

UNIVERSITÀ POLITECNICA DELLE MARCHE

FACOLTÀ DI INGEGNERIA



UNIVERSITÀ
POLITECNICA
DELLE MARCHE

Corso di Laurea in
Ingegneria Meccanica

*Analisi della viscosità di nanofluidi sulla base di dati
sperimentali disponibili in letteratura*

*Analysis of viscosity of nanofluids based on experimental data
available in literature*

Relatore:
ING. GIANLUCA COCCIA, PHD

Tesi di Laurea di:
FELICIANO FALCONE

ANNO ACCADEMICO 2020-2021

Indice

Introduzione	xiii
1 Stato dell'arte	1
1.1 I nanofluidi	1
1.2 Classificazione	3
1.2.1 Nanotubi di carbonio	4
1.2.2 Nanocorni di carbonio	5
1.3 Metodologie di produzione	5
1.4 Stabilità	6
1.5 Analisi della stabilità	9
1.5.1 Potenziale zeta	9
1.5.2 Dynamic light scattering	11
1.6 Proprietà	13
1.6.1 Densità	14
1.6.2 Calore specifico	15
1.6.3 Conducibilità termica	17
1.6.4 Viscosità	19
1.6.5 Coefficiente di scambio termico	24
1.7 Applicazioni	25
2 Raccolta ed analisi dei dati	31
2.1 Ricerca degli articoli disponibili in letteratura	31
2.2 Il database	32
2.3 Analisi degli articoli	33
2.3.1 Acqua (H ₂ O)	33
2.3.2 Glicole etilenico (EG)	39
2.3.3 Glicole Propilenico (PG)	40
2.3.4 Miscele di acqua e glicole etilenico	41
2.3.5 Miscele di acqua e glicole propilenico	44
3 Viscosità dinamica: modelli teorici	45
3.1 Modelli basati sulla concentrazione volumetrica	45
3.2 Altri modelli	49

4	Analisi dei risultati	53
4.1	Analisi statistica del database	53
4.2	Risultati dell'analisi statistica	56
4.2.1	Viscosità in funzione della temperatura	60
4.2.2	Viscosità sperimentale in funzione della viscosità del fluido base	63
4.2.3	Viscosità in funzione della densità del fluido base	66
4.3	Modelli teorici: risultati	67
4.4	Il nuovo database	68
4.5	Analisi basata sul fluido di base	69
4.5.1	Glicole etilenico	69
4.5.2	Miscele di acqua e glicole etilenico	76
4.5.3	Acqua	79
4.5.4	Glicole propilenico e miscele con acqua	82
5	Conclusioni	85
A	Codice implementato su Mathematica	87
	Bibliografia	95

Elenco delle figure

1.1	Conducibilità termica di diversi liquidi e solidi	2
1.2	Vari nanofluidi non metallici sotto forma di ossidi osservati al microscopio	4
1.3	MWCNT ed SWCNT	5
1.4	Aggregazione sferica Dahlia	5
1.5	Stabilizzazione elettrostatica e sterica	7
1.6	Schema di impianto di omogenizzazione	8
1.7	Ball milling method	8
1.8	Variazione del potenziale elettrico in funzione della distanza dalla sua superficie della particella	10
1.9	Andamento del potenziale zeta in funzione del pH	11
1.10	Schema LDV	11
1.11	Schema DLS	12
1.12	Tipico andamento della funzione di correlazione per particelle di grandi dimensioni e di piccole dimensioni	13
1.13	Esempio del grafico fornito dal software	14
1.14	Densimetro a tubo vibrante	15
1.15	DSC	16
1.16	Sensore Kapton	17
1.17	Flusso tra due lastre piane	20
1.18	Vari fluidi newtoniani	21
1.19	Vari fluidi non newtoniani	22
1.20	Viscosimetro capillare	22
1.21	Viscosimetro Brookfield	23
1.22	Schema apparato sperimentale	25
1.23	Scambiatore a doppio tubo	27
1.24	Scambiatore a tubo alettato	27
1.25	Collettore solare tradizionale	28
1.26	Collettore a tubi sottovuoto	29
1.27	Collettore a disco parabolico	29
4.1	Distribuzione asimmetrica positiva e negativa	55
4.2	Istogramma e box chart della viscosità dei nanofluidi	56

4.3	Istogramma e box chart della viscosità adimensionalizzata dei nanofluidi	57
4.4	Istogramma e box chart del diametro medio	60
4.5	Istogramma e box chart relativo alle concentrazioni volumetriche	60
4.6	Grafico viscosità temperatura per i nanofluidi in legenda	61
4.7	Grafico viscosità temperatura per i nanofluidi in legenda	61
4.8	Grafico viscosità temperatura per i nanofluidi in legenda	62
4.9	Grafico viscosità temperatura per i nanofluidi in legenda	62
4.10	Grafico viscosità temperatura per i nanofluidi in legenda	63
4.11	Grafici $\mu-\mu_{bf}$ per i nanofluidi in legenda	64
4.12	Grafici $\mu-\mu_{bf}$ per i nanofluidi in legenda	64
4.13	Grafici $\mu-\mu_{bf}$ per i nanofluidi in legenda	65
4.14	Grafici $\mu-\mu_{bf}$ per i nanofluidi in legenda	65
4.15	Grafici $\mu-\rho_{bf}$ per i nanofluidi in legenda	66
4.16	Grafici $\mu-\rho_{bf}$ per i nanofluidi in legenda	66
4.17	Istogramma e box chart della viscosità	69
4.18	Istogramma e box chart della viscosità adimensionalizzata	69
4.19	Istogramma e box chart della viscosità dei nanofluidi con EG come fluido base	70
4.20	Viscosità-temperatura dei nanofluidi con EG come fluido base	71
4.21	Viscosità dei nanofluidi con EG come fluido base -viscosità del fluido base	73
4.22	Viscosità dei nanofluidi con EG come fluido base -densità del fluido base	73
4.23	Equazione di Maiga per i nanofluidi con fluido base EG	75
4.24	EG+TiO ₂ -CuO	75
4.25	Viscosità dei nanofluidi con EG/W come fluido base -densità del fluido base	76
4.26	Viscosità dei nanofluidi con EG/W come fluido base -temperatura	76
4.27	Viscosità dei nanofluidi con acqua come fluido base-densità del fluido base	79
4.28	Viscosità dei nanofluidi con acqua come fluido base-temperatura	79
4.29	Equazione di Corcione	81
4.30	Viscosità dei nanofluidi con PG e miscele PG/W come fluido base-densità fluido base	82
4.31	Viscosità dei nanofluidi con PG e miscele PG/W come fluido base-temperatura	82

Elenco delle tabelle

4.1	$\mu/\mu_b f$: rapporto minimo e massimo 1	58
4.2	$\mu/\mu_b f$: rapporto minimo e massimo 2	59
4.3	AAD (%) complessivo	70
4.4	Database dei nanofluidi con EG come fluido base	72
4.5	AAD (%) dei nanofluidi con EG come fluido base	74
4.6	AAD (%) dei nanofluidi con EG/W come fluido base	77
4.7	Database dei nanofluidi con fluido base miscele di EG/W	78
4.8	Database dei nanofluidi con Acqua come fluido base	80
4.9	AAD(%) dei nanofluidi con acqua come fluido base	81
4.10	AAD (%) dei nanofluidi con PG e miscele PG/W come fluido base	83
4.11	Database dei nanofluidi con EG come fluido base	84

Nomenclatura

Simboli latini

a_o : costante in eq. (1.8)

b : costante in eq.(1.8)

c : costante in eq.(1.8)

c_p : calore specifico ($\text{J kg}^{-1} \text{K}^{-1}$)

D : diametro idrodinamico (m)

d : raggio (nm) delle nanoparticelle in eq. (3.13)

dv/dy : velocità di deformazione tangenziale (s^{-1})

d_p : diametro particella (m)

d_f : diametro equivalente (m) in eq. (3.19)

E : energia (J) in eq.1.16

e : costante in eq.(1.8)

F : forza (N)

h : coefficiente di scambio termico ($\text{W m}^{-2} \text{K}^{-1}$)

k : conducibilità termica ($\text{W m}^{-1} \text{K}^{-1}$)

k_b : costante di Boltzmann

l : distanza fra i centri delle nanoparticelle (nm)

M : coppia N m in eq. (1.12) ed massa molare (g mol^{-1}) in eq. 3.19

M_a : media aritmetica in eq: (4.1)

N : numero di Avogadro

q (W m^{-2}) è il flusso termico in eq. (1.15)

R : resistenza (Ω)

R' : resistenza nel transitorio (Ω)

r : raggio (mm) in eq. 1.12

T' : sforzo di taglio (N m^{-2})

T : temperatura (K) o ($^{\circ}\text{C}$)

T_c, b_f : la temperatura critica del fluido base in (K) in eq.(1.8)

T_f (K) è la temperatura del fluido indisturbato in eq. (1.15)

T_p (K) è la temperatura di parete in eq. (1.15)

v : velocità (m s^{-1})

V_b : velocità browniana (m s^{-1})

x : distribuzione statistica in eq. (4.1)

Simboli greci

α : angolo del cono

β : valore medio in eq. (4.2)

Δ : indica una variazione

η : indice di efficientamento energetico in eq.(1.16) e viscosità intrinseca in eq. (3.6)

λ : conducibilità termica ($\text{W m}^{-1} \text{K}^{-1}$)

μ : viscosità dinamica (Pa s)

ξ : potenziale zeta (mV)

π : pi greco

ρ : densità (kg m^{-3})

σ : deviazione standard

ϕ : concentrazione volumetrica

ϕ_m : massima concentrazione volumetrica

ω : concentrazione in massa

ω : velocità angolare (rad s^{-1}) in eq.(1.12)

Pedici

273K: indica la temperatura di 273 kelvin

bf: base fluid (fluido base)

f: fluido

in: ingresso in eq. (1.16)

i: i-esimo elemento in (4.1)

nf: nanofluido

np: nanoparticelle

out: uscita in eq.(1.16)

s: solido

Acronimi

AAD: deviazione assoluta media

DLS: dynamic light scattering

DSC: calorimetro a scansione differenziale

EDX: spettroscopia a raggi X a dispersione di energia

EG: glicole etilenico

EG/H₂O: miscela di glicole etilenico ed acqua

fGnP: nanopiastrine di grafene funzionalizzata con acido solfonico

G/D p: nano-miscela di grafite/diamante purificata

G/D r: nano-miscela di grafite/diamante grezza

GWP: indice di effetto serra

H₂O: acqua

HC: perfluorocarburi

HFC: idrofluorocarburi

IEP: punto isoelettrico del sistema (IsoElectric Point)

LSV: laser doppler velocimetry

MWCNT: nanotubi a parete multipla (multi wall carbon nanotube)

nD-87: nanodiamanti purificati con grado G

nD-97: nanodiamanti purificati con grado G01

PG : glicole propilenico

PG/H₂O: miscela di glicole propilenico ed acqua

PVP: polivinilpirrolidone

SEM: microscopio elettronico a scansione

SWCNT: nanotubi a parete singola (single wall carbon nanotube)

SWCNHs: nanocorni a parete singola (single walled carbon nanohorns)

XRD: spettroscopia a raggi X a diffrazione di polveri

Introduzione

Il presente lavoro di tesi si propone di analizzare la viscosità dinamica dei nanofluidi sulla base di dati sperimentali disponibili in letteratura.

Il capitolo 1 è incentrato sullo stato dell'arte; partendo dalla definizione e dalla classificazione dei nanofluidi ci si addentra sempre più nel tema, trattando nel dettaglio la problematica della stabilità e le loro proprietà, fino ad arrivare ad esporre le loro innumerevoli applicazioni.

Nel capitolo 2 sono inizialmente descritti i criteri di selezione degli articoli utilizzati per creare il database; successivamente è riportato un elenco, suddiviso in funzione dei fluidi di base e delle nanoparticelle, volto a fornire dettagli sulle misurazioni sperimentali, ad esempio metodi di preparazione, stabilità e accuratezza.

Nel capitolo 3 sono esposti i modelli teorici, presenti in letteratura, volti a descrivere la viscosità dinamica dei nanofluidi.

Nel capitolo 4 sono esposti i risultati del lavoro; in particolar modo, una prima analisi statistica del database porterà a scartare alcuni punti problematici. Modificato il database, l'analisi sarà incentrata sulla ricerca del modello che, tra quelli proposti nel terzo capitolo, risulta essere maggiormente accurato per la valutazione della viscosità dinamica dei nanofluidi.

L'ultimo capitolo 5 è incentrato sulle conclusioni e sugli sviluppi futuri di tale lavoro.

Nell'appendice A 5 è infine riportato il codice utilizzato nel software "Wolfram Mathematica" usato per effettuare le valutazioni numeriche riportate nella presente tesi.

Capitolo 1

Stato dell'arte

Nel primo capitolo ci si concentra sull'argomento principale, tema cardine della tesi: i nanofluidi. A partire dalla definizione degli stessi, segue la loro classificazione, con particolare approfondimento su nanotubi e nanocorni. Percorrendo un breve excursus tra le metodologie di produzione ci si focalizza poi sul concetto di stabilità e, in particolare, sulle tecniche di incrementazione della stessa e sulle problematiche ad essa connesse. Successivamente sono esposti i metodi mediante i quali effettuare un'analisi della stabilità come la valutazione del potenziale z , del ph della soluzione e della dimensione media delle nanoparticelle mediante la tecnica del *Dynamic Light Scattering* (DLS). Vengono poi elencate le proprietà dei nanofluidi con relative equazioni e strumenti di misurazione. Argomento conclusivo del primo capitolo sono le applicazioni dei nanofluidi con particolare riferimento a scambiatori di calore e collettori solari.

1.1 I nanofluidi

I nanofluidi sono una nuova classe di fluidi termovettori che promette di avere interessanti proprietà termiche, reologiche e tribologiche.

Sono ottenuti disperdendo e stabilizzando particelle caratterizzate da dimensioni nanometriche, solitamente tra 2-100 nm, in tradizionali fluidi termovettori come acqua, glicole od olii.

Nanofluidi (dall'anglosassone *Nanofluids: Nanoparticle fluid suspensions*) è il nome coniato da Choi nel 1995 [1] per descrivere questa nuova classe di fluidi che mostra delle proprietà termiche superiori a quelle dei fluidi di base o a quelle delle convenzionali sospensioni di particelle in liquidi.

Da quando Choi introdusse tale concetto molti membri della comunità scientifica iniziarono a pubblicare scoperte inaspettate riguardanti le proprietà dei nanofluidi e la ricerca, a causa della loro vastissima versatilità, crebbe in modo esponenziale. Per esempio, in ambito energetico, i fluidi termovettori rivestono un ruolo chiave nel trasferimento di calore e devono rispondere alle specifiche e alle esigenze pe-

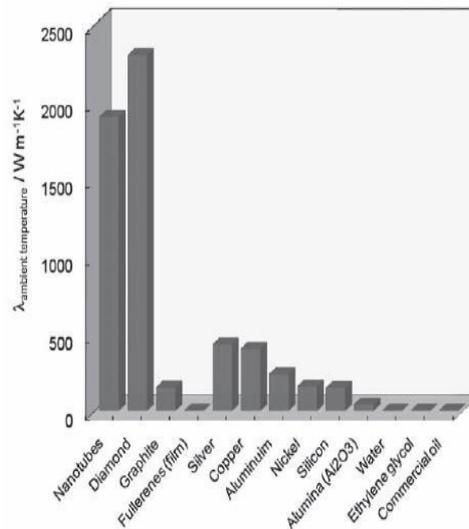


Figura 1.1: Conducibilità termica di diversi liquidi e solidi [4]

colari delle applicazioni alle quali sono destinati [2].

Una nuova opportunità per aumentare notevolmente lo scambio termico può infatti essere fornita dal miglioramento delle prestazioni del fluido operativo [3].

I fluidi normalmente utilizzati nel raffreddamento presentano delle basse conducibilità termiche se confrontate con quelle dei solidi, come si vede in figura 1.1, che riporta la conducibilità termica di diversi liquidi e solidi.

Gli studi condotti per migliorare lo scambio termico nei fluidi termovettori iniziarono più di un secolo fa, nel 1881, quando Maxwell sviluppò un modello teorico della conduttività elettrica di sistemi eterogenei di particelle solide [5].

Tuttavia, gli studi effettuati utilizzando particelle di dimensioni micrometriche o millimetriche non portarono risultati apprezzabili. Durante gli studi sorsero numerose problematiche relative al fatto che tali particelle sedimentando rapidamente, otturano i canali di deflusso aumentano la corrosione superficiale. Ciò causa perdite di carico aggiuntive, che possono tradursi in cadute di pressione notevoli nei condotti [2].

Inoltre, per ottenere un miglioramento apprezzabile delle proprietà del fluido si devono introdurre elevate concentrazioni di particelle. A causa di quanto descritto, l'uso di sospensioni solido-liquido convenzionali è fortemente limitato.

La nascita delle nanotecnologie ha consentito di ottenere particelle nell'ordine dei nanometri con conseguente superamento delle problematiche esposte.

Si può pensare di fissare la data di nascita simbolica delle nanoscienze e nanotecnologie nel dicembre 1959 quando, durante l'annuale meeting dell'American Physical Society presso il "California Institute of Technology" (Pasadena, Colorado, USA), Richard Feynman tenne una conferenza dal titolo "*There's Plenty of Room at the Bottom*" nella quale il premio nobel introdusse per la prima volta

l'idea riuscire a osservare, misurare e manipolare la materia su scala atomica e molecolare:

“I would like to describe a field, in which little has been done, but in which an enormous amount can be done in principle . . . What I want to talk about is the problem of manipulating and controlling things on a small scale” [6].

Quella che nel 1959 era solo un'idea utopistica è diventata realtà negli ultimi decenni e certamente continuerà a svilupparsi, portando grandissimi vantaggi alla tecnologia attuale.

1.2 Classificazione

I materiali per i fluidi di base e per le nanoparticelle sono diversi e la moderna tecnologia di fabbricazione offre grandi opportunità per elaborare i materiali su scale nanometriche. Le nanoparticelle sono estremamente interessanti perché il comportamento fisico dei materiali su tale scala è differente rispetto a quello su altre: le proprietà termiche, meccaniche, ottiche, magnetiche, ed elettriche sono in generale superiori a quelle dei solidi convenzionali [3]. La caratteristica principale che giustifica tali proprietà è il rapporto relativamente alto tra area superficiale e volume [4].

I nanofluidi possono essere classificati in funzione della natura chimica delle particelle [7].

Si possono annoverare:

- Nanofluidi metallici: i più comuni metalli utilizzati sono carbonio(C), rame (Cu), alluminio (Al), zinco (Zn), nichel (Ni), silicio (Si), ferro (Fe), titanio (Ti) ed argento (Ag);
- Nanofluidi non metallici sotto forma di ossidi (Al_2O_3 , CuO, TiO_2 , ZnO), i quali possono essere osservati in figura 1.2;
- Nanodispersioni di carbonio di forme varie, ad esempio nanotubi o nanocorni di carbonio.

I fluidi di base includono invece:

- Acqua;
- Glicole etilenico (EG) o trietilenico;

- Miscele di acqua e glicole etilenico o propilenico;
- Bio-fluidi;
- Soluzioni polimeriche.

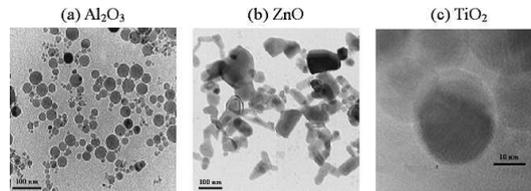


Figura 1.2: Vari nanofluidi non metallici sotto forma di ossidi osservati al microscopio [8]

1.2.1 Nanotubi di carbonio

Il carbonio è un elemento impiegato al fine di ottenere numerose nanoparticelle di interesse industriale, che possono essere applicate dal settore energetico a quello medico.

Dalla particella di carbonio si possono ottenere il grafene, i nanodiamanti, le nanofibre, i nanocorni, il fullerene e i nanotubi. Uno dei grandi vantaggi di questi materiali è l'elevata superficie rispetto al volume della particella.

I nanotubi di carbonio furono scoperti nel 1985 dal chimico americano Smalley, il quale scoprì una forma allotropica del carbonio, il fullerene, costituito da atomi di carbonio ordinati a formare una struttura di forma sferoidale [9].

La struttura del fullerene dopo una iniziale fase di rilassamento tende ad arrotondarsi su sé stessa dando luogo ad una struttura cilindrica nota come nanotubo di carbonio [10] [11].

Esistono due tipi di nanotubi:

- I nanotubi a parete singola (single wall carbon nanotubes - SWCNT), costituiti da un singolo foglio avvolto su sé stesso;
- I nanotubi a parete multipla (multi wall carbon nanotubes – MWCNT), costituiti invece da più fogli avvolti coassialmente uno sull'altro.

Le due tipologie di nanotubi sono riportate in figura 1.3.

Si può notare come il corpo del nanotubo sia formato da soli esagoni, mentre le strutture di chiusura sono formate da esagoni e pentagoni. 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 (pari circa a 10000) consente di considerarli come delle nanostrutture virtualmente monodimensionali.

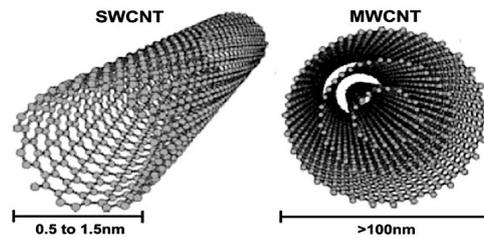


Figura 1.3: MWCNT ed SWCNT [12]

1.2.2 Nanocorni di carbonio

I nanocorni di carbonio sono particelle formate da singoli fogli di grafene (materiale costituito da uno strato monoatomico di atomi di carbonio) 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 [13]. I SWCNH formano una particella con dimensione media attorno agli 50-100 nm [13] ed il cono forma un angolo al vertice di circa 20° .

Inoltre, i nanocorni formano un aggregato a forma di sfera che viene paragonata ad un fiore chiamato Dahlia, come riportato in figura 1.4.

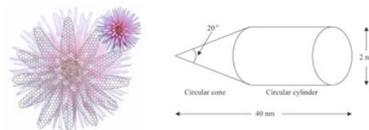


Figura 1.4: Aggregazione sferica Dahlia [14]

Altre caratteristiche fondamentali di queste nanoparticelle sono l'elevata superficie e l'elevata porosità. Si riscontrano valori superficiali di circa 300 m^2 (superiore di quella di un campo da tennis) e una densità di 1250 kg m^{-3} [14].

1.3 Metodologie di produzione

I nanofluidi sono ottenuti disperdendo nanoparticelle nei fluidi termovettori comunemente usati, come l'acqua, il glicole etilenico, gli oli, ecc. Le tecniche usate sono il metodo "*one-step*" ed il metodo "*two-step*" [15].

Con il metodo "*two-step*" vengono prodotte le nanoparticelle sotto forma di polveri attraverso metodi fisici o chimici in forma "secca" ossia non dispersi nel

liquido base. Le polveri vengono successivamente miscelate tramite ultrasuoni, omogeneizzazione o agitazione magnetica all'interno del fluido base per ottenere il sistema colloidale voluto [15].

Un vantaggio di questo metodo è la possibilità di produrre una maggiore quantità di nanoparticelle con un minor costo rispetto al metodo "*one-step*". Per questa ragione il metodo "*two-step*" è quello più utilizzato in ambiente industriale. Svantaggio relativo a questo metodo è legato al fatto che quando le particelle vengono miscelate all'interno del fluido base tendono ad aggregarsi.

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 [15].

1.4 Stabilità

Durante la preparazione di un nanofluido, la prima esigenza è quella di ottenere una soluzione colloidale stabile e omogenea, che consenta una caratterizzazione completa al fine di ottenere dati sperimentali affidabili e ripetibili.

Uno dei principali problemi riguardanti la produzione dei nanofluidi è legato dunque alla stabilità della sospensione delle nanoparticelle che aggregandosi riducono l'energia superficiale. La conseguente precipitazione di tali aggregati riduce drasticamente la stabilità della miscela [16]. Inoltre, l'agglomerazione delle nanoparticelle comporta l'otturazione dei microcanali e fa diminuire la conducibilità termica dei nanofluidi.

La potenzialità del fluido è dunque notevolmente influenzata dalla stabilità dello stesso; essa è legata alla natura chimica delle particelle, al pH, alla viscosità del fluido base e al potenziale zeta [17].

All'interno del fluido possono essere inseriti degli stabilizzatori che consentono un incremento della stabilità [18]. Gli stabilizzatori sono agenti chimici che consentono di aumentare il contatto tra fluido e nanoparticella (bagnabilità) impedendo l'attrazione tra le sole particelle. Si dispongono all'interfaccia tra le due fasi presenti (nanoparticella e liquido), riuscendo a diminuire la tensione superficiale del fluido.

Come si vede in figura 1.5, gli stabilizzatori possono agire mediante i meccanismi di repulsione sterica o elettrostatica. Nel caso della repulsione sterica, lo stabilizzatore, detto anche surfattante, si attacca alla nanoparticella circondandola e incapsulandola evitando il contatto reciproco tra esse.

Nel caso di stabilizzatori elettrostatici la stabilità è garantita se le forze di repulsione provocate dalla carica superficiale delle particelle sono maggiori delle forze

di attrazione tra esse [18].

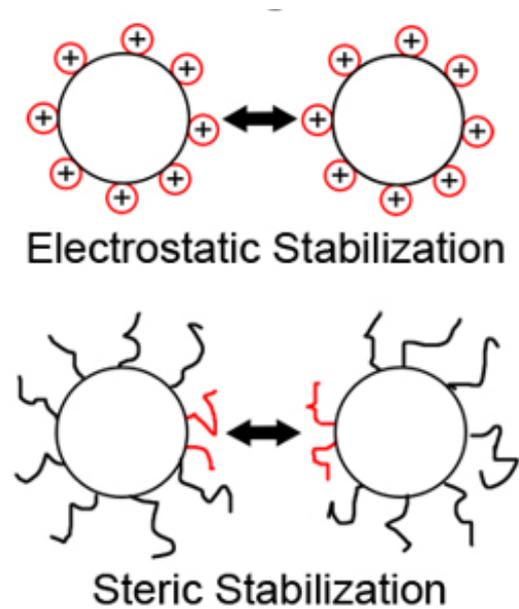


Figura 1.5: Stabilizzazione elettrostatica e sterica [19]

La stabilità può essere ulteriormente incrementata mediante omogeneizzazione meccanica, una tecnica che assicura anche una minore dimensione delle nanoparticelle [20].

Sebbene esistano varie tipologie di omogeneizzatori, gli elementi fondamentali per descrivere uno schema di un impianto, come riportato in figura 1.6, sono [21]:

- Gruppo di pompaggio con alloggiamenti conici e valvola di ritegno;
- Canale di collegamento;
- Testata di compressione.

Il flusso dinamico e l'alta velocità spaziale tra testata di compressione e testata di transito generano la micronizzazione delle particelle tramite turbolenza, cavitazione, forza di taglio e impatto [21].

Durante il processo si verifica la rottura dei legami delle particelle più grandi; mediante poi un sistema di by-pass il ciclo può essere ripetuto fino ad ottenere una dispersione più fine all'interno del fluido base ed una maggiore stabilità.

Altra tecnica che può essere utilizzata è il *ball milling method*. Il sistema, come si vede in figura 1.7, è costituito da una o più camere di macinazione rotanti, denominate anche contenitori, contenenti sfere (in acciaio inox, acciaio temprato,

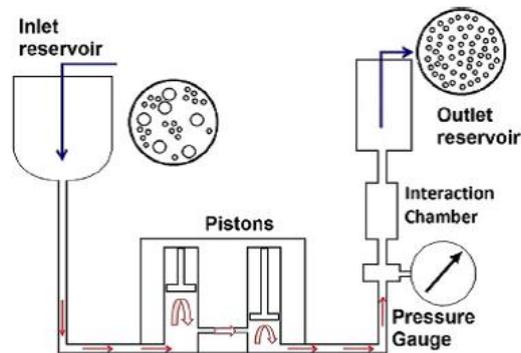


Figura 1.6: Schema di impianto di omogenizzazione [20]

carburo di silicio) di dimensioni millimetriche [22] e nelle quali si inserisce il nanofluido. I contenitori sono posizionati su un disco con rotazione opposta rispetto ad essi in modo tale da aumentare l'efficacia del processo [23]. Inoltre, all'esterno del contenitore viene posizionato un magnete per fornire forza magnetica che aumenta l'energia di fresatura quando il contenitore ruota le sfere metalliche [22]. Ponendo in moto il sistema, le sfere interagiscono con le nanoparticelle, macinandole e consentendo di ottenere diametri di dimensioni comprese tra 2 e 20 nm [22]. Sebbene il processo sia semplice ed economico, la forma delle nanoparticelle risulta fortemente irregolare.

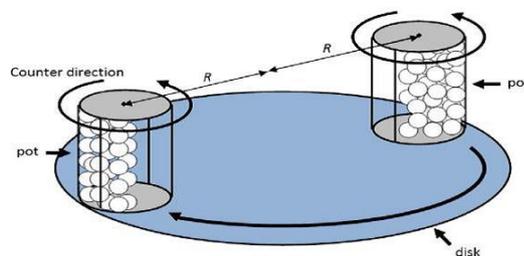


Figura 1.7: Ball milling method [23]

Infine, un altro metodo utilizzato per disperdere le nanoparticelle è la sonificazione. La dispersione a ultrasuoni è una tecnica altamente efficiente e affidabile per la preparazione dei nanofluidi [24].

Tale metodo prevede l'applicazione di onde ultrasoniche a bassa frequenza e ad alta intensità in un liquido. La cavitazione acustica generata da un'intensa sonificazione crea condizioni di densità energetica, come differenze di pressione e di temperatura, nonché elevate forze di taglio e turbolenze. Queste forze rompono le nanoparticelle consentendo di ottenere le dimensioni desiderate ed una elevata stabilità.

1.5 Analisi della stabilità

Una volta ottenuto il nanofluido è indispensabile effettuare un'analisi della sua stabilità.

Tale analisi può essere svolta mediante una combinazione di diverse tecniche, come:

- Valutazione del potenziale zeta delle nanoparticelle;
- Valutazione del ph della soluzione;
- Valutazione della dimensione media (in funzione del tempo) delle nanoparticelle mediante la tecnica del dynamic light scattering (DLS).

1.5.1 Potenziale zeta

Il potenziale zeta (ξ) è uno dei parametri che può essere impiegato nella valutazione della stabilità delle nanoparticelle.

Una particella dispersa in un liquido generalmente presenta delle cariche elettrostatiche superficiali che determinano un campo elettrico responsabile della ridistribuzione degli ioni presenti nello spazio che circonda la particella [25].

Questa distribuzione comporta un aumento della concentrazione di ioni di carica con opposta a quella della particella in prossimità della superficie. In particolare, lo strato di liquido con gli ioni che circonda la particella è composto da due zone, che costituiscono un doppio strato elettrico intorno a ciascuna particella:

- strato stazionario, o di Stern (zona interna) con gli ioni fortemente legati alla particella carica;
- strato diffuso, o di Gouy-Chapman (zona esterna) dove le interazioni sono più deboli.

All'interno dello strato diffuso gli ioni formano strutture metastabili: quando la particella si muove nel liquido, gli ioni si muovono con essa; in particolare, quelli oltre il piano di taglio (shear plane) sostituiscono e sono continuamente sostituiti dagli ioni liberi presenti nel liquido in modo che le dimensioni del doppio strato rimangano costanti [25].

A partire dalla superficie del solido si può tracciare l'andamento del potenziale elettrico, come si vede in figura 1.8. Il valore di potenziale elettrico che corrisponde al piano di scorrimento individuato dallo strato di Gou-Chapman è identificato come potenziale zeta [26].

Il potenziale elettrico diminuisce rapidamente all'interno dello strato stazionario, più lentamente all'interno dello strato diffuso e poi ancora più lentamente fino ad annullarsi, per definizione, all'infinito.

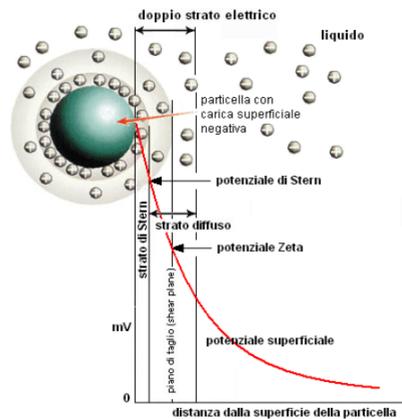


Figura 1.8: Variazione del potenziale elettrico in funzione della distanza dalla sua superficie della particella [25]

Quando due particelle sono così vicine che i loro doppi strati si sovrappongono, si respingono reciprocamente con una forza elettrostatica la cui intensità dipende dal potenziale zeta: se è troppo basso ($-25 \text{ mV} < \xi < 25 \text{ mV}$), le particelle inizieranno ad agglomerarsi poiché la forza repulsiva non è abbastanza forte da superare l'attrazione di van der Waals fra le particelle. Quando questo accade la sospensione è instabile.

Un alto potenziale zeta impedisce l'agglomerazione delle particelle e mantiene la dispersione uniforme e libera di scorrere. Di conseguenza, per la preparazione della maggior parte delle formulazioni, l'obiettivo è massimizzare il potenziale zeta [25]. Un sistema viene identificato stabile quando il potenziale zeta assume valori superiori a 30 mV in valore assoluto.

Il potenziale zeta, come si vede in figura 1.9, viene fortemente influenzato dal valore del pH, tanto che per alcuni valori dello stesso è possibile annullare il potenziale elettrico che può avere la particella. Se si considera ad esempio una particella con potenziale zeta positivo l'aumento del pH (ossia degli ioni OH^-), neutralizza le cariche positive sulla superficie e il potenziale zeta diminuisce. Il potenziale zeta è positivo per bassi valori di pH e negativo per valori alti. Il pH per cui il potenziale zeta è nullo definisce *il punto isoelettrico* (IEP = IsoElectric Point) del sistema disperso.

La misura del potenziale zeta si basa sulla valutazione della mobilità elettroforetica delle particelle, la quale è direttamente proporzionale al potenziale zeta come descritto dall'equazione di Henry.

L'elettroforesi è il fenomeno mediante il quale le particelle che hanno una carica propria si spostano in un mezzo quando vengono sottoposte ad un campo elettrico grazie ad una coppia di elettrodi. La mobilità elettroforetica viene misurata con il laser doppler velocimetry (LDV) [28], schematizzato in figura 1.10.

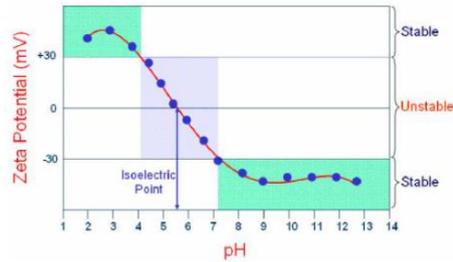


Figura 1.9: andamento del potenziale zeta in funzione del pH [27]

La misura viene effettuata caricando il fluido in una cuvetta dedicata che presenta due elettrodi ai quali viene sottoposto un campo elettrico. Le particelle che si trovano nel fluido sotto il campo elettrico iniziano a muoversi verso l'elettrodo di carica opposta. Attraverso la cuvetta viene inviato un segnale laser che colpisce la particella disperdendo la luce.

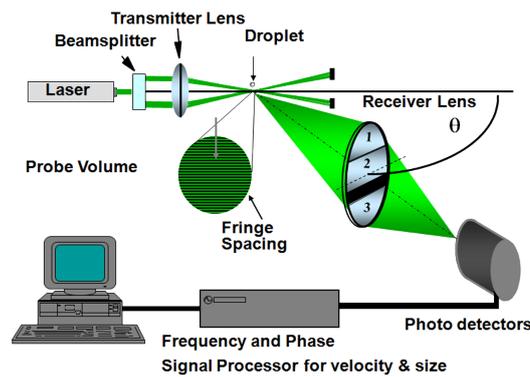


Figura 1.10: Schema LDV [28]

La frequenza di diffusione della luce è proporzionale alla mobilità elettroforetica ossia alla velocità di spostamento delle particelle. Nota tale frequenza, la costante dielettrica del mezzo, e la viscosità del fluido, utilizzando l'equazione di Henry [29], si può ricavare il potenziale zeta del nanofluido.

1.5.2 Dynamic light scattering

Misurando la dimensione media delle nanoparticelle tramite la tecnica del *dynamic light scattering* (DLS) -al fine di determinarne l'andamento in funzione del tempo- è possibile valutare la stabilità dimensionale [30].

La tecnica DLS è una tecnica non invasiva che permette di misurare nanoparticelle disperse in un fluido con una dimensione minima di circa 1/10 della lunghezza d'onda della luce incidente [16].

La tecnica sfrutta il movimento casuale delle particelle chiamato movimento Browniano [31], provocato dall'interazione reciproca tra le nanoparticelle ma anche dalle molecole del solvente. La misura della dimensione media della particella è legata alla sua velocità di movimento. Tanto più piccola è la particella tanto maggiore sarà la sua velocità e viceversa.

La dimensione della particella viene calcolata tramite la relazione di Stokes-Einstein, definendo quello che è il diametro idrodinamico:

$$D = kT/(3\pi d_p \mu) \quad (1.1)$$

ove k indica la costante Boltzmann, T indica la temperatura ed μ la viscosità. Il diametro idrodinamico viene definito come il diametro di una sfera rigida che diffonde la luce con la stessa velocità rispetto alla particella che è stata misurata. Il diametro non dipende solo dalla particella ma dalle strutture che la circondano e dall'eventuale concentrazione di ioni nella soluzione. Il generico sistema di misurazione DLS è costituito da sei elementi essenziali [16], come riportato in figura 1.11

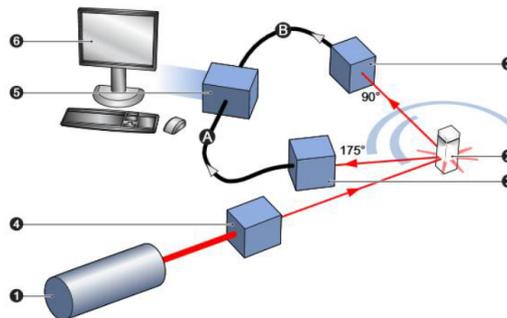


Figura 1.11: Schema DLS [29]

1. Generatore del laser che colpirà il provino;
2. Cuvetta in cui è contenuto il fluido da analizzare;
3. Sistema di rilevamento che misura l'intensità della luce riflessa dalle nanoparticelle. Ci sono due posizioni ottimali nella disposizione dell'elemento che possono essere a 175° o 90° rispetto alla direzione del laser;
4. Attenuatore del laser inviato sul provino. Il sistema va in automatico a ridurre l'intensità del fascio laser in funzione della quantità di nanoparticelle presenti nella cuvetta;

5. Correlatore necessario per legare la velocità di movimento delle particelle alle loro dimensioni tramite l'intensità della luce dispersa;
6. Computer che analizza i segnali provenienti dal correlatore.

Il generatore del laser invia il segnale che viene attenuato dall'attenuatore in funzione della quantità di particelle che sono presenti nella cuvetta. Il laser giunge a colpire le particelle che disperdono la luce in tutte le direzioni. Quella dispersa in direzione del rilevatore viene rilevata nella sua intensità. Il correlatore è

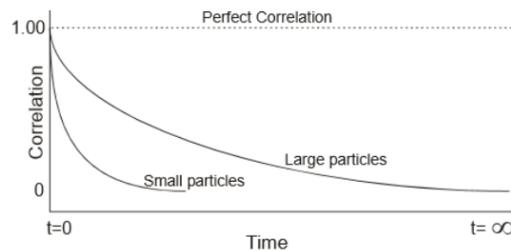


Figura 1.12: Tipico andamento della funzione di correlazione per particelle di grandi dimensioni e di piccole dimensioni [29]

in grado di comparare l'andamento dell'intensità della luce dispersa in intervalli di tempo successivi. La correlazione lega la dimensione delle particelle alla loro velocità e all'intensità rilevata dal detector. Maggiore è la dimensione delle particelle minore sarà la loro velocità, come si vede in figura 1.12. Costruita la funzione di correlazione si può risalire alla dimensione media delle particelle ottenendo quella che viene chiamata distribuzione d'intensità. I dati forniti dal software di analisi permettono di ottenere molti risultati, in particolare i valori medi delle dimensioni delle particelle (identificati come picchi che compongono la distribuzione d'intensità P1, P2 come in figura 1.13), il volume delle particelle identificate attraverso l'intensità della luce diffusa e il numero delle particelle.

1.6 Proprietà

Le proprietà termofisiche fondamentali dei nanofluidi, nonché per un generico fluido termovettore, sono:

- Densità;
- Calore specifico;
- Coefficiente di scambio termico;
- Conducibilità termica;

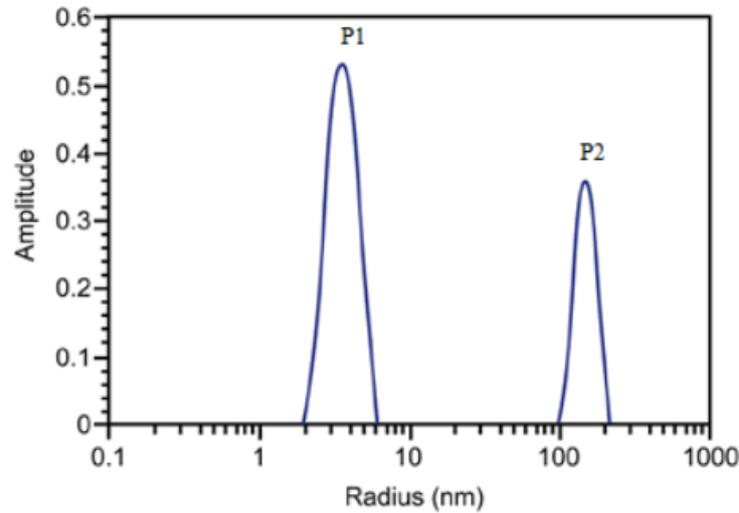


Figura 1.13: Esempio del grafico fornito dal software [16]

- Viscosità dinamica.

Tra queste citate, densità e calore specifico possono essere facilmente calcolate mediante medie pesate.

Tale procedimento però non può essere applicato per le proprietà di conduttività termica e viscosità dinamica.

Inoltre, nonostante siano stati effettuati numerosi studi riguardanti tali proprietà e sebbene in letteratura siano disponibili molteplici pubblicazioni a riguardo, non sono stati ancora sviluppati modelli capaci di esprimere in modo corretto il comportamento di queste due grandezze. Ciò è dovuto alla combinazione di vari fattori, tra i quali:

- Varietà di scelta dei fluidi base utilizzabili, ognuno con proprietà differenti;
- Varietà della tipologia di nanoparticella da utilizzare;
- Varietà di concentrazioni in volume (o massa) realizzabili
- Dimensioni delle nanoparticelle.
- Altre problematiche, riguardanti soprattutto la mancanza di dati sperimentale in moltissimi articoli che limita fortemente la verifica e la riproducibilità degli esperimenti.

1.6.1 Densità

In letteratura, la densità viene calcolata mediante la media pesata delle densità del fluido e delle nanoparticelle [32]:

$$\rho_{nf} = \rho_s * \phi + (1 - \phi)\rho_f \quad (1.2)$$

ove:

- ρ_{nf} (kg m^{-3}) è la densità del nanofluido;
- ρ_s (kg m^{-3}) è la densità del solido;
- ρ_f (kg m^{-3}) è la densità del fluido;
- ϕ è la frazione volumetrica delle nanoparticelle.

È possibile verificare il risultato ottenuto con uno strumento noto come densimetro a tubo vibrante, come si vede in figura 1.14. Il campione viene inserito in un tubo vibrante a forma di U (solitamente di vetro, nel caso di campioni aggressivi anche in acciaio speciale), le cui due gambe formano gli elementi a molla di un oscillatore flessibile, simile a un diapason. La direzione di oscillazione è normale al piano delle due gambe. Il tubo viene eccitato elettronicamente per un'oscillazione non smorzata con l'ampiezza più bassa possibile. La densità è calcolata dalla misura della frequenza naturale di un oscillatore flessionale riempito con il mezzo da esaminare. Il principio di misurazione si basa su un oscillatore molla-massa, la cui massa è in parte formata dal mezzo da misurare. La frequenza naturale dell'oscillatore è influenzata da quella parte della massa del campione che partecipa effettivamente all'oscillazione. Il volume che partecipa all'oscillazione è limitato dai nodi di oscillazione stazionari nei punti di bloccaggio dell'oscillatore. Se l'oscillatore viene riempito con il campione almeno fino ai punti di bloccaggio (i punti di sospensione / montaggio del tubo a U oscillante), lo stesso volume prende sempre parte all'oscillazione e quindi la massa del campione può essere considerata proporzionale alla sua densità [33].



Figura 1.14: Densimetro a tubo vibrante [32]

1.6.2 Calore specifico

In letteratura, il calore specifico è calcolato mediante la media ponderata dei calori specifici del fluido e delle nanoparticelle [32]:

$$Cp_{nf} = Cp_f(1 - \omega) + \omega * Cp_{np} \quad (1.3)$$

ove:

- $Cp_{nf}(\text{J kg}^{-1} \text{K}^{-1})$ è il calore specifico del nanofluido;
- $Cp_f(\text{J kg}^{-1} \text{K}^{-1})$ è il calore specifico del fluido ;
- $Cp_{np}(\text{J kg}^{-1} \text{K}^{-1})$ è il calore specifico della nanoparticella;
- ω è la concentrazione in massa.

Il calorimetro a scansione differenziale (DSC), mostrato in figura 1.15, può essere utilizzato per misurare il calore specifico [32]. Un campione di nanofluido è posto in un crogiolo e la capacità termica si misura riscaldandolo e misurando, sotto forma di tensione elettrica, il ΔT tra il campione ed un campione di riferimento. Si effettuano tre cicli di misura [32]:

- Il primo ciclo di misura avviene con i due crogioli vuoti, ottenendo la baseline del flusso di calore ;
- La seconda misura viene eseguita con un crogiolo vuoto e un campione di riferimento (zaffiro), ottenendo il flusso di calore di riferimento;
- La terza misura, che fornisce il flusso di calore nel campione, viene effettuata con un crogiolo vuoto e la massa di campione da misurare ;



Figura 1.15: Dsc [34]

1.6.3 Conducibilità termica

La conducibilità termica è una delle proprietà più difficili da determinare. Sperimentalmente essa può essere ottenuta mediante la tecnica Hot Disk [32].

Il sensore, una doppia spirale in nickel isolata con kapton, come si vede in figura 1.16, funziona sia come resistenza scaldante, per aumentare la temperatura del campione, che come termometro, misurare l'aumento della temperatura in funzione del tempo.



Figura 1.16: Sensore Kapton [35]

Il metodo di misura si basa sulla legge di Fourier della conduzione termica:

$$q = -\lambda * \nabla T \quad (1.4)$$

ove:

- $q(\text{W m}^{-2})$ è il flusso termico;
- $\lambda(\text{W m}^{-1} \text{K}^{-1})$ è la conducibilità termica;
- ∇T è il gradiente di temperatura (K m^{-1}).

Il sensore si trova all'interno di una cella di carico, posizionata in un bagno termostatico per assicurare il controllo di temperatura durante la prova, ed è immerso nel liquido da misurare.

A questo punto una corrente elettrica continua passa attraverso il sensore che funge anche da sorgente di potenza termica. Il passaggio della corrente fa aumentare la temperatura del fluido che circonda il sensore di un valore compreso tra 1-2 K. L'aumento di temperatura fa sì che la prova avvenga in condizioni di

non stazionarietà.

Sotto queste ipotesi l'equazione della conducibilità termica in condizioni di tridimensionalità del flusso prevede la seguente equazione:

$$\frac{d^2T}{dx^2} + \frac{d^2T}{dy^2} + \frac{d^2T}{dz^2} = \frac{1}{k} \frac{d^2T}{dt} \quad (1.5)$$

dove T è la temperatura in (K) e t è il tempo in (s).

L'aumento di temperatura indotto dal sensore stesso porta ad un aumento di temperatura del fluido e conseguentemente un aumento della resistenza del sensore. L'andamento della temperatura sarà caratterizzato da un transitorio iniziale, ove questa aumenta repentinamente, per poi attestarsi ad un valore costante nell'intervallo di tempo considerato per la prova.

Il cambiamento di resistenza viene letto attraverso una modifica della tensione applicata ai suoi capi. La resistenza del sensore varia secondo la seguente legge:

$$R = R' + C * D(T) \quad (1.6)$$

dove:

- $R'(\Omega)$ è la resistenza prima del transitorio iniziale (ohm) ;
- D è una caratteristica del sensore;
- C è il coefficiente angolare, funzione della conducibilità e della potenza fornita dal sensore.

Dalla conoscenza del coefficiente angolare e del parametro D() si può quindi di calcolare la conducibilità operando una procedura iterativa che necessita della conoscenza del valore di densità e calore specifico necessari per calcolare il valore di diffusività.

La conducibilità è un parametro essenziale in tutti quegli utilizzi ove i nanofluidi vengono utilizzati come vettori di potenza termica. Molte correlazioni di utilizzo comune si basano sulla teoria della conducibilità di soluzioni omogenee, in particolare una delle prime equazioni utilizzate è quella elaborata da Maxwell [5]:

$$k_{nf} = k_f \left[1 + \frac{3(k_s - k_f) \phi}{(k_s + 2k_f) - (k_s - k_f) \phi} \right] \quad (1.7)$$

L'equazione considera particelle sferiche caratterizzate da una conducibilità termica k_s ($\text{W m}^{-1} \text{K}^{-1}$) in un fluido stazionario con conducibilità k_f ($\text{W m}^{-1} \text{K}^{-1}$),

dove ϕ rappresenta la frazione volumetrica di nanoparticelle.

Nel corso degli anni sono state tante le equazioni proposte le quali però hanno vari limiti, come per esempio il fatto di essere specifiche solo per alcune tipologie di nanofluidi oppure quello di valere solo entro certi di temperature o concentrazioni volumetriche.

Un esempio di equazione semi-empirica è quella di Coccia et al.[36]ottenuta raccogliendo un dataset di 239 punti, relativi a 11 nanofluidi. L' equazione:

$$\lambda_{nf} = \left[1 + a\phi^b \left(\frac{T}{T_{c,bf}} \right) \left(\frac{d_{np}}{a_0} \right)^c \left(\frac{\lambda_{np}}{\lambda_{bf}} \right)^e \right] \lambda_{bf} \quad (1.8)$$

ove:

- λ_{nf} la conduttività termica del fluido base in ($\text{W m}^{-1} \text{K}^{-1}$), :
- λ_{np} la conduttività termica della nanoparticella in ($\text{W m}^{-1} \text{K}^{-1}$),
- d il diametro medio delle nanoparticelle in (m),
- $T_{c,bf}$ la temperatura critica del fluido base in (K);
- ϕ è la concentrazione in volume;
- a_o, b, c, e costanti

ben si adatta a descrivere la conduttività termica di una vasta gamma di nanofluidi.

1.6.4 Viscosità

La viscosità descrive la resistenza interna di un fluido al flusso ed è una proprietà importante per tutte le applicazioni termiche che coinvolgono i fluidi [37] poiché quantifica la coesione interna del fluido.

Dal punto di vista quantitativo il significato della viscosità può essere spiegato considerando di porre, come in figura 1.17, un fluido fra due lastre parallele ciascuna di area A (m^2) distanti h (m); la piastra superiore viene sottoposta ad una forza tangenziale F (N) ottenuta mediante un peso [38].

A causa di tale forza tangenziale, la lastra superiore si muoverà verso destra con una certa velocità v (m/s) rispetto alla lastra inferiore mantenuta ferma.

Lo sforzo di taglio T esercitato sulla lastra cioè la forza per unità di superficie della lastra, F/A (N/m^2), risulta proporzionale alla velocità v di questa ed inversamente proporzionale alla distanza h tra le due lastre, tale che $T = F/A \propto v/h$. Il coefficiente di proporzionalità è la viscosità dinamica μ , tale che $T = \mu * (v/h)$. L'equazione può essere generalizzata a due strati adiacenti di fluido separati da una distanza dy , entrambi in movimento nella direzione x .

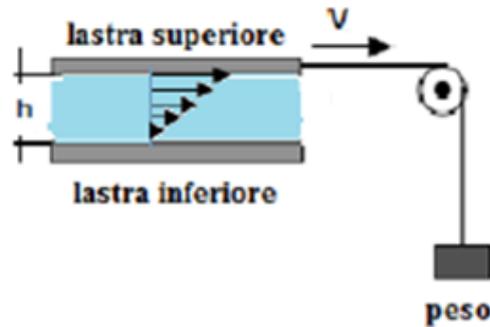


Figura 1.17: Flusso tra due lastre piane [38]

Se la differenza di velocità tra i due strati è dv , l'equazione precedente diventa:

$$T = \mu \left(\frac{dv}{dy} \right) \quad (1.9)$$

detta legge di Newton della viscosità, ove il termine dv/dy è detto velocità di deformazione tangenziale, o anche gradiente di velocità.

In base alla sua definizione matematica, la viscosità è dimensionalmente espressa da uno sforzo di taglio T , (espresso nel SI in N/m^2) e dalla velocità di deformazione tangenziale (in s^{-1}), per cui l'unità di misura della viscosità nel SI diventa:

$$[\mu] = \frac{N \cdot s}{m^2} = \frac{kg}{m \cdot s} = Pa \cdot s \quad (1.10)$$

La misura della viscosità è un parametro molto interessante da considerare in tutti i sistemi dove scorre un fluido all'interno di tubazioni.

L'aumento di viscosità, che potrebbe verificarsi con l'utilizzo dei nanofluidi, comporterebbe un incremento della potenza necessaria al pompaggio, compromettendo l'effettivo miglioramento in termini di scambio termico o di assorbimento della radiazione [16].

La misura sperimentale della viscosità può essere effettuata utilizzando diversi strumenti.

Dall'analisi degli articoli selezionati per la creazione del database, risulta che quelli maggiormente utilizzati sono viscosimetri (che misurano la viscosità newtoniana) e reometri (che misurano la viscosità non newtoniana).

La reologia è la scienza che studia le caratteristiche di deformazione, sotto l'azione di forze esterne, dei corpi solidi, e in particolare dello scorrimento dei fluidi e semifluidi in riferimento alle loro proprietà e condizioni (densità, viscosità, concentrazione, temperatura, forze applicate, ecc.) e ai loro rapporti con l'ambiente circostante (pareti del contenitore, loro qualità e forma) [39].

La reologia studia dunque il legame esistente tra lo sforzo di taglio applicato e il gradiente di velocità prodotto, differenziando il comportamento dei fluidi in varie categorie.

Quando il legame tra lo sforzo di taglio ed il gradiente di velocità è una costante, il fluido viene detto newtoniano. I gas, l'acqua, soluzioni acquose diluite sono fluidi newtoniani, come si vede in figura 1.18. Il comportamento è descritto dalla legge di Newton precedentemente ottenuta.

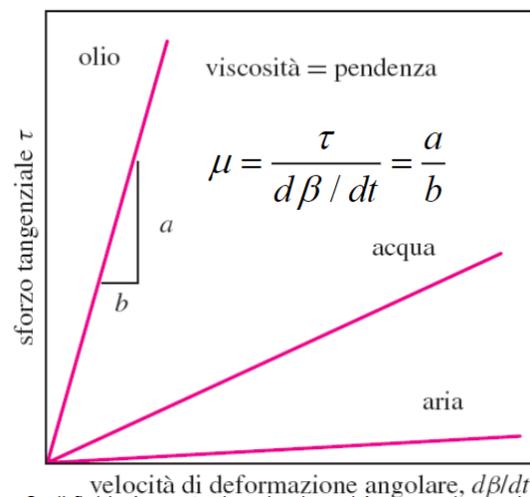


Figura 1.18: Vari fluidi newtoniani [40]

I fluidi, come si vede in figura 1.19, per i quali non esiste una proporzionalità costante tra sforzo di taglio e gradiente di velocità vengono definiti non newtoniani; tipici esempi sono le vernici, le colle, le gelatine, il sangue.

Tra questi possiamo annoverare:

- Fluidi pseudoplastici, nei quali la viscosità diminuisce all'aumentare del gradiente di velocità; è il comportamento tipico dei fluidi che contengono in sospensione molecole di peso molecolare elevato;
- Fluidi dilatanti, nei quali la viscosità aumenta all'aumentare della velocità di deformazione;
- Fluidi plastici alla Bingham, nei quali non si deformano sino a quando la tensione non supera un valore minimo.

La viscosità di fluidi newtoniani è misurata mediante i viscosimetri.

Il viscosimetro a capillare riportato in figura 1.20, sviluppato da Stokes, rappresenta il metodo classico di misura e consiste nel misurare il tempo che un fluido impiega a transitare attraverso un capillare di vetro di lunghezza nota. Questo

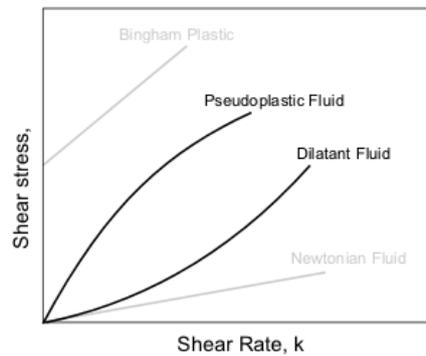


Figura 1.19: Vari fluidi non newtoniani [40]

metodo è tuttora utilizzato per la misurazione standard della viscosità dell'acqua e più in generale per i fluidi newtoniani. In condizioni ideali può avere una precisione dello 0,1 % circa, ma non è adatto alla misura in fluidi ad alta viscosità o contenenti particelle solide.



Figura 1.20: Viscosimetro capillare [41]

Il viscosimetro a rotazione (o "rotoviscosimetro") è costituito da un elemento rotante di forma cilindrica o sferica inserito in un contenitore cilindrico contenente il fluido di cui si vuole misurare la viscosità.

Quando l'elemento rotante viene posto in movimento, a causa della viscosità del fluido, si esercita una coppia di forze sul contenitore cilindrico. Dalla misura dell'intensità della coppia si può risalire con precisione alla viscosità del fluido.

Analizzando gli articoli è emerso che il viscosimetro maggiormente utilizzato è quello Brookfield, riportato in figura 1.21. Questo tipo di viscosimetro invece mi-

sura la forza (che è funzione della viscosità del fluido) necessaria per mantenere in rotazione un disco od un cilindro, a velocità angolare costante immerso nel fluido da misurare [42].



Figura 1.21: Viscosimetro Brookfield [43]

La viscosità di fluidi non-newtoniani è misurata mediante i rotometri, i quali sono classificati in rotazionali e non rotazionali. I reometri rotazionali sono caratterizzati da un moto relativo tra due superfici, le quali possono essere piani paralleli, cilindri coassiali, piatti conici o piatti paralleli.

Quelli non rotazionali sono invece caratterizzati da una differenza di pressione tra ingresso e uscita.

La configurazione più comune è quella piatto-cono. 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 [16].

Il gradiente di velocità è calcolato come:

$$\gamma = \frac{\partial v}{\partial h} \quad (1.11)$$

dove v (mm/s) è la velocità lineare del fluido e h (m) è la sua altezza. La velocità lineare è legata alla velocità angolare (ω) tramite la relazione $v = \omega * r$, dove r (mm) è il raggio del piatto e della base del cono; l'altezza h può essere espressa in come prodotto $r * tg(\alpha)$, dove α è l'angolo del cono. Dunque, la variazione di velocità risulta essere:

$$\gamma = \frac{\omega}{h} = \frac{\omega r}{r \tan \alpha} \quad (1.12)$$

Nel caso di angoli ridotti si può approssimare la tangente dell'angolo con l'angolo α stesso, tale che: $\gamma = \omega/\alpha$

La coppia agente sul piatto, sapendo che la variazione di velocità è costante, è calcolata come:

$$M = \int_0^r \tau r 2\pi r dr = \frac{2}{3} \pi r^3 T \quad (1.13)$$

dove T (MPa) è lo sforzo di taglio. La viscosità è definita come il rapporto tra la deformazione e la variazione di velocità rispetto allo spessore di liquido. Ricavando la deformazione dall'equazione precedente e dividendo per la velocità si ricava l'equazione della viscosità dinamica fornita dallo strumento:

$$\mu = \frac{3M\alpha}{2\pi r^3 \omega} \quad (1.14)$$

1.6.5 Coefficiente di scambio termico

Un ulteriore parametro che caratterizza le proprietà di scambio termico è il coefficiente di scambio termico convettivo in convezione forzata entro i condotti. Il coefficiente di scambio termico convettivo è definito come [16]:

$$h = q/(T_p - T_f) \quad (1.15)$$

dove q (W m^{-2}) è il flusso termico, T_p (K) è la temperatura di parete, T_f (K) è la temperatura del fluido indisturbato o di miscelamento adiabatico.

L'apparato sperimentale per la determinazione del coefficiente di scambio termico, come mostrato in figura 1.22, è costituito da [32]:

- una pompa;
- uno Scambiatore a piastre (collegato ad un chiller per il raffreddamento);
- Un misuratore di portata e densità;
- Sezione di misura.

La temperatura del fluido è misurata mediante due termoresistenze poste all'ingresso ed all'uscita della sezione di misura mentre la temperatura di parete è misurata ponendo delle termocoppie lungo tutta la lunghezza della stessa. Sulla sezione del tubo sono avvolte otto resistenze scaldanti a filo, in grado di garantire un flusso specifico di calore costante lungo tutta la lunghezza del tubo.

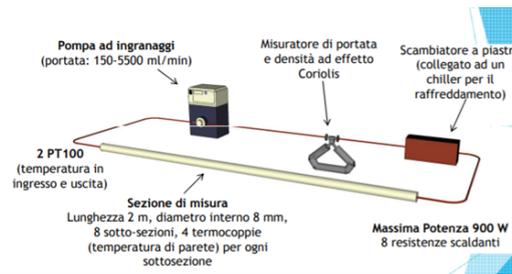


Figura 1.22: Schema apparato sperimentale [32]

1.7 Applicazioni

Guardando alle possibili applicazioni dei nanofluidi si apre un ampio ventaglio di possibilità, le quali spaziano dal settore del raffreddamento a quello del riscaldamento, dal settore dei trasporti a quello medico, fino ad arrivare al settore delle energie rinnovabili.

L'industria dei trasporti potrebbe beneficiare in misura notevole dell'elevata conducibilità termica offerta dai nanofluidi. Dalla progettazione di motori, pompe, radiatori e altri componenti più piccoli e leggeri deriverebbero veicoli più leggeri, che lavorano a temperatura più basse con conseguente riduzione dei consumi di combustibile, maggiore efficienza energetica e riduzione di inquinanti.

Infatti, secondo uno studio condotto da M. Raja ed al.[37] utilizzando il nanofluido denominato "Al₂O₃/water" come liquido di raffreddamento nel motore ad accensione spontanea si riuscirebbe ad ottenere un aumento del coefficiente di scambio termico globale pari circa al 28 % (confrontando i risultati con quelli ottenuti utilizzando acqua distillata) ed una riduzione dell'emissione di NO₂ pari circa al 12%. Il Biossido di Azoto (NO₂) svolge un ruolo fondamentale nella formazione dello smog fotochimico in quanto è l'intermediario per la produzione di pericolosi inquinanti secondari come l'ozono, l'acido nitrico e l'acido nitroso. Questi, una volta formati, possono depositarsi sul suolo per via umida (ad esempio mediante le piogge acide) o secca provocando danni alla vegetazione e agli edifici.

La corsa allo sviluppo tecnologico moderno ha portato ad un'evoluzione della cultura, della società e dell'economia molto forti. Questo ha inciso in maniera decisiva sullo stile di vita delle persone, sulle loro abitudini sui loro consumi e sul loro modo di socializzare [44].

In questo processo l'energia assume un ruolo fondamentale. Il crescente fabbisogno energetico pro-capite ed il lento ma inesorabile consumo delle fonti non rinnovabili di energia hanno condotto l'uomo sia a ricercare nuove fonti di energia sia a migliorare le prestazioni dei dispositivi attualmente disponibili, in modo da poter meglio sfruttare l'energia disponibile con prodotti e servizi che, a pari risultati, siano più parchi di risorse e per questo detti a più alta efficienza energe-

tica. Migliorare l'efficienza energetica significa quindi ottenere lo stesso risultato, diminuendo l'energia impiegata e conseguendo in tal modo un risparmio di risorse impiegate.

L'efficienza energetica è il rapporto quantitativo e misurabile tra un risultato, realizzato con un macchinario o un processo, e l'energia impiegata per ottenerlo:

$$\eta = E_{in}/E_{out} \quad (1.16)$$

Il confine tra ciò che è qualificabile come efficienza energetica, e ciò che non lo è, può risultare alquanto lasco. Alcuni esempi banali: una stanza con pareti bianche (rispetto a quelle scure) migliora di fatto l'efficienza energetica per l'illuminazione artificiale poiché si ottiene maggior luce diffusa; un frigorifero che impieghi pareti spesse e quindi più isolate ha dispersioni termiche ridotte e perciò un'aumentata efficienza. In entrambi i casi è da chiedersi se tali interventi siano davvero qualificabili come efficientamento, o se sia più corretto - e forse più produttivo - cambiare sorgente luminosa o adottare un sistema di raffreddamento meglio progettato. In generale tutti gli espedienti che riducono le perdite di energia ricadono nel quadro dell'efficienza energetica, ma non è assicurato che a ciò corrisponda un fattore percentuale di efficienza [45].

È soprattutto il settore energetico quello ove i nanofluidi trovano maggiore impiego, essendo utilizzati come fluido termovettore nei collettori solari e negli scambiatori di calore al fine di effettuare interventi di efficienza energetica.

Gli scambiatori di calore sono sistemi aperti che vengono utilizzati per scambiare calore fra due fluidi a diversa temperatura [46]. Lo scambio termico tra i due fluidi avviene solitamente attraverso una parete metallica che separa gli stessi. Lo scambio termico è garantito dai meccanismi di conduzione attraverso la parete e di convezione in ciascun fluido.

Classici scambiatori di calore sono i "tubo in tubo", riportati in figura 1.23, i quali sono costituiti da due tubi concentrici in cui passano due liquidi a temperature diverse. La loro superficie è costituita rispettivamente per il tubo più interno da una parete di metallo termoconvettore mentre per quello più esterno da un materiale termoisolante. Lo scambio di calore può avvenire in equicorrente (quando i due fluidi hanno stesso verso di scorrimento) oppure in controcorrente (quando i due liquidi hanno verso opposto).

Il flusso termico scambiato è dato dalla relazione: $Q = h a T_m$

ove h ($\text{W m}^{-2} \text{K}^{-1}$) è il coefficiente di scambio termico globale, A (m^2) è l'area dello scambiatore e ΔT (K) è la differenza di temperatura.

Nell'ottica dell'efficientamento energetico si cerca di diminuire le dimensioni degli scambiatori di calore al fine di abbassare la carica di refrigerante in esso contenuta. Da tempo in ambito europeo sono in elaborazione documenti riguardanti

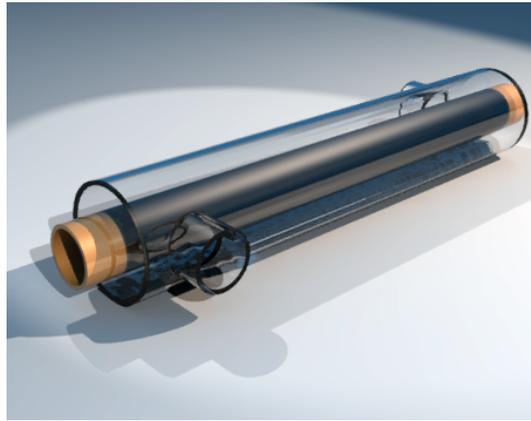


Figura 1.23: Scambiatore a doppio tubo [47]



Figura 1.24: Scambiatore a tubo alettato [48]

limitazioni nell'impiego dei gas fluorurati, e in particolare gli idrofluorocarburi HFC, i perfluorocarburi HC e l'esaffluoruro di zolfo (S6), a causa del loro elevato valore dell'indice di effetto serra GWP [49].

Dispositivi più piccoli ed efficienti permettono infatti di ridurre il consumo energetico. Scambiatori di calore a micro-canali o con tubi microalettati, mostrati in figura 1.24, sono le soluzioni più interessanti per migliorare l'efficienza [50], anche se queste tecnologie sono probabilmente al loro limite superiore di sviluppo. Una nuova opportunità per aumentare notevolmente lo scambio termico può tuttavia essere fornita dal miglioramento delle prestazioni del fluido operativo. Vari studi hanno dimostrato come nei nanofluidi il coefficiente di scambio termico globale sia più elevato rispetto a quello del singolo fluido base e ciò spiega il loro impiego in tale settore.

Un collettore solare, come si vede in figura 1.25, è un impianto composto da più componenti il cui scopo è quello di convertire l'energia solare in calore. I collettori solari tradizionali sono del tipo "flat plate", ovvero a piastra piana. Un collettore solare solitamente è composto dalle seguenti parti fondamentali [44]:

- Copertura in vetro;
- Condotti, nei quali passa il fluido termo-vettore. Solitamente si tratta di una tubatura che fa da serpentina, in modo che la piastra scambi calore in modo ottimale con il fluido,
- Isolante, che viene messo ai contorni del collettore, soprattutto sul fondo, in modo da minimizzare le perdite termiche per conduzione e convezione;
- Telaio, che è la parte di supporto del collettore che ha la peculiarità di dover essere resistente in modo tale da proteggere le parti interne del collettore stesso;
- Piastra superficiale : di solito si utilizza una superficie selettiva, con bassa emissione ed altamente assorbente, in modo che la maggior parte della radiazione venga sfruttata, e convertita in modo efficiente in calore.

Il collettore solare piano tradizionale, sfruttando la radiazione incidente del sole, per avere alto rendimento deve essere installato con orientamento diretto verso l'equatore, in particolare a sud nel caso dell'emisfero settentrionale e a nord nel caso dell'emisfero australe. L'angolo d'inclinazione ottimale, invece dev'essere uguale alla latitudine del luogo in cui si sta analizzando l'installazione futura dell'impianto, con delle variazioni di 10-15° a seconda delle diverse condizioni.

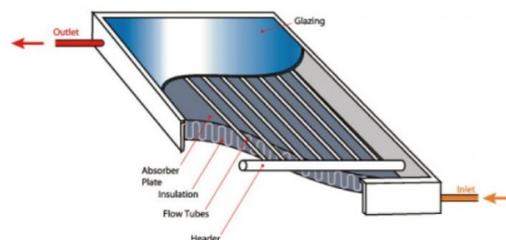


Figura 1.25: Collettore solare tradizionale [51]

Altre configurazioni disponibili sono [44][30]:

- A tubo sottovuoto, riportati in figura 1.26, che riescono a garantire un effetto utile maggiore rispetto ai collettori tradizionali piani soprattutto in regime di bassa irradianza;
- Collettori a parabole lineari, dotati di specchi parabolici che sfruttano la convergenza della radiazione solare nel fuoco della parabola, che coincide con il ricevitore;

- Collettori a disco parabolico, riportati in figura 1.27: sono tra gli impianti a concentrazione con fattore di concentrazione più elevato, possono raggiungere temperature elevatissime (oltre 1500 °C) ed hanno la caratteristica fondamentale che seguono la luce del sole tramite sistemi di inseguimento.



Figura 1.26: Collettore a tubi sottovuoto [52]



Figura 1.27: Collettore a disco parabolico [53]

I nanofluidi possono essere usati come fluidi termovettori nei collettori solari per aumentare l'assorbimento della potenza termica dalla radiazione solare, con lo scopo di raggiungere temperature di esercizio più elevate e di ridurre la portata dei fluidi e la potenza di pompaggio nei circuiti idraulici. In particolare, l'uso dei nanofluidi potrebbe risultare estremamente vantaggioso nelle applicazioni ad alta temperatura (maggiori di 700 K), dove l'uso dei tradizionali fluidi termovettore non è proponibile.

Emerge da questa panoramica la versatilità dei nanofluidi le cui applicazioni possono spaziare tra vari settori apparentemente sconnessi.

Capitolo 2

Raccolta ed analisi dei dati

Come visto nel capitolo precedente, l'efficienza dei sistemi energetici può essere incrementata in molteplici modi.

Uno di questi consiste nell'adottare fluidi termovettori con proprietà termofisiche migliori in modo tale da aumentare il coefficiente di scambio termico convettivo. I nanofluidi quindi hanno un'elevata importanza nell'ottica dell'efficientamento energetico; di conseguenza diviene essenziale effettuare stime corrette ed affidabili delle loro proprietà termofisiche.

In tale capitolo sono inizialmente esposti i criteri di selezione degli articoli disponibili in letteratura, al fine di realizzare un database riguardante la viscosità dinamica dei nanofluidi in modo tale da analizzare tale proprietà, di ardua stima, mediante un'analisi nella quale sono stati confrontati i risultati ottenibili mediante equazioni e modelli disponibili in letteratura con i dati sperimentali forniti dai ricercatori nei vari articoli analizzati. Segue poi un'analisi degli articoli utilizzati, volta a fornire dettagli sulle misurazioni sperimentali.

2.1 Ricerca degli articoli disponibili in letteratura

Il primo passo per la realizzazione del database è stato quello di cercare articoli, disponibili in letteratura, nei quali effettivamente fossero presenti dati sperimentali o regressioni (basate su esperimenti) riguardanti tale proprietà. Durante tale attività di ricerca sono sorte diverse problematiche.

Tra queste sicuramente spicca il fatto che, sebbene in letteratura siano disponibili migliaia di articoli riguardanti i nanofluidi e le loro proprietà, la maggior parte di questi risulta essere inutilizzabile a causa di:

- Mancanza di dati;
- Presenza di soli grafici;
- Imprecisione dei risultati;

- Unità di misura mancanti;
- Assenza delle equazioni utilizzate per ottenere i risultati proposti nell'articolo.

Altra grande problematica riscontrata risulta essere quella relativa al fatto che in molte ricerche non sia stata effettuata un'analisi corretta della stabilità dei nanofluidi ottenuti. Di conseguenza non tutti gli articoli analizzati sono stati poi selezionati.

Sulla base delle problematiche esposte i criteri di selezione sono stati:

- Presenza di tabelle contenenti dati sulla viscosità dinamica;
- Analisi esaustiva della stabilità;
- Presenza di equazioni modello utilizzate per confrontare i valori ottenuti con prove sperimentali con i valori ottenibili mediante modelli;
- Presenza di regressioni.

2.2 Il database

Il database realizzato raccoglie informazioni riguardanti la viscosità dinamica di 62 diversi nanofluidi, per un totale di 2006 punti. Sono stati selezionati gli articoli ove il fluido base era:

- Acqua;
- Glicole etilenico;
- Glicole propilenico;
- Miscele di acqua-glicole (etilenico e propilenico);

Trascurando quelli ove esso era ad esempio glicerolo, paraffina, olio motore.

Tale scelta deriva essenzialmente dal fatto che i fluidi selezionati sono quelli di maggior impiego nel settore energetico.

Analizzando il database, risulta che la maggior parte dei nanofluidi analizzati (26) ha come fluido base l'acqua e che le nanoparticelle presenti sono molto varie sia in termini di tipologia (ossidi metallici, metalli puri, nanotubi e nanocorni di carbonio, ibridi) sia in termini di dimensioni delle stesse.

2.3 Analisi degli articoli

In questa sezione è riportato un elenco, suddiviso in funzione dei fluidi base e delle nanoparticelle, volto a fornire dettagli sulle misurazioni sperimentali, ad esempio metodi di preparazione, stabilità e accuratezza.

2.3.1 Acqua (H₂O)

H₂O + Ag Khosravi Bizhaem et al.[54] hanno preparato il nanofluido disperdendo in acqua una percentuale in massa di argento pari a 0.2%, corrispondente a una percentuale in volume dello 0.019%. I campioni ottenuti sono stati sottoposti ad ultrasuonificazione, al fine di eliminare eventuali aggregazioni di nanoparticelle. La viscosità è stata misurata a varie temperature (20-40-60 °C) utilizzando lo strumento “Brookfield viscometer LVDV-II+ Pro” con un’incertezza di misura del $\pm 5\%$.

L. Colla [55] ha preparato tale nanofluido sviluppando una procedura particolare, che comporta una sintesi in un’unica fase delle nanoparticelle a cui segue la loro precipitazione e la successiva ri-dispersione nel fluido di base. La stabilità del nanofluido è stata confermata misurando il potenziale zeta, pari a -28mV, ed il pH, pari a 6.9.

H₂O + Al₂O₃ Elcioglu et al.[56] hanno preparato il nanofluido disperdendo in acqua le nanoparticelle ed ottenendo 3 diverse concentrazioni volumetriche (1,2,3%); per ogni concentrazione volumetrica sono stati ottenuti due campioni, il primo utilizzando nanoparticelle con un diametro medio pari a 10 ± 5 nm e l’altro con 30 ± 5 nm. La stabilità del nanofluido è stata migliorata sottoponendo ogni campione ad ultrasuonificazione per circa 2 minuti. Il potenziale zeta misurato è di circa 49mV per il primo set di campioni e 48mV per il secondo.

Hashemzadeh Hormozi [57] hanno invece ottenuto il nanofluido disperdendo in acqua varie concentrazioni volumetriche, 0.2-0.5-1-1.5-2%, di ossido di alluminio. Durante la preparazione i campioni sono stati sottoposti a ultrasuonificazione per 60 minuti e posti in un agitatore magnetico (tecnica del ball milling method) per 30 minuti al fine di migliorare la stabilità. La viscosità è stata misurata a diverse temperature (10-20-30-40 °C) mediante il viscosimetro “Brookfield DV3T”.

Nair et al.[58] hanno preparato il nanofluido, con la tecnica two-step, disperdendo varie concentrazioni volumetriche, 0.5-1-1.5-2-2.5%, in acqua. I campioni sono stati sottoposti ad ultrasuonificazione per 4 ore. Mediante lo strumento “Malvern Zetasizer Nano ZS” è stato determinato che il potenziale zeta era pari a 35.1 mV, mentre il pH era pari a 4.3.

Nella pubblicazione di Tertsinidou et al. [59] sono considerati due casi separati. Nel primo caso, per valutare l’effetto della sonificazione, sono state utilizzate particelle di diametro medio pari a 5 nm disperse col metodo two-step in acqua. Nel secondo caso, per valutare l’effetto sul nanofluido del surfattante PVP sono state

disperse in acqua particelle di diametro medio pari a 10 nm con l'1% in massa di PVP.

Coccia et al.[60] hanno preparato il nanofluido disperdendo in acqua varie concentrazioni volumetriche di ossido di alluminio. I campioni ottenuti sono stati sottoposti ad ultrasuonificazione e risultavano stabili.

Nguyen et al.[61] hanno ottenuto il nanofluido disperdendo particelle di diametro pari a 36 nm e 47 nm in acqua, ottenendo concentrazioni in peso pari a 14-15-22%. I campioni ottenuti sono risultati stabili anche circa dopo un mese dalla loro realizzazione. La viscosità è stata misurata col viscosimetro "ViscoLab450" con un'incertezze del ± 1 %.

Dehghani et al.[62] hanno invece utilizzata nanoparticelle con un diametro variabile tra 10 nm e 60 nm, disperdendole in acqua in modo da ottenere concentrazione in massa variabile da 0.1% a 5%. Al fine di eliminare eventuali aggregazioni di nanoparticelle, i campioni sono stati ultrasuonificati tre volte per 20 minuti, con un intervallo di 5 minuti tra un ciclo e l'altro. La viscosità è stata valutata a valori differenti di shear rate, pari a 2.6, 3.5, 4.8, 6.1, 6.9, 11.8, 14.2, 19.4, 36.0, 53.9, 64.6 (s^{-1}).

H2O + Al2O3-SiO2 Moldoveanu et al.[63] hanno ottenuto tale nanofluido ibrido disperdendo in acqua 2 diverse concentrazioni di Al2O3-SiO2, la prima con lo 0.5% di Al2O3 e 0.5% di SiO2, la seconda con lo 0.5% di Al2O3 e l'1.5% di SiO2. Inizialmente sono stati preparati i singoli nanofluidi disperdendo, col metodo two step, nanoparticelle di Al2O3 ($d = 45nm$) e SiO2 ($d = 20nm$) in acqua. Successivamente sono stati uniti-ottenendo le due concentrazioni differenti e sonificati per 30 min.

Nello studio di Shamim Hashemzadeh et al.[57] il nanofluido ibrido con un rapporto di miscelazione pari a 50:50 è ottenuto con la stessa metodologia di H2O + Al2O3.

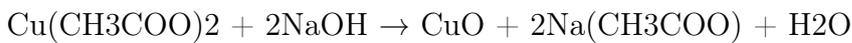
H2O + Al2O3-CuO Zufar et al.[64] hanno ottenuto tale nanofluido ibrido disperdendo in acqua, col metodo 2 step, le nanoparticelle Al2O3 e CuO, con un rapporto di miscelazione pari a 50:50, ottenendo una concentrazione in peso pari a 0.1%. i campioni sono stati poi ultrasuonificati per 360 minuti al fine di migliorare la stabilità. La viscosità è stata misurata mediante lo strumento "Brookfield LVDV Ultra Rheometer", con un' incertezza del ± 5 %.

H2O + Au Colla [55] ha utilizzato nanofluidi preparati dai laboratori ISTECCNR di Faenza, con concentrazioni in massa pari a 0.02%, 0.05% ed 1%. L'analisi di stabilità ha condotto però all'esclusione di quello con la concentrazione in massa pari a 1%, risultato eccessivamente instabile. La viscosità dinamica è stata misurata variando la temperatura tra 10 °C e 70 °C, in step di 10 °C.

Coccia et al.[60] hanno preparato il nanofluido con la stessa metodologia di H2O + Al2O3.

H2O + CuO Nair et al. [58] hanno preparato il nanofluido con la stessa metodologia di H2O + Al2O3.

Pastoriza-Gallego et al. [65] hanno misurato la viscosità dinamica di tale nanofluido con concentrazione in massa nel range 1-5%. Hanno ottenuto due set differenti di campioni. Nel primo, denominato S1, il CuO ($d = 23-37$ nm) è stato acquistato dall'azienda Nanoarch; nel secondo, denominato S2, la nanoparticella ($d = 11$ nm) è stata ottenuta con il metodo a precipitazione rapida. La procedura utilizzata per ottenere il nanofluido è quella proposta da Zhu [66][50], la quale prevede di far reagire acetato di rame ed idrossido di sodio ottenendo acqua, ossido di rame e acetato di sodio:



Dopo esser stata raffreddato a temperatura ambiente, il precipitato è centrifugato, lavato una volta con miscela acqua/etanolo e tre volte con etanolo assoluto, ed essiccato a temperatura ambiente.

Nguyen et al. [61] hanno seguito la stessa metodologia di H2O + Al2O3.

H2O + Diamond Alrashed et al.[67] hanno ottenuto tale nanofluido disperdendo, con il metodo two step e senza aggiungere surfattanti, nanoparticelle di diamante di diametro pari a 3-6 nm in acqua.

Successivamente i campioni sono stati sottoposti ad ultrasuonificazione ed omogeneizzazione per circa 30 minuti, ottenendo una sospensione omogenea, evitando l'agglomerazione delle particelle nonché un fluido stabile a lungo termine.

H2O + Fe2O3 Al-Wadhahi et al.[68] hanno ottenuto il nanofluido disperdendo in acqua, mediante metodo laser, varie tipologie di ossido di ferro, caratterizzate da tre diversi diametri medi delle particelle, pari a 5, 10, 30 nm. Tutti i campioni sono stati ultrasuonificati per circa due ore, per migliorarne stabilità ed omogeneità.

Nello studio condotto da Colla et al.[69], il nanofluido è costituito da particelle di ematite monodisperse in acqua deionizzata tale da ottenere due diverse composizioni in massa, pari a 5% e 10%. Tutti i campioni sono stati successivamente ultrasuonificati per circa un'ora ; non sono stati usati disperdenti durante la preparazione. Il potenziale zeta è stato misurato pari a +56 mV per i campioni al 5% e +57 mV per quelli al 10%. Il pH delle due soluzioni è rispettivamente pari a 3.45 e 3.33.

H2O + Fe3O4 Nello studio condotto da Zhang et al.[70] il nanofluido è stato ottenuto disperdendo, col metodo two step, particelle di Fe3O4 ($d = 50$ nm) in acqua, realizzando una soluzione con una concentrazione di volume pari a 1%. La viscosità è stata analizzata nel range di temperatura 25-65 °C.

H₂O + Fe-Si Huminic et al.[71] hanno ottenuto il nanofluido inserendo lentamente le nanoparticelle di ferro e silicio in acqua; per ottenere sospensioni omogenee sono stati utilizzati un dispersore a ultrasuoni (UIP 1000-hd Ultrasonic Homogenizer) e un'asta sottile vibrante (per 5 minuti). Le sospensioni preparate sono state sottoposte ad ultrasuonificazione per 30 minuti. Infine, sono state preparate tre diverse sospensioni (250 ml ciascuna) contenenti nanoparticelle di Fe-Si (rispettivamente 2,5, 5,0 e 10 g/l). Il potenziale zeta è stato misurato, rispettivamente per le tre diverse sospensioni, pari a -72.2 mV, -71.5 mV ed -73.1 mV.

H₂O + fGnP P.Vallejo et al.[72] hanno ottenuto il suddetto nanofluido disperdendo in acqua, col metodo two step, nanopiastrine di grafene funzionalizzata con acido solfonico (fGnP) caratterizzate da altezze per strato tra 2 e 18 nm e lunghezza e larghezza pari circa a 530 nm. Tutti i campioni sono stati ultrasuonificati. Il potenziale zeta è stato misurato pari a -57.1mV.

H₂O + GO Il nanofluido è stato preparato da Bizhaem et al.[54] seguendo la stessa metodologia di H₂O + Ag, utilizzando nanoparticelle di GO con diametro pari a 20-100 nm.

H₂O + GO-SiO₂ Nello studio condotto da Ranjbarzadeh et al. [73] il nanofluido è stato ottenuto combinando con acqua, col metodo two step, ossido di grafene e di ossido di silicio, con rapporto volumetrico di 50:50. Le nanoparticelle di ossido di silicio e di ossido di grafene mostrano una stabilità accettabile in ambienti alcalini separati (pH > 7). Pertanto, dopo aver regolato il pH del fluido di base, le nanoparticelle sono state aggiunte al fluido per un'ora utilizzando un miscelatore magnetico RET BASIC.

Dopo aver mescolato le nanoparticelle con il fluido di base, al fine di migliorare la stabilità del nanofluido, i campioni sono stati sottoposti a processi chimici, magnetici e ultrasonici.

H₂O + Grafene Majid Al-Wadhahi et al.[68] hanno utilizzato nanoparticelle di diametro compreso tra 1 e 12 nm. La metodologia di preparazione è la medesima di Fe₂O₃+H₂O; la soluzione ottenuta presenta l'1% di frazione di peso.

H₂O + Grafite A.S.Dalkilic et al. [74] hanno preparato il nanofluido disperdendo in acqua nanoparticelle di grafite (diametro medio 8 nm) ottenendo quattro diverse miscele, caratterizzate dalle concentrazioni volumetriche 0.5-1-1.5-2%. La stabilità dei nanofluidi è stata confermata misurando un potenziale zeta pari a 70 mV.

H₂O + MWCNT Tertsinidou et al.[59] hanno utilizzato nanotubi di carbonio con un diametro tra 5-15 nm. La metodologia di produzione è la medesima

di H₂O + Al₂O₃. Hamed Khosravi-Bizhaem et al.[54] hanno preparato il nanofluido disperdendo in acqua una percentuale in massa di MWCNT (acquistato da Research Institute of Petroleum Industry) pari a 0.2%, corrispondente a una percentuale in volume dello 0.105%. Altre considerazioni sono analoghe ad H₂O+Au ed H₂O+GO.

Alrashed et al.[67] hanno utilizzato una particolare procedura per ottenere quattro diverse concentrazioni volumetriche, pari a 0.02%, 0.08%, 0.1% e 0.2%. Dopo aver disperso le nanoparticelle di MWCNTs (diametro 8-15 nm) in acqua è stato utilizzato un agitatore magnetico per incrementare la dispersione dei nanotubi; successivamente i campioni sono stati sottoposti ad omogenizzazione per circa 30 minuti, per migliorare la dispersione dei MWCNTS nel fluido di base e per garantire la stabilità colloidale.

H₂O + ND-Fe₃O₄ Sundar et al.[75] hanno ottenuto il nanofluido disperdendo in acqua, col metodo two step, nanoparticelle della molecola ibrida ND-Fe₃O₄ (diametro 21nm) ottenuta in laboratorio mediante la tecnica della “crescita in situ” e co-precipitazione chimica. I campioni sono stati caratterizzati mediante la tecnica X-ray diffraction (XRD) al fine di analizzarne le proprietà ottiche. Il potenziale zeta è stato misurato pari a -34.6 mV. La viscosità è stata misurata col viscosimetro “AD vibro-viscometer”. Il viscosimetro misura la viscosità nell’intervallo 0,3-10.000 (mPas) con una precisione di ± 0,01 (mPas).

H₂O + ND-Ni In un altro studio condotto da Sundar et al. [76] la molecola ibrida ND-Ni è stata ottenuta analogamente a ND-Fe₃O₄. I nanofluidi ibridi sono stati preparati disperdendo 51,75 g e 155,56 g di nanoparticelle ND-Ni in 13 litri di acqua distillata per ottenere concentrazioni volumetriche rispettivamente dello 0,1% e dello 0,3%. Mediante l’analisi ottica dei nanofluidi, tecnica XRD, il diametro misurato è stato di 4.5 nm.

H₂O + rGo Yu et al.[77] hanno analizzato il comportamento reologico di un nanofluido a base acquosa contenente nanoparticelle ridotte di ossido di grafene (diametro 10 nm). L’analisi è stata eseguita nell’intervallo di concentrazione di 1,0-5,0 (mg/ml) e shear rate di 12,23, 24,46, 36,69, 61,15, 73,38, e 122,3 (s⁻¹) a 25-50 °C. La viscosità è stata misurato col viscosimetro DV2T (BROOKFIELD) con un errore del ±5%.

H₂O + SiO₂ Hashemzadeh Hormozi [57] hanno utilizzato la stessa metodologia di preparazione e caratterizzazione di H₂O + Al₂O₃.

H₂O + SiO₂-CuO Zufar et al.[64] hanno ottenuto il nanofluido con la stessa metodologia di H₂O + Al₂O₃-CuO.

H₂O + SWCNH Bobbo et al. [78] hanno ottenuto il nanofluido disperden-

do in acqua, col metodo two step, nanoparticelle di SWCNH di diverso diametro (120 nm, 140 nm, 188 nm) ottenendo tre differenti concentrazioni in massa, rispettivamente 0.01%, 0.1%, 1%. Al fine di migliorarne la stabilità i campioni sono stati sottoposti a processo di omogenizzazione. La viscosità è stata misurata mediante il reometro rotazionale AR-G2. Il potenziale zeta è stato misurato pari a 56 mV.

H₂O + TiO₂ Duangthongsuk et al.[79] hanno preparato il nanofluido disperdendo in acqua, col metodo two step, nanoparticelle di ossido di titanio (diametro 21 nm). Nel loro studio la viscosità dinamica è stata misurata mediante il reometro rotazionale Bohlin. Sono state analizzate miscele con concentrazioni volumetriche di 0,2, 0,6, 1,0, 1,5 e 2,0% con valori di pH rispettivamente di 7,5, 7,1, 7,0, 6,8 e 6,5.

Tertsinidou et al.[59][43] hanno preparato il nanofluido con la medesima metodologia di H₂O + Al₂O₃.

Fedele et al.[80] [63] hanno preparato il nanofluido di disperdendo in acqua, col metodo two step, nanoparticelle di ossido di titanio (diametro 40 nm). Sono state analizzate miscele con concentrazioni volumetriche di 1-10-20-35% con valori di pH rispettivamente di 3.07, 2.34, 2.24 e 1.86. Il potenziale zeta è stato misurato pari circa a 55 mV per tutti i nanofluidi.

Bobbo et al.[78] hanno preparato il nanofluido con la stessa metodologia di H₂O + SWCNH. Le nanoparticelle di TiO₂ utilizzate presentano un diametro pari a 132 nm. Il potenziale zeta è stato misurato pari circa a 40 mV per ogni miscela analizzata(0.01-0.1-1% wt).

H₂O + WO₃ Dehghan et al.[62] hanno preparato il nanofluido con la stessa metodologia di H₂O + Al₂O₃. Le nanoparticelle analizzate hanno un diametro minima pari a 10 nm ed uno massimo di 40 nm. Sono state ottenute quattro diverse concentrazioni in massa, pari a 0.1%, 0.5%, 1%, 5%. La stabilità delle miscele è stata analizzata misurando il potenziale zeta, pari circa a -40 mV per ogni nanofluido.

H₂O + ZnO-Ag Ruhani et al.[81] hanno preparato il nanofluido disperdendo in acqua, col metodo two step, nanoparticelle (diametro medio 60 nm) di ossido di zinco e argento con rapporto volumetrico di 50:50, ottenendo sei differenti miscele con concentrazione in massa pari a 0.125%, 0.25%, 0.5%, 1%, 1.5%, 2%. Successivamente i campioni sono stati sottoposti ad ultrasuonificazione e miscelazione magnetica. I nanofluidi ottenuti sono risultati estremamente stabili (potenziale zeta pari a 70 mV).

H₂O + ZnO Colla et al.[82] hanno ottenuto il nanofluido col metodo two step, disperdendo in acqua nanoparticelle di ossido di zinco con diametri variabili tra 59 nm e 63 nm. Le miscele analizzate sono state quelle con la concentrazione in

peso pari al 5% e al 10% a cui corrispondono valori di potenziale zeta pari a 48 mV e 47 mV nonché pH di 7.3 e 7.5 rispettivamente.

2.3.2 Glicole etilenico (EG)

EG + Ag Zadeh et al.[83] hanno condotto lo studio di tale nanofluido analizzando sei frazioni volumetriche differenti, pari a 0.25-0.5-0.75-1-1.5-2%. Per garantire un'adeguata dispersione e stabilità del nanofluido, è stato aggiunto un tensioattivo al fluido base, il quale è stato mescolato con un miscelatore magnetico per 30 minuti.

Successivamente sono state aggiunte le nanoparticelle di Ag (diametro medio pari a 40 nm) ed è stata portata avanti la miscelazione fino a raggiungere la sospensione completa delle nanoparticelle, ottenendo una miscela colloidale stabile. Per evitare il raggruppamento delle particelle, ogni campione è stato sottoposto ad un processo di agitazione ad ultrasuoni per 30 minuti.

EG + Al₂O₃ Gallego et al. [84] hanno preparato il nanofluido disperdendo in glicole etilenico, col metodo two step, nanoparticelle di ossido d'alluminio (diametro medio pari a 40 nm) ottenendo sei diverse miscele, caratterizzate dalle concentrazioni volumetriche 0.5%, 1%, 1.5%, 2.1%, 3.1%, 4.8%, 6.6%.

Tutti i prodotti sono stati utilizzati senza alcuna depurazione e non sono stati utilizzati disperdenti o tensioattivi per stabilizzare i campioni.

EG + CeO₂ Saeedi et al.[85] hanno esaminato la viscosità dinamica di tale nanofluido considerando sei frazioni volumetriche, pari a 0.05%, 0.1%, 0.2%, 0.4%, 0.8% e 1.2%. Il nanofluido è stato preparato con la tecnica two step, disperdendo nanoparticelle di diametro compreso fra 10-30 nm.

La soluzione è stata dapprima mescolata con un agitatore magnetico per due ore; successivamente essa è stata ultrasonificata per 6 ore, al fine di aumentare la stabilità della soluzione. Il pH della soluzione è stato misurato pari circa a 6-7.5.

EG + Co₃O₄ Mariano et al. [86] hanno preparato il nanofluido col metodo two step, disperdendo in glicole etilenico nanoparticelle di ossido di cobalto (diametro 10-24 nm) al fine di ottenere cinque diverse miscele con concentrazioni in massa pari a 5%, 10%, 15%, 20% e 25%, a cui rispettivamente corrispondono le concentrazioni in volume pari a 0.9%, 2.1%, 3.1%, 4.3% e 5.7%. La stabilità è stata aumentata sottoponendo i campioni a cicli di ultrasonificazione.

EG + CuO Esfe et al.[87] hanno preparato il nanofluido col metodo two step, utilizzando successivamente le tecniche di ultrasonificazione ed omogenizzazione

per aumentarne la stabilità. La viscosità è stata misurata mediante il viscosimetro Brookfield a concentrazioni volumetriche di 0.125, 0.25, 0.5, 0.75, 1 e 1.5%.

EG + Fe₃O₄-MWCNTs Nello studio condotto da Nadooshan et al. [88] il nanofluido è stato preparato, mediante la tecnica two step, a frazioni di volume di 0,1, 0,25, 0,45, 0,8, 1,25 e 1,8% con rapporto volumetrico di 50:50. Al fine di migliorare la dispersione delle nanoparticelle il nanofluido è stato miscelato per due ore e mezzo utilizzando un agitatore magnetico. Infine è stato sottoposto ad ultrasuonificazione per 6.5 ore utilizzando lo strumento Hielscher Ultrasonic. La viscosità è stata misurata mediante il viscosimetro BROOKFIELD DV-I PRIME.

EG + SiC Akilu et al.[89] hanno realizzato il nanofluido con la tecnica two step, disperdendo in glicole etilenico nanoparticelle di carburo di silicio caratterizzate da un diametro di 45-65 nm. La viscosità è stata misurata mediante il viscosimetro Physica MCR 302 a concentrazioni volumetriche di 0.25, 0.5, 0.75, 1%, a cui corrispondono le concentrazioni in massa rispettivamente pari a 0.72, 1.3, 2.1, 3.0%.

Nello studio condotto da L. Colla [55] i nanofluidi a concentrazioni dello 0,1, 1 e 5% in peso sono stati forniti dall'azienda Nanograde Llc. Un disperdente anionico (non specificato dal produttore) è stato aggiunto alle sospensioni alle concentrazioni 0,008, 0,08 e 0,4% in peso, rispettivamente. Il diametro dichiarato varia tra un minimo di 10 nm fino ad un massimo di 50 nm. La viscosità dinamica è stata misurata a pressione ambiente e ad una temperatura compresa tra 10 °C e 90 °C mediante un reometro AR-G2.

EG + TiO₂-CuO Nello studio di Akilu et al. [90] Il nanocomposito Tio₂ (80%)-CuO(20%) è stato disperso in glicole etilenico a concentrazioni di volume di 0,5, 1,0, 1,5, 2,0%, utilizzando la tecnica two step.

Il nanocomposito è stato caratterizzato mediante l'utilizzo di un microscopio elettronico a scansione (SEM), spettroscopia a raggi X (EDX) a dispersione di energia e diffrazione di polveri a raggi X (XRD). La viscosità dinamica è stata misurata mediante il reometro rotazionale Physica MCR 302.

2.3.3 Glicole Propilenico (PG)

PG + SiC Akilu et al.[89] hanno realizzato e caratterizzato il nanofluido seguendo la medesima procedura di EG + SiC, analizzando anche in tal caso le stesse concentrazioni in massa e volume.

2.3.4 Miscela di acqua e glicole etilenico

EG/H₂O + Al₂O₃ Sundar et al.[91] hanno preparato il nanofluido disperdendo, col metodo two step, nanoparticelle di Al₂O₃ (diametro medio 36 nm) in diversi fluidi base come 20:80%, 40:60% e 60:40% in peso di glicole etilenico (EG) e acqua (W). Nella preparazione dei nanofluidi non è stato utilizzato alcun surfattante.

Successivamente i campioni sono stati sottoposti ad ultrasuonificazione (Branson Ultrasonic Cleaner) per ottenere una migliore dispersione e la decomposizione della sedimentazione delle particelle. Gli esperimenti sulla viscosità sono stati condotti a temperature comprese tra 20 e 60 °C e a concentrazioni in volume comprese tra lo 0,3 e l'1,5%.

La stabilità è stata confermata dall'analisi del potenziale zeta; valori ottenuti sono rispettivamente 50,8 mV, 39,8 mV e 31,2 mV per le miscele 20:80%, 40:60% e 60:40% EG/W.

Nello studio condotto da Yiamsawas et al.[92] come fluido base è stata utilizzata esclusivamente la miscela 20:80% in peso di glicole etilenico ed acqua. Le nanoparticelle di ossido di alluminio (diametro medio 120 nm) sono state disperse in tale miscela col metodo two step ottenendo quattro concentrazioni volumetriche, pari a 1%, 2%, 3%, and 4%. Al fine di migliorarne la stabilità, i campioni sono stati ultrasuonificati per due ore. La viscosità è stata misurata con un viscosimetro a tubo capillare (Cannon Instrument, USA).

Said et al. [93] hanno preparato il nanofluido disperdendo nella miscela costituita da 50:50% in peso di glicole etilenico e acqua nanoparticelle con diametro medio pari a 10 nm, ottenendo concentrazioni volumetriche pari a 0.05% e 0.3%. I campioni sono stati poi sottoposti ad un processo di omogenizzazione magnetica per 30 min. I valori di pH sono stati misurati in varie condizioni; il valore medio vale circa 8.

EG/H₂O + CB Nello studio condotto da Vallejo et al.[94] le nanoparticelle di Carbon Black (CB), diametro medio 13 nm, sono state disperse col metodo two step nella miscela costituita da 50:50% in peso di glicole etilenico e acqua, ottenendo le concentrazioni in massa pari a 0.2% e 0.5%. Al fine di migliorare la stabilità dei nanofluidi, i campioni sono stati ultrasuonificati.

EG/H₂O + CuO Namburu et al.[95] hanno preparato il nanofluido utilizzando nanoparticelle di ossido di rame con diametro medio pari a 29 nm. Nella miscela costituita da 60:40% in peso di glicole etilenico e acqua sono state disperse col metodo two step le nanoparticelle, ottenendo concentrazioni volumetriche pari a 1%, 2%, 3%, 4%, 5%, 6.12%.

I nanofluidi ottenuti sono stati poi ultrasonificati ed omogenizzati per 30 min. La viscosità è stata misurata con il viscosimetro LV DV-II+ Brookfield con un'incertezza del $\pm 2\%$.

EG/H₂O + fGnP Il nanofluido è stato ottenuto da Vallejo et al.[94] con la medesima procedura di EG/H₂O + CB, utilizzando nanopiastrine di grafene funzionalizzate con acido solfonico, fGnP.

EG/H₂O + G/Dp Il nanofluido è stato ottenuto da Vallejo et al.[94] con la medesima procedura di EG/H₂O + CB, utilizzando una nano-miscela di grafite/diamante purificata (Plasmachem GmbH, Berlino, Germania), G/D p di diametro medio pari a 4 nm.

EG/H₂O + G/Dr Il nanofluido è stato ottenuto da Vallejo et al.[94] con la medesima procedura di EG/H₂O + CB, utilizzando una nano-miscela di grafite/diamante grezzo (Plasmachem GmbH, Berlino, Germania), G/Dr di diametro medio pari a 4 nm.

EG/H₂O + MWCNT A.R.Rahmati et al.[96] hanno preparato il nanofluido disperdendo nella miscela costituita da 50:50% in peso di glicole etilenico e acqua, nanoparticelle di MWCNTs di diametro medio pari a 25 nm.

Inizialmente le nanoparticelle sono state aggiunte al fluido base, nelle quantità adatte per ottenere le varie concentrazioni volumetriche analizzate (0.025%, 0.1%, 0.2%, 0.3%). Successivamente le miscele ottenute sono state sottoposte prima ad omogenizzazione magnetica per 30 min e dopo ad ultrasonificazione, ottenendo nanofluidi molto stabili.

EG/H₂O + MWCNT-WO₃ Nello studio di Yanfang Zhu et al.[97] il nanofluido è stato preparato con la tecnica two step disperdendo in una miscela, costituita da 20:80% in peso di glicole etilenico e acqua, nanoparticelle di MWCNT (diametro 20-30 nm) e di WO₃ (diametro 23-65 nm). Le concentrazioni volumetriche ottenute sono pari a 0.1%, 0.2%, 0.3%, 0.4%, 0.5%, 0.6%.

I campioni ottenuti sono stati sottoposti prima ad omogenizzazione magnetica per 30 min e dopo ad ultrasonificazione per 20 min. Il potenziale zeta ha un valore massimo di 46,2 mV.

EG/H₂O + nD-97 Il nanofluido è stato ottenuto da Vallejo et al.[94] con la medesima procedura di EG/H₂O + CB, utilizzando nanodiamanti purificati con grado G01 (Plasmachem GmbH, Berlino, Germania), nD-97 di diametro medio pari a 4 nm.

EG/H₂O + nD-87 Il nanofluido è stato ottenuto da Vallejo et al.[94] con la medesima procedura di EG/H₂O + CB, utilizzando nanodiamanti

purificati con grado G (Plasmachem GmbH, Berlino, Germania), nD-97 di diametro medio pari a 4 nm.

EG/H₂O + ND-Fe₃O₄ Sundar et al.[75] hanno utilizzato diversi fluidi base come 20:80%, 40:60% e 60:40% in peso di glicole etilenico (EG) e acqua (W). La metodologia di produzione nonché la caratterizzazione dei nanofluidi è analoga ad H₂O + ND-Fe₃O₄.

EG/H₂O + SiO₂ Jamshidi et al. [98] hanno preparato il nanofluido disperdendo con la tecnica two step nanoparticelle di ossido di silicio (diametro 10 nm) in tre differenti fluidi base, ovvero 20:80%, 50:50% e 80:20% in peso di glicole etilenico (EG) e acqua. Tutti i campioni sono stati sottoposti ad ultrasuonificazione; non sono stati aggiunti surfattanti. La viscosità è stata misurata mediante il viscosimetro VL700 con una accuratezza di misura pari a 0.01 (*cp*) = 0.00001 (Pa·s).

EG/H₂O + TiO₂ Yiamsawas et al.[92] hanno preparato e caratterizzato il nanofluido seguendo la stessa procedura esposta in EG/H₂O + Al₂O₃, utilizzando nanoparticelle di TiO₂ di diametro medio pari a 21 nm. Said et al. [93] hanno preparato e caratterizzato il nanofluido seguendo la stessa procedura esposta in EG/H₂O + Al₂O₃, utilizzando nanoparticelle di TiO₂ di diametro medio pari a 5 nm.

EG/H₂O + nanotubi di TiO₂ Ali et al.[99] hanno condotto uno studio sulla viscosità dinamica di tale nanofluido disperdendo nanotubi di ossido di titanio (diametro medio 40 nm) in una soluzione costituita da glicole etilenico ed acqua, in rapporto 50:50, ottenendo campioni allo 0.25-0.5-1% di concentrazione in massa.

I nanotubi sono stati sintetizzati utilizzando il processo esposto da Zulfiqar et al.[100]. In tale procedura 0.5g di TiO₂ sono aggiunti a 20 mL di metanolo e 5.0 mL di soluzione acquosa di NaOH (10 M) in un'autoclave rivestita in teflon di acciaio inossidabile da 45 mL. L'autoclave è stata poi sigillata e messa in un forno a 180 °C per 24 ore. L'autoclave è stata poi raffreddata a temperatura ambiente. I precipitati così sintetizzati sono stati filtrati e lavati più volte con 0,1 M di HCl e acqua deionizzata per regolare il valore del pH a 7. I prodotti sono stati essiccati in forno a 80 °C per 4 h e macinati da un mortaio e pestello. I prodotti grezzi conservati a temperatura ambiente nell'essiccatore prima della calcinazione a 300 °C per 6 ore.

I nanofluidi ottenuti sono stati poi ultrasuonificati; la viscosità è stata misurata con il reometro TA instrument HR - 1 con un'incertezza del ±3%.

2.3.5 Miscele di acqua e glicole propilenico

PG/H₂O + B₄C P.Vallejo et al.[101] hanno preparato il nanofluido disperdendo, col metodo two step, carburo di boro (diametro 60 nm) in una miscela di glicole propilenico ed acqua in un rapporto di 20:80% in peso, ottenendo nanofluidi con concentrazione in peso pari al 2%.

I campioni sono stati poi ultrasuonificati per 20 minuti al fine di incrementarne la stabilità

PG/H₂O + fGnP Vallejo et al.[72] hanno preparato e caratterizzato il nanofluido seguendo le medesime procedure esposte in H₂O + fGnP. I fluidi base utilizzati sono miscele di di glicole propilenico ed acqua in un rapporto di miscelazione pari a 30:70% e 50:50% in peso.

Nello studio condotto da J.Pérez-Tavernier et al. [102] i nanofluidi sono stati preparati disperdendo nel fluido base, una miscela di glicole propilenico ed acqua in un rapporto di 30:70% in peso, le quantità corrispondenti di nanopolvere necessarie per ottenere le concentrazioni di massa desiderate, pari a 0.25%, 0.50%, 0.75% e 1%. Un diametro sferico equivalente di 210 nm è stato ottenuto utilizzando la DLS mediante uno Zetasizer Nano ZS. Il pH è stato misurato pari ad 8; il potenziale zeta è di circa -48 mV per tutti i campioni.

PG/H₂O + TiB₂ Vallejo et al.[101] hanno preparato e caratterizzato il nanofluido seguendo la stessa procedura esposta inPG/H₂O+B₄C, utilizzando nanoparticelle di TiB₂ di diametro medio pari a 1 nm.

PG/H₂O + TiB₂-B₄C Vallejo et al. [101] hanno preparato e caratterizzato il nanofluido seguendo la stessa procedura esposta inPG/H₂O+B₄C. La nanoparticella ibrida di TiB₂-B₄C presenta un diametro medio pari circa a 48 nm.

Capitolo 3

Viscosità dinamica: modelli teorici

Una volta ottenuto il database, lo step successivo è stato quello di raccogliere i modelli teorici disponibili in letteratura al fine di effettuare un'analisi sulla viscosità dei nanofluidi, confrontando i risultati ottenibili mediante le equazioni selezionate con i dati sperimentali forniti dai ricercatori nei vari articoli analizzati. Per la determinazione della viscosità, come nel caso della conducibilità, sono stati proposti molti modelli analitici.

Di seguito è riportato un elenco dei modelli selezionati nell'ambito di questa tesi; i modelli proposti sono suddivisibili in due macrocategorie:

- Modelli basati sulla concentrazione volumetrica;
- Altri modelli, i quali considerano la dipendenza della viscosità da altri parametri.

3.1 Modelli basati sulla concentrazione volumetrica

Il modello più classico e pionieristico [103] è stato sviluppato da Einstein[104] nel 1906. La viscosità è calcolata come segue:

$$\mu_{nf} = \mu_{bf}(1 + 2.5\phi) \quad (3.1)$$

ove:

- μ_{nf} (Pa.s) indica la viscosità dinamica del nanofluido;
- μ_{bf} (Pa.s) indica la viscosità dinamica del fluido base
- ϕ è la frazione volumetrica delle nanoparticelle considerate.

Tale modello è limitato dal fatto di poter essere utilizzato con concentrazioni volumetriche minori del 2% poiché non considera l'interazione fra le nanoparticelle. Basandosi sull'equazione (3.1) fornita da Einstein, numerosi ricercatori sono riusciti a proporre nuovi modelli.

Nel 1941 Eilers[105] analizzò la viscosità delle emulsioni di sostanze altamente viscoso in funzione della concentrazione; l'equazione proposta nel suo studio è:

$$\mu_{nf} = \left(1 + \frac{1.25\phi}{\frac{1-\phi}{0.78}} \right) \mu_{bf} \quad (3.2)$$

ove:

- μ_{nf} (Pa s) indica la viscosità dinamica del nanofluido;
- μ_{bf} (Pa s) indica la viscosità dinamica del fluido base
- ϕ è la frazione volumetrica delle nanoparticelle considerate.

Vand [106] propose nel 1945 la sua teoria riguardante la viscosità delle sospensioni concentrate. Nel suo studio, Vand afferma che se si presume che la sospensione si comporti idrodinamicamente rispetto ad una particella aggiuntiva come mezzo omogeneo [106], considerando l'effetto del moto browniano e delle forze reciproche in sospensione, è possibile ricavare una formula valida per concentrazioni più elevate del 2%. Partendo dall'equazione (3.1), considerando un incremento infinitesimo di viscosità $d\mu$, un incremento infinitesimo di volume dV , ed integrando si giunge infine alla formula:

$$\mu_{nf} = \mu_f (1 - \phi - 1.16\phi^2)^{-2.5} \quad (3.3)$$

ove μ_f (Pa s) indica la viscosità dinamica del fluido base e ϕ è la frazione volumetrica delle nanoparticelle.

Nel 1950 Saito [107] propose l'equazione:

$$\mu_{nf} = \left(1 + \frac{2.5 * \phi}{1 - \phi} \phi \right) \mu_{bf} \quad (3.4)$$

ove μ_{nf} indica la viscosità dinamica del nanofluido, μ_{bf} rappresenta la viscosità dinamica del fluido base ed ϕ è la frazione volumetrica delle nanoparticelle.

Brinkman [108] ha esteso il modello di Einstein (3.1) considerando una frazione di volume massima pari al 4%, fornendo l'equazione:

$$\mu_{nf} = \mu_{bf} \frac{1}{(1 - \phi)^{2.5}} \quad (3.5)$$

ove, ancora una volta:

- μ_{nf} (Pa s) indica la viscosità dinamica del nanofluido;
- μ_{bf} (Pa s) indica la viscosità dinamica del fluido base
- ϕ è la frazione volumetrica delle nanoparticelle considerate.

Nel 1959 Krieger e Dougherty [109] presentarono un'equazione, nella quale è considerata la variazione di viscosità al variare di valori di shear rate.

Il modello risultante è il seguente:

$$\mu_{nf} = \mu_{bf} \left(1 - \frac{\phi}{\Phi_m}\right)^{\eta * \phi_m} \quad (3.6)$$

ove:

- μ_{nf} (Pa s) indica la viscosità dinamica del nanofluido;
- μ_{bf} (Pa s) indica la viscosità dinamica del fluido base
- ϕ è la frazione volumetrica delle nanoparticelle considerate.
- η è la viscosità intrinseca, il cui valore tipico è 2.5 nel caso di particelle sferiche;
- ϕ_m indica la massima concentrazione volumetrica

Basandosi sul modello di Einstein (3.1) ma considerando concentrazioni di volumi più elevati, Thomas et al.[110], nel 1965, hanno sviluppato la seguente correlazione:

$$\mu_{nf} = \mu_{bf} (1 + 2.5\phi + 10.5\phi^2 + 0.00273e^{1.66\phi}) \quad (3.7)$$

ove μ_{nf} indica la viscosità dinamica del nanofluido, μ_{bf} rappresenta la viscosità dinamica del fluido base ed ϕ è la frazione volumetrica delle nanoparticelle.

Il modello di legge di potenza per determinare la viscosità dei nanofluidi considerando concentrazioni volumetriche superiori al 2% è stato sviluppato da Nielsen

[111] nel 1970. Il modello è il seguente:

$$\mu_{nf} = \mu_{bf}(1 + 1.5\phi)e^{\frac{\phi_m}{1-\phi_m}} \quad (3.8)$$

ove:

- μ_{nf} (Pa s) indica la viscosità dinamica del nanofluido;
- μ_{bf} (Pa s) indica la viscosità dinamica del fluido base;
- ϕ è la frazione volumetrica delle nanoparticelle considerate;
- ϕ_m indica la massima concentrazione volumetrica.

Nel 1972 Lundgren [112] ha invece sviluppato una formula basata sullo sviluppo in serie di Taylor:

$$\mu_{nf} = \frac{1}{1 - 2.5\phi} \mu_{bf} \cong \mu_{bf} * \left(1 + 2.5 * \phi + 6.5 * \phi^2 + O\left(\phi^3\right)\right) \quad (3.9)$$

, la quale è essenzialmente la stessa proposta da Batchelor [113] nel 1977, il primo a considerare contemporaneamente sia l'effetto del movimento browniano che le interazioni tra le nanoparticelle sferiche; l'equazione, valida per sospensioni che presentino valori di concentrazione volumetrica inferiori al 10% è la seguente:

$$\mu_{nf} = \mu_{bf} * (1 + 2.5 * \phi + 6.5 * \phi^2) \quad (3.10)$$

ove μ_{nf} indica la viscosità dinamica del nanofluido, μ_{bf} rappresenta la viscosità dinamica del fluido base ed ϕ è la frazione volumetrica delle nanoparticelle.

Nel 2004, Maiga et al. [114] hanno utilizzato la curva adatta ai dati empirici di Wang et al. [115] sviluppando il modello:

$$\mu = \mu_{bf} * (1 + 7.3 * \phi + 123 * \phi^2) \quad (3.11)$$

ove ϕ indica la concentrazione volumetrica delle nanoparticelle.

Altro modello che si basa su quello proposto da Einstein è quello sviluppato nel 2015 da De Bruijn[116]:

$$\mu_{nf} = \mu_{bf} (1 - 2.5 * \phi + 1.55 * \phi^2) \quad (3.12)$$

Valido per concentrazioni volumetriche comprese fra il 2% e il 10%.

3.2 Altri modelli

Le correlazioni proposte mostrano un andamento della viscosità sempre crescente con la frazione volumetrica, poiché vengono considerate nanoparticelle di forma sferica. I dati sperimentali però mostrano delle contraddizioni rispetto a queste correlazioni. Infatti, la viscosità dipende anche da altri parametri, ad esempio dalla forma e dalla dimensione delle nanoparticelle, nonché dalla temperatura.

Nello studio condotto nel 2006 da Guo et al.[117] hanno dichiarato che le particelle di piccole dimensioni inducono alti valori di viscosità nei nanofluidi; pertanto, hanno aggiornato la correlazione 3.10 di Batchelor inserendovi l'effetto associato alla dimensione delle nanoparticelle proponendo la relazione:

$$\mu_{nf} = \mu_{bf} (1 + 2.5\phi + 6.5\phi^2) \left(1 + 350 \frac{\phi}{d}\right) \quad (3.13)$$

ove:

- μ_{nf} (Pa.s) indica la viscosità dinamica del nanofluido;
- μ_{bf} (Pa.s) indica la viscosità dinamica del fluido base;
- ϕ è la frazione volumetrica delle nanoparticelle considerate;
- d (nm) indica il raggio delle nanoparticelle.

Masoumi et al. [118] hanno considerato oltre al diametro delle nanoparticelle, anche l'effetto della loro densità, il moto browniano e la temperatura, sviluppando il loro modello proposto nel 2009:

$$\mu_{nf} = \mu_{bf} + \frac{\rho_p V_B d}{72 * c * l} \quad (3.14)$$

ove:

- μ_{nf} (Pa.s) indica la viscosità dinamica del nanofluido;
- μ_{bf} (Pa.s) indica la viscosità dinamica del fluido base;

- V_b (m s^{-1}) è la velocità browniana:

$$V_B = \frac{1}{d} \sqrt{\frac{18 K_b T}{\pi \rho_p d}} \quad (3.15)$$

con d diametro delle nanoparticelle (nm), K_b costante di Boltzman e ρ_p densità delle nanoparticelle (kg m^{-3})

- l (nm) indica la distanza tra i centri delle nanoparticelle, funzione del diametro d e della concentrazione volumetrica:

$$l = \left(\frac{\pi}{6\phi} d \right)^{\frac{1}{3}} \quad (3.16)$$

- c è un fattore correttivo, valutabile con le relazione:

$$c = (c_1 * \phi + c_2) * d + c_3 * \phi + c_4 \quad (3.17)$$

con $c_1 = -1.133e^{-6}$, $c_2 = -2.771e^{-6}$, $c_3 = -9e^{-8}$, $c_4 = 3.93e^{-7}$.

Nello stesso anno, Abu-Nada et al.[119] hanno proposto l'equazione:

$$\begin{aligned} \mu_{nf} = & -0.155 - \frac{19.582}{T} + 0.794\phi + \frac{2094.47}{T^2} - 0.192\phi^2 - 8.11\frac{\phi}{T} \\ & - \frac{27463.863}{T^3} + 0.0127\phi^3 + 1.6044\frac{\phi^2}{T} \\ & + 2.1754\frac{\phi}{T^2} \end{aligned} \quad (3.18)$$

Nella quale i parametri che influenzano la viscosità del nanofluido sono la temperatura (K) e la concentrazione volumetrica delle nanoparticelle.

L'ultimo tra i modelli selezionati è quello proposto nel 2011 da Corcione [120]:

$$\mu_{nf} = \frac{\mu_{bf}}{1 - 34.87 \left(\frac{dp}{df} \right)^{-0.3} \phi^{1.3}} \quad (3.19)$$

ove:

- μ_{nf} (Pas) indica la viscosità dinamica del nanofluido;
- μ_{bf} (Pas) indica la viscosità dinamica del fluido base;
- d_p (m) indica il diametro delle nanoparticelle;

- ϕ indica la concentrazione volumetrica;
- df (m) indica il diametro equivalente di una molecola di fluido di base calcolabile mediante la relazione:

$$df = 0,1 \left(\frac{6M}{N\pi * \rho_{-273K}} \right)^{\frac{1}{3}} \quad (3.20)$$

Ove M è la massa molare del fluido base, N è il numero di Avogadro ed ρ_{273K} indica la densità del fluido base a 273 K (0 °C).

Capitolo 4

Analisi dei risultati

Nel seguente capitolo sarà discussa l'analisi del database, effettuata mediante il software Mathematica.

La ricerca realizzata sarà su base statistica, volta in particolar modo a valutare i punti presenti nel database – derivanti dagli articoli selezionati in letteratura – ed a ricercare il modello che, tra quelli proposti nel precedente capitolo, risulta essere maggiormente accurato per la valutazione della viscosità dinamica dei nanofluidi.

4.1 Analisi statistica del database

L'analisi statistica del database è stata effettuata importando il file Excel, programma utilizzato per la sua realizzazione, nel software Wolfram Mathematica.

La statistica è una disciplina che ha come fine lo studio quantitativo e qualitativo di un particolare fenomeno collettivo in condizioni di incertezza o non determinismo, cioè di non completa conoscenza di esso o di una sua parte [121].

Tale disciplina parte da un campione aleatorio per descrivere le sue proprietà statistiche oppure risalire al modello probabilistico sotteso e alla stima dei suoi parametri (media, varianza, deviazione standard, moda, mediana).

La scienza statistica è comunemente suddivisa in due branche principali:

- Statistica descrittiva;
- Statistica inferenziale.

La statistica descrittiva ha come scopo quello di sintetizzare i dati attraverso i strumenti grafici (istogrammi, box-plot) e indici (media, dispersione, varianza, concentrazione, di correlazione, curtosi, skewness..) che descrivono gli aspetti salienti dei dati osservati, formando così il contenuto statistico.

La statistica inferenziale ha come obiettivo, invece, quello di stabilire delle caratteristiche dei dati e dei comportamenti delle misure rilevate (variabili statistiche) con una possibilità di errore predeterminata. Le inferenze possono riguardare la

natura teorica (la legge probabilistica) del fenomeno che si osserva. La conoscenza di questa natura permetterà poi di fare una previsione.

Sotto questo punto di vista descrivere in termini probabilistici o statistici un fenomeno aleatorio nel tempo, caratterizzabile dunque da una variabile aleatoria, vuol dire descriverlo in termini di densità di distribuzione di probabilità e dei suoi parametri di media e varianza[121].

Il programma utilizzato per effettuare le analisi è Wolfram Mathematica, un sistema integrato di calcolo simbolico, di grafica bidimensionale e tridimensionale, di manipolazione di espressioni e di dati [122], pensato per lavorare con espressioni e non con numeri, ideato da Stephen Wolfram e successivamente sviluppato da un gruppo di matematici e programmatori.

In Mathematica, il linguaggio di base -ribattezzato Wolfram Language - viene interpretato da un kernel (in informatica indica il nucleo o core di un sistema operativo) che esegue l'elaborazione vera e propria; i risultati vengono quindi comunicati ad una specifica interfaccia come il monitor del calcolatore, palmari HP ed altri. In particolar modo, mediante Mathematica, si è posta l'attenzione sul calcolo dei parametri statistici di:

- Media;
- Varianza;
- Deviazione standard;
- Skewness;
- Curtosi;
- Mediana;
- Deviazione assoluta media (AAD).

Sono di seguito riportati, molto brevemente, alcuni richiami sui parametri statistici precedentemente esposti.

Sia x una distribuzione statistica, composta da n valori numerici: $x = (x_1, \dots, x_n)$. La media è calcolata sommando tutti i valori a disposizione e dividendo il risultato per il numero complessivo dei dati [123].

La formula della media aritmetica semplice per n elementi è:

$$M_a = \frac{1}{n} \sum_{i=1}^n x_i \quad (4.1)$$

La deviazione standard (σ) è un indicatore di dispersione di una distribuzione di valori; si calcola come radice quadrata della media aritmetica degli scarti assoluti tra i valori della distribuzione (x_1, \dots, x_n) e un valore medio (β), che in genere è

la media aritmetica della distribuzione [124].

$$\sigma = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^N (x_i - \beta)^2}{N}} \quad (4.2)$$

La varianza è uguale al quadrato della deviazione standard. Fornisce una misura della variabilità dei valori assunti dalla variabile stessa; nello specifico, la misura di quanto essi si discostino quadraticamente rispettivamente dalla media aritmetica[125].

La mediana è un indice che restituisce il valore mediano di una distribuzione. Il valore mediano è l'unità che occupa la posizione centrale nella distribuzione ordinata dei valori. La mediana può essere calcolata solo nel caso di distribuzione ordinabile.

Se per esempio si considera una lista dispari di numeri [18, 24, 32, 60, 70] la mediana corrisponde esattamente al valore centrale, ovvero 32.

Se la lista è costituita da dati in numero dispari come [5, 22, 34 ,52] la mediana è 28: cioè: $22 + 34 = 56 / 2 = 28$. [126]

La curtosi è l'altezza massima raggiunta nella curva di frequenze di una distribuzione statistica [127], ove con curva di frequenza si indica la rappresentazione sul piano cartesiano della distribuzione statistica. Una distribuzione di frequenza è asimmetrica quando la media aritmetica non coincide con il massimo centrale della curva di frequenza.

Sottraendo alla media la mediana, si può dunque calcolare l'indice Skewness (asimmetria). Esistono due tipi di distribuzioni asimmetriche, positive e negative. In una distribuzione positivamente asimmetrica la coda più lunga si trova a destra del valore massimo centrale; viceversa, la coda è più lunga a sinistra del massimo centrale [128].

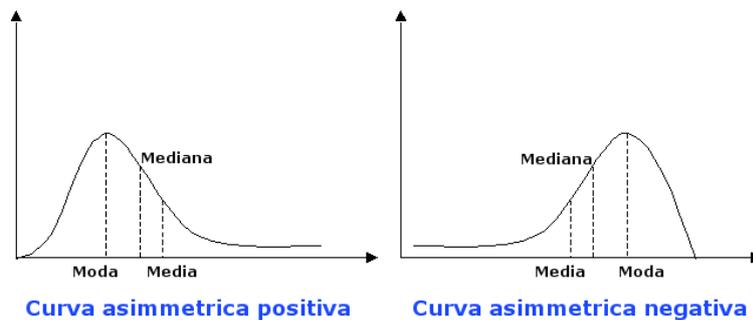


Figura 4.1: Distribuzione asimmetrica positiva e negativa

La deviazione assoluta media (AAD) è definita come segue:

$$AAD(\mu_{nf}) = \frac{100}{N} \sum_{i=1}^N \left| \frac{\mu_{nf,exp} - \mu_{nf|calc}}{\mu_{nf,exp}} \right| \quad (4.3)$$

4.2 Risultati dell'analisi statistica

Una volta importato il file, utilizzando le funzioni disponibili denominate “Sort by” e “Split by” sono stati ordinati i nanofluidi secondo i loro nomi, spezzandoli in altrettanti array; tale passaggio è stato necessario per poter successivamente conteggiare, mediante le funzioni “Lenght” e “Table”, sia il numero dei singoli nanofluidi sia il numero totale di punti, iniziando in tal modo l'analisi statistica del database [vedere Appendice A 5].

In seguito, le singole colonne presenti all'interno del file Excel sono state definite come variabili all'interno del programma; ciò ha concesso di ottenere istogrammi e box chart riguardanti alcune di queste grandezze, in modo tale da mettere in luce i parametri statistici richiamati nel paragrafo precedente [vedere Appendice A 5].

Analizzando i grafici ottenuti relativi alla viscosità dei nanofluidi, figura 4.2, emerge che la media è pari ad 0.0076 (Pa.s). La deviazione standard molto piccola, pari a 0.02, è indice di bassa dispersione dei valori; a deviazione standard piccola corrisponde una varianza ancor minore (pari a 0.0003933), indice di ristretta variabilità dei valori di viscosità. L'indice di Skewness positivo, pari a 8.47, evidenzia come la distribuzione sia positivamente asimmetrica.

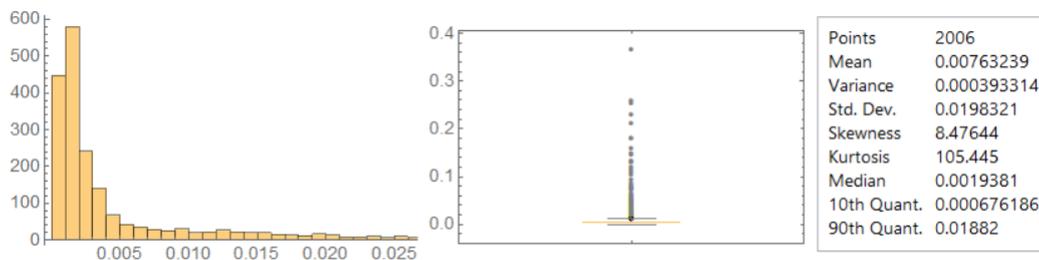


Figura 4.2: Istogramma e box chart della viscosità dei nanofluidi

La viscosità adimensionalizzata, pari al rapporto μ/μ_{bf} , è di fondamentale importanza per valutare la variazione di viscosità dei nanofluidi rispetto a quella del fluido base. Si ricorda che un aumento della viscosità comporta un aumento dell'energia di pompaggio richiesta, dunque è di particolare interesse l'analisi di tale grandezza. Dai grafici, figura 4.3, emerge come la media sia pari a 2.43473, da cui si deduce che, mediamente, la viscosità dei nanofluidi analizzati è più che il doppio di quella dei fluidi base utilizzati per ottenerli. Il valore della varianza risulta essere però elevato, pari circa a 88.6, per cui la variabilità dei valori è estremamente prominente. L'indice di Skewness positivo, pari a 13.785, evidenzia come la distribuzione sia positivamente asimmetrica. Nella tabella riportata 4.1 vengono evidenziati il valore minimo e massimo del rapporto tra le viscosità per ogni nanofluido.

Come si può notare per la maggior parte, dei nanofluidi analizzati tale rapporto

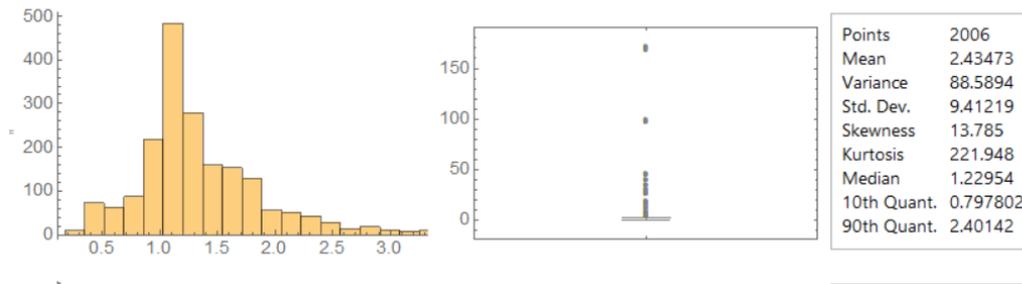


Figura 4.3: Istogramma e box chart della viscosità adimensionalizzata dei nanofluidi

è compreso tra valori minimi e massimi di 0.5-1.5 ed 1-2, salvo poche eccezioni dove il massimo sale a 4.5 circa (EG+CuO, H₂O+WO₃, H₂O+C). Ad avere un comportamento anomalo sono:

- Il nanofluido ibrido H₂O + Al₂O₃-SiO₂, ove il massimo rapporto è pari circa a 171;
- Il nanofluido H₂O + SiO₂, ove il massimo rapporto è pari circa a 40;
- Il nanofluido H₂O + Al₂O₃, ove il massimo rapporto è pari circa a 35.

Tutti i nanofluidi sono presenti nell'articolo di Shamim Hashemzadeh et al. [57] nel quale sono fornite tre equazioni per valutare la viscosità, una per ogni nanofluido. In tutte le relazioni all'aumentare della concentrazione volumetrica, compresa tra 0.2-2%, si nota un repentino incremento del valore della viscosità, fenomeno non riscontrato negli stessi nanofluidi provenienti da articoli differenti, come si può riscontrare dalle tabelle 4.1 e 4.2.

Altra grandezza presa in esame è il diametro medio delle nanoparticelle disperse, con le note tecniche, nei fluidi base. Analizzando i diagrammi - figura 4.5 - si evidenzia che il diametro medio delle stesse è pari circa a 51 nm. Così come nel caso precedente deviazione standard e varianza sono estremamente elevate, ma in questo specifico caso ciò indica esclusivamente che le nanoparticelle utilizzabili hanno dimensioni estremamente variegata.

Analizzando i grafici ottenuti relativi alle concentrazioni volumetriche - figura 4.5 - nei nanofluidi emerge che la media è pari ad 0.010475. La deviazione standard molto piccola, pari a 0.0148245, è indice di bassa dispersione dei valori; a deviazione standard piccola corrisponde una varianza ancor minore (pari a 0.000219766), indice di ristretta variabilità dei valori di concentrazioni. L'indice di Skewness positivo, pari a 3.16, evidenzia come la distribuzione sia positivamente asimmetrica.

Successivamente sono stati ottenuti grafici ove si è evidenziata la dipendenza della

Tabella 4.1: μ/μ_{bf} : rapporto minimo e massimo 1

Nanofluid	rapporto minimo	rapporto massimo
EG+Ag	1.12	2.52
EG+Al ₂ O ₃	1.05	2.43
EG+CeO ₂	0.88	1.87
EG+Co ₃ O ₄	1.03	2.32
EG+CuO	0.88	4.71
EG+Fe ₃ O ₄ -MWCNT	0.89	1.54
EG+SiC	0.94	2.30
EG+TiO ₂ /CuO	1.048	1.73
EG-Water(20:80)+Al ₂ O ₃	1.01	4.94
EG-Water(20:80)+MWCNT-WO ₃	1.26	2.34
EG-Water(20:80)+ND-Fe ₃ O ₄	0.93	1.91
EG-Water(20:80)+SiO ₂	1.18	1.80
EG-Water(20:80)+TiO ₂	0.67	0.95
EG-Water(40:60)+Al ₂ O ₃	1.13	2.55
EG-Water(40:60)+ND-Fe ₃ O ₄	0.96	2.07
EG-Water(50:50)+Al ₂ O ₃	0.94	1.69
EG-Water(50:50)+CB	1.06	1.21
EG-Water(50:50)+fGnP	1.09	1.25
EG-Water(50:50)+G/Dp	1.08	1.33
EG-Water(50:50)+G/Dr	1.07	1.28
EG-Water(50:50)+MWCNT	1.05	2.01
EG-Water(50:50)+nD87	1.12	1.33
EG-Water(50:50)+nD97	1.15	1.40
EG-Water(50:50)+SiO ₂	0.92	2.32
EG-Water(50:50)+TiO ₂	1.10	1.81
EG-Water(50:50)+TiO ₂ _nanotubes	0.29	0.92
EG-Water(60:40)+Al ₂ O ₃	1.12	1.13
EG-Water(60:40)+CuO	1.06	3.90
EG-Water(60:40)+ND-Fe ₃ O ₄	1.38	1.83

Tabella 4.2: μ/μ_{bf} : rapporto minimo e massimo 2

Nanofluid	rapporto minimo	rapporto massimo
H2O+Ag	0.98	1.27
H2O+Al2O3	0.78	35.27
H2O+Al2O3/CuO	0.67	0.97
H2O+Al2O3-SiO2	0.34	171.5
H2O+Au	0.96	1.01
H2O+C	0.66	9.26
H2O+CuO	0.95	2.01
H2O+Diamond-COOH	1.01	1.10
H2O+Fe2O3	0.64	3.22
H2O+Fe3O4	1.67	2.07
H2O+Fe-Si	0.82	1.12
H2O+fGnP	0.47	1.30
H2O+GO	1.19	1.48
H2O+GO-SiO2	1.05	1.49
H2O+Graphene	0.68	2.14
H2O+MWCNT	0.87	4.94
H2O+MWCNT-COOH	0.899	1.62
H2O+ND-Fe3O4	0.52	1.18
H2O+ND-Ni	0.74	1.11
H2O+rGO	1.09	7.21
H2O+SiO2	0.54	40.16
H2O+SiO2/CuO	0.57	0.90
H2O+SWCNH	0.91	1.22
H2O+TiO2	0.95	17.20
H2O+WO3	2.08	5.20
H2O+ZnO	0.98	1.15
H2O+ ZnO-Ag	1.13	1.86
PG+SiC	1.01	1.55
PG-Water(20:80)+B4C	1.55	1.58
PG-Water(20:80)+TiB2	1.21	1.26
PG-Water(20:80)+TiB2-B4C	1.14	1.16
PG-Water(30:70)+fGnP	1.06	2.95
PG-Water(50:50)+fGnP	1.01	1.29

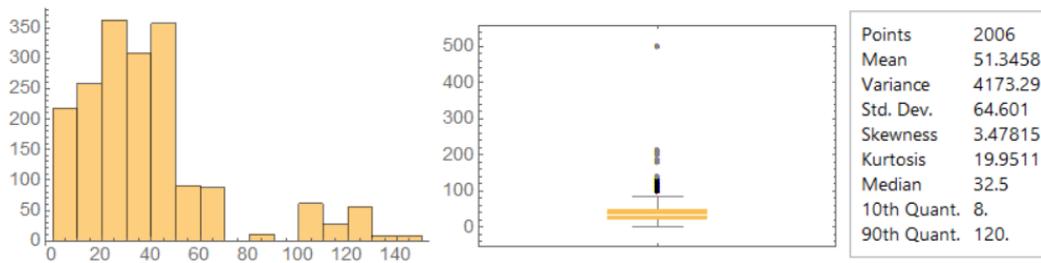


Figura 4.4: Istogramma e box chart del diametro medio

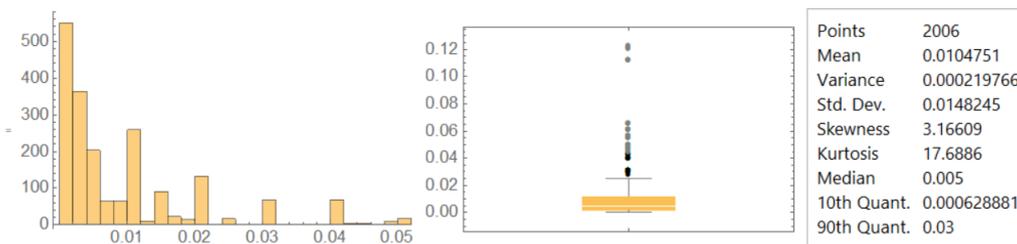


Figura 4.5: Istogramma e box chart relativo alle concentrazioni volumetriche

viscosità da vari parametri come temperatura, diametro medio, densità del fluido base ed altri [vedere APPENDICE A 5].

4.2.1 Viscosità in funzione della temperatura

In figura 4.6 è possibile osservare il grafico della viscosità al variare della temperatura per i nanofluidi con fluido base EG e miscela EG-water in rapporto 20:80. Come si può notare l'andamento della viscosità è quello di un esponenziale decrescente al crescere della temperatura; inoltre, al variare della concentrazione volumetrica si può notare come incrementi il valore di viscosità ad una data temperatura considerando uno stesso un nanofluido. Un comportamento anomalo è da registrare per i nano fluidi EG- water (20: 80) + ossido di alluminio, per il quale i valori di viscosità sono tutti concentrati in un piccolo range, e per il nanofluido e EG + ossido di rame, per il quale si nota che alla stessa temperatura la viscosità assume valori molto più alti rispetto agli altri nanofluidi.

Analizzando il grafico, figura 4.7, valido per miscele EG-water in rapporto 20:80 ed 50:50 si nota che l'andamento della viscosità è quello di un esponenziale decrescente al crescere della temperatura; per tutti i nanofluidi, ad una data temperatura, la viscosità cresce considerando concentrazioni volumetriche maggiori ad eccezione di EG-Water (20:80) + TiO₂ ove non si riscontra tale tendenza. Per il nanofluido EG-Water (40:60) + Al₂O₃ si nota che alla stessa temperatura la viscosità assume valori molto più alti rispetto agli altri nanofluidi, soprattutto

considerando concentrazioni volumetriche maggiori.

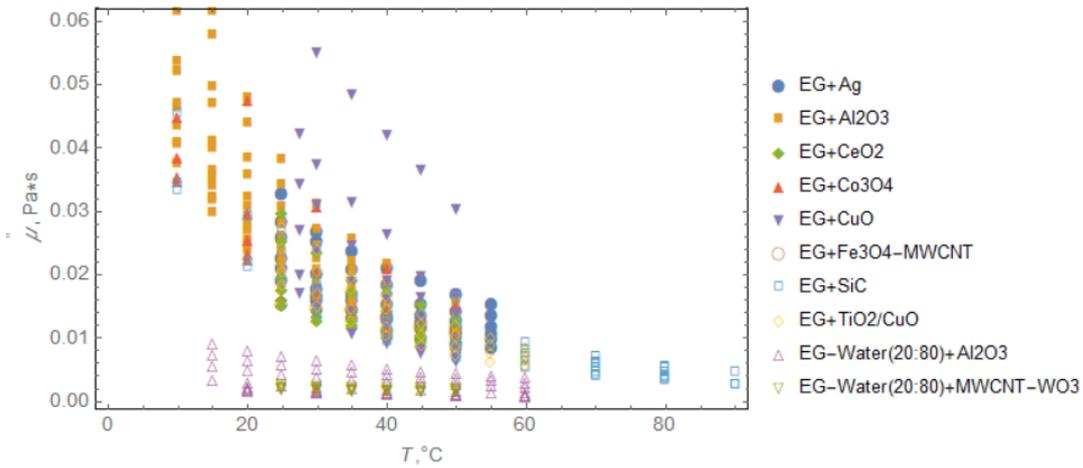


Figura 4.6: Grafico viscosità temperatura per i nanofluidi in legenda

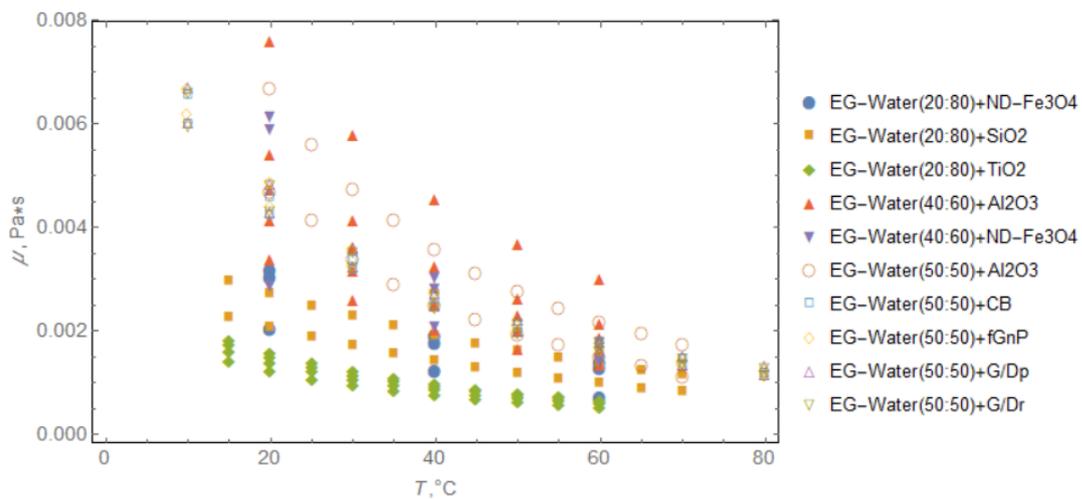


Figura 4.7: Grafico viscosità temperatura per i nanofluidi in legenda

Analizzando il grafico, figura 4.8, valido per miscele EG-water in rapporto 50:50 ed 60:40 si nota che l'andamento della viscosità è quello di un esponenziale decrescente al crescere della temperatura.

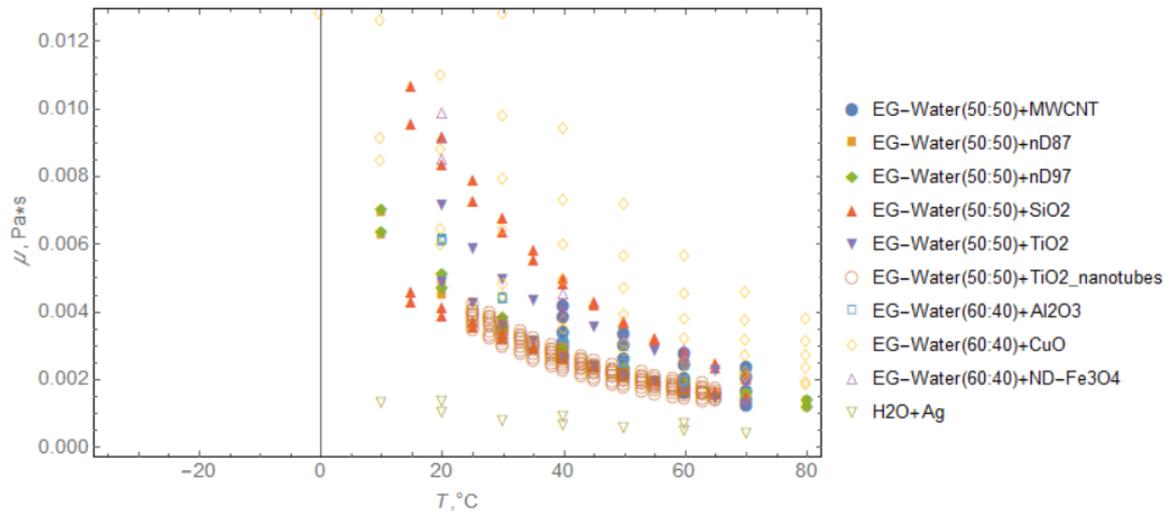


Figura 4.8: Grafico viscosità temperatura per i nanofluidi in legenda

Dai grafici validi per i nanofluidi con acqua come fluido base in figura 4.9 e 4.10, emerge il comportamento anomalo dei nanofluidi contenenti le nanoparticelle Al_2O_3 , SiO_2 ed $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$, relative all'articolo di Shamim Hashemzadeh et al. [41] per il quale era emersa precedentemente un'anomalia nel rapporto μ/μ_{bf} ; si deduce che le relazioni proposte mal si adattano a descrivere il comportamento dei nanofluidi a concentrazioni volumetriche elevate.

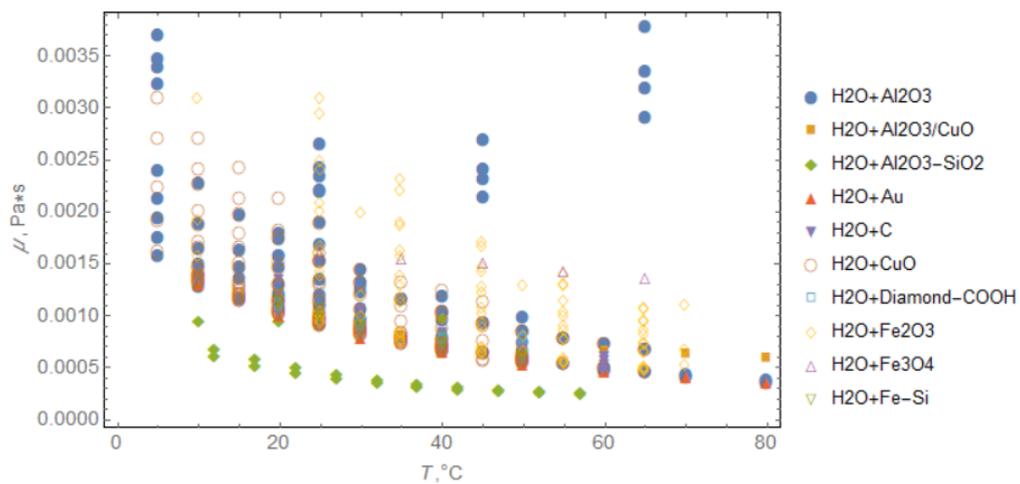


Figura 4.9: Grafico viscosità temperatura per i nanofluidi in legenda

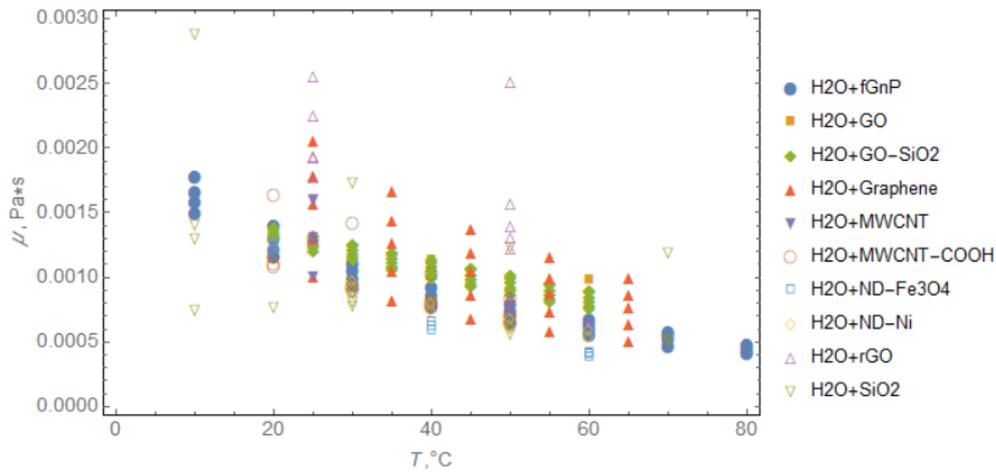


Figura 4.10: Grafico viscosità temperatura per i nanofluidi in legenda

4.2.2 Viscosità sperimentale in funzione della viscosità del fluido base

Dai grafici relativi al rapporto tra la viscosità dei nanofluidi e quella dei relativi fluidi base emerge un generale incremento. Anomalie sono riscontrabili nei nanofluidi:

- EG-Water (20:80) + Al₂O₃, in figura 4.11, ove il rapporto massimo vale circa 5;
- EG-Water (50:50) + nanotubi di TiO₂, in figura 4.12, ove la curva assume uno strano andamento a “C”;
- H₂O + Al₂O₃, SiO₂ ed Al₂O₃-SiO₂ dell'articolo [57], in figure 4.13 e 4.14.

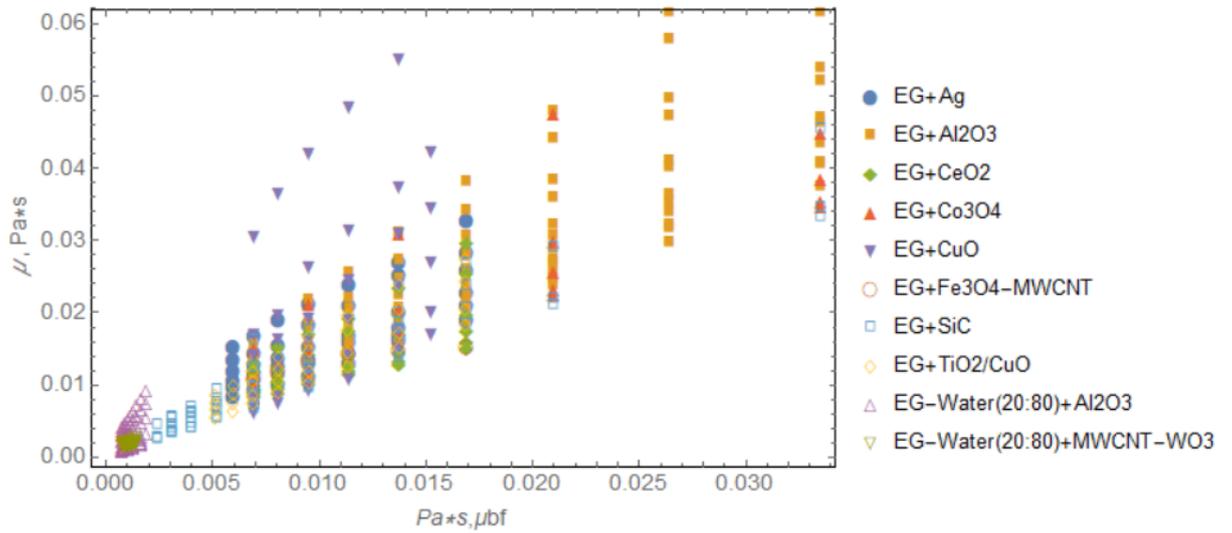


Figura 4.11: Grafici $\mu-\mu_{bf}$ per i nanofluidi in legenda

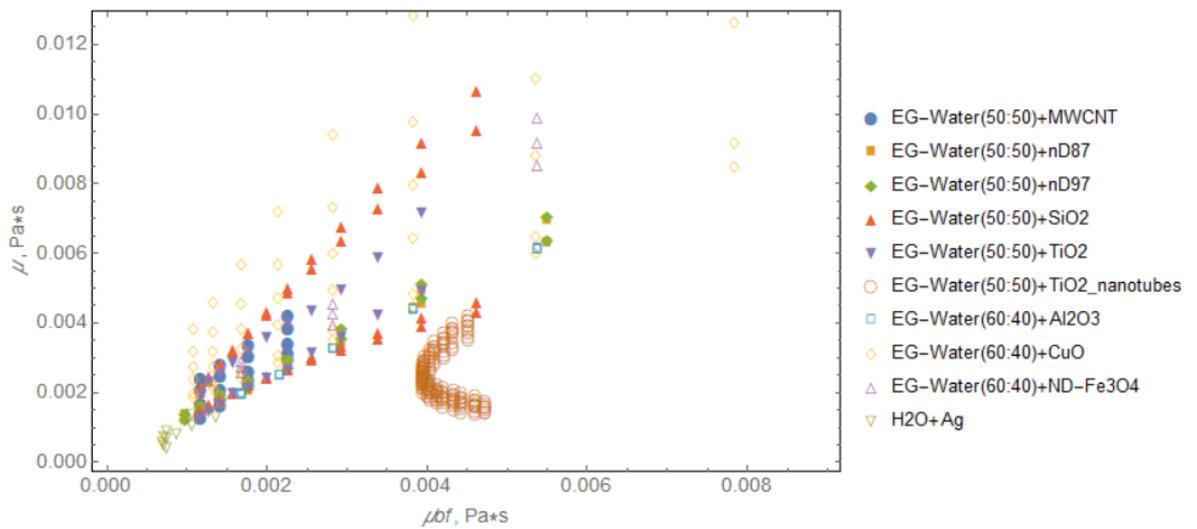


Figura 4.12: Grafici $\mu-\mu_{bf}$ per i nanofluidi in legenda

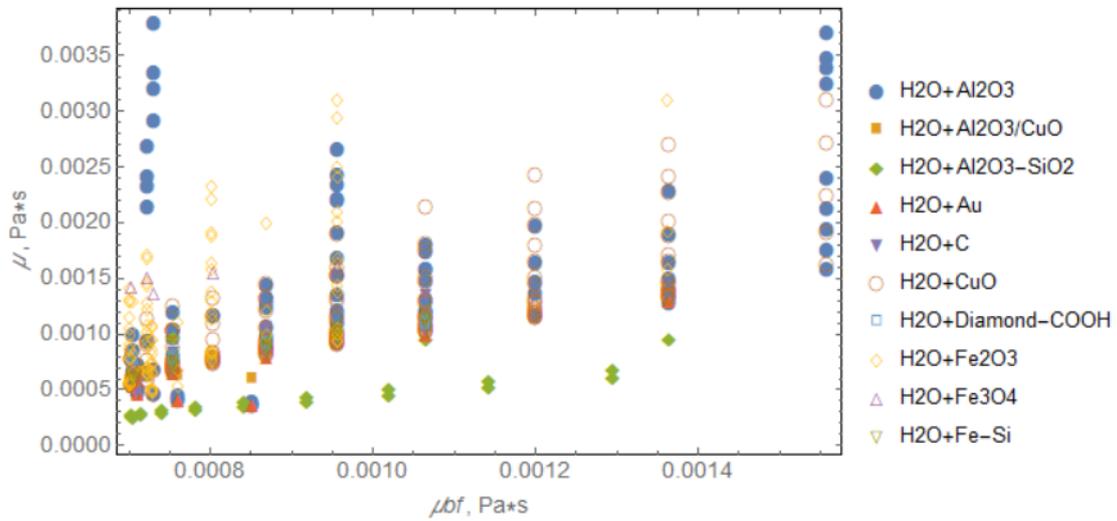


Figura 4.13: Grafici $\mu-\mu_{bf}$ per i nanofluidi in legenda

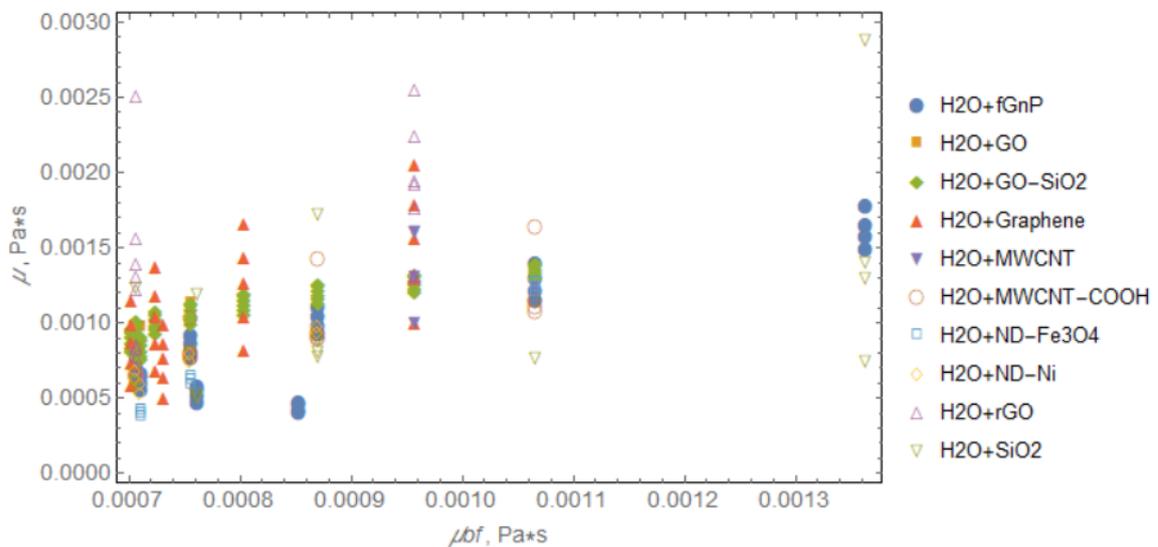


Figura 4.14: Grafici $\mu-\mu_{bf}$ per i nanofluidi in legenda

4.2.3 Viscosità in funzione della densità del fluido base

Come si può notare dai grafici l'andamento della viscosità è quello di un esponenziale crescente all'aumentare della densità del fluido base.

Anomalie sono riscontrabili nei nanofluidi:

- H₂O + Al₂O₃ ed SiO₂, relativi all'articolo [57], figure 4.15 e 4.16, per i quali i valori di viscosità decrescono all'aumentare della densità;
- H₂O + rGO, in figura 4.16, per il quale sono presenti punti isolati.

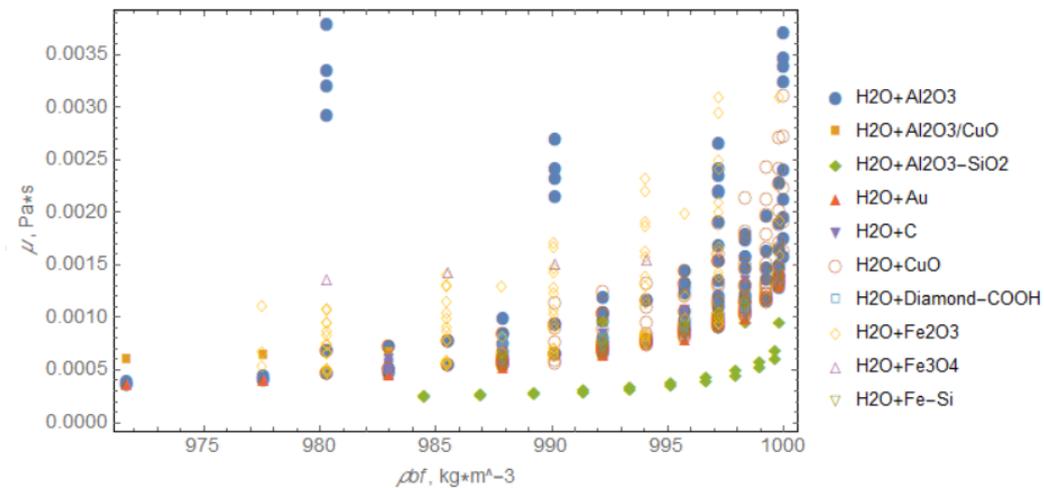


Figura 4.15: Grafici μ - ρ_{bf} per i nanofluidi in legenda

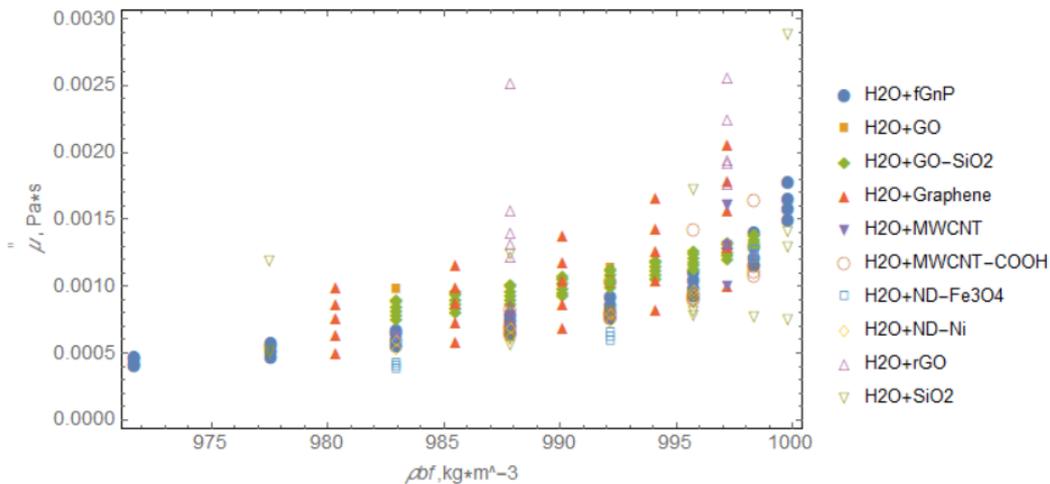


Figura 4.16: Grafici μ - ρ_{bf} per i nanofluidi in legenda

4.3 Modelli teorici: risultati

Ultimata l'analisi statistica, i modelli teorici presenti nel terzo capitolo sono stati implementati in Mathematica, al fine di calcolare la viscosità dei nanofluidi presenti nel database.

Partendo dal primo modello riportato, quello di Einstein, è stata calcolata la viscosità per ogni singolo nanofluido, calcolandone anche la deviazione standard. Tale procedimento è stato eseguito per tutti i modelli.

Per valutare come i singoli modelli predicano i dati sperimentali si è poi calcolata la deviazione assoluta media.

Il risultato è che complessivamente, considerando il database completo, i modelli di Einstein (1906), Eilers (1941), Vand (1945), Saito (1950), Brinkman (1952), Krieger-Dougherty (1959), Thomas (1965), Nielsen (1970), Lundgren (1972), Batchelor (1977), Maiga (2004), Masoumi (2009) e Corcione (2011) presentano tutti una deviazione assoluta media compresa tra 35-36% e sono di conseguenza equivalenti.

Tra questi appena citati, il modello di Maiga 3.11 è quello che, presentando una deviazione assoluta media pari al 34%, predice mediamente in maniera più esatta i valori di viscosità dinamica.

Il modello peggiore invece risulta essere quello proposto da Abu-Nada 3.18 poiché presenta una deviazione assoluta media pari circa al 112%. Il motivo potrebbe essere rappresentato dal fatto che tale modello sia stato sviluppato, partendo dai dati sperimentali disponibili nel lavoro di Nguyen et al.[61], specificatamente per il nanofluido H₂O + Al₂O₃. Tuttavia, risulta che anche per tale nanofluido la deviazione standard è superiore al 100%. Le cause di ciò potrebbero essere varie, come:

- Presenza di errori di trascrizione nell'equazione presente nell'articolo;
- Errori commessi riguardanti i dati presi dall'articolo di Nguyen et al.[61].

Un caso di interesse è rappresentato dal modello di Guo (2006) il quale presenta complessivamente una deviazione assoluta media pari al 42% e commette gli errori più eclatanti per il nanofluido EG-Water (20:80) + TiO₂ (136%) e per il nanofluido ibrido H₂O + Al₂O₃-SiO₂ (154%), ma è quello che maggiormente si adatta per il calcolo della viscosità quando il fluido base è EG- Water in rapporto di concentrazione 50:50. Per esempio, per i nanofluidi contenenti nanoparticelle di Black Carbon (CB) e nanodiamanti (nD87 ed nD97), disperse nel suddetto fluido base, la deviazione assoluta media è pari rispettivamente a 1.79%, 1.76% e 4.7%. Inoltre, è un campanello d'allarme il fatto che ci siano nanofluidi che presentino problemi con tutte le relazioni utilizzate. Tali nanofluidi sono:

- EG-Water (50:50) + nanotubi di TiO₂, per il quale la deviazione assoluta media per tutte le correlazioni è superiore all'80%;

- $\text{H}_2\text{O} + \text{Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$, per il quale la deviazione assoluta media per tutte le correlazioni è superiore al 110%;
- $\text{H}_2\text{O} + \text{SiO}_2$, per il quale la deviazione assoluta media per tutte le correlazioni è superiore al 60%;
- $\text{H}_2\text{O} + \text{WO}_3$, per il quale la deviazione assoluta media per tutte le correlazioni è superiore al 60%.

Le problematiche dovute ai nanofluidi $\text{H}_2\text{O} + \text{SiO}_2$ ed $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ sono relative ai dati provenienti dall'articolo di Shamim Hashemzadeh et al. [57], cosa che non sorprende visti i risultati delle precedenti analisi. Per quanto riguarda il nanofluido EG-Water (50:50) + nanotubi di TiO_2 il problema risiede nel fatto che l'equazione utilizzata nel database per tale nanofluido, ottenuta regredendo i dati provenienti dall'Asherae, fornisce valori che si discostano da quelli forniti nell'articolo di Ali et al. [99]. Per il nanofluido $\text{H}_2\text{O} + \text{WO}_3$ le problematiche potrebbero essere relative all'equazione fornita nell'articolo Dehghan et al.[62].

4.4 Il nuovo database

Se si decide di escludere dal database i punti relativi ai nanofluidi $\text{H}_2\text{O} + \text{SiO}_2$ ed $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ -relativi all'articolo di Hashemzadeh et al. [57]- ed EG-Water (50:50) + nanotubi di TiO_2 - relativo all'articolo di Ali et al. [99]-si ha che:

- Il numero di nanofluidi scende da 62 a 60;
- Il numero di punti totali scende da 2006 a 1778, come si può vedere in figura 4.17.

Dai grafici relativi alla viscosità adimensionalizzata, in figura 4.18, emerge come, eliminando i suddetti nanofluidi la situazione migliori notevolmente. La media scende da 2.43 a 1.49, dunque la dispersione di nanoparticelle nel fluido base comporta un incremento di viscosità che però è molto meno marcato rispetto alla prima analisi; a sottolineare tale miglioramento è il valore della varianza, ora pari a 1.57. Analizzando nuovamente le deviazioni standard dei modelli, tabella 4.3, si nota che la situazione migliora, tanto che:

- i modelli di Einstein (1906), Eilers (1941), Vand (1945), Saito (1950), Brinkman (1952), Krieger-Dougherty (1959), Thomas (1965), Nielsen (1970), Lundgren (1972), Batchelor (1977), Maiga (2004), Masoumi (2009) e Corcione (2011) presentano tutti una deviazione standard media compresa tra 27-28%;
- il modello migliore resta quello di Maiga, per il quale la deviazione standard media è pari al 26%;
- il modello di Abu-Nada resta il peggiore.

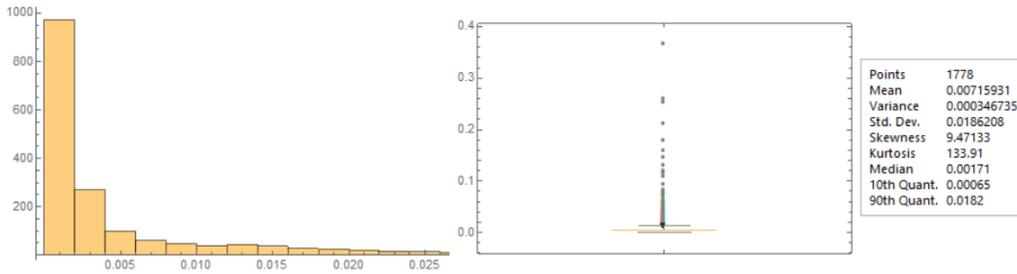


Figura 4.17: Istogramma e box chart della viscosità

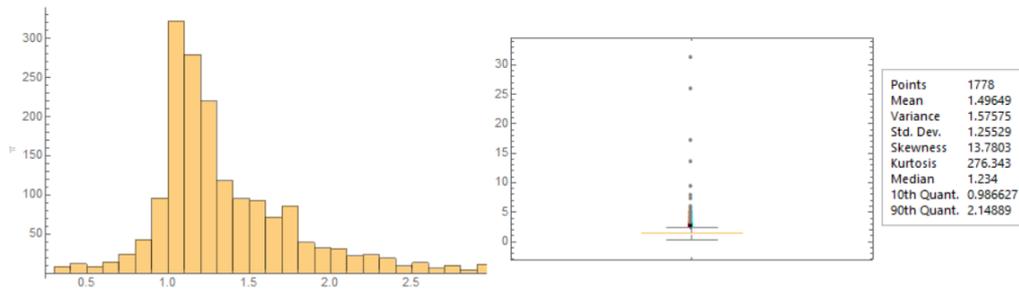


Figura 4.18: Istogramma e box chart della viscosità adimensionalizzata

4.5 Analisi basata sul fluido di base

I 60 nanofluidi presenti nel database sono stati successivamente divisi sulla base del fluido base, al fine di evidenziare il modello che, tra quelli proposti, consente di ottenere risultati che più si avvicinano ai dati sperimentali.

4.5.1 Glicole etilenico

I nanofluidi ottenuti utilizzando come fluido base glicole etilenico sono 8 e sono riportati nella tabella 4.4, ove sono evidenziate anche altre grandezze quali temperatura minima e massima registrate durante le misurazioni, viscosità, diametro minimo e massimo delle nanoparticelle. Inoltre, sono riportati in figura 4.19 l'istogramma e il box chart della viscosità dei nanofluidi con EG come fluido base e nelle figure 4.20, 4.21, 4.22 i grafici della viscosità in funzione rispettivamente della temperatura, viscosità del fluido base e densità.

Tabella 4.3: AAD (%) complessivo

Equazione	AAD (%)
Einstein 1906 (%)	28.06
Eilers 1941 (%)	28.55
Maiga 2004 (%)	26.84
Vand 1945 (%)	27.96
Saito 1950 (%)	28.88
Abu-Nada 2009 (%)	113.33
Brinkman 1952 (%)	28.01
Krieger-Dougherty 1959 (%)	28.86
Thomas 1965 (%)	27.78
Corcione 2011 (%)	27.67.
Nielsen 1970 (%)	28.30
De Bruijin, 2015 (%)	29.89
Lundger 1972 (%)	27.97
Bachtelor 1977 (%)	27.98
Guo 2006 (%)	35.37
Masoumi 2009 (%)	28.91

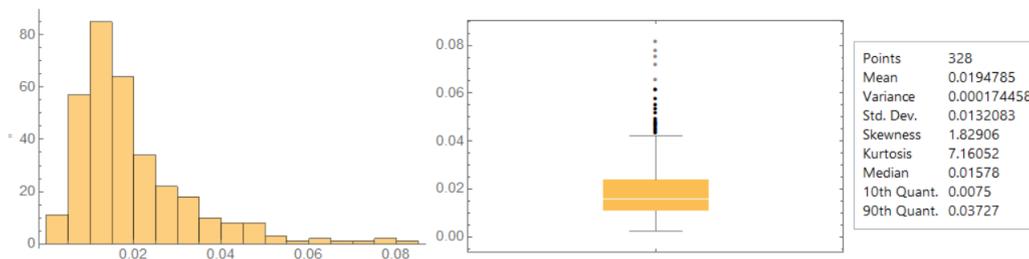


Figura 4.19: Istogramma e box chart della viscosità dei nanofluidi con EG come fluido base

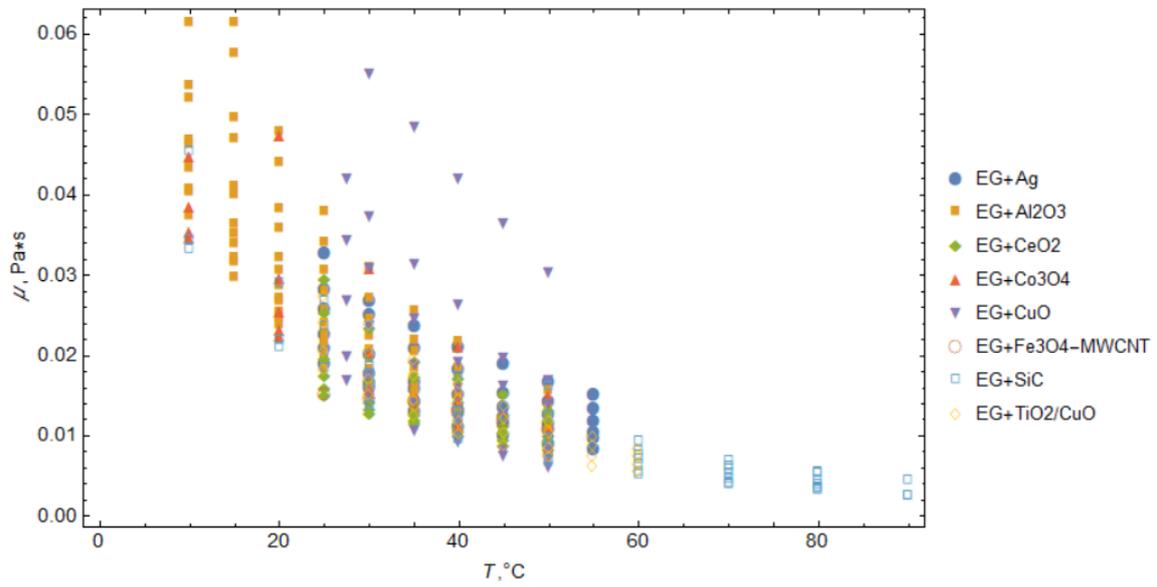


Figura 4.20: Viscosità-temperatura dei nanofluidi con EG come fluido base

Tabella 4.4: Database dei nanofluidi con EG come fluido base

Nanofluid	Exp. Points	T _{min} (°C)	T _{max} (°C)	μ_{min} (Pa s)	μ_{max} (Pa s)	d _{min} (nm)	d _{max} (nm)
EG+Ag	42	25	55	0.0083	0.0327	40	40
EG+Al ₂ O ₃	96	10	50	0.00751	0.08151	5.5	43
EG+CeO ₂	36	25	50	0.0082	0.02949	20	20
EG+Co ₃ O ₄	25	10	50	0.00802	0.077878	17	17
EG+CuO	36	27.5	50	0.00612	0.07191	40	40
EG+Fe ₃ O ₄ -MWCNT	6	25	50	0.01072	0.01521	18	18
EG+SiC	55	10	90	0.0024	0.0452	55	110
EG+TiO ₂ /CuO	32	25	60	0.0055	0.0273	21.5	21.5

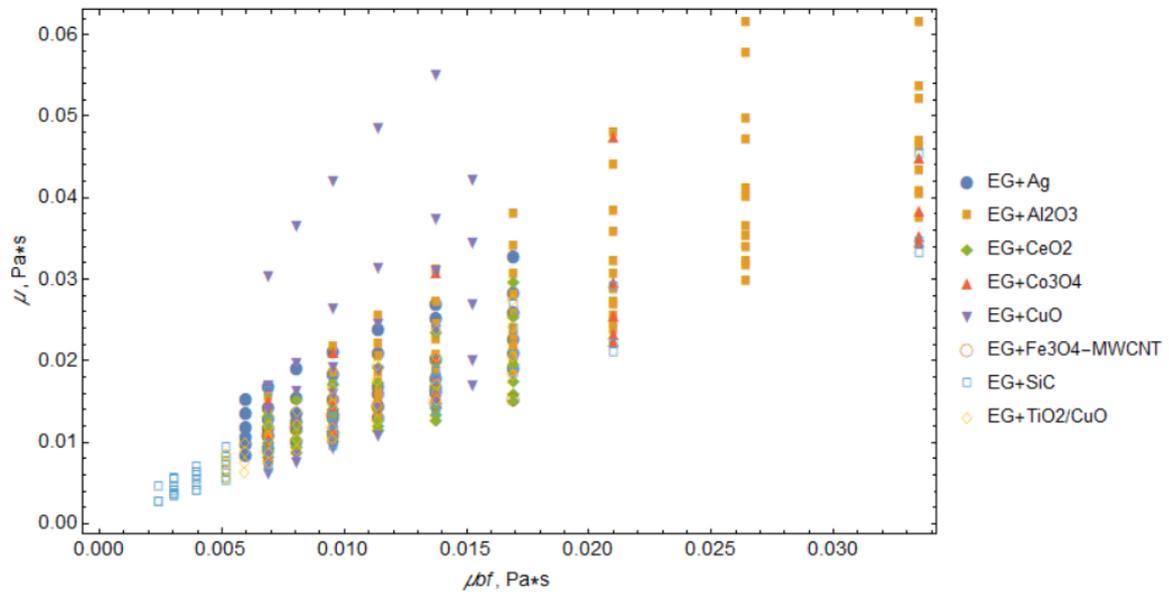


Figura 4.21: Viscosità dei nanofluidi con EG come fluido base -viscosità del fluido base

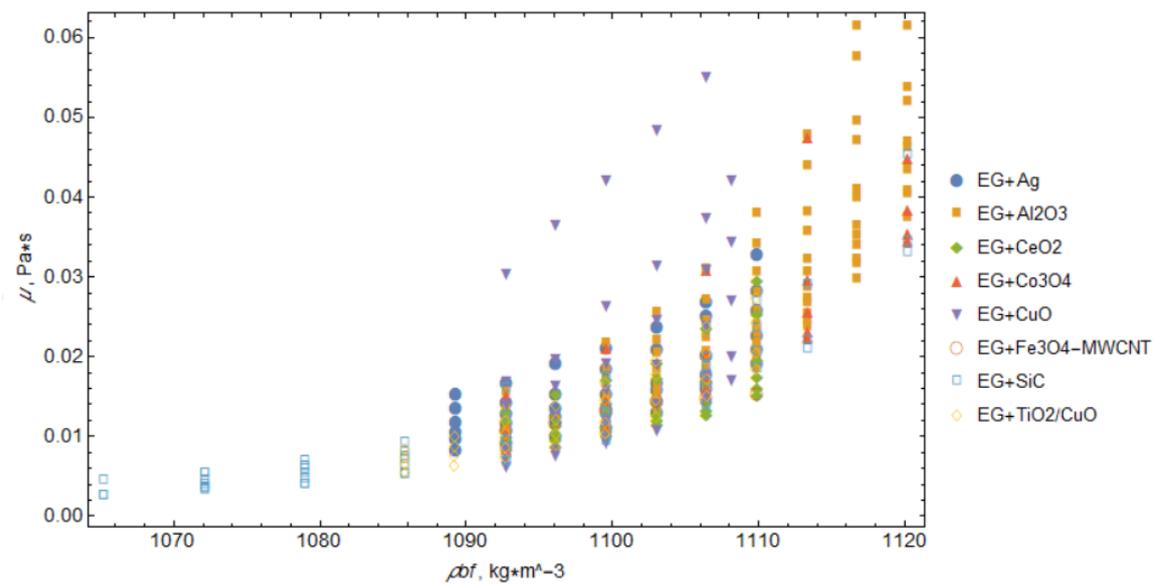


Figura 4.22: Viscosità dei nanofluidi con EG come fluido base -densità del fluido base

Dalla tabella 4.5, nella quale sono riportate le deviazioni assolute medie per tutte le correlazioni, si evince che la relazione che, mediamente, approssimava i dati sperimentali è quella di Maiga.

Inoltre, si può notare che la minima deviazione assoluta media è quella relati-

Tabella 4.5: AAD (%) dei nanofluidi con EG come fluido base

Equazione	AAD (%)
Einstein 1906 (%)	26.25
Eilers 1941 (%)	27.55
Maiga 2004 (%)	20.50
Vand 1945 (%)	26.06
Saito 1950 (%)	28.36
Abu-Nada 2009 (%)	101.43
Brinkman 1952 (%)	26.14
Krieger-Dougherty 1959 (%)	28.29
Thomas 1965 (%)	25.84
Corcione 2011 (%)	24.80
Nielsen 1970 (%)	24.75
De Bruijin, 2015 (%)	30.56
Lundger 1972 (%)	26.09
Bachelor 1977 (%)	26.10
Guo 2006 (%)	32.05
Masoumi 2009 (%)	28.42

va al nanofluido EG + TiO₂-CuO, pari al 6.62% utilizzando la correlazione di Guo. Il nanofluido EG + Co₃O₄ è quello per il quale si registrano, mediamente, i valori più bassi di deviazione standard, come si può vedere in figura 4.24.

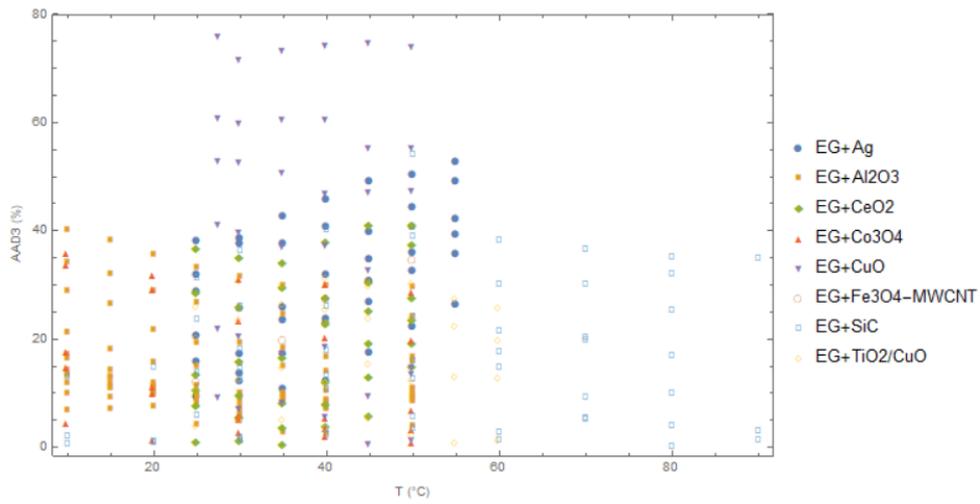


Figura 4.23: Equazione di Maiga per i nanofluidi con fluido base EG

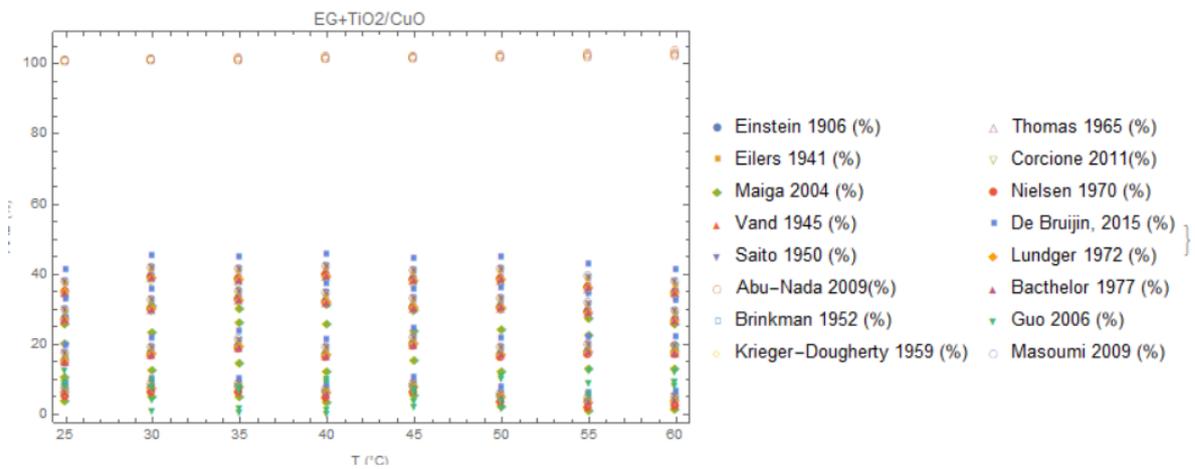


Figura 4.24: EG+TiO2-CuO

4.5.2 Miscele di acqua e glicole etilenico

I nanofluidi ottenuti utilizzando come fluido base miscele di glicole etilenico ed acqua sono 20 e sono riportati nella tabella 4.7, ove sono evidenziate anche altre grandezze quali temperatura minima e massima registrate durante le misurazioni, viscosità, diametro minimo e massimo delle nanoparticelle. Inoltre, in figura 4.25 e 4.26 sono riportati i grafici della viscosità in funzione della temperatura e viscosità del fluido base. Dalla tabella 4.6, nella quale sono riportate le deviazioni

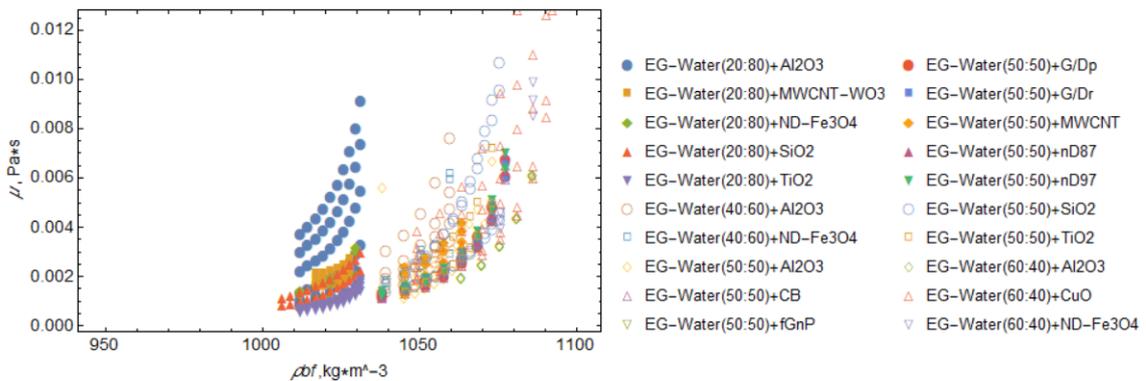


Figura 4.25: Viscosità dei nanofluidi con EG/W come fluido base -densità del fluido base

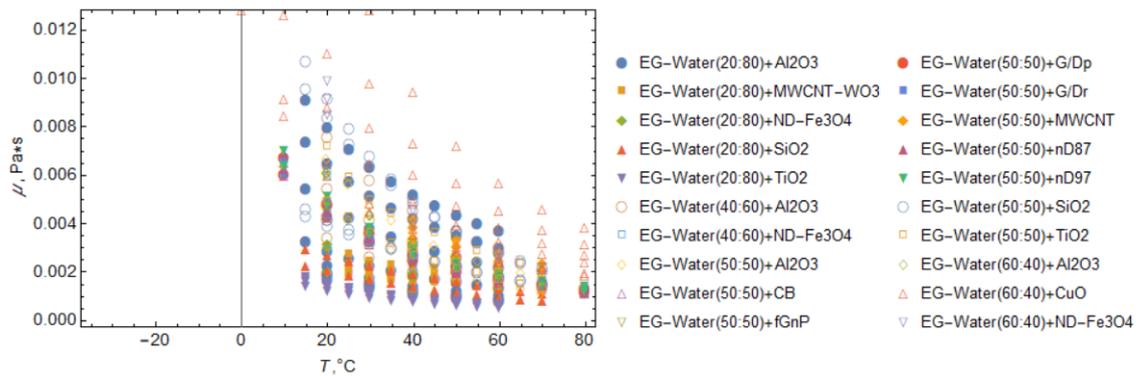


Figura 4.26: Viscosità dei nanofluidi con EG/W come fluido base -temperatura

assolute medie per tutte le correlazioni, si evince che la relazione che, mediamente, approssimava i dati sperimentali è quella di Maiga.

Rispetto ai nanofluidi con fluido base glicole etilenico le correlazioni mostrano, mediamente, delle deviazioni assolute medie più elevate circa del 10%. Inoltre, si nota che la minima deviazione è quella relativa al nanofluido EG-Water (50:50) + nD87, pari all'1.76% utilizzando la correlazione di Guo. Il nanofluido EG-Water(60:40)+Al2O3 è quello per il quale si registrano, mediamente, i valori più

Tabella 4.6: AAD (%) dei nanofluidi con EG/W come fluido base

Equazione	AAD (%)
Einstein 1906 (%)	30.51
Eilers 1941 (%)	30.89
Maiga 2004 (%)	28.76
Vand 1945 (%)	30.47
Saito 1950 (%)	31.12
Abu-Nada 2009 (%)	108.63
Brinkman 1952 (%)	30.49
Krieger-Dougherty 1959 (%)	31.11
Thomas 1965 (%)	30.32
Corcione 2011 (%)	30.45
Nielsen 1970 (%)	30.12
De Bruijin, 2015 (%)	31.83
Lundger 1972 (%)	30.47
Bachtelor 1977 (%)	30.48
Guo 2006 (%)	29.75
Masoumi 2009 (%)	31.14

bassi di deviazione assoluta media.

Tabella 4.7: Database dei nanofluidi con fluido base miscela di EG/W

Nanofluid	Exp. Points	T _{min} (°C)	T _{max} (°C)	μ_{min} (Pa s)	μ_{max} (Pa s)	d _{min} (nm)	d _{max} (nm)
EG-Water(20:80)+Al2O3	65	15	60	0.000745	0.009084	36	120
EG-Water(20:80)+MWCNT-WO3	36	25	50	0.001527	0.00267	35	35
EG-Water(20:80)+ND-Fe3O4	9	20	60	0.00069	0.00316	21.24	21.24
EG-Water(20:80)+SiO2	24	15	70	0.000789	0.00293	10	10
EG-Water(20:80)+TiO2	40	15	60	0.000502	0.001808	21	21
EG-Water(40:60)+Al2O3	25	20	60	0.001332	0.007568	36	36
EG-Water(40:60)+ND-Fe3O4	9	20	60	0.00139	0.00613	21.24	21.24
EG-Water(50:50)+Al2O3	22	20	70	0.001105	0.00667	68.3	86
EG-Water(50:50)+CB	16	10	80	0.00111	0.00653	13	13
EG-Water(50:50)+fGnP	16	10	80	0.00113	0.00667	15	500
EG-Water(50:50)+G/Dp	16	10	80	0.00114	0.00669	4	4
EG-Water(50:50)+G/Dr	16	10	80	0.00113	0.00658	4	4
EG-Water(50:50)+MWCNT	20	40	70	0.00123	0.00417	25	25
EG-Water(50:50)+nD87	16	10	80	0.00116	0.00692	4	4
EG-Water(50:50)+nD97	16	10	80	0.00121	0.00701	4	4
EG-Water(50:50)+SiO2	48	15	70	0.001437	0.010654	10	10
EG-Water(50:50)+TiO2	22	20	70	0.001289	0.007132	6.4	36
EG-Water(60:40)+Al2O3	25	20	60	0.0019	0.006105	36	36
EG-Water(60:40)+CuO	78	-35	80	0.001856	0.365209	29	29
EG-Water(60:40)+ND-Fe3O4	9	20	60	0.00256	0.00987	21.24	21.24

4.5.3 Acqua

I nanofluidi ottenuti utilizzando come fluido base acqua sono 27 e sono riportati nella tabella 4.8, ove sono evidenziate anche altre grandezze quali temperatura minima e massima registrate durante le misurazioni, viscosità, diametro minimo e massimo delle nanoparticelle. Inoltre, in figura 4.27 e 4.28 sono riportati i grafici della viscosità in funzione della temperatura e viscosità del fluido base.

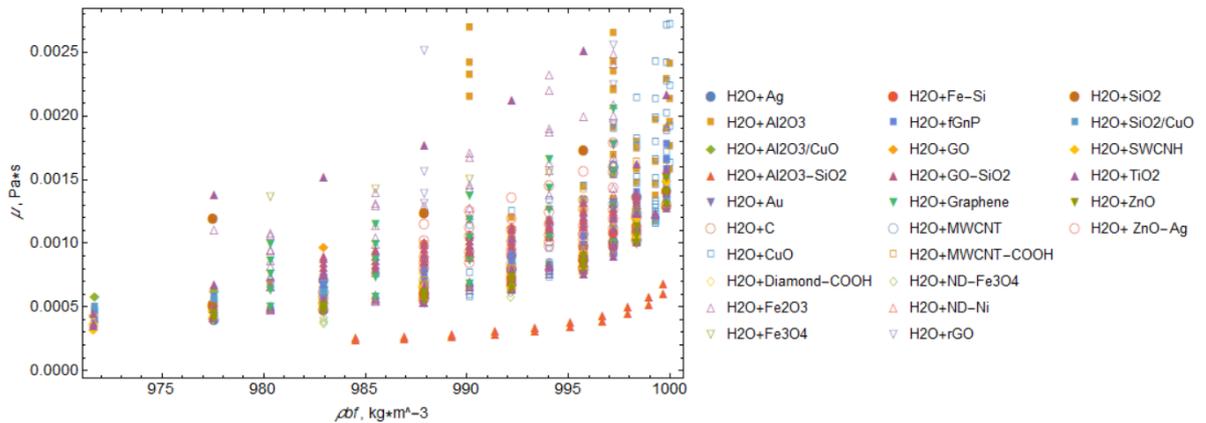


Figura 4.27: Viscosità dei nanofluidi con acqua come fluido base-densità del fluido base

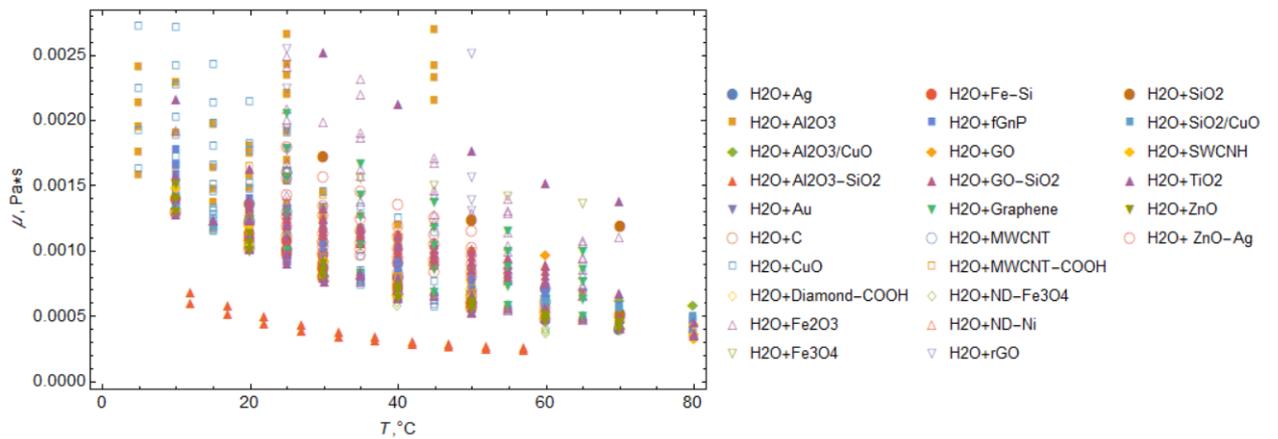


Figura 4.28: Viscosità dei nanofluidi con acqua come fluido base-temperatura

Tabella 4.8: Database dei nanofluidi con Acqua come fluido base

Nanofluid	Exp. Points	T _{min} (°C)	T _{max} (°C)	μ_{min} (Pa s)	μ_{max} (Pa s)	d _{min} (nm)	d _{max} (nm)
H2O+Ag	10	10	70	0.000395	0.00136	47.5	100
H2O+Al2O3	123	5	80	0.000354	0.0277	5	55
H2O+Al2O3/CuO	4	50	80	0.00058	0.00069	10	10
H2O+Al2O3-SiO2	20	12	57	0.000243	0.000679	32.5	32.5
H2O+Au	12	10	80	0.000354	0.001292	60	60
H2O+C	20	20	60	0.000476	0.007	8	8
H2O+CuO	147	5	65	0.000463	0.0031	11	30
H2O+Diamond-COOH	16	20	50	0.000757	0.001099	4.5	4.5
H2O+Fe2O3	87	10	70	0.00047	0.00309	5	67
H2O+Fe3O4	5	25	65	0.001365	0.0016	50	50
H2O+Fe-Si	15	20	50	0.000586	0.001203	200	200
H2O+fGnP	32	10	80	0.000401	0.00177	212	212
H2O+GO	3	20	60	0.000969	0.00127	60	60
H2O+GO-SiO2	54	20	60	0.000748	0.001385	100	100
H2O+Graphene	25	25	65	0.0005	0.00205	6.5	6.5
H2O+MWCNT	8	20	60	0.00062	0.0044	10	65
H2O+MWCNT-COOH	16	20	50	0.000635	0.001633	11.5	11.5
H2O+ND-Fe3O4	9	20	60	0.00037	0.00126	21.24	21.24
H2O+ND-Ni	8	30	60	0.00053	0.00097	4.5	4.5
H2O+rGO	20	25	50	0.000772	0.006905	10	10
H2O+SiO2	12	10	70.1	0.000498	0.00288	20	30
H2O+SiO2/CuO	4	50	80	0.00049	0.00064	10	10
H2O+SWCNH	24	10.05	80.05	0.00032	0.00148	120	188
H2O+TiO2	75	10	80.05	0.00035	0.0153	5	180
H2O+ZnO	21	10	70	0.0004	0.00151	59	63
H2O+ZnO-Ag	36	25	50	0.0008	0.00179	60	60

Dalla tabella 4.9, nella quale sono riportate le deviazioni assolute medie per tutte le correlazioni, si evince che la relazione che, mediamente, approssima meglio i dati sperimentali è quella di Corcione, come si vede in figura 4.29. Il nanofluido H₂O + Diamond è quello per il quale si registrano, mediamente, i valori più bassi di deviazione assoluta media.

Tabella 4.9: AAD(%) dei nanofluidi con acqua come fluido base

Equazione	AAD (%)
Einstein 1906 (%)	28.43
Eilers 1941 (%)	28.67
Maiga 2004 (%)	29.42
Vand 1945 (%)	28.32
Saito 1950 (%)	28.89
Abu-Nada 2009 (%)	122.18
Brinkman 1952 (%)	28.37
Krieger-Dougherty 1959 (%)	28.87
Thomas 1965 (%)	28.35
Corcione 2011 (%)	28.17
Nielsen 1970 (%)	29.87
De Bruijin, 2015 (%)	29.67
Lundger 1972 (%)	28.33
Bachtelor 1977 (%)	28.35
Guo 2006 (%)	42.99
Masoumi 2009 (%)	28.93

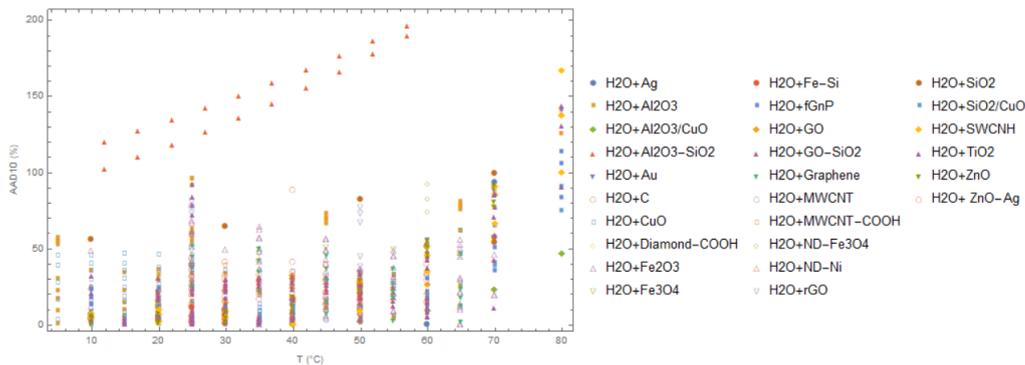


Figura 4.29: Equazione di Corcione

4.5.4 Glicole propilenico e miscele con acqua

I nanofluidi ottenuti utilizzando come fluido base glicole propilenico e miscele acqua-glicole sono 6 e sono riportati nella tabella 4.11, ove sono evidenziate anche altre grandezze quali temperatura minima e massima registrate durante le misurazioni, viscosità, diametro minimo e massimo delle nanoparticelle. Nelle figure 4.30 e 4.31 sono evidenziati i grafici della viscosità in funzione della densità del fluido base e della temperatura.

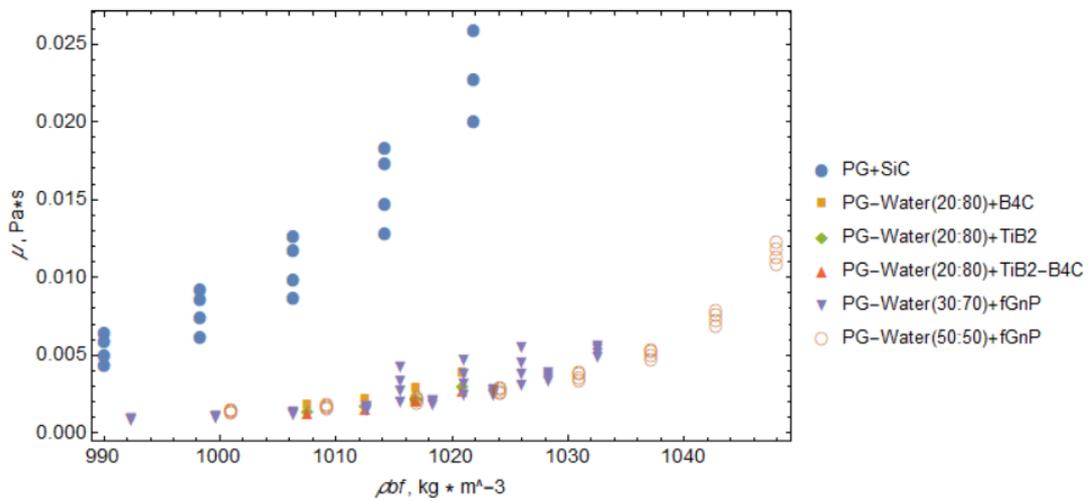


Figura 4.30: Viscosità dei nanofluidi con PG e miscele PG/W come fluido base-densità fluido base

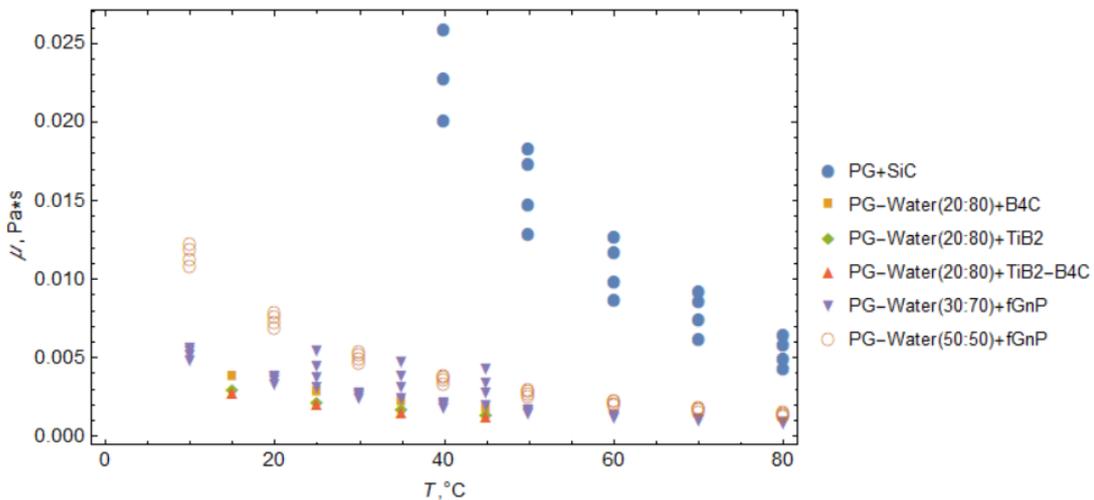


Figura 4.31: Viscosità dei nanofluidi con PG e miscele PG/W come fluido base-temperatura

Dalla tabella 4.10, in cui sono riportate le deviazioni assolute medie per tutte le correlazioni, si evince che la relazione che, mediamente, approssima meglio i dati sperimentali è quella di Guo. Il nanofluido PG-Water(50:50)+fGnP è quello per il quale si registrano, mediamente, i valori più bassi di deviazione assoluta media.

Tabella 4.10: AAD (%) dei nanofluidi con PG e miscele PG/W come fluido base

Equazione	AAD (%)
Einstein 1906 (%)	19.41
Eilers 1941 (%)	19.81
Maiga 2004 (%)	18.00
Vand 1945 (%)	19.40
Saito 1950 (%)	20.06
Abu-Nada 2009 (%)	107.29
Brinkman 1952 (%)	19.41
Krieger-Dougherty 1959 (%)	20.06
Thomas 1965 (%)	19.18
Corcione 2011 (%)	19.69
Nielsen 1970 (%)	19.23
De Bruijin, 2015 (%)	20.71
Lundger 1972 (%)	19.48
Bachtelor 1977 (%)	19.42
Guo 2006 (%)	17.42
Masoumi 2009 (%)	20.06

Tabella 4.11: Database dei nanofluidi con EG come fluido base

Nanofluid	Exp. Points	T _{min} (°C)	T _{max} (°C)	μ_{min} (Pa·s)	μ_{max} (Pa·s)	dm _{min} (nm)	dm _{max} (nm)
PG+SiC	28	25	80	0.0043	0.0594	55	55
PG-Water(20:80)+B4C	4	15	45	0.00166	0.00374	60	60
PG-Water(20:80)+TiB2	4	15	45	0.00134	0.00292	1	1
PG-Water(20:80)+TiB2-B4C	4	15	45	0.00124	0.00272	48.2	48.2
PG-Water(30:70)+fGnP	44	10	80	0.000786	0.00558	210	212
PG-Water(50:50)+fGnP	32	10	80	0.00126	0.0122	212	212

Capitolo 5

Conclusioni

Nell'ambito di tale tesi di laurea si è analizzata la viscosità dei nanofluidi utilizzando i dati disponibili in letteratura al fine di creare un database che contenesse, oltre tale grandezza, anche altri fattori che influenzano la viscosità, come la temperatura, il diametro delle nanoparticelle, la densità del fluido base.

Sono stati poi raccolti i modelli teorici riguardanti la viscosità dinamica, in modo da confrontare i risultati teorici con quelli sperimentali.

Dalle analisi effettuate è risultato che:

1. Il modello che, mediamente, descrive con maggior accuratezza la viscosità dinamica dei nanofluidi presenti nel database è quello di Maiga (AAD pari circa al 26%);
2. Analizzando il fluido base dei nanofluidi:
 - Per i nanofluidi con glicole etilenico come fluido base il modello migliore è quello di Maiga con una deviazione assoluta media pari a 20.5 %;
 - Per i nanofluidi con acqua come fluido base il modello migliore è quello di Corcione con una deviazione assoluta media pari al 28.1% ;
 - Per i nanofluidi con miscele di acqua-glicole etilenico come fluido base il modello migliore è quello di Maiga con una deviazione assoluta media pari a 28.76 %;
 - Per i nanofluidi con glicole propilenico e miscele acqua-glicole come fluido base il modello migliore è quello di Guo con una deviazione assoluta media pari a 17.42%.

Il risultato complessivo è che tutti i modelli consentono di calcolare la viscosità dinamica dei nanofluidi commettendo un errore considerevole.

Tale risultato è dovuto a vari fattori, tra i quali spicca come nella maggior parte dei modelli disponibili la viscosità sia funzione della sola concentrazione volumetrica, trascurando la dipendenza della stessa da altre grandezze -diametro e

densità nanoparticelle, densità fluido base, temperatura- che, come risultato anche dall'analisi effettuata, influenzano notevolmente i valori di viscosità ottenibili. Tuttavia, c'è da considerare che una minima parte di tale errore deriva dalle incertezze di misura della strumentazione (viscosimetri e reometri) utilizzata dai ricercatori nei vari studi.

Inoltre, sebbene in letteratura siano presenti numerose equazioni riguardanti la viscosità dei nanofluidi risulta che tali equazioni siano specifiche per:

- Il nanofluido considerato nell'articolo;
- Il range di concentrazione volumetrica utilizzato nello studio;
- Determinati diametri delle nanoparticelle;
- Particolari valori di temperatura.

Da questo quadro complessivo emerge come non sia ancora sviluppato un modello universalmente riconosciuto al fine di calcolare con esattezza la viscosità dinamica dei nanofluidi.

La creazione del database diventa di fondamentale importanza per gli sviluppi futuri di tale lavoro; i dati presenti potrebbero essere utilizzati per addestrare una rete neurale al fine di ottenere un modello matematico che descriva -più accuratamente rispetto ai modelli disponibili- la viscosità dinamica, una grandezza che, come emerso nel corso di questa tesi, è in grado di influenzare notevolmente l'energia e la potenza richieste negli impianti (collettori solari, scambiatori di calore ecc.) ove i nanofluidi sono utilizzati.

Appendice A

Codice implementato su Mathematica

Codice della simulazione

```
(*Import file excel*)
path = NotebookDirectory [];

file = Rest[
  Import[path <> "NEW_nanofluid_viscosity.xlsx", {"Data",
    1}]];

data = SplitBy[SortBy[file, {#[[-4]] &}], {#[[-4]] &}];

(*valutazione sui nanofluidi a disposizione e conteggio dei
  punti \
totali*)

fluids = Length[data];
Print["Numero nanofluidi: ", %]

points = Table[Length[data[[i]]], {i, fluids}];
Print["Numero punti totali: ", Total[%]]

(*-----*)

(*definizione delle variabili presenti nel set di dati
  raccolti*)

t = data[[All, All, 1]] (*Temperatura ([Degree]C)*);
\[\Mu] = data[[All, All, 2]] (*Viscosità Pa*s*);
\[\Mu]bf = data[[All, All, 3]] (*viscosità fluido base Pa*s*);
\[\Mu]ratio = data[[All, All, 4]] (*rapporto mu/mu_bf*);
dmin = data[[All, All, 6]] (*diametro min nm*);
dmax = data [[All, All, 7]] (*diametro max nm*);
```

```

davg = data[[All, All, 8]] (*diametro medio*);
wt = data[[All, All, 9]] (* % in peso*);
vol = data[[All, All, 10]]/100(* concentrazione in Volume*);
zpot = data[[All, All, 11]] (*potenziale zeta in mV*);
ph = data[[All, All, 12]] (*ph del nanofluido*);
shearrate = data[[All, All, 13]] (*shear rate s-1*);
\[Rho]bf = data[[All, All, 14]](* densità fluido base kg*m
  ^-3*);
\[Rho]np = data[[All, All, 15]](* densità nanoparticella kg*
  m^-3*);
\[Rho]nf = data[[All, All, 16]](*densità nanofluido kg*m^-3
  *);
mbf = data[[All, All, 17]](* massa molare fluido base kg/
  kmol*);
\[Rho]bf273k = data[[All, All, 18]](*densità fluido base a
  273K*);
nanofluid =
  data[[All, All, -4]][[All, 1]](*nomi dei vari nanofluidi
  analizzati*);
tipo = data[[All, All, 20]](*dati exp oppure reg*);
link = data[[All, All, 21]][[All,
  1]](*link delle pubblicazioni di riferimento*);
(*-----*)

\[Phi]m =
  Flatten[Table[{Max[vol[[i]]}], {i,
    fluids}]];(*mi restituisce il massimo valore di vol(%)
  /100 per \
ogni nanofluido...serve dopo nei calcoli*)

tabella =
  Prepend[Table[{nanofluid[[i]], \[Phi]m[[i]]}, {i,
    fluids}], {"Nanofluid", "vol max (%)" } // TableForm

min\[Mu]r = Flatten[Table[{Min[\[Mu]ratio[[i]]}], {i, fluids
  }]];
max\[Mu]r = Flatten[Table[{Max[\[Mu]ratio[[i]]}], {i, fluids
  }]];
\\
tab = Prepend[
  Table[{nanofluid[[i]], min\[Mu]r[[i]], max\[Mu]r[[i]]}, {
    i,
    fluids}], {"Nanofluid", "rapporto minimo", "rapporto

```

```

    massimo" }]} //
TableForm
Export[path <> "minmaxvootot.xlsx", tab]

(*Analisi Statistica*)

(*Istogramma & Bow whisker chart *)

(*Analisi della viscosità*)
Grid[Table[{Histogram[Flatten[\[Mu]], ImageSize -> 320,
  BaseStyle -> {FontSize -> 14, Black}],
  BoxWhiskerChart[Flatten[\[Mu]], "Outliers", BarSpacing ->
    Tiny,
  ImageSize -> 300,
  FrameTicksStyle -> {Directive[Automatic, 14],
    Directive[Automatic, 14]} ],
Panel[
  Grid[Table[{f[[1]],
    f[[2]][N[Flatten[\[Mu]]]]}], {f, {"Points", Length},
    {"Mean",
  Mean}, {"Variance", Variance}, {"Std. Dev.",
  StandardDeviation}, {"Skewness", Skewness}, {"
    Kurtosis",
  Kurtosis}, {"Median", Median}, {"10th Quant.",
  Quantile[#, .1] &}, {"90th Quant.", Quantile[#,
    .90] &}}}],
  Alignment -> Left, BaseStyle -> {14}]]], {i, {1}}]]

(*
(*Analisi della viscosità adimensionalizzata, rapporto \[Mu
]/\[Mu]bf*)
\

Grid[Table[{Histogram[Flatten[\[Mu]ratio], ImageSize\[Rule
]320,
  BaseStyle\[Rule]{FontSize\[Rule]14, Black}],
  BoxWhiskerChart[Flatten[\[Mu]ratio], "Outliers",
  BarSpacing\[Rule]Tiny, ImageSize\[Rule]300,
  FrameTicksStyle\[Rule]{Directive[Automatic, 14],
  Directive[Automatic, 14]} ],
Panel[
  Grid[Table[{f[[1]],
    f[[2]][N[Flatten[\[Mu]ratio]]}], {f, {"Points", Length
  }, {"Mean",
  Mean}, {"Variance", Variance}, {"Std. Dev.",

```

```

        StandardDeviation}, {"Skewness", Skewness}, {"Kurtosis
        ",
        Kurtosis}, {"Median", Median}, {"10th Quant.",
        Quantile[#, .1]&}, {"90th Quant.", Quantile
        [#, .90]&}}}],
        Alignment\ [Rule] Left, BaseStyle\ [Rule]{14}}], {i, {1}}]]

(*tabella riassuntiva*)

dataset =
  Prepend[Table[{nanofluid[[i]], points[[i]], Min\ [\Mu][[i]]
  ]],
    Max\ [\Mu][[i]], Mean[davg[[i]]}], {i, fluids}], {"
    Nanofluid",
    "Exp. Points", "\ [\Mu]min (Pa*s)", "\ [\Mu]max (Pa*s)",
    "diametro medio (nm)"}] // TableForm
Export[path <> "datasettotale.xlsx", dataset]
(*Grafici della viscosità in funzione delle variabili
  precedentemente \
  definite*)

\ [\Mu]t = Table[{t[[i, j]], \ [\Mu][[i, j]]}, {i, fluids}, {j,
  points[[i]]}];
ListPlot[\ [\Mu]t, PlotMarkers -> Automatic, PlotLegends ->
  nanofluid,
  Frame -> True, FrameLabel -> {"T, \ [Degree]C", "\ [\Mu], (Pa*s
  )"}]

\ [\Mu]ratiot =
  Table[{t[[i, j]], \ [\Mu]ratio[[i, j]]}, {i, fluids}, {j,
  points[[i]]}];
ListPlot[\ [\Mu]ratiot, PlotMarkers -> Automatic,
  PlotLegends -> nanofluid, Frame -> True,
  FrameLabel -> {"T, \ [Degree]C", "\ [\Mu]nf/\ [\Mu]bf_exp"}]

(*CALCOLI*)

\ [\Mu]1 = \ [\Mu]bf*(1 + 2.5*(vol)) (*Einstein, 1906*);

\ [\Mu]2 = \ [\Mu]bf * (1 + (1.25*vol)/((1 - vol)/0.78))(*Eilers
, 1941;*);

\ [\Mu]3 = \ [\Mu]bf (1 + 7.3 vol + 123*(vol)^2) (*Maiga, 2004
*);

```

$$\backslash[\text{Mu}]4 = \backslash[\text{Mu}]_{\text{bf}} * (1 - \text{vol} - 1.16 * (\text{vol}^2))^{-2.5} \quad (*\text{Vand}, 1945 *);$$

$$\backslash[\text{Mu}]5 = \backslash[\text{Mu}]_{\text{bf}} * (1 + (2.5 * \text{vol}) / (1 - \text{vol}) * \text{vol}) \quad (*\text{Saito}, 1950 *);$$

$$\backslash[\text{Mu}]6 = (-0.155 - (19.582 / (t + 273.15)) + (0.794 * \text{vol}) + (2094.47 / (t + 273.15)^2) - (0.192 * (\text{vol})^2) - (8.11 * (\text{vol}) / (t + 273.15)) - (27463.863 / (t + 273.15)^3) + (0.0127 * (\text{vol})^3) + (1.6044 * (\text{vol})^2 / (t + 273.15)) + (2.1754 * (\text{vol}) / (t + 273.15)^2)) / 1000 \quad (*\text{Abu-Nada}, 2009 *);$$

$$\backslash[\text{Mu}]7 = \backslash[\text{Mu}]_{\text{bf}} / (1 - \text{vol})^{2.5} \quad (*\text{Brinkman}, 1952 *);$$

$$\backslash[\text{Mu}]8 = \backslash[\text{Mu}]_{\text{bf}} * (1 - \text{vol} / 0.85)^{-2.5 * \backslash[\text{Phi}]_m} \quad (*\text{Krieger-Dougherty}, 1959 *);$$

$$\backslash[\text{Mu}]9 = \backslash[\text{Mu}]_{\text{bf}} * (1 + (2.5 * \text{vol}) + (10.5 * (\text{vol})^2) + 0.00273 * \text{Exp}[1.66 * \text{vol}]) \quad (*\text{Thomas}, 1965 *);$$

$$\backslash[\text{Mu}]10 = \backslash[\text{Mu}]_{\text{bf}} / (1 - (34.87 * ((\text{davg} * 10^{-9}) / (0.1 * ((6 * \text{mbf}) / (6.022 * 10^{23} * \backslash[\text{Pi}] * \backslash[\text{Rho}]_{\text{bf}} 273k)))^{1/3}))^{-0.3}) * \text{vol}^{1.3} \quad (*\text{Corcione}, 2011 *);$$

$$\backslash[\text{Mu}]11 = \backslash[\text{Mu}]_{\text{bf}} * (1 + 1.5 * \text{vol}) * \text{Exp}[\backslash[\text{Phi}]_m / (1 - \backslash[\text{Phi}]_m)] \quad (*\text{Nielsen}, 1970 *);$$

$$\backslash[\text{Mu}]12 = \backslash[\text{Mu}]_{\text{bf}} * (1 - (2.5 * \text{vol}) + (1.55 * \text{vol}^2)) \quad (*\text{De Bruijin}, 2015 *);$$

$$\backslash[\text{Mu}]13 = \backslash[\text{Mu}]_{\text{bf}} * 1 / (1 - 2.5 * \text{vol}) \quad (*\text{Lundger}, 1972 *);$$

```

\[Mu]14 = \[Mu]bf*(1 + (2.5*vol) + (6.5*(vol)^2)) (*
  Bacthelor, 1977*);

\[Mu]15 = \[Mu]bf*(1 + (2.5*vol) + (6.5*vol^2))*(1 +
  350*vol/(davg/2)) (*Guo, 2006*);

(*Masoumi, 2009*)
Vb = 1/davg*Sqrt[(
  18*(1.3806488*10^-23)*(t + 273.15))/(\[Pi]*\[Rho]np*davg)
  ];

l = (\[Pi]/(6*vol)*davg)^(1/3);

c = davg*((-1.133*Exp[-6]*vol) - 2.771*Exp[-6]) + (-9*Exp
  [-8]*vol +
  3.93*Exp[-7]) ;

\[Mu]16 = \[Mu]bf + (\[Rho]np*Vb*davg)/(72*c*l) (*Masoumi,
  2009*);

\[Mu]calc = {\[Mu]1, \[Mu]2, \[Mu]3, \[Mu]4, \[Mu]5, \[Mu]6,
  \[Mu]7, \
  \[Mu]8, \[Mu]9, \[Mu]10, \[Mu]11, \[Mu]12, \[Mu]13, \[Mu]14,
  \[Mu]15 \
  , \[Mu]16} ;

aad1 = 100 Abs[(\[Mu]1 - \[Mu])/\[Mu]];
aad2 = 100 Abs[(\[Mu]2 - \[Mu])/\[Mu]];
aad3 = 100 Abs[(\[Mu]3 - \[Mu])/\[Mu]];
aad4 = 100 Abs[(\[Mu]4 - \[Mu])/\[Mu]];
aad5 = 100 Abs[(\[Mu]5 - \[Mu])/\[Mu]];
aad6 = 100 Abs[(\[Mu]6 - \[Mu])/\[Mu]];
aad7 = 100 Abs[(\[Mu]7 - \[Mu])/\[Mu]];
aad8 = 100 Abs[(\[Mu]8 - \[Mu])/\[Mu]];
aad9 = 100 Abs[(\[Mu]9 - \[Mu])/\[Mu]];
aad10 = 100 Abs[(\[Mu]10 - \[Mu])/\[Mu]];
aad11 = 100 Abs[(\[Mu]11 - \[Mu])/\[Mu]];
aad12 = 100 Abs[(\[Mu]12 - \[Mu])/\[Mu]];
aad13 = 100 Abs[(\[Mu]13 - \[Mu])/\[Mu]];
aad14 = 100 Abs[(\[Mu]14 - \[Mu])/\[Mu]];
aad15 = 100 Abs[(\[Mu]15 - \[Mu])/\[Mu]];
aad16 = 100 Abs[(\[Mu]16 - \[Mu])/\[Mu]];

```

```

aad = {aad1, aad2, aad3, aad4, aad5, aad6, aad7, aad8, aad9
      , aad10,
      aad11, aad12, aad13, aad14, aad15, aad16};

corr = Length[aad];

aadf = Table[Mean[aad[[i, j ]]], {i, corr}, {j, fluids}];

aadtot = Table[Mean[Flatten[aad[[i]]]], {i, corr}];

aadt = Table[{t[[j, k]], aad[[i, j, k]]}, {i, corr}, {j,
      fluids}, {k,
      points[[j]]}];

\[Mu]plot =
  Table[{\[Mu]ratio[[j,
      k]], \[Mu]calc[[i, j, k]]/\[Mu]bf[[j, k]]}, {i, corr},
      {j,
      fluids}, {k, points[[j]]}];

(*OUTPUT*)

dataset1 =
  Prepend[Table[{nanofluid[[i]], aadf[[1, i]], aadf[[2, i]],
      aadf[[3, i]], aadf[[4, i]], aadf[[5, i]], aadf[[6, i]],
      aadf[[7, i]], aadf[[8, i]], aadf[[9, i]], aadf[[10, i
      ]],
      aadf[[11, i]], aadf[[12, i]], aadf[[13, i]], aadf[[14,
      i]],
      aadf[[15, i]], aadf[[16, i]]}, {i, fluids}], {"
      Nanofluid",
      "Einstein 1906 (%)", "Eilers 1941 (%)", "Maiga 2004 (%)"
      ,
      "Vand 1945 (%)", "Saito 1950 (%)", "Abu-Nada 2009 (%)",
      "Brinkman 1952 (%)", "Krieger-Dougherty 1959 (%)",
      "Thomas 1965 (%)", "Corcione 2011 (%)", "Nielsen 1970
      (%)",
      "De Bruijin , 2015 (%)", "Lundger 1972 (%)", "Bachelor
      1977 (%)",
      "Guo 2006 (%)", "Masoumi 2009 (%)"}] // TableForm

```

```

summary =
TableForm[{"Einstein 1906 (%)", "Eilers 1941 (%)", "Maiga
2004 (%)",
  "Vand 1945 (%)", "Saito 1950 (%)", "Abu-Nada 2009 (%)",
  "Brinkman 1952 (%)", "Krieger-Dougherty 1959 (%)",
  "Thomas 1965 (%)", "Corcione 2011 (%)", "Nielsen 1970
  (%)",
  "De Bruijin , 2015 (%)", "Lundger 1972 (%)", "Bacthelor
  1977 (%)",
  "Guo 2006 (%)", "Masoumi 2009 (%)"}, {aadtot[[1]],
  aadtot[[2]],
  aadtot[[3]], aadtot[[4]], aadtot[[5]], aadtot[[6]],
  aadtot[[7]],
  aadtot[[8]], aadtot[[9]], aadtot[[10]], aadtot[[11]],
  aadtot[[12]], aadtot[[13]], aadtot[[14]], aadtot[[15]],
  aadtot[[16]]}]

plot1 =
Table[ListPlot[aadt[[i]], Frame -> True,
  FrameLabel -> {"T (\[Degree]C)", "AAD" <> ToString[i] <>
  " (%)"},
  PlotMarkers -> Automatic, PlotLegends -> nanofluid,
  PlotRange -> All], {i, corr}]

plot2 =
Table[ListPlot[{aadt[[1, i]], aadt[[2, i]], aadt[[3, i]],
  aadt[[4, i]], aadt[[5, i]], aadt[[6, i]], aadt[[7, i]],
  aadt[[8, i]], aadt[[9, i]], aadt[[10, i]], aadt[[11, i
  ]],
  aadt[[12, i]], aadt[[13, i]], aadt[[14, i]], aadt[[15, i
  ]],
  aadt[[16, i]]}, Frame -> True,
  FrameLabel -> {"T (\[Degree]C)", "AAD (%)"},
  PlotLabel -> nanofluid[[i]],
  PlotLegends -> {"Einstein 1906 (%)", "Eilers 1941 (%)",
  "Maiga 2004 (%)", "Vand 1945 (%)", "Saito 1950 (%)",
  "Abu-Nada 2009(%)", "Brinkman 1952 (%)",
  "Krieger-Dougherty 1959 (%)", "Thomas 1965 (%)",
  "Corcione 2011(%)", "Nielsen 1970 (%)", "De Bruijin ,
  2015 (%)",
  "Lundger 1972 (%)", "Bacthelor 1977 (%)", "Guo 2006 (%)
  ",
  "Masoumi 2009 (%)"}, PlotMarkers -> Automatic,
  PlotRange -> All], {i, fluids}]

```

Bibliografia

- [1] Choi, S.U.S and Eastman, "J.A.Enhancing thermal conductivity of fluids with nanoparticles" united states: N. p., 1995. web.
- [2] Prof. ing. G.Colangelo, prof. G. Starace, prof. M.Milanese, prof. A.DeRisi, "nuovi fluidi termovettori: I nanofluidi".
- [3] Nanofluids science and technology sarit k. das stephen u. s. choi wenhua yu t. pradeep a john.
- [4] S.Bobbo, L.Colla,L.Fedele "I nanofluidi come fluidi di nuova generazione ad elevata efficienza".
- [5] Maxwell "A treatise on electricity and magnetism",1881.
- [6] Feynman "There's plenty of room at the bottom", 1955.
- [7] P.K.Nagarajan1, J.Subramani, S.Suyambazhahan, "Nanofluids for solar collector applications: A review".
- [8] "Analisi del processo di ebollizione di nanofluidi su superfici piane, N.Mosele, 2016.
- [9] Zheng et al. "Formation of nanomagnetic thin films by dispersed fullerene", 2000.
- [10] Zheng, Barrera "Formation and stabilization of nanosize grains in ferromagnetic thin films by dispersed c60", 2002.
- [11] Sawamura, . et al., "Hybrid of ferrocene and fullerene" j. am. chem. soc. 2002, 124, 9354.

- [12] B.Riberiro, E.Botelho, M.Costa, C.Bandeira, "Carbon nanotube buckypaper reinforced polymer composites: A review".
- [13] S.Iijima et al. "Nano-aggregates of single-walled graphitic carbon nano-horns", chemical physics letters, pp. 165-170, 1999.
- [14] K.Murata et al. "Pore structure of single-wall carbon nanohorn aggregates", chemical physics letter, pp. 14-20, 2000.
- [15] Wei Yu et al. «A review on nanofluids: Preparation, stability mechanisms, and applications», journals of nanomaterials, p. 17, 2012.
- [16] M.Zanini, "Caratterizzazione sperimentale di nanofluidi per collettori a concentrazione solare" 2016.
- [17] 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.
- [18] T.E,Müller et al. "Applications of ionic liquids in science and technology", rwth aachen university: Intech europe, 2011.
- [19] Thermal conductivity enhancement techniques and thermal aging of nanofluids-a review D.Ramesh, G.Prasad, A.Raaj.
- [20] E.P.Bandarra Filho, Mendoza, C.L.L.Beicker, "Experimental investigation of a silver nanoparticle-based direct absorption solar thermal system energy conversion management", 84 (2014), pp. 261-267.
- [21] Bertoli omogeneizzatori ad alta pressione link: <https://www.inoxpa.it/prodotti/impianti/altre-macchine/omogeneizzatori-ad-alta-pressione-bertoli>.
- [22] "ball milling method for synthesis of nanomaterials" 2012 from winner science articles for winners <https://winnerscience.com/2012/06/15/ball-milling-method-for-synthesis-of-nanomaterials/:text=steps>

- [23] 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.
- [24] <https://www.hielscher.com/it/how-to-make-nanofluids.htm>.
- [25] <http://www.galenotech.org/potzeta.htm> marcello guidotti “il potenziale zeta (p)”, 2003.
- [26] V. Signor. unitn, «potenziale z,» 2009. [online]. available: <http://www.sglavo.it/contacts/stmc/aa10-11/lez06a.pdf>.
- [27] Unica «electrophoretic light scattering,» [online]. available: <http://people.unica.it/andreasalis/files/2012/03/els-esper.1-e-21.pdf>.
- [28] <https://www.smart-piv.com/en/techniques/ldv-pdi/>.
- [29] Malvern, «manual: Zetasizer nano user manual,» aprile 2013. [online]. available: [http://www.chem.uci.edu/manuals/malvern/zetasizer zs dls user manual.pdf](http://www.chem.uci.edu/manuals/malvern/zetasizer_zs_dls_user_manual.pdf).
- [30] Dynamic light scattering (dls), stefano cerini available: <https://chimica-industriale.unibo.it/it/terza-missione/impresa/consulenze-e-prestazioni/dynamic-light-scattering-dls>.
- [31] Confronto dei metodi di caratterizzazione delle particelle, microtrac available online : <https://www.microtrac.it/it/applicazioni/conoscenza-base/confronto-dei-metodi-di-caratterizzazione-delle-particelle/: :text=il>
- [32] S.Barison, L.Fedele, F.Agresti, V.Zin, S.Rossi, S.Bobbo, M.Fabrizio, “le proprietà termofisiche dei nanofluidi”, 2016.
- [33] Hans Stabinger: "Density measurement using modern oscillating transducers" 1994.

- [34] Dsc, available online: <http://engineering.utm.my/chemicalenergy/unipem/2017>
- [35] Sensore kapton, available online: <https://www.directindustry.it/prod/hot-disk/product-115033-1153615.html>.
- [36] "thermal conductivity of nanofluids a review of the existing correlations and a scaled semi-empirical equation" G.Coccia, S.Tomassetti, G.Di Nicola.
- [37] C.Nguyen, F.Desgranges, G.Roy, N.Galanis, "Temperature particle-size dependent viscosity data for water-based nanofluids – hysteresis phenomenon" 2007.
- [38] Dinamica dei fluidi, prof.ssa ing. maurizia seggiani.
- [39] Definizione di reologia, consultata online: <https://www.treccani.it/vocabolario/reologia/>.
- [40] "Proprietà dei fluidi", A.Crivellini.
- [41] <https://www.geass.com/viscosimetri-a-capillari-fungilab/>.
- [42] Viscosimetro Brookfield, vlabs, disponibile online <https://www.valtellinalabs.it/it/strumentazione/viscosimetro-brookfield>.
- [43] <https://labomat.eu/it/viscosita-reologia/50-733-viscosimetro-brookfield-dv2t.html>.
- [44] F.Hila, "confronto tra collettori solari e l'uso dei nanofluidi come mezzo per ottimizzarne l'efficienza", 2018.
- [45] Valenza e limiti dell'efficienza energetica, wikipedia available online: https://it.wikipedia.org/wiki/efficienza_energetica.
- [46] Scambiatori di calore, available online: <https://chimicaindustriale.campusnet.unito.it/didattica/att/458f.8187.file.pdf>.
- [47] Koen, "rappresentazione tridimensionale di uno scambiatore di calore a doppio tubo".

- [48] Scambiatore di calore a tubo alettato, available online: <https://it.wikipedia.org/wiki/file:rippenrohredampfluvobiomasseheizkraftwerksteyr.jp>
- [49] Luca vettorato condensazione di r513a in un tubo microalettato e in un tubo liscio 2019.
- [50] S.Filippini, U.Merlo, nuovi scambiatori di calore alettati con bassa carica di refrigerante.
- [51] G.V.Fracastoro and M.Perino, denerg, politecnico di torino, 2016. solar collectors, part i.
- [52] Pannelli-solari24, pannello solare termico, i vantaggi dei pannelli solari termici.
- [53] Collettore a disco parabolico, available online <http://www.rinnovabilandia.it/concentratori-solari-parabolici-a-disco-con-stirling-come-funzionano/>.
- [54] H.K.Bizhaem, A.Abbassi, M.R.Salimpour, A.Z.Ravan, "Experimental study on heat transfer, entropy generation, and exergy destruction of ag, mwcnt, and go water based nanofluids in helical tubes", 2021.
- [55] L.Colla, "Experimental characterization of nanofluids as heat transfer media", p.143, 2014.
- [56] E.B.Elciogluab, A.Guvenc, Y.Alpaslan, T.A.hmet, S.Anagun, "Experimental study and taguchi analysis on alumina-water nanofluid viscosity", 2018.
- [57] S.Hashemzadeh e F.Hormozi, "An experimental study on hydraulic and thermal performances of hybrid nanofluids in mini-channel; a new correlation for viscosity of hybrid nanofluids" 2020.
- [58] V.Nair, A.D.Pparekh e P.R.Tailor, "Experimental investigation of thermophysical properties of r718 based nanofluids at low temperatures", 2019.

- [59] G.J.Tertsinidou, C.M.Tsolakidou, M.Pantzali, M.J.Assael, L.Colla, L.Fedele, S.Bobbo, W.A.Wakeham, "New measurements of the apparent thermal conductivity of nanofluids and investigation of their heat transfer capabilities", 2017.
- [60] G.Coccia, G.Di Nicola, L.Colla, L.Fedele, M.Scattolini, "Adoption of nanofluids in low-enthalpy parabolic trough solar collectors: Numerical simulation of the yearly yield", 2016.
- [61] C.T.Nguyena, F.Desgrangesb, G.Roya, N.Galanisc, H.A.Mintsaa, "Temperature and particle-size dependent viscosity data for water-based nanofluids – hysteresis phenomenon", 2007.
- [62] Y.Deighani, A.Karimipour, "Experimental investigation toward obtaining a new correlation for viscosity of wo_3 and al_2o_3 nanoparticles-loaded nanofluid within aqueous and non-aqueous basefluids", 2019.
- [63] G.M.Mldoveanua, C.Ibanescubc, M.D.Alina, A.Mineaa, "Viscosity estimation of al_2o_3 , sio_2 nanofluids and their hybrid: An experimental study", 2018.
- [64] M.Zufar et al., "Numerical and experimental investigations of hybrid nanofluids on pulsating heat pipe performance", 2020.
- [65] M.J.Pastoriza-Gallegoa, C.Casanovab, J.L.Legidoa, M.M.Piñeiroa, "CuO in water nanofluid: Influence of particle size and polydispersity on volumetric behaviour and viscosity", 2011.
- [66] J.Zhu, D.Li, H.Chen, X.Yang, L.Lu, X.Wang, "Highly dispersed CuO nanoparticles prepared by a novel quick-precipitation method", J.Zhu, D.Li, *mater. lett.*, 58 (2004), p. 3324.
- [67] A.A.Alrasheda, M.Soltanpour, G.haribdoustib, M.Goodarzi, "Effects on thermophysical properties of carbon based nanofluids: Experimental data, modelling using regression, anfis and ann", 2018.
- [68] "Dynamic viscosity of graphene- and ferrous oxide-based nanofluids: Modeling and experiment", M.Al-Wadhahi, G.Reza, V.Nezhaad.

- [69] L.Colla, L.Fedele, M.Scattolini e S.Bobbo, "Water-based Fe_2O_3 nanofluid characterization: Thermal conductivity and viscosity measurements and correlation", 2012.
- [70] X.Zhang e Y.Zhang, "Experimental study on enhanced heat transfer and flow performance of magnetic nanofluids under alternating magnetic field", 2021.
- [71] G.Huminica, A.Hhuminica, C.Fleacăb, F.Dumitracheb, I.Morjan, "Experimental study on viscosity of water based $Fe-Si$ hybrid nanofluids", 2021.
- [72] J.P.Vallejoab, G.Zylac, J.Fernández, "Rheological behaviour of functionalized graphene nanoplatelet nanofluids based on water and propylene glycol:water mixtures", 2018.
- [73] "Effects of graphene oxide silicon oxide hybrid nanomaterials on rheological behavior of water at various time durations and temperatures: Synthesis, preparation and stability", R.Ranjbarzadeha, A.K.Sogand, M.M.Afrand, 2018.
- [74] A.S.Dalkilica, A.Çebia et al., "Prediction of graphite nanofluids' dynamic viscosity by means of artificial neural networks", 2016.
- [75] E.V.Ramana, M.P.F.Graça, M.J.Singh, A.C.M.Sousa, "Nanodiamond- Fe_3O_4 nanofluids: Preparation and measurement of viscosity, electrical and thermal conductivities" L.S.Sundar, 2016.
- [76] L.S.Sundara, M.J.Singhab, A.C.M.Sousa, "Turbulent heat transfer and friction factor of nanodiamond-nickel hybrid nanofluids flow in a tube: An experimental study", 2018.
- [77] H.Yua, B.Duana, L.Xiang, "Thermophysical properties improvement of a common liquid by adding reduced graphene oxide: An experimental study", 2021.
- [78] "Viscosity of water based SiO_2 and TiO_2 nanofluids, 2012", S.Bobboa, L.Fedele, L.Colla, M.Fabrizio, C.Pagura, S.Barison.

- [79] Measurement of temperature-dependent thermal conductivity and viscosity of tio₂-water nanofluids weerapun duangthongsuk , somchai wongwises 2009.
- [80] "Viscosity and thermal conductivity measurements of water-based nanofluids containing titanium oxide nanoparticles", 2012 Fedele, Colla, Bobbo.
- [81] "Statistical investigation for developing a new model for rheological behavior of zno-ag (50%–50%)/water hybrid newtonian nanofluid using experimental data" ,2019, B.Ruhania, D.Toghraieb, M.Hhadia.
- [82] Colla, Fedele, Bobbo, Manca, "Characterization and simulation of the heat transfer behaviour of water-based zno nanofluids", 2015.
- [83] "Experimental investigation for developing a new model for the dynamic viscosity of silver/ethylene glycol nanofluid at different temperatures and solid volume fractions", 2017 A.D.Zadeh e D.Toghraie.
- [84] "Thermal conductivity and viscosity measurements of ethylene glycol-based al₂o₃ nanofluids" 2011 maría josé pastoriza-gallego, luis lugo, josé luis legido manuel m piñeiro.
- [85] A.H.Saeedi, M.Akbari, D.Toghraie, "An experimental study on rheological behavior of a nanofluid containing oxide nanoparticle and proposing a new correlation", 2018.
- [86] "Co₃o₄ ethylene glycol-based nanofluids: Thermal conductivity, viscosity and high pressure density", A.Marianoa, M.J.Pastoriza-Gallego, L.Lugo, 2015.
- [87] M.H.Esfe, M.Bahiraei, O,Mahian, "Experimental study for developing an accurate model to predict viscosity of cuo-ethylene glycol nanofluid using genetic algorithm based neural network", 2018.
- [88] A.A.Nadooshan, H.Eeshgarf, M.Afrand, "Measuring the viscosity of fe₃o₄-mwcnts/eg hybrid nanofluid for evaluation of thermal efficiency: Newtonian and non-newtonian behavior", 2018.

- [89] "Viscosity, electrical and thermal conductivities of ethylene and propylene glycol-based -sic nanofluids", S.Akilu et al., 2019.
- [90] "Experimental measurements of thermal conductivity and viscosity of ethylene glycol-based hybrid nanofluid with tio₂-cuo/c inclusions", 2017, S.Akilu et al.
- [91] L.S.Sundara, E.Venkata, E.Manoj, "Thermal conductivity and viscosity of stabilized ethylene glycol and water mixture al₂o₃ nanofluids for heat transfer applications: An experimental study", 2014.
- [92] T.Yiamsawasa, O.M.Ahmet, S.Dalkilicc, "Experimental studies on the viscosity of tio₂ and al₂o₃ nanoparticles suspended in a mixture of ethylene glycol and water for high temperature applications", 2013.
- [93] Z.Ssaid, M.A.Abdelkareema M.Nasse, "Fuzzy modeling and optimization for experimental thermophysical properties of water and ethylene glycol mixture for al₂o₃ and tio₂ based nanofluids", 2019.
- [94] J.P.Vallejo, G.Zyła, J.F.Seara , "Influence of six carbon-based nanomaterials on the rheological properties of nanofluids", 2019.
- [95] P.K.Namburua, Devdatta, P.Kulkarnia, K.Das, "Viscosity of copper oxide nanoparticles dispersed in ethylene glycol and water mixture", 2007.
- [96] A.Rahmati, M.Reiszadeh, "An experimental study on the effects of the use of multi-walled carbon nanotubes in ethylene glycol/water-based fluid with indirect heaters in gas pressure reducing stations", 2018.
- [97] "A comprehensive experimental investigation of dynamic viscosity of mwcnt-wo₃/water-ethylene glycol antifreeze hybrid nanofluid", Y.Zhua, M.Zamani, G.Xu, D.Toghraie.
- [98] M.Farhadi,D.D.Ganji, K.Sedighi, "Experimental investigation on the viscosity of nanofluids", *int. j. eng. trans. b* 25 (2012) 201–209.

- [99] A.Aali, S.Umer, I.Sahil, "Dynamic viscosity of titania nanotubes dispersions in ethylene glycol/water-based nanofluids: Experimental evaluation and predictions from empirical correlation and artificial neural network", 2020.
- [100] M.Zulfiqar, S.Chowdhury, S.Sufian, A.A.Omar, "Enhanced photocatalytic activity of orange ii in aqueous solution using solvent-based tio2 nanotubes: kinetic, equilibrium and thermodynamic studies", 2018.
- [101] J.P.Vallejo, G.ZYŁA, J.FALB, J.TRACIAK, "THERMOPHYSICAL, RHEOLOGICAL AND ELECTRICAL PROPERTIES OF MONO AND HYBRID TiB2/B4C NANOFUIDS BASED ON A PROPYLENE GLYCOL:WATER MIXTURE", 2021.
- [102] "Heat transfer performance of a nano-enhanced propylene glycol:water mixture", 2019 J.P.Taverniera, J.P.Vallejo, D.Cabaleiroac.
- [103] "Viscosity of nanofluids-a review" ,A.K.Patra,M.K.Nayak, A.Misra, 2020.
- [104] A.Einstein, "a new determination of molecular dimensions", ann. phys. 19 (1906) 289–306.
- [105] V.H.Eilers, "Die viskositat von emulsionen hochviskoser stoffe als funktion der onzentration, kolloid" z. 97 (1941) 313–321.
- [106] Vand, Theory of viscosity of concentrated suspensions, nature, 155(3934) (1945) 364- 365.
- [107] N.Saito, "Concentration dependence of the viscosity of high polymer solutions", j. phys. soc. jpn, i. 5 (1950) 4–8.
- [108] H.C.Brinkman, "The viscosity of concentrated suspensions and solutions", j. chemistry physics, 20 (1952), pp. 571-581.
- [109] I.M.Krieger, T.J.Dougherty, "A mechanism for non-newtonian flow in suspensions of rigid spheres, transactions of the society of rheology" 3(1) (1959) 137-152.

- [110] D.G.Thomas, "Transport characteristics of suspension: Viii. a note on the viscosity of newtonian suspensions of uniform spherical particles", *journal of colloid science*, 20(3) (1965) 267-277.
- [111] L.E.Nielsen, "Generalized equation for the elastic moduli of composite materials", *journal of applied physics*, 41(11) (1970) 4626-4627.
- [112] L.Lundgren, "Slow flow through stationary random beds and suspensions of spheres", *journal of fluid mechanics*, 51(2) (1972) 273-299.
- [113] G.K.Batchelor, "The effect of brownian motion on the bulk stress in a suspension of spherical particles", *journal of fluid mechanics*, 83(1) (1977) 97-117.
- [114] S.E.B.Maiga, "Heat transfer behaviours of nanofluids in a uniformly heated tube", *superlatt. microstruct.* 35 (3) (2004) 543-557.
- [115] X.Wang, X.Xu, S.U.S.Choi, "Thermal conductivity of nanoparticle-fluid mixture", *j. thermophys. heat transfer* 13 (4) (1999) 474-480.
- [116] H.De Bruijn, "The viscosity of suspensions of spherical particles". (the fundamental -c and relations), *recueil des travaux chimiques des pays-bas*, 61(12) (2015) 863-874.
- [117] S.S.Guo, Z.Y.Luo, "Viscosity of monodisperse silica nanofluids", *bulletin of the chinese ceramic society*, 25(5) (2006) 52-55.
- [118] N.Masoumi, "A new model for calculating the effective viscosity of nanofluids" , *journal of physics d: Applied physics*, 42(5) (2009) 055501.
- [119] Abu-Nada, "EFFECTS OF VARIABLE VISCOSITY AND THERMAL CONDUCTIVITY OF AL₂O₃-WATER NANOFLUID ON HEAT TRANSFER ENHANCEMENT IN NATURAL CONVECTION", 2009.
- [120] "Empirical correlating equations for predicting the effective thermal conductivity and dynamic viscosity of nanofluids", M.Corcione, 2011.

- [121] <https://it.wikipedia.org/wiki/statistica>.
- [122] Introduzione all'uso di mathematica, A.Leaci.
- [123] <https://www.okpedia.it/media-aritmetica>.
- [124] <https://www.okpedia.it/deviazione-standard-scarto-quadratico-medio>.
- [125] <https://www.okpedia.it/varianza>.
- [126] <https://www.webtutordimatematica.it/materie/statistica-e-probabilita/statistica-descrittiva/indici-di-posizione>.
- [127] <https://www.okpedia.it/curtosi>.
- [128] <https://www.okpedia.it/asimmetria-statistica>.