



UNIVERSITA' POLITECNICA DELLE MARCHE
FACOLTA' DI INGEGNERIA

Corso di Laurea in Ingegneria Edile

**Analisi di conducibilità termica e viscosità dinamica di
nanofluidi**

**Analysis of thermal conductivity and dynamic viscosity of
nanofluids**

Tesi di Laurea di

Concetta Corlito

Relatore

Prof. Giovanni Di Nicola

Correlatore

Ing. Gianluca Coccia, PhD

Anno Accademico 2019/2020

Indice

Introduzione.....	10
-------------------	----

Capitolo 1 - Stato dell'arte

1.1 Premessa.....	12
1.2 Metodi di produzione.....	15
1.2.1 Metodo one-step	16
1.2.2 Metodo two-step.....	16
1.3 Stabilità dei nanofluidi.....	18
1.3.1 Potenziale Zeta.....	20
1.3.2 pH.....	20
1.4 Proprietà termofisiche dei nanofluidi.....	21
1.5 Applicazioni dei nanofluidi.....	22
1.6 Questioni aperte sui nanofluidi.....	23

Capitolo 2 - Conducibilità termica

2.1 Introduzione.....	24
2.2 Correlazioni.....	25
2.3 Nanofluidi a base di acqua.....	31
2.3.1 Argento.....	31
2.3.2 Ossido di Alluminio.....	33
2.3.3 Oro.....	35

2.3.4	Ossido di rame.....	38
2.3.5	Ossido di ferro.....	39
2.3.6	Biossido di Silicio.....	41
2.3.7	Ossido di titanio.....	42
2.3.8	Ossido di Zinco.....	45
2.3.9	MWCNT.....	47
2.3.10	SWCNH.....	49
2.4	Nanofluidi a base di glicole etilenico.....	51
2.4.1	Ossido di Alluminio.....	51
2.4.2	Ossido di Cobalto.....	54
2.4.3	Ossido di rame.....	56
2.4.4	Carburo di Silicio.....	57
2.3.5	Ossido di Stagno.....	59

Capitolo 3 - Viscosità dinamica

3.1	Introduzione.....	61
3.2	Correlazioni.....	62
3.3	Nanofluidi a base di acqua	
3.3.1	Argento.....	69
3.3.2	Ossido di Alluminio.....	70
3.3.3	Oro.....	72
3.3.4	Ossido di rame	75
3.3.5	Ossido di Ferro.....	78
3.3.6	Biossido di Silicio.....	80
3.3.7	Ossido di titanio.....	
3.3.8	Ossido di Zinco.....	86
3.3.9	MWCNT.....	89
3.3.10	SWCNH.....	91

3.4	Nanofluidi a base di glicole etilenico	
3.4.1	Ossido di Alluminio.....	94
3.4.2	Ossido di Cobalto.....	96
3.4.3	Carburo di Silicio.....	98
	Capitolo 4 - Conclusioni.....	100
	Bibliografia.....	101

Indice figure

Figura 1: Alcuni dei nanofluidi più comuni.....	13
Figura 2: Esempio di struttura di nano tubi.....	14
Figura 3: Nanomateriali di carbonio.....	15
Figura 4: Azione dei surfettanti sulla particella.....	18
Figura 5: Schema funzionale di un omogenizzatore.....	19
Figura 6: Schema funzionale del sistema bull milling.....	19
Figura 7: Conducibilità termica di alcuni materiali più comuni.....	24
Figura 8: Conducibilità termica di H ₂ O + Ag in funzione della temperatura.....	32
Figura 9: Conducibilità termica di H ₂ O + Al ₂ O ₃ in funzione della temperatura.....	34
Figura 10: Conducibilità termica di H ₂ O + Al ₂ O ₃ in funzione della temperatura.....	34
Figura 11: Conducibilità termica di H ₂ O + Al ₂ O ₃ in funzione della temperatura.....	35
Figura 12: Conducibilità termica di H ₂ O + Au in funzione della temperatura.....	37
Figura 13: Conducibilità termica di H ₂ O + Au in funzione della temperatura.....	38
Figura 14: Conducibilità termica di H ₂ O + CuO in funzione della temperatura.....	39
Figura 15: Conducibilità termica di H ₂ O + Fe ₂ O ₃ in funzione della temperatura.....	40
Figura 16: Conducibilità termica di H ₂ O + SiO ₂ in funzione della temperatura.....	42
Figura 17: Conducibilità termica di H ₂ O + TiO ₂ in funzione della temperatura.....	44
Figura 18: Conducibilità termica di H ₂ O + TiO ₂ in funzione della temperatura.....	45
Figura 19: Conducibilità termica di H ₂ O + ZnO in funzione della temperatura.....	47

Figura 20: Conducibilità termica di H ₂ O + MWCNT in funzione della temperatura.....	48
Figura 21: Conducibilità termica di H ₂ O + SWCNH in funzione della temperatura.....	50
Figura 22: Conducibilità termica di EG + Al ₂ O ₃ in funzione della temperatura.....	53
Figura 23: Conducibilità termica di EG + Al ₂ O ₃ in funzione della temperatura.....	53
Figura 24: Conducibilità termica di EG + Co ₃ O ₄ in funzione della temperatura.....	55
Figura 25: Conducibilità termica di EG + CuO in funzione della temperatura.....	57
Figura 26: Conducibilità termica di EG + SiC in funzione della temperatura.....	58
Figura 27: Conducibilità termica di EG + SnO ₂ in funzione della temperatura.....	60
Figura 28: Viscosità sperimentale di nanofluidi in funzione della temperatura.....	63
Figura 29: Viscosità dinamica di H ₂ O + Ag in funzione della temperatura.....	69
Figura 30: Viscosità dinamica di H ₂ O + Al ₂ O ₃ in funzione della temperatura.....	71
Figura 31: Viscosità dinamica di H ₂ O + Al ₂ O ₃ in funzione della temperatura.....	71
Figura 32: Viscosità dinamica di H ₂ O + Al ₂ O ₃ in funzione della temperatura.....	72
Figura 33: Viscosità dinamica di H ₂ O + Au in funzione della temperatura.....	74
Figura 34: Viscosità dinamica di H ₂ O + Au in funzione della temperatura.....	75
Figura 35: Viscosità dinamica di H ₂ O + CuO in funzione della temperatura.....	77
Figura 36: Viscosità dinamica di H ₂ O + CuO in funzione della temperatura.....	78
Figura 37: Viscosità dinamica di H ₂ O + Fe ₂ O ₃ in funzione della temperatura.....	80
Figura 38: Viscosità dinamica di H ₂ O + SiO ₂ in funzione della temperatura.....	82
Figura 39: Viscosità dinamica di H ₂ O + TiO ₂ in funzione della temperatura.....	85
Figura 40: Viscosità dinamica di H ₂ O + TiO ₂ in funzione della temperatura.....	85
Figura 41: Viscosità dinamica di H ₂ O + TiO ₂ in funzione della temperatura.....	86

Figura 42: Viscosità dinamica di H ₂ O + ZnO in funzione della temperatura.....	89
Figura 43: Viscosità dinamica di H ₂ O + MWCNT in funzione della temperatura.....	91
Figura 44: Viscosità dinamica di H ₂ O + SWCNH in funzione della temperatura.....	93
Figura 45: Viscosità dinamica di EG + Al ₂ O ₃ in funzione della temperatura.....	96
Figura 46: Viscosità dinamica di EG + Co ₃ O ₄ in funzione della temperatura.....	97
Figura 47: Viscosità dinamica di EG + SiC in funzione della temperatura.....	99

Nomenclatura

Lettere latine

T – Temperatura ($^{\circ}\text{C}$)

k_{eff} – conducibilità termica effettiva del nanofluido ($\text{W m}^{-1}\text{K}^{-1}$)

λ_{np} – nano particella termica ($\text{W m}^{-1}\text{K}^{-1}$)

λ_{bf} – conducibilità termica del fluido di base ($\text{W m}^{-1}\text{K}^{-1}$)

k – (fattore di forma) = $2\text{vol}^{0.2}(\text{lp}/\text{dp})$

l_p – lunghezza della particella cilindrica

d_p – diametro della particella cilindrica

k_b – 1.381×10^{-23} (costante)

k_p – contributo effettivo delle particelle verso la conduttività termica complessiva del sistema

r_c – raggio

A – $\frac{1}{3} \sum_{j=a,b,c} (k_{pj} - k_b) / [k_{pj} + (n - 1)k_b]$

Φ_{eff} – $\Phi \sqrt{(a^2 + t)(b^2 + t)(c^2 + t)} / \sqrt{abc}$

ϕ_m – $\frac{1-\beta}{\alpha}$, massima frazione di volume delle nanoparticelle sospese;

μ_{nf} – viscosità dinamica effettiva del nanofluido ($\text{N m}^{-2}\text{s}$);

μ_{bf} – viscosità dinamica del fluido di base ($\text{N m}^{-2}\text{s}$);

Re – $\frac{\rho(v)d}{\mu}$ numero di Reynolds delle particelle, dove ρ è la massa volumica (kg/m^3), v è la velocità macroscopica (m/s), d è la lunghezza (m) e μ è la viscosità dinamica (Pa s)

Pr – $\frac{v}{\alpha}$ numero di Prandtl del liquido di base, dove v è la diffusività cinematica e α è la diffusività termica

T_{fr} – punto di congelamento del liquido di base

Lettere greche

λ - Conducibilità termica (W/ m K)

μ - Viscosità dinamica (Pa s)

φ - Frazione del volume di particelle (vol %)

Potenziale ζ – Potenziale Zeta (valutazione della stabilità)

β - (rapporto tra lo spessore del nanostrato e il raggio della particella originale) = $\frac{h}{r}$

Acronimi

CNT – Nanotubo di carbonio

SWCNT – Single-Walled Carbon Nanotube

MWCNT – Multi-Walled Carbon Nanotube

CNH – Nanocorni di carbonio

SWCNHs – Single-Walled Carbon Nanohorns

MIT – Massachusetts Institute of Technology

DLS – Dynamic Light Scattering

HVAC&R – Heating, Ventilation and Air Conditioning and Refrigeration

IEP – Punto isoelettrico

EG – Glicole etilenico

Introduzione

La presente tesi si propone di analizzare la conducibilità termica e la viscosità dinamica di alcuni nanofluidi disponibili in letteratura. I nanofluidi analizzati saranno formati da acqua o glicole etilenico come fluidi di base; per quanto riguarda le nanoparticelle analizzate, esse sono di tipo metallico, ossido metallico, nanotubi/nanocorni di carbonio, e un tipo di carburo (SiC).

Distingueremo due aspetti importanti per entrambe le proprietà termofisiche: correlazioni e dati sperimentali.

Per correlazioni intendiamo tutte le equazioni che sono utilizzate per prevedere la conducibilità termica e la viscosità dinamica. Per la conducibilità partiremo dal modello Maxwell sviluppato nel 1881 mentre per la viscosità inizialmente faremo riferimento al modello di Einstein sviluppato nel 1906.

Per dati sperimentali intendiamo la ricerca di possibili parametri come: la concentrazione della nanoparticella (percentuale in massa e percentuale in volume), la dimensione, il potenziale Z (aggregazione e sedimentazione), il pH e, ovviamente, la conducibilità termica e la viscosità dinamica.

Nel primo capitolo ‘‘Stato dell’arte’’ viene fatta una premessa per descrivere i nanofluidi in generale, poi vengono descritti quali tipi di nanoparticelle vengono utilizzate per produrli, nel terzo paragrafo viene introdotto il concetto di stabilità (potenziale Z e pH), nel quarto paragrafo vengono introdotte le sue principali proprietà termofisiche: conducibilità termica e viscosità dinamica. Infine, tratteremo l’applicazione nelle diverse tecnologie esistenti al giorno d’oggi e le questioni aperte sui nanofluidi.

Nel secondo capitolo ‘‘Conducibilità termica’’ inizialmente affronteremo le correlazioni in letteratura riguardanti la conducibilità termica partendo dal modello di Maxwell, sviluppato nel 1881, arrivando poi a modelli più attuali. Nella seconda parte del capitolo andremo ad analizzare tutti i dati sperimentali raccolti per ogni nanofluido, riportando anche dei grafici riguardanti conducibilità termica in corrispondenza della temperatura.

Nel terzo capitolo ‘‘Viscosità dinamica’’ partiremo dalle correlazioni riguardanti la viscosità dinamica per poi affrontare la seconda parte, ovvero l’analisi dei dati sperimentali raccolti per ogni nanofluido, riportando i grafici della viscosità dinamica in funzione della temperatura.

Nel quarto capitolo “Conclusioni” viene fatto un resoconto dell’intero lavoro di tesi e ne vengono tratte le conclusioni.

Capitolo 1

Stato dell'arte

1.1 Premessa

I nanofluidi sono una nuova classe di fluidi termovettori costituiti dal fluido base (tipicamente acqua, glicoli o olii) e da particelle solide di varia natura. Le particelle solide disperse nel fluido base sono caratterizzate da dimensioni nanometriche (solitamente tra 2 e 100 nm) e costituiscono le cosiddette sospensioni colloidali. Nanofluidi (dall'anglosassone Nanofluids: Nanoparticle fluid suspensions) è il nome per descrivere questa nuova classe di fluidi termovettori sviluppati con le nanotecnologie che esibisce delle proprietà termiche superiori a quelle dei fluidi di base o a quelle delle convenzionali sospensioni di particelle in liquidi [1,2]. L'obiettivo dei nanofluidi è di raggiungere le più elevate proprietà termiche disperdendo nel fluido base, in maniera uniforme e stabile, la più piccola concentrazione (preferibilmente <1%) di nanoparticelle (preferibilmente <10 nm). Per raggiungere questo obiettivo è fondamentale comprendere come le nanoparticelle migliorano le proprietà termiche dei liquidi.

Questi nuovi fluidi sono stati sviluppati grazie all'uso delle nanotecnologie che permettono la produzione di nanoparticelle di varie dimensioni e forme. Lo sviluppo dei nanofluidi, fin dalla loro introduzione, era quello di aumentare le proprietà di trasporto termico del fluido base sfruttando gli elevati valori di conducibilità termica. Negli ultimi anni sono stati fatti molti studi sulla possibilità di impiegare i nanofluidi sfruttando l'aumento di conducibilità rispetto al fluido base, ma i risultati sono tutt'ora contrastanti. Tra i vari settori in cui i nanofluidi possono essere impiegati si citano: l'industria, la produzione ibrida di energia come nelle celle a combustione, il trasporto termico "domestico" (refrigerazione, riscaldamento solare...), lo stoccaggio di energia, la microelettronica, la medicina, la biologia.

Molte combinazioni di nanoparticelle e fluidi base possono dare origine a diversi nanofluidi. Alcune particelle nanometriche possono essere:

- Ossidi ceramici - Al_2O_3 (a), CuO
- Carburi metallici - SiC
- Nitruri - AlN , SiN
- Metalli - Al , Cu , Au , Ag
- Non-metalli - Grafite e nanotubi in carbonio (CNT)
- Layered - $\text{Al} + \text{Al}_2\text{O}_3$, $\text{Cu} + \text{C}$
- PCM - S/S
- Diamante
- Altre nanoparticelle per particolari applicazioni

mentre i fluidi base includono:

- Acqua
- Glicoli etilenici o tri-etilenici e altri fluidi
- Oli e lubrificanti
- Bio-fluidi
- Soluzioni polimeriche
- Altri fluidi comuni

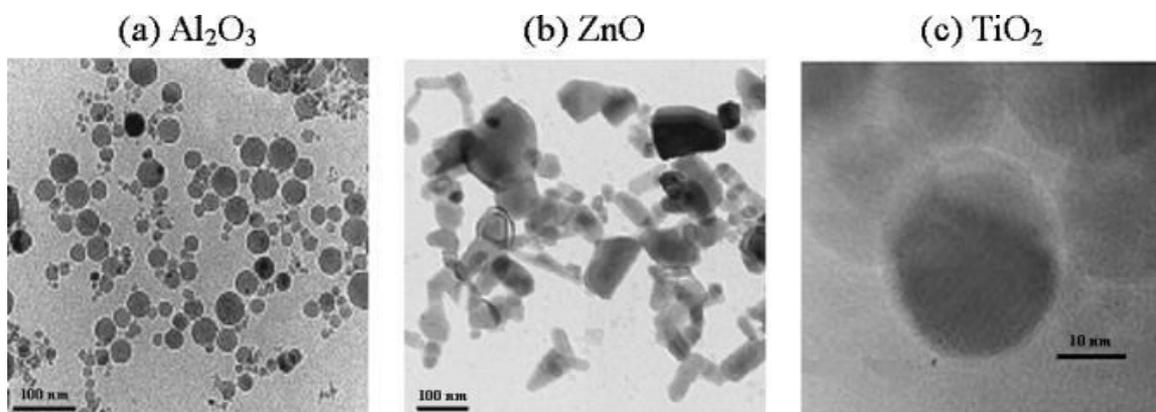


Figura1: Alcuni dei nanofluidi più comuni [3]

Gli studi condotti sul miglioramento della conduttività di sospensioni di particelle nei fluidi iniziarono più di un secolo fa. Purtroppo, la mancanza delle nanotecnologie non permetteva di ottenere particelle con dimensioni nanometriche, ma solo particelle con dimensioni micrometriche o millimetriche che non portarono a risultati apprezzabili, a causa di diversi fattori. La nascita delle nanotecnologie consentì di ottenere dimensioni delle particelle nell'ordine dei nanometri con conseguente diminuzione di abrasione e ostruzione dei canali.

Nanofluidi particolari sono i CNT che vengono descritti qui di seguito: nel 1985 il chimico statunitense Richard E. Smalley ha scoperto che, in particolari situazioni, gli atomi di carbonio compongono delle strutture ordinate di forma sferica, i fullereni. La struttura, dopo un successivo rilassamento, tende ad arrotolarsi su sé stessa, ottenendo la tipica struttura cilindrica: questi sono i nanotubi di carbonio [1].

Esistono vari nanotubi, a grandi linee si possono suddividere in due tipi:

- nanotubo a parete singola o SWCNT: costituito da un singolo foglio grafítico avvolto su sé stesso;
- nanotubo a parete multipla o MWCNT: formato da più fogli avvolti coassialmente uno sull'altro.

il corpo del nanotubo è formato da soli esagoni, mentre le strutture di chiusura sono formate da esagoni e pentagoni. Proprio per questa conformazione di esagoni e pentagoni, i nanotubi presentano spesso dei difetti strutturali o delle imperfezioni che deformano il cilindro. Il diametro di un nanotubo è compreso tra un minimo di 0,7 nm e un massimo di 10 nm.

L'elevatissimo rapporto tra lunghezza e diametro (nell'ordine di 10^4) consente di considerarli come delle nanostrutture virtualmente monodimensionali e conferisce a queste molecole delle proprietà veramente peculiari. (Figura 2)

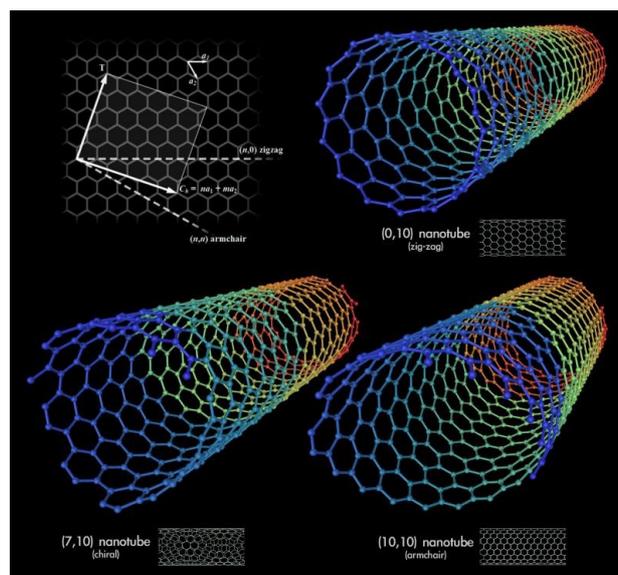


Figura 2: Esempio di struttura di nano tubi [4]

Altri nanofluidi non molto comuni sono i nanocorni di carbonio (CNH) [5]. Il carbonio, elemento base utilizzato per formare i nanocorni, viene impiegato per creare numerose nanoparticelle di interesse industriale per gli scopi più vari, da quello energetico a quello medicale. Uno dei grandi vantaggi di questi materiali è l'elevata superficie rispetto al volume della particella. Nella Figura 3 si possono vedere le varie conformazioni che hanno questi nanomateriali di carbonio.

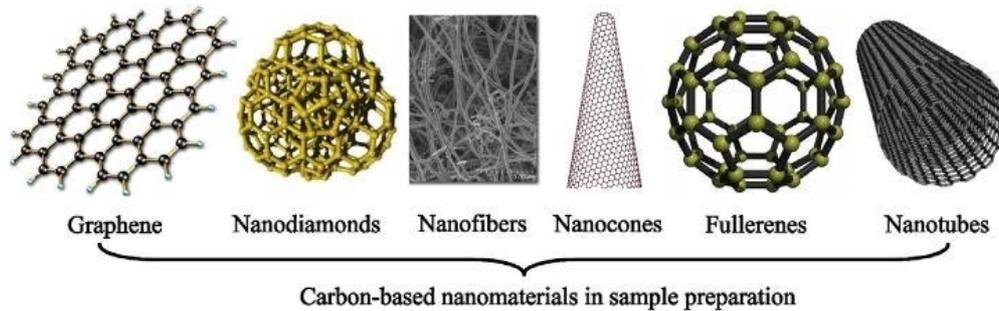


Figura 3: Nanomateriali di carbonio [6]

I nanocorni di carbonio sono particelle formate da singoli fogli di grafene (materiale costituito da uno strato monoatomico di atomi di carbonio avente quindi uno spessore equivalente di un solo atomo) avvolti a formare delle particelle aventi forma di "corni" che si uniscono tra loro formando un unico aggregato. Il nome della particella deriva proprio dalle punte che la vanno a formare. Si parla di single walled carbon nanohorns (SWCNHs) quando i corni che costituiscono la particella sono costituiti da un unico foglio di grafene. I SWCNH formano una particella con dimensione media attorno agli 50-100 nm. Il cono forma un angolo al vertice di circa 20° , diversamente dai nanotubi i nanocorni formano un aggregato a forma di sfera.

1.2 Metodi di produzione

Le nanoparticelle sono estremamente interessanti perché il comportamento fisico dei materiali è diverso su scala nanometrica rispetto alle scale più grandi: le proprietà termiche, ottiche, meccaniche, elettriche e magnetiche sono in generale superiori a quelle dei solidi convenzionali. Il parametro principale che determina queste proprietà speciali è l'elevato rapporto tra superficie e volume delle nanoparticelle.

La prima esigenza è di ottenere una soluzione colloidale stabile e omogenea che consenta di caratterizzare tali fluidi ottenendo dati sperimentali affidabili e ripetibili.

I nanofluidi possono essere prodotti con due metodologie differenti: con il metodo "one-step" (uno stadio) e con il metodo "two-step"(due Stadi).

1.3.2 Metodo “one-step”

Il metodo "one-step" consiste nella simultanea produzione e miscelazione delle nanoparticelle all'interno del fluido base. Tale tecnica consente di produrre un fluido avente nanoparticelle più stabili e con dimensioni minori, che ne aumentano le caratteristiche di conduttività e di assorbimento sfruttando al meglio la superficie disponibile della particella rispetto al suo volume. Il processo però riscontra problemi riguardanti la produzione industriale su larga scala che ad oggi risulta essere ancora molto costosa [7]. In questo metodo, i processi di deumidificazione, immagazzinamento, trasporto e dispersione delle nanoparticelle sono evitati; quindi anche l'agglomerazione delle nanoparticelle è minimizzata e la stabilità del fluido è migliorata. Il metodo “one-step” permette di preparare delle dispersioni stabili e uniformi di nanoparticelle. Sfortunatamente, il processo fisico “one-step” non può sintetizzare nanofluidi in larga scala ed è anche molto costoso; per questo motivo si sta rapidamente sviluppando, assieme ad altre tecniche, un metodo “one-step” alternativo (chimico).

1.3.3 Metodo “two-step”

Con il metodo "two-step" vengono prodotte le nanoparticelle, nanofibre, nanotubi o altri nano materiali usati da questo metodo sono dapprima prodotti come polveri attraverso dei metodi chimici o fisici in forma "secca" ossia non dispersi nel liquido base. Le polveri vengono successivamente miscelate tramite forte agitazione meccanica, con ultrasuoni a bassa o alta energia, ball milling, o omogeneizzazione ad alta pressione all'interno del fluido base per ottenere il sistema colloidale voluto. Questo metodo è adatto per la dispersione di nanoparticelle di ossidi, mentre è meno efficace per le nanoparticelle di metallo, a causa della loro maggiore tendenza a creare agglomerati, con effetti negativi sulle proprietà fisiche del nanofluido. Un vantaggio di questo metodo è la possibilità di produrre una maggiore quantità di nanoparticelle e a minor costo rispetto al metodo "one-step". Per questa ragione il metodo "two-step" è quello più utilizzato in ambiente industriale. Uno svantaggio è invece l'aggregazione che le particelle tendono ad avere

tra loro quando vengono miscelate all'interno del fluido base. Uno dei metodi per risolverlo è l'utilizzo del metodo di produzione "one-step".

1.3 Stabilità dei nanofluidi

Un fattore molto importante da considerare è appunto la stabilità che può compromettere fortemente le potenzialità del fluido.

La stabilità è influenzata dalla natura chimica delle particelle, dal pH, dalla viscosità del fluido base e dal potenziale ξ [8]. Per migliorare la stabilità vengono usati degli stabilizzatori per le particelle all'interno del fluido.

Gli stabilizzatori sono agenti chimici che consentono di aumentare il contatto tra fluido e nanoparticella, quindi la bagnabilità, impedendo l'attrazione tra le sole particelle. Si dispongono all'interfaccia tra le due fasi presenti (nanoparticella e liquido base), riuscendo a diminuire la tensione superficiale del fluido. L'aggregazione delle particelle è dovuta alla probabilità che durante il loro movimento vadano a collidere e si aggregano o si attraggono elettrostaticamente.

Per questo, ci sono principalmente due meccanismi con i quali gli stabilizzatori agiscono: uno è la repulsione sterica e l'altro la repulsione elettrostatica. In Figura 4 si vede l'azione dei due metodi di stabilizzazione in una particella.

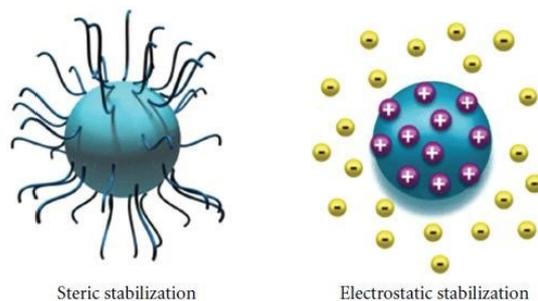


Figura 4: azione dei surfattanti sulla particella [7]

Un ulteriore metodo utilizzato per migliorare la stabilità e per assicurare una dimensione minore delle particelle all'interno del fluido base è l'omogeneizzazione. Tramite questa operazione meccanica il fluido viene fatto passare all'interno di un canale di collegamento, con dimensioni dell'ordine delle decine di micrometri, ad elevate pressioni (migliaia di bar). In questo modo avviene un forte aumento della velocità che può portare a fenomeni di cavitazione e impatti del liquido nelle camere di collegamento. Si verifica la rottura dei legami delle particelle più grandi e si ottiene una dispersione più fine all'interno del fluido base e una maggiore stabilità. Effettuando dei by-pass tra uscita e

ingresso si può prolungare il processo per i tempi desiderati. Uno schema del funzionamento dell'omogeneizzatore è visibile in Figura 5.

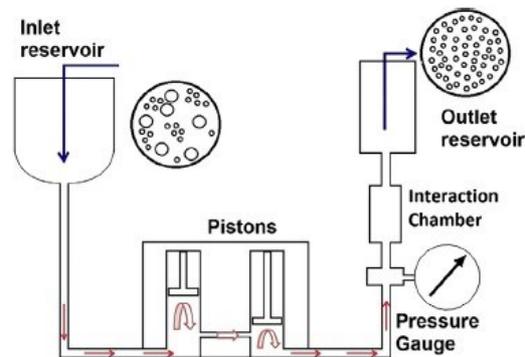


Figura 5: schema funzionale di un omogeneizzatore [9]

Si può operare anche con metodi differenti, come il metodo ball milling (Figura 6). Questo metodo prevede la collisione delle nanoparticelle disperse nel fluido base con sfere di dimensioni millimetriche (esempio 3 mm) poste all'interno di contenitori in rotazione che provocano una "macinazione" e una migliore dispersione. L'operazione può avvenire a diverse velocità di rotazione e durata del processo, a secco o in ambiente umido. L'operazione in umido necessita l'aggiunta di acqua distillata all'interno dei contenitori in cui sono poste le nanoparticelle. La rotazione dei contenitori è opposta alla rotazione del disco del sistema planetario che aumenta l'efficacia del processo.

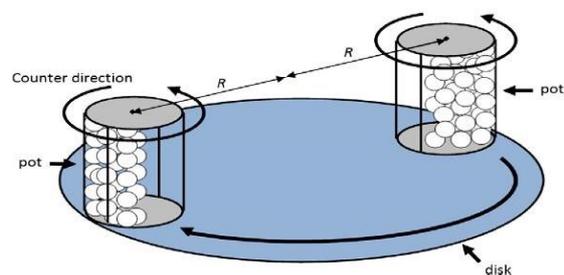


Figura 6: schema funzionale del sistema ball milling [10]

Un altro metodo utilizzato per disperdere le nanoparticelle è la sonicazione, che sfrutta le onde ad ultrasuoni per creare onde di compressione ed espansione all'interno del fluido.

1.3.1 Potenziale Zeta

Un altro parametro importante da considerare per la valutazione della stabilità è il potenziale ζ . La maggior parte delle particelle o nanoparticelle disperse in acqua hanno una carica superficiale, originata da fenomeni di ionizzazione o assorbimento di specie cariche. Le particelle cariche in soluzione sono circondate da diversi strati ionici. In soluzione, le particelle si muovono con uno ione a doppio strato. Il potenziale Zeta è il potenziale a livello di questo doppio strato, chiamato anche piano scorrevole. Un alto potenziale conferisce maggiore stabilità ai sistemi colloidali, aumentando le repulsioni elettrostatiche, che impediscono l'aggregazione di particelle disperse. Invece, se il potenziale Zeta è basso, le forze attrattive prevalgono sulla repulsione e, quindi, i fenomeni di aggregazione e precipitazione sono più probabili.

Il valore potenziale di Zeta di 30 mV è considerato il limite oltre il quale la stabilità della sospensione deve essere considerata soddisfacente.

Ovviamente, il potenziale Zeta può essere misurato solo per liquidi elettricamente conduttivi. L'accuratezza dichiarata nelle misurazioni del potenziale Zeta è di circa $\pm 10\%$.

1.3.2 pH

Il pH di una soluzione colloidale è un altro dei principali parametri che influenzano l'aggregazione delle particelle e la stabilità della sospensione.

La particolare condizione alla quale le cariche negative e positive sono elettricamente equivalenti è chiamata punto isoelettrico (IEP). Il pH a cui la superficie delle nanoparticelle è elettricamente neutra identifica il punto zero di carica. Quando la soluzione è più basica della IEP, gli ioni negativi prevalgono nell'interfaccia e la superficie viene caricata negativamente. Allo stesso modo, quando il pH della soluzione è più acido rispetto al IEP, predominano le specie positive e la superficie è caricata positivamente.

Il nanofluido è molto più stabile quanto il suo pH è lontano da quello di IEP.

1.4 Proprietà termofisiche dei nanofluidi

Negli ultimi anni, i nanofluidi e le loro possibili applicazioni sono stati ampiamente studiati. Sono state analizzate le loro proprietà termiche trovando risultati incoerenti sia per la conducibilità termica che di coefficiente di scambio termico. Infatti, il miglioramento della conducibilità termica dipende soprattutto dal tipo di nanoparticelle. [1] Le nanoparticelle di ossidi, ad esempio, sono meno vantaggiose di quelle metalliche o di carbonio. Inoltre, un altro aspetto importante è il metodo di preparazione. La presenza di disperdente influisce gravemente sulla conducibilità termica di nanofluidi, spesso penalizzandone le prestazioni. In più, conoscere la viscosità dinamica di questi fluidi è fondamentale nello studio delle loro proprietà. La presenza di nanoparticelle, soprattutto ad alta concentrazione, aumenta la viscosità dinamica, ostacolando le prestazioni del nanofluido. [11]

Conducibilità termica: in letteratura [1,12], diversi articoli presentano dati su nanofluidi prodotti con il metodo two-step utilizzando ossidi (ad esempio, TiO_2 , Al_2O_3 , SiO_2 , CuO). Per questi fluidi, gli aumenti di conducibilità termica sono proporzionali alla concentrazione delle nanoparticelle.

Aumenti anomali di conduttività termica sono invece ottenuti con nanofluidi a base di nanoparticelle metalliche. In generale, gli aumenti crescono con la concentrazione delle nanoparticelle. I nanofluidi sono caratterizzati anche da una forte dipendenza della conducibilità termica dalla temperatura: l'aumento della conducibilità termica di nanofluidi a base di Al_2O_3 o CuO può essere da 2 a 4 volte quello del fluido di base in un piccolo intervallo di temperatura (da 20 °C a 50 °C). [1]

Viscosità dinamica: la sua misura è un parametro molto interessante da considerare in tutti i sistemi dove scorre un fluido all'interno di tubazioni. L'aumento di viscosità infatti fa aumentare quelle che sono le potenze necessarie al pompaggio e determina la tipologia di flusso all'interno del condotto. L'aumento di viscosità, che potrebbe verificarsi con l'utilizzo dei nanofluidi, potrebbe compromettere l'effettivo miglioramento in termini di scambio termico o di assorbimento della radiazione a scapito delle eccessive potenze richieste al sistema. [1]

La misura può essere effettuata con diversi metodi. I reometri vengono quindi divisi in rotazionali e non rotazionali. Tra i reometri rotazionali si hanno: piani paralleli, cilindri coassiali, piatto cono e piatti paralleli. Questi sono caratterizzati da un moto relativo tra due superfici. Tra i reometri non rotazionali si hanno: flusso capillare, flusso in fessura e flusso assiale anulare. Questi sono caratterizzati da una differenza di pressione tra ingresso e uscita. Nella misura della viscosità con un reometro rotazionale si interviene o imponendo una coppia/velocità e misurando la deformazione

subita dal fluido (shear stress) oppure si interviene applicando una velocità di rotazione e si misura la coppia. Essendo la viscosità definita dal rapporto tra la deformazione del fluido (shear stress) e velocità di deformazione (shear rate), con il reometro è possibile verificare l'andamento della viscosità in un intervallo di shear rate impostato. Nel caso della misura del nanofluido d'interesse si utilizza un reometro a rotazione in configurazione piatto-cono, si impone uno shear rate e si misura lo shear stress necessario a mantenere lo shear rate desiderato.

1.5 Applicazioni dei nanofluidi

Guardando alle possibili applicazioni dei nanofluidi, si apre un vasto ventaglio di possibilità: trasporto (raffreddamento dei motori/controllo termico dei veicoli), raffreddamento di componenti elettronici, difesa e spazio, raffreddamento di impianti nucleari, scambiatori di calore, biomedicine e altre applicazioni biomedicali, tubi di calore, celle a combustibile, riscaldamento solare, chillers, refrigeratori domestici, perforazione, lubrificazione, accumulo termico, raffreddamento di compressori mediante l'utilizzo di nano-oli e molte altre.

Solo per dare alcuni esempi delle possibili applicazioni: i nanofluidi hanno dei grandi potenziali nel settore dei trasporti, per migliorare il raffreddamento dei motori di grossa cilindrata aumentandone l'efficienza, diminuendone il peso e riducendo la complessità dei sistemi di controllo termico. Secondo diversi studi scientifici, l'applicazione dei nanofluidi in diversi sistemi di raffreddamento industriale porterà a grandi risparmi e riduzioni delle emissioni. Dato che i nanofluidi mostrano anche delle interessanti proprietà durante lo scambio termico bifase, possono venire impiegati anche negli impianti nucleari. Il MIT ha istituito il centro interdisciplinare di ricerca sui nanofluidi per applicazioni nucleari; l'uso dei nanofluidi che presentano un flusso critico almeno il 32% superiore a quello del fluido base, potrebbe portare ad un incremento di circa il 20% della capacità di un impianto esistente senza nessun cambiamento delle caratteristiche tecniche del reattore e senza ridurre i requisiti di sicurezza sul flusso termico critico. [13] Inoltre, i fluidi magnetici sono degli speciali nanofluidi che si servono delle proprietà magnetiche delle particelle disperse nel fluido base. Questi particolari nanofluidi possono essere utilizzati nelle tenute rotanti che lavorano senza manutenzione e con bassissime perdite in un grande campo di condizioni operative. Infine, alcuni tipi speciali di nanoparticelle presentano delle particolari proprietà antibatteriche o di rilascio di medicine, questo fa sì che alcuni nanofluidi che le contengono possono mostrare delle interessantissime proprietà biomedicali. Dopo questa breve descrizione dei nanofluidi, possiamo concludere che questa nuova

classe di fluidi mostra delle enormi potenzialità e un grande ventaglio di possibili applicazioni, ma devono essere risolti molti problemi prima che i nanofluidi possano essere utilizzati come fluidi operativi.

1.6 Questioni aperte sui nanofluidi

Nonostante un incremento esponenziale, negli ultimi anni, delle analisi sperimentali e teoriche sui nanofluidi, sono necessari ulteriori studi per capire completamente il loro comportamento. Una questione importante riguarda la produzione di fluidi stabili e sicuri, attraverso lo sviluppo di metodi più adatti di produzione e di dispersione delle nanoparticelle. Per la viscosità i dati sperimentali sono ancora scarsi e spesso incongruenti tra i vari laboratori. È necessario che venga raggiunta una ripetibilità più elevata. Lo studio dell'influenza della dimensione, della forma, della concentrazione e del materiale delle nanoparticelle, sia dal punto di vista sperimentale che teorico, deve essere approfondito. Inoltre, l'applicazione dei nanofluidi nei sistemi industriali richiede prove sperimentali direttamente sugli impianti, per valutare il comportamento a lungo termine dei nanofluidi in termini di stabilità, di usura, di compatibilità dei materiali, di efficienza energetica, di sporcamen-

Capitolo 2

Conducibilità termica

1.3 Introduzione

La conducibilità termica è la proprietà più studiata dei nanofluidi per comprendere il comportamento energetico. Un aumento della conducibilità termica può portare ad un aumento del trasferimento di calore. Tuttavia, i nanofluidi possono essere effettivamente applicati nei sistemi tecnologici solo se l'aggiunta di nanoparticelle non determina un aumento significativo della viscosità, perché l'aumento dell'energia necessaria per pompare il nanofluido potrebbe annullare i vantaggi ottenuti in termini di proprietà termiche. Con l'obiettivo di valutare le potenzialità dei nanofluidi, in questo lavoro sarà determinata la viscosità dinamica e la conducibilità termica sperimentalmente.

In questo capitolo descriveremo le correlazioni fisico-matematiche disponibili in letteratura per stimare la conducibilità termica di un nanofluido partendo dal modello Maxwell (1881) [14] fino ad arrivare all'equazione di Corcione del 2011 [14], poi elencheremo uno ad uno tutti i nanofluidi studiati con le loro proprietà, e di conseguenza analizzeremo la conducibilità termica.

I nanofluidi saranno a base di acqua (H_2O) o di glicole etilenico (EG).

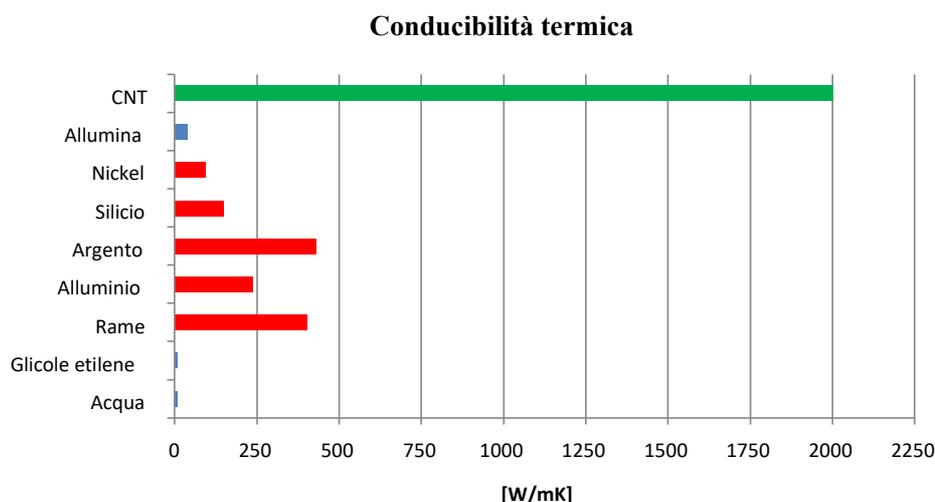


Figura 7: Conducibilità termica di alcuni dei materiali più comuni [13]

2.1 Correlazioni

Il modello Maxwell (1881) [14] è stato il primo modello proposto per prevedere la conducibilità termica delle sospensioni, supponendo che contengano particelle sferiche e considerando solo la dipendenza dalla frazione di volume delle particelle.

$$k_{\text{eff}} = \lambda_{\text{bf}} \frac{\lambda_{\text{np}} + 2\lambda_{\text{bf}} - 2\phi(\lambda_{\text{bf}} - \lambda_{\text{np}})}{\lambda_{\text{np}} + 2\lambda_{\text{bf}} + \phi(\lambda_{\text{bf}} - \lambda_{\text{np}})} \quad (1)$$

Dove:

k_{eff} : conducibilità termica effettiva del nanofluido ($W m^{-1}K^{-1}$)

λ_{np} : nano particella termica ($W m^{-1}K^{-1}$)

λ_{bf} : conducibilità termica del fluido di base ($W m^{-1}K^{-1}$)

ϕ : frazione di volume delle particelle

Nel 1935 Bruggeman propose un modello per analizzare le interazioni tra particelle distribuite casualmente. Per una miscela binaria di inclusioni sferiche omogenee, il modello di Bruggeman [15] dà:

$$k_{\text{eff}} = \frac{1}{4}((3\phi - 1)\lambda_{\text{np}} + (2 - 3\phi)\lambda_{\text{bf}} + \frac{\lambda_{\text{bf}}}{4} \sqrt{(3\phi - 1)^2 \left(\frac{\lambda_{\text{np}}}{\lambda_{\text{bf}}}\right)^2 + (2 - 3\phi)^2 + 2(2 + 9\phi - 9\phi^2) \left(\frac{\lambda_{\text{np}}}{\lambda_{\text{bf}}}\right)}) \quad (2)$$

Dove:

k_{eff} : conducibilità termica effettiva del nanofluido ($W m^{-1}K^{-1}$)

λ_{np} : nano particella termica ($W m^{-1}K^{-1}$)

λ_{bf} : conducibilità termica del fluido di base ($W m^{-1}K^{-1}$)

ϕ : frazione di volume delle particelle

Tuttavia, la conducibilità termica delle sospensioni dipende anche dalle dimensioni e dalla forma delle particelle. Di seguito abbiamo riportato l'equazione del modello Hamilton and Crosser (1962) [2].

$$k_{\text{eff}} = \lambda_{\text{bf}} \frac{\lambda_{\text{np}} + (n - 1) \lambda_{\text{bf}} + (n - 1) \phi (\lambda_{\text{bf}} - \lambda_{\text{np}})}{\lambda_{\text{np}} + (n - 1) \lambda_{\text{bf}} + \phi (\lambda_{\text{bf}} - \lambda_{\text{np}})} \quad (3)$$

Dove:

k_{eff} : conducibilità termica effettiva del nanofluido ($W m^{-1}K^{-1}$)

λ_{np} : nano particella termica ($W m^{-1}K^{-1}$)

λ_{bf} : conducibilità termica del fluido di base ($W m^{-1}K^{-1}$)

ϕ : frazione di volume delle particelle

Il modello Hamilton and Crosser sovrastima sempre l'aumento della conducibilità termica rispetto ai dati sperimentali a temperature comprese tra 296 K e 323 K, mentre sovrastima il miglioramento a temperature comprese tra 332 K e 353 K.

Considerando il fatto che i nanotubi di carbonio possiedono un rapporto di aspetto elevato, la loro conduttività termica è più difficile da prevedere. Nan et al. (2003) [15] generalizzarono l'approssimazione di Maxwell-Garnett e ricavarono una formula semplice $k_{\text{eff}} = 1 + \phi k_p / 3k_b$ per predire l'effettiva conduttività termica dei compositi a base di nanotubi di carbonio. I risultati nel modello di Nan concordano bene con le osservazioni sperimentali. Tuttavia, questo modello non considera la resistenza termica attraverso l'interfaccia di nanotubi di carbonio. Più tardi, Nan et al. (2004) [15] hanno modificato il loro modello e hanno cercato di descrivere l'effetto della resistenza termica dell'interfaccia. Tuttavia, il modello non è ancora in grado di spiegare i fenomeni non lineari della conduttività termica effettiva delle sospensioni di nanotubi con frazioni di volume di nanotubi. Recentemente, per spiegare simultaneamente l'anisotropia geometrica e fisica, Gao e Zhou (2005) [15] hanno proposto una teoria differenziale media efficace basata sul modello di Bruggeman per predire l'effettiva conduttività termica dei nanofluidi. Sebbene il loro modello implichi l'effetto del rapporto di aspetto del nanotubo, l'effetto dimensionale e la dipendenza dalla temperatura non sono stati inclusi. Dai risultati, la previsione della conduttività termica delle sospensioni basate su nanotubi non è buona.

Per le nanofibre di carbonio, Yamada e Ota (1980) [15] hanno proposto il modello di cella unitaria per l'effettiva conduttività termica della miscela, che è:

$$k_{eff} = \frac{\lambda_{np}/\lambda_{bf} + k - k \phi (1 - \lambda_{np}/\lambda_{bf})}{\lambda_{np}/\lambda_{bf} + k + \phi (1 - \lambda_{np}/\lambda_{bf})} \lambda_{bf} \quad (4)$$

*formula applicabile solo sui nanotubi

Dove:

k (fattore di forma) = $2vol^{0.2}(l_p/d_p)$

l_p : lunghezza della particella cilindrica

d_p : diametro della particella cilindrica

k_{eff} : conducibilità termica effettiva del nanofluido ($W m^{-1}K^{-1}$)

λ_{np} : nano particella termica ($W m^{-1}K^{-1}$)

λ_{bf} : conducibilità termica del fluido di base ($W m^{-1}K^{-1}$)

ϕ : frazione di volume delle particelle

Yu e Choi [15] nel 2003 hanno proposto un modello Maxwell modificato per spiegare l'effetto del nanostrato sostituendo la conduttività termica delle particelle solide k_p nell'eq. (2) [14] con la conducibilità termica modificata delle particelle k_{pe} , che si basa sulla cosiddetta teoria del mezzo efficace (Schwartz et al., 1995): dove $\gamma = k_{layer} / k_p$ è il rapporto tra conducibilità termica nanostrato e particella termica conduttività e $\beta = h / r$ è il rapporto tra lo spessore del nanostrato e il raggio della particella originale. Il nuovo modello può predire la presenza di nano-strati molto sottili aventi uno spessore inferiore a 10 nm. Indica anche che l'aggiunta di particelle più piccole (<10 nm) potrebbe essere migliore dell'aumento della frazione di volume solido rispetto al miglioramento della conduttività termica.

$$k_{eff} = \lambda_{bf} \frac{\lambda_{np} + 2\lambda_{bf} + 2(\lambda_{np} - \lambda_{bf})(1 + \beta)^3\phi}{\lambda_{np} + 2\lambda_{bf} - (\lambda_{np} - \lambda_{bf})(1 + \beta)^3\phi} \quad (5)$$

Dove:

k_{eff} : conducibilità termica effettiva del nanofluido ($W m^{-1}K^{-1}$)

λ_{np} : nano particella termica ($W m^{-1}K^{-1}$)

λ_{bf} : conducibilità termica del fluido di base ($W m^{-1}K^{-1}$)

ϕ : frazione di volume delle particelle

β : (Il rapporto tra lo spessore del nanostrato e il raggio della particella originale) = $\frac{h}{r}$

Xuan et al. (2003) [15] hanno considerato il movimento casuale di nanoparticelle sospese (moto browniano) basato sul modello di Maxwell e hanno proposto una formula modificata per l'effettiva conduttività termica come segue:

$$k_{\text{eff}} = \lambda_{\text{bf}} \frac{\lambda_{\text{np}} + 2\lambda_{\text{bf}} - 2\phi(\lambda_{\text{bf}} - \lambda_{\text{np}})}{\lambda_{\text{np}} + 2\lambda_{\text{bf}} + \phi(\lambda_{\text{bf}} - \lambda_{\text{np}})} + \frac{\rho_p \phi C_p}{2} \sqrt{\frac{k_b t}{3\pi \mu r_c}} \quad (6)$$

Dove:

k_b : 1.381×10^{-23} (costante)

r_c : raggio

k_{eff} : conducibilità termica effettiva del nanofluido ($W m^{-1}K^{-1}$)

λ_{np} : nano particella termica ($W m^{-1}K^{-1}$)

λ_{bf} : conducibilità termica del fluido di base ($W m^{-1}K^{-1}$)

ϕ : frazione di volume delle particelle

dove la costante di Boltzmann è $k_B = 1.381 \times 10^{-23} J / K$; r_c è il raggio apparente dei cluster e dipende dalla dimensione frattale della struttura a grappolo. Sebbene questo modello incorpori l'effetto della temperatura sull'accrescimento della conduttività, la dipendenza è troppo debole ($\propto T^{1/2}$).

Bhattacharya nel 2004 [16] ha sviluppato una tecnica per prevedere l'effettiva conduttività termica di nanofluidi che utilizzano la simulazione della dinamica browniana accoppiata al metodo di equilibrio Green-Kubo.

Il modello parallelo combinato della conduttività termica effettiva è indicato come:

$$k_{\text{eff}} = \phi k_p + (1 - \phi) \lambda_{\text{bf}} \quad (7)$$

Dove:

k_{eff} : conducibilità termica effettiva del nanofluido ($W m^{-1}K^{-1}$)

λ_{bf} : conducibilità termica del fluido di base ($W m^{-1}K^{-1}$)

ϕ : frazione di volume delle particelle

k_p : contributo effettivo delle particelle verso la conduttività termica complessiva del sistema

Kumar et al. (2004) [15] hanno proposto un modello completo per spiegare il grande miglioramento della conduttività termica nei nanofluidi e la sua forte dipendenza dalla temperatura, che è stata dedotta dalla formula di Stokes-Einstein. Il miglioramento della conducibilità termica che tiene conto del moto browniano delle particelle può essere espresso come:

$$k_{eff} = \lambda_{bf} + c \frac{2kbt}{(\pi v d_p^2)} \frac{\phi r_b}{\lambda_{bf} (1 - \phi) r_p} \lambda_{bf} \quad (8)$$

Dove:

k_{eff} : conducibilità termica effettiva del nanofluido ($W m^{-1}K^{-1}$)

λ_{bf} : conducibilità termica del fluido di base ($W m^{-1}K^{-1}$)

ϕ : frazione di volume delle particelle

k_b : 1.381×10^{-23} (costante)

d_p : diametro della particella

c : costante

Recentemente, Xue (2005) [15] ha proposto un modello basato sulla teoria di Maxwell della conduttività termica effettiva dei nanofluidi di nanotubi di carbonio (CNT) per includere l'effetto di un grande rapporto assiale e la distribuzione spaziale dei CNT. Rispetto ai dati sperimentali esistenti, il modello proposto forniva un ragionevole accordo con la conducibilità termica adattata dei CNT. L'espressione corrispondente per l'effettiva conduttività termica dei nanofluidi a base di CNT è:

$$k_{eff} = \lambda_{bf} \frac{1 - \phi + 2\phi \frac{\lambda_{np}}{\lambda_{np} - \lambda_{bf}} \text{Log} \left[\frac{\lambda_{np} + \lambda_{bf}}{2\lambda_{bf}} \right]}{1 - \phi + 2\phi \frac{\lambda_{bf}}{\lambda_{np} - \lambda_{bf}} \text{Log} \left[\frac{\lambda_{np} + \lambda_{bf}}{2\lambda_{bf}} \right]} \quad (9)$$

Dove:

keff: conducibilità termica effettiva del nanofluido ($W m^{-1}K^{-1}$)

λ_{np} : nano particella termica ($W m^{-1}K^{-1}$)

λ_{bf} : conducibilità termica del fluido di base ($W m^{-1}K^{-1}$)

ϕ : frazione di volume delle particelle

Nel 2011 Corcione [14] ha proposto un'altra equazione per la conducibilità termica efficace del nanofluido, k_{eff} , normalizzata dalla conducibilità termica del fluido di base, k_f , è derivata da un'ampia varietà di dati sperimentali relativi a nanofluidi costituiti da allumina, ossido di rame, titania e rame nanoparticelle con un diametro compreso tra 10 nm e 150 nm, sospeso in acqua o glicole etilenico (EG). Le frazioni di volume delle nanoparticelle sono comprese nell'intervallo da 0,002 a 0,09, mentre le temperature si trovano tra 294 K e 324 K. Sembra opportuno sottolineare che una certa dispersione dei dati sperimentali riportati da diversi autori per lo stesso tipo di nanofluido è inevitabile. In alcuni casi, infatti, le discrepanze tra i dati disponibili in letteratura sono dell'ordine del 50% o più, il che può essere ascritto alle diverse tecniche di misurazione utilizzate negli esperimenti, nonché ai diversi gradi di dispersione/agglomerazione ottenuto per le nanoparticelle sospese e l'accuratezza della valutazione della loro forma e dimensione. A questo proposito, va detto che, nel derivare la correlazione qui proposta, alcuni set di dati trovati in letteratura sono stati scartati perché i dati erano in netto contrasto con il corpo principale dei risultati disponibili o il procedimento di investigazione non è stato descritto in modo dettagliato, o sono stati usati disperdenti/tensioattivi chimici specifici in esperimenti, che potrebbero aver alterato in modo significativo il comportamento meccanico della sospensione. Attraverso l'analisi di regressione, viene prodotta la seguente correlazione empirica media con una deviazione standard dell'errore dell'1,86% [14].

$$k_{eff} = 1 + 4.4Re^{0.4}Pr^{0.66} \left(\frac{t}{t_{fr}}\right)^{10} \left(\frac{\lambda_{np}}{\lambda_{bf}}\right)^{0.03} \phi^{0.66} \quad (10)$$

Dove:

keff: conducibilità termica effettiva del nanofluido ($W m^{-1}K^{-1}$)

λ_{np} : nano particella termica ($W m^{-1}K^{-1}$)

λ_{bf} : conducibilità termica del fluido di base ($W m^{-1}K^{-1}$)

ϕ : frazione di volume delle particelle

dove Re è il numero di Reynolds delle nanoparticelle, Pr è il numero di Prandtl del liquido di base, T

è la temperatura del nanofluido, T_{fr} è il punto di congelamento del liquido di base, k_p è la conduttività termica delle nanoparticelle, e ϕ è la frazione di volume del sospeso nanoparticelle.

2.2 Nanofluidi a base di acqua

2.2.1 Argento

Il nanofluido studiato in questo paragrafo è stato preparato sviluppando una particolare procedura, che prevede una sintesi in una fase di nanoparticelle, seguita dalla precipitazione di nanoparticelle e dalla loro ri-dispersione nel fluido di base. La tecnica one-step è stata utilizzata per ottenere nanopolveri d'argento ri-dispersibili contenenti una quantità controllata di polivinilpirrolidone (PVP) come polimero di copertura. Oltre a fornire un nanofluido puro, questa tecnica fornisce anche la possibilità di produrre fluidi contenenti diverse quantità di nanoparticelle, pur mantenendo pressoché costanti le proprietà morfologiche delle particelle e controllando gli stati di aggregazione. Acqua deionizzata è stata utilizzata come solvente e fluido di base, $AgNO_3$ come precursore di metallo, PVP come agente riducente e NaOH, come catalizzatore della reazione di riduzione del sale metallico, sono stati utilizzati nella sintesi di nanoparticelle d'argento solubili in acqua. La tecnica one-step utilizzata per la riduzione di $AgNO_3$, utilizzando il fruttosio come agente riducente e il PVP come polimero tensioattivo, ha consentito di produrre facilmente nanofluidi primari a concentrazioni fino a 0,1 vol% (1,1% in peso) di Ag in acqua. La nanopolvere è stata ottenuta mediante precipitazione controllata. Questo scopo è stato raggiunto diluendo le sospensioni con acetone che, agendo come anti-solvente, destabilizza il colloide causando la precipitazione delle particelle. Allo stesso tempo, essendo il PVP scarsamente solubile in acetone, è possibile adattare la quantità di polimero che precipita insieme alle particelle cambiando il rapporto del volume tra acetone e sospensioni. Quantità adatte di ciascuna nanopolvere sono state usate per la produzione di ri-dispersioni in acqua deionizzata e nella miscela acqua-etilenglicole. Sono stati analizzati due diversi nanofluidi. Il primo è formato dal 2,6% in peso di nanoparticelle di Ag in acqua e il secondo da 2,5 nanosfere di Ag in% in una miscela acqua-etilenglicole a una frazione di massa (70:30). Solo per le misure di conducibilità termica, è stato testato un nanofluido commerciale Ag-acqua 0,0027% in peso.

Sono stati testati diversi metodi di preparazione e condizioni di sintesi al fine di ottenere un nanofluido di Ag stabile. La soluzione più stabile era quella del 2,6% (wt) in peso di Ag e del 6% in peso di PVP. Il diametro medio delle nanoparticelle è stato misurato per 30 giorni. È evidente che la

dimensione delle nanoparticelle in sospensione non cambia significativamente dal giorno della preparazione a un mese dopo la preparazione. Tuttavia, ci sono due picchi principali a circa 8 e 80 nm. A testimonianza della stabilità del nanofluido, è stato misurato il potenziale ζ . Il valore risultante è -28 mV. Il pH è risultato essere 6,9. La dimensione media delle particelle è di 100 nm. [1].

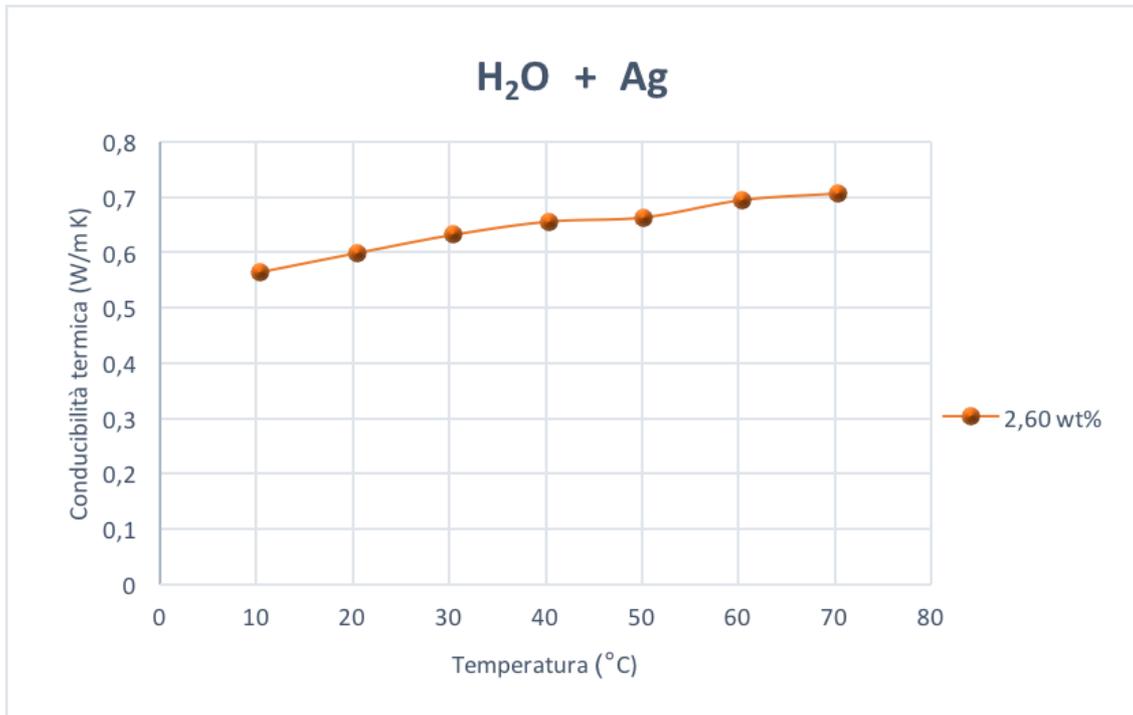


Figura 8: Conducibilità termica di H₂O +Ag in funzione della temperatura [1]

2.2.2 Ossido di Alluminio

Le misurazioni di conducibilità termica apparente descritte in questo lavoro sono state eseguite utilizzando due tecniche. In primo luogo, abbiamo studiato i fluidi in uno strumento a transienti temporaneo appositamente costruito. Secondo, in ordine per accertare se le misure sono state influenzate da la tecnica stessa (come potrebbe essere possibile per questo apparente proprietà termofisiche), un analizzatore di costanti termici su disco caldo è stato inoltre impiegato per una selezione di misure.

La conducibilità termica apparente può dipendere dallo stato di aggregazione delle due fasi e anche sulla lunghezza o sul tempo scala della tecnica di misurazione. Per indagare su questa possibilità, sono state effettuate misurazioni su una selezione di nanofluidi che utilizzano un analizzatore di costanti termici su disco caldo (TPS 2500 S), che si basa sulla sorgente del piano transitorio (TPS). Il sensore del disco caldo è costituito da una doppia spirale di nichel sottile cavo e funziona come fonte di calore a piano continuo. Il disco caldo fornisce una potenza elettrica costante che si traduce in un aumento di temperatura, che viene misurato direttamente dal disco caldo stesso mediante la variazione della resistenza del sensore. Dall'energia elettrica fornita e l'aumento della temperatura, la conducibilità viene calcolata risolvendo l'equazione di Fourier della conduzione del calore. Nel caso di liquidi, il sensore è completamente immerso nel fluido in un contenitore appositamente costruito. Un basso livello termico potenza (circa 40-50 mW) e un breve tempo di alimentazione (4s) sono stati considerati per le misurazioni per evitare la convezione naturale effetti. Al fine di verificare il continuo buon funzionamento della sonda, la conducibilità termica dell'acqua pura è stata misurata prima e dopo le misurazioni. Le deviazioni tra i dati sperimentali e di riferimento per l'acqua erano inferiori all'1,5%, che è ben al di sotto del 5%. È utile qui notare che il tasso di cambiamento nel tempo della temperatura transitoria del filo caldo varia da circa 52 a 0,3 K / s durante un esperimento, mentre i campioni del disco caldo sono compresi tra 0,5 e 3 K / s. Il gradiente spaziale della temperatura del filo caldo varia da circa $4,4 \times 10^4$ a 100 K / m, mentre quello della temperatura del disco caldo per il considerato gli esperimenti vanno sempre da 250 a 3000 K / m. Così, i due strumenti sondano sensibilmente diversi temporali e regioni spaziali.

In contrasto con l'analisi TEM, che riporta la morfologia e la dimensione delle particelle secche, l'analisi della diffusione dinamica della luce (DLS) fornisce ulteriori informazioni sulla dispersione di nanoparticelle nel fluido di base. Se le particelle sono troppo grandi o tendono ad aggregarsi, possono sedimentare, modificando la concentrazione di nanoparticelle in soluzione e modulando le proprietà fisiche dei nanofluidi. Per utilizzare lo Zetasizer è stato ripetuto tre volte, e i risultati mostrati qui sono i valori medi delle tre misurazioni con uno spread non superiore al 5%. Si può vedere che il

diametro medio misurato per le particelle di Al_2O_3 nel nanofluido dell'acqua è di circa 100 nm, che è molto più grande del valore nominale. [5]

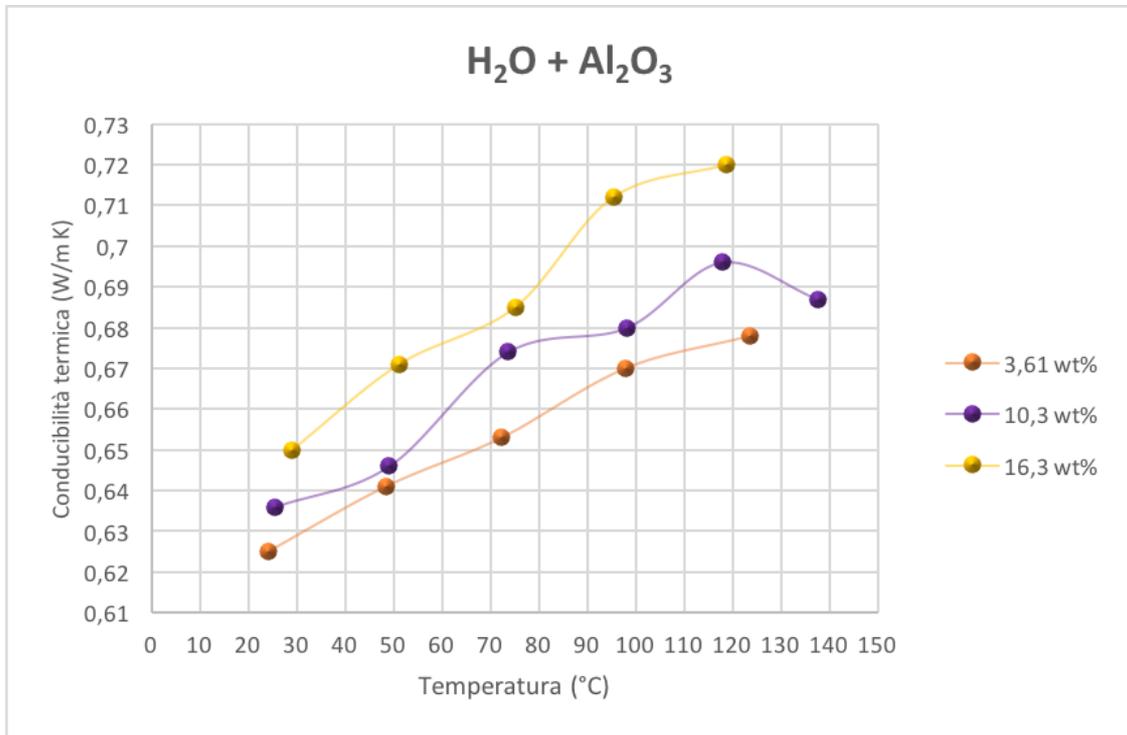


Figura 9: Conducibilità termica di $\text{H}_2\text{O} + \text{Al}_2\text{O}_3$ in funzione della temperatura. [12]

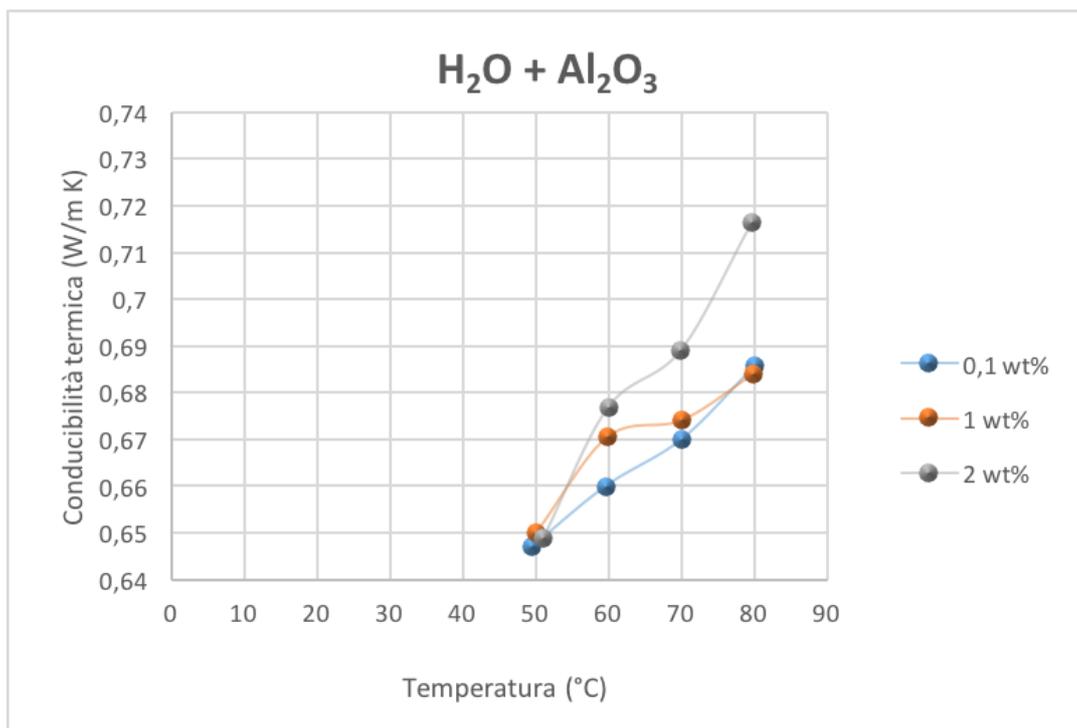


Figura 10: Conducibilità termica di $\text{H}_2\text{O} + \text{Al}_2\text{O}_3$ in funzione della temperatura [11]

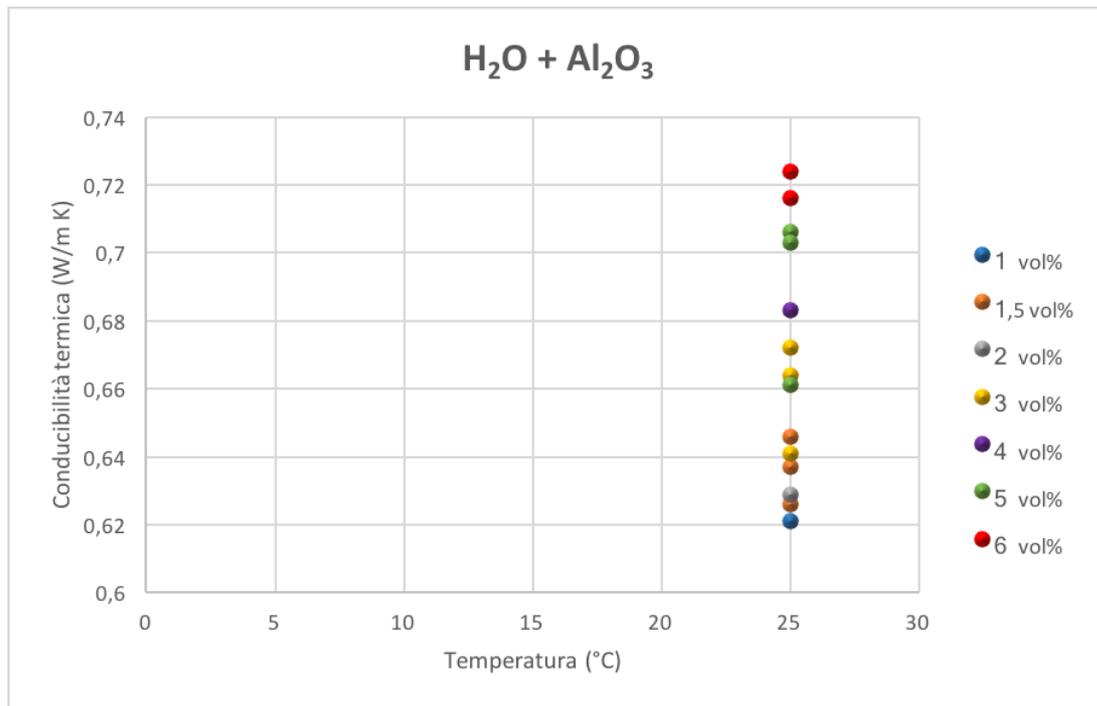


Figura 11: Conducibilità termica di H₂O+Al₂O₃ in funzione della temperatura [5]

2.2.3 Oro

I nanofluidi sono stati preparati con un metodo "ecologico" in un'unica fase. Le nanoparticelle di Au sono state scelte a causa della loro elevata conduttività termica. Diversi studi sono stati condotti sulla conducibilità termica dei nanofluidi di Au e, nonostante alcune eccezioni, in molti lavori si evidenzia che la conduttività termica aumenta all'aumentare della concentrazione di massa. I nanofluidi possono essere utilizzati in numerose applicazioni che coinvolgono molti settori industriali e il nanofluido Au-acqua sembra essere un fluido promettente interessante. Tuttavia, in letteratura è stata trovata solo un'applicazione pratica che utilizza il nanofluido di acqua-Au. Cioè quella utile per ridurre la resistenza termica in tubi di calore.

In particolare, la stabilità dei nanofluidi è fortemente dipendente dagli agenti chelanti, che sono sempre necessari per creare una sospensione stabile. Con l'obiettivo di garantire il miglior effetto di chelazione sulla superficie altamente reattiva delle nanoparticelle, la maggior parte degli additivi organici aggiunti come agenti chelanti per le nanoparticelle di metallo sono generalmente introdotti in un eccesso molto grande rispetto al metallo.

Tuttavia, la maggior parte degli agenti di incappucciamento aggiunti influenzano le proprietà termiche del nanofluido verso un esaurimento delle prestazioni. Per questo motivo, al fine di limitare l'effetto negativo dei chelanti, abbiamo scelto come agente di incappucciamento il citrato di sodio,

che, rispetto ad altri additivi, non altera eccessivamente le proprietà termiche, garantendo la stabilità della sospensione. Inoltre, la quantità di citrato, aggiunta il meno possibile, è stata sfruttata anche come riduttore, evitando così l'introduzione di altri reagenti, che potrebbero avere un effetto negativo sulle proprietà termiche. Le nanoparticelle metalliche sono state preparate utilizzando una "procedura eco-compatibile". Per preparare i colloidi di Au, 240 ml di soluzione di citrato di sodio con concentrazioni di 0.3 mM, 2.4 mM e 4.8 mM sono stati aggiunti a un pallone a fondo rotondo e la soluzione è stata riscaldata (velocità di 30 °C/min) a pressione ambiente a temperatura di 90 °C utilizzando una fonte di microonde. A questa temperatura, 10 ml di soluzione di HAuCl₄ a concentrazioni di 7,5 mM, 19,3 mM e 38,8 mM sono stati aggiunti alla beuta e agitati per 5 min. È stato utilizzato un rapporto molare per citrato/Au di tre. Dopo la reazione, sono state ottenute sospensioni rosse di nanoparticelle d'oro con un carico solido di 0,02% in peso, 0,05% in peso e 0,1% in peso.

Le soluzioni sono state riscaldate alla temperatura di sintesi sotto agitazione magnetica in un forno a microonde commerciale appositamente progettato per la sintesi chimica e dotato di un sistema di riflusso. La camera di reazione del sistema è dotata di agitazione magnetica, sistema di riflusso e un regolatore di temperatura a fibra ottica. La potenza del microonde è generata da due magnetroni da 800 W con frequenze di 2,45 GHz. L'alimentazione a microonde viene controllata automaticamente per generare il profilo di riscaldamento (temperatura) desiderato. Il nanofluido di Au-acqua allo 0,02% è sempre stato molto stabile durante i 10 giorni di misurazione. Il nanofluido allo 0,05% rivela una stabilità inferiore, poiché le nanoparticelle tendono a depositarsi dopo lo scuotimento. Al contrario, il nanofluido allo 0,1% si deposita completamente in 3 giorni dopo la preparazione e i cluster micrometrici sono visibili anche ad occhio nudo. La stabilità del nanofluido allo 0,1% potrebbe essere migliorata aumentando la quantità di citrato di sodio in soluzione, ma questo tipo di sintesi è ancora in fase di ottimizzazione. Per questo motivo, il nanofluido allo 0,1% non è stato preso in considerazione per le misurazioni successive.

Entrambi i nanofluidi alle composizioni di Au 0,02 e 0,05% in peso e i relativi fluidi di base, acqua-sodio citrato, rispettivamente a 0,03 e 0,07% in peso, sono stati misurati tra 10 °C e 70 °C, a pressione atmosferica.

La conducibilità termica dei fluidi di base acqua-citrato di sodio è molto simile alla conducibilità termica dell'acqua pura per entrambi i fluidi. Un aumento massimo fino a circa il 5% è stato riscontrato aumentando la temperatura fino a 70 °C. Per quanto riguarda i nanofluidi, è stato trovato un notevole miglioramento per il nanofluido allo 0,02% in peso. Inaspettatamente, la conduttività termica del nanofluido allo 0,05% in peso non è superiore a quella del fluido di base e ciò potrebbe essere dovuto alla bassa stabilità delle nanoparticelle in sospensione, specialmente ad

alte temperature. Le nanoparticelle probabilmente si sono stabilizzate durante le misurazioni e pertanto la concentrazione di Au effettiva potrebbe essere inferiore allo 0,05%.

Altri dati sperimentali raccolti sono: la dimensione delle particelle tra i 50 e i 70 nm (dimensione media 60 nm), come abbiamo già accennato sopra la percentuale in peso va da 0,01 a 0,02 (wt %), mentre la percentuale in volume va da 0,0005 a 0,00104 (vol %). [1]

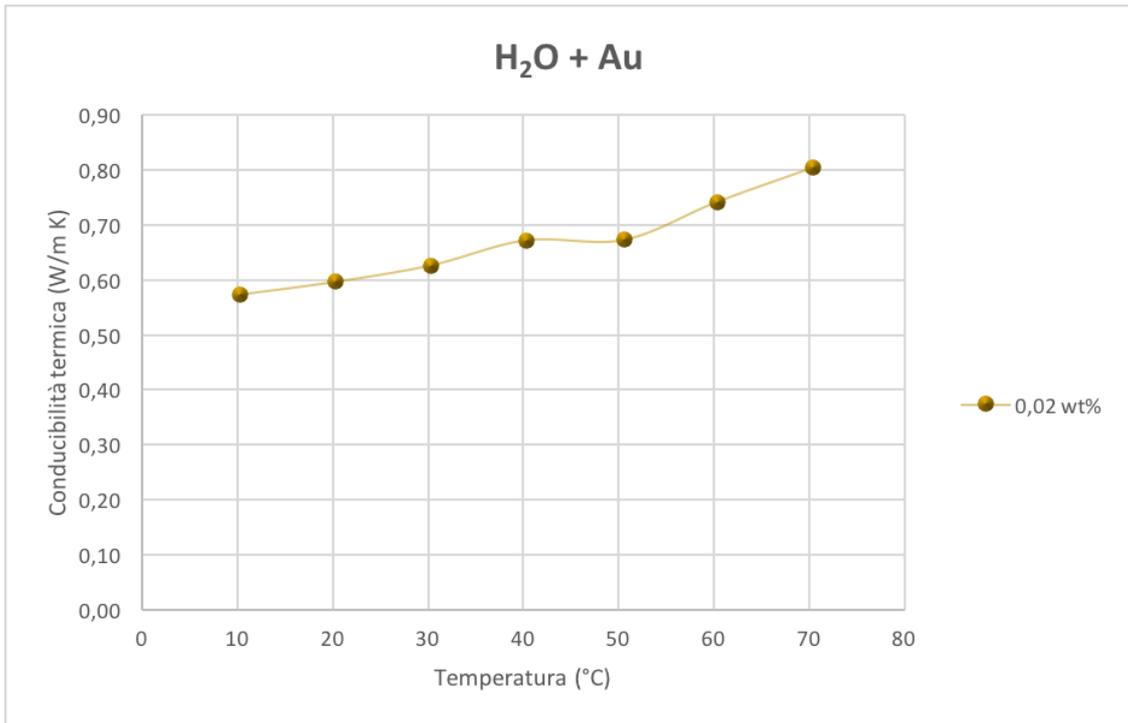


Figura 12: Conducibilità termica di H₂O + Au in funzione della temperatura [1]

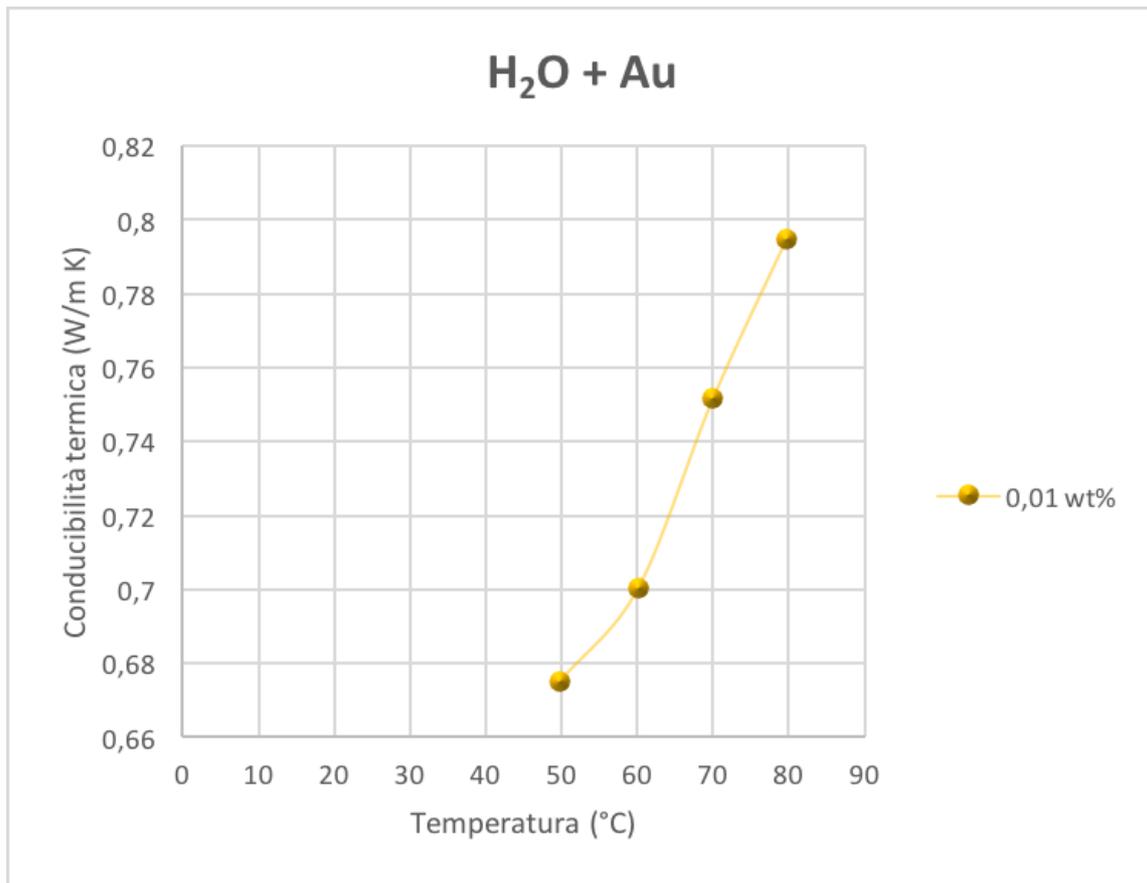


Figura 13: Conducibilità termica di H₂O+Au in funzione della temperatura [11]

2.2.4 Ossido di rame

Le nanoparticelle utilizzate in questo lavoro sono di 23-37 nm. Come fluido di base è stata usata l'acqua bidistillata e deionizzata. Le frazioni di nanoparticelle volumetriche di nanofluidi sono state calcolate dalle masse di polvere di nanoparticelle, usando la densità reale fornita dal fornitore (6.500 kg m⁻³) e quella del fluido di base. Un metodo in due fasi è stato utilizzato per preparare i nanofluidi. Le nanoparticelle furono dapprima disperse nel fluido di base in un pallone di 30 ml, approssimativamente, e la miscela fu dispersa a ultrasuoni usando un sintonizzatore di punta (Hielscher UP100H) per 1 ora ad una potenza di 60 W, per spezzare gli agglomerati. I nanofluidi costituiti seguendo questo protocollo sono risultati idonei per ottenere conduttività termica affidabile e misurazioni specifiche della capacità termica, con una buona ripetibilità per lunghi periodi di tempo. Un aumento del tempo di sonicazione non ha migliorato i risultati. Questi fatti sono stati confermati dalle misure di scattering della luce usando un Malvern AutoSizer Lo-C per le misurazioni delle dimensioni delle particelle (Malvern Instruments Ltd., Regno Unito).[17]

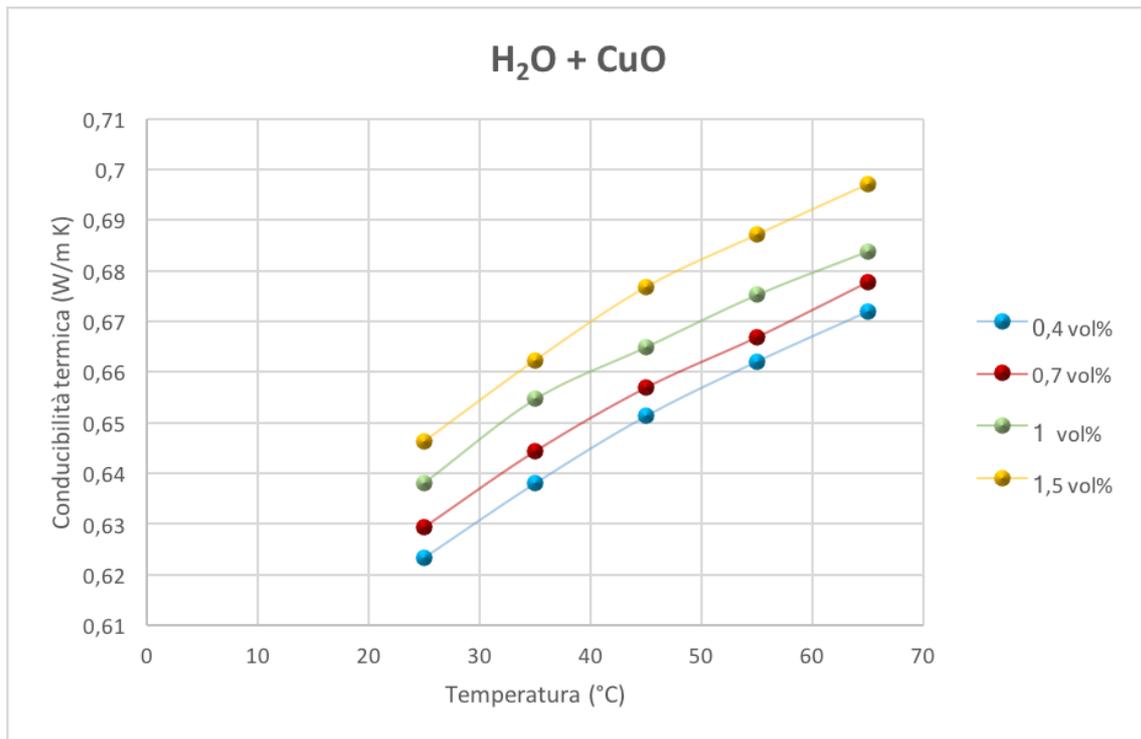


Figura 14: Conducibilità termica di H₂O + CuO in funzione della temperatura [17]

2.2.5 Ossido di Ferro

Il nanofluido studiato è formato da nanoparticelle di ematite (Fe₂O₃), monodisperse in acqua deionizzata. Fu fornito da Sigma Aldrich a una concentrazione nominale di nanoparticelle del 20% in massa.

L'acqua bidistillata è stata aggiunta al nanofluido commerciale per ottenere le altre due composizioni nanofluidi: 5% in peso e 10% in peso.

Queste due composizioni sono state preparate prendendo il nanofluido originale dopo un'ora di sonicazione, mediante un bagno a ultrasuoni (Branson, Ultrasonic cleaner Branson 2210, potenza di uscita 90W) e aggiungendo acqua bidistillata in una quantità pesata, misurata mediante una bilancia analitica (Gibertini E42S 240g FS), con un'incertezza di 0.002g. Ogni fluido ottenuto in questo modo è stato ulteriormente sonicato per un'ora, al fine di migliorare la dispersione delle nanoparticelle nell'acqua. Nessun disperdente è stato aggiunto al fluido.

Un Zetasizer Nano ZS (Malvern), basato sulla diffusione dinamica della luce (DLS), è stato utilizzato per verificare la dimensione media effettiva delle nanoparticelle in soluzione. Il diametro medio delle particelle era di circa 67 nm e non cambiava con la concentrazione delle particelle. Un'ulteriore misurazione della dimensione delle particelle è stata eseguita dopo quasi tre mesi, e lo stesso diametro

medio è stato trovato. Ciò indica che nessuna aggregazione si verifica in pochi mesi. Zetasizer Nano ZS misura anche il potenziale Zeta delle nanoparticelle che quantifica l'entità della carica elettrica nel doppio strato. Un valore del potenziale di Zeta al di fuori dell'intervallo tra 30 mV e -30 mV indica una superficie ad alta carica e quindi una forte repulsione elettrica tra le particelle. Il potenziale di Zeta nanofluido di Fe₂O₃ era di circa + 56mV per la soluzione del 5wt%, + 57mV per la soluzione del 10wt% e +49 mV per la soluzione del 20% in peso, quindi tutti i nanofluidi sembrano essere molto stabili.

Il pH di ciascun nanofluido è stato misurato con un pH Meter (CRISON GPL 21) con un elettrodo di pH (codice 50 11 T). I valori misurati erano 3,45 per la soluzione del 5% in peso, 3,33 per il 10% in peso e 3,34 per il 20% in peso a 26 °C. Il punto isoelettrico per il nanofluido di ematite d'acqua è osservato a pH 6,1. Quindi, i valori di pH misurati di queste soluzioni sono lontani da questo punto, come ulteriore conferma, insieme al potenziale Zeta (sempre positivo e superiore a 30 mV), della stabilità dei nanofluidi. [18]

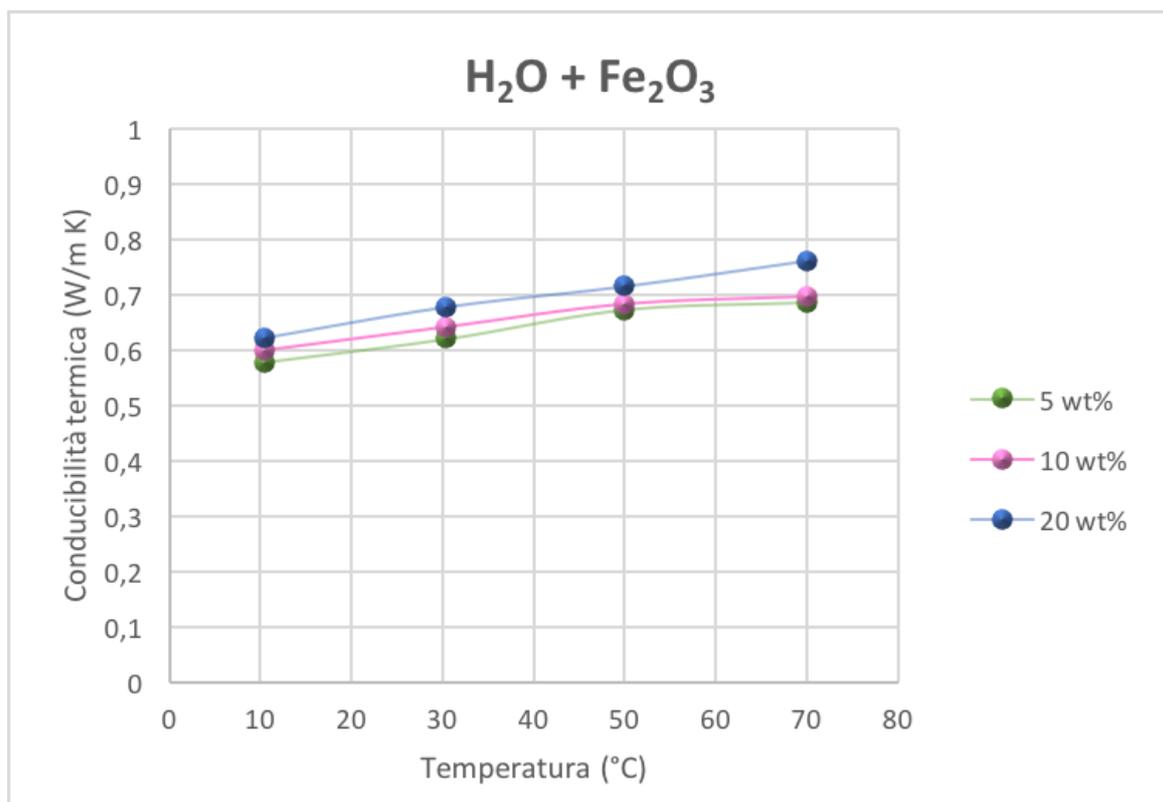


Figura 15: Conducibilità termica di H₂O + Fe₂O₃ in funzione della temperatura [18]

2.2.6 Biossido di Silicio

I dati sulla conduttività termica sono stati misurati mediante un TPS 2500 S, basato sulla tecnica del disco caldo. In caso di liquidi, il sensore è immerso nel fluido all'interno di una scatola in alluminio appositamente costruita, composta da due parti contenenti una cavità cilindrica. La scatola piena viene messa in un bagno termostatico per raggiungere la temperatura di prova. La stabilità è raggiunta in almeno 2 ore. L'alimentazione fornita per ciascuna misurazione era di 40 mW e il tempo di alimentazione era di 4 s. L'incertezza dichiarata dello strumento è del 5%.

La dimensione delle nanoparticelle dichiarata dal fornitore è di 22 nm. Uno Zetasizer Nano ZS (Malvern), basato su Dynamic Light Scattering (DLS), è stato utilizzato per controllare la dimensione media effettiva delle nanoparticelle in soluzione e verificare la dipendenza della dimensione diametro dalla concentrazione della soluzione. Il diametro medio delle particelle, misurato 3 volte per ciascun campione, era di circa 30 nm per la soluzione all'1% in peso, 25 nm per il 5% in peso e 20 nm per 27% in peso, mostrando una leggera dipendenza dalle dimensioni sulla concentrazione di nanoparticelle. Il quarto fluido (54% in peso) non è stato misurato poiché questa concentrazione è troppo elevata, causando problemi di dispersione multipla. I diametri misurati erano praticamente costanti per più di 20 giorni dopo la preparazione a tutte le concentrazioni, dimostrando la forte stabilità dei vari nanofluidi.

Anche il potenziale Zeta dei nanofluidi è stato misurato, sempre con Zetasizer Nano (Malvern), con la tecnica di scattering della luce elettroforetica e il metodo M3-PALS. Acqua-SiO₂ potenziale nanofluidi Z era nell'intervallo tra -35 mV e -45mV per tutte le concentrazioni di nanoparticelle, corrispondente a forti interazioni repulsive e ridotta tendenza a formare aggregati, confermando quindi la stabilità dei nanofluidi.

Anche il valore del pH di una soluzione colloidale è uno dei principali parametri che influenzano l'aggregazione delle particelle e la stabilità della sospensione. Il pH di ciascun nanofluido è stato misurato con un misuratore di pH tascabile con elettrodo sostituibile (strumenti HANNA). Era quasi indipendente dalla concentrazione di nanoparticelle, che variava da 9.1 a 54% in peso a 9.9 a 1% in peso. [19]

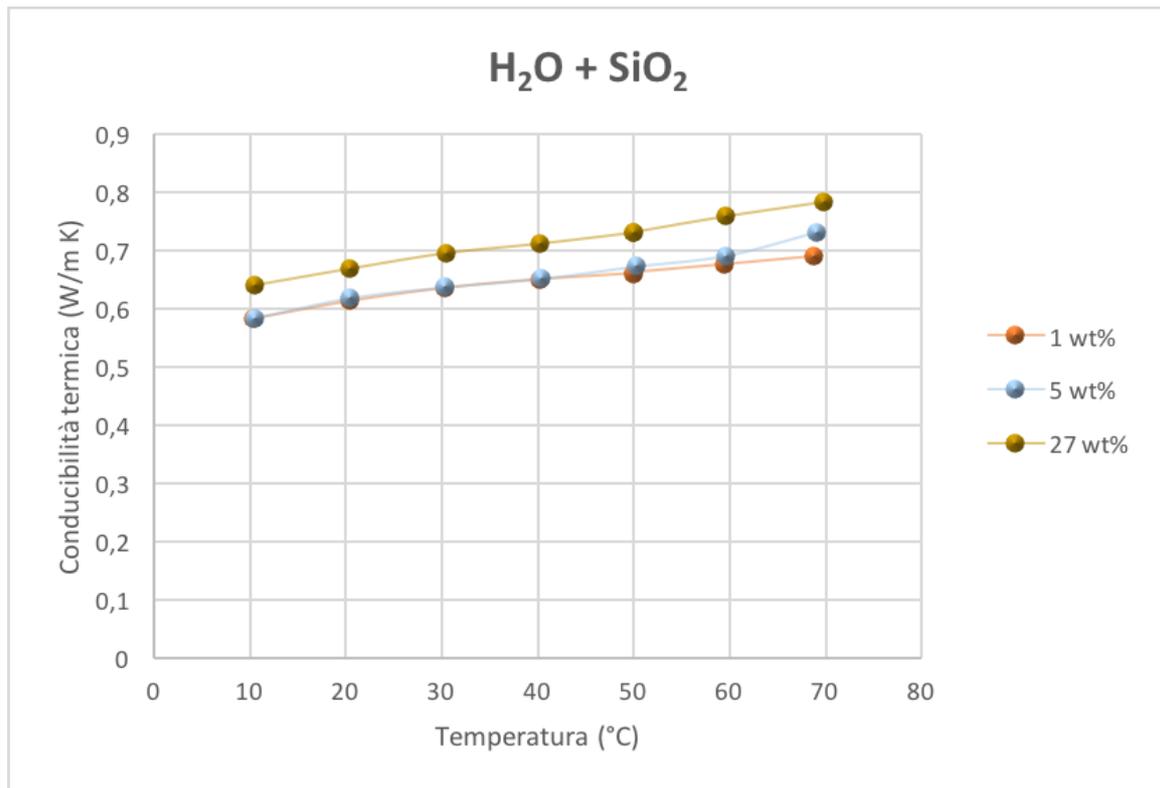


Figura 16: Conducibilità termica di H₂O + SiO₂ in funzione della temperatura [19]

2.2.7 Ossido di Titanio

I dati sulla conduttività termica sono stati misurati alla pressione ambiente e in un intervallo di temperatura tra 293.15 K e 353.15 K per mezzo di un TPS 2500 S (Hot Disk), si basa sulla tecnica hot disk e può misurare la conduttività termica e la diffusività termica di diversi materiali. Il sensore del disco caldo è costituito da una doppia spirale di filo sottile di nichel e funziona come una fonte di calore continua. Il sensore del disco caldo fornisce una potenza elettrica costante (P) che determina un aumento della temperatura (DT), misurato direttamente dal disco caldo stesso mediante la variazione della resistenza del sensore. Nel caso di liquidi, il sensore è immerso nel fluido e viene fornito un contatto completo mediante un contenitore appositamente costruito, mantenuto in condizioni isoterme da un bagno termostatico ad acqua.

L'alimentazione fornita per ciascuna misurazione era di 40 mW e il tempo di alimentazione era di 4 s. L'accuratezza dichiarata dello strumento è del 5%, anche se i test eseguiti sull'acqua hanno mostrato un'incertezza intorno all'1%. [2]

Un Zetasizer Nano ZS (Malvern), basato sul Dynamic Light Scattering (DLS), è stato utilizzato per analizzare la dimensione media delle nanoparticelle in soluzione. Questo sistema è composto da

quattro componenti principali. Un laser, con una lunghezza d'onda di 633 nm, che fornisce una sorgente luminosa per illuminare le particelle del campione all'interno della cella. Il raggio laser è disseminato dalle particelle all'interno del campione e un rilevatore misura l'intensità della luce diffusa con un angolo di diffusione di 173. Un attenuatore viene utilizzato per regolare l'intensità del laser e per evitare il sovraccarico del rilevatore. Il segnale dell'intensità di dispersione viene elaborato da un correlatore e un software analizza i dati e ricava le informazioni sulle dimensioni. La velocità delle particelle si muove per moto browniano. La dimensione delle particelle misurate è rappresentata dal diametro della sfera che si diffonde alla stessa velocità della particella in esame. L'intervallo di dimensioni che può essere misurato è compreso tra 0,6 nm e 6 μm. Tutte le misure sono state effettuate a 298 K. Una serie di misurazioni è stata effettuata allo scopo di verificare la dipendenza della dimensione del diametro dalla concentrazione della soluzione. Dopo la sonicazione, il diametro medio delle particelle di TiO₂, misurato 3 volte per ciascun campione, era di 76 nm all'1% in peso, 72 nm al 10% in peso e 73 nm al 20% in peso. L'assenza di aggregati di dimensioni micrometriche delle particelle ha confermato la buona stabilità delle dispersioni ottenute. La quarta soluzione (35% in peso) non può essere misurata poiché questa concentrazione è troppo elevata, dando un fluido non trasparente alla luce e il problema di dispersione multipla. Tuttavia, considerando i valori misurati per le altre concentrazioni, possiamo supporre che la dimensione delle nanoparticelle sia indipendente dalla concentrazione.

La seguente analisi è stata fatta per determinare la tendenza delle particelle in sospensione a stabilizzarsi nel tempo. Due campioni del fluido sono stati inseriti in due diverse cuvette di misurazione. Il primo campione è stato misurato quasi ogni giorno per trentacinque giorni, senza scuotere il fluido, per valutare i cambiamenti nella distribuzione dimensionale dovuti alla sedimentazione naturale. Il secondo campione è stato anche misurato quasi ogni giorno per trentacinque giorni dopo la sonicazione del fluido per valutare i cambiamenti nella distribuzione delle dimensioni dopo aver rimosso meccanicamente la sedimentazione. Poiché il diametro medio è risultato essere lo stesso per tutte le composizioni, solo la soluzione all'1% in peso è stata studiata con questo metodo. Nel caso di soluzioni statiche, la dimensione media è leggermente diminuita a circa 51 nm dopo 35 giorni, indicando una precipitazione parziale. Tuttavia, dopo la sonicazione per 1 ora, è stata sempre registrata una dimensione media delle particelle attorno a 76 nm, a suggerire l'assenza di ulteriori fenomeni di aggregazione. Questo risultato è interessante perché suggerisce una possibile applicazione di questi fluidi in dispositivi in cui sono frequentemente o continuamente agitati.

Il potenziale Zeta delle nanoparticelle è stato misurato dallo Zetasizer Nano (Malvern). In generale, maggiore è il potenziale di Zeta, maggiore è la stabilità delle particelle in sospensione. Il potenziale

di nanofluido Z di TiO_2 e water era di circa 55 mV, superiore al limite empirico di 30 mV oltre il quale una soluzione colloidale dovrebbe essere stabile.

Il pH di ciascun nanofluido è stato misurato con un misuratore di pH tascabile con elettrodo sostituibile (strumenti HANNA). Aumentò con la diluizione e i valori furono 1.86 per la soluzione del 35% in peso, 2.24 per il 20% in peso, 2.37 per il 10% in peso e 3.07 per il 1% in peso. [2]

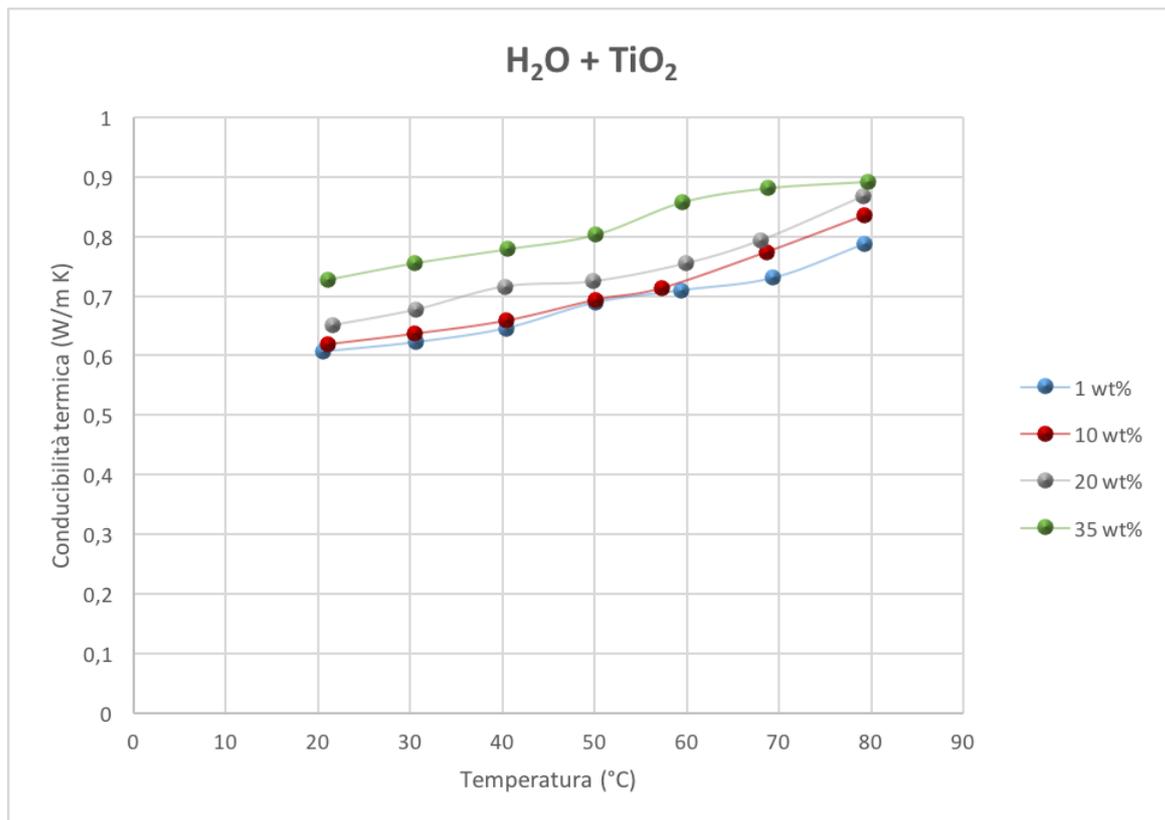


Figura 17: Conducibilità termica di $\text{H}_2\text{O} + \text{TiO}_2$ in funzione della temperatura [2]

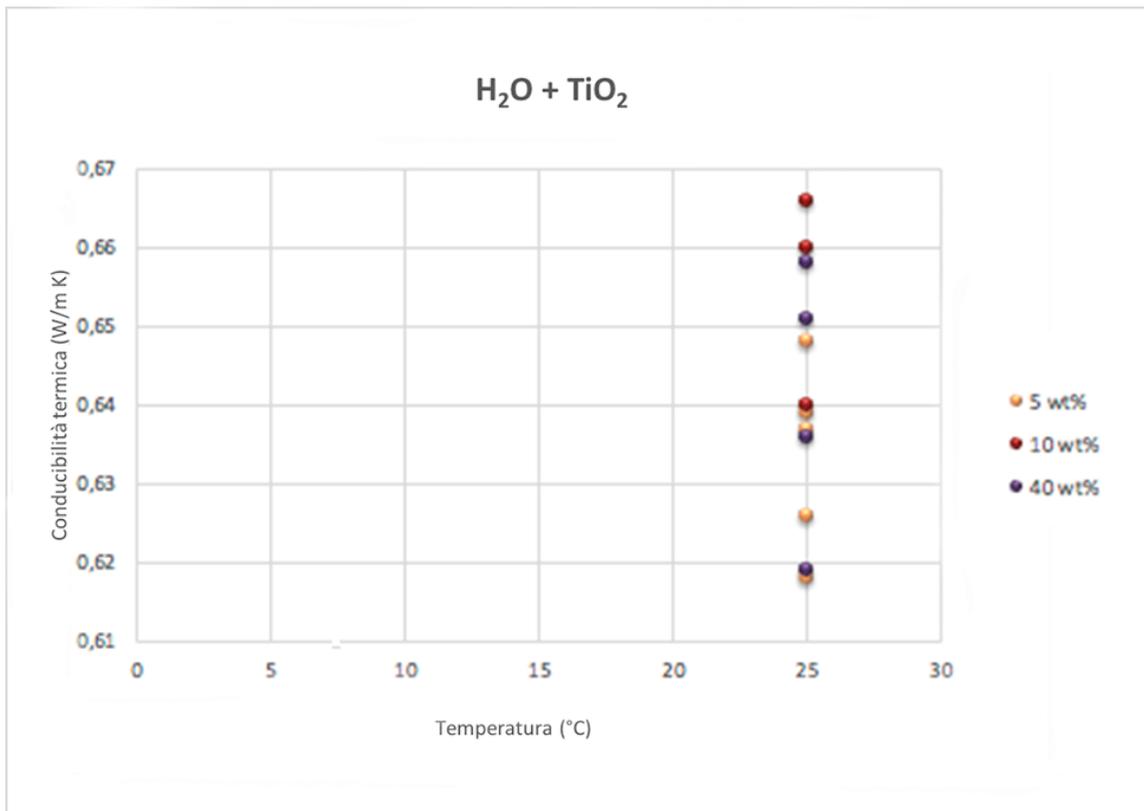


Figura 17: Conducibilità termica di H₂O + TiO₂ in funzione della temperatura [5]

2.2.8 Ossido di Zinco

Le misure di conducibilità termica sono state eseguite utilizzando un TPS 2500 S (Hot Disk), uno strumento basato sulla tecnica del disco caldo in grado di misurare la conduttività termica e la diffusività termica di diversi materiali. Le parti principali dello strumento sono il sensore, costituito da una doppia spirale di filo sottile di nichel che funge da sorgente di calore a piano continuo e come sensore di temperatura, una scatola adeguata contenente il sensore e il fluido e un bagno termostatico da raggiungere la temperatura di prova. I dati sulla conduttività sono stati misurati a pressione ambiente e in un intervallo di temperatura compreso tra 10 e 70 °C. L'alimentazione fornita per ciascuna misurazione era di 30 mW e il tempo di alimentazione era di 4 s. L'incertezza dichiarata dello strumento è del 5%.

Il nanofluido studiato è formato da nanoparticelle ZnO disperse in acqua. È stato fornito da Sigma-Aldrich a una concentrazione di nanoparticelle del 50% in massa. L'acqua bidistillata è stata aggiunta al nanofluido commerciale per ottenere altre tre composizioni: 1% in peso, 5% in peso, 10% in peso, cioè 0,18% in volume, 0,93% in volume e 1,95 vol %. Ciascun nanofluido è stato ottenuto a partire dal fluido al 50% in peso dopo un'ora di isolamento e aggiungendo acqua bidistillata in un valore

ponderato misurato da una bilancia analitica (Gibertini E42S 240 g FS), con un'incertezza di 0,0001g. Ogni composizione è stata ulteriormente sonicata per disperdere completamente le nanoparticelle nell'acqua.

Il metodo basato sulla tecnica Dynamic Light Scattering (DLS) consente di valutare la stabilità dei nanofluidi usando un Zetasizer Nano ZS (Malvern). Un campione di fluido viene immesso in una cella adeguata, che viene illuminata da un laser e le particelle diffondono la luce che viene misurata utilizzando un rivelatore. Le particelle si muovono in modo casuale e la loro velocità viene utilizzata per determinare la dimensione delle particelle. La dimensione delle particelle misurata in uno strumento DLS è il diametro della sfera ideale che si diffonde alla stessa velocità della particella considerata. Questo strumento è in grado di rilevare la dimensione delle particelle da 0,6 nm a 6 μ m utilizzando il processo DLS, con una precisione dichiarata migliore di $\pm 2\%$. Tutte le misure sono state effettuate a 25 °C con un angolo di diffusione di 173°. Per verificare la dipendenza della dimensione del diametro dalla concentrazione della soluzione, ciascun nanofluido è stato sonicato e le dimensioni delle nanoparticelle sono state misurate tre volte. I valori medi dei diametri erano 63 nm all'1% in peso, 59 nm al 5% in peso e 59 nm al 10% in peso. L'assenza di aggregati di dimensioni micrometriche delle particelle e la costanza delle dimensioni delle particelle medie confermano la buona stabilità delle dispersioni ottenute. Inoltre, allo scopo di determinare la tendenza delle particelle in sospensione a stabilizzarsi nel tempo, due campioni del fluido sono stati posti in due diverse cuvette di misura. Il primo campione è stato misurato quasi ogni giorno per trentacinque giorni, senza scuotere il fluido, per valutare i cambiamenti nella distribuzione dimensionale dovuti alla naturale sedimentazione. Il secondo campione è stato misurato quasi ogni giorno per trentacinque giorni dopo la sonicazione del fluido per valutare i cambiamenti nella distribuzione delle dimensioni dopo aver rimosso meccanicamente la sedimentazione. Il comportamento è molto simile per ogni composizione. Nel caso di soluzioni statiche, la dimensione media è leggermente diminuita a circa 40 nm dopo 32 giorni, indicando una precipitazione parziale. Tuttavia, dopo la sonicazione per un'ora, è stata sempre recuperata una dimensione media delle particelle attorno a 60 nm, suggerendo l'assenza di ulteriori fenomeni di aggregazione.

Questo risultato è interessante perché indica che il fluido alle concentrazioni qui analizzate può essere utilizzato in dispositivi in cui sono frequentemente o continuamente agitati, ad esempio in piante con circolazione forzata.

Lo Zetasizer Nano (Malvern) è stato utilizzato anche per misurare il potenziale Zeta delle nanoparticelle che quantifica la grandezza della carica elettrica nel doppio strato. Un valore di potenziale Zeta compreso tra 30 mV e -30 mV indica una superficie ad alta carica e quindi una forte repulsione elettrica tra le particelle. Il potenziale Zeta nanofluido ZnO-acqua era circa +48 mV per la

soluzione 1% in peso, +44 mV per la soluzione 5% in peso e +47 mV per la soluzione 10% in peso, quindi tutti i nanofluidi sembrano essere stabili. L'accuratezza dichiarata nelle misurazioni del potenziale Zeta è di circa $\pm 10\%$.

Il pH di ciascun nanofluido è stato misurato con un pHmetro (Crison GPL 21) con un elettrodo di pH (codice 50 11 T). I valori misurati erano 7,5 per 1 soluzione in peso%, 7,3 per 5% in peso e 7,3 per 10% in peso a 23 °C, con un'incertezza inferiore a 0,1. [20]

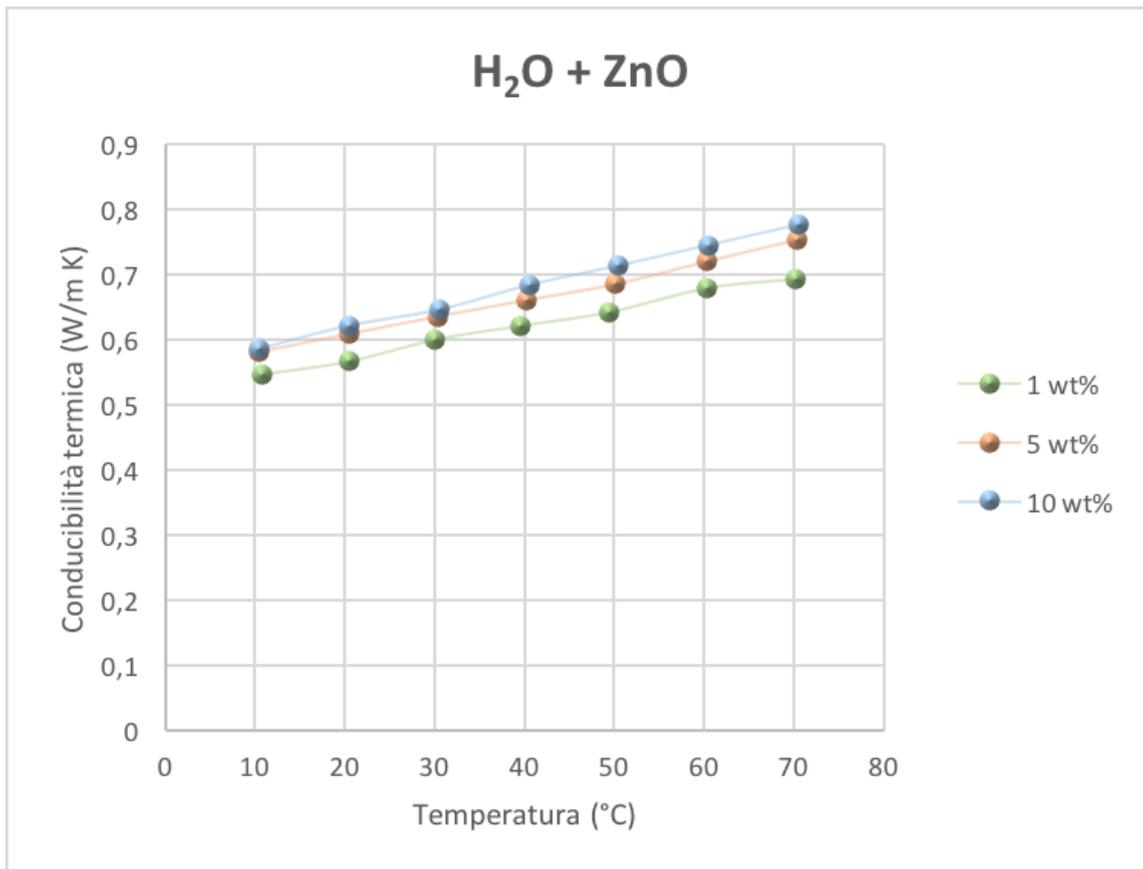


Figura 19: Conducibilità termica di H₂O + ZnO in funzione della temperatura [20]

2.2.9 MWCNT

Esaminiamo ora il miglioramento della conduttività termica dell'acqua quando vengono aggiunti MWCNT. Se le particelle sono troppo grandi o tendono ad aggregarsi, possono sedimentare, modificando la concentrazione di nanoparticelle in soluzione e modulando le proprietà fisiche dei nanofluidi. Per utilizzare lo Zetasizer è stato ripetuto tre volte, e i risultati mostrati sono i valori medi

delle tre misurazioni con uno spread non superiore al 5%. Nel caso di MWCNT in acqua, la dimensione media dei nanotubi è di circa 200 nm.

È stata anche esaminata una sospensione di nanotubi con diametri di 5-15 nm e lunghezze di 50 μm in acqua.

La dimensione media delle nanoparticelle nelle sospensioni è stata analizzata utilizzando un analizzatore Zetasizer Nano ZS basato su DLS (Malvern) operante a 298,15 K. Qui ricordiamo semplicemente che l'analizzatore si basa su un raggio laser sparpagliato dalle particelle del campione e un rilevatore che misura l'intensità della luce diffusa con un angolo di diffusione di 173 °C. Un correlatore elabora l'intensità del segnale e il software commerciale ricava le informazioni sulle dimensioni con metodi convenzionali. L'intervallo di dimensioni che è possibile misurare è compreso tra 0,6 nm e 6 μm .

Si può vedere che il diametro medio dei nanotubi è di circa 10 nm, mentre la lunghezza sembra essere dell'ordine dei micrometri.

Abbiamo anche raccolto la percentuale in massa (wt %): da 0,12 a 0,69. [5]

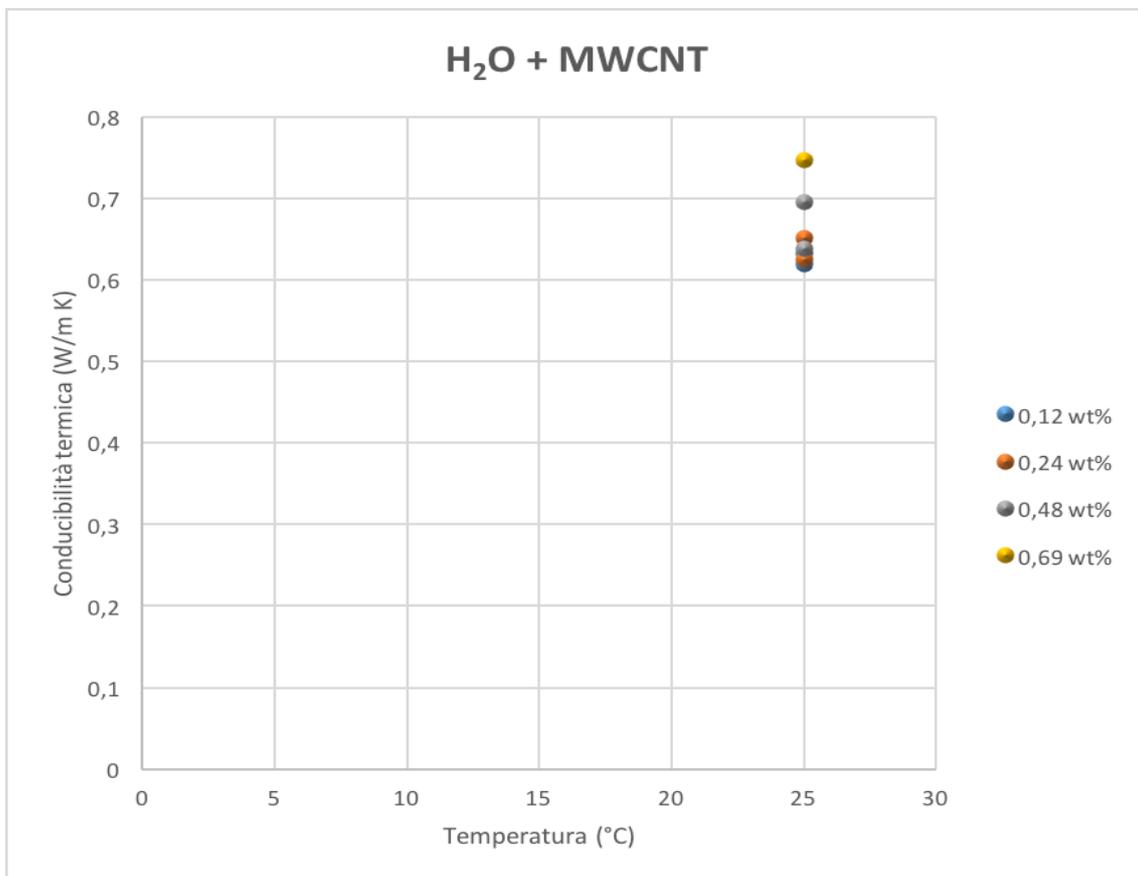


Figura 20: Conducibilità termica di H₂O + MWCNT in funzione della temperatura [5]

2.2.10 SWCNH

Nanostrutture di carbonio (nanotubi di carbonio a parete singola o multipla (SWCNT, MWCNT), nanohorn di carbonio (CNH), fullerene, grafene), carbonio amorfo (Carbon-black, etichettato come CB e Thermax Cancarb N99) sono materiali molto promettenti in termini di calore trasferimento, a causa della loro alta conducibilità termica. Tuttavia, sono costosi e difficili da produrre su larga scala e i loro effetti sull'ambiente e sulla salute non sono noti fino ad ora. Al fine di comprendere le proprietà dei nanofluidi dell'acqua SWCNH, la conducibilità termica è stata misurata per il nanofluido allo 0,1% in peso.

L'acqua deionizzata era usata come fluido di base. Gli SWCNH utilizzati in questo lavoro sono stati prodotti e forniti da Carbonium Srl. Gli SWCNH sono aggregati approssimativamente sferici di nanohorn costituiti da un singolo strato di un foglio di grafene avvolto in un tubulo irregolare con un diametro variabile generalmente di 2-5 nm e una lunghezza di 30-50 nm, con le punte a forma di cono. Gli SWCNH sono principalmente di tre tipi: dalie, germogli e semi. Il punto critico che differenzia gli SWCNH dai nanotubi di carbonio (CNT), che hanno mostrato un importante aumento della conduttività termica, è la loro tossicità molto più bassa, dovuta sia alla mancanza di struttura fibrillare che all'assenza di nanoparticelle metalliche utilizzate per catalizzare la crescita dei nanotubi durante la loro produzione. Inoltre, la loro struttura superficiale eterogenea favorisce la loro dispersione in acqua.

La caratterizzazione morfologica delle nanoparticelle è stata eseguita mediante microscopia elettronica a scansione ad emissione di campo (FE-SEM) con uno strumento SIGMA Zeiss (Carl Zeiss SMT Ltd, Regno Unito).

I nanofluidi sono stati preparati disperdendo le nanoparticelle in acqua con un metodo a due fasi. Sono stati dimostrati diversi metodi di preparazione (agitazione ultrasonica, macinazione a sfera e omogeneizzazione), e diversi disperdenti. Il metodo di omogeneizzazione ad alta pressione si è rivelato il miglior processo per migliorare la stabilità delle sospensioni e quindi è stato utilizzato per preparare il nanofluido di acqua SWCNH. Le nanoparticelle sono state disperse meccanicamente in acqua a diverse concentrazioni, vale a dire 0,01%, 0,1%, 1% in massa. Quindi, è stato impiegato un omogeneizzatore ad alta pressione (fino a 1000 bar) per ottimizzare la dispersione. Per i nanofluidi a concentrazioni dello 0,1% e dell'1% in massa, il rapporto tra nanoparticelle e massa disperdente era 1:1. Per la concentrazione più bassa (0,01% in massa), il rapporto era 1:3.

È stata utilizzata la tecnica DLS per determinare la tendenza delle particelle in sospensione a stabilizzarsi nel tempo. I nanofluidi formati da acqua, SDS e SWCNH sono molto stabili anche dopo diversi giorni. Il diametro medio della nanoparticella misurata era di circa 140 nm, 188 nm e 120 nm

per le concentrazioni di massa dello 0,01%, 0,1% e 1% rispettivamente. Il potenziale Zeta dei nanofluidi è stato misurato anche da Zetasizer Nano. Tutti i nanofluidi misurati mostrano un potenziale Zeta superiore a $|30|$ mV. [1]

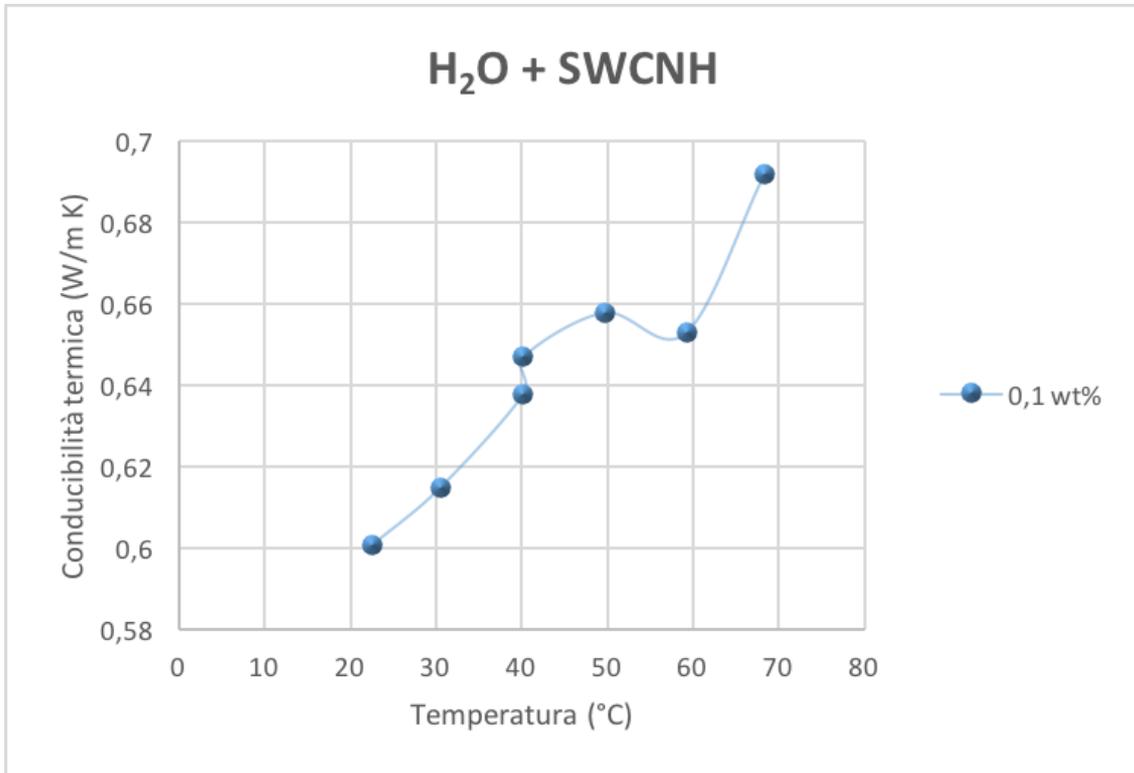


Figura 21: Conducibilità termica di H₂O + SWCNH in funzione della temperatura [1]

2.3 Nanofluidi a base di glicole etilenico

2.3.1 Ossido di Alluminio

Sono stati utilizzati due set di diversi campioni di nanofluidi Al_2O_3 a base di glicole etilenico. Il primo di essi, S1, è stato preparato disperdendo nanoparticelle di Al_2O_3 secche in glicole etilenico. Le nanoparticelle sono state fornite da Nanophase, con una distribuzione di diametro dichiarata $D = 40\text{-}50$ nm e una composizione di fase cristallina di 70:30 rispettivamente. I campioni S2 sono stati preparati utilizzando nanoparticelle di Al_2O_3 fornite da Aldrich disperse in acqua (frazione di peso del 10%), con un valore limite di $D < 20$ nm. Questa originale dispersione fu centrifugata e lavata ripetutamente con etanolo assoluto, e il solido ottenuto venne essiccato e ridisperso in glicole etilenico. Il campione di polveri fu in ogni caso disperso in un volume predeterminato del fluido di base per ottenere la desiderata frazione di peso. Valori fino al 25% per le misure di conducibilità termica sono stati preparati utilizzando una bilancia elettronica Mettler AE-240 (Mettler-Toledo, Columbus, OH, USA), la cui precisione è 5×10^{-5} g.

Tutti i prodotti sono stati utilizzati senza alcuna purificazione e non sono stati utilizzati disperdenti o tensioattivi per stabilizzare i campioni. Come è stato dimostrato che la dimensione, la forma e la composizione delle nanoparticelle influenzano fortemente il loro profilo termofisico, il primo passo per ottenere una caratterizzazione precisa dei campioni è stata l'analisi delle nanoparticelle secche utilizzate nella preparazione di S1 e S2. In questo caso, è stata utilizzata la tecnica di microscopia elettronica a scansione [SEM] e le immagini sono state ottenute con una pistola a emissione di campo JEOL JSM-6700F-SEM, (JEOL, Tokyo, Giappone), operante con una tensione di accelerazione di 20 kV nel backscat - Immagine dell'elettrone di riferimento (rivelatore tipo ittrio alluminio granato). Questo dispositivo incorpora uno spettrometro a dispersione di energia a dispersione X che è stato utilizzato per caratterizzare chimicamente i campioni. I campioni SEM sono stati preparati mediante deposizione della nanopolvere su un substrato di carbonio, rivestito con uno strato di carbonio sottile (circa 20 nm). La forma delle singole nanoparticelle è quasi sferica.

L'uso di un omogeneizzatore ultrasonico migliora la stabilità dei nanofluidi rispetto ad altre alternative disponibili per disperdere le nanoparticelle, e quindi è stato utilizzato un (USint) BandelinSonoplus HD 2200 (Bandelin Electronic, Berlino, Germania), con tempi di sonicazione tipici di 16 min. Per verificare la morfologia e la distribuzione delle dimensioni dei campioni di fluido,

è stata utilizzata la tecnica del microscopio elettronico di trasmissione. I valori medi ponderati in base al volume calcolati erano $D = 43 \pm 23$ nm per S1 e $D = 8 \pm 3$ nm per S2.

Le conduttività termiche sperimentali a pressione atmosferica da 283,15 K a 323,15 K per glicole etilenico puro e acqua sono state determinate per prime. Deviazione media complessiva dell'1,8% per glicole etilenico e 0,8% per acqua.

L'aumento della conducibilità termica di cinque diversi fluidi di Al_2O_3 a base di glicole etilenico corrispondenti ai campioni S1 denotati è stato misurato a 283,15 K, 303,15 K e 323,15 K. La frazione di volume varia tra 1,5% e 8,6% stimato dalle densità del liquido puro, determinato in laboratorio con un densimetro del tubo vibrante Anton Paar DMA 4500 (Anton Paar, Graz, Österreich) e l'ossido solido massiccio. Alle concentrazioni testate, la conduttività termica aumenta con la frazione di volume delle nanoparticelle. Per quanto riguarda la dipendenza dalla temperatura, anche la conducibilità termica di tutti i nanofluidi aumenta con la temperatura. Come osservato, l'aggiunta di nanopolvere aumenta sistematicamente la conduttività termica del nanofluido rispetto al fluido puro. Nell'ultimo decennio, sono stati fatti molti sforzi per stimare teoricamente il miglioramento della termica conduttività dei nanofluidi e sono stati proposti un numero piuttosto elevato di modelli. Tuttavia, e nonostante gli sforzi per spiegare i diversi effetti fisici, nessuno di questi modelli può essere utilizzato con sufficiente generalità. Il classico modello Maxwell [14] per la conduttività termica è stato proposto per prevedere la conduttività termica di sospensioni liquide / solide omogenee con particelle relativamente grandi e sferiche.

La percentuale in massa di queste nanoparticelle va da 3,26 a 26,41 (wt %). [21]

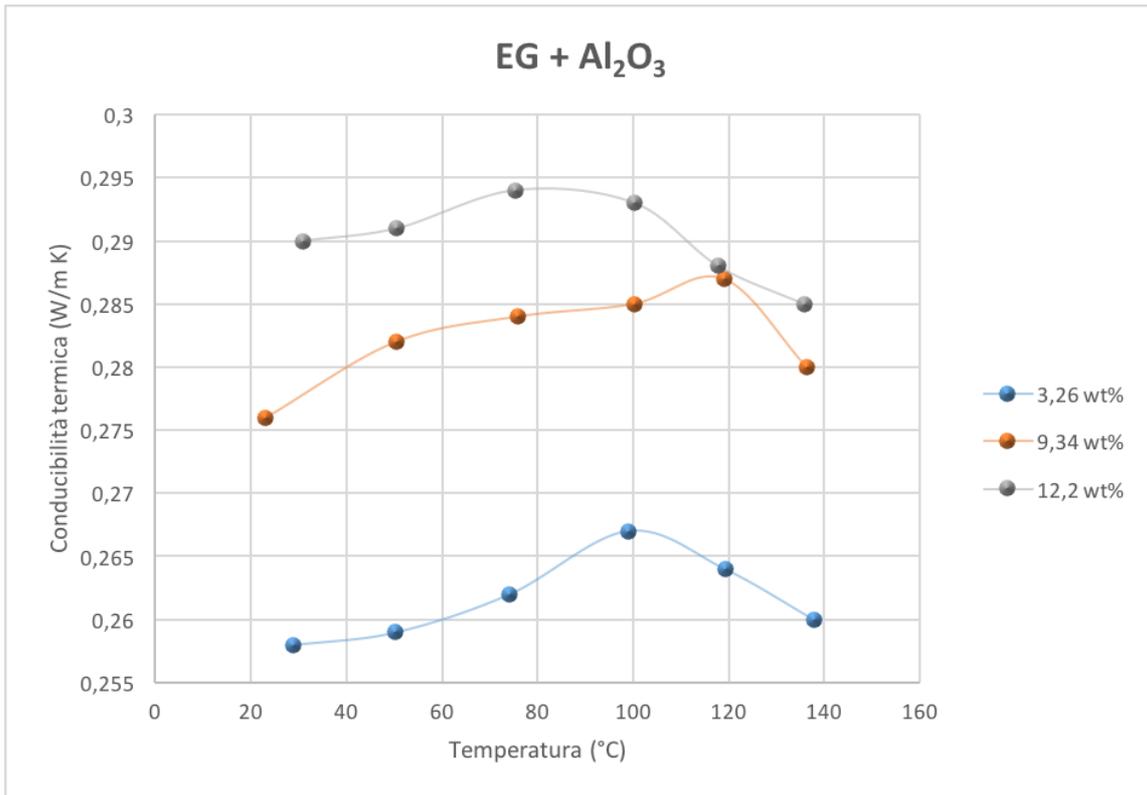


Figura 22: Conducibilità termica di EG + Al₂O₃ in funzione della temperatura [12]

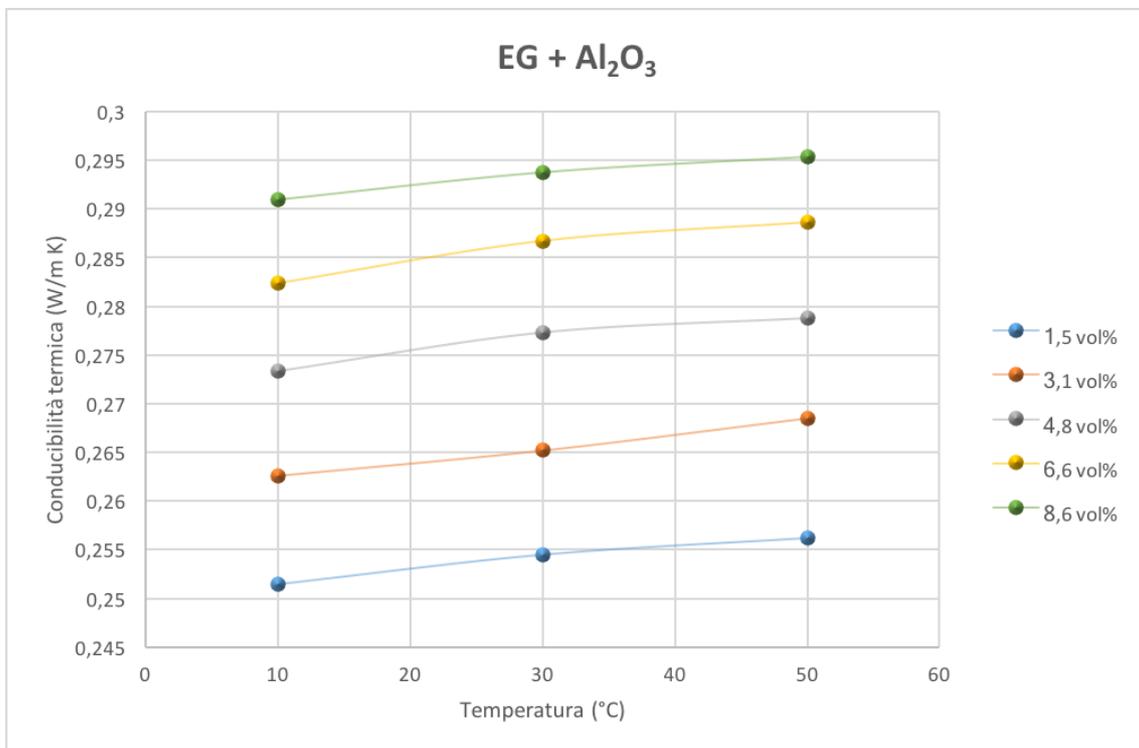


Figura 23: Conducibilità termica di EG + Al₂O₃ in funzione della temperatura [21]

2.3.2 Ossido di Cobalto

I campioni di nanofluido di Co_3O_4 utilizzati in questo lavoro sono stati preparati da nanoparticella di ossido di cobalto, con una distribuzione di diametro $D < 50$ nm dichiarata. I campioni di nanofluidi sono stati preparati ponderando la polvere di nanoparticelle con una bilancia elettronica Mettler AE-240. La polvere è stata dispersa in un volume del fluido di base per ottenere la percentuale di peso desiderata. L'incertezza stimata sulla frazione in peso era inferiore allo 0,03%.

La dimensione e la morfologia delle nanoparticelle di Co_3O_2 in EG (0,005% v / v) sono state studiate usando la tecnica della microscopia elettronica a trasmissione (TEM). L'attrezzatura utilizzata era un microscopio JEOL JEM- 101 FEG (100 kV). La distribuzione delle dimensioni delle nanoparticelle di Co_3O_4 è stata calcolata misurando la dimensione di un gran numero di nanoparticelle su un set di immagini TEM, diametro medio di $D = (17 \pm 7)$ nm.

Uno spettrometro Agilent HP 8453 UV-Vis equipaggiato con un carrier cellulare termostato è stato utilizzato per valutare la stabilità del nanofluido. Il tempo di assorbimento l'evoluzione per il campione è stata analizzata a due valori di lunghezza d'onda prossimi ai massimi, $\lambda = 205$ nm e $\lambda = 410$ nm. I risultati ottenuti in ciascun caso indicano che la diminuzione dell'assorbanza è inferiore all'1% in 24 ore, quindi il campione è stabile per il tipo di misurazioni eseguite in questo lavoro, dato che il tempo impiegato nella dispersione del campione era molto breve. I campioni di nanofluidi sono stati preparati utilizzando una sonda per omogeneizzatore a ultrasuoni (Bandelin Sonopuls 2200HD). Una volta che i campioni sono stati caratterizzati, sono stati misurati conduttività termica, comportamento reologico e densità ad alta pressione dei nanofluidi Co_3O_2 . La conducibilità termica è stata misurata utilizzando un analizzatore di proprietà termiche KD2 Pro di Decagon Devices (Decagon Devices Inc., Pullman, WA, USA), il cui principio di misurazione si basa sul metodo transiente a filo caldo, cioè uno dei metodi più accurati per determinare la conduttività termica dei nanofluidi. Il riscaldamento della sonda immersa nel campione e il monitoraggio simultaneo dell'evoluzione della temperatura consente di calcolare la conduttività termica del fluido. L'incertezza stimata della misurazione della conducibilità termica era inferiore al 3%.

La conducibilità termica di quattro diversi campioni di nanofluidi Co_3O_4 / EG è stata misurata a 283,15 K, 303,15 K e 323,15 K. Le frazioni di volume sono state stimate utilizzando le densità del fluido di base puro, glicole etilenico (1.0176g / cm³ a 303.15 K) e la densità di ossido solido (6.11 g / cm³, valore fornito dal fornitore). L'aggiunta di nanopolveri di ossido di cobalto (II, III) aumenta la conduttività termica dei nanofluidi per la maggior parte dei campioni studiati, se confrontati con il fluido di base. Il miglioramento medio raggiunge il 27% per la massima concentrazione.

Nell'intervallo di temperatura di 283,15-323,15 K la conduttività termica del nanofluido, diminuisce molto leggermente con l'aumento della temperatura.

Da un punto di vista modellistico, Maxwell [14] è stato il primo a proporre un'equazione per stimare la conduttività termica di collassi composti da particelle sferiche solide sospese in un fluido. Questa espressione è stata successivamente modificata da Hamilton e Crosser (modello HC) [2] prendendo in considerazione la forma delle particelle e il loro modello è stato utilizzato per la descrizione del miglioramento della conduttività termica delle sospensioni diluite di particelle di forma diversa in un liquido o un solido.

La percentuale in massa delle particelle va da 5 a 25 nm (wt %). [22]

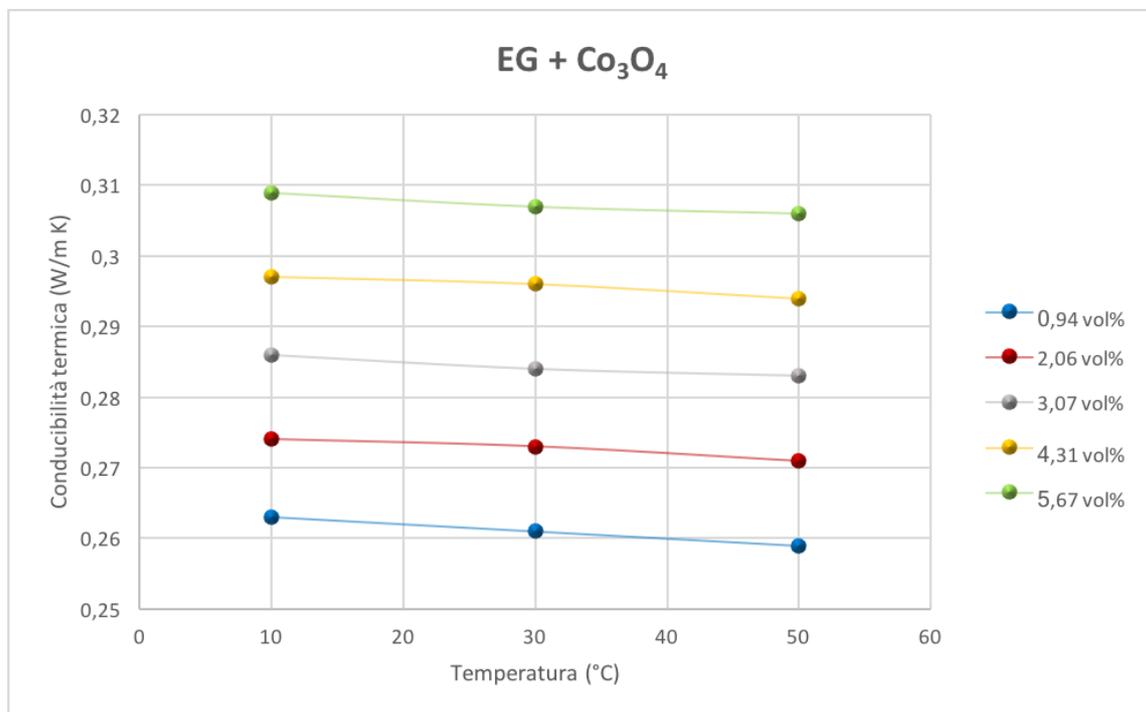


Figura 24: Conducibilità termica di EG + Co₃O₄ in funzione della temperatura [22]

2.3.3 Ossido di Rame

Le nanoparticelle utilizzate in questo lavoro sono state CuO (97,5%, 23-37 nm di polvere APS) fornite da Alfa Aesar. Come fluido di base è stato usato il glicole etilenico. Le frazioni di nanoparticelle volumetriche di nanofluidi sono state calcolate dalle masse di polvere di nanoparticelle, usando la densità reale fornita dal fornitore (6.500 kg m^{-3}) e quella del fluido di base. Un metodo in due fasi è stato utilizzato per preparare i nanofluidi. Le nanoparticelle furono dapprima disperse nel fluido di base in un pallone di 30 mL, approssimativamente, e la miscela fu dispersa a ultrasuoni usando un sintonizzatore di punta (Hielscher UP100H) per 1 ora ad una potenza di 60 W, per spezzare gli agglomerati. I nanofluidi costituiti seguendo questo protocollo sono risultati idonei per ottenere conduttività termica affidabile e misurazioni specifiche della capacità termica, con una buona ripetibilità per lunghi periodi di tempo. Un aumento del tempo di sonicazione non ha migliorato i risultati. Questi fatti sono stati confermati dalle misure di scattering della luce usando un Malvern AutoSizer Lo-C per le misurazioni delle dimensioni delle particelle (Malvern Instruments Ltd., Regno Unito). Il processo di sonicazione è molto efficace per rimuovere gli aggregati più grandi e restringere il picco principale. Inoltre, si può vedere che le distribuzioni delle dimensioni non variano in modo significativo nell'arco di diversi giorni.

Il metodo per misurare le conduttività termiche k è quello che utilizza un microcalorimetro a flusso di calore differenziale C80D, fornito con un set di vasi da Setaram (Francia).

I risultati del presente documento rientrano nell'intervallo generale di valori ottenuti da varie fonti. La dispersione dei dati sperimentali potrebbe essere attribuita a diversi fattori tra cui il processo di fabbricazione dei nanofluidi, la dimensione delle particelle e il raggruppamento, nonché la tecnica sperimentale di conduttività termica. Il metodo in due fasi con sonicazione utilizzato in questo lavoro ha dimostrato di essere adatto per ottenere un nanofluido stabile per lunghi periodi e con una distribuzione delle dimensioni appropriata.

Questi fatti ci rendono fiduciosi che le nostre misurazioni siano corrette. Rappresentano un contributo rilevante al problema della dispersione dei dati poiché sono stati ottenuti con una tecnica che elimina possibili fonti di errore (gradienti e convezione ad alta temperatura).

Si può concludere che le conduttività termiche sperimentali dei nanofluidi studiate in questo lavoro possono essere adeguatamente giustificate usando un semplice modello classico [14] e che non è stato osservato alcun miglioramento anomalo della conduttività termica.

Nello studio di questo nanofluido abbiamo raccolto ulteriori dati come la percentuale in massa (wt %) che va da 2,29 a 15,62. [17]

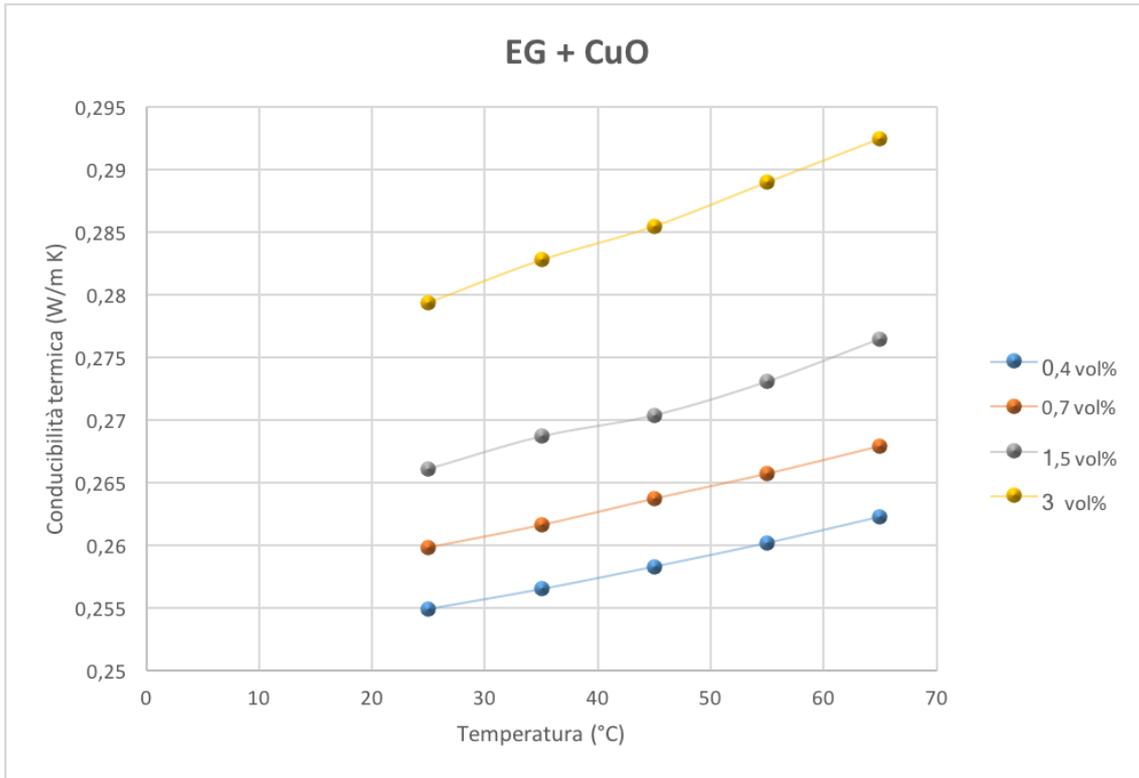


Figura 25: Conducibilità termica di EG + CuO in funzione della temperatura [17]

2.3.4 Carburo di Silicio

I dati sulla conduttività termica sono stati misurati utilizzando un TPS 2500 S (Hot Disk), tra 10 °C e 70 °C, a pressione ambiente. Il rapporto di conducibilità termica ($\lambda_{nf} / \lambda_{EG}$) aumenta con la temperatura e le concentrazioni. Le sospensioni allo 0,1% e all'1% non mostrano grandi differenze nella conduttività termica, probabilmente a causa della presenza del disperdente, che dovrebbe avere una conducibilità termica inferiore a EG. Il rapporto varia da circa 1,05 a 10 °C a circa 1,10 a 70 °C. I maggiori miglioramenti, fino al 21%, sono mostrati dal nanofluido al 5%, a 70 °C.

La conduttività termica per i nanofluidi formati da glicole etilenico (EG) e nanoparticelle SiC sono state misurate a varie concentrazioni e temperature. L'aumento della conducibilità termica è relativamente alto a tutte le concentrazioni e aumenta con la temperatura fino a più del 20% per il 5% in peso di nanofluido.

I risultati delle misurazioni del trasferimento di calore indicano che i nanofluidi EG-SiC qui studiati non sono promettenti come mezzi di trasferimento di calore.

Sono stati caratterizzati nanofluidi a base di glicole etilenico (EG) contenenti carburo di silicio (SiC) nelle concentrazioni 0,1, 1 e 5% in peso, al fine di comprendere la loro potenzialità di migliorare l'efficienza di trasferimento del calore del fluido di base. EG può essere utilizzato come fluido termovettore in applicazioni di riscaldamento con temperature operative massime, superiori alla temperatura di ebollizione dell'acqua.

Il SiC è caratterizzato da un'elevata conduttività termica, ovvero 490 W/mK, e dovrebbe migliorare le proprietà termiche dell'EG più di altri materiali comuni, come gli ossidi metallici. Un disperdente anionico (non specificato dal produttore) è stato aggiunto alle sospensioni a concentrazioni 0,008, 0,08 e 0,4% in peso, rispettivamente.

È stata studiata la stabilità di tre sospensioni considerate, a 0,1, 1 e 5% in peso. La dimensione dichiarata delle nanoparticelle da parte del fornitore è di 10-50 nm. Il diametro medio effettivo delle particelle è stato misurato ogni giorno per un periodo di 30 giorni per valutarne la stabilità. Sono stati analizzati due campioni per ciascun nanofluido: uno statico e l'altro scosso prima di ogni misurazione per valutare la presenza di agglomerato depositato. Sia i campioni statici che quelli scossi hanno mostrato valori simili e praticamente costanti, circa 100-120 nm per tutte le concentrazioni di nanoparticelle, lungo il periodo di 30 giorni. Solo il campione scosso a concentrazioni di nanoparticelle del 5% in peso ha mostrato diametri medi più alti, aumentando nel tempo, indicando l'agglomerazione progressiva e la deposizione di parte delle nanoparticelle. [1]

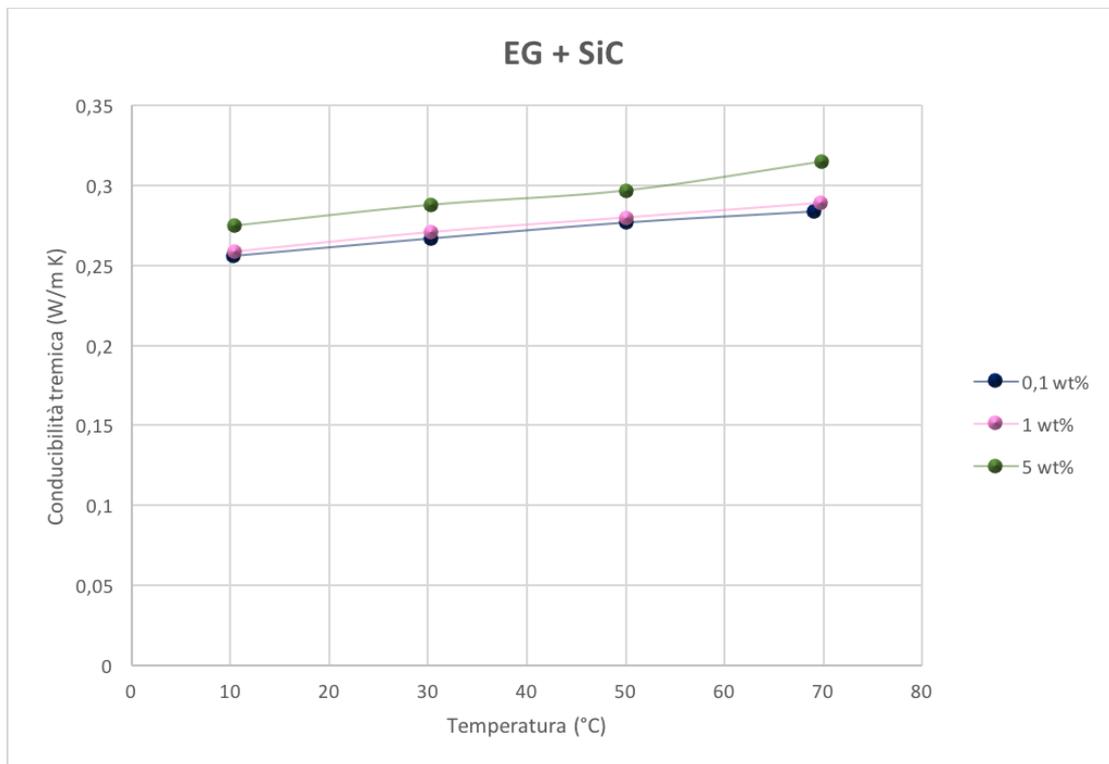


Figura 26: Conducibilità termica di EG + SiC in funzione della temperatura [1]

2.3.5 Ossido di Stagno

I campioni di nanofluido di SnO₂ utilizzati in questo lavoro sono stati preparati da nanoprodotti di ossido di stagno, con una distribuzione di diametro dichiarata $D < 100$ nm. Il glicole etilenico è stato usato come fluido di base. La polvere di nanoparticelle è stata pesata utilizzando una bilancia elettronica Mettler AE-240, la cui precisione è 5×10^{-5} g. La polvere è stata dispersa in un volume predeterminato del fluido di base per ottenere la percentuale di peso desiderata (fino al 25% in peso per le misurazioni di conducibilità termica e viscosità e fino al 5% in peso per le misurazioni di densità). L'incertezza stimata per le frazioni di peso è stata determinata per essere inferiore allo 0,03%.

La morfologia e la distribuzione delle dimensioni delle nanoparticelle SnO₂ in EG (0,005%, v/v) sono state studiate utilizzando la tecnica di microscopia elettronica a trasmissione (TEM). L'apparecchiatura utilizzata in questo caso era un microscopio JEOL JEM-101 FEG (100 kV). Il prodotto è costituito da nanoparticelle quasi sferiche e piuttosto polidisperse. La distribuzione delle dimensioni è stata stimata utilizzando il software gratuito IMAGETOOL, che è stato utilizzato per determinare i diametri di un gran numero di particelle in diverse immagini. Il valore medio del diametro calcolato utilizzando questo metodo era $D = 17 \pm 9$ nm. La stabilità del nanofluido è stata valutata utilizzando uno spettrometro Agilent HP 8453 UV-Vis dotato con una porta cella termostata.

Dopo la caratterizzazione adeguata del campione, sono stati misurati conduttività termica, comportamento reologico e densità dei campioni di nanofluido SnO₂. La conducibilità termica è stata determinata da un metodo transiente a filo caldo, che è una delle tecniche più accurate per determinare la conduttività termica dei fluidi. I dati sulla conduttività termica sono stati misurati utilizzando l'analizzatore di proprietà termiche KD2 Pro di Decagon Devices (Decagon Devices Inc., Pullman, WA, USA), il cui principio di misurazione si basa sull'approccio sorgente transiente a sorgente di calore. Il riscaldamento della sonda immersa nel campione mentre si monitora simultaneamente l'analisi della temperatura consente di calcolare la conduttività termica del fluido. L'incertezza della misura della conduttività termica è stata stimata essere inferiore al 3%.

La dimensione delle particelle va da 8 a 26 nm. [23]

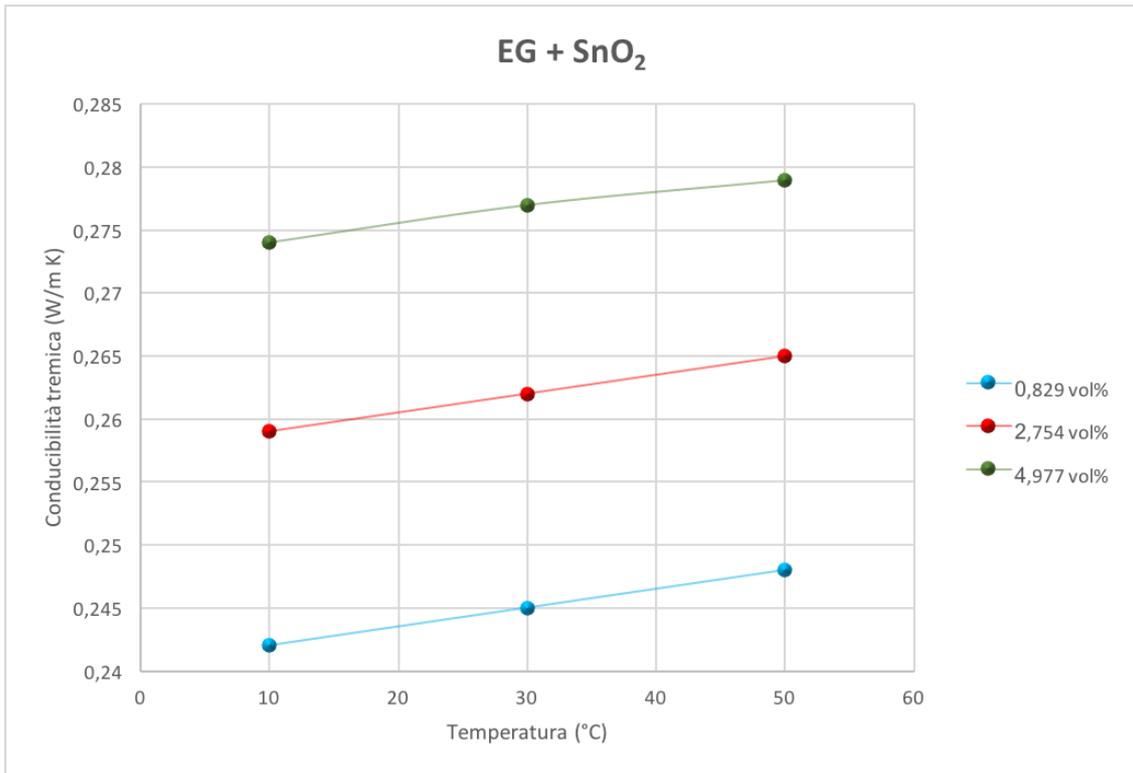


Figura 27: Conducibilità termica di EG + SnO₂ in funzione della temperatura [23]

CAPITOLO 3

Viscosità dinamica

3.1 Introduzione

La conoscenza dell'andamento viscosità (μ) in funzione della concentrazione di nanoparticelle e della temperatura è essenziale per valutare l'aumento o la diminuzione dell'energia richiesta per pompare il fluido attraverso i circuiti idraulici. I nanofluidi possono comportarsi come fluidi Newtoniani o non-Newtoniani in funzione della concentrazione e dello shear stress ovvero lo sforzo di taglio (deformazione subita dal fluido). Anche la dimensione delle particelle in rapporto alla dimensione del canale può influenzare la viscosità. Un limite di diluizione (ad esempio la concentrazione di nanoparticelle di CuO < 0.2% in glicole-etilene) è stabilito alla viscosità a zero shear rate, che aumenta improvvisamente oltre tale limite. L'aggregazione di nanoparticelle aumenta fortemente la viscosità. In generale, è necessaria una selezione accurata della forma, delle dimensioni, dei materiali, e delle concentrazioni delle particelle per migliorare lo scambio termico senza penalizzare le perdite di carico.

La viscosità è una proprietà significativa e deve essere presa in considerazione per gli studi sulle prestazioni di trasferimento di calore. Infatti, la potenza di pompaggio è correlata alla viscosità di un fluido. Quando un fluido scorre attraverso un tubo, sia in flusso laminare che turbolento, la caduta di pressione è correlata allo stress alla parete e quindi alla viscosità. In particolare, nel flusso laminare, la caduta di pressione è direttamente proporzionale alla viscosità. Il coefficiente di trasferimento del calore è anche influenzato dalla viscosità, infatti è correlato al numero di Reynolds, che dipende fortemente dalla viscosità dinamica.

I metodi di misurazione delle proprietà reologiche, come la viscosità, dipendono dal tipo di fluido. Per un fluido newtoniano la viscosità non dipende dalle condizioni di flusso, cioè dallo sforzo di taglio o dalla velocità di taglio, ma, nel caso di fluidi non newtoniani, le misurazioni sono più complesse per la dipendenza della viscosità dal tipo e dall'intensità di il flusso imposto. Per questo motivo, quando si studiano i fluidi non newtoniani, un reometro è lo strumento richiesto, poiché consente di imporre la velocità di taglio o lo sforzo di taglio durante la misurazione della viscosità.

3.1 Correlazioni

Nel caso dei nanofluidi, le nanoparticelle disperse nel fluido spesso causano una viscosità diversa da quella del fluido di base. Interazioni idrodinamiche e interazione particelle - particelle portano ad una maggiore dissipazione viscosa anche a basse concentrazioni.

In letteratura, sono stati proposti diversi modelli teorici per correlare i dati sulla viscosità dei nanofluidi. In generale, derivano dal modello di Einstein (1906) [15],

$$\mu_{nf} = \mu_{bf} (1 + 2.5\phi) \quad (11)$$

Dove:

μ_{nf} = viscosità dinamica effettiva del nanofluido ($N m^{-2}s$);

μ_{bf} = viscosità dinamica del fluido di base ($N m^{-2}s$);

ϕ = frazione in volume delle nanoparticelle sospese;

basato sull'assunzione di un fluido viscoso contenente particelle sferiche.

In generale, questa formula è applicabile quando ϕ è inferiore a 0,02 e non ci sono interazioni tra nanoparticelle.

Partendo dalla formula di Einstein, Brinkman nel 1952 suggerì un'equazione applicabile alla concentrazione moderata del volume delle particelle, circa il 4% [14], nella forma

$$\mu_{nf} = \mu_{bf} \frac{1}{(1 - \phi)^{2.5}} \quad (12)$$

Dove:

μ_{nf} = viscosità dinamica effettiva del nanofluido ($N m^{-2}s$);

μ_{bf} = viscosità dinamica del fluido di base ($N m^{-2}s$);

ϕ = frazione in volume delle nanoparticelle sospese

Batchelor (1977) [1] ha considerato il moto browniano delle nanoparticelle e la loro interazione, proponendo la formula:

$$\mu_{nf} = \mu_{bf} (1 + 2.5\phi + 6.5\phi^2) \quad (13)$$

Queste equazioni si basano sulle ipotesi che la viscosità del nanofluido è solo una funzione della viscosità del fluido di base e della concentrazione di particelle e che le nanoparticelle possono essere modellate come particelle sferiche rigide.

Ulteriori correlazioni dipendono dalla temperatura o considerano le proporzioni di nanoparticelle o interazioni particella-particella e fluido-particella. Se le nanoparticelle sono a forma di bastoncini, come i nanotubi di carbonio, il valore dei coefficienti k è diverso.

In realtà, nessun modello è in grado di prevedere la viscosità dei nanofluidi esattamente in una vasta gamma di frazione di volume delle nanoparticelle. Inoltre, la maggior parte dei nanofluidi ha particelle di diverse forme, dimensioni, distribuzioni di dimensioni, con diverse interazioni particella-particella e fluido-particella.

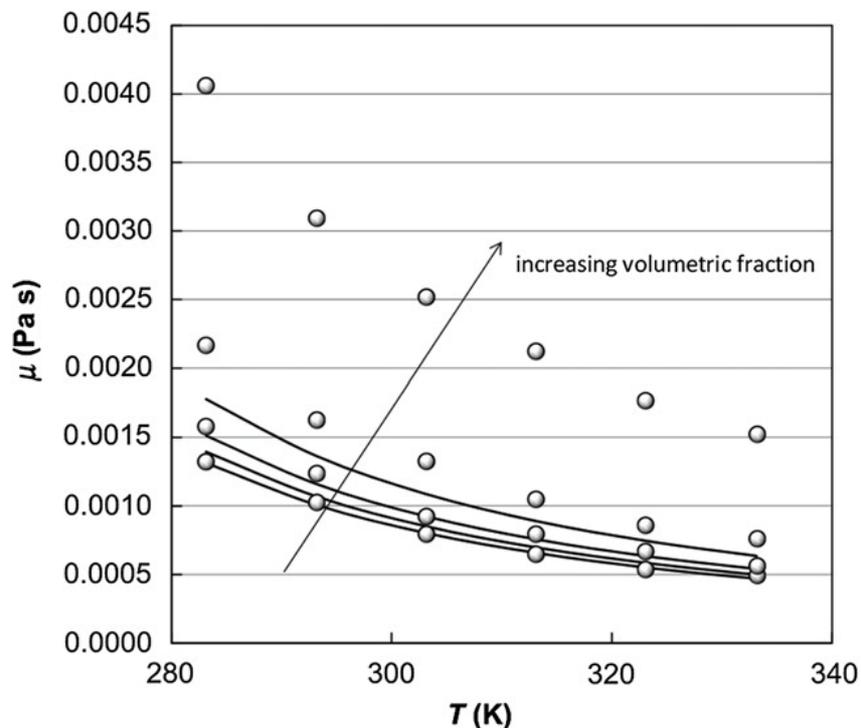


Figura 28: Viscosità sperimentale (°) di nanofluidi in funzione della temperatura. Confronto con il modello Batchelor (-) [2]

Altre correlazioni [15]:

Simha, 1940:

$$\mu_{nf} = \left[1 + \frac{1}{15} \left[14 + \frac{(a/c)^2}{\log(2a/c)-1.5} + \frac{3(a/c)^2}{\log(2a/c)-0.5} \right] \phi \right] \mu_{bf} \quad (14)$$

Dove:

μ_{nf} = viscosità dinamica effettiva del nanofluido ($N m^{-2}s$);

μ_{bf} = viscosità dinamica del fluido di base ($N m^{-2}s$);

ϕ = frazione in volume delle nanoparticelle sospese;

Eilers, 1941:

$$\mu_{nf} = \left(1 + \frac{1.25}{1-(\phi/\phi_m)} \phi \right) \mu_{bf} \quad (15)$$

Dove:

μ_{nf} = viscosità dinamica effettiva del nanofluido ($N m^{-2}s$);

μ_{bf} = viscosità dinamica del fluido di base ($N m^{-2}s$);

ϕ = frazione in volume delle nanoparticelle sospese;

ϕ_m = massima frazione di volume delle nanoparticelle sospese;

De Bruijn, 1942:

$$\mu_{nf} = \frac{1}{1.25\phi + 1.552\phi^2} \mu_{bf} \quad (16)$$

Dove:

μ_{nf} = viscosità dinamica effettiva del nanofluido ($N m^{-2}s$);

μ_{bf} = viscosità dinamica del fluido di base ($N m^{-2}s$);

ϕ = frazione in volume delle nanoparticelle sospese;

Saito, 1950:

$$\mu_{nf} = \left(1 + \frac{2.5}{1 - \phi} \phi\right) \mu_{bf} \quad (17)$$

Dove:

μ_{nf} = viscosità dinamica effettiva del nanofluido ($N m^{-2}s$);

μ_{bf} = viscosità dinamica del fluido di base ($N m^{-2}s$);

ϕ = frazione in volume delle nanoparticelle sospese;

Mooney, 1951:

$$\mu_{nf} = \exp\left(2.5 \phi / (1 - (\phi / \phi_m))\right) \mu_{bf} \quad (18)$$

Dove:

μ_{nf} = viscosità dinamica effettiva del nanofluido ($N m^{-2}s$);

μ_{bf} = viscosità dinamica del fluido di base ($N m^{-2}s$);

ϕ = frazione in volume delle nanoparticelle sospese;

ϕ_m = massima frazione di volume delle nanoparticelle sospese;

Brinkman, 1952:

$$\mu_{nf} = \mu_{bf} \frac{1}{(1 - \phi)^{2.5}} \quad (19)$$

Dove:

μ_{nf} = viscosità dinamica effettiva del nanofluido ($N m^{-2}s$);

μ_{bf} = viscosità dinamica del fluido di base ($N m^{-2}s$);

ϕ = frazione in volume delle nanoparticelle sospese;

Krieger-Dougherty, 1959:

$$\mu_{nf} = \mu_{bf} \left(1 - \frac{\phi}{\phi_m}\right)^{-2} \quad (20)$$

Dove:

μ_{nf} = viscosità dinamica effettiva del nanofluido ($N m^{-2}s$);

μ_{bf} = viscosità dinamica del fluido di base ($N m^{-2}s$);

ϕ = frazione in volume delle nanoparticelle sospese;

$\phi_m = \frac{1-\beta}{\alpha}$, massima frazione di volume delle nanoparticelle sospese;

Frankel and Acrivos, 1967:

$$\mu_{nf} = \frac{9}{8} \frac{(\phi/\phi_m)^{1/3}}{1 - (\phi/\phi_m)^{1/3}} \mu_{bf} \quad (21)$$

Dove:

μ_{nf} = viscosità dinamica effettiva del nanofluido ($N m^{-2}s$);

μ_{bf} = viscosità dinamica del fluido di base ($N m^{-2}s$);

ϕ = frazione in volume delle nanoparticelle sospese;

ϕ_m = massima frazione di volume delle nanoparticelle sospese;

Krieger, 1972:

$$\mu_{nf} = \frac{1}{(1 - (\phi/\phi_m))^{1.82}} \mu_{bf} \quad (22)$$

Dove:

μ_{nf} = viscosità dinamica effettiva del nanofluido ($N m^{-2}s$);

μ_{bf} = viscosità dinamica del fluido di base ($N m^{-2}s$);

ϕ = frazione in volume delle nanoparticelle sospese;

ϕ_m = massima frazione di volume delle nanoparticelle sospese;

Lundger, 1972:

$$\mu_{nf} = \frac{1}{1 - 2.5\phi} \mu_{bf} \quad (23)$$

Dove:

μ_{nf} = viscosità dinamica effettiva del nanofluido ($N m^{-2}s$);

μ_{bf} = viscosità dinamica del fluido di base ($N m^{-2}s$);

ϕ = frazione in volume delle nanoparticelle sospese;

Bachtelor, 1977:

$$\mu_{nf} = \mu_{bf} (1 + 2.5\phi + 6.5\phi^2) \quad (24)$$

Dove:

μ_{nf} = viscosità dinamica effettiva del nanofluido ($N m^{-2}s$);

μ_{bf} = viscosità dinamica del fluido di base ($N m^{-2}s$);

ϕ = frazione in volume delle nanoparticelle sospese;

Corcione, 2011:

$$\mu_{nf} = \frac{1}{1 - 34.87 \left(\frac{dp}{df}\right)^{-0.3} \text{vol}^{1.3}} \quad (25)$$

Dove:

μ_{nf} = viscosità dinamica effettiva del nanofluido ($N m^{-2}s$);

μ_{bf} = viscosità dinamica del fluido di base ($N m^{-2}s$);

ϕ = frazione in volume delle nanoparticelle sospese;

df = diametro equivalente di una molecola del fluido di base (m), $df = 0,1 \left(\frac{6M}{N\pi\rho f_0}\right)^{\frac{1}{3}}$

dp = diametro della nanoparticella (m)

3.2 Nanofluidi a base di acqua

3.2.1 Argento

La viscosità dinamica è stata misurata con un reometro rotazionale.

Sono stati testati diversi metodi di preparazione e condizioni di sintesi al fine di ottenere un nanofluido di Ag stabile. La soluzione più stabile, era quella del 2,6% in peso di Ag e del 6% in peso di PVP. Il diametro medio delle nanoparticelle è stato misurato per 30 giorni. È evidente che la dimensione delle nanoparticelle in sospensione non cambia significativamente dal giorno della preparazione a un mese dopo la preparazione. Tuttavia, ci sono due picchi principali a circa 8 e 80 nm.

A testimonianza della stabilità del nanofluido, è stato misurato il potenziale ζ . Il valore risultante è -28 mV. Il pH è risultato essere 6,9.

Anche la stabilità del nanofluido composto da nanoparticelle di Ag (2,5% in peso) in glicole etilenico-idrico (70:30) è stata analizzata per 30 giorni. [1]

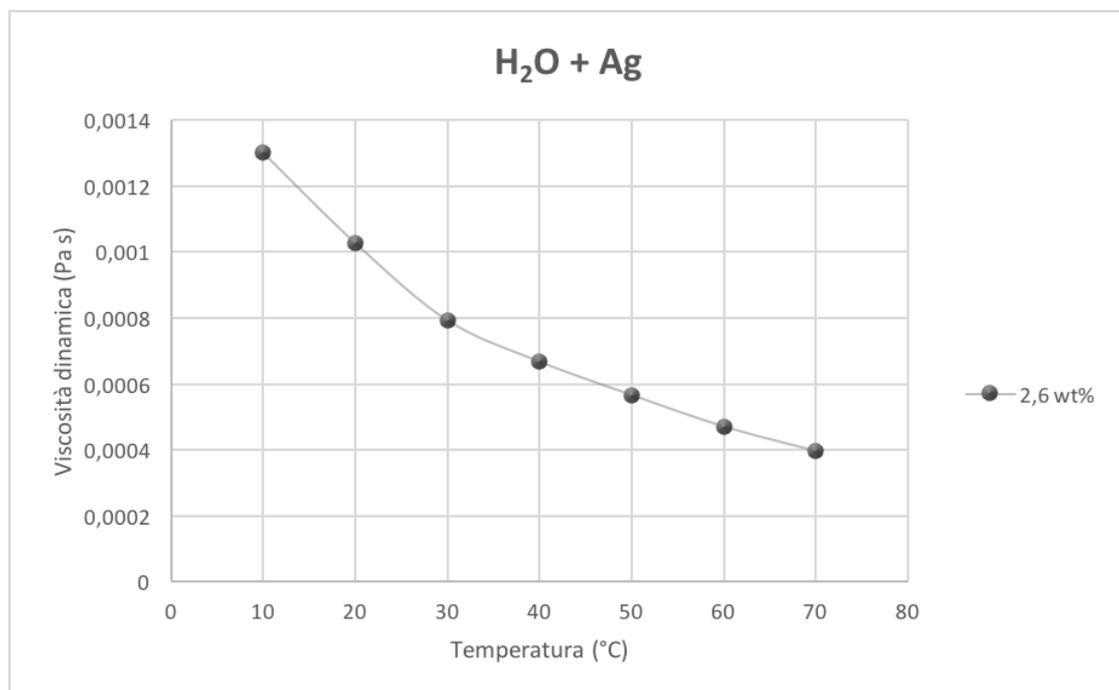


Figura 29: Viscosità dinamica di H₂O + Ag in funzione della temperatura [1]

3.2.2 Ossido di Alluminio

È stato necessario impiegare un viscosimetro che può imporre una velocità di taglio specifica e registrare lo sforzo di taglio. Per queste misurazioni è stato utilizzato un reometro AR550 (strumenti TA). Questo è un reometro rotazionale con una geometria a piastre parallele. Per tutti gli esperimenti, è stato impiegato un diametro della piastra di 60 mm. La temperatura è stata controllata con un dispositivo di controllo della temperatura Peltier situato sotto la piastra inferiore. La piastra superiore era supportata, controllata e abbassata in posizione dal computer. Il carico del campione e il gap imposto sono molto importanti perché il campione deve riempire esattamente lo spazio tra le piastre superiore e inferiore. Tutte le misurazioni sono state eseguite a pressione ambiente costante e 298,15K con una velocità di taglio variabile compresa tra 50 e 2500 s⁻¹.

Prima delle misurazioni, il reometro è stato accuratamente calibrato in base alle raccomandazioni del produttore (l'incertezza dello strumento dichiarata è del 5% al 95% di confidenza livello).

Questi viscosimetri oscillanti sono di tipo oscillante. Tuttavia, i nanofluidi già pronti, che includevano il PVP come disperdente, mostravano chiaramente viscosità più elevate. Questa tendenza è principalmente attribuita all'elevata viscosità del PVP (circa 10 mPa · s). Pertanto, sebbene l'uso del PVP porti a nanofluidi molto più stabili, aumenta anche la viscosità considerevolmente.

Nel presente studio, sono stati esaminati due diversi gruppi di nanofluidi. Il primo gruppo comprendeva nanofluidi già pronti forniti da una fonte commerciale, mentre il secondo gruppo era costituito da nanofluidi preparati in laboratorio utilizzando il bistadio metodo. Nel caso di nanofluidi pronti all'uso, il poli- (vinilpirrolidone) (PVP) è stato impiegato come disperdente nei campioni forniti dal fornitore. Notiamo qui che, sebbene il PVP produca soluzioni molto buone e stabili, come è necessario per l'uso industriale, aumenta anche la viscosità del materiale rispetto a quella dei sistemi senza tale disperdente. Sono stati considerati due casi separati. In primo luogo, per studiare l'effetto della sonicazione, sono state esaminate TEM di sospensioni evaporate di nanoparticelle di 5 nm di diametro in acqua preparate in questo lavoro senza sonicazione e dopo l'applicazione di 1 ora di sonicazione. In secondo luogo, per studiare l'effetto dell'aggiunta di PVP, è stata esaminata anche la TEM di sospensioni evaporate di nanoparticelle con diametro di 10 nm in acqua con 1% in massa di PVP.

I dati sperimentali raccolti per questo nanofluido sono: la dimensione delle particelle che va da 5 a 55 nm e la percentuale in volume che ha un range tra 0,02 e 4,5. [5]

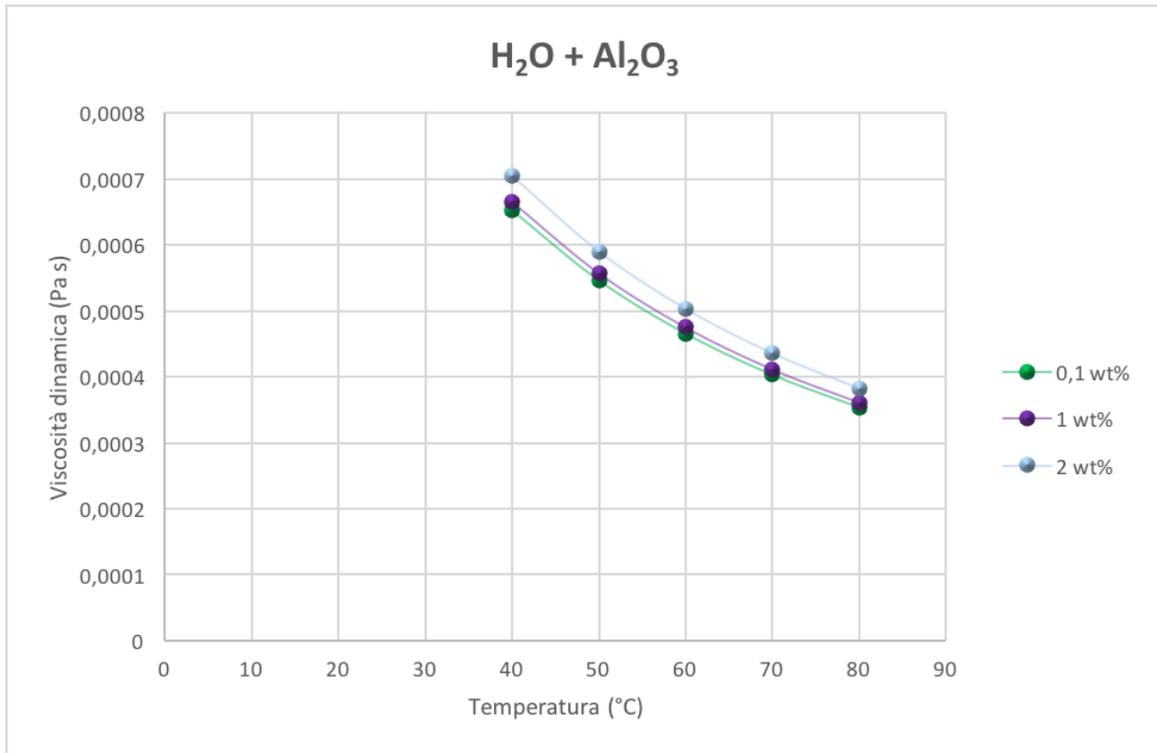


Figura 30: Viscosità dinamica di H₂O + Al₂O₃ in funzione della temperatura [11]

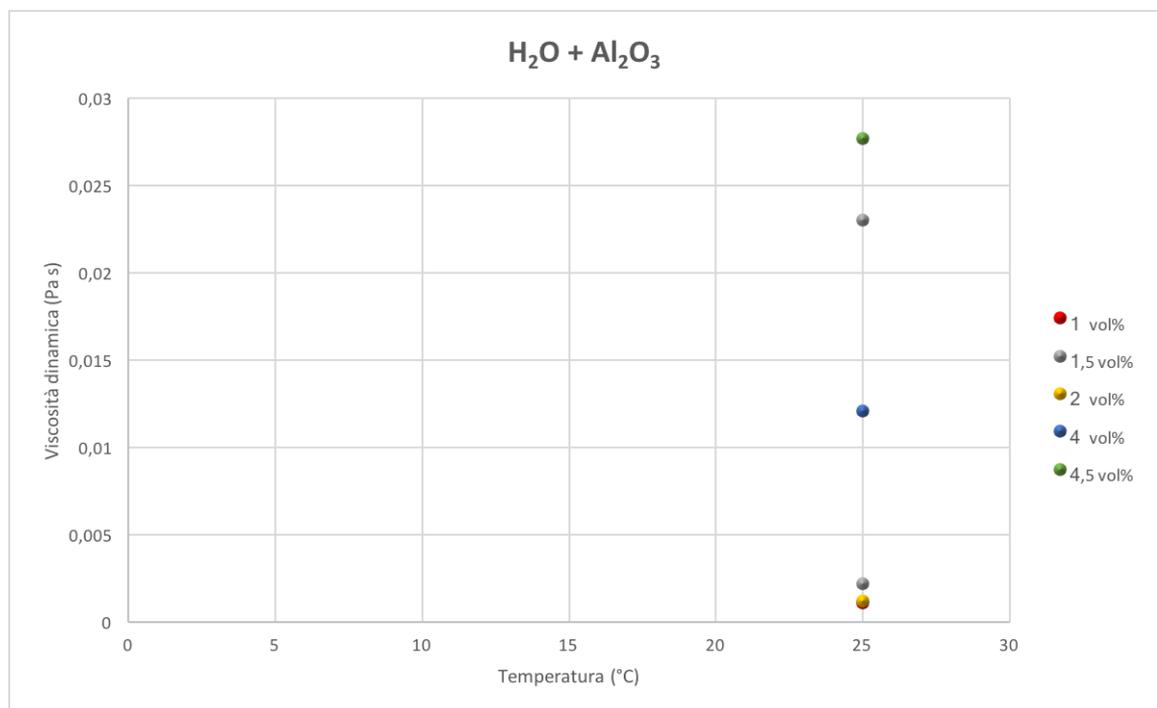


Figura 31: Viscosità dinamica di H₂O + Al₂O₃ in funzione della temperatura [5]

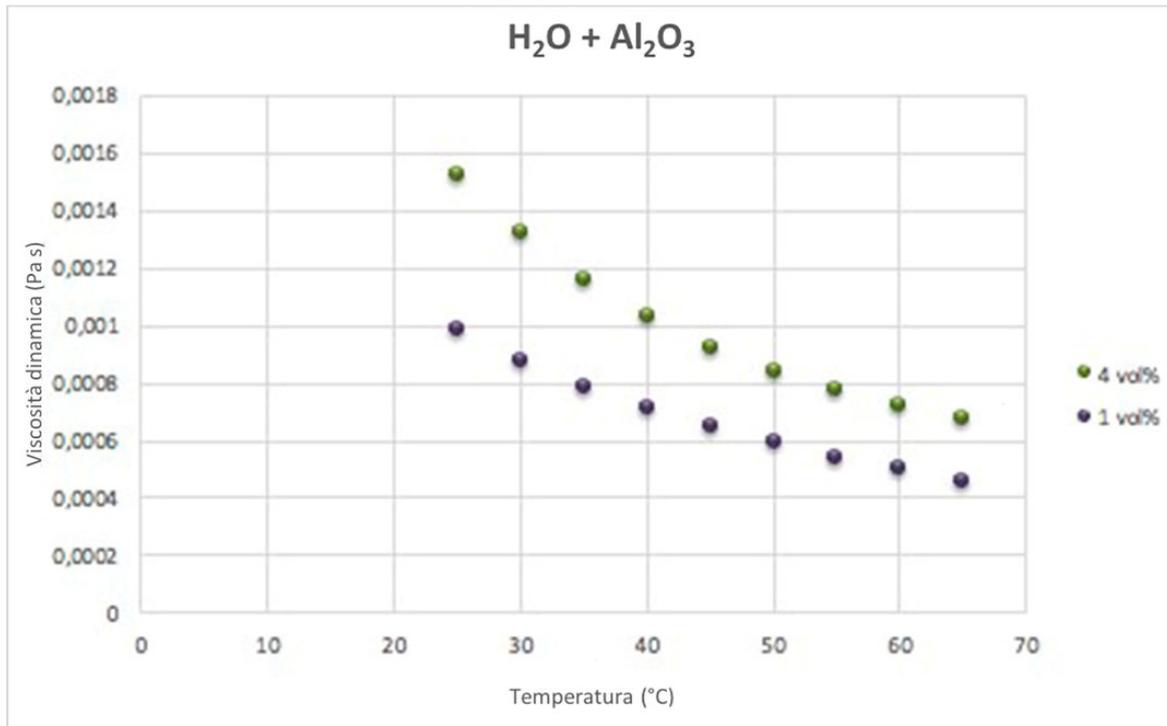


Figura 32: Viscosità dinamica di H₂O + Al₂O₃ in funzione della temperatura [25]

3.2.3 Oro

In primo luogo, la viscosità dinamica di tutti e tre i nanofluidi, a composizioni di 0,02%, 0,05% e 0,1% in massa, è stata misurata a 10 °C. Il nanofluido allo 0,1% ha mostrato ammassi micrometrici visibili ad occhio nudo, dopo il test reologico. L'intervallo di temperatura è compreso tra 10 °C e 70 °C in incrementi di 10 °C, a pressione atmosferica, e la velocità di taglio varia da 80 1/s a 1200 1/s. Non è stato trovato alcun aumento della viscosità rispetto all'acqua pura. Considerando questi risultati, non è stata misurata la viscosità dinamica dei fluidi di base di acqua e sodio citrato, prevedendo che dovrebbe anche essere simile all'acqua.

Questo capitolo analizza la stabilità, le proprietà termiche e di trasporto e il coefficiente di trasferimento termico convettivo di nanofluidi a base d'acqua contenenti nanoparticelle d'oro (Au). I nanofluidi sono stati preparati con un metodo "ecologico" in un'unica fase. Le nanoparticelle di Au sono state scelte a causa della loro elevata conduttività termica. Diversi studi sono stati condotti sulla conducibilità termica dei nanofluidi di Au e, nonostante alcune eccezioni, in molti lavori vi è evidenza che la conduttività termica aumenta all'aumentare della concentrazione di massa. Per questo motivo, in questo capitolo sono stati analizzati tre nanofluidi di Au-acqua con diverse concentrazioni di massa.

I nanofluidi possono essere utilizzati in numerose applicazioni che coinvolgono molti settori industriali e il nanofluido Au-Water sembra essere un fluido promettente interessante.

I nanofluidi studiati in questo capitolo sono stati preparati dai laboratori ISTECCNR di Faenza. L'unica sintesi del vaso di nanoparticelle di metallo implica la preparazione in condizioni in cui le nanoparticelle nucleate e crescono, solitamente mediante la riduzione di ioni metallici in presenza di un ligando o di un agente chelante che può legarsi alla superficie della particella appena formata, offrendo stabilità, aumento del controllo sulle dimensioni delle nanoparticelle e modifica della reattività della superficie. In particolare, la stabilità dei nanofluidi è fortemente dipendente dagli agenti chelanti, che sono sempre necessari per creare una sospensione stabile. Con l'obiettivo di garantire il miglior effetto di chelazione sulla superficie altamente reattiva delle nanoparticelle, la maggior parte degli additivi organici aggiunti come agenti chelanti per le nanoparticelle di metallo sono generalmente introdotti in un eccesso molto grande rispetto al metallo. Tipici ligandi per metalli includono fosfina, tiolo, ammine, ma i più utili in termini di stabilità colloidale sono tensioattivi anfifilici e alcuni polimeri come polivinilpirrolidone (PVP), chitosano, destrano, amido, cellulosa ecc. Tuttavia, la maggior parte degli agenti di incappucciamento aggiunti influenzano le proprietà termiche del nanofluido verso un esaurimento delle prestazioni. Per questo motivo, al fine di limitare l'effetto negativo dei chelanti, abbiamo scelto come agente di incappucciamento il citrato di sodio, che, rispetto ad altri additivi, non altera eccessivamente le proprietà termiche, garantendo la stabilità della sospensione. Inoltre, la quantità di citrato, aggiunta il meno possibile, è stata sfruttata anche come riduttore, evitando così l'introduzione di altri reagenti, che potrebbero avere un effetto negativo sulle proprietà termiche. I seguenti reagenti analitici sono stati utilizzati per preparare i fluidi di test: soluzione di HAuCl_4 30% in peso e sodio citrato tribasico diidrato. Le nanoparticelle metalliche sono state preparate utilizzando una "procedura eco-compatibile". Per preparare i colloidali di Au, 240 ml di soluzione di citrato di sodio con concentrazioni di 0,3 mM, 2,4 mM e 4,8 mM sono stati aggiunti a un pallone a fondo rotondo e la soluzione è stata riscaldata (velocità di 30 °C/min) a pressione ambiente a temperatura di 90 °C utilizzando una fonte di microonde. A questa temperatura, 10 ml di soluzione di HAuCl_4 a concentrazioni di 7,5 mM, 19,3 mM e 38,8 mM sono stati aggiunti alla beuta e agitati per 5 min. È stato utilizzato un rapporto molare per citrato/Au di tre. Dopo la reazione, sono state ottenute sospensioni rosse di nanoparticelle d'oro con un carico solido di 0,02% in peso, 0,05% in peso e 0,1% in peso.

Le soluzioni sono state riscaldate alla temperatura di sintesi sotto agitazione magnetica in un forno a microonde commerciale appositamente progettato per la sintesi chimica e dotato di un sistema di riflusso (Microsynth Plus, Milestone). La camera di reazione del sistema è dotata di agitazione magnetica, sistema di riflusso e un regolatore di temperatura a fibra ottica. La potenza del microonde

è generata da due magnetroni da 800 W con frequenze di 2,45 GHz. L'alimentazione a microonde viene controllata automaticamente per generare il profilo di riscaldamento (temperatura) desiderato. Il nanofluido di Au-acqua allo 0,02% è sempre stato molto stabile durante i 10 giorni di misurazione. Il nanofluido allo 0,05% rivela una stabilità inferiore, poiché le nanoparticelle tendono a depositarsi, sebbene ritornino in sospensione senza formare grossi cluster, semplicemente dopo lo scuotimento. Al contrario, il nanofluido allo 0,1% si deposita completamente in 3 giorni dopo la preparazione e i cluster micrometrici sono visibili anche ad occhio nudo. La stabilità del nanofluido allo 0,1% potrebbe essere migliorata aumentando la quantità di citrato di sodio in soluzione, ma questo tipo di sintesi è ancora in fase di ottimizzazione. Per questo motivo, il nanofluido allo 0,1% non è stato preso in considerazione per le misurazioni successive.

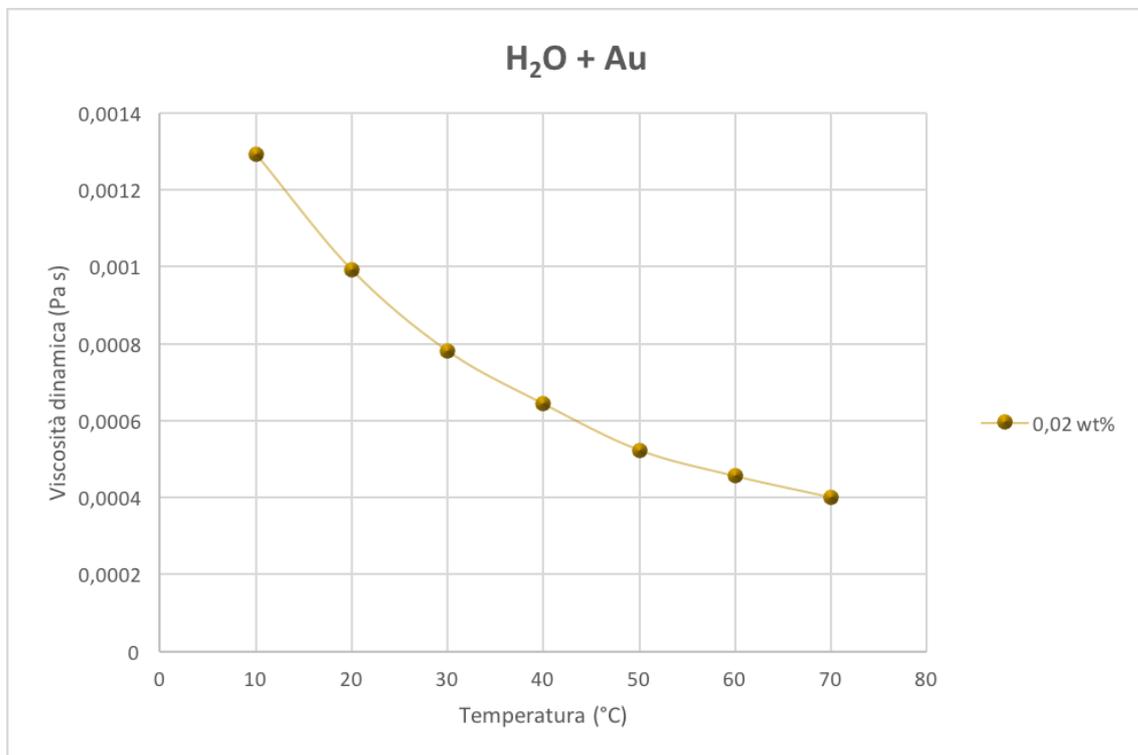


Figura 33: Viscosità dinamica di H₂O + Au in funzione della temperatura [1]

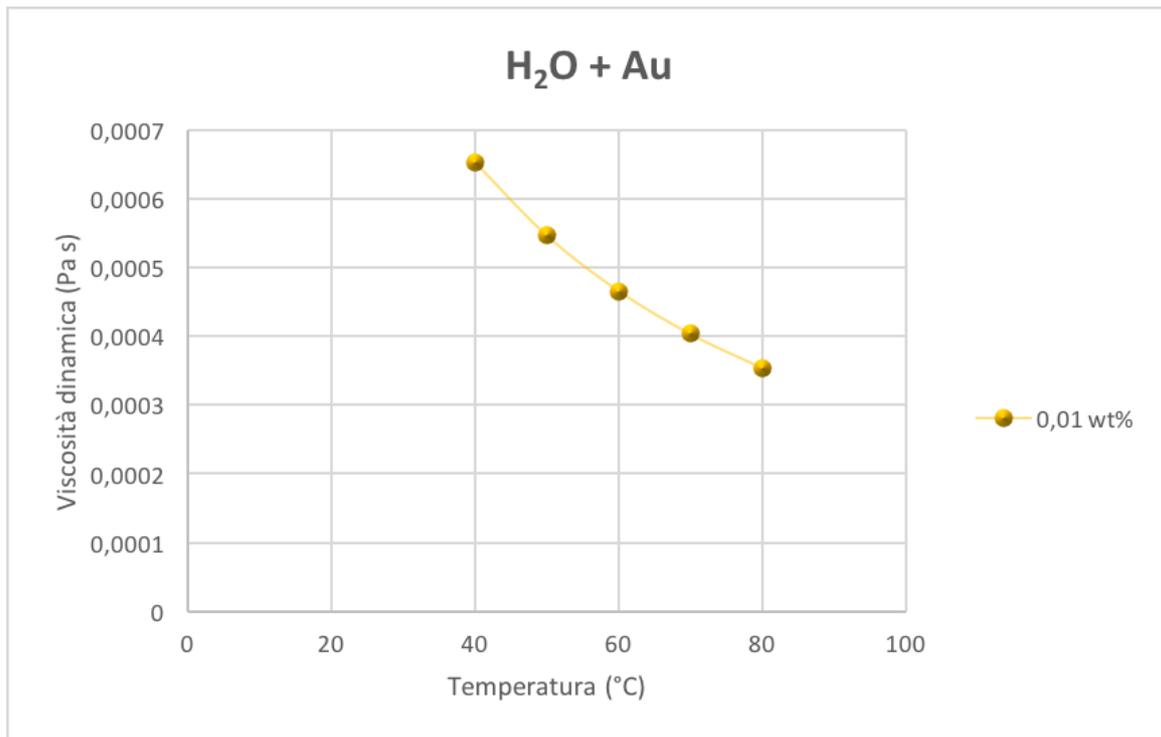


Figura 34: Viscosità dinamica di H₂O + Au in funzione della temperatura [11]

3.2.4 Ossido di Rame

Per ottenere una caratterizzazione dei campioni, il primo passo è stato l'analisi delle nanoparticelle secche utilizzate nella preparazione di S1. In questo caso è stata utilizzata la tecnica di microscopia elettronica a scansione (SEM) e le immagini sono state ottenute con una pistola a emissione di campo JEOL JSM-6700F-SEM che funziona a una tensione di accelerazione di 20 kV nell'immagine di retrodiffusione elettronica (rivelatore di alluminio di tipo Yttrium Garnet). Questo dispositivo incorpora uno spettrometro a dispersione di energia a raggi X (EDS) che è stato utilizzato per caratterizzare chimicamente il campione. I campioni SEM sono stati preparati mediante deposizione della nanopolvere su un substrato di carbonio. È stato applicato un sottile strato di carbonio (circa 20 nm).

La forma delle singole nanoparticelle è semisferica. La spettroscopia EDS è stata quindi utilizzata per determinare la composizione delle nanoparticelle.

Per le nanoparticelle secche sintetizzate utilizzate nella preparazione di S2, le misurazioni XRD sono state eseguite su un diffrattometro Siemens D-5000 utilizzando la radiazione di Cu. Nessun picco di impurità è osservato nel modello XRD. L'allargamento dei picchi indica le piccole dimensioni del prodotto.

La morfologia dei campioni è stata osservata su un microscopio elettronico a trasmissione JEOL JEM- 1010 FEG (100 kV) (TEM) e un microscopio Philips CM20, funzionanti con una tensione di accelerazione di 200 kV e dotati di EDAX DX4mDX EDS. Uno spettrometro è stato utilizzato per registrare gli spettri di assorbimento UV-vis di nanoparticelle di CuO. S1 è di gran lunga più polidisperso di S2 e il diametro medio delle particelle è più piccolo in S2. Una stima della distribuzione delle dimensioni in ciascun caso è stata ottenuta utilizzando il software gratuito IMAGETOOL, che è stato utilizzato per determinare i diametri di un gran numero di particelle in diverse immagini. Tutti i campioni mostrano distribuzioni di dimensioni lognormali. I valori del diametro medio ponderato del volume calcolati erano $D = 33 \pm 13$ nm per S1 e $D = 11 \pm 3$ nm per S2.

L'assorbimento ottico delle nanoparticelle di CuO è stato misurato utilizzando uno spettrofotometro nell'intervallo 200-800 nm.

Il seguente passo è stato valutare la stabilità dei nanofluidi. I campioni sono stati preparati applicando un omogeneizzatore a ultrasuoni (Int. U.S.) durante 12 minuti. La velocità di deposizione del campione S2 è chiaramente inferiore in questo caso. Poiché il metodo di dispersione era lo stesso in entrambi i casi e i materiali sono praticamente gli stessi, questa differenza di stabilità tra i campioni può essere attribuita alla dimensione delle particelle disperse.

L'ultima analisi eseguita per la caratterizzazione di questo nanofluido è stata la determinazione del potenziale Z. Questa grandezza è strettamente correlata alle proprietà colloidali delle particelle liquami. Il potenziale Z è indicativo della carica sul doppio strato creato nell'interfaccia del fluido solido e il suo valore dipende dalla natura delle particelle e dalla composizione ionica della soluzione, principalmente il pH. Quando la magnitudine assoluta del potenziale di Zeta è inferiore a un certo valore, attorno a 10 mV, le forze repulsive tra le particelle sono troppo deboli, consentendo alle particelle di avvicinarsi l'un l'altra e alla fine si agglomerano. Questo agglomerato si verifica vicino al cosiddetto punto isoelettrico (IEP) o al valore pH in cui il potenziale Z scompare. D'altra parte, grandi valori di potenziale Z (> 30 mV), sono indicativi della stabilità colloidale. Il dispositivo sperimentale utilizzato in questo caso era un Malvern Zetasizer 2000.

Il potenziale Z delle nanoparticelle di CuO è positivo al di sotto di un valore approssimativo di pH 9,6, dove è posizionato l'IEP. Il potenziale zeta raggiunge un valore massimo di 38 mV a valori di pH più bassi. Intorno al tipico intervallo di pH dell'acqua (≈ 6) questo nanofluido presenta un potenziale Z leggermente superiore a 30 mV, e ciò significa che si può ottenere una dispersione corretta

Una volta che entrambi i campioni sono stati adeguatamente caratterizzati, il passo successivo è determinare il comportamento volumetrico di questo nanofluido. A tal fine, sono state effettuate misurazioni sperimentali di densità per entrambi i campioni, a concentrazioni che vanno dall'1% al

5% in peso, e un intervallo di pressione da atmosferico a 45 MPa, e le temperature di 283.15-323.15K, con un gradino di 10 K. La densità è stata misurata in funzione della pressione e della temperatura utilizzando un densimetro a tubo vibrante Anton Paar DMA 512 P/60. Usando questo metodo, la densità è determinata con un'incertezza di circa 10^{-4} g cm⁻³ sull'intera gamma di pressione e temperatura. Per scartare l'esistenza di un qualsiasi effetto di isteresi, le misurazioni della densità sono state eseguite aumentando o diminuendo la pressione alle temperature più basse e più alte, e i valori di densità ottenuti concordati entro l'incertezza sperimentale stimata.

Questo insieme di dati consente un confronto del comportamento volumetrico di entrambi i campioni. In questo caso, la differenza nella dimensione delle nanoparticelle tra S1 e S2 non produce un cambiamento rappresentativo nel comportamento volumetrico del nanofluido, sebbene alcune differenze appaiano.

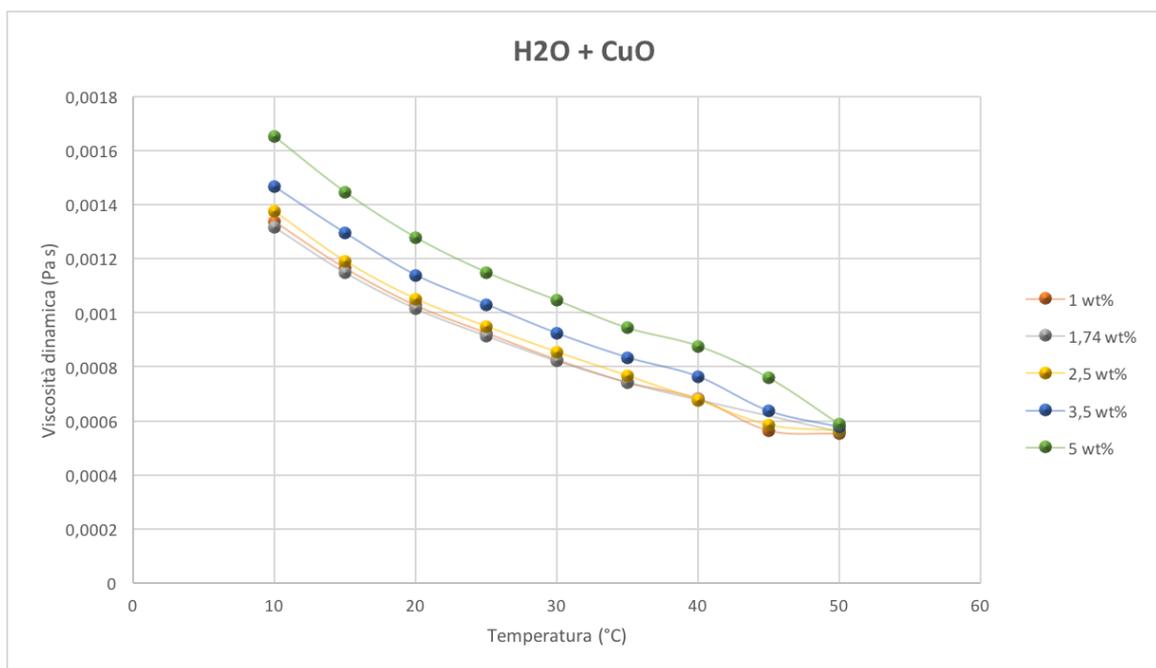


Figura 35: Viscosità dinamica di H₂O + CuO in funzione della temperatura [24]

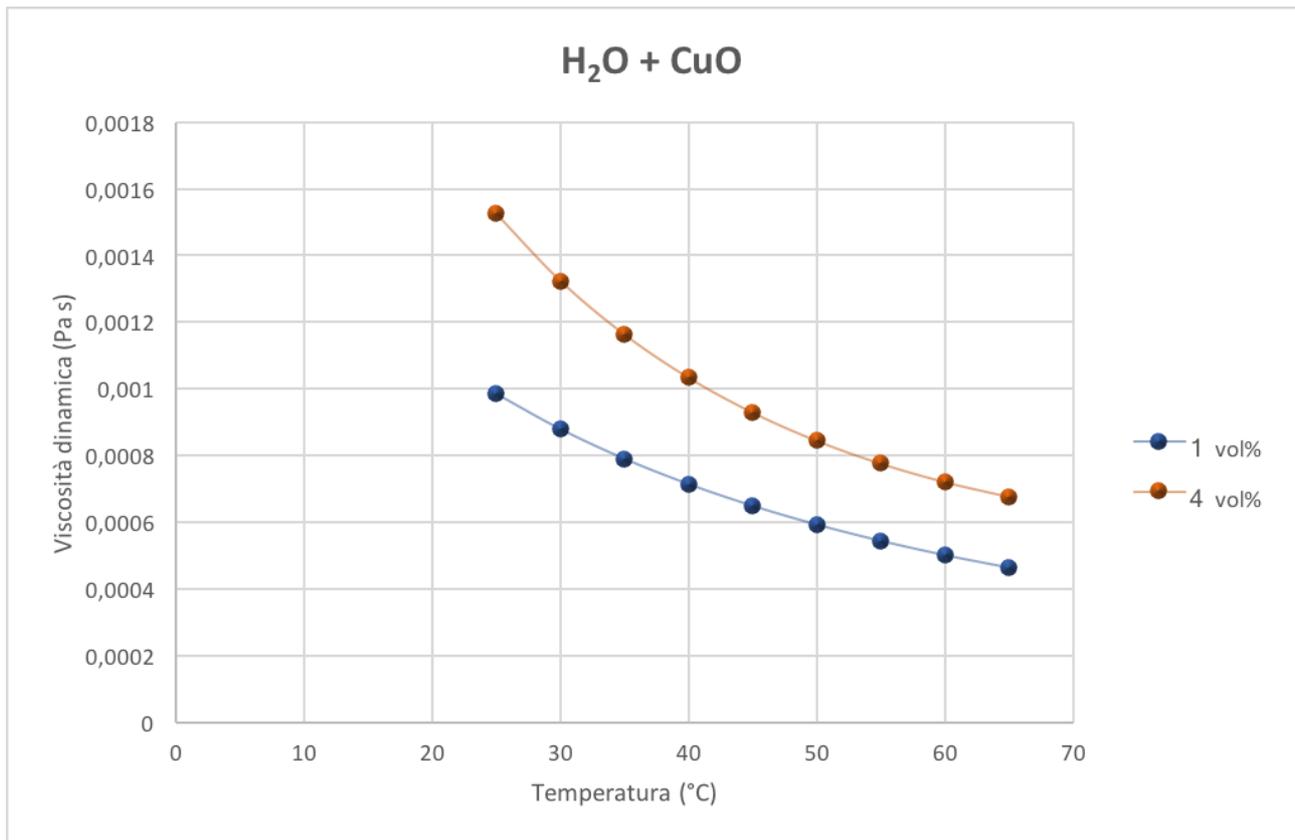


Figura 36: Viscosità dinamica di H₂O + CuO in funzione della temperatura [25]

3.2.5 Ossido di ferro

I dati sulla viscosità dinamica sono stati misurati alla pressione ambiente e in un intervallo di temperatura compreso tra 283,15 K e 343,15 K, con intervalli di 20 K, mediante un reometro AR-G2 (strumenti TA). È un reometro rotazionale con cuscinetto magnetico per controllo ultra-basso della nanotorica. L'impiegato adatto la geometria è di tipo a cono piatto, con un cono e diametro di 1 °C 40 mm. Al fine di stabilizzare la temperatura di misurazione, è stato utilizzato un dispositivo appropriato (piastra riscaldata superiore). Dopo alcune prove con acqua, una quantità costante di circa 0,34 ml è stata considerata ottimale per l'analisi. Il campione era depositato usando una pipetta, facendo attenzione che non ci fossero bolle d'aria dentro.

Tutte le misure sono state eseguite a temperatura costante e velocità di taglio variabile, a partire da 80 1/se 1200 1/s, a passo costante di circa 124 1/s (ad eccezione della temperatura 343,15 K, in cui le misurazioni più veloci dovevano essere eseguite a causa dell'evaporazione dell'acqua). Una fase di condizionamento di 2 secondi ad un tasso preshear di 80 1 / s è stato eseguito prima delle misure.

L'incertezza stimata nelle misurazioni della viscosità è circa il 5%.

Il nanofluido studiato è formato da nanoparticelle di ematite (Fe_2O_3), monodisperse in deionizzato acqua. È stato fornito a concentrazione nominale del 20% in massa.

L'acqua bidistillata è stata aggiunta al nanofluido commerciale per ottenere gli altri due composizioni nanofluidi: 5% in peso e 10% in peso.

Queste due composizioni sono state preparate prendendo l'originale nanofluido dopo un'ora di sonicazione, mediante un bagno ad ultrasuoni (Bransonic, Ultrasonic cleaner Branson 2210, potenza in uscita 90 W) e aggiunta di acqua bidistillata in una quantità pesata, misurata da un bilancino analitico (Gibertini E42S 240g FS), con un'incertezza di 0,002g.

Ogni fluido ottenuto in questo modo è stato ulteriormente sonicato per uno ora, al fine di migliorare la dispersione delle nanoparticelle in l'acqua. Nessun disperdente è stato aggiunto al fluido

Un Zetasizer Nano ZS (Malvern), basato su dynamic light scattering (DLS), è stato utilizzato per verificare la dimensione media effettiva delle nanoparticelle in soluzione. Il diametro medio delle particelle era circa 67 nm, e non è cambiato con la particella concentrazione. Un'ulteriore misurazione delle dimensioni è stata eseguita dopo quasi tre mesi, e lo stesso diametro medio è stato trovato. Zetasizer Nano ZS misura anche il potenziale Zeta di nanoparticelle che quantificano la grandezza dell'elettrico

carica al doppio strato. Un valore del potenziale Zeta fuori dalla gamma tra 30 mV e -30 mV indica una carica elevata e quindi una forte repulsione elettrica tra le particelle. Il potenziale di Zeta del nanofluido Fe_2O_3 -acqua era di circa + 56 mV per la soluzione del 5% in peso, +57 mV per il 10% in peso soluzione, e +49 mV per la soluzione del 20% in peso, quindi tutti i nanofluidi sembrano essere molto stabili.

Il pH di ciascun nanofluido è stato misurato con un pH Metro (CRISON GPL 21) con un elettrodo di pH. I valori misurati erano 3,45 per la soluzione del 5% in peso, 3,33 per il 10% in peso e 3,34 per il 20% in peso a 26°C. Il punto isoelettrico per il nanofluido di acqua-ematite è osservato a pH 6,1.

La dimensione delle particelle è di 67 nm. [18]

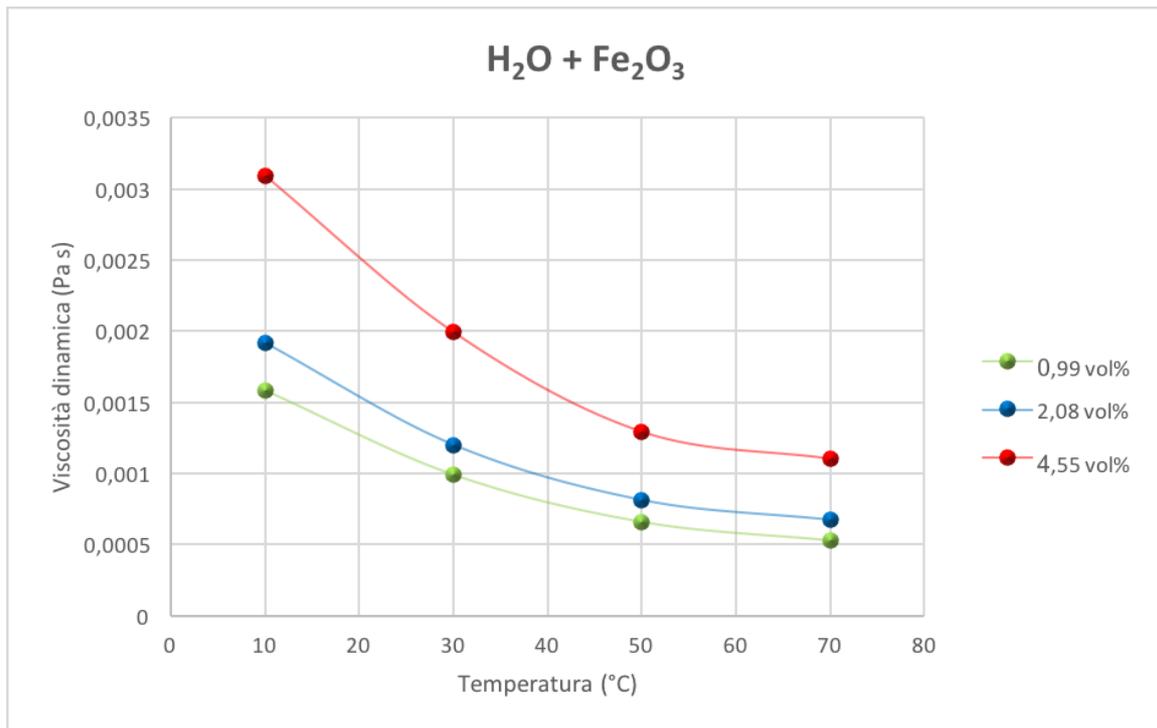


Figura 37: Viscosità dinamica di H₂O + Fe₂O₃ in funzione della temperatura [18]

3.2.6 Ossido di Silicio

La viscosità dinamica è stata misurata mediante un reometro rotativo AR-G2 (TA Instruments) dotato di una geometria a cono piatto. Per stabilizzare la temperatura di misura, è stata utilizzata una piastra riscaldante superiore (UHP). Prima delle misurazioni, il reometro è stato accuratamente calibrato ad ogni temperatura.

Tutte le misure sono state eseguite a temperatura costante e velocità di taglio variabile, da 80 1/s a 1200 1/s, a passo costante di circa 124 1/s. Una fase di condizionamento di 2 secondi e una velocità di pre-taglio a 80 1/s sono state eseguite prima delle misurazioni per rimuovere qualsiasi "memoria" di fluido possibile a causa della preparazione del campione, della conservazione e del caricamento.

I dati di viscosità dinamica di acqua pura e di nanofluidi a base acquosa sono stati misurati da 10 °C a 70 °C con incrementi di 20 °C per passo.

L'accuratezza della misurazione è stata valutata misurando la viscosità di un fluido noto come l'acqua ad ogni temperatura. I dati per l'acqua sono molto vicini ai valori di riferimento, essendo la percentuale di deviazione media assoluta inferiore all'1% a qualsiasi temperatura tranne a 70 °C, in cui le misure sono meno stabili, probabilmente a causa dell'evaporazione del campione e dei moti convettivi all'interno del campione.

A concentrazioni comprese tra l'1% e il 27% in peso, il rapporto tra forza di taglio e velocità di taglio era costante nell'intervallo di velocità di taglio delle misurazioni a tutte le temperature che evidenziano un comportamento newtoniano dei nanofluidi. La viscosità a concentrazioni inferiori al 5% in peso è praticamente la stessa di quella dell'acqua. Alla concentrazione data, il rapporto di viscosità è praticamente costante con la temperatura, tranne a 70 °C, a cui il rapporto è aumentato, probabilmente a causa di alcuni fenomeni di aggregazione. La viscosità del nanofluido del 27% in peso è più del doppio della viscosità dell'acqua.

Nanofluidi con nanoparticelle SiO₂ al 54% in peso hanno mostrato un comportamento non newtoniano e una viscosità di un ordine di grandezza superiore a quella di altre concentrazioni. Inoltre, la viscosità è aumentata con la temperatura a temperature superiori a 50 °C. Questo comportamento è probabilmente dovuto alla forte aggregazione di nanoparticelle.

L'oggetto nanofluido del presente studio è formato da nanoparticelle di silice di forma sferica monodisperse in acqua deionizzata. È stato fornito a una concentrazione nominale di nanoparticelle del 50% in massa. La concentrazione reale è stata valutata misurando la densità del nanofluido a 20°C, assumendo una dipendenza lineare della densità dalla frazione volumetrica di nanoparticelle e una densità di 2100 kg / m³ per SiO₂. La frazione di massa SiO₂ effettiva è risultata del 54%. L'acqua bidistillata è stata aggiunta al nanofluido commerciale per ottenere altre tre composizioni: 1% in peso, 5% in peso e 27% in peso. Ogni nanofluido ottenuto in questo modo è stato ulteriormente sonicato al fine di disperdere completamente le nanoparticelle nell'acqua.

La dimensione delle nanoparticelle dichiarata dal fornitore era di 22 nm. Un Zetasizer Nano ZS (Malvern), basato su Dynamic Light Scattering (DLS), è stato utilizzato per verificare la dimensione media effettiva delle nanoparticelle in soluzione e verificare la dipendenza della dimensione del diametro dalla concentrazione della soluzione. Il diametro medio delle particelle, misurato 3 volte per ciascun campione, era di circa 30 nm per la soluzione all'1% in peso, 25 nm per il 5% in peso e 20 nm per 27% in peso, mostrando una leggera dipendenza dalle dimensioni sulla concentrazione di nanoparticelle. Il quarto fluido (54% in peso) non è stato misurato poiché questa concentrazione è troppo elevata, causando problemi di dispersione multipla. I diametri misurati erano praticamente costanti per più di 20 giorni dopo la preparazione a tutte le concentrazioni, dimostrando la forte stabilità dei vari nanofluidi.

Anche il potenziale Zeta dei nanofluidi è stato misurato, sempre con Zetasizer Nano (Malvern), con la tecnica di scattering della luce elettroforetica e il metodo M3-PALS. Il potenziale Zeta di acqua-SiO₂ nanofluidi era nell'intervallo tra -35 mV e -45mV per tutte le concentrazioni di nanoparticelle, corrispondente a forti interazioni repulsive e ridotta tendenza a formare aggregati, confermando quindi la stabilità dei nanofluidi.

Anche il valore del pH di una soluzione colloidale è uno dei principali parametri che influenzano l'aggregazione delle particelle e la stabilità della sospensione. Il pH di ciascun nanofluido è stato misurato con un misuratore di pH tascabile con elettrodo sostituibile (strumenti HANNA). Era quasi indipendente dalla concentrazione di nanoparticelle, che variava da 9.1 a 54% in peso a 9.9 a 1% in peso. [19]

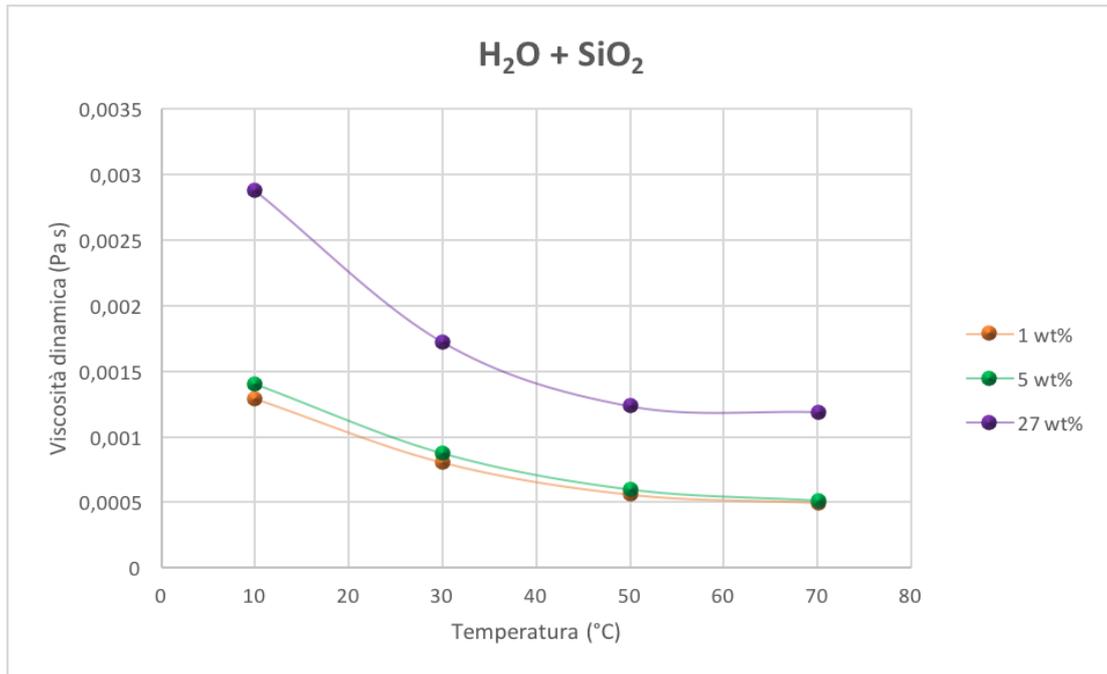


Figura 38: Viscosità dinamica di H₂O + SiO₂ in funzione della temperatura [19]

3.2.7 Ossido di Titanio

La viscosità dinamica è stata misurata a pressione ambiente e in un intervallo di temperatura tra 283.15 K e 343.15 K mediante un reometro AR-G2 (TA Instruments). È un reometro rotazionale. È stato impiegato un cono, con un diametro di 40 mm. Per stabilizzare la temperatura di misura, è stata utilizzata una piastra riscaldante superiore (UHP). Prima delle misurazioni, il reometro è stato accuratamente calibrato ad ogni temperatura. Una quantità costante di circa 0,34 ml di campione è stata considerata ideale per l'analisi ed è stata collocata sulla piastra Peltier dello strumento. La misurazione consiste nell'imporre la velocità di taglio al campione e registrare le relative sollecitazioni di taglio. Tutte le misure sono state eseguite a temperatura costante e velocità di taglio variabile, a partire da 80s⁻¹ a 1600s⁻¹, a passo costante di circa 170s⁻¹ (eccetto per temperatura 343,15K, a cui è stato necessario eseguire misurazioni più rapide a causa dell'evaporazione dell'acqua). La precisione dichiarata dello strumento è del 5% e un accurato controllo di coppia è fornito da una risoluzione di coppia di 0,1 nNm e una coppia minima costante di 0,01 mNm.

Il nanofluido è a base acquosa con TiO₂ al 35% in peso. L'acido acetico era presente come disperdente all'1-5% in peso.

L'acqua bidistillata è stata utilizzata per diluire il 35% in peso di nanofluido e ottenere le altre composizioni nanofluidi (1% in peso, 10% in peso e 20% in peso). Infatti, partendo dal fluido al 35% in peso, le altre composizioni sono state preparate prendendo il nanofluido dopo 1 ora di sonicazione e aggiungendo acqua bidistillata in una quantità pesata, misurata mediante una bilancia analitica (Gibertini E42S 240g FS), con un'incertezza di 0,002g. Ogni fluido ottenuto in questo modo è stato ulteriormente sonicato al fine di migliorare la dispersione delle nanoparticelle nell'acqua.

Un Zetasizer Nano ZS (Malvern), basato sul Dynamic Light Scattering (DLS), è stato utilizzato per analizzare la dimensione media delle nanoparticelle in soluzione.

Un laser, con una lunghezza d'onda di 633 nm, fornisce una sorgente luminosa per illuminare le particelle del campione all'interno della cella. Il raggio laser è disseminato dalle particelle all'interno del campione e un rilevatore misura l'intensità della luce diffusa con un angolo di diffusione di 173°.

Un attenuatore viene utilizzato per regolare l'intensità del laser e per evitare il sovraccarico del rilevatore. Il segnale dell'intensità di dispersione viene elaborato da un correlatore e un software analizza i dati e ricava le informazioni sulle dimensioni. La dimensione delle particelle misurate è rappresentata dal diametro della sfera che si diffonde alla stessa velocità della particella in esame. L'intervallo di dimensioni che può essere misurato è compreso tra 0,6 nm e 6 μm. Tutte le misure sono state effettuate a 298 K. Una serie di misurazioni è stata effettuata allo scopo di verificare la dipendenza della dimensione del diametro dalla concentrazione della soluzione. Dopo la sonicazione,

il diametro medio delle particelle di TiO₂, misurato 3 volte per ciascun campione, era di 76 nm all'1% in peso, 72 nm al 10% in peso e 73 nm al 20% in peso. L'assenza di aggregati di dimensioni micrometriche delle particelle ha confermato la buona stabilità delle dispersioni ottenute. La quarta soluzione (35% in peso) non può essere misurata poiché questa concentrazione è troppo elevata, dando un fluido non trasparente alla luce e il problema di dispersione multipla. Tuttavia, considerando i valori misurati per le altre concentrazioni, possiamo supporre che la dimensione delle nanoparticelle sia indipendente dalla concentrazione.

La seguente analisi è stata fatta per determinare la tendenza delle particelle in sospensione a stabilizzarsi nel tempo. Due campioni del fluido sono stati inseriti in due diverse cuvette di misurazione. Il primo campione è stato misurato quasi ogni giorno per trentacinque giorni, senza scuotere il fluido, per valutare i cambiamenti nella distribuzione dimensionale dovuti alla sedimentazione naturale. Il secondo campione è stato anche misurato quasi ogni giorno per trentacinque giorni dopo la sonicazione del fluido per valutare i cambiamenti nella distribuzione delle dimensioni dopo aver rimosso meccanicamente la sedimentazione. Poiché il diametro medio è risultato essere lo stesso per tutte le composizioni, solo la soluzione all'1% in peso è stata studiata con questo metodo. Nel caso di soluzioni statiche, la dimensione media è leggermente diminuita a circa 51 nm dopo 35 giorni, indicando una precipitazione parziale. Tuttavia, dopo la sonicazione per 1 ora, è stata sempre registrata una dimensione media delle particelle attorno a 76 nm, a suggerire l'assenza di ulteriori fenomeni di aggregazione. Questo risultato è interessante perché suggerisce una possibile applicazione di questi fluidi in dispositivi in cui sono frequentemente o continuamente agitati, ad es. in piante con circolazione forzata.

Il potenziale Zeta delle nanoparticelle è stato misurato dallo Zetasizer Nano (Malvern). In generale, maggiore è il potenziale di Zeta, maggiore è la stabilità delle particelle in sospensione. Il potenziale Zeta del nanofluido era di circa 55 mV, superiore al limite empirico di 30 mV oltre il quale una soluzione colloidale dovrebbe essere stabile.

Il pH di ciascun nanofluido è stato misurato con un misuratore di pH tascabile con elettrodo sostituibile (strumenti HANNA). Aumentò con la diluizione e i valori furono 1.86 per la soluzione del 35% in peso, 2.24 per il 20% in peso, 2.37 per il 10% in peso e 3.07 per l'1% in peso. [2]

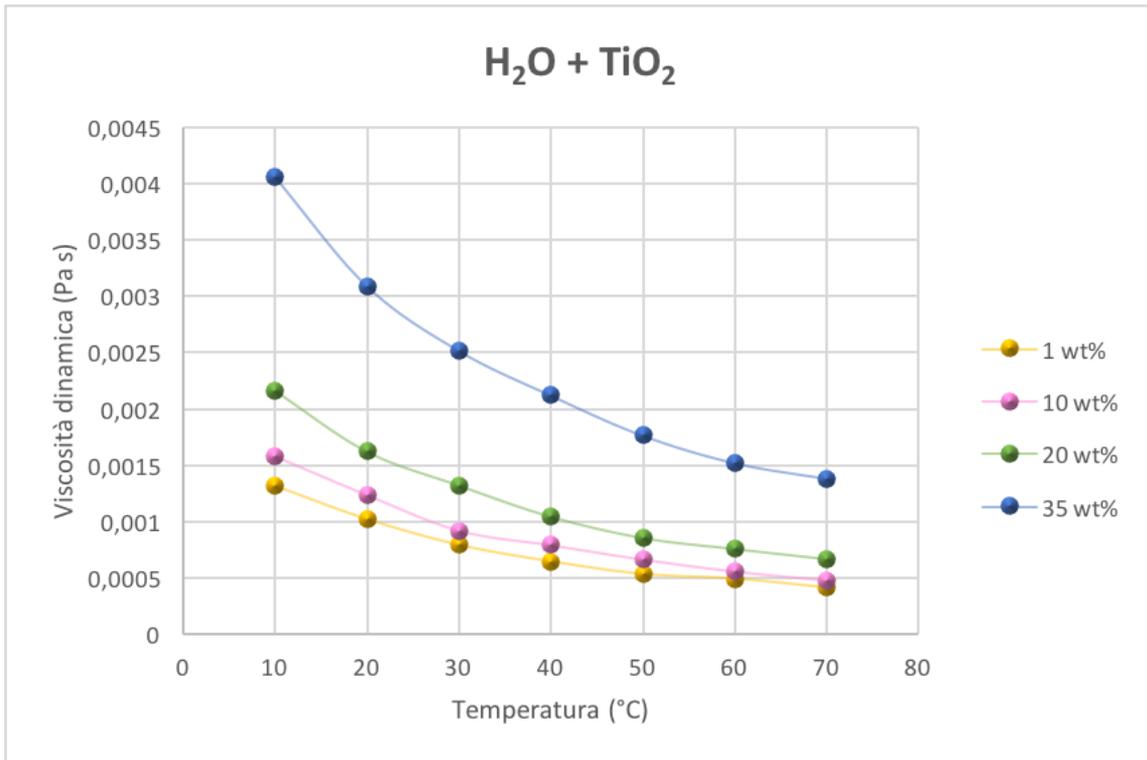


Figura 39: Viscosità dinamica di H₂O + TiO₂ in funzione della temperatura [2]

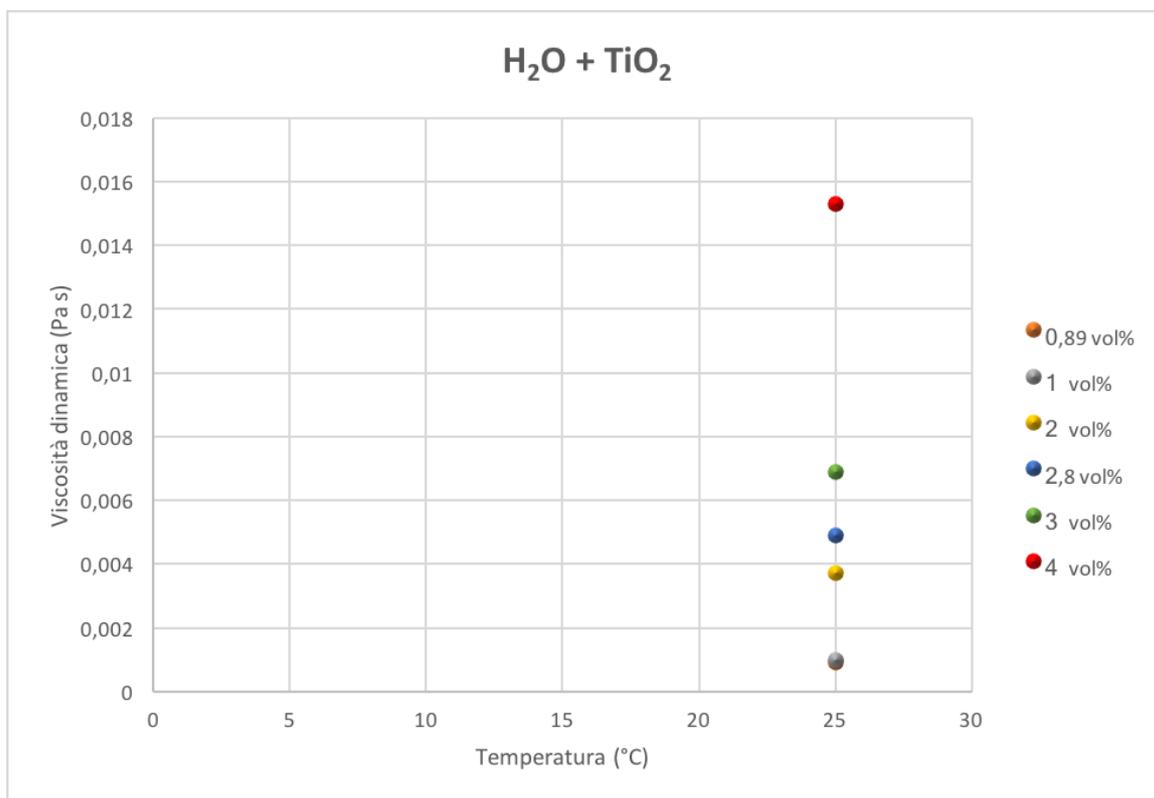


Figura 40: Viscosità dinamica di H₂O + TiO₂ in funzione della temperatura [5]

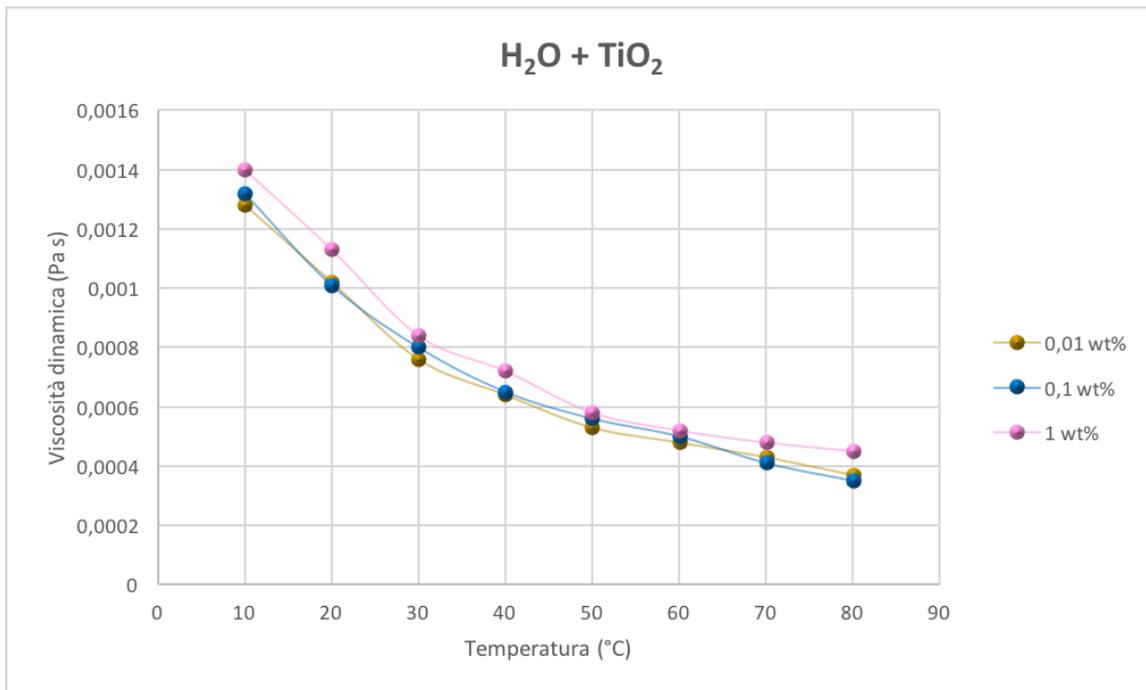


Figura 41: Viscosità dinamica di H₂O + TiO₂ in funzione della temperatura [26]

3.2.8 Ossido di Zinco

I dati di viscosità dinamica sono stati misurati mediante un reometro AR-G2 (TA Instruments), un reometro rotazionale con cuscinetto magnetico che consente un controllo ultra-basso della nanocoppia. È stata impiegata una geometria a cono piatto con un cono da 1° e un diametro di 40 mm ed è stato utilizzato un dispositivo appropriato (piastra riscaldata superiore) per stabilizzare la temperatura di misurazione. Una quantità costante di campione, circa 0,34 ml, è stata considerata ottimale per l'analisi. Prima delle misurazioni, il reometro è stato accuratamente calibrato ad ogni temperatura. I dati di viscosità dinamica sono stati misurati a pressione ambiente e in un intervallo di temperatura tra 10 e 70 °C, con passi di 10 °C. Tutte le misure sono state eseguite a temperatura costante e velocità di taglio variabile, a partire da 80 a 1200 s⁻¹, a passo costante di circa 124 s⁻¹ (eccetto per 70 °C, in cui è necessario eseguire misurazioni più rapide a causa dell'acqua evaporazione). Prima di effettuare le misurazioni, è stata eseguita una fase condizionante di 2 secondi con una velocità di pre-taglio di 80s⁻¹. L'incertezza dichiarata dello strumento è del 5%.

Per quanto riguarda l'apparato di viscosità dinamica è stato testato con acqua pura per valutare l'effettiva precisione del reometro. Le deviazioni tra i dati sperimentali e quelli calcolati della viscosità dinamica sono comprese nell'1,5%. La viscosità dinamica del nanofluido ZnO-acqua è stata misurata a temperature comprese tra 10 e 70 °C e tassi di variazione variabili tra 80 e 1200 s⁻¹. In

questo intervallo di velocità di taglio, il comportamento dei nanofluidi è newtoniano per ogni composizione studiata. La viscosità del nanofluido all'1% era molto simile a quella dell'acqua, mentre un aumento di viscosità del 5% circa è stato riscontrato per il nanofluido al 5% in peso e attorno al 12% per la sospensione al 10% in peso. Questo comportamento era quasi indipendente dalla temperatura.

Il nanofluido studiato è formato da nanoparticelle ZnO disperse in acqua. È stato fornito a una concentrazione di nanoparticelle del 50% in massa. Nella sospensione, il 3-amminopropiltriethossisilano era presente come disperdente al 2% in peso. L'acqua bidistillata è stata aggiunta al nanofluido commerciale per ottenere altre tre composizioni: 1% in peso, 5% in peso, 10% in peso, cioè 0,18% in volume, 0,93% in volume e 1,95 vol %. Ogni nanofluido è stato ottenuto a partire dal fluido al 50% in peso dopo un'ora di isolamento e aggiungendo acqua bidistillata in una quantità ponderata, 2 misurata da una bilancia analitica (Gibertini E42S 240 g FS), con un'incertezza di 0,0001g. Ogni composizione è stata ulteriormente sonicata per disperdere completamente le nanoparticelle nell'acqua.

Un metodo basato sulla tecnica Dynamic Light Scattering (DLS) consente di valutare la stabilità dei nanofluidi usando un Zetasizer Nano ZS (Malvern). Un campione di fluido viene immerso in una cella adeguata, che viene illuminata da un laser e le particelle diffondono la luce che viene misurata utilizzando un rivelatore. Le particelle si muovono in modo casuale e la loro velocità viene utilizzata per determinare la dimensione delle particelle. La dimensione delle particelle misurata in uno strumento DLS è il diametro della sfera ideale che si diffonde alla stessa velocità della particella considerata.

Questo strumento è in grado di rilevare la dimensione delle particelle da 0,6 nm a 6 nm utilizzando il processo DLS, con una precisione dichiarata migliore di $\pm 2\%$. Tutte le misure sono state effettuate a 25 °C con un angolo di diffusione di 173°.

Per verificare la dipendenza della dimensione del diametro dalla concentrazione della soluzione, ciascun nanofluido è stato sonicato e le dimensioni delle nanoparticelle sono state misurate tre volte. I valori medi dei diametri erano 63 nm all'1% in peso, 59 nm al 5% in peso e 59 nm al 10% in peso. L'assenza di aggregati di dimensioni micrometriche delle particelle e la costanza delle dimensioni delle particelle medie confermano la buona stabilità delle dispersioni ottenute.

Inoltre, allo scopo di determinare la tendenza delle particelle in sospensione a stabilizzarsi nel tempo, due campioni del fluido sono stati posti in due diverse cuvette di misura. Il primo campione è stato misurato a giorni alterni per trentacinque giorni, senza scuotere il fluido, per valutare i cambiamenti nella distribuzione dimensionale dovuti alla sedimentazione naturale.

Il secondo campione è stato misurato quasi ogni giorno per trentacinque giorni dopo la sonicazione del fluido per valutare i cambiamenti nella distribuzione delle dimensioni dopo aver rimosso meccanicamente la sedimentazione. Il comportamento è molto simile per ogni composizione. Nel caso di soluzioni statiche, la dimensione media è leggermente diminuita a circa 40 nm dopo 32 giorni, indicando una precipitazione parziale. Tuttavia, dopo la sonicazione per un'ora, è stata sempre recuperata una dimensione media delle particelle attorno a 60 nm, suggerendo l'assenza di ulteriori fenomeni di aggregazione.

Questo risultato è interessante perché indica che il fluido alle concentrazioni qui analizzate può essere utilizzato in dispositivi in cui sono frequentemente o continuamente agitati, ad esempio in piante con circolazione forzata.

Lo Zetasizer Nano (Malvern) è stato utilizzato anche per misurare il potenziale Zeta delle nanoparticelle che quantifica la grandezza della carica elettrica nel doppio strato. Un valore di potenziale Zeta compreso tra 30 mV e -30 mV indica una superficie ad alta carica e quindi una forte repulsione elettrica tra le particelle. Il potenziale Zeta nanofluido ZnO-acqua era circa +48 mV per la soluzione 1% in peso, +44 mV per la soluzione 5% in peso e +47 mV per la soluzione 10% in peso, quindi tutti i nanofluidi sembrano essere stabili. L'accuratezza dichiarata nelle misurazioni del potenziale Zeta è di circa $\pm 10\%$.

Il pH di ciascun nanofluido è stato misurato con un pHmetro (Crison GPL 21) con un elettrodo di pH (codice 50 11 T). I valori misurati erano 7,5 per 1 soluzione in peso%, 7,3 per 5% in peso e 7,3 per 10% in peso a 23 ° C, con un'incertezza inferiore a 0,1. [20]

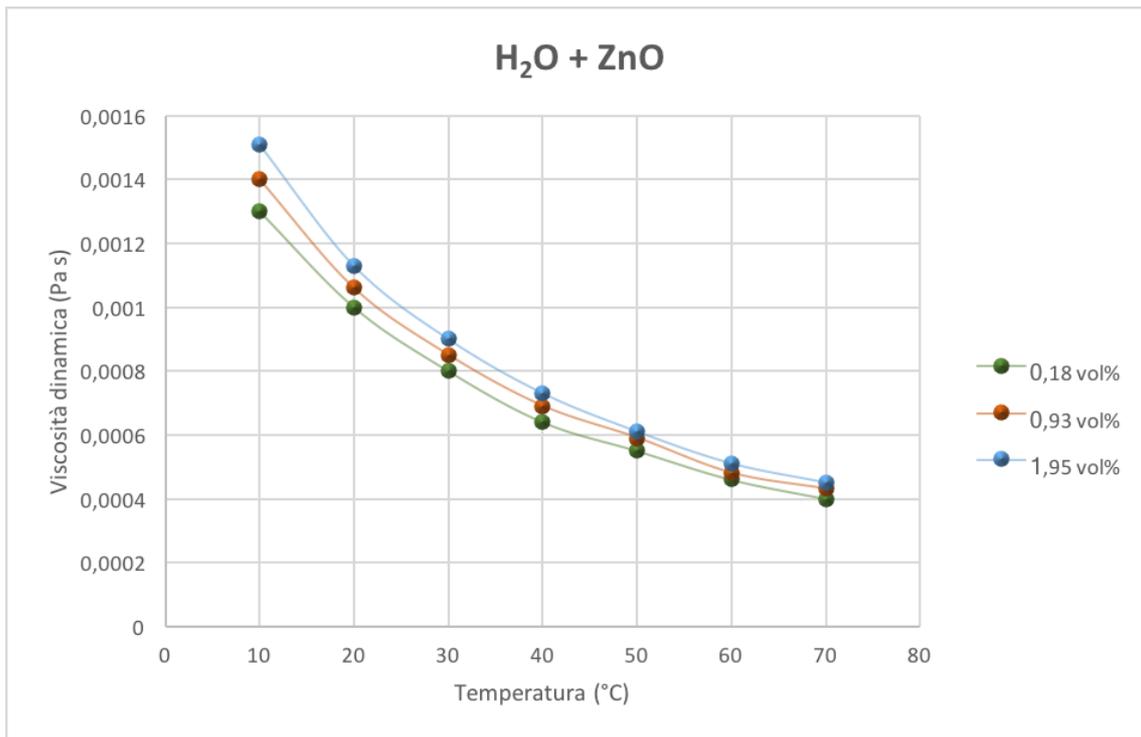


Figura 42: Viscosità dinamica di H₂O + ZnO in funzione della temperatura [20]

3.2.9 MWCNT

Poiché l'aggiunta di nanoparticelle o di nanotubi all'acqua o glicole etilenico può determinare un comportamento plastico, è stato necessario impiegare un viscosimetro che può imporre una velocità di taglio specifica e registrare lo sforzo di taglio. Per queste misurazioni è stato utilizzato un reometro AR550 (strumenti TA). Questo è un reometro rotazionale con una geometria a piastre parallele. Per tutti gli esperimenti, è stato impiegato un diametro della piastra di 60 mm. La temperatura è stata controllata con un dispositivo di controllo della temperatura Peltier situato sotto la piastra inferiore. La piastra superiore era supportata, controllata e abbassata in posizione dal computer. Il carico del campione e il gap imposto sono molto importanti perché il campione deve riempire esattamente lo spazio tra le piastre superiore e inferiore. Tutte le misurazioni sono state eseguite a pressione ambiente costante e 298,15 K con una velocità di taglio variabile compresa tra 50 e 2500 s⁻¹.

Prima delle misurazioni, il reometro è stato accuratamente calibrato in base alle raccomandazioni del produttore. L'incertezza dello strumento dichiarata è del 5% al 95% di confidenza livello. Nel caso dell'acqua, il valore di viscosità ottenuto a 298,15 K è stato di 0,890 mPa · s, che si discosta solo dello 0,03% dal valore raccomandato da IAPWS51 di 0,88973 mPa · s (incertezza dell'1% al livello di confidenza del 95%). Il valore della viscosità dello squalene ottenuto a 298,15 K era di 27,5 mPa · s,

che differisce del 2,5% dal valore raccomandato⁵² di $28,2 \text{ mPa} \cdot \text{s}$ (incertezza dell'1,5% al livello di confidenza del 95%).

Nella maggior parte dei casi esaminati, l'aggiunta di nanoparticelle o nanotubi all'acqua o glicole etilenico ha comportato il comportamento plastico di Bingham del nanofluido.

In generale, per un particolare sistema la viscosità aumenta con la diminuzione del diametro delle nanoparticelle o dei nanotubi. Sebbene l'uso del PVP come disperdente produca nanofluidi più stabili, aumenta anche la viscosità. Pertanto, la presenza di PVP in soluzioni nano-fluide pronte produce viscosità più elevate di quelle prodotte nel nostro laboratorio senza aggiunta di alcun disperdente.

Infine, come abbiamo già dimostrato, i nanofluidi hanno non solo conducibilità termiche più elevate dei loro fluidi di base, ma anche viscosità più elevate. Tuttavia, l'aumento di viscosità è leggermente maggiore di quello in conduttività termica, il che potrebbe controbilanciare i benefici di una maggiore conduttività termica del sistema quando i nano-fluidi sono considerati come fluidi di trasferimento di calore alternativi.

In contrasto con l'analisi TEM, che riporta la morfologia e la dimensione delle particelle secche, l'analisi della diffusione dinamica della luce (DLS) fornisce ulteriori informazioni sulla dispersione di nanoparticelle nel fluido di base. Se le particelle sono troppo grandi o tendono ad aggregarsi, possono sedimentare, modificando la concentrazione di nanoparticelle in soluzione e modulando le proprietà fisiche dei nanofluidi. Al fine di valutare la dimensione delle nanoparticelle e la loro tendenza all'aggregazione, la distribuzione delle dimensioni delle nanoparticelle nel fluido nel tempo è stata selezionata come parametro di controllo. La dimensione media delle nanoparticelle nelle sospensioni è stata analizzata utilizzando un analizzatore Zetasizer Nano ZS basato su DLS (Malvern) operante a 298,15K. Qui ricordiamo semplicemente che l'analizzatore si basa su un raggio laser sparpagliato dalle particelle del campione e un rivelatore che misura l'intensità della luce diffusa con un angolo di diffusione di 173° . Un correlatore elabora l'intensità del segnale e il software commerciale ricava le informazioni sulle dimensioni con metodi convenzionali. L'intervallo di dimensioni che è possibile misurare è compreso tra 0,6 nm e 6 μm . Le distribuzioni delle dimensioni all'interno di un nanofluido contenente nano particelle di Al_2O_3 con diametro nominale di 10 nm in acqua con 1% in massa di PVP e una seconda sospensione di diametro nominale 50-80 nm, nanotubi lunghi 50 μm in acqua. Ogni test con Zetasizer è stato ripetuto tre volte, e i risultati mostrati qui sono i valori medi delle tre misurazioni con uno spread non superiore al 5%. Nel caso di MWCNT in acqua, la dimensione media dei nanotubi è di circa 200 nm. Vale la pena notare che in quest'ultimo caso la dimensione media è probabilmente sovrastimata dalla DLS poiché i MWCNT hanno un allungamento molto elevato, lontano dalla forma sferica ideale necessaria per avere misurazioni accurate delle dimensioni. [5]

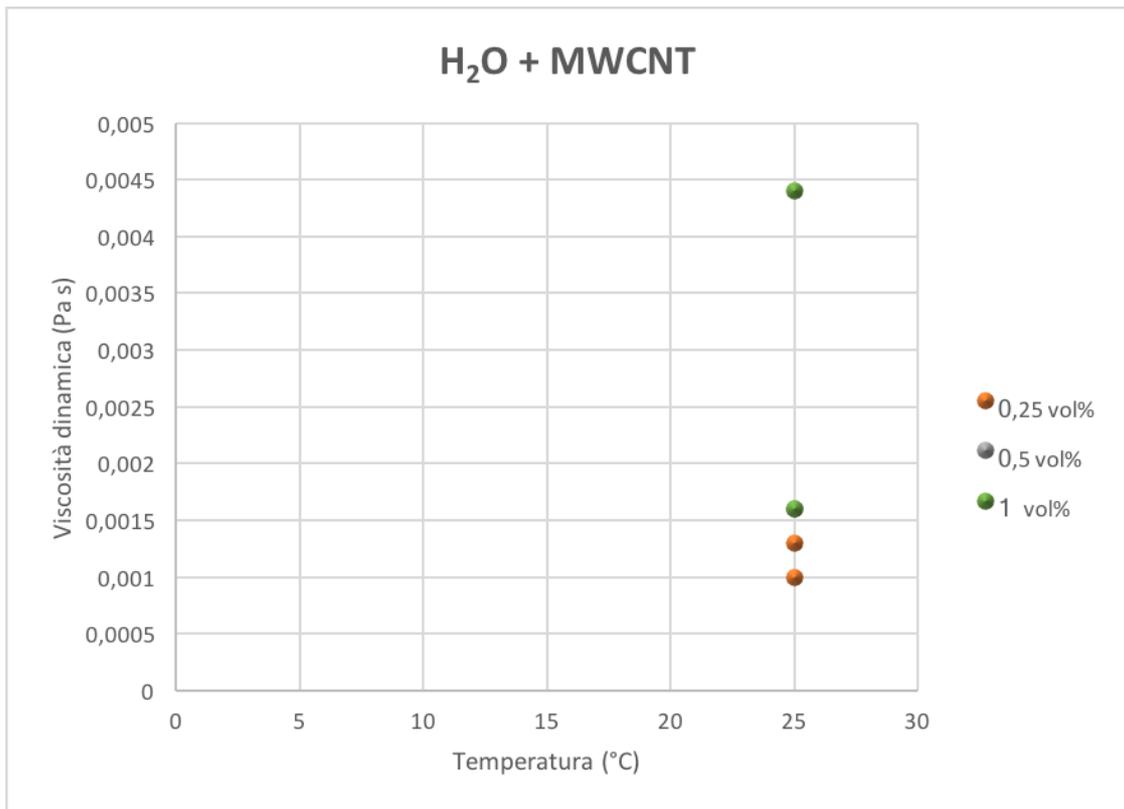


Figura 43: Viscosità dinamica di H₂O + MWCNT in funzione della temperatura [5]

3.2.10 SWCNH

Tutte le misure sono state eseguite a temperatura costante e velocità di taglio variabile, a partire da 200 1/se 1600 1/se viceversa, a passo costante di circa 150 1/s (tranne per temperature superiori a 60 °C, alle quali più veloce le misurazioni dovevano essere eseguite, a causa dell'evaporazione dell'acqua). È stata eseguita una fase di condizionamento di 10 secondi ed è stata applicata una velocità di pre-taglio a 200 1/s prima delle misurazioni per rimuovere qualsiasi "memoria" di fluido possibile, a causa della preparazione del campione, della conservazione e del caricamento. Ogni punto sperimentale è la media di tre valori di viscosità, campionati a velocità di taglio costante.

I fluidi investigati, oltre all'acqua bidistillata, erano:

- acqua + SDS allo 0,03%, 0,1% e 1% in massa;
- acqua + SWCNH a 0,01%, 0,1%, 1% in massa + SDS a 0,03%, 0,1% e 1% di massa, rispettivamente.

Le viscosità dei nanofluidi con SWCNH allo 0,01% e allo 0,1% sono simili o inferiori a quelle dell'acqua. Al contrario, la viscosità dell'acqua-SDS-SWCNH all'1% di nanofluido aumenta di circa il 13%.

Va notato che le misurazioni a 80 °C sono difficili da eseguire, poiché l'acqua inizia a evaporare e le nanoparticelle iniziano ad aggregarsi.

La conoscenza della viscosità è importante per la sua influenza sia sul trasferimento di calore che sull'energia richiesta per pompare il nanofluido nei circuiti in cui vengono utilizzati come fluidi secondari.

I nanofluidi a base di acqua e SWCNH, con l'aggiunta di SDS come disperdente, hanno mostrato un comportamento newtoniano in ciascuna composizione. Variazioni trascurabili sulla viscosità dei nanofluidi in relazione all'acqua sono osservate a concentrazioni di nanoparticelle fino allo 0,1% in frazione di massa. Al contrario, un aumento significativo viene misurato per la concentrazione di nanoparticelle dell'1% in peso. Parte di questo incremento è dovuta all'aggiunta dei disperdenti.

Pochi modelli teorici sono stati applicati per regredire i dati sperimentali, ma sono stati trovati in grado di rappresentare solo nanofluidi con concentrazioni di nanoparticelle inferiori all'1% in peso. Quindi, è stata proposta una nuova correlazione per rappresentare i dati sperimentali per i nanofluidi SWCNH / acqua. (H₂O + SWCNH) [26]

E' stata utilizzata la tecnica DLS per determinare la tendenza delle particelle in sospensione a stabilizzarsi nel tempo. I nanofluidi formati da acqua, SDS e SWCNH sono molto stabili anche dopo diversi giorni. Il diametro medio della nanoparticella misurata era di circa 140 nm, 188 nm e 120 nm per le concentrazioni di massa dello 0,01%, 0,1% e 1% rispettivamente. Il potenziale ζ dei nanofluidi è stato misurato anche da Zetasizer Nano. Tutti i nanofluidi misurati mostrano un potenziale superiore a | 30 | mV. [26]

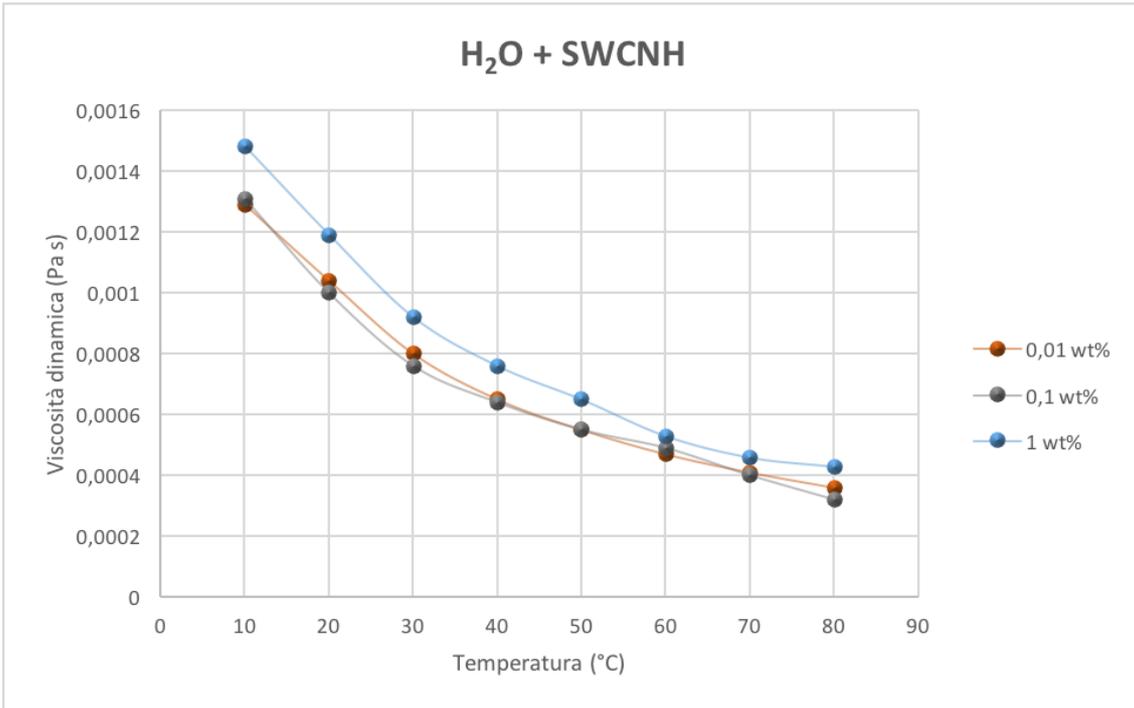


Figura 44: Viscosità dinamica di H₂O + SWCNH in funzione della temperatura [26]

3.3 Nanofluidi a base di glicole etilenico

3.3.1 Ossido di Alluminio

La viscosità descrive una resistenza interna fluida al flusso e, nel caso dei nanofluidi, dipende dalla morfologia e dalle dimensioni delle nanoparticelle. Sebbene alcuni studi indichino comportamento non newtoniano dei nanofluidi, specialmente a bassa velocità di taglio, per i nanofluidi Al_2O_3 / EG un comportamento newtoniano a velocità di taglio relativamente elevate, e il valore dichiarato in questo lavoro ($\dot{\gamma} = 123 \text{ s}^{-1}$) si trova in tale intervallo.

Le concentrazioni dall'1,7% al 20% in peso, corrispondenti alle frazioni volumiche da 0,005 a 0,065, sono state considerate per i nanofluidi usando campioni S1, mentre le concentrazioni dall'1,7% al 10% in peso, corrispondenti alle frazioni volumiche da 0,005 a 0,03, erano misurate per i campioni S2. La viscosità diminuisce significativamente con la temperatura, come al solito.

Sono stati utilizzati due set di diversi campioni di nanofluidi Al_2O_3 a base di glicole etilenico. Il primo di essi, S1, è stato preparato disperdendo nanoparticelle di Al_2O_3 secche in glicole etilenico. Le nanoparticelle sono state fornite con una distribuzione di diametro dichiarata $D = 40\text{-}50 \text{ nm}$ e una composizione di fase cristallina di 70:30, rispettivamente. I campioni S2 sono stati preparati utilizzando nanoparticelle di Al_2O_3 disperse in acqua (frazione di peso del 10%), con un valore limite di $D < 20 \text{ nm}$. Questa originale dispersione fu centrifugata e lavata ripetutamente con etanolo assoluto, e il solido ottenuto venne essiccato e ridisperso in glicole etilenico. Il campione di polveri fu in ogni caso disperso in un volume predeterminato del fluido di base per ottenere la desiderata frazione di peso. Valori fino al 20% in peso per la viscosità sono stati preparati utilizzando una bilancia elettronica Mettler AE-240 (Mettler-Toledo, Columbus, OH, USA), la cui precisione è $5 \times 10^{-5} \text{ g}$.

Tutti i prodotti sono stati utilizzati senza alcuna purificazione e non sono stati utilizzati disperdenti o tensioattivi per stabilizzare i campioni. Come è stato dimostrato che la dimensione, la forma e la composizione delle nanoparticelle influenzano fortemente il loro profilo termofisico, il primo passo per ottenere una caratterizzazione precisa dei campioni è stata l'analisi delle nanoparticelle secche utilizzate nella preparazione di S1 e S2. In questo caso, è stata utilizzata la tecnica di microscopia elettronica a scansione [SEM] e le immagini sono state ottenute con una pistola a emissione di campo JEOL JSM-6700F-SEM, (JEOL, Tokyo, Giappone), operante con una tensione di accelerazione di 20 kV nel backscat - Immagine dell'elettrone di riferimento (rivelatore tipo ittrio alluminio granato). Questo dispositivo incorpora uno spettrometro a dispersione di energia a dispersione X che è stato

utilizzato per caratterizzare chimicamente i campioni. I campioni SEM sono stati preparati mediante deposizione della nanopolvere su un substrato di carbonio, rivestito con uno strato di carbonio sottile (circa 20 nm). La forma delle singole nanoparticelle è quasi sferica.

L'uso di un omogeneizzatore ultrasonico migliora la stabilità dei nanofluidi rispetto ad altre alternative disponibili per disperdere le nanoparticelle, e quindi è stato utilizzato un (USint) BandelinSonoplus HD 2200 (Bandelin Electronic, Berlino, Germania), con tempi di sonicazione tipici di 16 min. Per verificare la morfologia e la distribuzione delle dimensioni dei campioni di fluido, è stata utilizzata la tecnica del microscopio elettronico di trasmissione. I valori medi ponderati in base al volume calcolati erano $D = 43 \pm 23$ nm per S1 e $D = 8 \pm 3$ nm per S2.

In conclusione possiamo dire quindi che la viscosità termica di Al_2O_3 è stata determinata sperimentalmente in funzione della concentrazione e della temperatura del volume. Due diversi tipi di campioni sono stati considerati per la viscosità, con dimensioni delle particelle nominali di 43 e 8 nm, indicati qui come S1 e S2, rispettivamente. È stato riscontrato che la viscosità aumenta con la concentrazione di nanoparticelle, mentre quando la temperatura aumenta la viscosità diminuisce. La viscosità aumenta con il diminuire delle dimensioni delle particelle, seguendo il comportamento classico previsto per le dispersioni. Queste grandi differenze sulla viscosità a seconda delle dimensioni delle particelle devono essere prese in considerazione per qualsiasi applicazione pratica. Tra i metodi per descrivere l'andamento della viscosità con la frazione di volume dei nanofluidi, quella di Krieger e Dougherty (vedi sopra su 'altre correlzioni [15]'), che attribuisce l'aumento di viscosità di un nanofluido solo allo stato di aggregazione delle nanoparticelle, dà risultati eccellenti in questo caso particolare, quindi qui c'è non è necessario considerare l'influenza di altre variabili, come ad esempio la polidispersione del campione. [21]

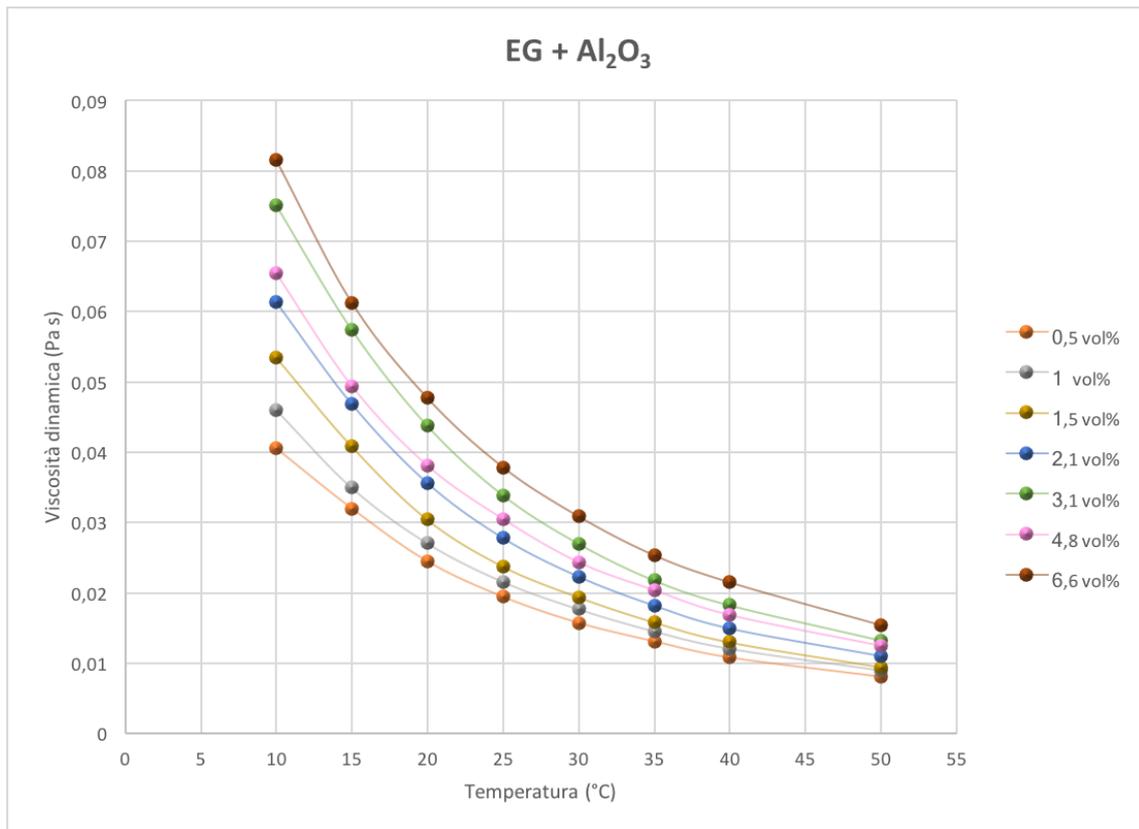


Figura 45: Viscosità dinamica di EG + Al₂O₃ in funzione della temperatura [21]

1.3.4 Ossido di Cobalto

I campioni di nanofluido di Co₃O₄ utilizzati in questo lavoro sono stati preparati da nanoparticella di ossido di cobalto, con una distribuzione di diametro $D < 50$ nm dichiarata. I campioni di nanofluidi sono stati preparati ponderando la polvere di nanoparticelle con una bilancia elettronica Mettler AE-240. La polvere è stata dispersa in un volume del fluido di base per ottenere la percentuale di peso desiderata. L'incertezza stimata sulla frazione in peso era inferiore allo 0,03%.

La dimensione e la morfologia delle nanoparticelle di Co₃O₂ in EG (0,005% v / v) sono state studiate usando la tecnica della microscopia elettronica a trasmissione (TEM). L'attrezzatura utilizzata era un microscopio JEOL JEM- 101 FEG (100 kV). La distribuzione delle dimensioni delle nanoparticelle di Co₃O₄ è stata calcolata misurando la dimensione di un gran numero di nanoparticelle su un set di immagini TEM, diametro medio di $D = (17 \pm 7)$ nm. Uno spettrometro Agilent HP 8453 UV-Vis dotato di porta cella termostata è stato utilizzato per valutare la stabilità del nanofluido. L'evoluzione del tempo di assorbimento per il campione è stata analizzata a due valori di lunghezza d'onda prossimi ai massimi, $k = 205$ nm e $k = 410$ nm. I risultati ottenuti in ciascun caso indicano che

la diminuzione dell'assorbanza è inferiore all'1% in 24 ore, quindi il campione è stabile per il tipo di misurazioni eseguite in questo lavoro, dato che il tempo impiegato nella dispersione del campione era molto breve. I campioni di nanofluidi sono stati preparati utilizzando una sonda per omogeneizzatore a ultrasuoni (Bandelin Sonopuls 2200HD).

Le curve di flusso con concentrazioni di peso delle particelle del 5%, 10%, 15%, 20% e 25% sono stati misurati da 283,15 a 323,15 K a passi di 10 K. Come mostrato, la viscosità di taglio è indipendente dalla velocità di taglio per EG puro e per nanofluidi campioni, evidenziando il comportamento newtoniano. Lo stesso comportamento è stato ottenuto con concentrazioni di peso particellare del 10% e del 20% e a temperature comprese tra 283,15 e 323,15 K.

La viscosità di taglio aumenta con le concentrazioni di peso delle particelle e diminuisce con la temperatura, come previsto.

La dimensione delle particelle va da 10 a 24 nm. [22]

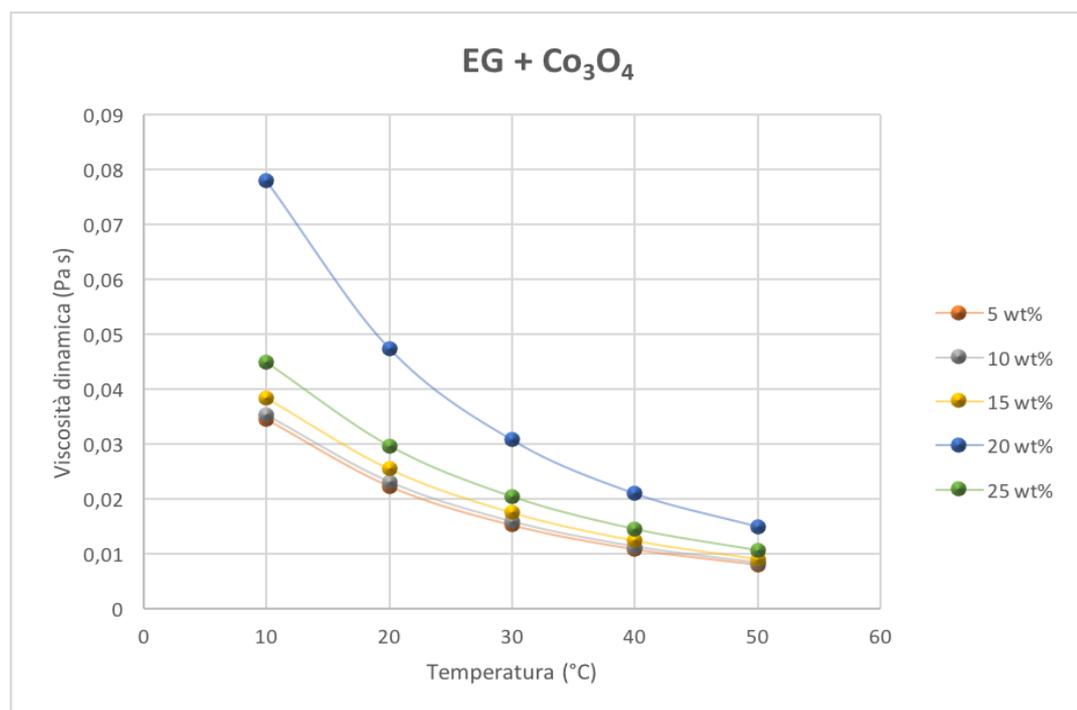


Figura 46: Viscosità dinamica di EG + Co₃O₄ in funzione della temperatura [22]

3.3.3 Carburo di Silicio

La viscosità è stata misurata mediante un reometro AR-G2. La velocità di taglio è di 830 1/s.

La viscosità dinamica dei nanofluidi a 0,1 e 1% in peso è inferiore o simile a quella del glicole etilenico. Ciò può essere dovuto alla presenza del disperdente o alle interazioni tra le nanoparticelle.

Tuttavia, le differenze sono dello stesso ordine delle incertezze sperimentali.

Per la sospensione al 5% in peso, l'aumento della viscosità dinamica è di circa il 30% da 10 °C a 50 °C e quindi aumenta rapidamente fino al 70% a 90 °C. Questo comportamento potrebbe essere dovuto all'aggregazione di nanoparticelle a temperature elevate.

Sono stati caratterizzati nanofluidi a base di glicole etilenico (EG) contenenti carburo di silicio (SiC) nelle concentrazioni 0,1, 1 e 5% in peso, al fine di comprendere la loro potenzialità di migliorare l'efficienza di trasferimento del calore del fluido di base. EG può essere utilizzato come fluido termovettore in applicazioni di riscaldamento con temperature operative massime, superiori alla temperatura di ebollizione dell'acqua.

Il SiC è caratterizzato da un'elevata conduttività termica, ovvero 490 W/mK, e dovrebbe migliorare le proprietà termiche di EG più di altri materiali comuni, come gli ossidi metallici.

Un disperdente anionico (non specificato dal produttore) è stato aggiunto alle sospensioni a concentrazioni 0,008, 0,08 e 0,4% in peso, rispettivamente.

È stata studiata la stabilità di tre sospensioni considerate, a 0,1, 1 e 5% in peso. La dimensione dichiarata delle nanoparticelle da parte del fornitore è di 10-50 nm. Il diametro medio effettivo delle particelle è stato misurato ogni giorno per un periodo di 30 giorni per valutarne la stabilità. Sono stati analizzati due campioni per ciascun nanofluido: uno statico e l'altro scosso prima di ogni misurazione per valutare la presenza di agglomerato depositato. Sia i campioni statici che quelli scossi hanno mostrato valori simili e praticamente costanti, circa 100-120 nm per tutte le concentrazioni di nanoparticelle, lungo il periodo di 30 giorni. Solo il campione scosso a concentrazioni di nanoparticelle del 5% in peso ha mostrato diametri medi più alti, aumentando nel tempo, indicando l'agglomerazione progressiva e la deposizione di parte delle nanoparticelle. [1]

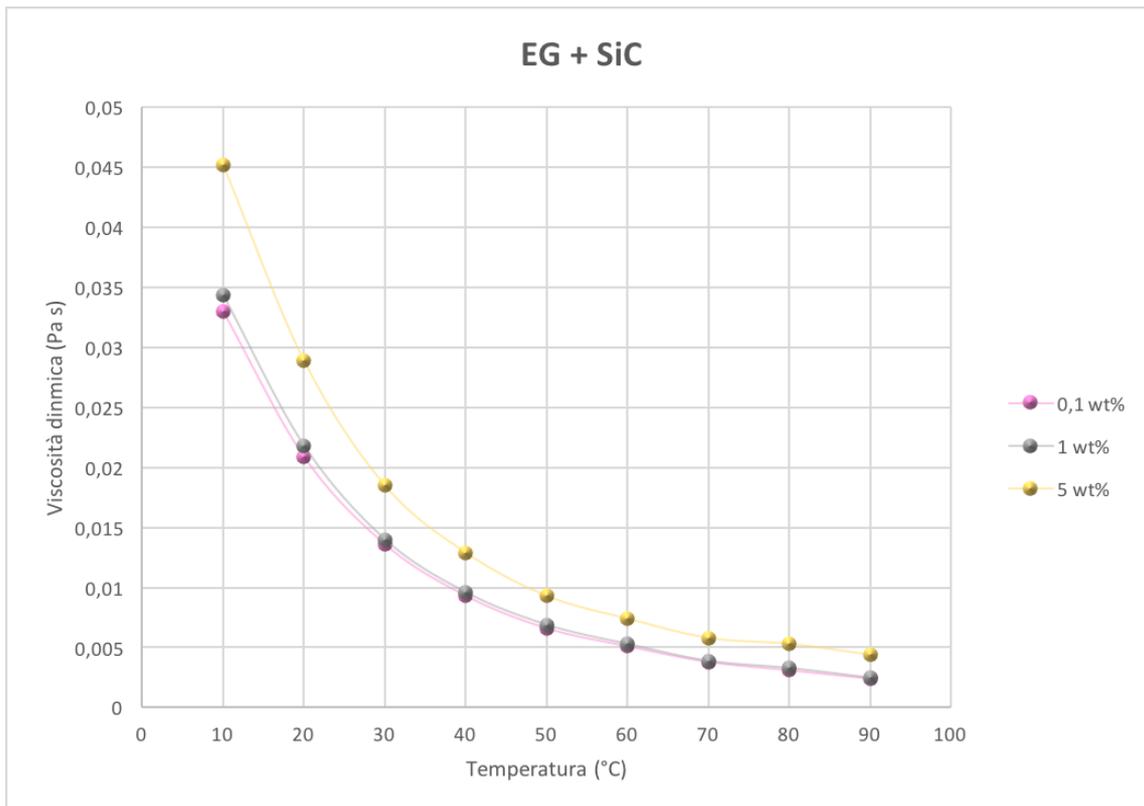


Figura 47: Viscosità dinamica di EG + SiC in funzione della temperatura [1]

Capitolo 4

Conclusioni

I nanofluidi sono sospensioni costituite da un fluido base e nanoparticelle disperse finemente all'interno di esso. Questi particolari fluidi hanno assunto negli ultimi anni un interesse sempre maggiore derivante dalle forti aspettative sulle proprietà di trasporto termico che potevano presentare. Le caratteristiche fisiche di maggior interesse sono infatti conducibilità e viscosità.

In questo lavoro di tesi si è visto cosa sono i nanofluidi, quali tipi di nanoparticelle vengono utilizzate per produrli, che processi di fabbricazione esistono, quali sono le problematiche che si affrontano trattandoli, alcune applicazioni e le due proprietà termofisiche più importanti: conducibilità termica e viscosità dinamica.

Il fattore chiave che può portare ad un aumento dello scambio termico è l'elevato valore di conducibilità dei solidi rispetto ai liquidi. Risultati in letteratura riportano aumenti di conducibilità dipendenti dalla concentrazione di nanoparticelle e dalla conducibilità delle nanoparticelle impiegate e quindi fortemente dipendenti dalla preparazione del nanofluidi.

In conclusione, dopo un intenso lavoro di misura sperimentale su più nanofluidi, non è stato trovato alcun nanofluido con straordinarie proprietà termofisiche, nonostante alcuni risultati pubblicati in letteratura che avevano posto le basi iniziali per questa tesi. Tuttavia, i nanofluidi sono fluidi molto complessi e, dai risultati ottenuti, è evidente che si debba portare molta attenzione alla loro preparazione affinché risultino stabili e con proprietà interessanti. È necessario notare, inoltre, che in questa fase la letteratura sui nanofluidi è particolarmente discordante e incompleta, poiché fornisce risultati diversi e opposti, e che molte questioni teoriche alla base del comportamento termofisico dei nanofluidi devono essere ancora risolte. Per questo motivo, ogni contributo scientifico alle misure di proprietà o alle analisi teoriche è molto importante.

In questo lavoro si è cercato di esporre in modo chiaro e ordinato un argomento che è nato appena poco più di un decennio fa e si sta rapidamente evolvendo. Come si è visto i nanofluidi offrono diverse possibilità applicative come il miglioramento dello scambio termico. Ad oggi, sono stati ottenuti i primi risultati di un ampio programma di ricerca che verrà sviluppato nel prossimo futuro.

Bibliografia

- [1] Laura Colla. “Experimental characterization of nanofluids as heat transfer media”. Università degli studi di Padova, Dipartimento di Ingegneria Industriale. Anno 2014.
- [2] Laura Fedele, Laura Colla, Sergio Bobbo. “Viscosity and thermal conductivity measurements of water-based nanofluids containing titanium oxide nanoparticles”. *International Journal of Refrigeration* Volume 35, Issue 5, August 2012, Pages 1359-1366
- [3] Nicola Mosele, Simone Mancin (relatore), Giulia Righetti (correlatore). “Analisi del processo di ebollizione di nanofluidi su superfici piane”. Università degli studi di Padova, dipartimento di tecnica e gestione dei sistemi industriali. Anno accademico 2015/2016.
- [4] https://it.wikipedia.org/wiki/Nanotubo_di_carbonio
- [5] Georgia J. Tertsinidou, Chrysi M. Tsolakidou, Maria Pantzali, Marc J. Assael. “New Measurements of the Apparent Thermal Conductivity of Nanofluids and Investigation of Their Heat Transfer Capabilities”. *J. Chem. Eng. Data*, 2017, 62 (1), pp 491–507
- [6] Bo-Tao Zhang et al. «Application of carbon-based nanomaterials in sample preparation: a review,» *Analytica Chimica Acta*, n. 784, pp. 1-17, 2013.
- [7] Wei Yu et al. «A Review on Nanofluids: Preparation, Stability Mechanisms, and Applications,» *Journals of Nanomaterials*, p. 17, 2012.
- [8] Vikrant Khullar et al. «Harvesting solar thermal energy through nanofluid-based volumetric absorption systems,» *International Journal of Heat and Mass Transfer*, n. 77, pp. 377-384, 2014.

- [9] Sujit Kumar Verma et al. «Progress of nanofluids application in solar collector: A review,» *Energy Conversion and Management*, n. 100, pp. 324-346, 2015.
- [10] B. Munkhbayar et al. «Influence of dry and wet ball milling on dispersion characteristics of the multi-walled carbon nanotubes in aqueous solution with and without surfactant,» *Powder Technology*, n. 234, pp. 132-140, 2013.
- [11] Gianluca Coccia, Giovanni Di Nicola, Laura Colla, Laura Fedele, Mauro Scattolini. “Adoption of nanofluids in low-enthalpy parabolic trough solar collectors: Numerical simulation of the yearly yield”. *Energy Conversion and Management* Volume 118, 15 June 2016, Pages 306-319
- [12] Michael P. Beck, Yanhui Yuan, Pramod Warrier, Aryn S. Teja. “The thermal conductivity of alumina nanofluids in water, ethylene glycol, and ethylene glycol + water mixtures”. May 2010, Volume 12, Issue 4, pp 1469–1477
- [13] Mirko Zanini, Davide Del Col (relatore), Laura Colla (correlatore). “Caratterizzazione sperimentale di nanofluidi per collettori a concentrazione solare”. Università degli studi di Padova, Dipartimento di Ingegneria Industriale DII. Anno accademico 2015/2016.
- [14] Massimo Corcione, “Empirical correlating equations for predicting the effective thermal conductivity and dynamic viscosity of nanofluids”. Volume 52, Issue 1, January 2011, Pages 789-793
- [15] Xiang-Qi Wang; Arun S. Mujumdar, *Braz. J. Chem.* “A review on nanofluids - part I: theoretical and numerical investigations”. Eng. vol.25 no.4 São Paulo Oct./Dec. 2008

- [16] Ji-Hwan Lee, Seung-Hyun Lee, Chul Jin Choi, Seok Pil Jang, and Stephen U. S. Choi. "A Review of Thermal Conductivity Data, Mechanisms and Models for Nanofluids".
- [17] Benigno Barbés, Ricardo Pàramo, Eduardo Blanco, Carlos Casanova. "Thermal conductivity and specific heat capacity measurements of CuO nanofluids". *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry* February 2014, Volume 115, Issue 2, pp 1883–1891
- [18] Laura Colla, Laura Fedele, Mauro Scattolini e Sergio Bobbo. "Water-Based Fe₂O₃ Nanofluid Characterization: Thermal Conductivity and Viscosity Measurements and Correlation". Received 12 July 2011; Revised 19 September 2011; Accepted 19 September 2011.
- [19] S. Bobbo, L. Colla, M. Scattolini, F. Agresti, S. Barison, C. Pagura, L. Fedele. "Thermal Conductivity and Viscosity Measurements of Water-Based Silica Nanofluids".
- [20] Laura Colla, Lorenzo Marinelli, Laura Fedele, Sergio Bobbo, Oronzio Manca. "Characterization and Simulation of the Heat Transfer Behaviour of Water-Based ZnO Nanofluids". *Journal of Nanoscience and Nanotechnology*, Volume 15, Number 5, May 2015, pp. 3599-3609
- [21] Maria José Pastoriza-Gallego, Luis Lugo, José Luis Legido, Manuel M. Pineiro. "Thermal conductivity and viscosity measurements of ethylene glycol-based Al₂O₃ nanofluids". *Pastoriza-Gallego et al. Nanoscale Research Letters* 2011, 6:221
- [22] Alejandra Mariano, Maria José Pastoriza Gallego, Luis Lugo, Lelia Mussari, Manuel M. Pineiro. "Co₃O₄ ethylene glycol-based nanofluids: Thermal conductivity, viscosity and high-pressure density". *International Journal of Heat and Mass Transfer* Volume 85, June 2015, Pages 54-60.

- [23] Alejandra Mariano, Maria José Pastoriza Gallego, Luis Lugo, Alberto Camacho, Salvador Canzonieri, Manuel M. Pineiro. "Thermal conductivity, rheological behaviour and density of non-Newtonian ethylene glycol-based SnO₂ nanofluids". *Fluid Phase Equilibria* Volume 337, 15 January 2013, Pages 119-124
- [24] M. J. Pastoriza Gallego, C. Casanova, J. L. Legido, M. M. Pineiro. "CuO in water nanofluid: Influence of particle size and polydispersity on volumetric behaviour and viscosity". *Fluid Phase Equilibria* Volume 300, Issues 1–2, 25 January 2011, Pages 188-196
- [25] C. T. Nguyen, F. Desgranges, G. Roy, N. Galanis, T. Maré, S. Boucher, H. Angue Mintsa. "Temperature and particle-size dependent viscosity data for water-based nanofluids-Hysteresis phenomenon". *International Journal of Heat and Fluid Flow* Volume 28, Issue 6, December 2007, Pages 1492-1506
- [26] Sergio Bobbo, Laura Fedele, Anna Benetti, Laura Colla, Monica Fabrizio, Cesare Pagura, Simona Barison. "Viscosity of water based SWCNH and TiO₂ nanofluids". *Experimental Thermal and Fluid Science* Volume 36, January 2012, Pages 65-71