



UNIVERSITA' POLITECNICA DELLE MARCHE

FACOLTA' DI INGEGNERIA

Corso di Laurea in Ingegneria Meccanica

DIPARTIMENTO DI INGEGNERIA INDUSTRIALE E SCIENZE MATEMATICHE

**RACCOLTA DI DATI SPERIMENTALI DI TENSIONE SUPERFICIALE DI
NANOFLUIDI DISPONIBILI NELLA LETTERATURA SCIENTIFICA**

**COLLECTION OF EXPERIMENTAL SURFACE TENSION DATA OF
NANOFLUIDS AVAILABLE IN THE SCIENTIFIC LITERATURE**

Relatore: Chiar.mo/a

Prof. Ing. Gianluca Coccia

Tesi di Laurea di:

Antonio Coccia

A.A. 2023 / 2024

INDICE

INTRODUZIONE	VIII
CAPITOLO 1) I NANOFUIDI	1
1.1. Definizione	1
1.2. Storia e sviluppo	1
1.3. Classificazione dei nanofluidi	3
1.4. Metodologie di produzione dei nanofluidi	4
1.5. Meccanismi di stabilità dei nanofluidi	6
1.6. Metodi di valutazione della stabilità	8
1.7. Applicazione dei nanofluidi in campo meccanico ed energetico	10
1.7.1. Riduzione dell'attrito	11
1.7.2. Sigillatura magnetica	11
1.7.3. Accumulo energetico	11
CAPITOLO 2) PROPRIETÀ TERMOFISICHE DEI NANOFUIDI	13
2.1. La densità	13
2.2. Conducibilità termica	14
2.3. Conducibilità elettrica	15
2.4. Viscosità	16
2.5. Tensione superficiale	16
2.6. Effetto della stabilità sulle proprietà termofisiche e sul trasferimento di calore dei nanofluidi	17
2.6.1. Effetto della Stabilità sulla Densità	17
2.6.2. Effetto della Stabilità sulla Viscosità	18
2.6.3. Effetto della Stabilità sulla Conducibilità Termica	18
2.6.4. Effetto della Stabilità sulla Capacità Termica Specifica	19
CAPITOLO 3) ANALISI DELLA TENSIONE SUPERFICIALE NEI NANOFUIDI	20
3.1. Nanofluidi con fluido di base PG60/H2O40	24
3.1.1. Nanofluidi a base di ossido di alluminio	25
3.1.2. Nanofluidi a base di biossido di silicio	26
3.1.3. Nanofluidi a base di biossido di titanio	27
3.1.4. Nanofluidi a base di ossido di zinco	27
3.2. Nanofluidi con fluido base EG	28

3.2.1. Nanofluidi a base di nitruri	28
3.2.2 Nanofluidi a base di biossido di titanio	32
CAPITOLO 4) CONCLUSIONI	37
BIBLIOGRAFIA.....	39

INDICE DELLE FIGURE

Figura 1. Crescita delle pubblicazioni scientifiche sui nano fluidi [2].....	2
Figura 2. Metodo di sintetizzazione <i>one step</i> [2].....	5
Figura 3. Metodo di sintetizzazione <i>two step</i> [2].....	6
Figura 4. Metodo di valutazione della stabilità (sedimentazione) [10].....	8
Figura 5. Tensione superficiale vs temperatura dei nanofluidi aventi come fluido di base PG60+H2O40.....	22
Figura 6. Tensione superficiale vs temperatura dei nanofluidi aventi come fluido di base EG.....	23
Figura 7. Tensione superficiale di tutti i nanofluidi presenti nel dataset vs temperatura del dataset.....	23
Figura 8. Variazione della tensione superficiale al variare della concentrazione per Al2O3 contenete nanoparticelle con diametro di 20 nm e 45 nm.	25
Figura 9. Variazione della tensione superficiale al variare della concentrazione per SiO2 contenete particelle con diametro di 20 nm e 30 nm.	26
Figura 10. Variazione della tensione superficiale per TiO2.	27
Figura 11. Variazione della tensione superficiale al variare della concentrazione per ZnO contenete particelle con diametro di 36 nm e 50 nm di diametro.	28
Figura 12. Tensione superficiale vs concentrazione volumetrica di AlN20 E AlN50 analizzata mediante il metodo della goccia pendente.	29
Figura 13. Tensione superficiale vs concentrazione volumetrica di AlN20 e AlN50 analizzata mediante il metodo di Nouy.	29
Figura 14. Tensione superficiale vs concentrazione volumetrica di Si3N420 e SiN480 analizzata mediante il metodo di Nouy.	30
Figura 15. Tensione superficiale vs concentrazione volumetrica di Si3N420 Si3N480 analizzata mediante metodo della goccia pendente.	30
Figura 16. Tensione superficiale vs concentrazione volumetrica di TiN20 e TiN50 analizzata mediante metodo di Nouy.....	31
Figura 17. Tensione superficiale vs concentrazione volumetrica di TiN20 e TiN50 analizzata mediante metodo della goccia pendente.	31

Figura 18. Confronto dei valori di tensione superficiale per i nanofluidi TiO₂A-EG, TiO₂M1-EG e funzione della concentrazione volumetrica delle nanoparticelle a 20°C.	33
Figura 19. Confronto dei valori di tensione superficiale per i nanofluidi TiO₂A-EG, TiO₂M1-EG e TiO₂M2-EG in funzione della concentrazione volumetrica delle nanoparticelle a 10 °C.....	33
Figura 20. Confronto dei valori di tensione superficiale per i nanofluidi TiO₂A-EG, TiO₂M1-EG e TiO₂M2-EG in funzione della concentrazione volumetrica delle nanoparticelle a 25°C.....	34
Figura 21. Confronto dei valori di tensione superficiale per i nanofluidi TiO₂A-EG, TiO₂m1-EG e TiO₂M2-EG in funzione della concentrazione volumetrica delle nanoparticelle a 30°C.....	34
Figura 22. Confronto dei valori di tensione superficiale per i nanofluidi TiO₂A-EG, TiO₂M1-EG e TiO₂M2 in funzione della concentrazione volumetrica delle nanoparticelle a 35°C.....	35
Figura 23. Confronto dei valori di tensione superficiale per i nanofluidi TiO₂A-EG, TiO₂M1-EG e TiO₂M2-EG in funzione della concentrazione volumetrica delle nanoparticelle a 40°C.....	35
Figura 24. Confronto dei valori di tensione superficiale per i nanofluidi TiO₂A-EG, TiO₂M1-EG e TiO₂M2-EG in funzione della concentrazione volumetrica delle nanoparticelle a 45°C.....	36

INDICE DELLE TABELLE

Tabella 1. Tabella di elaborazione dei dati relativi ai nanofluidi.....	21
--	-----------

NOMENCLATURA

Simboli latini:

A: spectral absorbance

c: concentrazione delle particelle (mole/litre)

Dp: diametro particelle (nm)

I: intensità del fascio di luce laser dopo il passaggio attraverso la sospensione colloidale (cd)

I₀: intensità della luce laser incidente (cd)

l: lunghezza del percorso della luce (cm)

T: temperatura (°C)

T_λ; Spectral transmittance (%)

Vt: velocità di sedimentazione (m/s)

X: distanza (cm)

Simboli greci:

μ: Viscosità dinamica (Pa s)

ρ_p: densità delle nano particelle (kg/m³)

ρ₀: densità del fluido di base (kg/m³)

τ: sforzo di taglio (Pa)

σ: tensione superficiale (mN/n)

ω: velocità angolare della centrifuga (rad/s)

Acronimi:

ANL: Argonne National Laboratory

CNT: nanotubo di carbonio

DLVO: Derjaguin-Landau-Verwey-Overbeek

EDL: doppio strato elettrico

EG: glicole etilenico

MWCNT: nanotubo di carbonio a pareti multiple

PG: glicole propilenico

TEM: Microscopia Elettronica a Trasmissione

INTRODUZIONE

La tesi pone come obiettivo quello di fornire una descrizione dei nanofluidi, con particolare attenzione anche al loro sviluppo e successivamente di valutare come la presenza di nanoparticelle, concentrate in una certa frazione di massa o di volume di fluido di base, alteri la tensione superficiale del fluido in corrispondenza di una certa temperatura.

Uno degli effetti più rilevanti dei nanofluidi è l'alterazione della tensione superficiale del fluido di base. La tensione superficiale è una proprietà fondamentale che influenza il comportamento dei fluidi, determinando, per esempio, la formazione delle gocce, la capillarità, e la bagnabilità delle superfici. Le nanoparticelle, a causa delle loro dimensioni ridotte e dell'alta area superficiale, interagiscono con le molecole del fluido di base, modificandone la tensione superficiale. Queste interazioni possono essere complesse e dipendono da vari fattori, tra cui la concentrazione delle nanoparticelle, la loro forma e dimensione, e la natura chimica del fluido di base e delle nanoparticelle stesse. Tenendo conto di quanto appena detto, i nanofluidi rappresentano una frontiera promettente nella scienza dei materiali, con un impatto significativo sulla tensione superficiale dei fluidi di base e applicazioni potenzialmente rivoluzionarie in vari campi tecnologici.

Il primo capitolo incentrerà lo studio nella descrizione di nanofluidi analizzando il loro sviluppo nel corso degli anni, valutando successivamente i meccanismi di produzione e di stabilità e concludendo con le varie applicazioni in campo meccanico ed energetico. Nel secondo capitolo della tesi verrà analizzato un aspetto fondamentale nella performance dei nano fluidi, ovvero la loro stabilità, che influisce sulla conducibilità termica e sulla capacità termica specifica. Nanofluidi stabili mostrano una conducibilità superiore e una capacità termica specifica ottimale rispetto a quelli instabili.

Nel terzo capitolo, ci si concentrerà sull'analisi della tensione superficiale nei nanofluidi, esaminando i metodi e le tecniche utilizzate per studiare questo fenomeno e l'effetto della temperatura sulla stessa. I risultati ottenuti durante il periodo di tirocinio, attraverso l'analisi di articoli scientifici, hanno permesso di creare un database che evidenzia gli effetti delle nanoparticelle nei fluidi di base, offrendo un quadro completo delle tecniche utilizzate per misurare la tensione superficiale, come il metodo dell'anello di du Nouy e il metodo della goccia pendente.

Nel quarto ed ultimo capitolo verranno trattate le conclusioni soffermandosi sui risultati principali ottenuti dallo studio e sui possibili sviluppi futuri nell'applicazione dei nanofluidi.

CAPITOLO 1

I NANOFIUIDI

1.1. Definizione

I nanofluidi sono materiali compositi solido-liquido costituiti da nanoparticelle solide o nanofibre con dimensioni tipicamente di 1-100 nm, sospese in un liquido. Sono stati proposti circa un decennio fa, come una via per superare le prestazioni dei liquidi per il trasferimento di calore date le loro ottime proprietà termiche.

Queste proprietà termiche non sono solo di interesse accademico, poiché renderebbero i nanofluidi promettenti per applicazioni nella gestione termica, ma anche per utilizzi medici, quali la terapia del cancro. Inoltre, la nanotecnologia viene utilizzata o considerata per l'uso in molte applicazioni mirate a fornire forniture e usi di energia più puliti ed efficienti.

Sebbene molte di queste applicazioni potrebbero non influenzare direttamente la trasmissione dell'energia, ciascuna ha il potenziale per ridurre la necessità di elettricità, combustibile distillato di petrolio o gas naturale che altrimenti sarebbe trasportato attraverso il sistema di trasmissione dell'energia. La natura interdisciplinare della ricerca sui nanofluidi presenta una grande opportunità per l'indagine e la scoperta della nanotecnologia [1,2].

1.2. Storia e sviluppo

L'introduzione della nanoscienza e della tecnologia si basa sulla famosa frase “*C'è tanto spazio in fondo*”, del fisico vincitore del premio Nobel Richard Feynman nel 1959¹.

La ricerca sui nanofluidi è iniziata negli anni '90 ed è cresciuta rapidamente grazie ai progressi nella nanotecnologia, termine utilizzato per la prima volta dallo scienziato Norio Taniguchi nel 1974, che ha descritto la nanotecnologia come una tecnologia che

¹ Il 29 dicembre del 1959, in occasione del convegno annuale della American Physical Society, Feynman presentò una relazione dal titolo “*C'è un sacco di spazio là in fondo*”. Il problema analizzato era quello della “manipolazione e del controllo delle cose su piccolissime scale”, ciò che oggi si chiama *nanotecnologia*.

progetta materiali a dimensioni nanometriche. Da allora, il principale obiettivo della ricerca sui nanofluidi è stato sviluppare fluidi per il trasferimento di calore superiori.

I nanofluidi sono stati inizialmente studiati per le loro proprietà termofisiche superiori, come l'aumento della conducibilità termica, la capacità termica specifica, la viscosità e la densità. Con il passare degli anni, le applicazioni dei nanofluidi si sono estese oltre il trasferimento di calore. Sono stati studiati per l'uso nel raffreddamento di motori e trasformatori, nei sistemi di riscaldamento e raffreddamento degli edifici, nella refrigerazione e persino in ambito biomedico e spaziale, tanto che lo studio dei nano fluidi inizia a conquistare l'attenzione di molti ricercatori nel mondo [2].

La nanotecnologia moderna ha permesso la produzione di nanoparticelle metalliche e non metalliche di dimensioni medie (inferiori a 100 nm). Le proprietà meccaniche, ottiche, elettriche, magnetiche e termiche delle nanoparticelle sono migliori di quelle dei materiali tradizionali con strutture a grana grossa. Riconoscendo l'opportunità di applicare la nanotecnologia nell'ingegneria termica, Stephen Choi e i suoi colleghi presso l'ANL (Argonne National Laboratory) proposero il concetto di nanofluidi nel 1994 e indagarono questioni relative ai fondamenti e alle applicazioni dei nano fluidi [3].

Negli ultimi anni l'interesse per l'argomento è arrivato a un livello tale che, solo nel 2011, sono stati pubblicati circa 700 articoli di ricerca in cui il termine nanofluido è stato utilizzato mostrando una vertiginosa crescita dal 2006.

La continua ricerca sui nanofluidi si concentra sul miglioramento delle loro proprietà

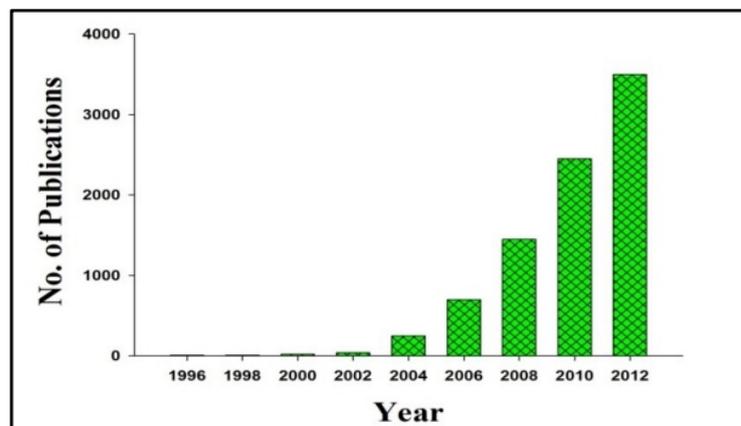


Figura 1. Crescita delle pubblicazioni scientifiche sui nano fluidi [2].

termiche e sulla comprensione dei meccanismi alla base del loro comportamento, con l'obiettivo di sviluppare modelli teorici che possano spiegare e prevedere accuratamente le prestazioni dei nanofluidi in diverse condizioni operative.

Questa panoramica dimostra come i nanofluidi rappresentino una frontiera promettente nel campo della nanoscienza e della tecnologia termica, con un potenziale significativo per rivoluzionare le tecnologie di gestione termica e di trasferimento di calore in molteplici settori [3].

1.3. Classificazione dei nanofluidi

Basandosi sui tipi di nanoparticelle utilizzate per la sintesi dei nanofluidi, essi possono essere classificati in diverse categorie, all'interno delle quali queste nanoparticelle sono sospese in un fluido base, ad esempio acqua, metanolo, glicole etilenico, olio trasformatore, per la formazione del nanofluido. La selezione del nanofluido per qualsiasi applicazione dovrebbe considerare non solo il miglioramento delle sue proprietà fisiche ma anche la sua stabilità.

Tenendo conto di quanto detto, abbiamo quattro diverse categorie di nanofluidi:

- a base di metalli: le nanoparticelle metalliche (Cu, Ag, Au) sono sospese nel fluido base per preparare il nano fluido a base di metalli. Ad esempio, studiando la stabilità e la conduttività termica delle nano particelle Ag rivestite di acido oleico in un mezzo oleoso, è stata riportata una durata di stabilità di 720 ore [4];
- a base di ossidi metallici: vengono utilizzate le nanoparticelle di ossidi metallici meno costose (TiO₂, Fe₃O₄, ZnO, Al₂O₃). Pertanto, il tipo di nanofluido più utilizzato è quello a base di ossidi metallici, che ha diverse gamme di stabilità a seconda del tipo di nanofluido e del metodo di preparazione;
- a base di carbonio: apportano un miglioramento delle proprietà termiche rispetto al fluido base, tuttavia, il loro costo elevato ne limita l'utilizzo. La maggior parte degli articoli sui nanofluidi a base di carbonio (Grafene, GO, CNT) hanno discusso della loro conduttività termica o elettrica, solo pochi articoli hanno analizzato gli aspetti relativi alla stabilità in diversi fluidi base (acqua, glicole etilenico, glicole propilico, paraffina liquida) [5]. Essi hanno riportato una stabilità di 1440 ore.

- ibridi/misti a base di metalli: il nanofluido ibrido è una categoria nuova di nanofluido in cui più di un tipo di nanoparticella viene combinato in un nanofluido, con il risultato di avere proprietà termiche superiori rispetto ai nanofluidi composti da un solo tipo di nanoparticella. Un tipo di nano fluido ibrido è il nanofluido a doppio strato idrossido, che combina due o tre ioni metallici (sia ioni metallici bivalenti che trivalenti) in una singola nanoparticella. La stabilità dei nanofluidi ibridi può essere migliorata utilizzando tecniche di stabilizzazione specifiche e una combinazione di metodi di preparazione a una o due fasi. La scelta del metodo di preparazione e delle tecniche di stabilizzazione è cruciale per ottenere nanofluidi con elevate prestazioni e lunga durata.

In sintesi, la selezione del tipo di nanofluido per una specifica applicazione deve tenere conto delle proprietà fisiche migliorate e della stabilità nel tempo. Ogni categoria di nanofluido presenta vantaggi e sfide uniche, rendendo essenziale una valutazione dettagliata in base alle esigenze specifiche dell'applicazione [6].

1.4. Metodologie di produzione dei nanofluidi

I nanofluidi sono sintetizzati utilizzando due metodi di base ovvero: il metodo *one step* e con il metodo *two step*.

Il metodo *one step* si riferisce alla preparazione del nanofluido direttamente nel fluido di base, senza la necessità di diversi passaggi intermedi come essiccazione, stoccaggio e dispersione delle nanoparticelle nel fluido base. La stabilità del nanofluido preparato utilizzando questa tecnica è superiore rispetto a quella valutata mediante il metodo *two step*.

Questa metodologia elimina la possibilità di agglomerazione delle particelle durante il processo di essiccazione.

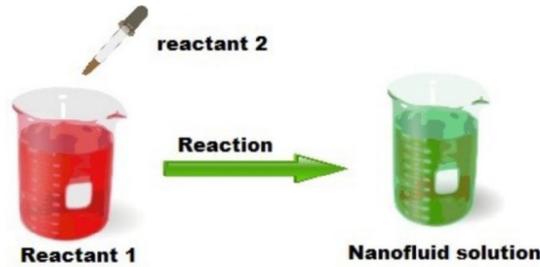


Figura 2. Metodo di sintetizzazione *one step* [2].

I principali vantaggi nell'utilizzo del metodo *one step* sono:

- Viene eseguita la sintesi della nanoparticella e la sua dispersione nel fluido base contemporaneamente;
- Si evitano lo stoccaggio, l'essiccazione e il trasporto delle particelle limita la probabilità di aggregazione delle particelle;
- Il nanofluido stabile può essere preparato senza alcun stabilizzante aggiuntivo;
- C'è un maggiore controllo sulla dimensione e sulla forma delle nanoparticelle durante processo di sintesi.

Nonostante ciò, il metodo sopra citato ha anche degli svantaggi da considerare:

- Il nanofluido può essere preparato solo in batch e a bassa velocità quantità;
- Il metodo di sintesi è di natura costosa;
- I reagenti non reagiti rimasti nel prodotto finale possono creare un problema durante l'applicazione.

Il metodo *two step* è il più utilizzato nella preparazione dei nanofluidi. Lo svantaggio principale di questa tecnica è il controllo alla tendenza di agglomerazione da parte delle particelle che può essere mantenuta sotto controllo mediante implementazioni di ultrasuoni e vibrazioni. Questo metodo di sintesi dei nanofluidi prevede due distinte fasi di preparazione;

- a) preparazione ed essiccazione delle nano particelle;
- b) dispersione delle nano particelle nel fluido di base mediante uso fisico (agitatore magnetico, omogeneizzatore ad alta pressione, ultrasonificazione) e chimico (elettrostatico, sterico, elettrosterico)

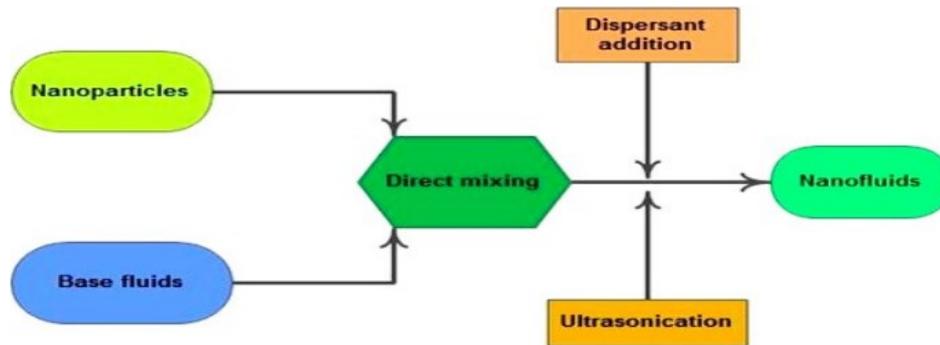


Figura 3. Metodo di sintetizzazione *two step* [2].

Un vantaggio notevole del metodo *two step* è che, avendo due fasi, esso è ideale per una produzione su larga scala e che permette di ridurre notevolmente i costi.

Elementi notevolmente a sfavore, invece, sono i seguenti:

- Le nanoparticelle preparate con questo metodo sono più soggette all'agglomerazione;
- Per stabilizzare il nanofluido per una durata più lunga è necessaria l'applicazione; frequente di ultrasuoni, omogeneizzazione o aggiunta di stabilizzante;
- Il controllo sulla dimensione e sulla forma delle particelle durante la sintesi è limitato;
- Le nanoparticelle tendono anche ad agglomerarsi durante lo stoccaggio o periodo di essiccazione [6,7,8].

1.5. Meccanismi di stabilità dei nanofluidi

La dispersione stabile dei nanofluidi per un certo periodo è fondamentale per le loro applicazioni pratiche. Prima di analizzare i vari sistemi di stabilizzazione è fondamentale descrivere la teoria DLVO.

La teoria DLVO (Derjaguin-Landau-Verwey-Overbeek) è una teoria che descrive le forze di interazione tra particelle colloidali sospese in un fluido. Questa teoria combina due tipi principali di forze: forze di attrazione di van der Waals, le quali derivano dalle interazioni tra dipoli indotti o permanenti nelle molecole delle particelle e tendono a far

avvicinare le particelle tra loro, causando l'aggregazione; forze di repulsione elettrostatica, che sono dovute alla presenza di cariche superficiali sulle particelle che si respingono reciprocamente quando le particelle si avvicinano. La repulsione è influenzata dalla doppia barriera elettrica formata dagli ioni adsorbiti sulla superficie delle particelle nel fluido circostante [9].

La teoria DLVO analizza l'equilibrio tra queste forze per determinare la stabilità di una sospensione colloidale. In pratica, la stabilità è raggiunta quando le forze repulsive elettrostatiche superano le forze attrattive di van der Waals, prevenendo l'aggregazione delle particelle e mantenendo la dispersione stabile.

Secondo la teoria DLVO, nel liquido ci sono forze di attrazione e repulsione tra le particelle. La stabilità dei nanofluidi dipende dal bilanciamento di queste forze: quando la repulsione è maggiore dell'attrazione, le particelle rimangono disperse; altrimenti, tendono ad aggregarsi.

Esistono tre principali meccanismi per stabilizzare i nanofluidi:

1. Stabilizzazione elettrostatica: Le particelle cariche si respingono elettrostaticamente, prevenendo l'aggregazione. Questo effetto si ottiene aumentando la carica superficiale delle particelle, ad esempio regolando il pH o aggiungendo elettroliti, aumentando così la barriera di potenziale tra di esse.
2. Stabilizzazione sterica: Viene utilizzata quando la stabilizzazione elettrostatica è insufficiente, come nelle alte concentrazioni di particelle. Aggiungendo polimeri o tensioattivi non ionici, si formano strati che impediscono alle particelle di avvicinarsi troppo, riducendo le forze di attrazione e migliorando la stabilità.
3. Stabilizzazione elettrosterica: Combina gli effetti delle stabilizzazioni elettrostatica e sterica. I polimeri ionici adsorbiti sulle particelle creano una doppia barriera, elettrostatica e sterica, che aumenta la repulsione tra le particelle, mantenendole disperse.

La stabilità dei nanofluidi può essere regolata modificando la forza di repulsione tra le particelle. Un sistema stabile è caratterizzato da un equilibrio tra forze stabilizzanti e fattori che causano la sedimentazione. Elettroliti e polimeri adsorbiti sulle particelle possono fornire stabilità, ma se presenti in eccesso, possono portare alla sedimentazione delle particelle.

In sintesi, la stabilizzazione dei nanofluidi è ottenuta bilanciando le forze di attrazione e repulsione tra le nanoparticelle attraverso diversi meccanismi, assicurando che rimangano disperse nel liquido per un periodo prolungato [8].

1.6. Metodi di valutazione della stabilità

Per valutare la stabilità dei nanofluidi vengono utilizzate diverse tecniche: la sedimentazione e centrifugazione, la misurazione del potenziale zeta, la misurazione dell'assorbanza e della trasmittanza spettrale, il metodo 3ω , la microscopia elettronica a trasmissione e la diffusione dinamica della luce.

La sedimentazione è la tecnica più utilizzata per la valutazione della stabilità. Essa si basa sulla formazione di sedimento sul fondo della colonna liquida a causa della gravità. Più tempo impiega il nanofluido per formare il precipitato, maggiore sarà la stabilità dello stesso nanofluido.

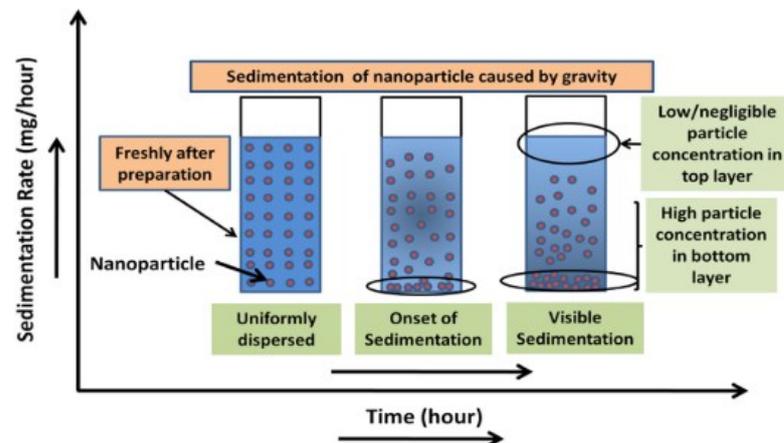


Figura 4. Metodo di valutazione della stabilità (sedimentazione) [10].

La tecnica della centrifugazione è un'alternativa alla tecnica della sedimentazione, poiché richiede meno tempo per valutare la stabilità del nanofluido. In questo metodo, la forza centrifuga è molto più forte della normale forza gravitazionale, cosa che accelera il processo di sedimentazione.

La Figura 4., sopra riportata, illustra la valutazione della stabilità mediante sedimentazione. La velocità terminale di sedimentazione (V_t) per una nanoparticella sferica e liscia in una centrifuga si determina considerando la legge di Stokes² e utilizzando la seguente espressione:

$$V_t = \frac{D_p^2 (\rho_p - \rho_o) \omega^2 X}{18\mu} \quad (1)$$

Questa equazione evidenzia che dimensioni ridotte delle particelle, maggiore viscosità del fluido di base e differenza di densità tra nano particelle e fluido base sono elementi fondamentali per ottenere una maggiore stabilità del nanofluido.

È importante precisare che una riduzione delle dimensioni delle particelle aumenta l'energia superficiale, favorendo l'aggregazione delle particelle. Una velocità di sedimentazione più alta indica una sedimentazione più rapida delle nanoparticelle. Sia la tecnica della sedimentazione che quella della centrifugazione forniscono una valutazione quantitativa della stabilità, misurando il tempo di sedimentazione o l'altezza dello stato di sedimento nel tempo.

La misurazione del potenziale zeta è il secondo metodo che può essere utilizzato per valutare la stabilità dei nanofluidi. Una sospensione colloidale con un alto valore di potenziale zeta è stabile per natura, mentre una sospensione con un valore di potenziale zeta più basso tende ad agglomerarsi più velocemente ed è considerata instabile.

Un altro elemento utile alla valutazione della stabilità dei nano fluidi è la misurazione dell'assorbanza e della trasmittanza spettrale. Questo metodo di valutazione è utilizzato quando le nanoparticelle sospese nel fluido base ha un picco di assorbimento tra 190 e 1100 nm. La stabilità viene misurata controllando le caratteristiche del picco di assorbimento con uno spettrofotometro UV-VIS e osservando le variazioni nel tempo. La diminuzione dell'assorbanza nel tempo indica l'instabilità della sospensione del nanofluido.

²Descrive la forza di resistenza viscosa che agisce su una sfera che si muove attraverso un fluido viscoso. È utile a calcolare la velocità di sedimentazione delle particelle in un fluido.

L'assorbanza (A_λ) è proporzionale alla concentrazione di particelle nella soluzione:

$$A_\lambda = \log_{10}(I_0/I) = \alpha \times l \times c \quad (2)$$

La diminuzione della concentrazione di nanoparticelle nel tempo a causa della sedimentazione si riflette in una diminuzione del valore dell'assorbanza. Tuttavia, per nanofluidi con nanoparticelle di colore scuro e alta concentrazione, questo metodo risulta difficile da applicare.

Per la valutazione della stabilità può essere utilizzata anche la misurazione della trasmittanza (T_λ), correlata all'assorbanza (A_λ):

$$T_\lambda = I/I_0 \quad (3)$$

Il metodo del 3ω analizza la stabilità dei nano fluidi attraverso la variazione della conducibilità termica data dall'agglomerazione delle particelle e dalla sedimentazione. Questo metodo può essere utilizzato per nanofluidi che hanno un'ampia gamma di frazioni volumetriche. Esiste un grado ottimale di agglomerazione delle particelle che migliora la conducibilità termica, mentre un'ulteriore agglomerazione la riduce a causa del minor rapporto superficie/volume e dell'area effettiva di interazione termica.

Ultimo elemento utilizzato per osservare l'agglomerazione delle particelle nel nanofluido e la distribuzione delle dimensioni delle particelle è la Microscopia Elettronica a Trasmissione (TEM). Essa può essere utilizzata come misura alternativa della stabilità del nanofluido, fornendo un'immagine ad alta risoluzione e bidimensionale delle nanoparticelle sospese nel fluido di base [10].

1.7. Applicazione dei nanofluidi in campo meccanico ed energetico

Negli ultimi anni, i nanofluidi hanno rivoluzionato molti settori scientifici e industriali grazie alle loro proprietà. Questi fluidi innovativi, costituiti da nanoparticelle sospese in un fluido base, offrono vantaggi importanti in vari ambiti, tra cui la riduzione dell'attrito, la sigillatura magnetica e lo stoccaggio energetico.

1.7.1. Riduzione dell'attrito

Recentemente i nanofluidi hanno attirato molta attenzione per le loro eccellenti proprietà di riduzione dell'attrito. Le nanoparticelle presenti nei nanofluidi formano una pellicola protettiva con bassa durezza e modulo elastico sulla superficie usurata, conferendo al nanofluido le sue ottime proprietà lubrificanti. I lubrificanti avanzati, infatti, migliorano la produttività attraverso risparmio energetico e maggiore affidabilità dei sistemi ingegneristici. La ricerca tribologica si concentra sulla riduzione dell'attrito e dell'usura e le nanoparticelle si sono dimostrate particolarmente efficaci grazie alla loro capacità di carico, riduzione dell'attrito e resistenza a pressioni estreme [11].

1.7.2. Sigillatura magnetica

I fluidi magnetici rappresentano una classe particolare di nanofluidi, utilizzati in guarnizioni rotanti magnetiche liquide che sfruttano le proprietà magnetiche delle nanoparticelle per funzionare con bassa manutenzione e minime perdite, in una vasta gamma di applicazioni. Queste guarnizioni offrono una soluzione efficiente per la sigillatura di ambienti e gas pericolosi, garantendo alta affidabilità e lunga durata. I fluidi magnetici, o ferromagnetici, sono sospensioni colloidali stabili di piccole particelle magnetiche come la magnetite (Fe_3O_4). Le loro proprietà possono essere modificate variando le dimensioni delle particelle e adattando il loro rivestimento superficiale per soddisfare i requisiti di stabilità colloidale dei con liquidi vettori polari e non polari. Rispetto alla sigillatura meccanica, quella magnetica è una soluzione economica per sigillare ambienti e gas pericolosi in apparecchiature rotative industriali ad alta velocità, con basse perdite di potenza per attrito, lunga durata e alta affidabilità [11].

1.7.3. Accumulo energetico

Con l'aumento della domanda energetica e la necessità di ridurre l'impatto ambientale, lo sviluppo di sistemi di accumulo energetico è diventato molto importante. La capacità di immagazzinare energia termica, sia come calore sensibile che latente, è essenziale per una gestione efficiente dell'energia, in particolare nel caso del calore di scarto e

dell'energia solare. L'accumulo del calore latente è uno dei metodi più efficienti e che ha ricevuto maggiori benefici con l'introduzione dei nanofluidi.

La differenza temporale tra produzione e consumo di energia ha reso fondamentale lo sviluppo di sistemi di stoccaggio dell'energia termica. La gestione efficiente dell'energia, con particolare attenzione alla conservazione del calore di scarto e dell'energia solare, è diventata una priorità nell'industria e negli edifici. L'energia solare, con il suo minimo impatto ambientale, è una delle migliori fonti di energia rinnovabile. Tuttavia, l'efficienza dei collettori solari convenzionali, come quelli per il riscaldamento dell'acqua, è limitata dalle proprietà di assorbimento dei fluidi di lavoro utilizzati.

Recentemente, questa tecnologia è stata innovata combinandola con le emergenti tecnologie dei nanofluidi e delle sospensioni di nanoparticelle liquide, creando una nuova classe di collettori solari basati sui nanofluidi. Questi collettori offrono un notevole miglioramento delle prestazioni grazie alle superiori proprietà di assorbimento dei nanofluidi rispetto ai fluidi convenzionali [11].

CAPITOLO 2

PROPRIETÀ TERMOFISICHE DEI NANOFUIDI

L'innovazione nel campo dei fluidi ingegnerizzati ha visto negli ultimi decenni l'emergere dei nanofluidi, una classe avanzata di fluidi che integrano nanoparticelle in un fluido base convenzionale. Questo processo di dispersione di nanoparticelle porta alla formazione di un nuovo tipo di fluido con proprietà termofisiche migliori rispetto al fluido base originale.

Alcune proprietà termofisiche, quali densità, conducibilità termica, conducibilità elettrica, viscosità e tensione superficiale, subiscono delle modifiche che portano a un miglioramento delle prestazioni dei nanofluidi in applicazioni di trasferimento di calore. Il termine "effettivo" è utilizzato per descrivere le proprietà termofisiche dei nanofluidi, come viscosità effettiva e densità effettiva, per distinguere queste caratteristiche da quelle del fluido base. L'incorporazione di nanoparticelle nel fluido base non solo aumenta la conducibilità termica, ma influenza anche la viscosità e il calore specifico, determinando un miglioramento del trasferimento di calore convettivo. La varietà dei nanomateriali, così come la loro concentrazione, purezza, forma e dimensione, giocano un ruolo importante nel determinare l'entità delle variazioni nelle proprietà termofisiche. Questo avanzamento tecnologico potrà essere applicato in molti settori, come il raffreddamento elettronico, l'industria automobilistica, e i sistemi di riscaldamento e raffreddamento industriale, dove l'efficienza termica è fondamentale [12,13].

2.1. La densità

Una delle prime proprietà termofisiche, per valutare il trasferimento di calore dei nanofluidi, è la densità, definita come la massa per unità di volume. È interessante analizzare come essa varia in base alla concentrazione e alla temperatura. La caduta di pressione e la potenza di pompaggio dipendono dalla densità e dalla viscosità di qualsiasi fluido. La densità della sospensione sintetizzata è stata misurata utilizzando un densimetro (Mettler Toledo DE-40). I principali metodi di misurazione si basano sulla

misurazione della forza che si verifica quando si immerge una sonda di misurazione o un campione solido. Analizzando la densità a diverse concentrazioni e temperature, si può notare come essa aumenta con l'aumento della concentrazione e diminuisce con l'aumento della temperatura [14].

2.2. Conducibilità termica

La conducibilità termica è una proprietà fondamentale che determina la capacità di un materiale di trasferire calore. Questa proprietà permette di migliorare le prestazioni termiche dei fluidi di lavoro e viene definita come il rapporto tra il flusso di calore e un gradiente di temperatura locale. Numerosi studi sperimentali hanno portato allo sviluppo di modelli e correlazioni empiriche per prevedere la conducibilità termica delle sospensioni, basati su fattori come lo strato interfacciale e il movimento browniano. Questi studi considerano il tipo di nanofluido, le sue proprietà chimiche, la forma e le dimensioni delle sue nano particelle.

La conducibilità termica varia tra solidi, liquidi e gas, a seconda della struttura fisica, della composizione chimica e dello stato del materiale. Nei solidi, il calore si trasferisce attraverso l'energia vibratoria e rotazionale delle molecole, il movimento traslazionale degli elettroni liberi e le vibrazioni dei punti reticolari nelle strutture cristalline. Nei metalli, la conducibilità termica totale è data dalla somma della conducibilità termica dovuta ai portatori di carica liberi e al moto vibratorio delle strutture cristalline.

Per misurare la conducibilità termica dei nanofluidi, vengono utilizzati analizzatori come il KD2 Pro e il TC3010. È essenziale che il nanofluido sia stabile e privo di sedimentazione delle particelle durante la misurazione. Le tecniche comuni per misurare la conducibilità termica includono:

- il metodo del filo caldo transiente: un filo riscaldato elettricamente viene inserito nel campione da analizzare. Il filo funge sia da elemento riscaldante che da sensore di temperatura;
- il metodo dell'oscillazione della temperatura: si basa sull'applicazione di una temperatura oscillante a una superficie del campione;
- il metodo del 3-omega: utilizza un riscaldatore a film sottile posizionato sulla superficie del campione. Viene applicata una corrente alternata al riscaldatore, generando un riscaldamento periodico a frequenza doppia rispetto alla frequenza

della corrente applicata. La variazione di temperatura indotta genera una risposta a frequenza tripla (3ω) nella resistenza del riscaldatore, che può essere misurata per determinare la conducibilità termica del campione.

La conducibilità termica dei nanofluidi è influenzata da diversi fattori, quali la concentrazione volumetrica delle nanoparticelle, in cui un aumento delle prime aumenta la conducibilità; la dimensione e la forma delle nano particelle, per cui dimensioni più piccole e forme cilindriche migliorano la conducibilità termica; il tipo di fluido di base e la temperatura di lavoro, in cui la conducibilità aumenta all'aumentare della temperatura [15,16].

2.3. Conducibilità elettrica

La conducibilità elettrica è un'ulteriore proprietà termofisica dei nanofluidi, da tenere in considerazione date le sue numerose implicazioni.

L'aumento della concentrazione di nanoparticelle nei nanofluidi porta a una maggiore interazione tra di esse, migliorando la conducibilità elettrica. La conducibilità elettrica varia a seconda del tipo di nanoparticelle e delle proprietà del fluido base; essa aumenta con la concentrazione delle nano particelle. A basse concentrazioni, i nanofluidi a base di ZnO mostrano la conducibilità elettrica più alta.

L'aumento o il peggioramento della conducibilità elettrica nei nanofluidi dipende dalla formazione del doppio strato elettrico (EDL) e dalla stabilità del nanofluido. Quando le nanoparticelle sono disperse in un fluido base, la loro superficie si carica a causa dell'effetto EDL, trasferendo carica alla soluzione. Questo aumenta la conducibilità elettrica del nanofluido in base alla concentrazione delle nanoparticelle.

La stabilità del nanofluido è fondamentale, perché una buona dispersione delle nanoparticelle nel fluido base migliora la conducibilità elettrica e termica, mentre l'agglomerazione delle nanoparticelle, riduce questo effetto.

La misurazione della conducibilità elettrica è un metodo per valutare la stabilità dei nanofluidi, poiché una maggiore stabilità dei nanofluidi, con una dispersione uniforme delle nanoparticelle, porta a migliori proprietà termiche ed elettriche [14].

2.4. Viscosità

La viscosità rappresenta la resistenza di un fluido al moto ed è classificata in due tipi:

- Viscosità dinamica (μ): è il rapporto tra lo sforzo di taglio (τ) e il gradiente di velocità locale ($\gamma = \partial U / \partial y$), come espresso:

$$\mu = \frac{\tau}{\frac{\partial U}{\partial Y}} \quad (4)$$

- Viscosità cinematica (ν): è il rapporto tra la viscosità dinamica e la densità di un fluido.

I fluidi sono classificati in base al comportamento della loro viscosità dinamica rispetto al tasso di taglio in

- fluidi newtoniani: in cui la viscosità rimane costante, indipendentemente dal tasso di taglio (esempio acqua, olio motore, glicole etilenico);
- fluidi non newtoniani: in cui la viscosità varia con il tasso di taglio. Essi sono ulteriormente divisi in fluidi pseudo plastici (in cui la viscosità diminuisce all'aumentare del tasso di deformazione) e fluidi dilatanti (in cui la viscosità aumenta all'aumentare del tasso di deformazione).

Tutti i fluidi base sono newtoniani, ma l'aggiunta di nanoparticelle può rendere la miscela un fluido non newtoniano. L'aggiunta di nano particelle, inoltre, aumenta la viscosità del fluido base perché esse, dato che sono rigide, disturbano il flusso del fluido.

La viscosità è un parametro fondamentale per le prestazioni dei nanofluidi, poiché determina la potenza di pompaggio e l'usabilità dei nanofluidi. In aggiunta, la viscosità ha un impatto anche sul trasferimento di massa, influenzando il coefficiente di diffusione e la resistenza al trasporto nelle regioni bulk e interfacciali [15,17].

2.5. Tensione superficiale

La tensione superficiale è una forza che si sviluppa tra le molecole all'interfaccia tra due fluidi immiscibili e si manifesta sul piano dell'interfaccia stessa. All'interfaccia gas-liquido, le molecole all'interno del liquido si respingono a causa della loro disposizione ravvicinata. Al contrario, le molecole sulla superficie sono meno dense e tendono ad

attrarsi reciprocamente. Poiché metà dei vicini delle molecole liquide sulla superficie manca, l'interfaccia sperimenta una tensione e si comporta come una membrana tesa. Questa forza di attrazione intermolecolare tra molecole adiacenti viene anche considerata come l'energia superficiale per unità di area dell'interfaccia. La tensione superficiale è espressa in forza per unità di lunghezza, come millinewton/metro o dyne/centimetro. L'introduzione di particelle nel liquido influenza la tensione superficiale, poiché le particelle apportano cambiamenti a livello molecolare: l'aggiunta di particelle, sostanze chimiche o tensioattivi può modificare la tensione superficiale. Le misurazioni più comuni della tensione superficiale riportate in letteratura sono per l'interfaccia liquido-aria.

La tensione superficiale svolge un ruolo cruciale in molte applicazioni di trasferimento di calore, in particolare nella bollitura e nella condensazione, dove si formano bolle creando interfacce tra il liquido e il vapore [15].

2.6. Effetto della stabilità sulle proprietà termofisiche e sul trasferimento di calore dei nanofluidi

Le proprietà termofisiche sono fondamentali per il trasferimento di calore nei nanofluidi e dipendono dalle caratteristiche colloidali e morfologiche delle nanoparticelle. La stabilità dei nanofluidi, ossia la dispersione stabile delle nanoparticelle nei fluidi ospitanti, è un fattore che influisce su queste proprietà e, di conseguenza, sul trasferimento di calore. È importante analizzare quindi gli effetti della stabilità su densità, viscosità, conducibilità termica e capacità termica specifica dei nano fluidi.

2.6.1. Effetto della Stabilità sulla Densità

Pochi studi si sono occupati dell'effetto della stabilità sulla densità dei nanofluidi. I tensioattivi utilizzati per stabilizzare i nanofluidi aumentano la densità complessiva. Misurando la densità di nanofluidi contenenti nanotubi di carbonio (CNT) in acqua a diverse temperature (20°C, 30°C e 40°C) con SDBS come stabilizzante, si vede come la densità rimane costante per ogni temperatura, ma aumenta con l'inclusione delle nanoparticelle. L'aggiunta di etilenglicole aumenta la stabilità e la densità dei nanofluidi

a base di MWCNT in acqua, ottenendo una massima stabilità di 36 giorni senza agglomerazione a un rapporto acqua-etilenglicole di 50:50 [18].

2.6.2. Effetto della Stabilità sulla Viscosità

Analizzando l'effetto della stabilità sulla viscosità di nanofluidi contenenti CeO₂ ed etilenglicole (EG) in acqua a diverse velocità di rotazione, si vede come i nanofluidi CeO₂ hanno poca stabilità e la viscosità è diminuita nel tempo, mentre i nanofluidi di allumina-acqua hanno mostrato una migliore stabilità con viscosità costante. Esaminato la viscosità dei nanofluidi di Al₂O₃ in acqua, con una dispersione stabile attraverso sonificazione, riduce la viscosità rispetto a quella misurata dopo due settimane dalla preparazione. Inoltre, l'aggregazione delle nanoparticelle provoca comportamenti viscosi anomali rispetto ai modelli teorici. Prendendo in considerazione la dimensione degli aggregati di nanoparticelle, la viscosità aumenta con l'aumento della dimensione degli aggregati, indipendentemente dalla frazione volumetrica [18].

2.6.3. Effetto della Stabilità sulla Conducibilità Termica

La stabilità dei nanofluidi influenza la loro conducibilità termica. Nanofluidi stabili mostrano una conducibilità superiore rispetto a quelli instabili. Mantenendo un livello ottimale di aggregazione si può massimizzare la conducibilità termica.

La conducibilità termica dei nanofluidi a base di paraffina contenenti rame rimane stabile con dispersanti, ma diventa instabile senza di essi. L'aggiunta di tensioattivi migliora la conducibilità termica dei nanofluidi di MWCNT-acqua. Analizzando l'aumento della conducibilità termica dei nanofluidi di grafite in olio, si vede che aumenta con il carico di particelle e il tempo di sonificazione. Inoltre, la stabilità dei nanofluidi di Al₂O₃ in acqua mantiene costante la conducibilità termica nel tempo, mentre i nanofluidi di argilla cinese hanno una conducibilità decrescente a causa della scarsa stabilità. Tenendo conto dell'effetto del pH e dei tensioattivi sulla conducibilità termica, si vede come il rapporto di conducibilità aumenta con il pH fino a un certo punto, oltre il quale i tensioattivi ostacolano ulteriori aumenti [18].

2.6.4. Effetto della Stabilità sulla Capacità Termica Specifica

Generalmente, la capacità termica specifica diminuisce con l'aumento della frazione volumetrica delle particelle e aumenta con la temperatura.

In conclusione, la stabilità dei nanofluidi è fondamentale per migliorare le loro proprietà termofisiche e, di conseguenza, la loro efficacia nel trasferimento di calore. Studi dettagliati e modelli teorici che considerano la stabilità e l'aggregazione delle nanoparticelle sono essenziali per sviluppare nanofluidi con prestazioni ottimali [18].

CAPITOLO 3

ANALISI DELLA TENSIONE SUPERFICIALE NEI NANOFLUIDI

Nei capitoli precedenti, sono state analizzate la definizione, le caratteristiche principali e i metodi di produzione dei nanofluidi, concentrandosi sulle loro proprietà termofisiche migliorate e sui meccanismi di stabilizzazione. Attraverso questa analisi, è emerso come l'introduzione di nanoparticelle in fluidi di base conferisca ai nanofluidi proprietà avanzate, rendendoli materiali promettenti per diverse applicazioni industriali e tecnologiche.

In questo terzo capitolo, sarà data particolare attenzione ai risultati ottenuti durante il periodo di tirocinio, in cui sono stati esaminati alcuni articoli riguardanti i nanofluidi, tramite i quali sono state estratte le informazioni necessarie ad elaborare un database riguardante gli effetti causati dalla presenza delle nanoparticelle all'interno del fluido di base, tenendo conto anche dell'effetto della temperatura. Tra i fluidi di base analizzati sono presenti: PG60+H2O40 ed EG (glicole etilenico), mentre come nanoparticelle: l'ossido di alluminio, il diossido di silicio, il biossido di titanio, l'ossido di zinco e altre. Si può altresì notare come nel database vengano evidenziate le tecniche con cui la tensione superficiale viene studiata, che sono:

- il metodo dell'anello di du Nouy: nel primo passaggio, l'anello in platino-iridio viene immerso nel liquido e poi sollevato a velocità costante (0,1 m/s) fino a staccarsi dal campione. L'anello è sospeso sotto una bilancia analitica (che misura la massa con un'incertezza di 0,0001 g). Durante la discesa del recipiente, la tensione superficiale resiste alla forza che cerca di staccare l'anello dal fluido, il che rende possibile calcolare la forza massima necessaria per sollevare l'anello [20].
- il metodo della goccia pendente: in questo metodo, una goccia di fluido viene prodotta all'estremità di un ago smussato. L'immagine della goccia viene

catturata da una telecamera e analizzata dal software con l'equazione di Young-Laplace³ [19].

Tabella 1. Tabella di elaborazione dei dati relativi ai nanofluidi

Nanofluidi	Punti	T (°C)	Tmin (°C)	Tmax (°C)	σ min (mN/n)	σ max (mN/n)	Dav (nm)	Dmin (nm)	Dmax (nm)	Vol (%)	Vol min (%)	Vol max (%)	Reference
PG/W(60:40) + Al2O3	10	/	30	70	42,457	54,284	/	20	45	/	3	4	[21]
PG/W(60:40) + SiO2	10	/	30	70	46,066	56,033	/	20	30	4	/	/	[21]
PG/W(60:40) + TiO2	5	/	30	70	48,026	54,39	15	/	/	1,5	/	/	[21]
PG/W(60:40) + ZnO	10	/	30	70	49,29	51,367	/	36	50	/	3	5	[21]
EG + AlN	16	25	/	/	47,09	47,78	/	20	50	/	0,34	1,76	[20]
EG + Si3N4	16	25	/	/	47,20	47,84	/	20	80	/	0,33	1,69	[20]
EG + TiN	16	25	/	/	47,17	47,9	/	20	50	/	0,21	1,10	[20]
EG + TiO2A	48	/	10	45	46,83	49,48	/	4	8	/	0,26	1,37	[22]
EG + TiO2M1	48	/	10	45	47,24	49,59	2	/	/	/	0,26	1,37	[22]
EG + TiO2M2	48	/	10	45	46,68	49,44	21	/	/	/	0,26	1,37	[22]
Totale punti	227												

³ Descrive la differenza di pressione attraverso l'interfaccia di due fluidi, dovuta alla tensione superficiale. È fondamentale per comprendere la forma e il comportamento delle superfici di separazione nei sistemi fluidi.

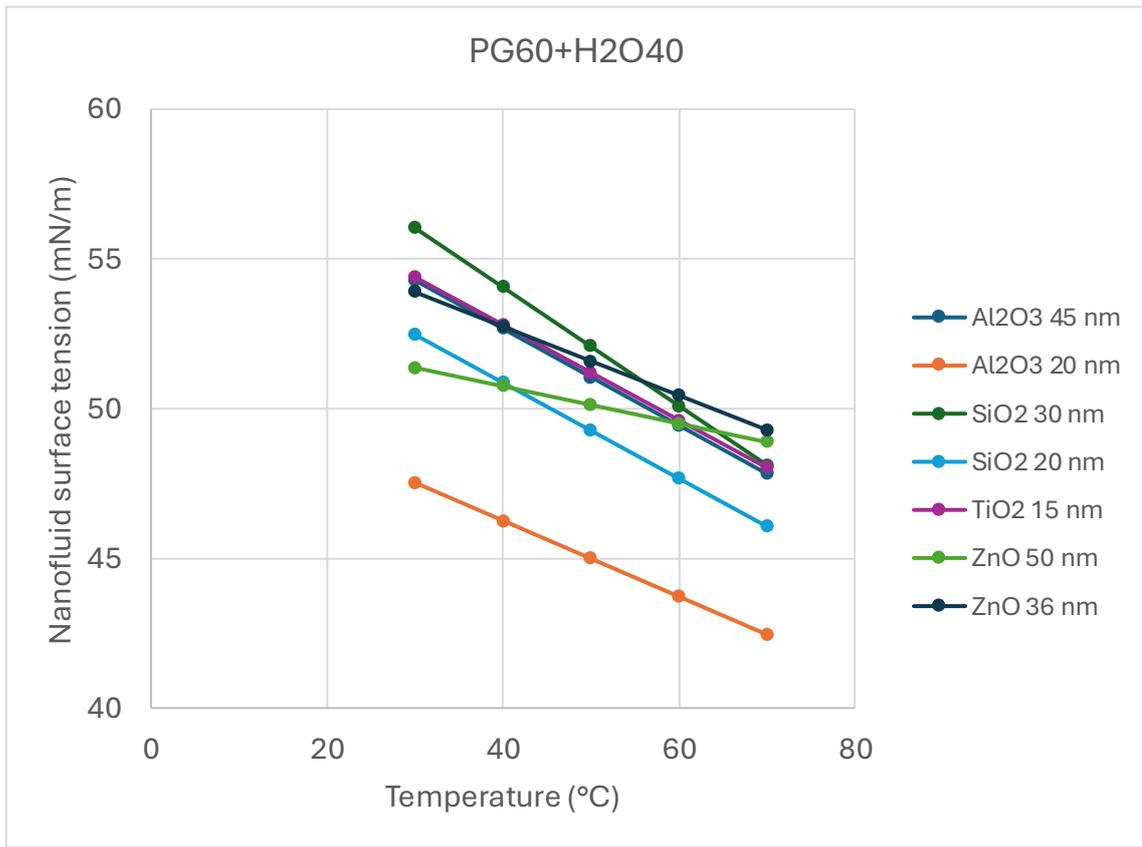


Figura 5. Tensione superficiale vs temperatura dei nanofluidi aventi come fluido di base PG60+H2O40.

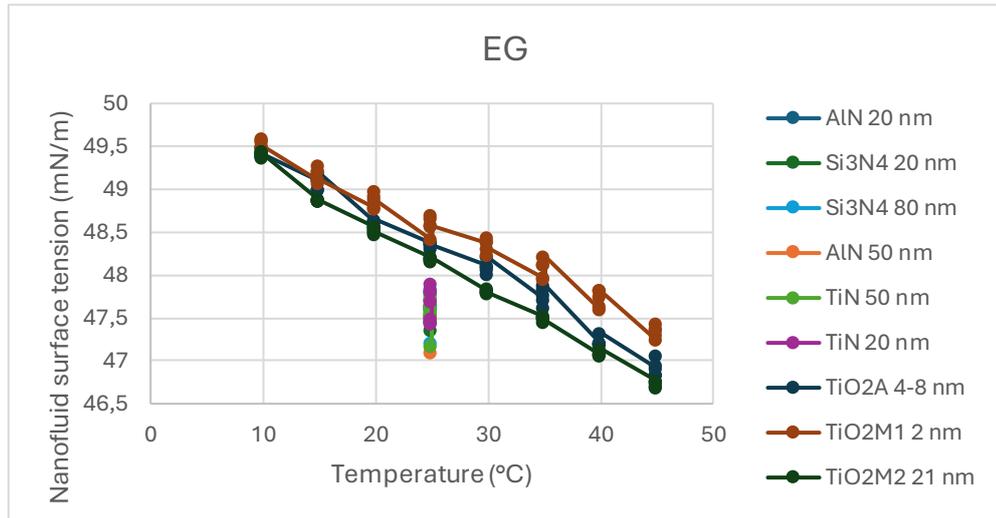


Figura 6. Tensione superficiale vs temperatura dei nanofluidi aventi come fluido di base EG.

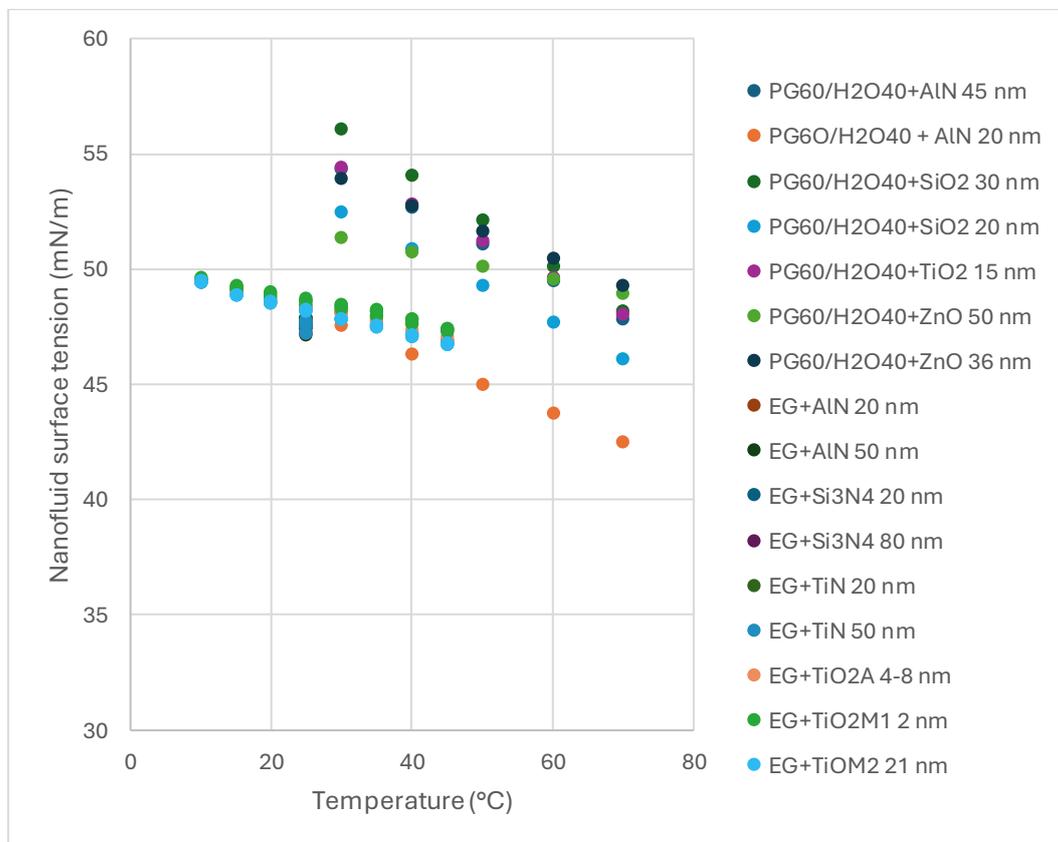


Figura 7. Tensione superficiale di tutti i nanofluidi presenti nel dataset vs temperatura del dataset.

Il dataset di tensione superficiale consiste di 227 punti raccolti per 10 nanofluidi. Sono stati considerati due fluidi base: (PG/W) e glicole etilenico (EG).

Per il primo, sono disponibili 4 nanoparticelle: ossido di alluminio (Al_2O_3), biossido di silicio (SiO_2), biossido di titanio (TiO_2) e ossido di zinco (ZnO).

Il secondo fluido, invece, include 6 nanoparticelle: nitrato di alluminio (AlN), nitrato di silicio (Si_3N_4), nitrato di titanio (TiN) e le nanoparticelle di biossido di titanio in fase anatase (etichettate come TiO_2A), in fase rutilo (etichettate come $\text{TiO}_2\text{M1}$) e nella miscela di entrambe le fasi anatase e rutilo (etichettate come $\text{TiO}_2\text{M2}$).

La Tabella 1 riporta i principali dati dei nanofluidi. Come si può notare, le misure sperimentali comprendono intervalli di tensione superficiale, temperatura, diametro e concentrazione delle nanoparticelle.

Nella prima parte, le misurazioni della tensione superficiale vengono eseguite su quattro nanofluidi contenenti ossido di alluminio (Al_2O_3), nanoparticelle di ossido di zinco (ZnO), biossido di titanio (TiO_2) e biossido di silicio (SiO_2), in sospensione in un fluido di base composto al 60% di glicole propilenico e al 40% di acqua (60:40 PG/W). Successivamente lo studio della tensione superficiale si concentra su nanofluidi a base di etilenglicole, contenenti vari tipi di nanoparticelle di nitruri: nitrato di alluminio, nitrato di silicio e nitrato di titanio, con diverse dimensioni medie delle particelle.

In ultimo verranno presi in considerazione anche i nanofluidi a base di etilenglicole contenenti nanoparticelle di biossido di titanio con diverse fasi: fase anatasica, fase rutilica e la loro miscela. La seguente lista fornisce dettagli aggiuntivi delle misurazioni sperimentali, cioè metodi di preparazione e valutazione degli effetti di temperatura e concentrazioni di nanoparticelle sulla tensione superficiale.

3.1. Nanofluidi con fluido di base PG60/H2O40

Vengono analizzati i nanofluidi presenti nel dataset che hanno come fluido di base il (PG60/H2O40) valutandone l'effetto della concentrazione delle nanoparticelle al suo interno.

3.1.1. Nanofluidi a base di ossido di alluminio

Misurando la tensione superficiale dei nanofluidi di ossido di alluminio, a diverse concentrazioni volumetriche in funzione della temperatura, contenenti dimensioni medie delle particelle di 45 nm e 20 nm rispettivamente, emergono due considerazioni. La prima osservazione è che, come nel caso della maggior parte dei liquidi puri, la tensione superficiale dei nanofluidi di Al_2O_3 diminuisce con l'aumento della temperatura e i dati nella tabella sopra riportata (Tabella 1), mostrano una variazione lineare con la temperatura. La seconda caratteristica importante osservata è che, a una temperatura specifica, il valore della tensione superficiale diminuisce con l'aumento della concentrazione volumetrica delle particelle. Pertanto, la variazione della tensione superficiale del nanofluido mostra una dipendenza maggiore dalla temperatura rispetto alla concentrazione volumetrica entro gli intervalli mostrati in tabella (Tabella 1). È importante considerare anche gli effetti della concentrazione e della dimensione delle particelle sulla tensione superficiale. Si osserva che, per la stessa concentrazione volumetrica delle particelle, a una temperatura fissa, i nanofluidi di Al_2O_3 contenenti nanoparticelle più piccole mostrano una tensione superficiale inferiore rispetto a quelli contenenti nanoparticelle più grandi. Una possibile spiegazione di questo effetto è che, per la stessa concentrazione volumetrica, ci sono più nanoparticelle presenti nel campione di 20 nm rispetto al campione di 45 nm. La presenza di un numero maggiore

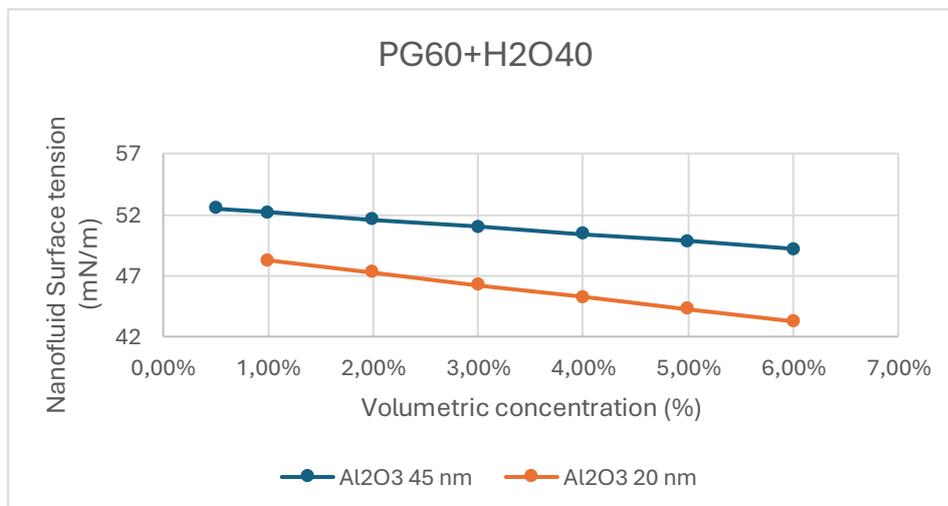


Figura 8. Variazione della tensione superficiale al variare della concentrazione per Al_2O_3 contenente nanoparticelle con diametro di 20 nm e 45 nm.

di nanoparticelle può attirare più molecole di liquido dall'interfaccia, creando una regione meno densa, riducendo così la tensione superficiale per i nanofluidi con particelle più piccole [20].

3.1.2. Nanofluidi a base di biossido di silicio

Passando all'osservazione dell'influenza della temperatura sulla tensione superficiale in riferimento al biossido di silicio (SiO_2), i risultati (a diverse concentrazioni volumetriche in funzione della temperatura, contenenti particelle di 30 e 20 nm), mostrano caratteristiche simili a quelle osservate per i nanofluidi di Al_2O_3 . La tensione superficiale dei nanofluidi di SiO_2 diminuisce con l'aumentare della temperatura, mostrando una variazione lineare.

Tenendo conto degli effetti della concentrazione e della dimensione delle particelle sulla tensione superficiale, sempre in riferimento al biossido di silicio, i risultati mostrano che per la stessa concentrazione volumetrica delle particelle, a una temperatura fissa, i nanofluidi di SiO_2 contenenti nanoparticelle più piccole hanno una tensione superficiale inferiore rispetto a quelli contenenti nanoparticelle più grandi. La stessa spiegazione fornita per Al_2O_3 è applicabile anche in questo caso, poiché per la stessa concentrazione volumetrica, ci sono più nanoparticelle presenti nel campione di 20 nm rispetto al campione di 30 nm. Pertanto, la presenza di questo numero maggiore di nanoparticelle attira più molecole di liquido dall'interfaccia verso le particelle fluttuanti nell'interno, riducendo così la tensione superficiale per i nanofluidi con particelle più piccole [20].

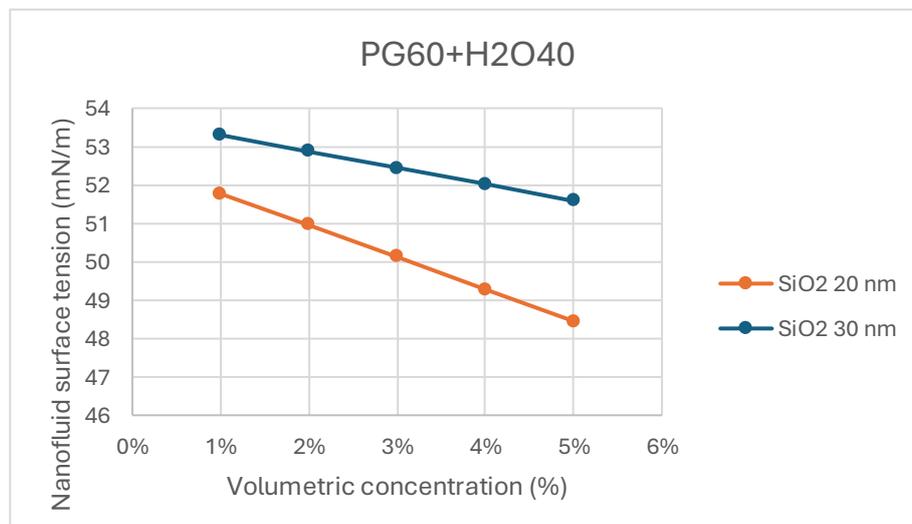


Figura 9. Variazione della tensione superficiale al variare della concentrazione per SiO_2 contenente particelle con diametro di 20 nm e 30 nm.

3.1.3. Nanofluidi a base di biossido di titanio

Il terzo nanofluido preso in considerazione è quello contenente biossido di titanio (TiO₂). Analizzando la variazione della sua tensione superficiale in relazione alla temperatura si può notare come anche la tensione superficiale del nanofluido di TiO₂ diminuisce con l'aumento della temperatura in modo lineare per una data concentrazione, nell'intervallo di temperatura da 30 °C a 70 °C. In modo simile ai nanofluidi di Al₂O₃ e SiO₂, la tensione superficiale del nanofluido di TiO₂ diminuisce anche con l'aumento della concentrazione volumetrica delle particelle [20].

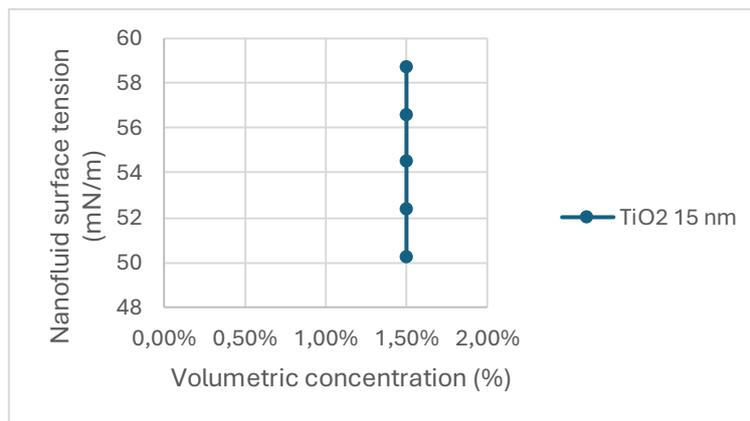


Figura 10. Variazione della tensione superficiale per TiO₂.

3.1.4. Nanofluidi a base di ossido di zinco

L'influenza della temperatura sulla tensione superficiale è stata analizzata anche per i nanofluidi di ossido di zinco (ZnO). Dai dati si evince che, per diverse concentrazioni volumetriche e dimensioni medie delle particelle di 50 nm e 36 nm, con l'aumento della temperatura, la tensione superficiale del nanofluido di ossido di zinco diminuisce.

A differenza delle osservazioni fatte per i nanofluidi di Al₂O₃ e SiO₂, i nanofluidi di ZnO mostrano che la loro tensione superficiale è più alta per dimensioni delle particelle più piccole e più bassa per dimensioni delle particelle più grandi [20].

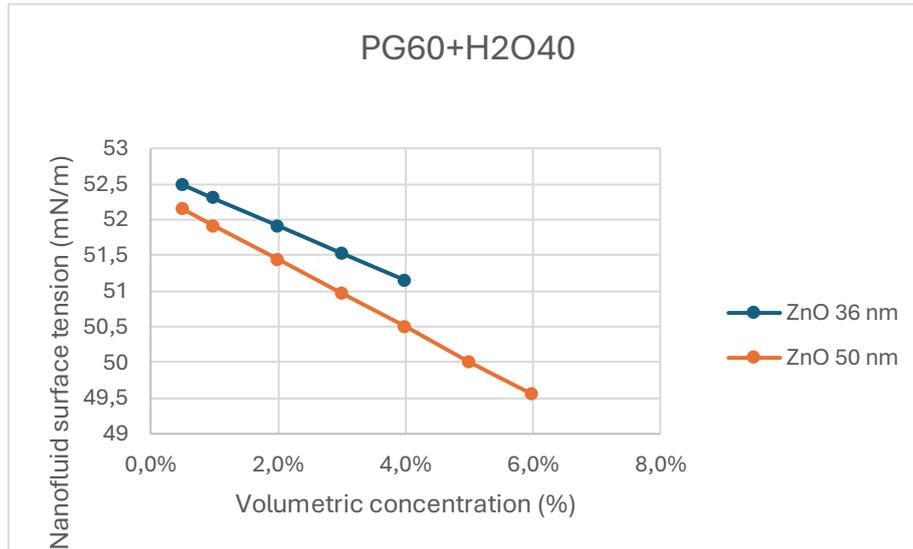


Figura 11. Variazione della tensione superficiale al variare della concentrazione per ZnO contenente particelle con diametro di 36 nm e 50 nm di diametro.

3.2. Nanofluidi con fluido base EG

Vengono analizzati i nanofluidi presenti nel dataset che hanno come fluido di base EG valutandone l'effetto della concentrazione delle nanoparticelle al suo interno.

3.2.1. Nanofluidi a base di nitruri

Analizzando i risultati della tensione superficiale ottenuti per i diversi nanofluidi di nitruri, si vede come nel caso dei nanofluidi contenenti nanoparticelle di AlN con diametro di 20 nm, il metodo dell'anello di du Nouy mostra che la tensione superficiale aumenta leggermente con la concentrazione delle nanoparticelle aggiunte.

Per i nanofluidi contenenti nanoparticelle AlN con diametro di 50nm, il metodo della goccia pendente mostra un leggero aumento della tensione superficiale, con l'aumentare della concentrazione di nanoparticelle.

Considerando i nanofluidi con nanoparticelle Si₃N₄ di diametro pari a 20nm, il metodo dell'anello di du Nouy mostra un aumento della tensione superficiale. Lo stesso andamento si verifica per i nanofluidi con nanoparticelle Si₃N₄ con un diametro di 80nm, utilizzando il metodo della goccia pendente.

La tensione superficiale dei nanofluidi TiN20 aumenta con la concentrazione delle nanoparticelle ed è osservata con il metodo di du Nouy. Questo andamento è confermato anche utilizzando il metodo della goccia pendente nei nanofluidi TiN50[19].

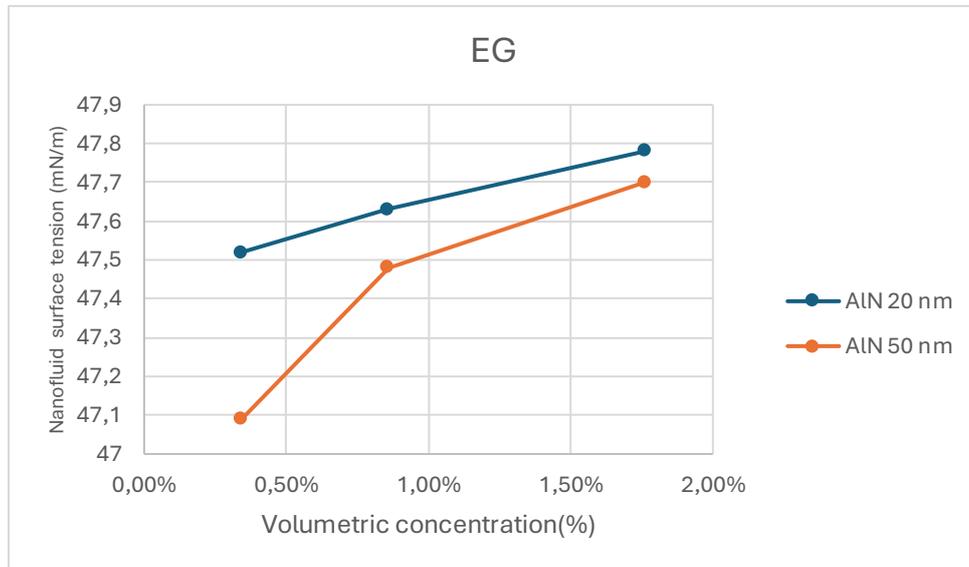


Figura 12. Tensione superficiale vs concentrazione volumetrica di AIN20 E AIN50 analizzata mediante il metodo della goccia pendente.

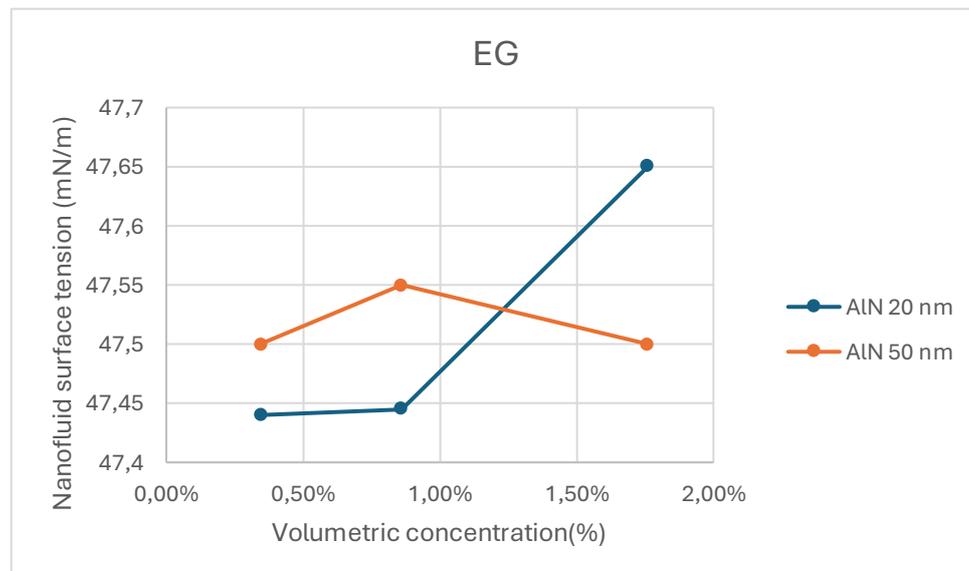


Figura 13. Tensione superficiale vs concentrazione volumetrica di AIN20 e AIN50 analizzata mediante il metodo di Nouy.

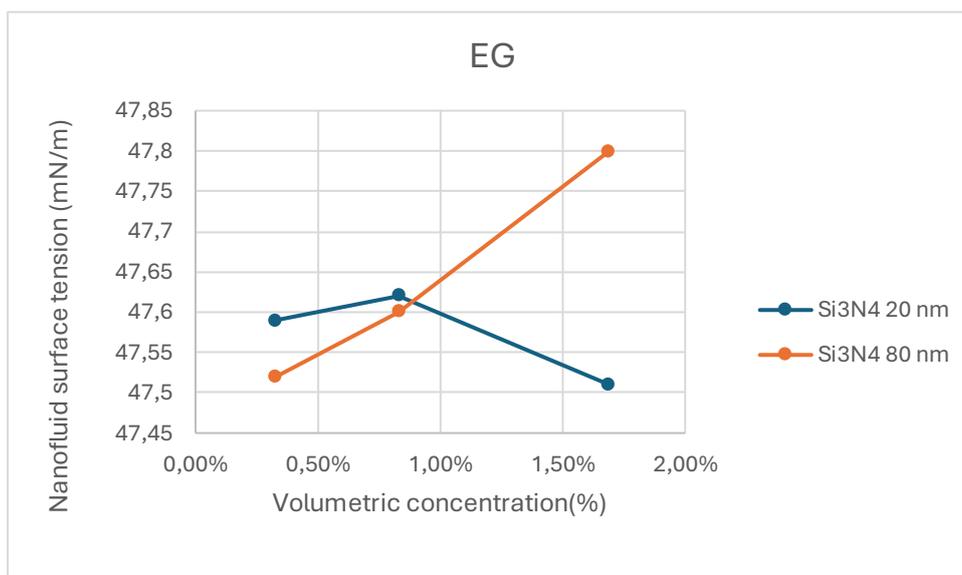


Figura 14. Tensione superficiale vs concentrazione volumetrica di Si₃N₄20 e Si₃N₄80 analizzata mediante il metodo di Nouy.

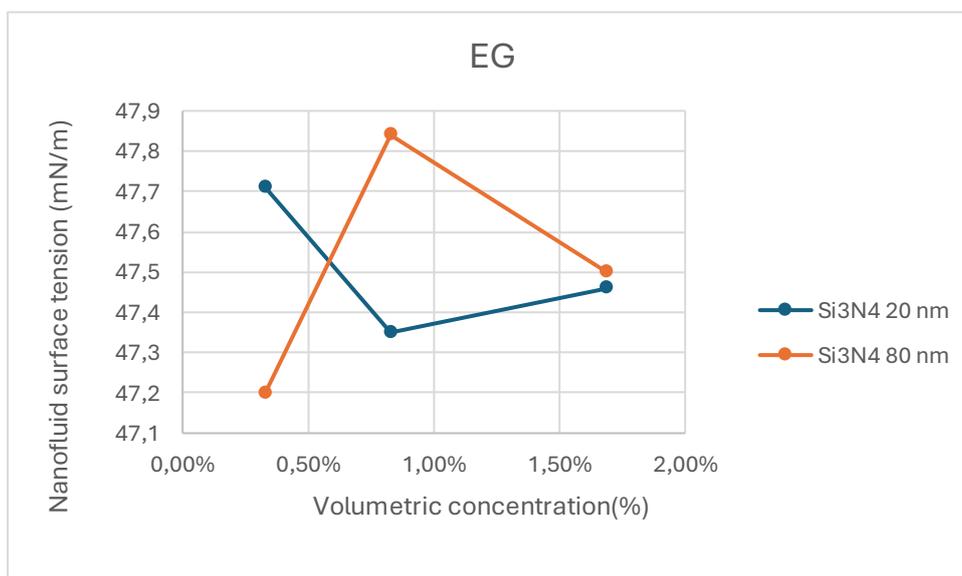


Figura 15. Tensione superficiale vs concentrazione volumetrica di Si₃N₄20 e Si₃N₄80 analizzata mediante metodo della goccia pendente.

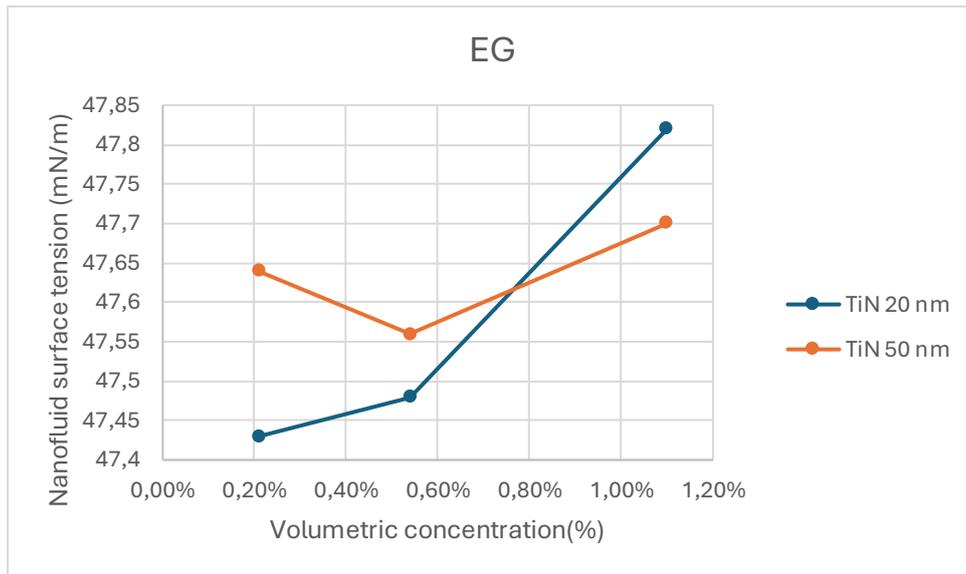


Figura 16. Tensione superficiale vs concentrazione volumetrica di TiN20 e TiN50 analizzata mediante metodo di Nouy.

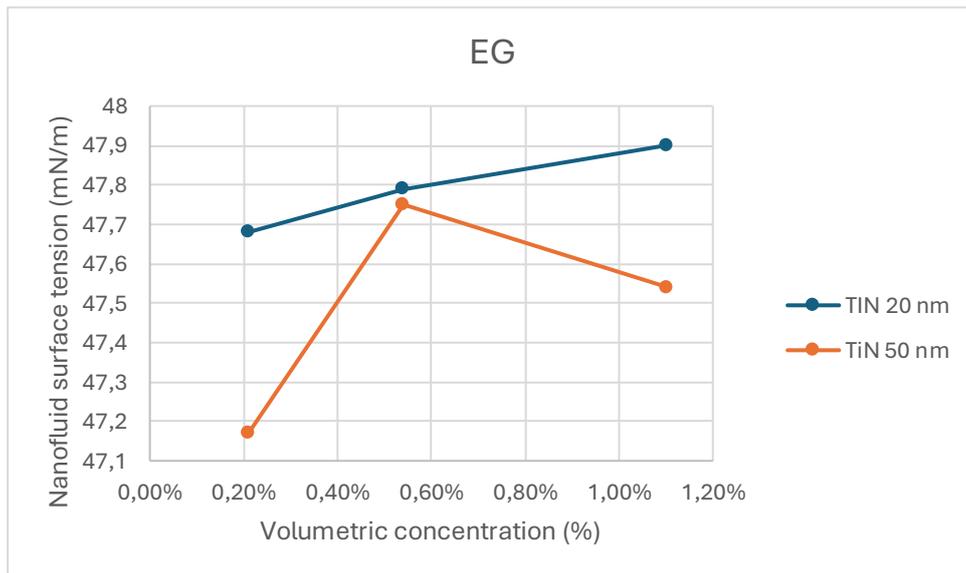


Figura 17. Tensione superficiale vs concentrazione volumetrica di TiN20 e TiN50 analizzata mediante metodo della goccia pendente.

3.2.2 Nanofluidi a base di biossido di titanio

Tenendo conto dei valori ottenuti della tensione superficiale, per diverse temperature dei nanofluidi TiO₂A-EG, TiO₂M1-EG, TiO₂M2-EG, l'aggiunta di nanoparticelle di biossido di titanio al fluido di base aumenta il valore della tensione superficiale.

Sulla base dei risultati ottenuti, si può osservare un leggero aumento del valore della tensione superficiale per i nanofluidi in fase anatasio⁴ di nanoparticelle di TiO₂. È evidente un aumento del valore della tensione superficiale del fluido di base per tutte le concentrazioni di nanoparticelle sperimentate su tutto l'intervallo termico. Per ogni temperatura misurata, il valore della tensione superficiale aumenta fino a un certo livello nonostante l'aumento della concentrazione di massa delle nano particelle.

I nanofluidi utilizzando nanoparticelle TiO₂M1 mostrano il maggiore aumento del valore della tensione superficiale. Questo aumento è evidente per tutte le temperature testate, ma questi nanofluidi non mostrano un ulteriore aumento del valore della tensione superficiale con l'aumento della frazione in volume delle nano particelle.

Non è stato riscontrato un aumento significativo del valore della tensione superficiale per i nanofluidi contenenti nanoparticelle TiO₂M2. Anche per questi nanofluidi è stato osservato un aumento della tensione superficiale rispetto al fluido di base, tuttavia non è stato percepito un ulteriore aumento della tensione superficiale nonostante l'aumento del valore della concentrazione in volume delle nanoparticelle.

I valori della tensione superficiale del fluido di base e dei nanofluidi investigati diminuiscono con l'aumentare della temperatura. Tuttavia, tutti i nanofluidi mostrano un aumento dei valori della tensione superficiale rispetto al liquido base per l'intero intervallo di temperatura investigato. È evidente che, nonostante l'aumento della temperatura dei campioni, l'aumento della tensione superficiale dei nanofluidi rispetto al liquido base rimane a un livello simile [21].

⁴ Noto come ottaedrite, è un minerale rappresentato da una delle fasi tetragonali del biossido di titanio.

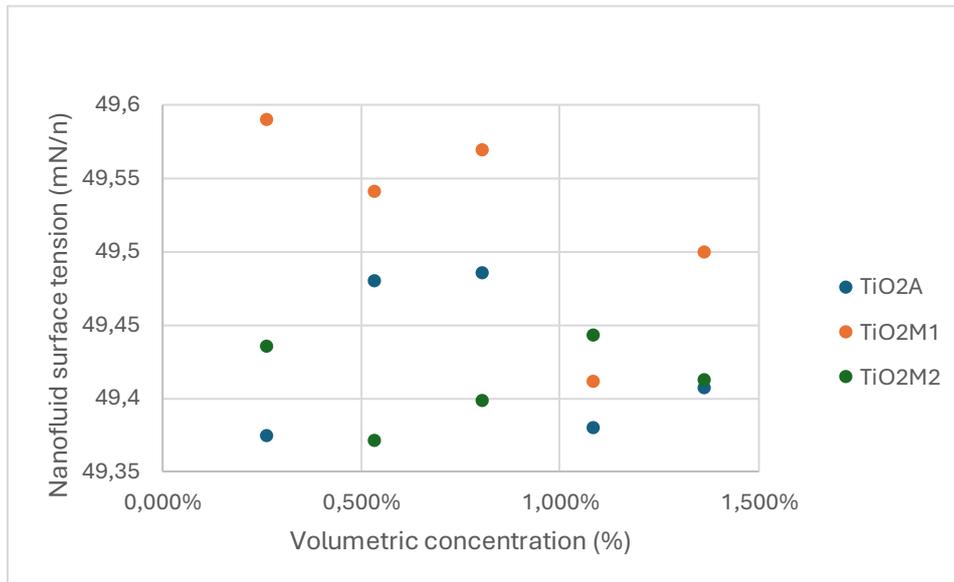


Figura 19. Confronto dei valori di tensione superficiale per i nanofluidi TiO2A-EG, TiO2M1-EG e TiO2M2-EG in funzione della concentrazione volumetrica delle nanoparticelle a 10 °C.

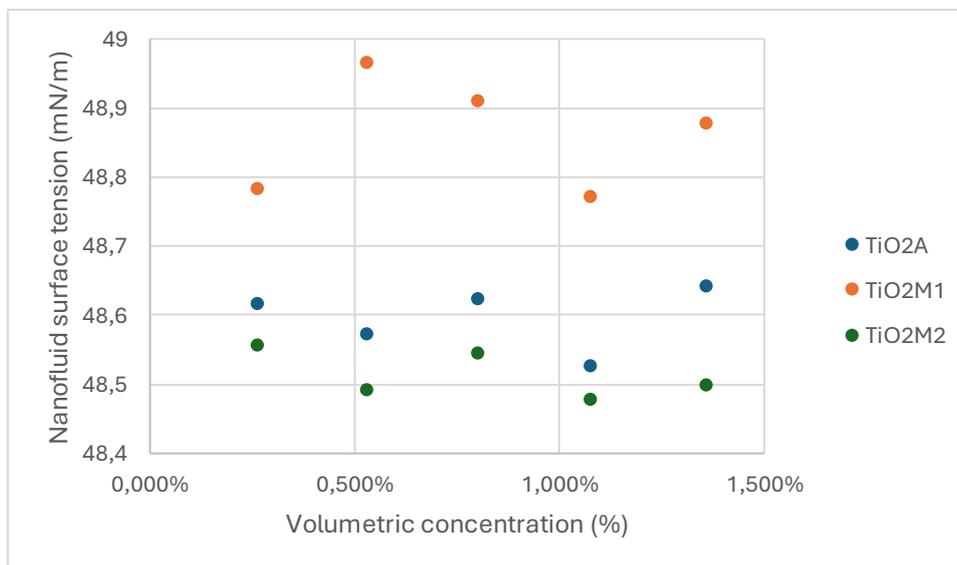


Figura 18. Confronto dei valori di tensione superficiale per i nanofluidi TiO2A-EG, TiO2M1-EG e funzione della concentrazione volumetrica delle nanoparticelle a 20 °C.

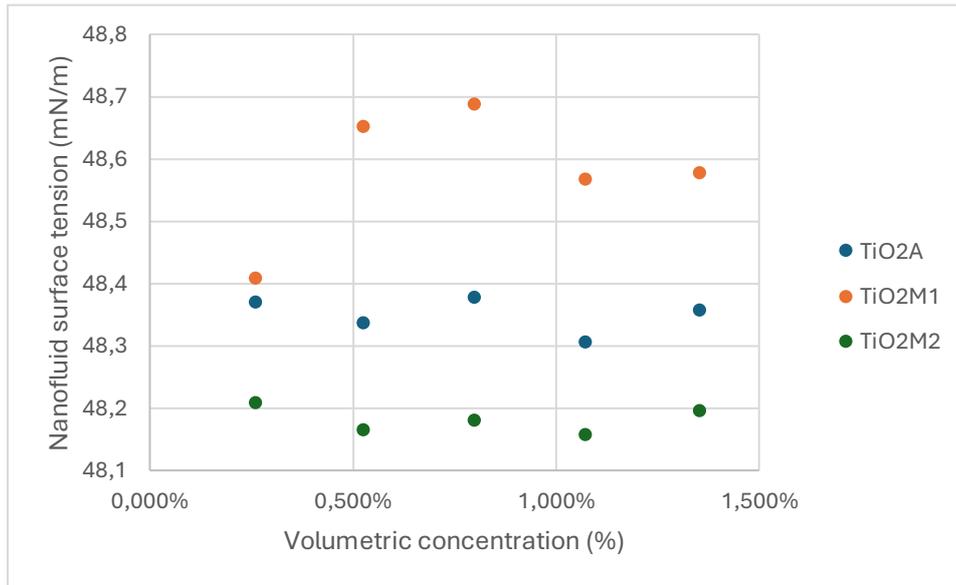


Figura 20. Confronto dei valori di tensione superficiale per i nanofluidi TiO2A-EG, TiO2M1-EG e TiO2M2-EG in funzione della concentrazione volumetrica delle nanoparticelle a 25 °C.

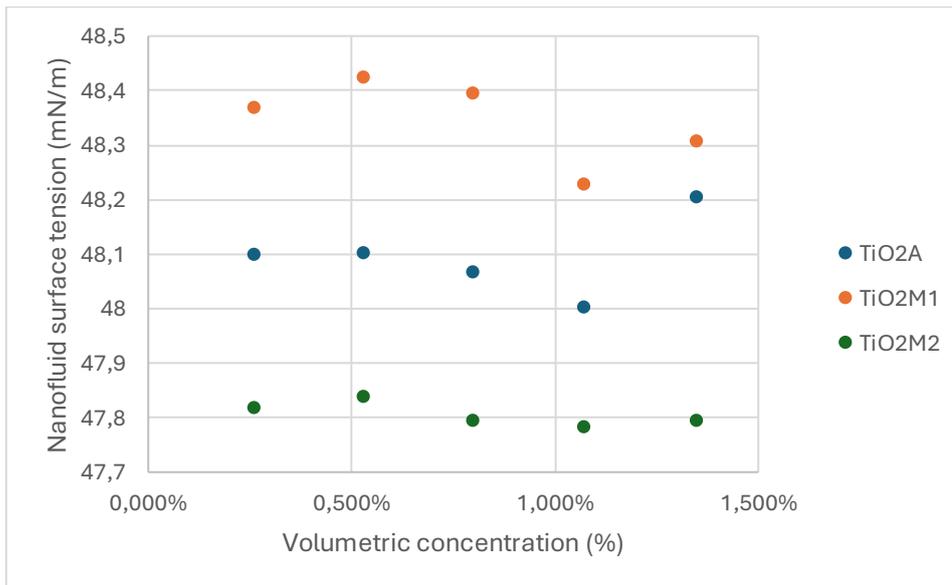


Figura 21. Confronto dei valori di tensione superficiale per i nanofluidi TiO2A-EG, TiO2m1-EG e TiO2M2-EG in funzione della concentrazione volumetrica delle nanoparticelle a 30 °C.

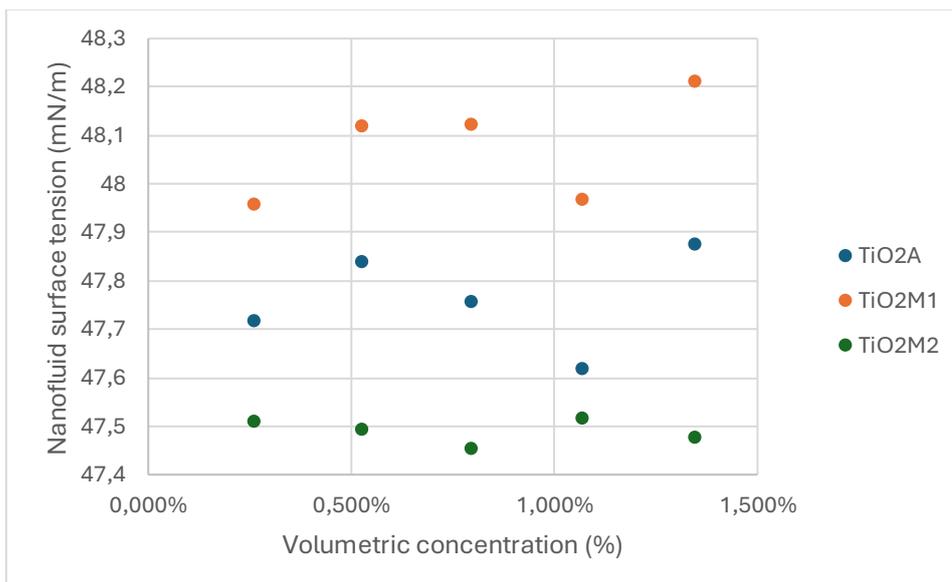


Figura 22. Confronto dei valori di tensione superficiale per i nanofluidi TiO2A-EG, TiO2M1-EG e TiO2M2 in funzione della concentrazione volumetrica delle nanoparticelle a 35 °C.

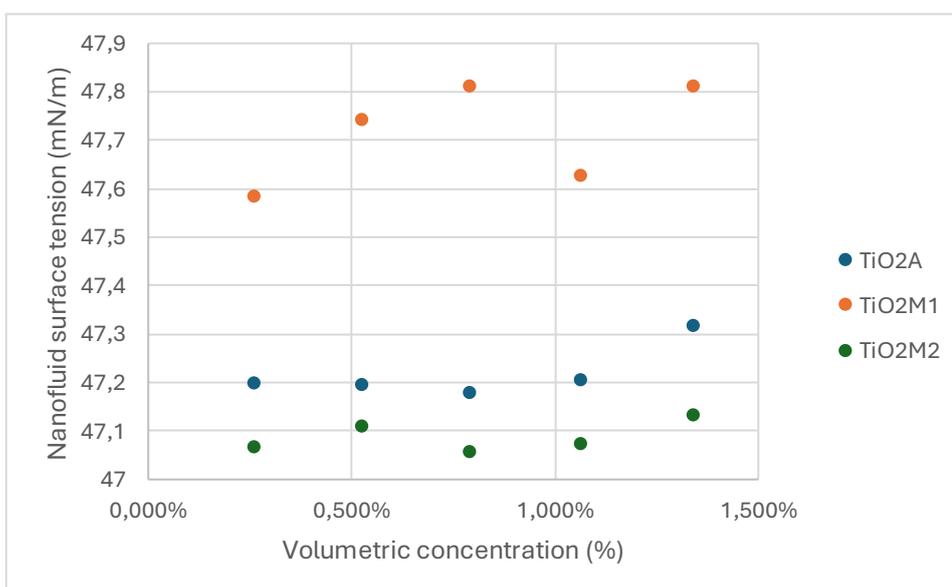


Figura 23. Confronto dei valori di tensione superficiale per i nanofluidi TiO2A-EG, TiO2M1-EG e TiO2M2-EG in funzione della concentrazione volumetrica delle nanoparticelle a 40 °C.

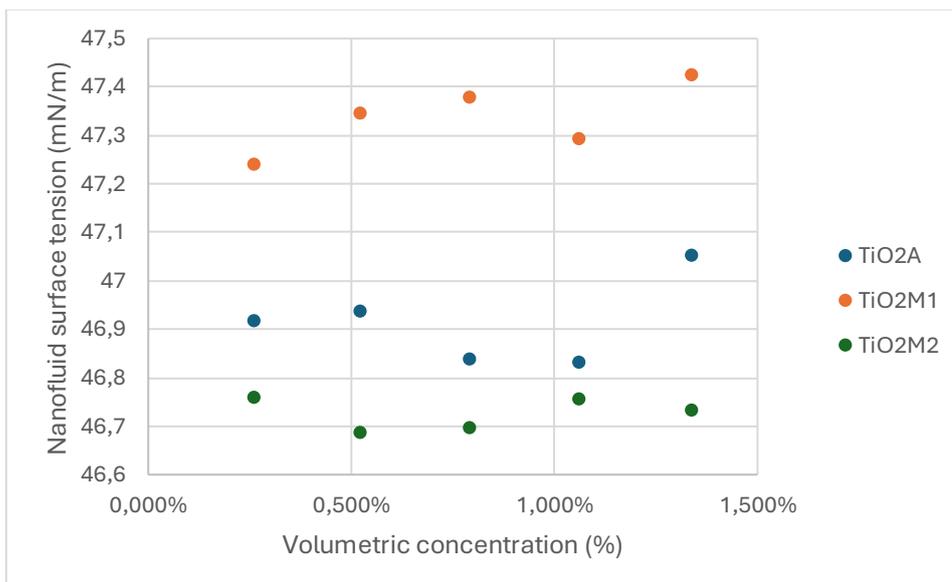


Figura 24. Confronto dei valori di tensione superficiale per i nanofluidi TiO2A-EG, TiO2M1-EG e TiO2M2-EG in funzione della concentrazione volumetrica delle nanoparticelle a 45 °C.

CAPITOLO 4

CONCLUSIONI

La tensione superficiale dei nanofluidi, con fluido di base (PG60/H₂O40) e aventi nanoparticelle di ossido di alluminio, biossido di silicio, biossido di titanio e ossido di zinco, dipende dalla temperatura, dalla concentrazione volumetrica e dalle dimensioni delle particelle. Tra questi fattori, la temperatura ha mostrato un'influenza maggiore rispetto alla concentrazione volumetrica e alle dimensioni delle particelle. Inoltre, i risultati di un'indagine sperimentale sulla tensione superficiale di nanofluidi a base di glicole etilenico contenenti diversi tipi di nitruri, valutati con i metodi dell'anello di Nouy e della goccia pendente, hanno dimostrato che il tipo di metodo di misurazione non influisce sul valore della tensione superficiale ottenuto per queste nanosospensioni. Le particelle analizzate avevano dimensioni comprese tra 20 e 80 nm. I risultati indicano che l'aggiunta di nanoparticelle in una concentrazione di massa dell'1-5% modifica leggermente il valore della tensione superficiale per alcuni nanofluidi, ma tali variazioni rientrano nell'incertezza sperimentale.

Infine, gli studi sperimentali sulla tensione superficiale dei nanofluidi a base di biossido di titanio e glicole etilenico hanno mostrato che la frazione di nanoparticelle TiO₂M1 ha il maggiore impatto su questa proprietà, mentre le particelle TiO₂A aumentano leggermente la tensione superficiale del glicole etilenico. In sintesi, questo lavoro contribuisce alla conoscenza delle proprietà fisiche dei nanofluidi TiO₂-EG, tuttavia, è importante sottolineare che esistono ancora delle lacune in questo ambito e che ulteriori dati sperimentali sono necessari per le applicazioni pratiche. Le ricerche future potrebbero focalizzarsi sulla capacità termica, sull'angolo di contatto e sul trasferimento di calore di questi nanofluidi, aspetti che non sono mai stati approfonditi nella letteratura scientifica.

In generale, i nanofluidi mostrano molte proprietà promettenti per le applicazioni ingegneristiche. Sono stati osservati numerosi fenomeni interessanti, tuttavia esistono ancora molte questioni da risolvere per utilizzare in maniera pratica i nano fluidi nel campo dell'ingegneria.

Sebbene siano stati creati molti tipi di nanofluidi, non esistono ancora nanofluidi con proprietà specifiche necessarie per le applicazioni ingegneristiche pratiche. Ad esempio,

mancano nanofluidi con alta conducibilità termica, stabilità a lungo termine e proprietà dielettriche, che potrebbero essere utilizzati in veicoli avanzati. La stabilità a lungo termine è fondamentale sia per l'uso scientifico che pratico. Inoltre, i fattori che influenzano l'incremento della conducibilità termica nei nanofluidi sono ancora da chiarire, soprattutto riguardo il meccanismo che determina questa proprietà, poiché non è chiaro se l'incremento della conducibilità termica sia effettivamente anomalo. La conducibilità termica e il trasferimento di calore nei nanofluidi dipendono non solo dalle forze sulle nanoparticelle, ma anche dal loro movimento e dall'interazione con i vortici turbolenti, di cui, al momento, non si ha una comprensione quantitativa chiara. Una volta completati questi studi sarà possibile comprendere il comportamento anomalo dei nanofluidi. Una comprensione migliore di questi meccanismi porterà a risultati importanti per la progettazione e l'ingegneria dei nanofluidi nell'industria. Gli scienziati saranno in grado di spiegare il comportamento anomalo dei nanofluidi e gli ingegneri potranno progettare nanofluidi ultra-efficienti dal punto di vista energetico.

Oltre a queste questioni fondamentali, altre preoccupazioni sono legate all'uso pratico dei nanofluidi, come intasamento, incrostazione, corrosione, abrasione, compatibilità, stabilità a lungo termine e scalabilità. Ad esempio, è necessario condurre esperimenti per dimostrare che l'intasamento e l'incrostazione non rappresenteranno problemi. Se la corrosione fosse un problema, dovremmo trovare materiali nanoparticellari compatibili con i sistemi termici. La compatibilità dei materiali nanoparticellari con i fluidi di trasferimento di calore esistenti deve essere analizzata soprattutto quando i fluidi esistenti contengono già elementi per la prevenzione del gelo, l'inibizione della corrosione e l'elettrolisi [22].

BIBLIOGRAFIA

- [1] Saidur, R., et al. “A Review on Applications and Challenges of Nanofluids.” *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, vol. 15, no. 3, Apr. 2011, pp. 1646–1668, <https://doi.org/10.1016/j.rser.2010.11.035>.
- [2] Mukherjee, Sayantan. “Preparation and Stability of Nanofluids-A Review.” *IOSR Journal of Mechanical and Civil Engineering*, vol. 9, no. 2, 2013, pp. 63–69, <https://doi.org/10.9790/1684-0926369>.
- [3] S.U.S., Choi, and Eastman Jeffrey. *Enhancing Thermal Conductivity of Fluids with Nanoparticles*. Vol. 66, Proceedings of the ASME International Mechanical Engineering Congress and Exposition, 1 Jan. 1995, www.researchgate.net/publication/236353373_Enhancing_thermal_conductivity_of_fluids_with_nanoparticles.
- [4] M. Khoshvaght-Aliabadi, et al. “Experimental Investigation of Water Based Nanofluid Containing Copper Nanoparticles across Helical Microtubes.” *International Communications in Heat and Mass Transfer*, vol. 70, 1 Jan. 2016, pp. 84–92, <https://doi.org/10.1016/j.icheatmasstransfer.2015.12.006>.
- [5] Xie, Huaqing, et al. “Nanofluids Containing Multiwalled Carbon Nanotubes and Their Enhanced Thermal Conductivities.” *Journal of Applied Physics*, vol. 94, no. 8, Oct. 2003, p. 4967, <https://doi.org/10.1063/1.1613374>.
- [6] Solangi, K.H., et al. “A Comprehensive Review of Thermo-Physical Properties and Convective Heat Transfer to Nanofluids.” *Energy*, vol. 89, Sept. 2015, pp. 1065–1086, <https://doi.org/10.1016/j.energy.2015.06.105>.
- [7] Kumar Gupta, Naveen, et al. “A Review of Thermo Physical Properties of Nanofluids.” *Materials Today: Proceedings*, vol. 18, 2019, pp. 968–978, <https://doi.org/10.1016/j.matpr.2019.06.534>. Accessed 27 May 2021.
- [8] Wang, Jin, et al. “A Review on Nanofluid Stability: Preparation and Application.” *Renewable & Sustainable Energy Reviews*, vol. 188, 1 Dec. 2023, pp. 113854–113854, <https://doi.org/10.1016/j.rser.2023.113854>.
- [9] Sofia University ST Kliment Ohridski. “Studio Delle Forze Superficiali DLVO in Condizioni Dinamiche.” *CORDIS | European Commission*, Commissione Europea, 3

Sept. 2022, cordis.europa.eu/article/id/86531-dlvo-surface-forces-studied-in-dynamic-conditions/it#:~:text=DLVO%20%C3%A8%20la%20teoria%20che.

[10] Chakraborty, Samarshi, and Pradipta Kumar Panigrahi. “Stability of Nanofluid: A Review.” *Applied Thermal Engineering*, vol. 174, 25 June 2020, p. 115259, <https://doi.org/10.1016/j.applthermaleng.2020.115259>.

[11] Yu, Wei, and Huaqing Xie. “A Review on Nanofluids: Preparation, Stability Mechanisms, and Applications.” *Journal of Nanomaterials*, vol. 2012, 28 Sept. 2011, pp. 1–17, <https://doi.org/10.1155/2012/435873>.

[12] Ali, Naser, et al. “A Review on Nanofluids: Fabrication, Stability, and Thermophysical Properties.” *Journal of Nanomaterials*, vol. 2018, 4 June 2018, pp. 1–33, <https://doi.org/10.1155/2018/6978130>.

[13] Gupta, Munish, et al. “A Review on Thermophysical Properties of Nanofluids and Heat Transfer Applications.” *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, vol. 74, 1 July 2017, pp. 638–670, <https://doi.org/10.1016/j.rser.2017.02.073>.

[14] Nabati Shoghl, Sina, et al. “Electrical Conductivity, Viscosity, and Density of Different Nanofluids: An Experimental Study.” *Experimental Thermal and Fluid Science*, vol. 74, June 2016, pp. 339–346, <https://doi.org/10.1016/j.expthermflusci.2016.01.004>.

[15] Awais, Muhammad, et al. “Synthesis, Heat Transport Mechanisms and Thermophysical Properties of Nanofluids: A Critical Overview.” *International Journal of Thermofluids*, vol. 10, May 2021, p. 100086, <https://doi.org/10.1016/j.ijft.2021.100086>.

[16] Wahaizad Safiei, Md Mustafizur Rahman, Ratnakar Kulkarni, Md Noor Ariffin, & Zetty Akhtar Abd Malek. (2024). Thermal Conductivity and Dynamic Viscosity of Nanofluids: A Review. *Journal of Advanced Research in Fluid Mechanics and Thermal Sciences*, 74(2), 66–84. Retrieved from http://semarakilmu.com.my/journals/index.php/fluid_mechanics_thermal_sciences/article/view/6647

[17] Yang, Liu, et al. “Recent Developments on Viscosity and Thermal Conductivity of Nanofluids.” *Powder Technology*, vol. 317, 15 July 2017, pp. 348–369, <https://doi.org/10.1016/j.powtec.2017.04.061>.

- [18] Mukherjee, Sayantan, et al. “Stability of Heat Transfer Nanofluids - a Review.” *ChemBioEng Reviews*, vol. 5, no. 5, 1 Oct. 2018, pp. 312–333, <https://doi.org/10.1002/cben.201800008>.
- [19] Wanic, Michał, et al. “Surface Tension of Ethylene Glycol-Based Nanofluids Containing Various Types of Nitrides.” *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, vol. 139, 1 July 2019, <https://doi.org/10.1007/s10973-019-08512-1>.
- [20] Chinnam, Jabez, et al. “Measurements of the Surface Tension of Nanofluids and Development of a New Correlation.” *International Journal of Thermal Sciences*, vol. 98, Dec. 2015, pp. 68–80, <https://doi.org/10.1016/j.ijthermalsci.2015.07.008>.
- [21] Traciak, Julian, et al. “The Experimental Study of the Surface Tension of Titanium Dioxide–Ethylene Glycol Nanofluids.” *Physica E: Low-Dimensional Systems and Nanostructures*, vol. 145, 1 Jan. 2023, pp. 115494–115494, <https://doi.org/10.1016/j.physe.2022.115494>.
- [22] Choi, Stephen U.-S. “Nanofluid Technology: Current Status and Future Research”. *Www.osti.gov*, 20 Oct. 1998, www.osti.gov/biblio/11048. Accessed 6 July 2024.