\text{nanofluido}}$) de nanopartículas de carbono as quais contêm na sua estrutura ligações a um grupo reativo selecionado da seguinte lista: grupo carboxílico, grupo hidroxilo, grupo carbonilo, grupos éster e combinações entre eles;
onde o rácio do grupo reativo não pode ser menos que 10%;
onde a viscosidade de um nanofluido à base de carbono está entre 0.001 – 0.04 Pa.s a 20°C; mais preferencialmente 0.002 – 0.0204 Pa.s a 20°C;
onde o nanofluido tem um tempo de vida útil longo.
2. Um nanofluido estável de acordo com a reivindicação anterior, onde um tempo de vida útil longo é mais do que 1 ano, preferencialmente 2 anos e mais preferencialmente 5 anos.
3. Um nanofluido estável de acordo com as reivindicações anteriores obtido através da aplicação de uma energia sobre a forma de ultrassons entre 100 – 250 J/ml: preferencialmente 200 – 300 J/ml.
4. Um nanofluido estável de acordo com as reivindicações anteriores onde a viscosidade de um nanofluido estável á base de carbono fica entre 0.001 – 0.040 Pa.s a 20°C; preferencialmente 0.002 a 0.021 Pa.s a 20 °C.
5. Um nanofluido estável de acordo com as reivindicações anteriores compreende até 6% em volume ($V_{\text{nanopartículas carbono}}/V_{\text{nanofluido}}$) de nanopartículas de carbono, preferencialmente até 4% em volume ($V_{\text{nanopartículas carbono}}/V_{\text{nanofluido}}$) de nanopartículas de carbono, e mais preferencialmente até 2% em volume ($V_{\text{nanopartículas carbono}}/V_{\text{nanofluido}}$) de nanopartículas de carbono.

6. Um nanofluido estável de acordo com as reivindicações anteriores caracterizado por as nanopartículas de carbono terem geometrias esféricas, tubulares, em folha simples, com parede única, parede dupla, múltiplas paredes ou combinações entre elas.
7. Um nanofluido estável de acordo com as reivindicações anteriores caracterizado por o rácio do grupo reativo ligado a superfície das nanopartículas de carbono ser pelo menos 10% superior comparativamente às nanopartículas de carbono em bruto, preferencialmente até 20% das nanopartículas de carbono e mais preferencialmente até 15% superior as das nanopartículas de carbono em bruto.
8. Um nanofluido estável de acordo com as reivindicações anteriores caracterizado por a matriz fluídica polar ser seleccionada da seguinte lista: Acetaldeído, ácido acético, acetona, acetonitrilo, 1,2-butanodiol, 1,3-butanodiol, 1,4-butanodiol, 2-butoxietanol, ácido butírico, dietanolamina, dietilenotriamina, dimetilformamida, dimetoxietano, dimetil sulfóxido, 1,4-dioxano, Etanol, etilamina, etileno glicol, ácido fórmico, álcool furfurílico, glicerol, metanol, metil dietanolamina, isocianeto de metilo, 1-propanol, 1,3-propanodiol, 1,5-pentanodiol, 2-propanol, ácido propanóico, propileno glicol, Pirídina, tetra-hidrofurano, trietileno glicol, água e combinações entre eles.
9. Um nanofluido estável de acordo com as reivindicações anteriores caracterizado por ser obtido através da aplicação de energia sobre a forma de ultrassons compreendendo uma amplitude de 17-25, preferencialmente 19-24 e mais preferencialmente 20-22.
10. Um nanofluido estável de acordo com as reivindicações anteriores caracterizado por o fluido ser obtido através da aplicação de uma energia sobre a forma de ultrassons com uma frequência de 17-25 Hz, mais preferencialmente 18-20 Hz.
11. Uma camada electricamente condutora, um agente aditivo, um fluido de transferência de calor, uma tinta de impressão, uma tinta, um revestimento protetor caracterizado por compreender um nanofluido de carbono estável de acordo com as reivindicações anteriores.

6. Um nanofluido estável de acordo com as reivindicações anteriores onde as nanopartículas de carbono têm geometrias esféricas, tubulares, em folha simples, com parede única, parede dupla, múltiplas paredes ou combinações entre elas.
7. Um nanofluido estável de acordo com as reivindicações anteriores 1 onde o rácio do grupo reativo ligado a superfície das nanopartículas de carbono é pelo menos 10% superior comparativamente às nanopartículas de carbono em bruto, preferencialmente até 20% das nanopartículas de carbono e mais preferencialmente até 15% superior as das nanopartículas de carbono em bruto.
8. Um nanofluido estável de acordo com as reivindicações anteriores onde a matriz fluídica polar é seleccionada da seguinte lista: Acetalde, ácido acético, acetona, acetonitrilo, 1,2-butanodiol, 1,3-butanodiol, 1,4-butanodiol, 2-butoxietanol, ácido butírico, dietanolamina, dietileno-triamina, dimetilformamida, dimetoxietano, dimetil sulfoxido, 1,4-dioxano, Etanol, etilamina, etileno glicol, ácido fórmico, álcool furfílico, glicerol, metanol, metil dietanolamina, isocianeto de metilo, 1-propanol, 1,3-propanodiol, 1,5-pentanodiol, 2-propanol, ácido propiónico, propileno-glicol, Piridina, tetra-hidrofurano, trietileno glicol, água e combinações entre eles.
9. Um nanofluido estável de acordo com as reivindicações anteriores onde o nanofluido é obtido através da aplicação de energia sobre a forma de ultrassons compreendendo uma amplitude de 17-25, preferencialmente 19-24 e mais preferencialmente 20-22.
10. Um nanofluido estável de acordo com as reivindicações anteriores onde o fluido é obtido através da aplicação de uma energia sobre a forma de ultrassons com uma frequência de 17-25 Hz, mais preferencialmente 18-20 Hz.
11. Uma camada electricamente condutora, um agente aditivo, um fluido de transferência de calor, uma tinta de impressão, uma tinta, um revestimento protetor compreendendo um nanofluido de carbono estável de acordo com as reivindicações anteriores.

6. Stable carbon nanofluid according to the previous claims wherein the carbon nanoparticles are spherical, tubular, simple sheet, single walled, double walled, multi walled or combinations thereof.
7. Stable carbon nanofluid produced according to the previous claims 1 wherein the reactive group ratio attached in the carbon nanoparticle surface is at least 10 % higher than the bulk carbon nanoparticles, preferably up to 20% of the carbon nanoparticle, more preferably up to 15% higher of the bulk carbon nanoparticle.
8. Stable carbon nanofluid according to the previous claims wherein the polar matrix fluid is selected from the following list: acetaldehyde, acetic acid, acetone, acetonitrile, 1,2-butanediol, 1,3-butanediol, 1,4-butanediol, 2-butoxyethanol, butyric acid, diethanolamine, diethylenetriamine, dimethylformamide, dimethoxyethane, dimethyl sulfoxide, 1,4-dioxane, ethanol, ethylamine, ethylene glycol, formic acid, furfuryl alcohol, glycerol, methanol, methyl diethanolamine, methyl isocyanide, 1-propanol, 1,3-propanediol, 1,5-pentanediol, 2-propanol, propanoic acid, propylene glycol, pyridine, tetrahydrofuran, triethylene glycol, water, combinations thereof.
9. Stable carbon nanofluid according to the previous claims wherein the fluid is obtainable by the application of an ultrasonic energy comprising an amplitude of 17-25; preferably 19-24, more preferably 20-22.
10. Stable carbon nanofluid according to the previous claims wherein the fluid is obtainable by the application of an ultrasonic energy comprising a frequency of 17-25 Hz; more preferably 18-20 Hz.
11. An electric conductive layer, an additive agent, a heat transfer fluid, a printing ink, a paint, a protective coating comprising the stable carbon nanofluid according to any one of the previous claims.
12. A method for preparing a stable carbon nanofluid comprising the following steps:
 - selecting a plurality of carbon nanoparticles;

12. Um método para a preparação de um nanofluido de carbono estável caracterizado por compreender os seguintes passos:

selecionar uma pluralidade de nanopartículas de carbono;

a funcionalização da superfície das nanopartículas de carbono com um grupo reativo selecionado da seguinte lista: grupo carboxílico, um grupo hidroxilo, um grupo carbonilo, grupos éster ou combinações de grupos;

dispersar a pluralidade de nanopartículas de carbono funcionalizadas numa matriz fluídica polar;

submeter a mistura a um processo de dispersão por ultrassons

13. O método descrito na reivindicação 12 caracterizado por o processo de funcionalização das nanopartículas de carbono compreender a adição de um ácido forte ou de um oxidante forte ou por plasma reativo.

14. O método de acordo com as reivindicações 12-13 caracterizado por o processo de funcionalização das nanopartículas de carbono ser efectuado através do aquecimento da mistura de nanopartículas de carbono com os ácidos fortes a 130°C durante 30 minutos.

15. O método de acordo com as reivindicações 12-14 caracterizado por o ácido forte ser HNO_3 , H_2SO_4 , HClO_3 , HClO_4 , ou combinações entre eles.

16. O método de acordo com a reivindicação 13 caracterizado por um oxidante forte ser o KMnO_4 , O_3 , ou misturas entre eles.

Aveiro, 7 de junho de 2017

functionalizing the carbon nanoparticle surface with a reactive group selected from the following list: carboxylic acid group, hydroxyl group, carbonyl group, ester groups and combinations thereof;

dispersing the plurality of carbon functionalized nanoparticles in a polar matrix fluid;

submitting the dispersed mixture to an ultrasonication.

13. Method according to claim 12 wherein the carbon nanoparticle functionalization comprises adding a strong acid or a strong oxidant or a reactive plasma.

14. Method according to claim 12-13 wherein the carbon nanoparticle functionalization is carried out by heating the mixture of carbon nanoparticle and strong acid at 130 °C for 30 minutes.

15. Method according to claims 12-14 wherein the strong acid is HNO_3 , H_2SO_4 , HClO_3 , HClO_4 , or mixtures thereof.

16. Method according to claim 13 wherein the strong oxidant is KMnO_4 , O_3 , or mixtures thereof.

Date: 17 March 2016

12. Um método para a preparação de um nanofluido de carbono estável compreendendo os seguintes passos:

selecionar uma pluralidade de nanopartículas de carbono;

a funcionalização da superfície das nanopartículas de carbono com um grupo reativo selecionado da seguinte lista: grupo carboxílico, um grupo hidroxilo, um grupo carbonilo, grupos éster ou combinações de grupos;

dispersar a pluralidade de nanopartículas de carbono funcionalizadas numa matriz fluida polar;

submeter a mistura a um processo de dispersão por ultrassons

13. O método descrito na reivindicação 12 onde o processo de funcionalização das nanopartículas de carbono compreende a adição de um ácido forte ou de um oxidante forte ou por plasma reativo.

14. O método de acordo com a reivindicação 12-13 onde o processo de funcionalização das nanopartículas de carbono é efectuado através do aquecimento da mistura de nanopartículas de carbono com os ácidos fortes a 130°C durante 30 minutos.

15. O método de acordo com as reivindicações 12-14 onde o ácido forte é HNO_3 , H_2SO_4 , HClO_3 , HClO_4 , ou combinações entre eles.

16. O método de acordo com a reivindicação 13 onde um oxidante forte é o KMnO_4 , O_3 , ou misturas entre eles.

Aveiro, 10 March 2017

FIGURAS

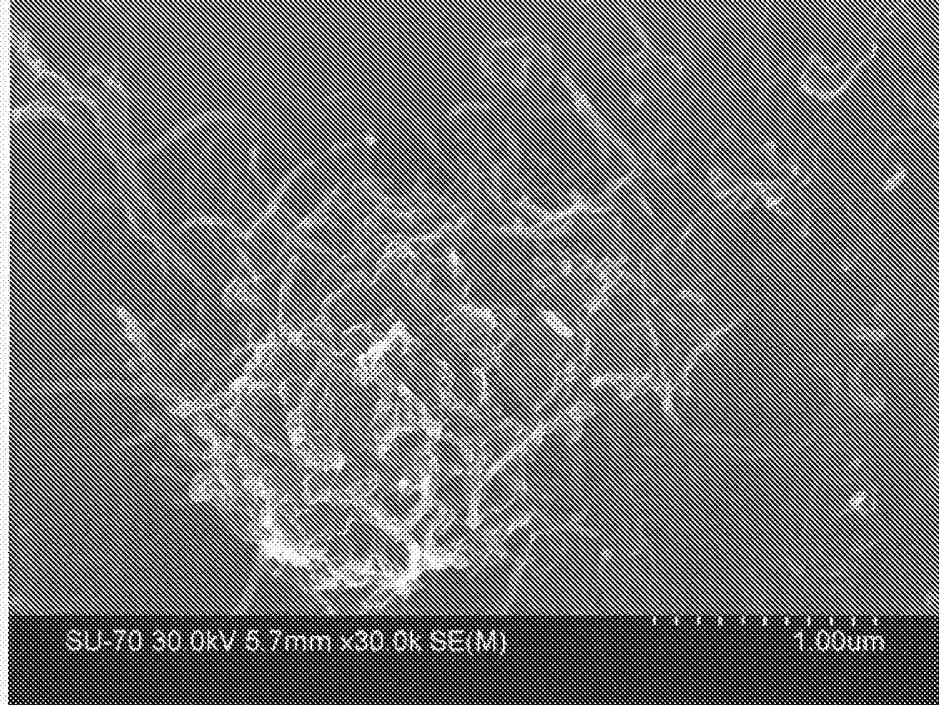


Fig. 1A

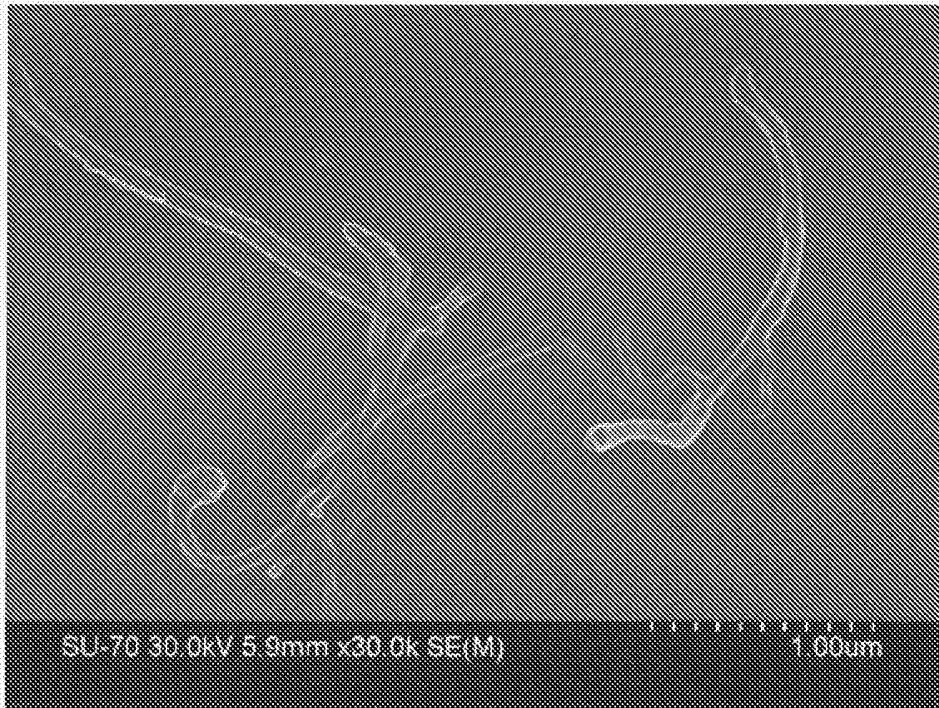


Fig. 1B

FIGURAS

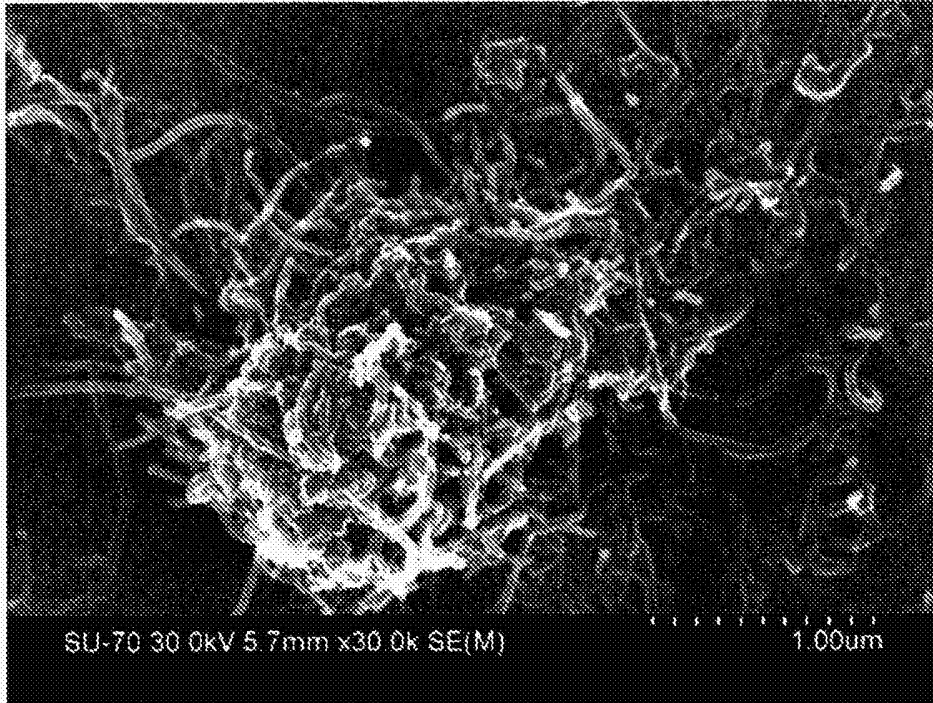


Fig. 1A



Fig. 1B

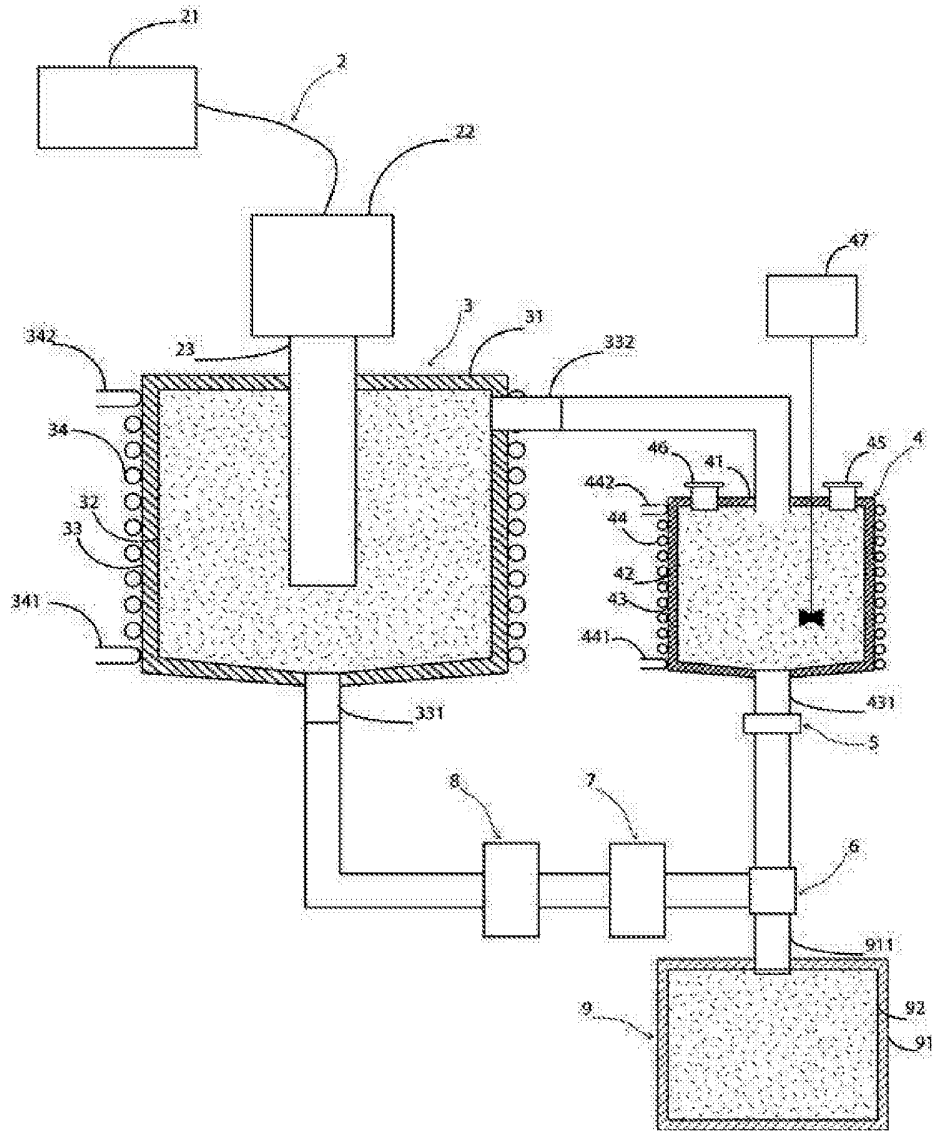


Fig. 2

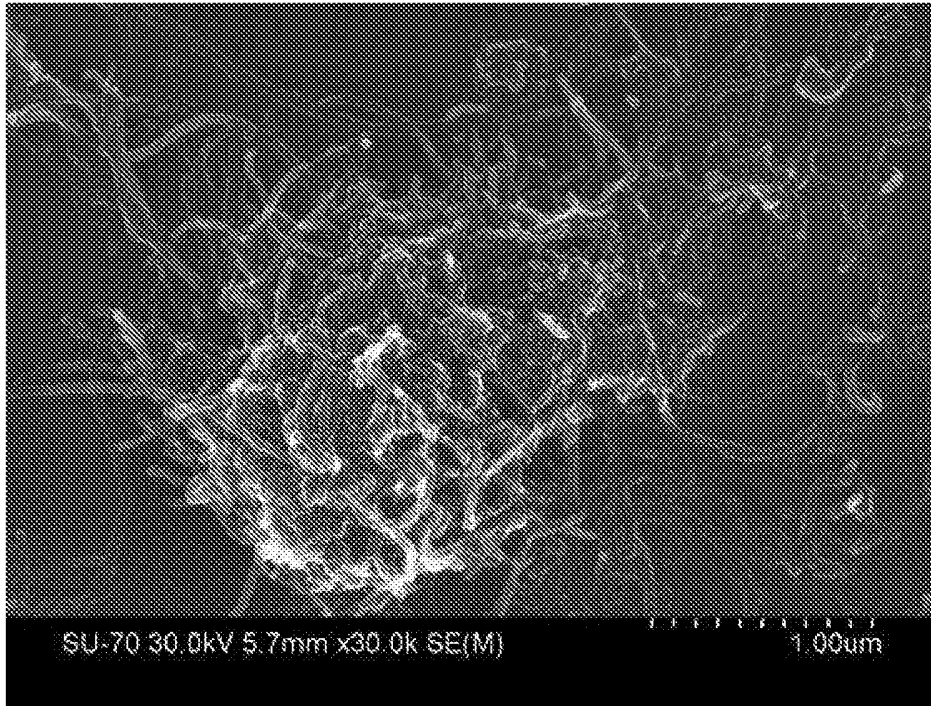


Fig. 1A

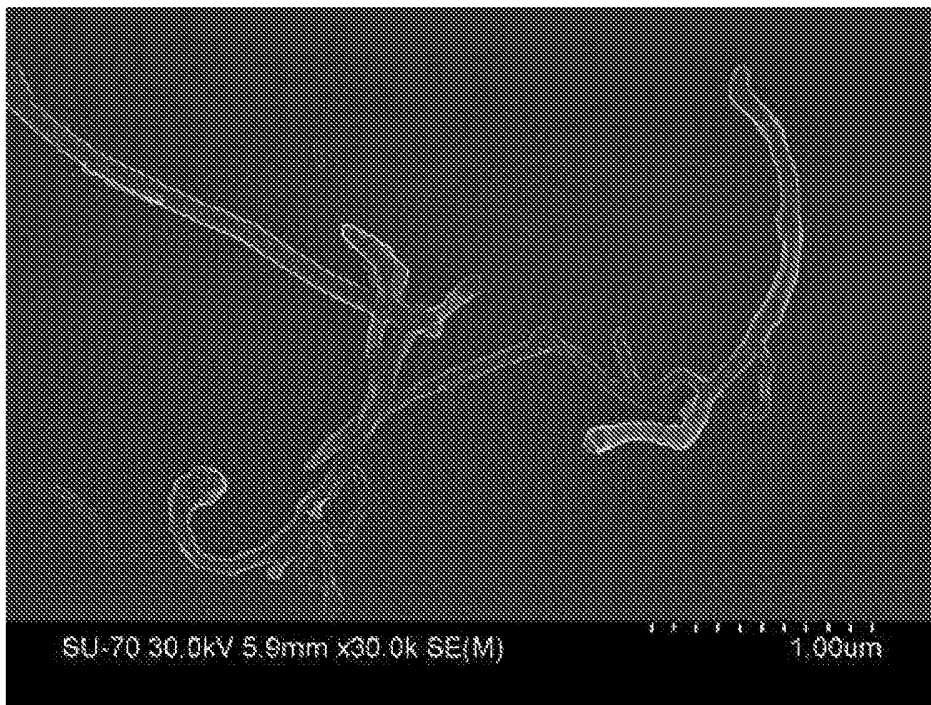


Fig. 1B

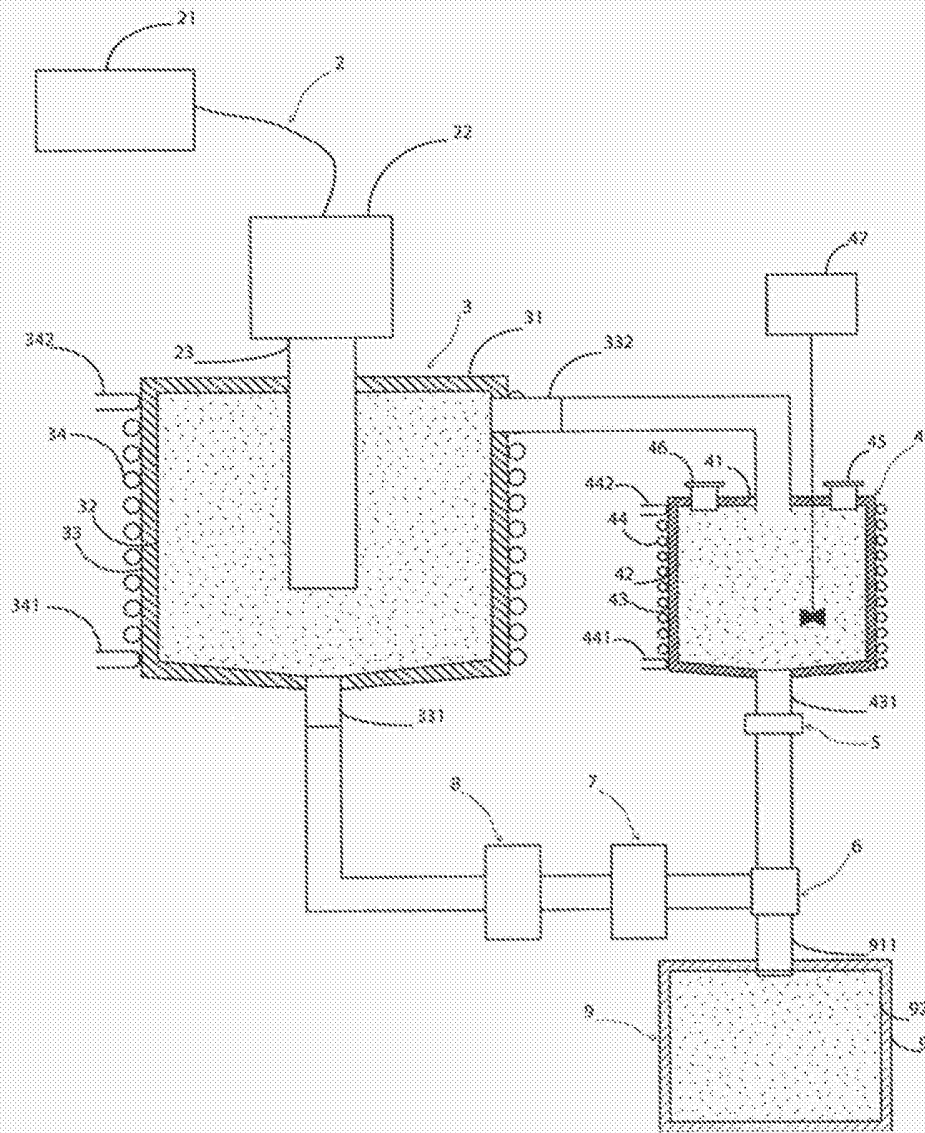


Fig. 2

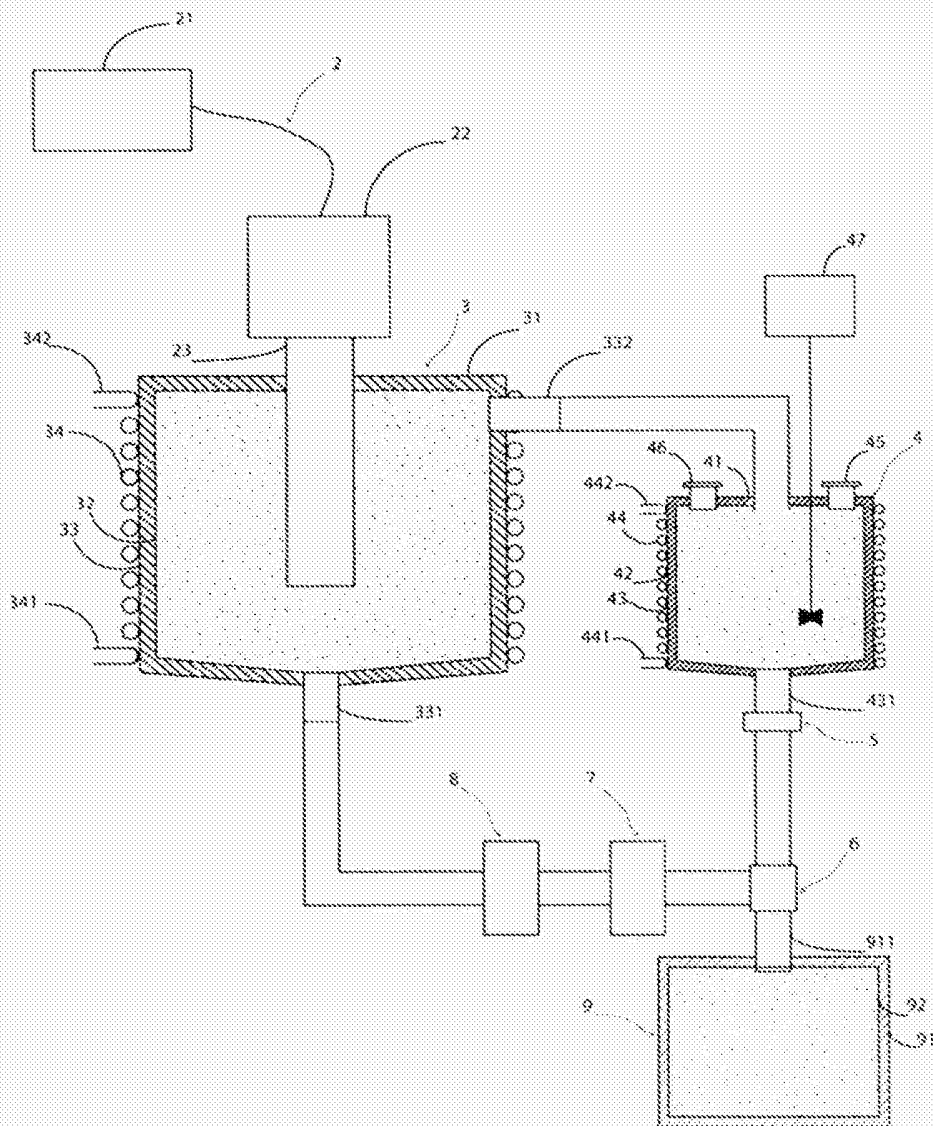


Fig. 2

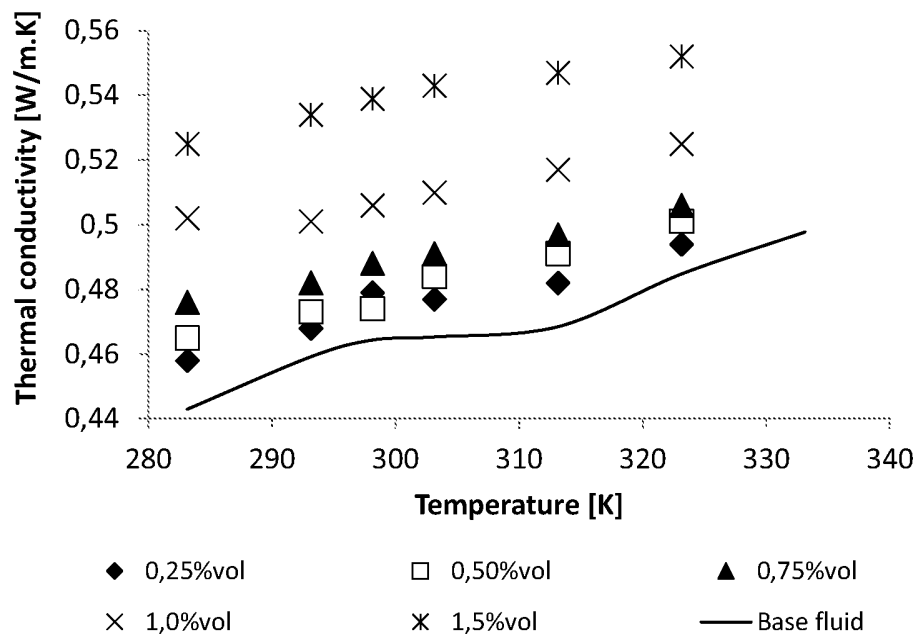


Fig. 3A

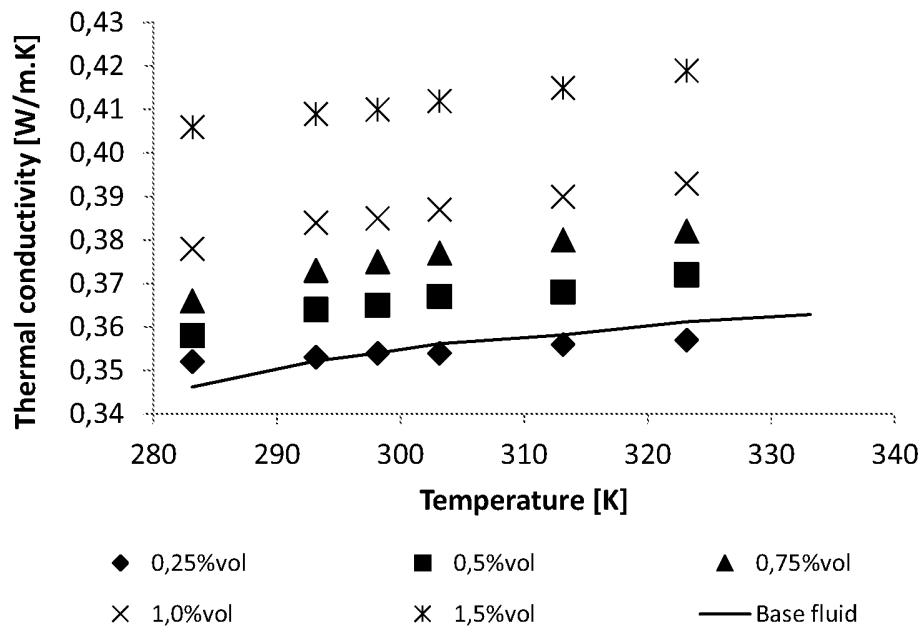


Fig. 3B

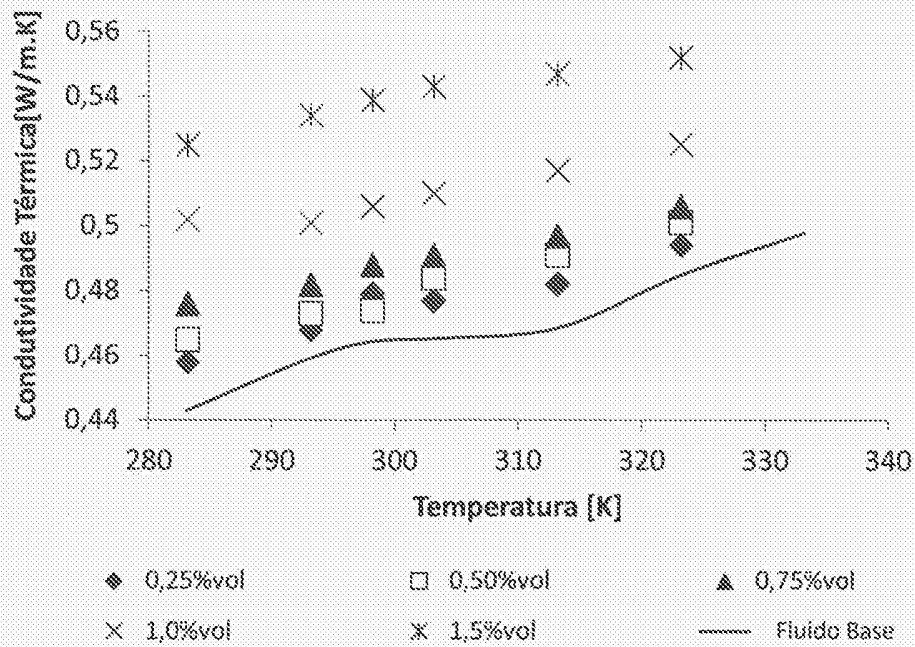


Fig. 3A

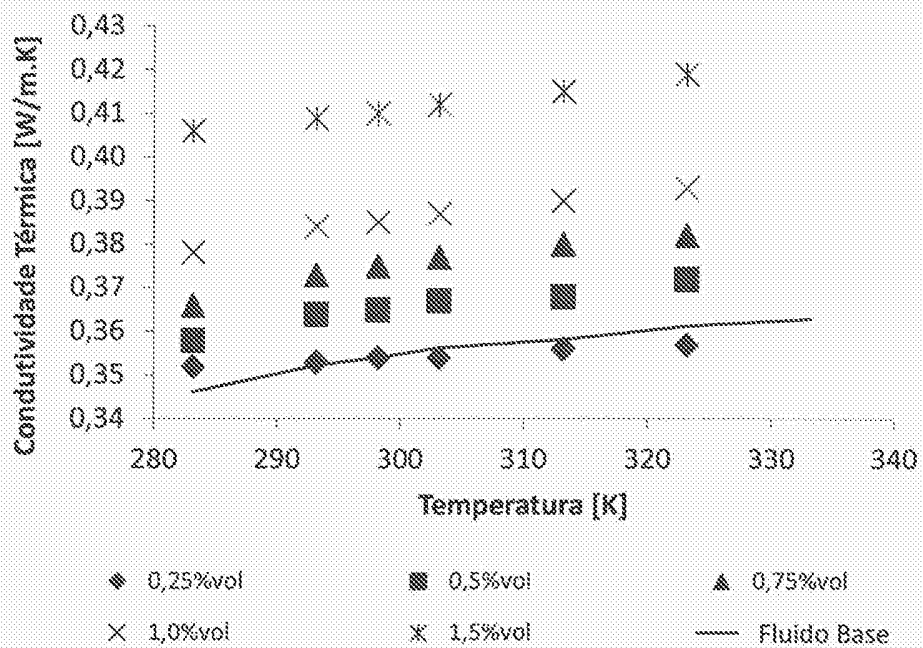


Fig. 3B

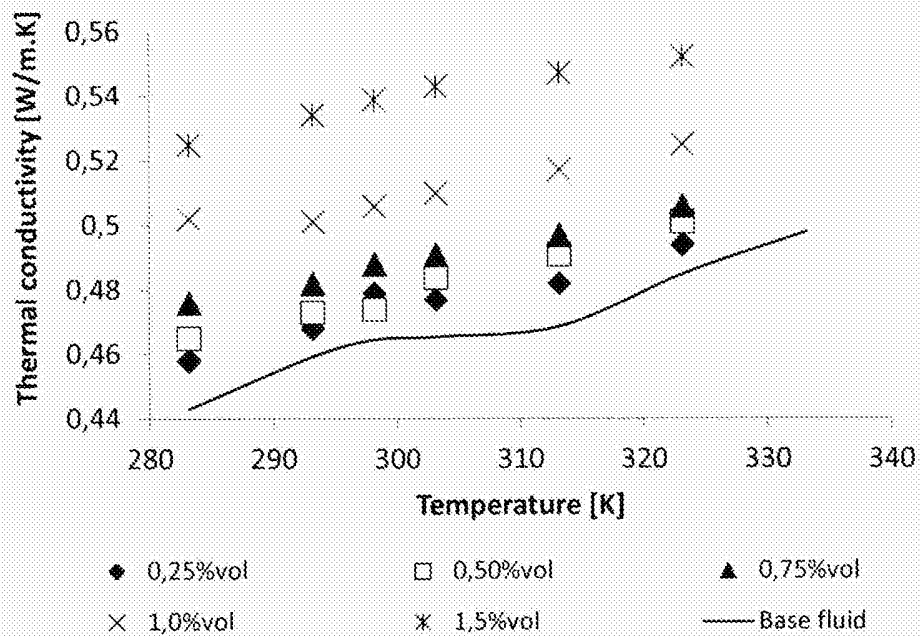


Fig. 3A

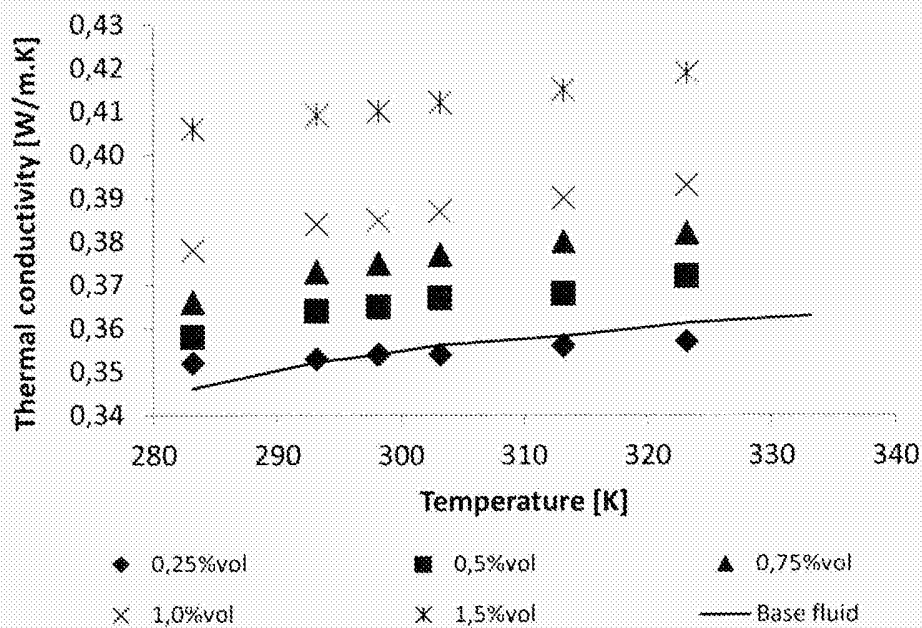


Fig. 3B

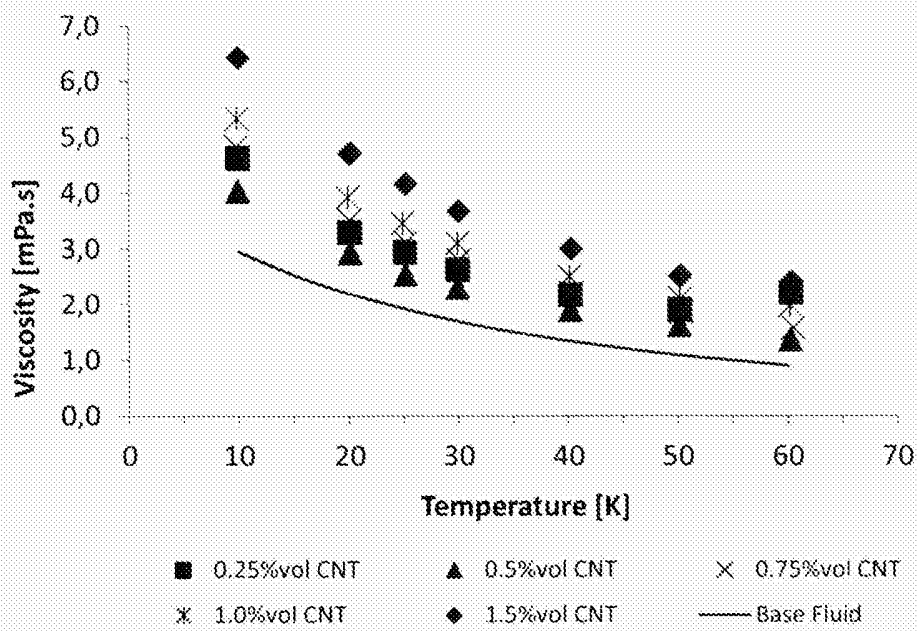


Fig. 4A

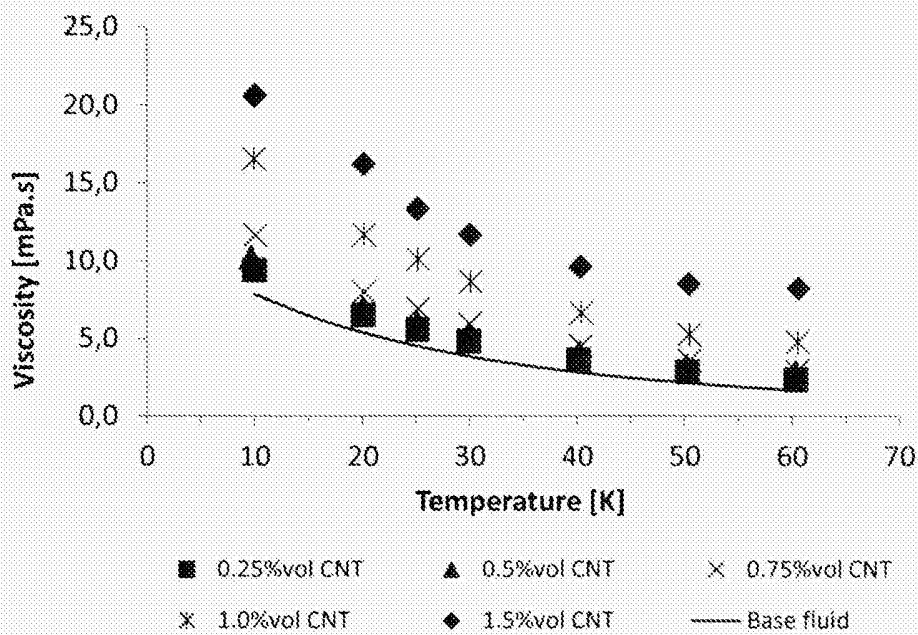


Fig. 4B

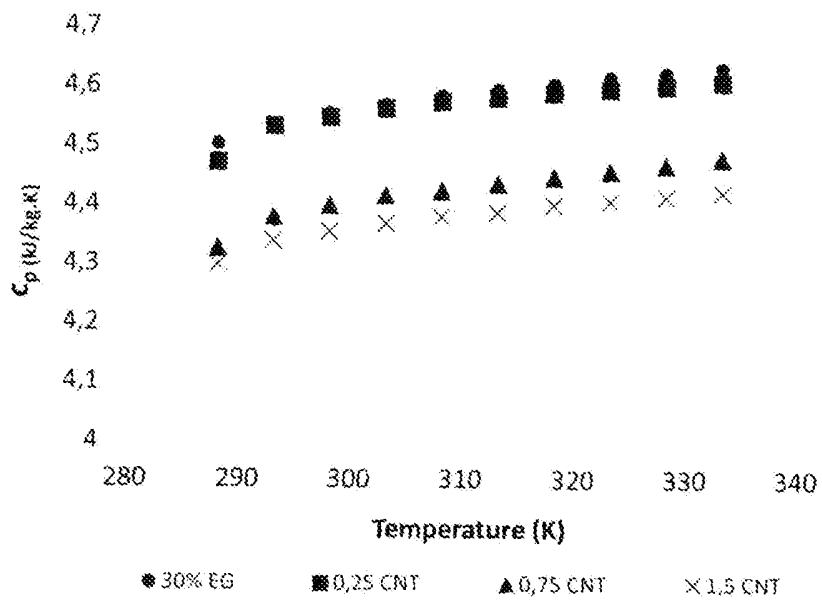


Fig. 5A

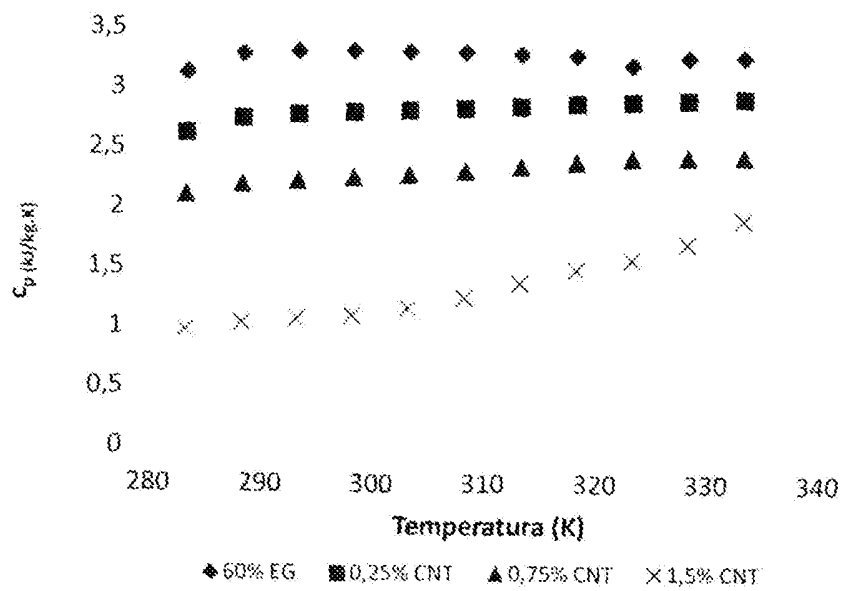


Fig. 5B

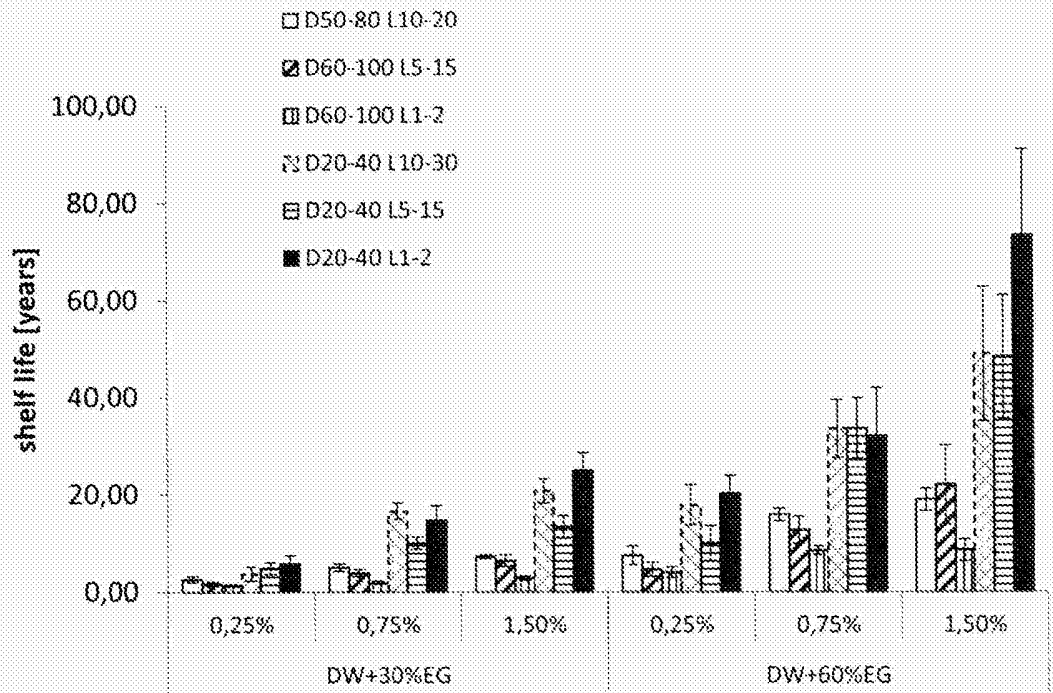


Fig. 6

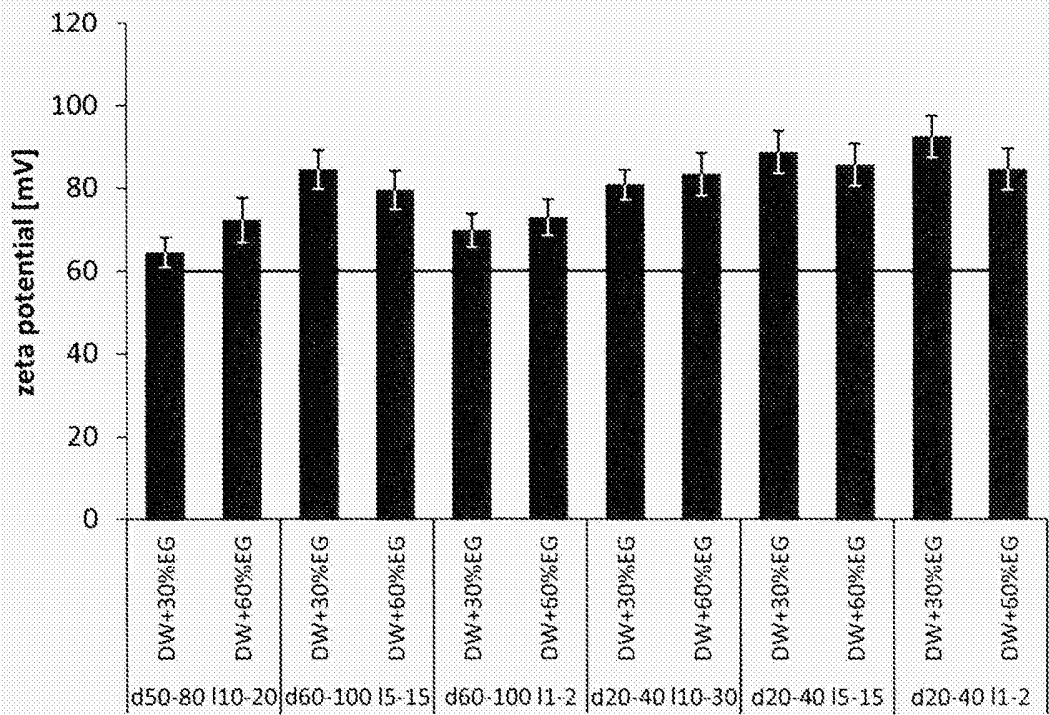


Fig. 7

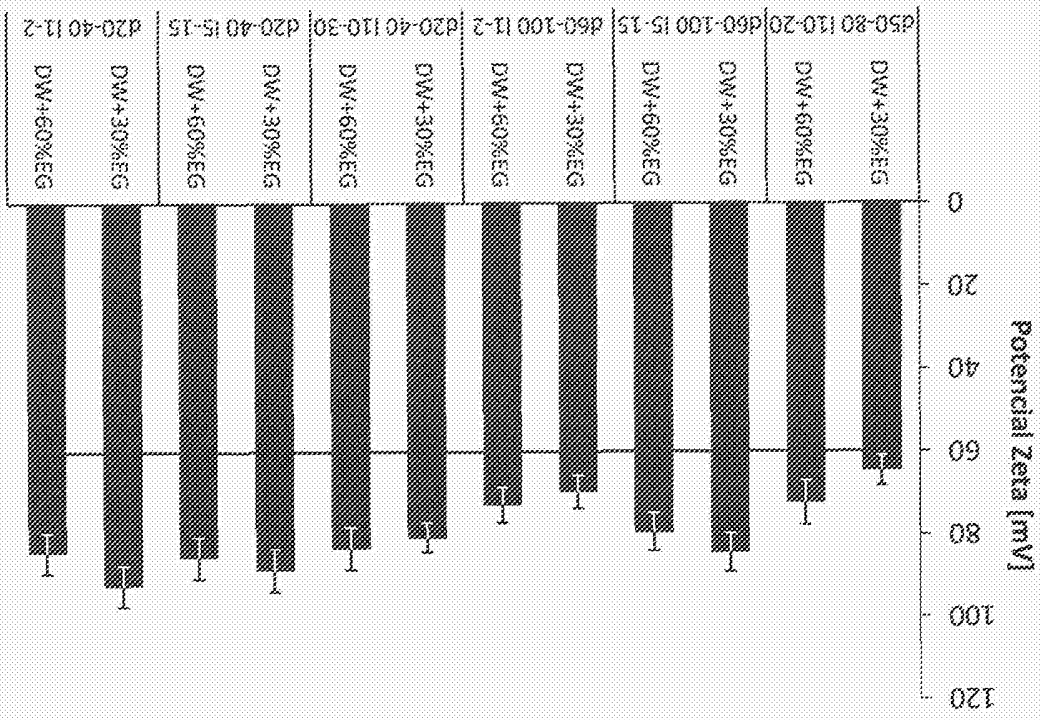


Fig. 7e

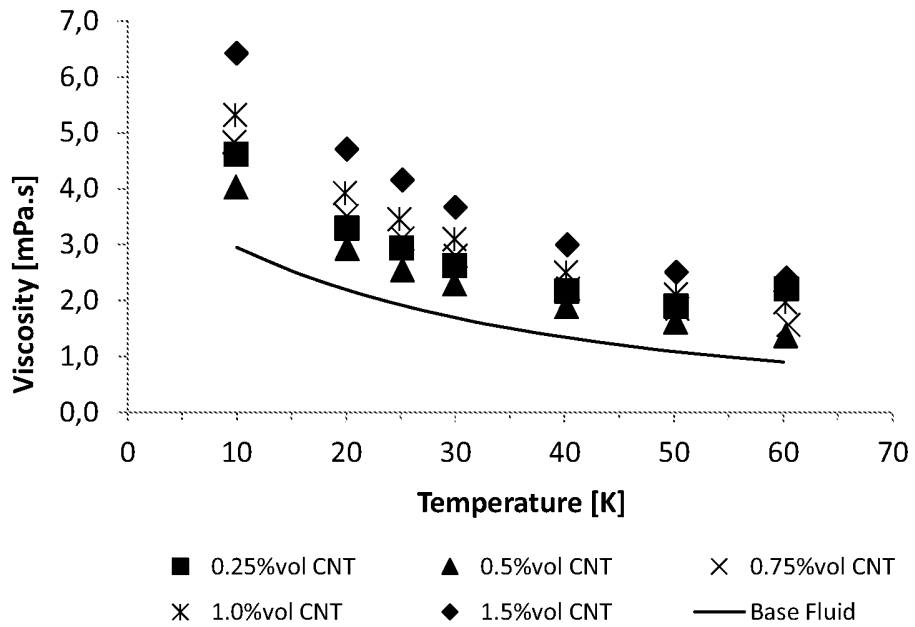


Fig. 4A

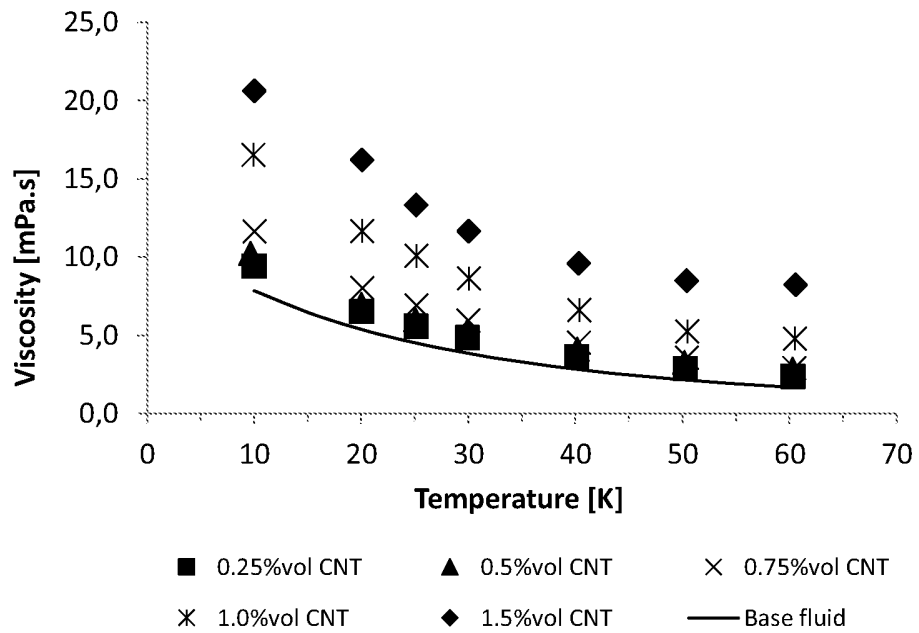


Fig. 4B

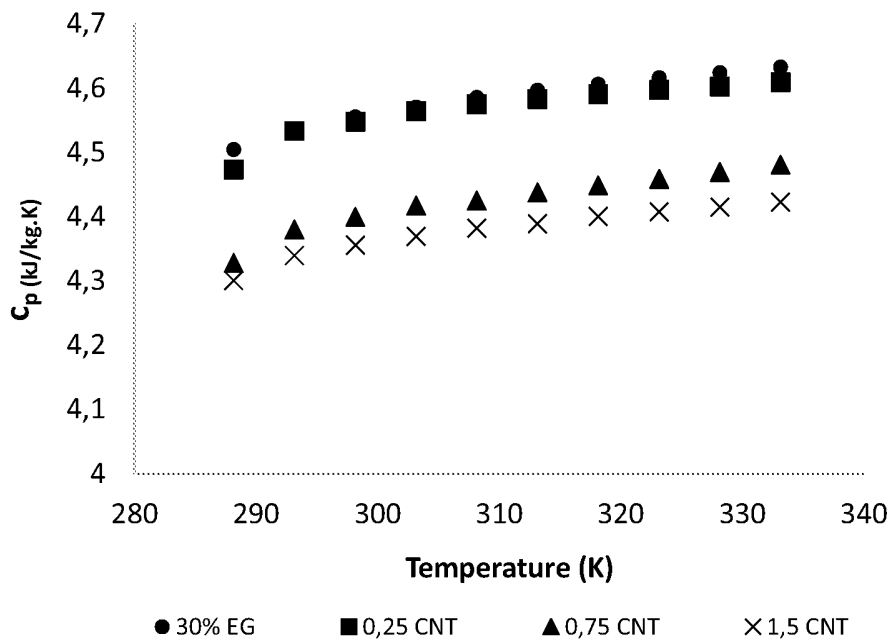


Fig. 5A

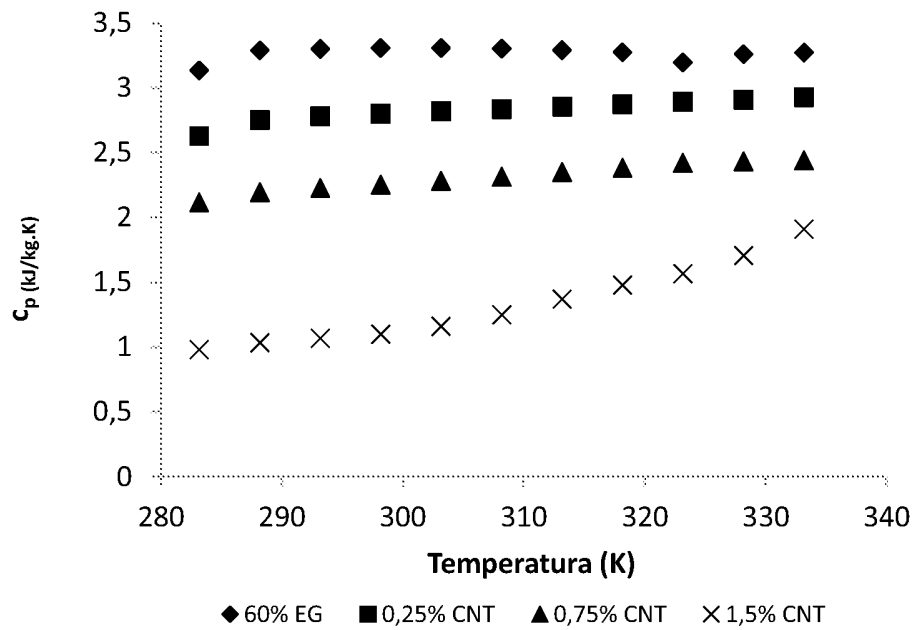


Fig. 5B

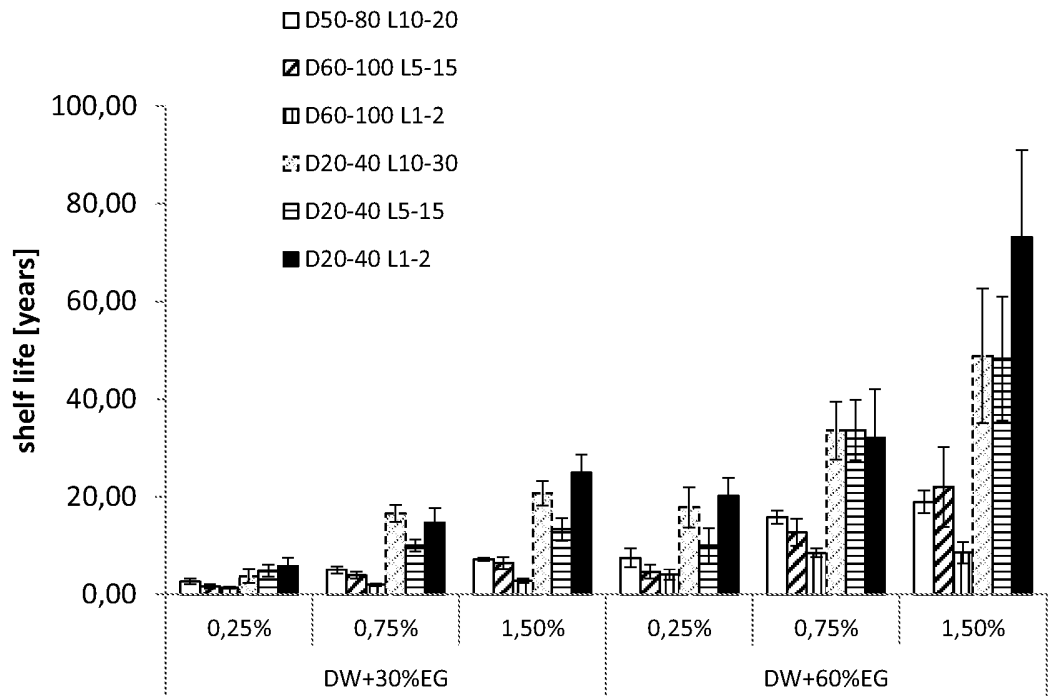


Fig. 6

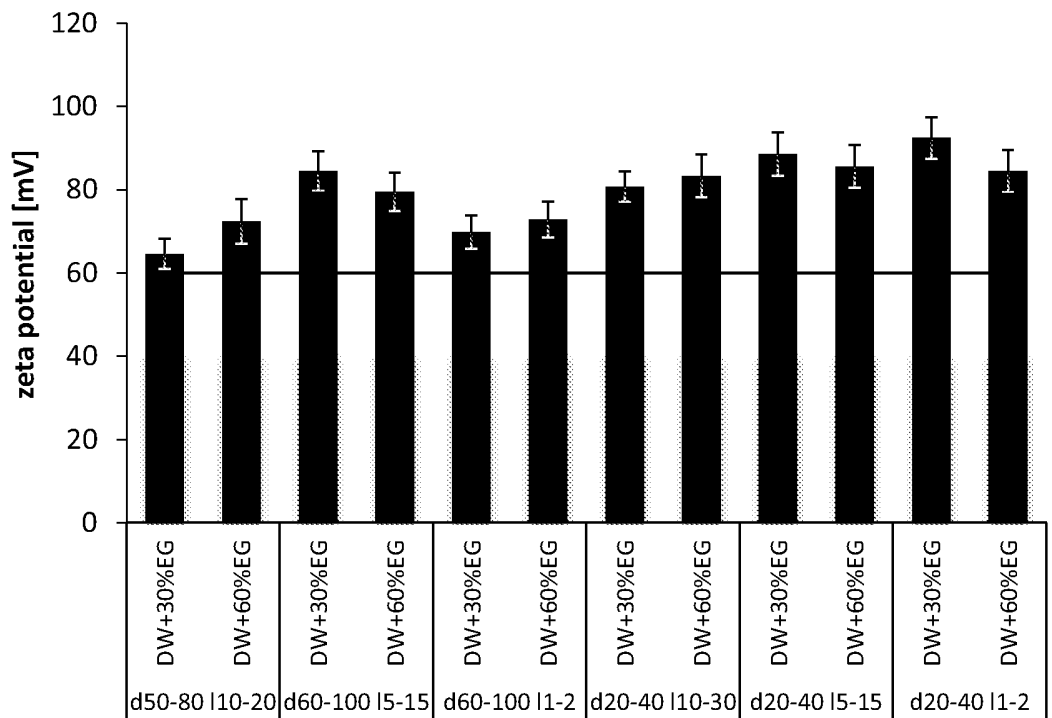


Fig. 7

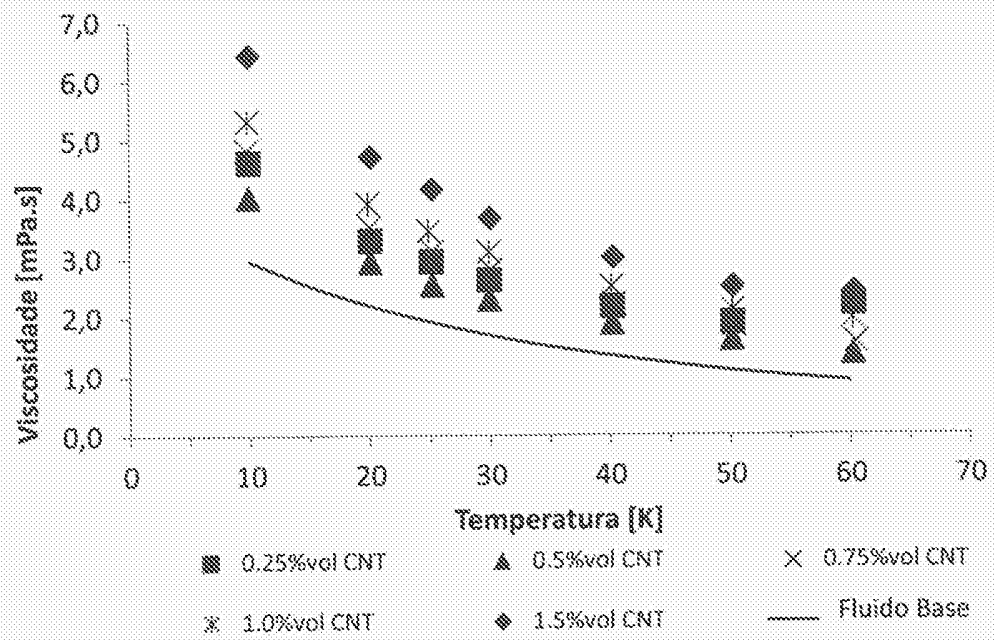


Fig. 4A

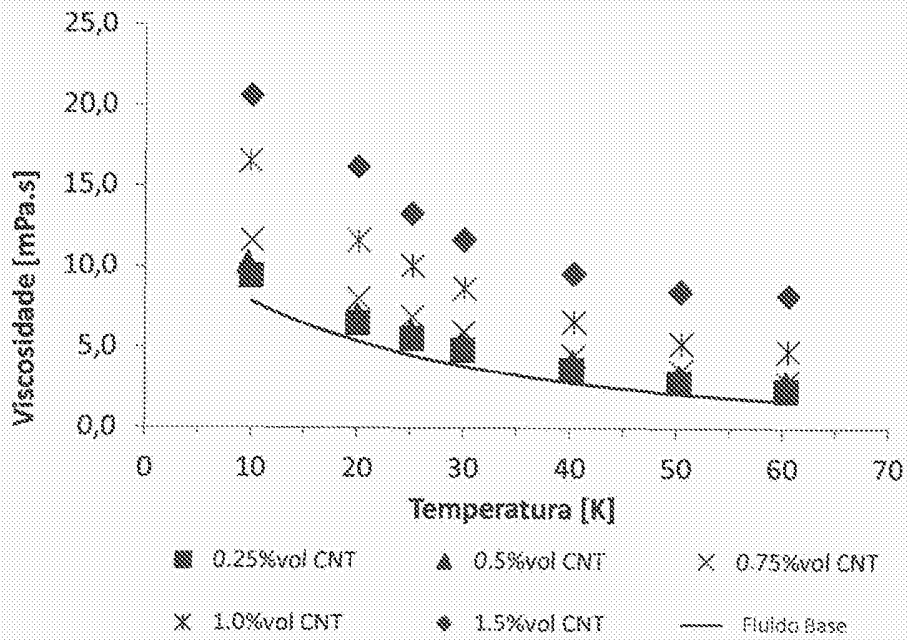


Fig. 4B

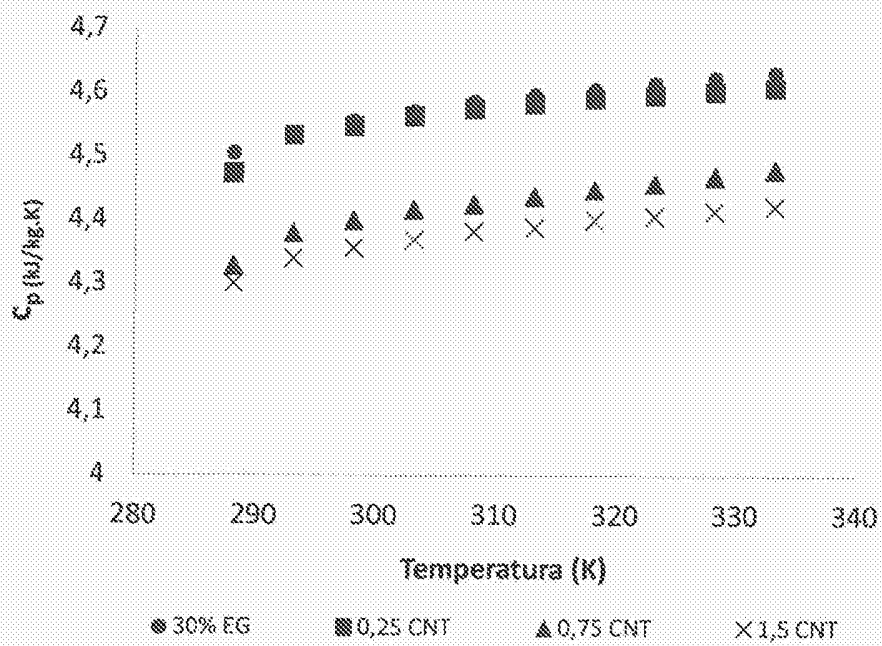


Fig. 5A

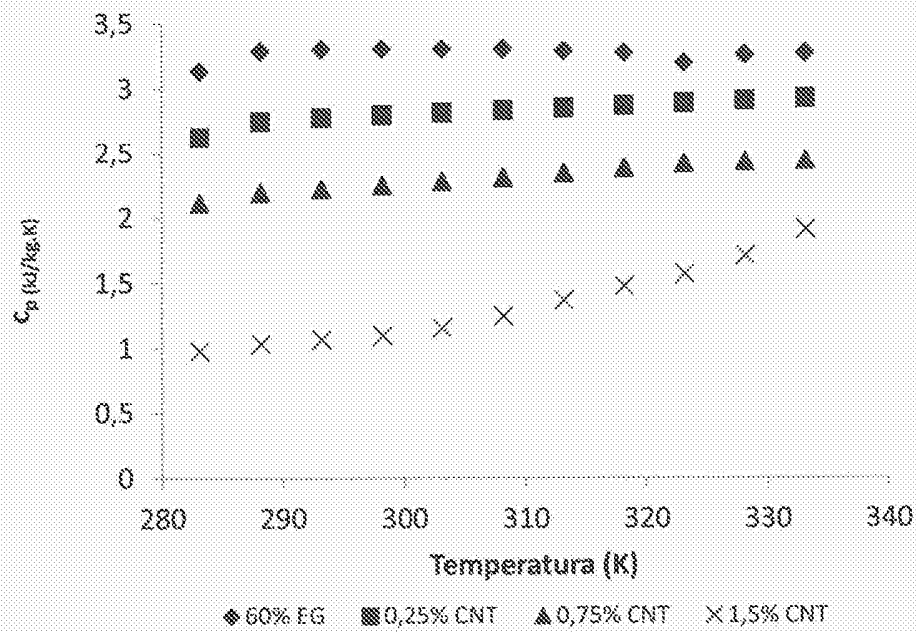


Fig. 5B

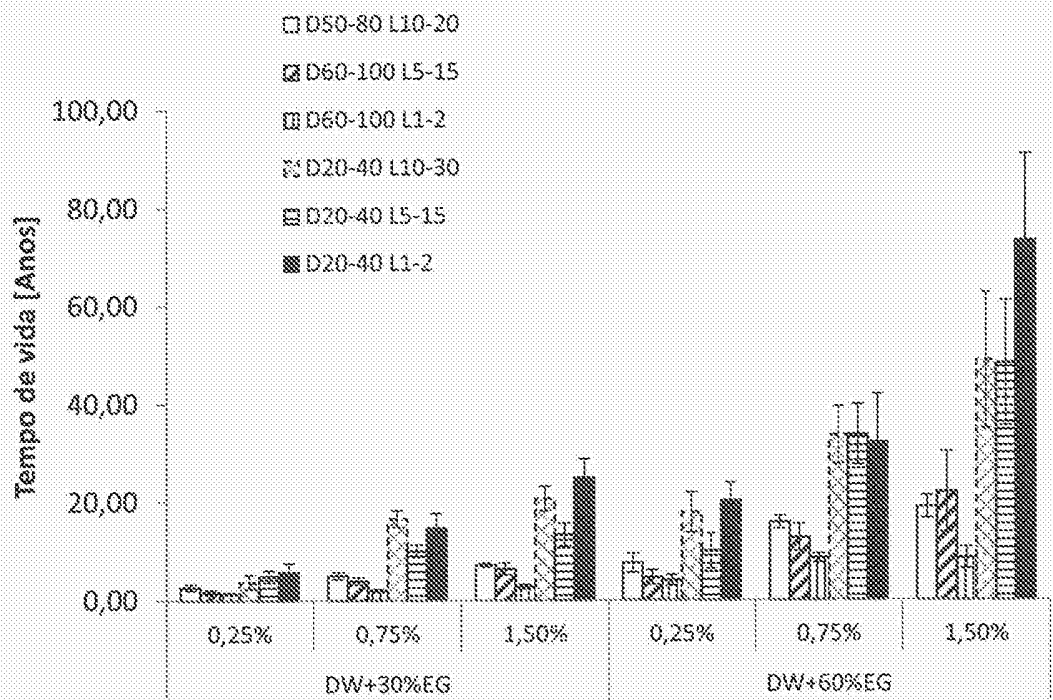


Fig. 6