



UNIVERSITÀ
DEGLI STUDI
DI PADOVA

UNIVERSITA' DEGLI STUDI DI PADOVA

Dipartimento di Ingegneria Industriale DII

Corso di Laurea Magistrale in Ingegneria Meccanica

Caratterizzazione sperimentale di nanofluidi per collettori
a concentrazione solare

Relatore: Prof. Davide Del Col

Correlatore: Ing. Laura Colla

Mirko Zanini 1082491

Anno Accademico 2015/2016

Sommario

Il lavoro di tesi sperimentale da me intrapreso in collaborazione con ITC-CNR ha come argomento la caratterizzazione delle principali proprietà fisiche responsabili dello scambio termico dei nanofluidi destinati all'utilizzo solare.

Lo scopo di questo studio è analizzare la dispersione di nanoparticelle (nanocorni) di carbonio a superficie singola (SWCNH) in acqua al fine di valutare l'elevata capacità di assorbimento della radiazione solare incidente proveniente dal sole rispetto ai fluidi comunemente utilizzati (acqua o acqua e glicole).

La prima fase delle misure sperimentali riguarda la valutazione della stabilità dimensionale del nanofluido, caratteristica fondamentale per poter applicare questi fluidi in un impianto solare. Lo studio verrà effettuato attraverso la misura della dimensione delle particelle di nanocorni di carbonio applicando l'analisi DLS (Dynamic Light Scattering), sfruttando il fenomeno della diffusione dinamica della luce. Solo al termine della verifica della stabilità del nanofluido, confrontando la dimensione al trascorrere del tempo e per diverse condizioni (condizione di fluido statico e agitato al variare dei tempi di omogeneizzazione), si potrà procedere con le successive misure dei parametri fondamentali dello scambio termico.

La seconda fase sarà caratterizzata dalla misurazione del valore di viscosità dinamica, utilizzando un reometro a rotazione con geometria piatto-cono. La misura sarà costituita dalla verifica del comportamento del fluido (Newtoniano o non-Newtoniano) al variare della velocità di deformazione a diverse temperature in particolare a 30°C, 50°C e 70°C.

La terza fase dello studio sperimentale si basa sulla determinazione dei valori di conducibilità termica e diffusività termica dei nanofluidi più stabili tramite la tecnica Hot Disk che sfrutta il metodo Transient-Plane Source. La misura verrà effettuata utilizzando un misuratore di conducibilità termica in un intervallo di temperatura tra 10 e 60°C.

La seguente fase sperimentale dell'analisi utile per identificare le caratteristiche del fluido termovettore consisterà nella determinazione del coefficiente di scambio convettivo utilizzando un apparato sperimentale in adozione all'istituto ITC.

Infine sarà valutata la capacità dei nanofluidi contenenti SWCNH di assorbire la radiazione incidente, considerando le proprietà ottiche di queste nanoparticelle.

Indice

1. I nanofluidi.....	7
1.1 Metodologie di produzione dei nanofluidi	8
1.2 I nanocorni di carbonio (CNH).....	11
2. Lo sfruttamento dell'energia solare: i collettori solari	13
2.1 L'energia solare.....	14
2.2 I collettori piani vetriati	18
2.3 I collettori solari ad assorbimento diretto (DAC)	25
2.4 I collettori solari a tubi evacuati	32
3. Apparati sperimentali.....	35
3.1 Determinazione della stabilità delle nanoparticelle: Dynamic Light Scattering e Potenziale ζ	35
3.1.1 Funzionamento del Nanosizer	36
3.1.2 Valutazione del Potenziale ζ	39
3.2 Determinazione della viscosità: Reometro rotazionale	42
3.2.1 Reometro rotazionale	42
3.2.2 Modelli analitici per la determinazione della viscosità	44
3.3 Determinazione della conducibilità e diffusività: Hot-Disk con tecnica del Transient Plane-Source.....	45
3.3.1 Hot-Disk con tecnica Transient Plane-Source.....	45
3.3.2 Modelli analitici per la determinazione della conducibilità	49
3.4 Determinazione del coefficiente di scambio termico convettivo	50
3.4.1 Descrizione apparato sperimentale.....	52
3.5 Determinazione delle proprietà d'assorbimento ottico: Spettrofotometro.....	57
4. Analisi sperimentale.....	59
4.1 Stabilità.....	60
4.1.1 Campione contenente 0.05 g/l di SWCNH senza surfattante.....	61
4.1.2 Campione contenente 0.05 g/l di SWCNH e 0.005 g/l di SDS	64
4.1.3 Campione contenente 0.05 g/l di SWCNH e 0.025 g/l di SDS	70

4.1.4	Campione contenente 0.05 g/l di SWCNH e 0.005 g/l di CTAB.....	73
4.1.5	Campione contenente 0.05 g/l di SWCNH e 0.01 g/l di CTAB.....	76
4.1.6	Campione contenente 0.25 g/l di SWCNH e 0.025 g/l di SDS	77
4.1.7	Scelta del fluido con migliore stabilità.....	80
4.2	Viscosità	80
4.3	Conducibilità e diffusività	87
4.4	Coefficiente di scambio termico convettivo	89
4.5	Proprietà di assorbimento ottico	97
5.	Conclusioni	101
	Bibliografia.....	105
	Indice tabelle	111
	Indice figure	113

1. I nanofluidi

I nanofluidi sono una classe di fluidi costituiti dal fluido base (tipicamente acqua, glicoli o olii) e da particelle solide di varia natura. Le particelle solide disperse nel fluido base sono caratterizzate da dimensioni nanometriche (solitamente tra 2 e 100 nm) e costituiscono le cosiddette sospensioni colloidali. Tra i vari settori in cui i nanofluidi possono essere impiegati si citano: l'industria, la produzione ibrida di energia come nelle celle a combustione, il trasporto termico "domestico" (refrigerazione, riscaldamento solare...), lo stoccaggio di energia, la microelettronica, la medicina, la biologia.

Questi nuovi fluidi sono stati sviluppati grazie all'uso delle nanotecnologie che permettono la produzione di nanoparticelle di varie dimensioni e forme. Lo sviluppo dei nanofluidi, fin dalla loro introduzione, era quello di aumentare le proprietà di trasporto termico del fluido base sfruttando gli elevati valori di conducibilità termica. Negli ultimi anni sono stati fatti molti studi sulla possibilità di impiegare i nanofluidi sfruttando l'aumento di conducibilità rispetto al fluido base, ma i risultati sono tutt'ora contrastanti. Nel caso in esame, si intende valutare il loro possibile utilizzo, non principalmente come fluidi termovettori ma sfruttando le elevate proprietà di assorbimento della radiazione solare che hanno generalmente le sostanze solide rispetto a quelle liquide. In Figura 1 si possono notare le elevate differenze di conducibilità termica tra le varie particelle utilizzate per la produzione di nanoparticelle.

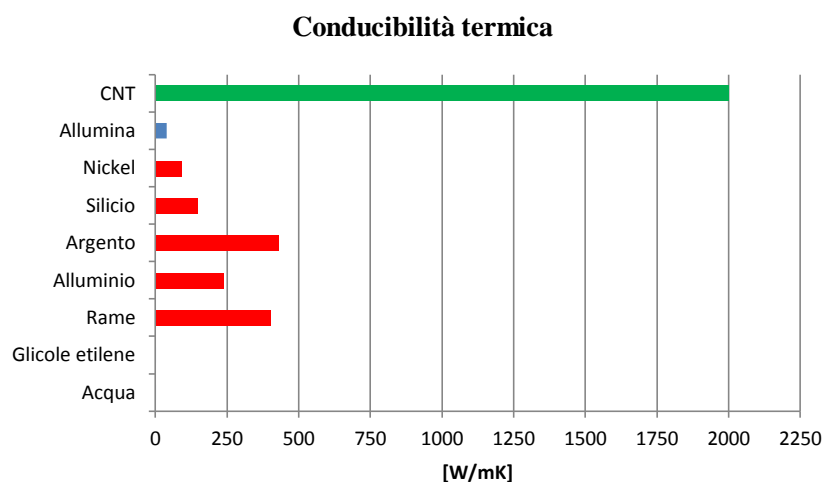


Figura 1: conducibilità termica

I nanofluidi possono essere classificati in funzione della natura chimica delle particelle. Si possono avere nanofluidi metallici (Cu, Al, Zn, Ni, Si, Fe, Ti, Au e Ag), nanofluidi non

metallici sottoforma di ossidi (Al_2O_3 , CuO , TiO_2 , ZnO) e nanodispersioni di carbonio in varie forme, ad esempio nanotubi o nanocorni di carbonio (SWCNT, MWCNT, SWCHS, MWCNH) [1].

Anche il fluido base può essere di varia natura come acqua, glicoli etilenici etri-etilenici, oli e lubrificanti, soluzioni polimeriche e altri fluidi.

Gli studi condotti sul miglioramento della conduttività di sospensioni di particelle nei fluidi iniziarono più di un secolo fa. Purtroppo, la mancanza delle nanotecnologie non permetteva di ottenere particelle con dimensioni nanometriche, ma solo particelle con dimensioni micrometriche o millimetriche che non portarono a risultati apprezzabili, a causa di diversi fattori. I problemi maggiori durante l'utilizzo si riscontrarono nel pompaggio caratterizzato da elevate perdite di carico nelle tubazioni e conseguente ostruzione delle stesse. La nascita delle nanotecnologie consentì di ottenere dimensioni delle particelle nell'ordine dei nanometri con conseguente diminuzione di abrasione e ostruzione dei canali.

1.1 Metodologie di produzione dei nanofluidi

I nanofluidi possono essere prodotti con due metodologie differenti: con il metodo "two-step" e con il metodo "one-step".

Con il metodo "two-step" vengono prodotte le nanoparticelle sottoforma 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. Un vantaggio di questo metodo è la possibilità di produrre una maggiore quantità di nanoparticelle e a minor costo rispetto al metodo "one-step". Per questa ragione il metodo "two-step" è quello più utilizzato in ambiente industriale. Uno svantaggio è invece l'aggregazione che le particelle tendono ad avere tra loro quando vengono miscelate all'interno del fluido base. Uno dei metodi per risolverlo è l'utilizzo del metodo di produzione "one-step".

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 [2].

Un fattore molto importante da considerare è appunto la stabilità che può compromettere fortemente le potenzialità del fluido. La stabilità è influenzata dalla natura chimica delle particelle, dal pH, dalla viscosità del fluido base e dal potenziale ξ [3]. Per migliorare la stabilità vengono usati degli stabilizzatori per le particelle all'interno del fluido.

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

Per questo, ci sono principalmente due meccanismi con i quali gli stabilizzatori agiscono: uno è la repulsione sterica e l'altro la repulsione elettrostatica. In Figura 2 si vede l'azione dei due metodi di stabilizzazione in una particella.

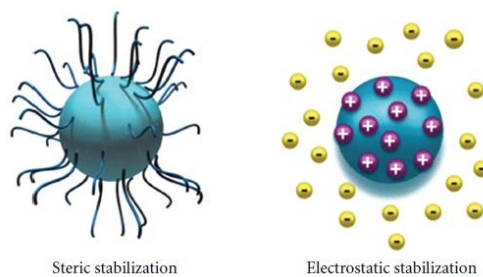


Figura 2: azione dei surfattanti sulla particella [2]

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 [4]. Questo è legato dalla combinazione del legame di Van der Waals e dal doppio strato elettronico che circonda la particella.

Tra i surfattanti più utilizzati con il nanofluido SWCNH-acqua troviamo l'SDS (laurisolfato di sodio) e il CTAB (bromuro di cetil-trimetilammonio), che effettuano la funzione di stabilizzare le nanoparticelle grazie all'azione sterica.

Un ulteriore metodo utilizzato per migliorare la stabilità e per assicurare una dimensione minore delle particelle all'interno del fluido base è l'omogeneizzazione. Tramite questa operazione meccanica il fluido viene fatto passare all'interno di un canale di collegamento, con dimensioni dell'ordine delle decine di micrometri, ad elevate pressioni (migliaia di bar).

In questo modo avviene un forte aumento della velocità che può portare a fenomeni di cavitazione e impatti del liquido nelle camere di collegamento. Si verifica la rottura dei legami delle particelle più grandi e si ottiene una dispersione più fine all'interno del fluido base e una maggiore stabilità. Effettuando dei by-pass tra uscita e ingresso si può prolungare il processo per i tempi desiderati. Uno schema del funzionamento dell'omogeneizzatore è visibile in Figura 3.

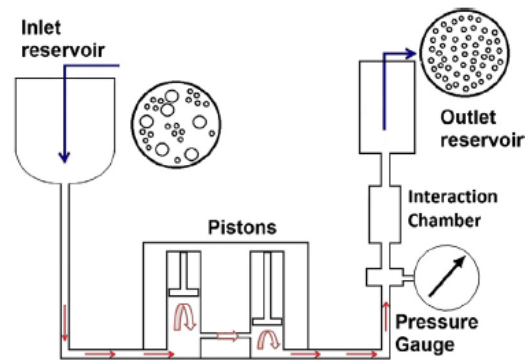


Figura 3: schema funzionale di un omogeneizzatore [5]

Si può operare anche con metodi differenti, come il ball milling method. Questo metodo prevede la collisione delle nanoparticelle disperse nel fluido base con sfere di dimensioni millimetriche (esempio 3 mm) poste all'interno di contenitori in rotazione che provocano una "macinazione" e una migliore dispersione. L'operazione può avvenire a diverse velocità di rotazione e durata del processo, a secco o in ambiente umido. L'operazione in umido necessita l'aggiunta di acqua distillata all'interno dei contenitori in cui sono poste le nanoparticelle. La rotazione dei contenitori è opposta alla rotazione del disco del sistema planetario che aumenta l'efficacia del processo [6]. In Figura 4 si può vedere uno schema funzionale del sistema a planetario.

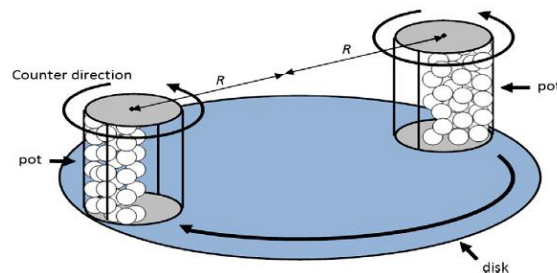


Figura 4: schema funzionale del sistema ball milling [6]

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

Durante la radiazione dell'onda si ha l'allontanamento delle particelle e, se la potenza è sufficientemente elevata, si verifica il fenomeno della cavitazione all'interno del fluido. La compressione e l'espansione del fluido creano il presupposto per consentire la separazione delle nanoparticelle: all'implosione delle bolle nel fluido, si creano delle forze di taglio ad alta intensità. La sonicazione può essere effettuata immergendo il nanofluido in appositi bagni ad ultrasuoni o inserendo all'interno del nanofluido puntali ad ultrasuoni.

1.2I nanocorni di carbonio (CNH)

Il carbonio, elemento base utilizzato per formare i nanocorni, viene impiegato per creare numerose nanoparticelle di interesse industriale per gli scopi più vari, da quello energetico a quello medicale. 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. Nella Figura 5 si possono vedere le varie conformazioni che hanno questi nanomateriali di carbonio.

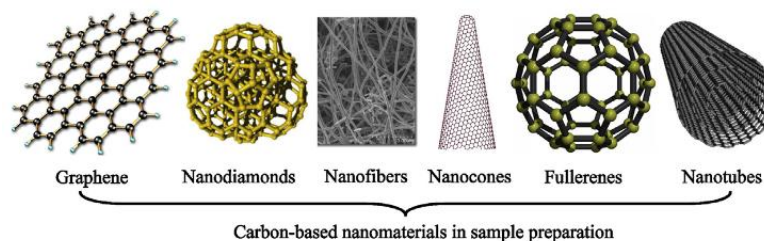


Figura 5: nanomateriali di carbonio [7]

I nanocorni di carbonio sono particelle formate da singoli fogli di grafene (materiale costituito da uno strato monoatomico di atomi di carbonio avente quindi uno spessore equivalente di un solo atomo) avvolti a formare delle particelle aventi forma di "corni" che si uniscono tra loro formando un unico aggregato.

Il nome della particella deriva proprio dalle punte che la vanno a formare. Si parla di single walled carbon nanohorns (SWCNHs) quando i corni che costituiscono la particella sono costituiti da un unico foglio di grafene.

I SWCNH formano una particella con dimensione media attorno agli 50-100 nm [8]. Il cono forma un angolo al vertice di circa 20° , diversamente dai nanotubi (fogli di grafene avvolti a formare un fascio di tubi) i nanocorni formano un aggregato a forma di sfera che viene paragonata ad un fiore chiamato Dahlia, come si vede in Figura 6. Ci sono anche altre conformazioni che può assumere, come germogli o semi (buds e seeds). Altre caratteristiche

fondamentali di queste nanoparticelle sono l'elevata superficie e l'elevata porosità. Si riscontrano valori superficiali di circa $300 \text{ m}^2/\text{g}$ (superiore di quella di un campo da tennis) e una densità di 1250 kg/m^3 [9]. Sono caratterizzati dall'elevata purezza del composto, in quanto non sono necessari altri metalli per la catalizzazione. Sotto l'aspetto sanitario non vengono riscontrate problematiche di tossicità, quindi sono potenzialmente impiegabili senza particolari controindicazioni.

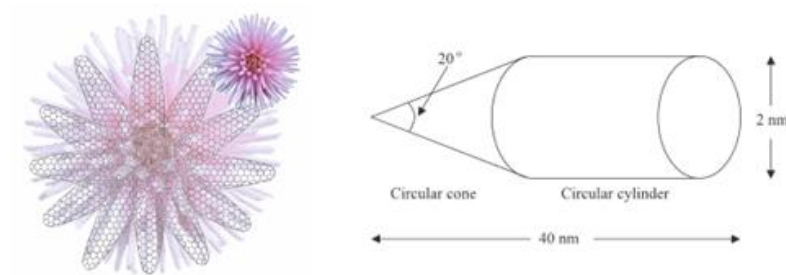


Figura 6: nanocorni di carbonio e fiore Dahlia da cui prende il nome, struttura del corno [9]

La dispersione dei SWCNH in acqua, anche in concentrazioni molto basse, conferisce al nanofluido un colore nero.

2. Lo sfruttamento dell'energia solare: i collettori solari

L'impianto solare termico ha lo scopo di sfruttare una delle fonti rinnovabili per eccellenza: la radiazione solare. Le onde elettromagnetiche del sole vengono sfruttate essenzialmente per la produzione di due tipologie di energia: produzione di energia elettrica tramite gli impianti fotovoltaici e produzione di energia termica tramite il solare termico.

Lo sfruttamento dell'energia solare termica può essere divisa in 3 livelli energetici: impianti a bassa temperatura fino a circa 120°C, impianti a media temperatura fino a circa 300°C e impianti ad alta temperatura fino a circa 1000°C. Gli impianti a media e alta temperatura trovano il loro utilizzo per generazione dinamica, energia elettrica, produzione di idrogeno e impianti combinati (sfruttamento sia dell'energia termica che dell'energia elettrica).

In questa tesi si focalizzerà l'attenzione sui fluidi termovettori potenzialmente impiegabili in impianti solari termici a bassa e media temperatura che ad oggi sono caratterizzati da una matura e consolidata tecnologia e che ricoprono un ruolo particolarmente rilevante in impianti energetici integrati, dove assume una particolare importanza il risparmio energetico nella produzione di acqua calda sanitaria e il riscaldamento domestico, consentendo un risparmio di emissioni di anidride carbonica.

Gli aspetti economici ed ambientali giocano un ruolo rilevante nella ricerca e nell'utilizzo dei nanofluidi.

Per valutare le differenze del reale impatto ambientale tra i sistemi convenzionali e quelli che utilizzano i nanofluidi, sono riportati in letteratura studi che dichiarano un costo d'investimento iniziale più elevato se si utilizzano i nanofluidi rispetto a fluidi convenzionali, mediamente 20 \$ in più. Questo, grazie ai miglioramenti sull'efficienza che si potrebbero ottenere, porta però ad un periodo di ritorno economico circa uguale.

L'utilizzo dei nanofluidi come termovettori può portare ad aumenti di efficienza e quindi la possibilità di ridurre le dimensioni degli scambiatori e della quantità di fluidi operativi. Questo comporta un minor dispendio di energia per la produzione del materiale che costituisce il collettore, data la compattezza del sistema sfruttando, ad esempio, il sistema ad assorbimento diretto. Si sono valutate riduzioni di circa il 9% come contenuto di energia spesa [10].

Oltre all'aspetto economico, l'aspetto ambientale gioca un ruolo dominante considerando le imposizioni stabilite dal protocollo di Kyoto che delinea ciò che i paesi aderenti devono rispettare in materia di emissioni di inquinanti provocanti l'effetto serra. In riferimento

all'articolo [10] vengono riportati i risultati che si potrebbero ottenere con l'utilizzo dei collettori solari convenzionali e non convenzionali. Come si può vedere in Tabella 1, si ha un risparmio di 34 chilogrammi di CO₂ durante le operazioni di produzione e ogni anno una riduzione di emissioni di CO₂ di 50 kg utilizzando un sistema con i nanofluidi.

<i>Emission</i>	<i>Pollution from solar collector embodied energy</i>		<i>Saving of solar collector embodied energy</i>	
	<i>Conventional [kg]</i>	<i>Nanofluid-based [kg]</i>	<i>Conventional [kg]</i>	<i>Nanofluid-based [kg]</i>
Carbon dioxide (CO ₂)	599.77	564.94	1500.89	1550.33
Sulfur oxides (SO _x)	0.51	0.48	0.83	0.85
Nitrogen oxides (NO _x)	0.84	0.79	1.53	1.58

Tabella 1: quantitativi di gas inquinanti durante la produzione dei collettori e risparmio di emissioni con l'utilizzo [10]

2.1 L'energia solare

Negli impianti solari termici l'energia sfruttata è appunto la radiazione solare. Questa è costituita da onde elettromagnetiche che hanno una lunghezza che varia tra i 0.15 e i 4 μm, con il massimo di irradianza spettrale nella banda di lunghezza d'onda tra lo 0.4 e 0.5 μm. La zona dello spettro visibile si trova proprio in quella fascia di lunghezza d'onda, in particolare da 0.4 allo 0.8 μm. Per livelli inferiori di lunghezza d'onda troviamo gli infrarossi e per livelli superiori gli ultravioletti.

Una rappresentazione della radiazione solare in funzione della lunghezza d'onda si può trovare nella Figura 7 dove è ben rappresentato il picco di irradiazione solare caratteristico delle lunghezze d'onda del visibile.

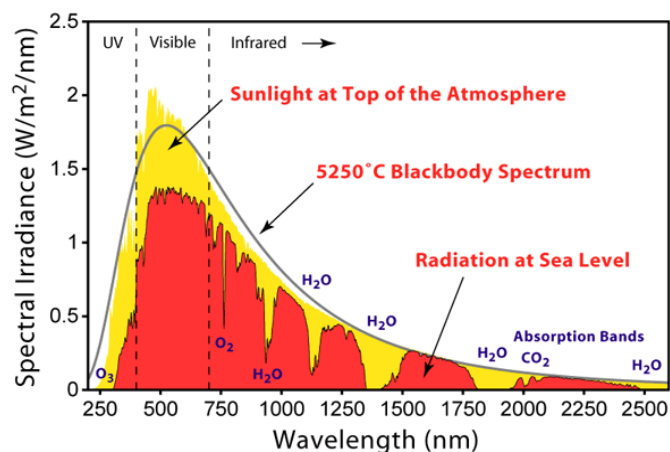


Figura 7: irradianza spettrale

L'atmosfera si comporta come un filtro per i raggi provenienti dal sole, attenuando l'energia globale e annullando la penetrazione per certe lunghezze d'onda che vengono assorbite o riflesse nell'atmosfera. I vuoti presenti tra i valori riscontrati fuori dall'atmosfera e al suolo sono proprio caratteristici dell'assorbimento offerto dai gas presenti nell'atmosfera, come l'ozono (O₃), che assorbe quasi totalmente la radiazione ultravioletta (molto pericolosa per l'uomo e la natura), l'ossigeno, l'acqua e l'anidride carbonica.

Dall'analisi della Figura 7 si vede che la densità dell'energia solare radiante, definita anche irradianza, fornita dal sole, trova un valore medio raggiungibile sulla superficie terrestre, di circa 1000 W/m². La radiazione solare è composta da una componente di radiazione diretta, da una componente di radiazione diffusa e da una componente di radiazione riflessa. La radiazione diretta è quella quota di energia proveniente dal sole che oltrepassa l'atmosfera e giunge direttamente a terra, la quota diffusa viene riflessa dall'ambiente circostante mentre la quota di radiazione riflessa è quella proveniente dalla presenza di molecole d'aria o polvere all'interno dell'atmosfera (ad esempio la presenza delle nuvole).

Uno degli aspetti più interessanti nell'utilizzo dei nanofluidi, in particolare dei nanocorni di carbonio (SWCNH) analizzati, risiede nel fatto che possano essere utilizzati come assorbitori diretti della radiazione. Queste nanoparticelle disperse nel fluido base hanno un elevato grado di assorbimento della radiazione lungo tutto lo spettro solare come riportato in riferimento all'articolo [11]. Tentativi simili sono stati fatti precedentemente utilizzando dei liquidi organici di colore nero in grado di attrarre maggiormente la radiazione solare. Uno dei problemi riscontrati era il forte degrado derivante dal riscaldamento per lunghi periodi temporali durante l'utilizzo del collettore.

Nello studio condotto da Sani et al. sono state analizzate diverse concentrazioni di nanofluido all'interno del liquido base (acqua e disperdente) come riportato in Tabella 2.

<i>Label</i>	<i>SWCNH Concentration [g/l]</i>
A1	0.001
A2	0.002
A3	0.004
A4	0.006
A5	0.010
A6	0.020
A7	0.050

Tabella 2: fluidi analizzati [11]

I fluidi investigati hanno un quantitativo di disperdente, in particolare di SDS, che è in proporzione 1:1 con le nanoparticelle.

I risultati riportano il valore di trasmittanza della radiazione in funzione della lunghezza d'onda al variare della concentrazione delle particelle come riportato in Figura 8.

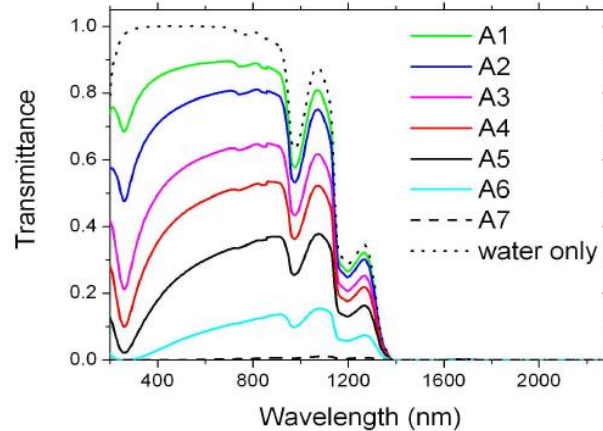


Figura 8: trasmittanza in funzione della lunghezza d'onda per varie concentrazioni di SWCNH [11]

La trasmittanza è il rapporto tra l'intensità della lunghezza d'onda emergente e quella incidente attraverso un campione, in riferimento ad una determinata lunghezza d'onda:

$$T(\lambda) = \frac{I_e(\lambda)}{I_i(\lambda)} \quad (2.1)$$

dove $I_e(\lambda)$ [W/m] è l'intensità della radiazione emergente mentre $I_i(\lambda)$ [W/m] è l'intensità della radiazione incidente.

L'analisi di Figura 8 indica che il nanofluido ha una trasmittanza che in ogni caso è inferiore all'acqua e che diminuisce notevolmente con l'aumentare della concentrazione di SWCNH. Se la trasmittanza è bassa significa che il fluido assorbirà la maggior parte della radiazione incidente.

La trasmittanza inoltre è funzione della lunghezza di propagazione dell'onda tramite un coefficiente $\alpha(\lambda)$ [cm⁻¹] detto coefficiente di estinzione. La trasmittanza si può quindi calcolare con la formula seguente:

$$T(\lambda) = e^{-\alpha(\lambda)l} \quad (2.2)$$

ove l [cm] è la lunghezza di propagazione dell'onda.

Un altro elemento a favore di questa tipologia di nanofluidi è la frazione $F(x)$ di potenza incidente immagazzinata all'interno del fluido dopo una determinata lunghezza di penetrazione x data dalla formula seguente:

$$F(x) = \frac{\int_{\lambda_{min}}^{\lambda_{max}} I(\lambda) e^{-\alpha(\lambda)x} d\lambda}{\int_{\lambda_{min}}^{\lambda_{max}} I(\lambda) d\lambda} \quad (2.3)$$

Il risultato dell'equazione 2.3 è riportato nella Figura 9 dove si può vedere come all'aumentare della concentrazione l'energia immagazzinata aumenta al diminuire della distanza di penetrazione, ossia che per la massima concentrazione analizzata quasi il 100% dell'energia è stata assorbita entro i primi 2 cm di penetrazione. Qui si può anche vedere l'enorme differenza rispetto al caso con sola acqua per il quale viene immagazzinata solo il 39% dell'energia nei primi 10 cm.

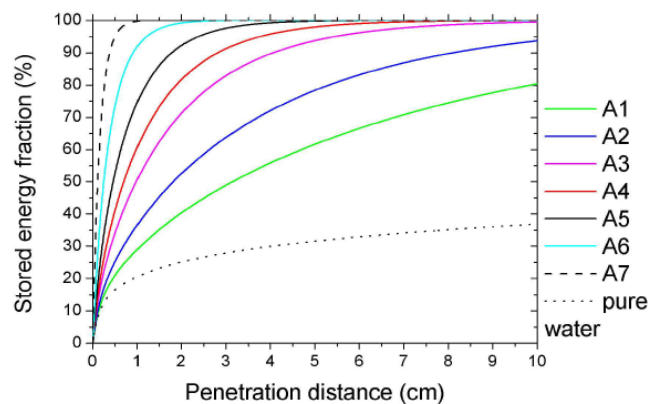


Figura 9: frazione d'energia immagazzinata [11]

Oltre a valutazioni sull'assorbimento caratteristico dei SWCNH in acqua, esistono valutazioni anche con l'utilizzo di olio come fluido base per valutarne gli effetti. Si è riscontrato che l'acqua utilizzata come fluido base offre caratteristiche migliori di assorbimento di circa il 4%. L'aumento di efficienza diminuisce all'aumentare della concentrazione, ad esempio ad 1 cm di lunghezza si passa dal 5% al 2.5% fino all'1% aumentando la concentrazione [12]. Sono presenti risultati riguardanti gli effetti che possono avere i surfattanti, in particolare il Triton X-100, sulle caratteristiche di trasmittanza utilizzando glicole etilenico come fluido base. L'effetto è sostanzialmente nullo sul valore di trasmittanza del fluido base anche con elevate concentrazioni (10 g/l) [3].

2.2 I collettori piani vetrati

I collettori piani vetrati sono elementi utilizzati per temperature fino a 100°C che permettono la produzione di energia termica e offrono buoni rendimenti durante tutto il periodo dell'anno grazie alla loro completezza costruttiva che elimina le caratteristiche negative dei collettori non vetrati impiegati maggiormente nella stagione estiva per esempio nel riscaldamento dell'acqua delle piscine.

Un collettore piano è costituito principalmente da 4 componenti: un assorbitore, un telaio, un isolante e una copertura trasparente. Una rappresentazione schematica è visibile nella Figura 10.

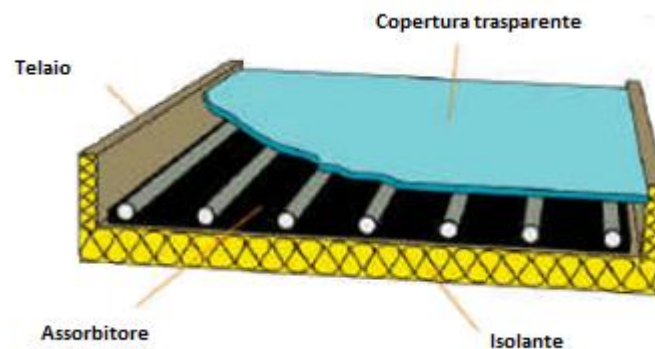


Figura 10: collettore piano vetrato

- L'assorbitore: è realizzato in rame o acciaio trattato superficialmente con vernici selettive per aumentare l'effetto assorbente nello spettro solare e abbattere la riflessione verso l'ambiente. La funzione è quella di trasferire il calore ai tubi ad essa collegati. L'assorbitore è caratterizzato quindi da una bassa emissività della radiazione nello spettro dell'infrarosso per ridurre le perdite radiative verso l'esterno date dall'innalzamento della temperatura. Il telaio: ha lo scopo di creare solidità all'intero elemento proteggendolo dall'ambiente esterno in cui verrà ubicato. È solitamente costituito in acciaio, alluminio anodizzato o vetroresina.
- L'isolante: viene impiegato per ridurre al minimo le dispersioni termiche verso l'ambiente lungo le superfici laterali e inferiori del collettore. È costituito da materiali come poliuretano, lana di vetro, lana di poliestere, lana di roccia.
- La copertura trasparente: viene utilizzata per permettere il passaggio delle onde elettromagnetiche ed è fondamentale che sia il più possibile trasparente alle lunghezze d'onda d'interesse. La superficie trasparente crea un effetto serra in quanto è debolmente trasparente alle onde elettromagnetiche che vengono rimesse

dall'assorbitore provocato dall'innalzamento della propria temperatura. La copertura può essere costituita da un vetro singolo che però ha un effetto isolante minore, da un doppio vetro che migliora l'isolamento termico verso l'esterno ma ne riduce la trasparenza, oppure dal policarbonato alveolare che è più economico, ma riduce la vita del collettore stesso e risulta meno trasparente alla radiazione solare rispetto al vetro.

Il collettore solare piano è stato il primo candidato utile per analizzare il comportamento dei nanofluidi come fluidi vettori negli impianti solari termici sfruttando, non le caratteristiche di assorbimento delle radiazioni, ma i migliori valori di conduttività termica. Sono presentati molti studi sia teorici che sperimentali su questo tipo di collettore.

Gli studi riguardanti nanoparticelle di ossido di rame (CuO) sono stati ad esempio pubblicati da Qinbo et al. [13]. Gli autori condussero delle sperimentazioni analizzando l'efficienza al variare della concentrazione volumetrica e della dimensione della particella. I risultati sperimentali indicano un'efficienza del nanofluido superiore rispetto all'utilizzo di sola acqua, con un aumento massimo intorno al 23%; inoltre l'aumento di frazione volumetrica non porta ad aumentare i rendimenti. Questo comportamento viene riportato nella Figura 11 (lo 0.1% porta ad efficienze maggiori rispetto allo 0.2%). Anche la dimensione delle particelle influenza il risultato. Tanto minori sono le dimensioni delle particelle, tanto maggiore è l'efficienza. Questo può essere dovuto alla minor tendenza di agglomerazione delle particelle, ad una superficie maggiore di scambio tra fluido e particella e al moto micro convettivo tra le particelle stesse.

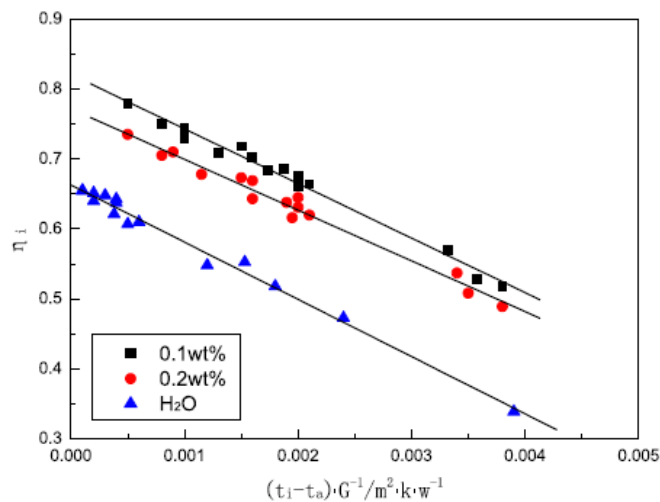


Figura 11: efficienza al variare della frazione volumetrica [13]

Anche A. J. Moghadam et al. [14] utilizzarono come nanoparticella ossido di rame. Venne utilizzata un'unica concentrazione volumetrica pari allo 0.4% mentre venne fatta variare la portata di massa inviata al sistema (1, 2 e 3 kg/min). Il nanofluido venne ottenuto in acqua deionizzata tramite sonicazione con puntale per una durata di 2 ore ottenendo una dimensione media costante della nanoparticella di 40 nm. L'aumento di rendimento, calcolato con la formulazione standard ASHRAE, massimo riscontrato rispetto all'acqua (considerando le migliori condizioni per entrambi i fluidi che si verificano a portate differenti) risulta essere di circa il 17%.

Rehena et al. [15] riportarono un'analisi numerica utilizzando il metodo agli elementi finiti che simula il comportamento di un collettore piano utilizzando diversi nanofluidi, in particolare nanoparticelle di rame, allumina (Al_2O_3), ossido di rame (CuO) e argento aventi come fluido base l'acqua. L'analisi venne svolta variando diversi parametri tra cui la frazione volumetrica di nanoparticelle all'interno del fluido. Le simulazioni portarono risultati differenti al variare del nanofluido impiegato. In particolare, il nanofluido con particelle d'argento fa riscontrare i migliori rendimenti rispetto alle altre nanoparticelle impiegate. In accordo con altri studi sperimentali si nota come, all'aumentare della frazione volumetrica, inizialmente il rendimento aumenta in maniera rapida, con elevati valori di pendenza della curva per poi attestarsi ad un valore pressoché costante. Questo comportamento si verifica per tutte le tipologie di nanofluidi impiegati.

L'utilizzo dell'ossido di rame nei collettori solari piani venne analizzato anche da Michael et al. [16]. Venne effettuato un confronto utilizzando una frazione volumetrica dello 0.05% con l'aggiunta di SDBS come surfattante per avere un fluido stabile. Vennero verificate le efficienze dell'impianto sia in condizione di regime forzato, facendo variare le portate di fluido vettore tra 0.01 e 0.1 kg/s, sia in condizione di circolazione naturale. La valutazione dell'efficienza del sistema venne calcolata seguendo la normativa di riferimento ASHRAE. Vennero riscontrati aumenti di efficienza molto marcati quando il sistema viene utilizzato a circolazione forzata, mentre con l'utilizzo della circolazione naturale l'aumento di efficienza non si verifica in tutto il campo di utilizzo. L'aumento di efficienza in circolazione forzata è attribuito all'aumento del numero del numero di Reynolds (Re) e della conducibilità termica del nanofluido rispetto al fluido base. I migliori risultati ottenuti rispetto all'acqua sono di circa il 6.3%. Uno dei problemi riscontrati nell'utilizzo del sistema a convezione naturale è la forte diminuzione di stabilità a soli due giorni di utilizzo e quindi alla perdita di aumento di efficienza riscontrabile dal sistema. Nella Figura 12 si può vedere come varia l'efficienza nelle singole situazioni di utilizzo.

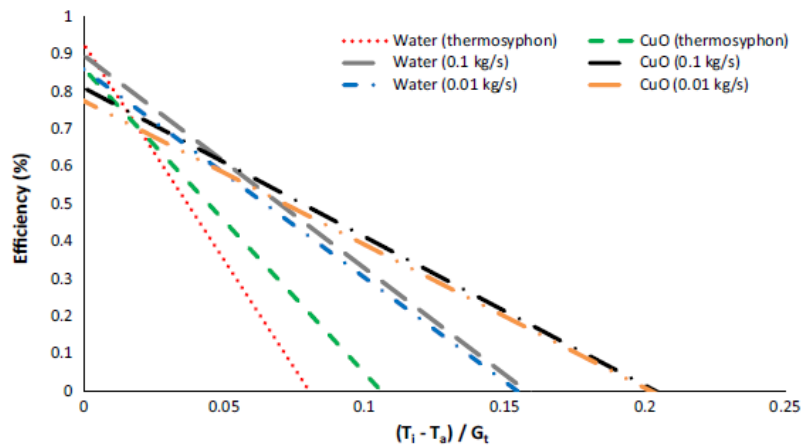


Figura 12: efficienza del collettore al variare dei parametri operativi [16]

Vennero analizzate anche altre nanoparticelle come ossido di alluminio (Al_2O_3) ad esempio in uno studio condotto da Yousefi et al. [17]. Sono stati riportati i valori di efficienza del sistema per diverse concentrazioni di Al_2O_3 , in particolare lo 0.2 e 0.4% in peso, utilizzando come surfattante Triton X-100 con lo 0.021% in peso. In Figura 13 è riportata l'efficienza al variare della concentrazione di allumina comparata con l'utilizzo di sola acqua. Il rendimento raggiunge un aumento massimo del 28.3% rispetto all'acqua.

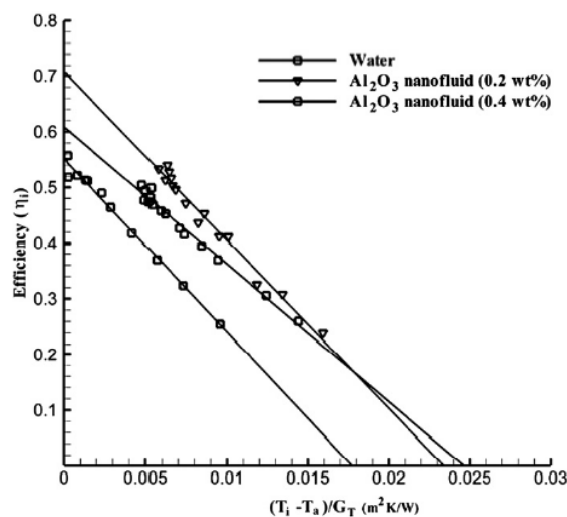


Figura 13: andamento dell'efficienza in un collettore solare piano al variare del fluido termovettore [17]

L'utilizzo del nanofluido aumenta sempre il rendimento del sistema ma non in modo proporzionale alla concentrazione di allumina. Infatti per gran parte delle condizioni operative, il rendimento è più elevato con concentrazione dello 0.2% in massa rispetto allo 0.4%. Solamente quando il valore di $(T_i - T_a) / G_T$ [$(\text{m}^2\text{K})/\text{W}$], raggiunge lo 0.015 $(\text{m}^2\text{K})/\text{W}$, il comportamento è opposto. Quindi non si può affermare che l'aumento di concentrazione

provoca un reale aumento dell'efficienza del sistema per tutte le condizioni operative analizzate.

Said et al. [18] analizzarono l'efficienza di un collettore utilizzando anche loro come nanoparticella Al_2O_3 . Verificarono stabilità, densità, viscosità e conducibilità del nanofluido impiegato con 2 concentrazioni (0.1% e 0.3% in volume) e variando le portate di fluido (0.5, 1 e 1.5 kg/min). La preparazione del nanofluido ottenuta con omogeneizzazione è avvenuta in una soluzione con pH di 4. Ottenuto un fluido stabile per più di un mese si sono riscontrati delle efficienze massime dell'83% con la concentrazione più elevata e la massima portata disponibile mentre con l'utilizzo di sola acqua il valore massimo di efficienza riscontrata è stato del 42% utilizzando il valore minimo di portata. L'aumento di efficienza del collettore viene attribuito all'aumento di conducibilità del nanofluido rispetto all'acqua.

Yousefi et al. [19] effettuarono un'ulteriore analisi sperimentale su un collettore solare piano utilizzando come nanoparticelle i MWCNT- H_2O con e senza surfattanti. Vennero fatte variare le concentrazioni delle nanoparticelle, in particolare lo 0.2 e 0.4% in peso, con l'utilizzo del surfattante Triton X-100.

Come si può vedere nella Figura 14, in questo caso l'aumento delle concentrazioni delle nanoparticelle, senza l'utilizzo del surfattante, porta ad un aumento molto elevato dell'efficienza.

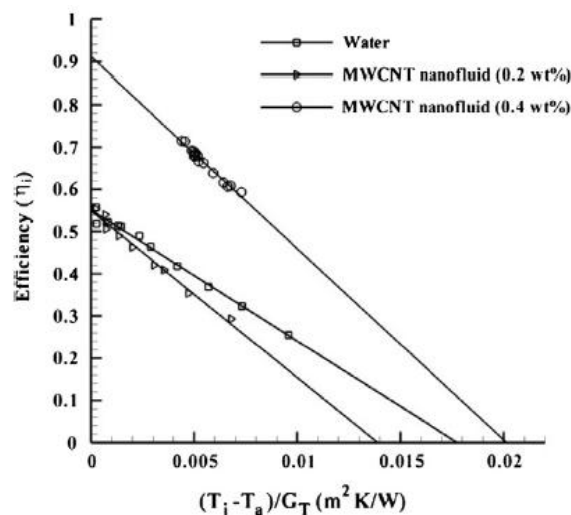


Figura 14: andamento dell'efficienza al variare della concentrazione di nanoparticelle senza l'utilizzo di surfattanti [19]

Un altro aspetto importante da considerare è come l'efficienza venga influenzata fortemente dalla presenza del surfattante. Questo si può vedere chiaramente nella Figura 15 dove si nota che l'utilizzo del surfattante fa aumentare molto l'efficienza del sistema a bassi

valori di $(T_i - T_a)/G_T$ [(m²K)/W], ma come questa tendenza diminuisca per poi invertirsi allo 0.013 (m²K)/W. Infatti, se si valuta l'efficienza di un fluido con le nanoparticelle ma senza surfattante, si vede come il rendimento sia molto simile all'utilizzo di sola acqua. Questo può essere dovuto all'aggregazione delle nanoparticelle che provoca una forte diminuzione delle caratteristiche termofisiche di un nanofluido rispetto al nanofluido non aggregato.

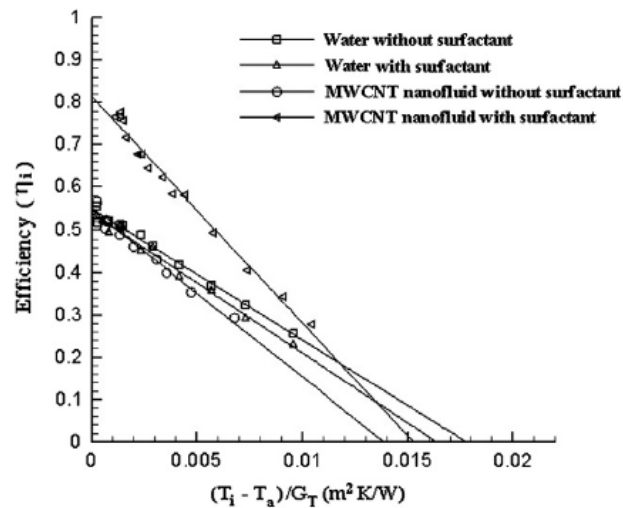


Figura 15: efficienza del sistema con l'utilizzo di MWCNT allo 0.2% in peso rispetto all'utilizzo di acqua con e senza surfattante [19]

Nell'articolo di Said et al. [20] si analizza, con lo stesso apparato sperimentale utilizzato con altre nanoparticelle, il nanofluido SWCNT-acqua. In particolare si studiano due diverse concentrazioni volumetriche, 0.1 e 0.3%, con l'aggiunta in ugual frazione volumetrica di SDS come surfattante. L'aggiunta del surfattante ne aumenta la stabilità dichiarata superiore ai 30 giorni. Vengono fatte variare anche le portate di fluido vettore. Facendo variare le condizioni operative della prova e considerando i migliori risultati ottenuti si hanno valori di efficienza del 95.12% con lo 0.3% in volume di nanoparticelle e una portata di 0.5 kg/min comparati con valori di efficienza massimi raggiunti dall'acqua del 42%. Anche in questo caso l'aumento di efficienza viene attribuito all'aumento di conducibilità del nanofluido misurata al variare della temperatura.

Meibodi et al. [21] utilizzarono come nanofluido SiO₂-acqua-glicole. Malgrado le minori caratteristiche di conducibilità rispetto ad altre nanoparticelle riscontrarono valori di efficienza non trascurabili e superiori a quelli rilevati con sola acqua. In particolare analizzarono 3 diverse concentrazioni in massa di nanoparticelle (0.5%, 0.75% e 1%) e diverse portate di nanofluidi attraverso il collettore (0.018 kg/s, 0.032 kg/s e 0.045 kg/s). Il fluido base utilizzato è costituito da una frazione al 50:50 di acqua con glicole etilenico.

L'aumento di efficienza riscontrato varia tra il 4 e 8% ed in particolare, aumentando la frazione volumetrica si aumenta il valore di efficienza in accordo con quanto riscontrato con altre tipologie di nanofluidi.

Said et al. [22] condussero sperimentazioni utilizzando come nanoparticella TiO_2 analizzando stabilità, densità, viscosità e conducibilità del nanofluido impiegato in un collettore solare piano. Effettuata la valutazione di stabilità, considerarono efficienze energetiche ed exergetiche del sistema variando concentrazione di nanoparticelle (0.1 e 0.3% in volume), con due diversi metodi per la stabilità delle nanoparticelle (utilizzo del disperdente PEG (glicole polietilenico) in concentrazione doppia rispetto alle nanoparticelle e con l'utilizzo dell'omogeneizzatore). Venne fatta variare anche la portata, in particolare utilizzando tre diversi valori 0.5, 1 e 1.5 kg/min. I risultati ottenuti mostrano che l'efficienza del sistema diminuisce all'aumentare della concentrazione delle nanoparticelle e aumenta all'aumentare della portata in massa inviata al collettore. In particolare, se confrontata l'efficienza del collettore utilizzando il nanofluido con diverse concentrazioni e medesima portata, si ha un valore di 76.6% con lo 0.1% vol di TiO_2 e 0.5 kg/min di portata mentre un 67.9% con 0.3% vol. di TiO_2 e ugual portata. L'acqua fa registrare un 42% di efficienza con la medesima portata. Un aspetto importante da valutare è la potenza impiegata dalla pompa durante la circolazione del fluido. Se l'aumento della viscosità porta ad aumenti troppo elevati della potenza impiegata dalla pompa rispetto all'aumento dell'efficienza del collettore l'utilizzo del nanofluido, il sistema non è vantaggioso. I risultati sulle potenze impiegate non evidenziano diversità tra i due fluidi (acqua e nanofluido per qualsiasi concentrazione).

Per quanto riguarda l'utilizzo di nanoparticelle metalliche, in particolare il rame, Zamzamin et al. [23] effettuarono delle prove sperimentali analizzando l'aumento di efficienza ottenibile. Utilizzarono due concentrazioni differenti (0.2% e 0.3% in volume) provenienti dalla sintetizzazione di solfato rameico (CuSO_4) con l'aggiunta di PVP (polivinilpirolidone) come disperdente. Anche in questo caso vennero variate le portate di fluido inviate al collettore. L'efficienza sempre calcolata rispettando la normativa ASHRAE risulta essere all'incirca doppia rispetto all'utilizzo di acqua in soluzione con glicole etilenico. La condizione di stabilità del fluido non è stata testata, ma sono state considerate solo le dimensioni delle nanoparticelle dopo la preparazione, pari a circa 40 nm.

Gli studi condotti con queste tipologie di collettori sembrano portare aumenti di efficienze non trascurabili quando si utilizzano i nanofluidi in sostituzione ai fluidi tradizionalmente impiegati.

2.3I collettori solari ad assorbimento diretto (DAC)

Il collettore ad assorbimento diretto (Direct Absorption Collector DAC) è un particolare dispositivo che può essere utilizzato per lo sfruttamento dell'energia solare. Il sistema differisce dai collettori tradizionali per il fatto che l'energia solare viene captata direttamente dal fluido termovettore senza elementi assorbenti intermedi al collettore stesso (come coperture in materiale metallico ad alta assorbenza).

L'idea nasce negli anni '80 con lo scopo di eliminare le resistenze di scambio termico che si hanno durante il trasferimento di calore dal sistema assorbitore al fluido vettore. In Figura 16 si ha una schematizzazione delle resistenze termiche presenti nei normali collettori piani e nei collettori ad assorbimento diretto. Si nota come le resistenze di conduzione R_{cd} [K/W] e convezione R_{cv} [K/W] vengano eliminate.

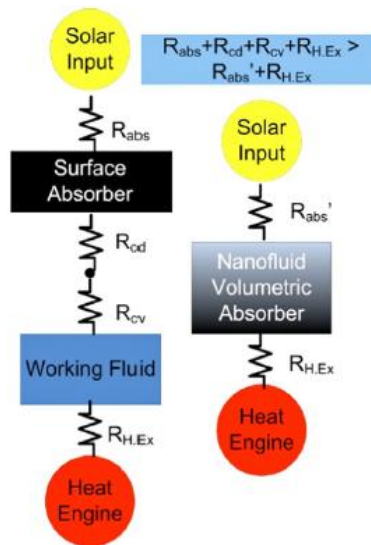


Figura 16: confronto fra le resistenze termiche tra collettori tradizionali e collettori DAC [10]

Lo schema costitutivo di un elemento DAC è visibile in Figura 17, in cui vengono riportati i singoli apporti energetici coinvolti tra cui:

- G : radiazione solare globale;
- G_f : radiazione ricevuta dal fluido;
- $q_{air.conv.}$: energia persa per convezione;
- $q_{sky rad.}$: energia persa per radiazione;
- $q_{f.out}$: energia persa dal fluido;
- q_f : energia utile.

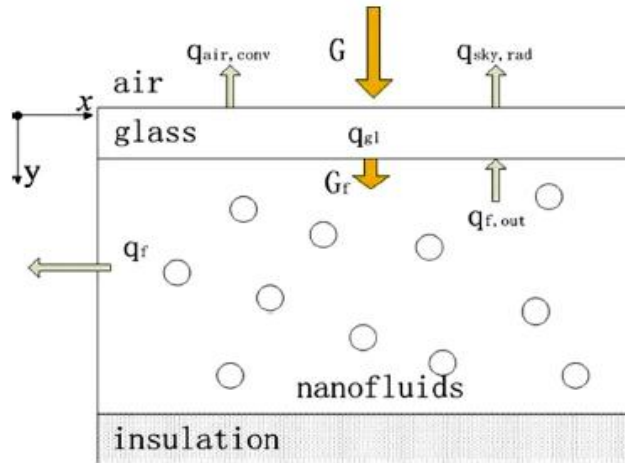


Figura 17: schema di un elemento ad assorbimento diretto DAC [24]

Sono stati fatti degli studi sperimentali per valutare l'efficienza dei sistemi ad assorbimento diretto analizzando diversi nanofluidi comparati con l'olio diatermico. Si riscontrano aumenti dell'efficienza del collettore rispetto all'utilizzo dell'olio che variano con la radiazione incidente ed in particolare diminuiscono con la radiazione, ma si riscontrano efficienze aumentate mediamente del 15% con un valore di radiazione di 1000 W/m^2 , con punte d'aumento dell'efficienza del 50% con 4000 W/m^2 (con nanofluidi di Ag, SiO_2 , Al_2O_3 , 0.01% Cu, 0.025% Cu) eccetto che per il TiO_2 che non sembra avere miglioramenti rispetto al fluido base [24].

Un importante aspetto che emerge dalla simulazione numerica è la radiazione che si ha lungo lo spessore di fluido. Si può vedere in Figura 18 come il nanofluido assorba totalmente la radiazione nel primo strato coinvolto come si può vedere.

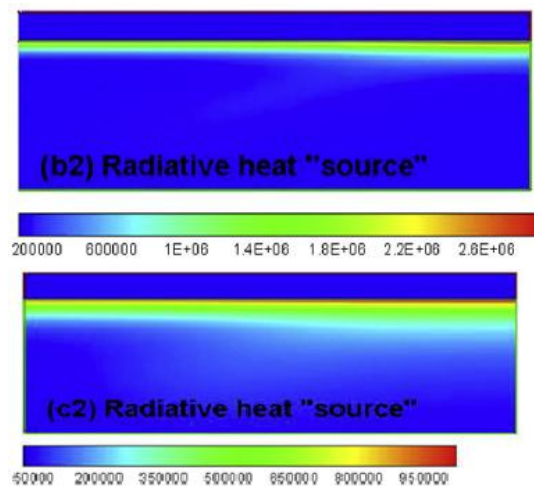


Figura 18: radiazione all'interno del nanofluido (b2) 0.01 vol% grafite, (c2) 0.5 vol% Al_2O_3 [24]

Si nota anche come il nanofluido in grafite abbia un assorbimento migliore rispetto al nanofluido con allumina. Lo stesso effetto venne riscontrato su analisi sperimentali condotti su collettori ad assorbimento diretto con nanoparticelle amorfe di grafene e MWCNT da V. Khullar et al. [3]. Vennero analizzate le temperature del fluido all'interno dell'assorbitore a diversi valori dalla superficie, con fluidi a diverse concentrazioni. Si può vedere dalla Figura 19 come le temperature, soprattutto alle elevate concentrazioni, prima crescano poi diminuiscano. Questo effetto può essere imputato all'elevato assorbimento del nanofluido sulla superficie del collettore, in accordo con le simulazioni svolte da Zhongyang et al.

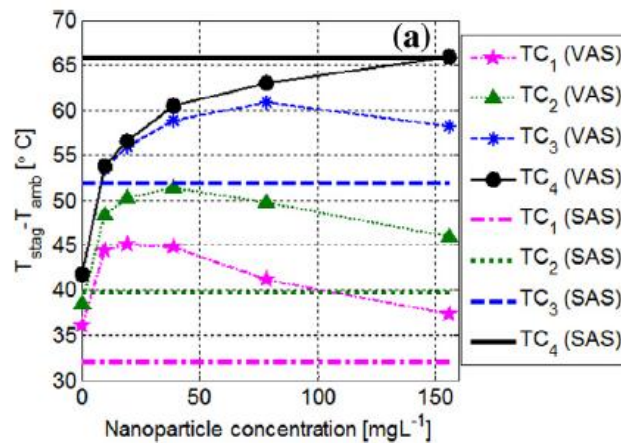


Figura 19: andamento delle temperature al variare della concentrazione del nanofluido per diverse altezze y [3]

E' stato inoltre riscontrato che esiste un valore ottimo di concentrazione per cui le temperature riescono a raggiungere il valore più elevato. Sotto questo valore le particelle non riescono ad assorbire tutta la radiazione incidente sul collettore.

Tyagi et al. [25] analizzarono analiticamente il comportamento di un collettore solare piano rispetto ad un collettore ad assorbimento diretto utilizzando come nanofluido l'allumina (Al_2O_3) in acqua. Venne riscontrato un valore di assorbimento 9 volte maggiore in un DAC e un aumento di efficienza di circa il 10%. I risultati sono stati ottenuti facendo variare più condizioni. In particolare, l'efficienza è indipendente dalla dimensione della particella (valutata tra 1 e 20 nm), mentre aumenta in maniera esponenziale all'aumento della frazione volumetrica per poi arrivare ad un valore asintotico. Lo stesso andamento è riscontrabile all'aumentare dell'altezza del collettore.

Utilizzando le medesime nanoparticelle, anche Kumar et al. [26] effettuarono delle sperimentazioni confrontando i risultati ottenuti in termini di efficienza tra nanofluido e acqua. È stata utilizzata una percentuale volumetrica di nanoparticelle dello 0.005% mentre è stata fatta variare la portata. L'aumento di efficienza non risulta essere molto elevato e non è

sempre presente, infatti, con la massima portata utilizzata, l'acqua e il nanofluido hanno lo stesso comportamento.

Ladjevardi et al. [27] analizzarono il comportamento del collettore ad assorbimento diretto con l'utilizzo di nanofluidi con grafene rispetto all'utilizzo con acqua. Vennero riscontrati aumenti del coefficiente di assorbimento all'aumentare della frazione volumetrica delle particelle, connesse con un aumento del coefficiente di estinzione. In particolare venne riscontrato che solamente con una percentuale dello 0.000025% di frazione volumetrica è possibile assorbire più del 50% della radiazione solare con un costo contenuto del fluido vettore stimato a 0.0045 \$/l contro un assorbimento del 27% della radiazione solare per acqua pura. La valutazione dell'efficienza è stata calcolata considerando differenti temperature d'uscita dal collettore, queste aumentano all'aumentare della frazione volumetrica della nanoparticella.

Karami et al. [28] analizzarono tramite simulazioni numeriche l'efficienza di un collettore ad assorbimento diretto impiegando SWCNHs come nanoparticelle nel fluido vettore. L'analisi venne svolta utilizzando nanoparticelle di carbonio perché grazie all'elevata conducibilità e assorbimento della radiazione sembrano essere i migliori candidati per l'utilizzo associato al riscaldamento solare. In Figura 20 viene riportato l'andamento delle temperature in funzione della profondità analizzata. Si vede come l'aumento della concentrazione innalzi le temperature del fluido, in particolare sulla superficie per poi diminuire progressivamente ad un valore molto simile per tutte le singole concentrazioni.

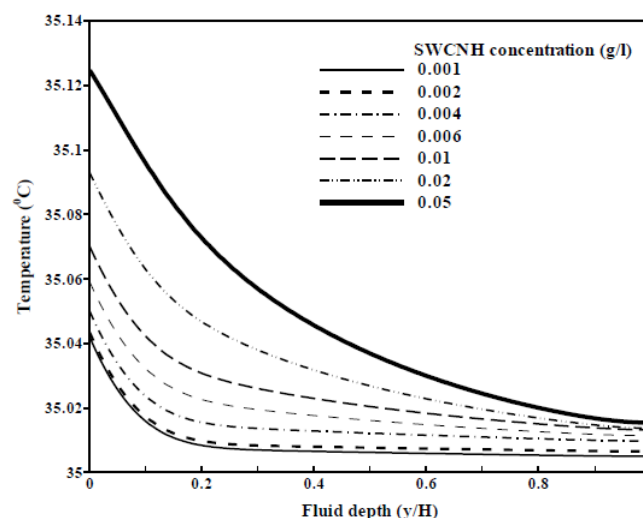


Figura 20: analisi delle temperature utilizzando SWCNH [28]

In accordo con quanto riscontrato con altri fluidi, si ritiene che la maggior parte dell'assorbimento avvenga a ridosso della copertura superiore. Questo potrebbe portare ad

elevate perdite radiative verso l'esterno se la concentrazione del nanofluido aumentasse eccessivamente. L'aumento della concentrazione di nanoparticelle, oltre che portare un aumento della temperatura del fluido vettore, porta ad un aumento dell'efficienza come visibile in Figura 21. Si può notare come alle basse concentrazioni si ha un aumento repentino dell'efficienza che poi si assesta verso un livello costante.

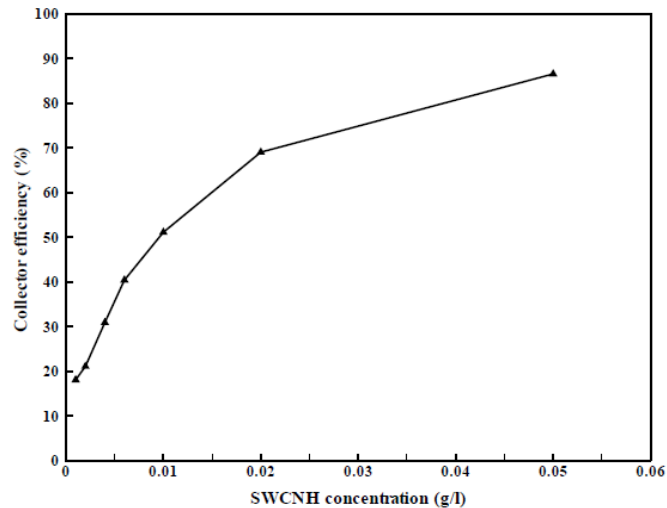


Figura 21: efficienza in funzione della concentrazione di nanoparticelle [28]

Si sono raggiunti livelli di aumento di efficienza intorno al 17% comparati con convenzionali collettori piani. Inoltre si riscontrano paragonabili livelli di efficienza rispetto a nanoparticelle di allumina con concentrazioni notevolmente inferiori. Questo risultato conferma l'attitudine dei SWCNHs come candidati ottimali per utilizzo dell'energia solare.

Otanicar et al. [29] riportarono uno studio condotto con diversi nanofluidi e confrontarono le analisi sperimentali con risultati analitici condotti su un collettore ad assorbimento diretto. L'analisi venne svolta con nanoparticelle di grafite, nanotubi di carbonio e nanoparticelle di argento, queste ultime con una dimensione delle particelle di 20 e 40 nm. Riportando il valore di efficienza del collettore in funzione della frazione volumetrica, in accordo anche con altri articoli, si vede come l'aumento di efficienza è molto importante all'aumentare della frazione volumetrica fino a circa lo 0.1% per poi attestarsi ad un valore pressoché costante. L'andamento ottenuto è visibile in Figura 22.

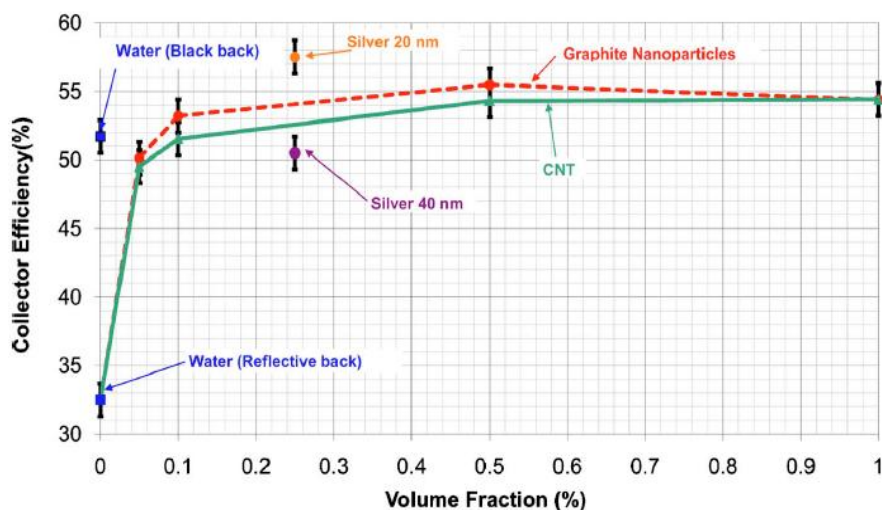


Figura 22: andamento dell'efficienza al variare della frazione volumetrica per le nanoparticelle analizzate [29]

Dall'analisi si vede anche come la dimensione delle nanoparticelle d'argento influenzi il valore dell'efficienza. Nanoparticelle con dimensioni minori permettono di ottenere efficienze più elevate.

Karami et al. [30] effettuarono uno studio utilizzando come nanoparticelle CuO. L'analisi sul rendimento del collettore venne svolta con 3 diverse portate e 3 diverse concentrazioni di nanoparticelle (C3 25 ppm, C2 50 ppm e C1 100 ppm). Gli autori effettuarono anche un confronto cambiando la superficie inferiore del sistema utilizzando un elemento riflettente e un elemento nero per massimizzare l'assorbimento. I risultati portarono ad un miglioramento dell'efficienza del sistema aumentando la concentrazione delle nanoparticelle e utilizzando la portata più elevata. Il miglioramento dell'efficienza con l'aumento della portata viene spiegato con il fatto che si verifica una diminuzione delle perdite per irraggiamento. Con le basse portate il fluido assorbe maggiore energia radiante aumentando di temperatura. L'aumento di temperatura porta ad una maggiore potenza radiante del fluido verso l'ambiente esterno facendo diminuire l'efficienza. Lo studio si concluse sostenendo che l'aumento dell'efficienza ha un valore asintotico con l'aumentare della concentrazione delle nanoparticelle determinandone una concentrazione ottimale. I risultati migliori sono stati ottenuti con un livello di 100 ppm di nanoparticelle e con la massima portata analizzata di 90 l/h che fa riscontrare un aumento di efficienza del 17% rispetto al fluido base e la medesima portata. Nella Figura 23 vengono riportati i risultati più significativi.

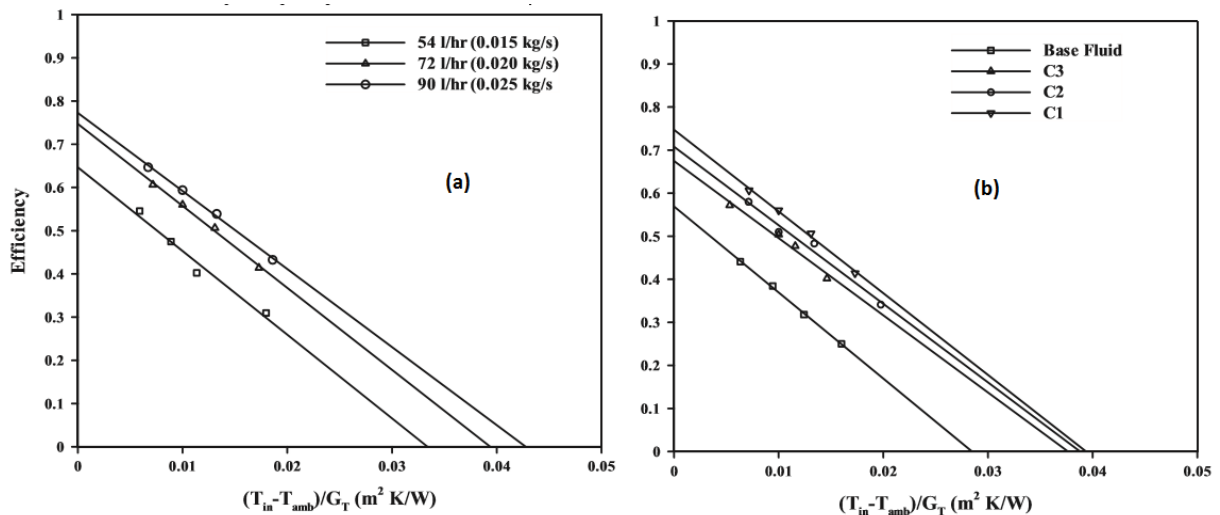


Figura 23: (a) efficienza al variare della portata, (b) efficienza al variare della concentrazione di CuO [30]

Analisi sperimentali con MWCNT vennero condotte da Delfani et al. [31]. L'andamento dell'efficienza del collettore venne studiato al variare delle portate di fluido vettore e al variare della concentrazione di nanoparticelle. I risultati portarono ad aumenti di efficienza rispetto al fluido base del 29% utilizzando la massima portata e con la più alta concentrazione di nanoparticelle. I valori massimi di rendimento si verificano con le più alte portate perché i nanotubi di carbonio presentano elevati valori di assorbimento, questo comporta elevate temperature sulla superficie del collettore che portano conseguentemente elevate perdite radiative verso l'ambiente. Le alte portate riducono le perdite verso l'ambiente esterno e le elevate concentrazioni permettono di assorbire un elevato quantitativo di radiazione solare. In Figura 24 si nota come l'efficienza del collettore sia maggiore rispetto al fluido base e maggiore rispetto alle nanoparticelle di CuO come riportato nella Figura 23 (efficienza con le medesime condizioni operative e medesimo apparato sperimentale).

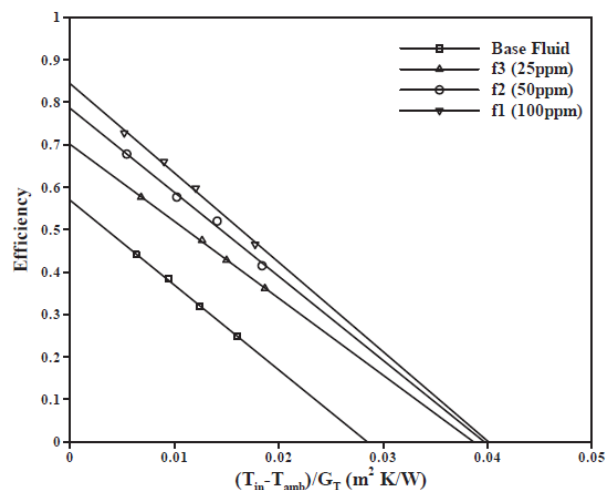


Figura 24: andamento dell'efficienza al variare della concentrazione di MWCNT con una portata di 72 l/h [31]

Parvin et al. [32] effettuarono delle simulazioni numeriche di un collettore con nanoparticelle di rame, allumina e argento. Le simulazioni si basarono sull'utilizzo del metodo agli elementi finiti per determinare il numero di Re e l'efficienza al variare della frazione volumetrica. I risultati mostrarono sempre aumenti di efficienza con i nanofluidi rispetto al fluido base. Una valutazione interessante mostra che dopo una certa frazione volumetrica non si hanno più aumenti di efficienza. Quindi esiste una frazione volumetrica ottimale che consente di avere la massima efficienza con il quantitativo minimo di nanoparticelle. La frazione volumetrica ottimale per i tre nanofluidi analizzati è circa il 3% in volume. L'efficienza invece aumenta sempre con il numero di Re nell'intervallo considerato.

Un ulteriore studio analitico che simula il comportamento di un collettore ad assorbimento con l'utilizzo di nanoparticelle di nanotubi è stato effettuato da Seung et al. [33]. Gli autori valutarono temperature ed efficienze al variare della frazione volumetrica di nanoparticelle, del numero di Nusselt, del rapporto dimensionale e del numero di Peclet. In accordo con altri studi analitici, si ha un aumento dell'efficienza all'aumentare della frazione volumetrica, mentre l'efficienza diminuisce all'aumentare del rapporto dimensionale.

In generale quindi l'utilizzo dei nanofluidi nei collettori ad assorbimento diretto porta a rendimenti maggiori rispetto ai collettori tradizionali con le medesime nanoparticelle immerse nel fluido base. Questi risultati sembrano essere attribuiti alla particolare attitudine all'assorbimento della radiazione solare, in particolare alle nanoparticelle a base carbonio, e alle minori perdite che si riscontrano con queste soluzioni costruttive.

2.4I collettori solari a tubi evacuati

I collettori a tubi evacuati o sottovuoto vennero introdotti per ridurre le dissipazioni termiche che il sistema di assorbimento ha verso l'ambiente esterno.

Le minori perdite radiative verso l'ambiente si ottengono creando una camera sottovuoto tra la superficie assorbente e il vetro costituente il collettore. Il vuoto non ostacola la radiazione proveniente dal sole che incide la superficie assorbente ma ostacola gli scambi termici convettivi verso l'ambiente esterno. Questa classe di collettori è costituita da una serie di tubi a sezione circolare caratterizzata da una doppia camera. Nella prima camera viene creato il vuoto mentre nella seconda camera è presente la superficie assorbente in contatto termico con un tubo ad U in cui viene fatto confluire il fluido termovettore. Il trasferimento di calore fra superficie assorbente e tubo ad U viene creato tramite il loro contatto.

Una caratteristica di questi sistemi rispetto a tradizionali collettori piani risiede nel fatto che riescono a raggiungere efficienza maggiori quando le condizioni ambientali sono sfavorevoli, ad esempio nella stagione invernale dove vi sono elevate differenze di temperatura tra il fluido e l'ambiente in cui è posto il collettore. Infatti le temperature del fluido all'interno possono raggiungere i 120-130°C.

Sono allo studio altre disposizioni tra la superficie assorbente e il tubo che ospita il fluido vettore. Le soluzioni hanno lo scopo di aumentare il contatto tra superficie e tubo, massimizzando il trasporto termico per conduzione. Queste soluzioni portano efficienze maggiori del collettore come riportato da Sabiha et al. [34].

Kim et al. [35] effettuarono uno studio simulando il comportamento di vari nanofluidi all'interno di un tradizionale collettore a tubi evacuati. In particolare analizzarono MWCNT, Al_2O_3 , CuO, SiO_2 e TiO_2 . Vennero comparate le efficienze rispetto al fluido base costituito da glicole propilenico e acqua. I nanofluidi sono tutti caratterizzati da una frazione volumetrica non superiore al 3% e riportano valori di efficienza maggiori rispetto al fluido base. In particolare i MWCNT riportano efficienze superiore del 10% rispetto al fluido base mentre le nanoparticelle che presentano aumenti più contenuti sono quelle di SiO_2 .

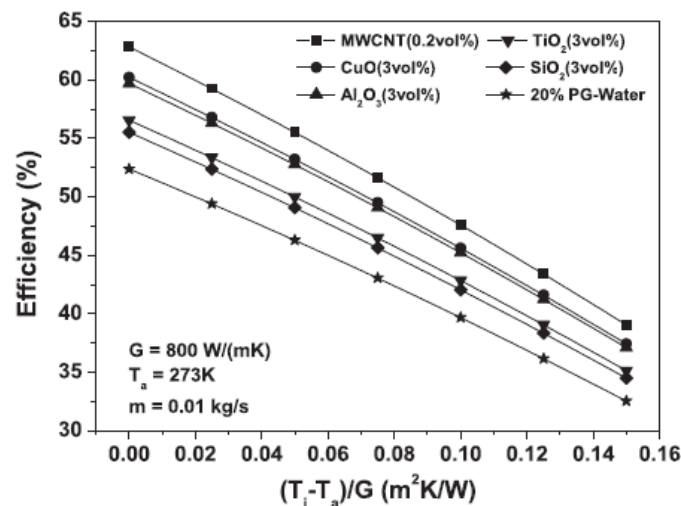


Figura 25: efficienza del collettore a tubi evacuati per diversi nanofluidi analizzati [35]

Tong et al. [36] studiarono il comportamento di collettori a tubi evacuati in configurazione tradizionale ad U utilizzando i MWCNT come nanoparticelle e facendone variare la frazione volumetrica. Questo ha portato ad aumenti massimi di efficienza confrontati con il liquido base del 4%. Gli autori effettuarono una stima sul risparmio di emissioni di CO_2 e di SO_2 annui rispettivamente di 1600 kg e 5.3 kg.

L'aumento di efficienza che i collettori a tubi evacuati presentano è dovuto non all'assorbimento diretto della radiazione da parte del fluido, ma dall'aumento di conducibilità che si può ottenere. Quindi, studi di interesse futuro si possono sicuramente concentrare nell'impiegare il nanofluido come assorbitore diretto eliminando le resistenze termiche offerte dal vetro su cui viene posto l'assorbitore modificando opportunamente gli schemi costruttivi.

3. Apparatii sperimentali

Per caratterizzare un fluido da impiegare nel sistema ad assorbimento diretto è stato necessario definirne le proprietà termodinamiche principali oltre che a misurare la stabilità del sistema colloidale.

Per tale scopo si sono utilizzate le seguenti strumentazioni:

- Nanosizer: necessario per determinare il diametro idrodinamico delle nanoparticelle in sospensione nel fluido;
- Conduttivimetro: necessario per determinare conduttività e diffusività, basato sulla tecnica Transiet Plane Source con Hot Disk;
- Reometro: necessario per la determinazione della viscosità dinamica;
- Apparato sperimentale dedicato alla misura dello scambio termico convettivo monofase
- Spettrofotometro: necessario per determinare l'assorbimento ottico.

Grazie alla determinazione delle proprietà si può valutare quanto possono aumentare le prestazioni del collettore solare a concentrazione con un ricevitore ad assorbimento diretto.

3.1 Determinazione della stabilità delle nanoparticelle: Dynamic Light Scattering e Potenziale ζ

Come detto uno degli aspetti fondamentali nella valutazione dell'efficacia dei nanofluidi è la stabilità delle nanoparticelle all'interno del fluido base. I nanofluidi analizzati contengono come particelle i nanocorni di carbonio (SWCNH), che possono avere coefficienti di assorbimento molto elevati nel range di lunghezze d'onda dello spettro solare.

Il primo passo sta nel capire quale sia il metodo che permette di avere la maggiore stabilità. Questo si valuta con la misura della dimensione media delle nanoparticelle tramite la tecnica del dynamic light scattering e determinando il suo andamento in funzione del tempo per valutarne la stabilità dimensionale.

Un'ulteriore analisi che si può fare è comparare il valore del Potenziale ζ delle nanoparticelle, parametro che indica la tendenza ad una buona o cattiva stabilità delle nanoparticelle.

3.1.1 Funzionamento del Nanosizer

Il nanosizer utilizzato è fornito dall'azienda Marvel in particolare Zetasizer Nano ZS in dotazione all'istituto ITC.

La tecnica sulla quale si basa lo strumento è il Dynamic Light Scattering. Lo strumento consente di determinare la grandezza media delle particelle sfruttando il legame fra la dimensione e la dispersione della luce inviata sulle nanoparticelle. Il software permette di stabilire il legame tra la velocità di agitazione delle nanoparticelle e la loro grandezza. 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.

La tecnica sfrutta il movimento casuale delle particelle chiamato movimento Browniano. Il movimento è 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. Il moto Browniano è anche indicativo della stabilità delle soluzioni colloidali (miscela in cui vi è appunto una sostanza finemente dispersa) quindi tanto maggiore sarà la velocità tanto minore sarà il diametro della particella e tanto maggiore sarà la sua stabilità.

La dimensione della particella viene calcolata tramite la relazione di Stokes-Einstein, definendo quello che è il diametro idrodinamico d_H . 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 quindi non dipende solo dal "cuore" della particella ma dalle strutture che la circondano e dall'eventuale concentrazione di ioni nella soluzione.

Nella Figura 26 si può vedere come, in una situazione in cui la particella non è assimilabile ad una sfera, viene approssimato il diametro tramite appunto il diametro idrodinamico d_H .

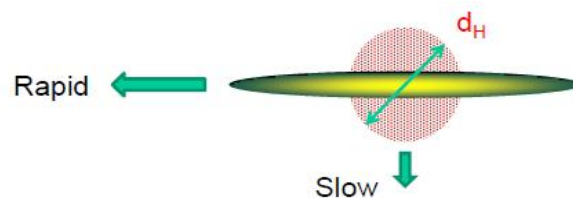


Figura 26: rappresentazione del diametro idrodinamico d_H [37]

Il sistema di misurazione è composto quindi da 6 elementi essenziali schematizzati nella Figura 27.

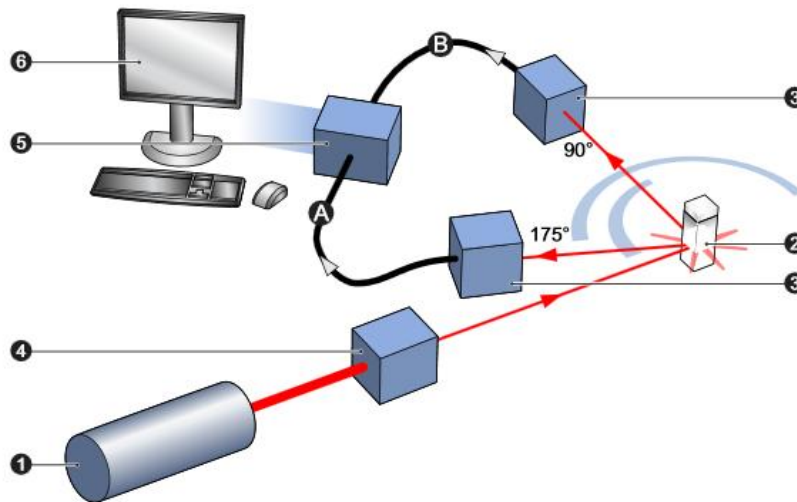


Figura 27: schematizzazione sistema DLS [38]

- 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. Nello strumento in dotazione si ha l'elemento posto a 175° ;
- 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 grazie al software dedicato analizza i segnali provenienti dal correlatore e le fornisce all'utente.

Il generatore del laser invia il segnale che viene attenuato in maniera più o meno elevata 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 va a 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.

Un tipico andamento della funzione di correlazione per particelle di grandi dimensioni e di piccole dimensioni si può vedere in Figura 28.

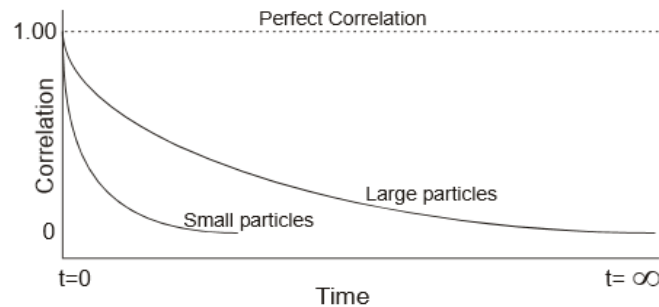


Figura 28: andamento della funzione di correlazione [38]

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 P_1 , P_2 , P_3 , il volume delle particelle identificate attraverso l'intensità della luce diffusa e il numero delle particelle. Le valutazioni riguardanti la dimensione della particella sono state svolte considerando il valore del picco principale P_1 , ossia il valore medio delle particelle analizzate caratterizzate dal segnale di diffusione con intensità prevalente. Un esempio del grafico fornito dal software è visibile in Figura 29.

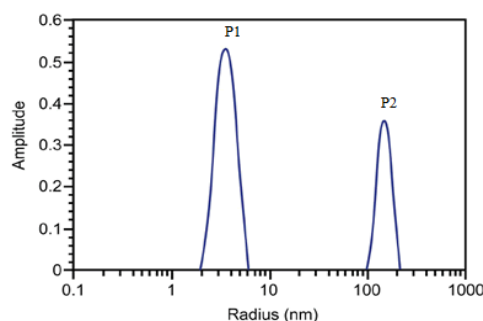


Figura 29: distribuzione d'intensità fornita dal software DLS

Nella Figura 30 si può vedere lo strumento utilizzato per la determinazione della stabilità e del potenziale ζ del sistema colloidale.



Figura 30: nanosizer Zetasizer nano ZS della Malvern

3.1.2 Valutazione del Potenziale ζ

Un ulteriore parametro, oltre alla dimensione delle particelle al trascorrere del tempo, che può essere impiegato nella valutazione della stabilità delle nanoparticelle è il potenziale ζ .

In un sistema colloidale, dove si ha la presenza di un solido immerso in un liquido, il solido tende ad avere una carica elettrica superficiale. Questa carica tende a formare il cosiddetto doppio strato elettrico. Le cariche elettriche negative sulla superficie, ad esempio, tendono a richiamare cariche positive presenti nella soluzione formando uno strato chiamato strato di Stern. Oltre lo strato di Stern si viene a creare un altro strato diffuso di ioni e molecole orientate chiamato strato di Gou-Chapman o strato diffuso. Oltre questo si può identificare il piano di scorrimento ovvero una superficie dove la porzione di liquido resta solidale con il solido in caso di movimento.

A partire dalla superficie del solido si può tracciare l'andamento del potenziale elettrico. Il valore di potenziale elettrico che corrisponde al piano di scorrimento individuato dallo strato di Gou-Chapman è identificato come potenziale ζ [39].

Un esempio della distribuzione degli ioni e del potenziale elettrico sulla particella si può vedere nella Figura 31.

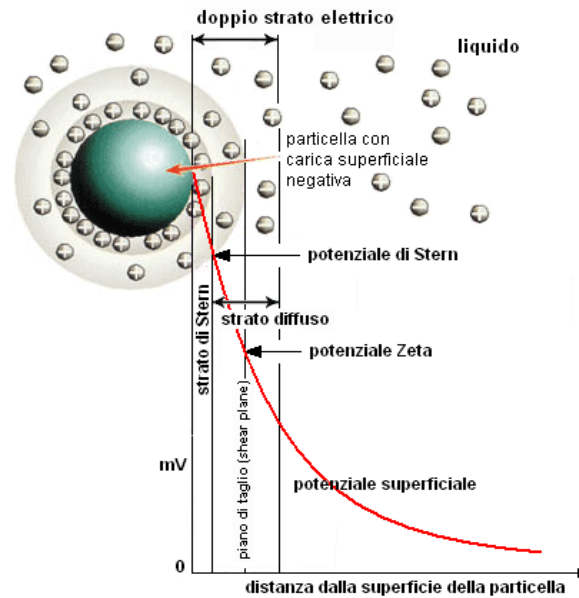


Figura 31: andamento del potenziale elettrico riscontrabile sulla superficie di una particella [40]

Il Potenziale ζ viene fortemente influenzato dal valore del pH, infatti, per alcuni valori di pH è possibile annullare il potenziale elettrico che può avere la particella. Se si considera ad esempio una particella con potenziale ζ positivo, l'aumento del pH ossia degli ioni OH^- , neutralizza le cariche positive sulla superficie e il potenziale ζ diminuisce. Quando il valore del potenziale ζ va a 0 si raggiunge il particolare valore identificato come punto isoelettrico.

Un sistema viene identificato stabile quando il potenziale ζ assume valori superiori a 30 mV (positivo o negativo), mentre al di sotto viene ritenuto instabile, infatti con un potenziale ζ inferiore a 30 le particelle non avranno più una forza di repulsione tale da tenerle ben disperse e tenderanno ad aggregare con le altre particelle presenti nel solvente.

In Figura 32 si può vedere un tipico andamento del potenziale ζ in funzione del pH distinguendo la stabilità, l'instabilità di un sistema e il punto isoelettrico.

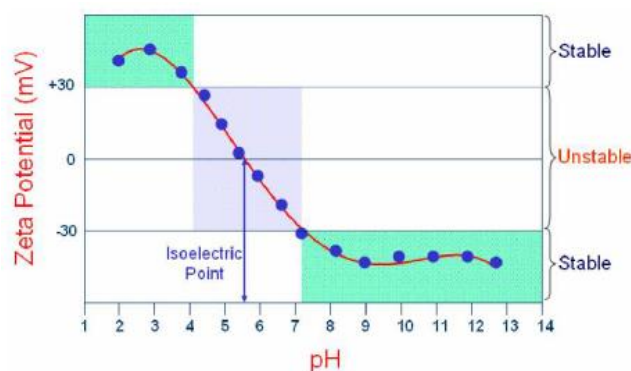


Figura 32: andamento del potenziale ζ in funzione del pH [41]

La misura del potenziale ζ si basa sulla valutazione dell'elettroforetica delle particelle che è direttamente proporzionale al potenziale ζ 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 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 il segnale laser che colpisce la particella disperdendo la luce. La frequenza di diffusione della luce è proporzionale alla mobilità elettroforetica ossia alla velocità di spostamento delle particelle e quindi, grazie all'equazione di Henry, al potenziale ζ .

In particolare la seguente equazione [38] riporta come può essere calcolata la mobilità elettroforetica U_E :

$$U_E = \frac{2 \varepsilon z f(Ka)}{3 \mu} \quad (3.1)$$

dove si ha:

- ε è la costante dielettrica del mezzo;
- z è il Potenziale ζ [mV];
- $f(Ka)$ è la costante di Henry che può assumere due valori o 1 o 1,5 in funzione che il mezzo sia non acquoso o acquoso;
- μ è la viscosità [Pa · s].

La mobilità elettroforetica viene misurata con il laser doppler velocimetry. La tecnica, come detto, prevede di inviare un raggio laser attraverso la cuvetta al cui interno si trovano le particelle che vengono mosse dal campo elettrico. Lo spostamento delle particelle crea una fluttuazione rispetto alla fonte del raggio laser. La fluttuazione del segnale disperso delle particelle viene "letta" dal rilevatore e interpretata come velocità di fluttuazione delle particelle ossia come mobilità elettroforetica.

3.2 Determinazione della viscosità: Reometro rotazionale

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 infatti fa aumentare quelle che sono le potenze necessarie al pompaggio e determina la tipologia di flusso all'interno del condotto. L'aumento di viscosità, che potrebbe verificarsi con l'utilizzo dei nanofluidi, potrebbe compromettere l'effettivo miglioramento in termini di scambio termico o di assorbimento della radiazione a scapito delle eccessive potenze richieste al sistema.

La misura può essere effettuata con diversi metodi. I reometri vengono quindi divisi in rotazionali e non rotazionali. Tra i reometri rotazionali si hanno: piani paralleli, cilindri coassiali, piatto cono e piatti paralleli. Questi sono caratterizzati da un moto relativo tra due superfici. Tra i reometri non rotazionali si hanno: flusso capillare, flusso in fessura e flusso assiale anulare. Questi sono caratterizzati da una differenza di pressione tra ingresso e uscita.

Nella misura della viscosità con un reometro rotazionale si interviene o imponendo una coppia/velocità e misurando la deformazione subita dal fluido (shear stress) oppure si interviene applicando una velocità di rotazione e si misura la coppia. Essendo la viscosità definita dal rapporto tra la deformazione del fluido (shear stress) e velocità di deformazione (shear rate), con il reometro è possibile verificare l'andamento della viscosità in un intervallo di shear rate impostato.

Nel caso della misura del nanofluido d'interesse si utilizza un reometro a rotazione in configurazione piatto-cono, si impone uno shear rate e si misura lo shear stress necessario a mantenere lo shear rate desiderato.

3.2.1 Reometro rotazionale

Lo strumento utilizzato per la determinazione della viscosità è il reometro AR-G2 (TA Instrument). Tale strumento permette di caratterizzare parametri viscoelastici e di viscosità sotto diverse condizioni operative. Il reometro è caratterizzato da un motore avente cuscinetti magnetici grazie ai quali l'attrito della parte in movimento è notevolmente ridotto ed è possibile misurare viscosità molto basse come quelle dei campioni analizzati che sono a base acqua.

Un'altra caratteristica è la possibilità di misurare la viscosità al variare della temperatura del fluido. Questo avviene grazie ad un sistema Peltier che impone e controlla la temperatura del piatto inferiore grazie ad una termoresistenza Pt100 posizionata all'interno del piatto. Il controllo avviene con una risoluzione di 0.01 K e un'accuratezza di 0.1 K. È presente un

controllo di temperatura anche nella parte della geometria in movimento, il cono superiore, in modo da garantire al campione una temperatura uniforme. Il cono è caratterizzato da un angolo di $1^{\circ}46''$ per ottenere un valore costante dello shear rate lungo tutto il raggio che misura 40 mm. Le misure possono essere effettuate al variare della temperatura tra un range tra -20 e 200°C variando lo shear rate tra 80 e 1200 1/s [42].

L'utilizzo della configurazione piatto-cono permette di scrivere le seguenti relazioni per la determinazione della viscosità dinamica. Il gradiente di velocità è calcolato come:

$$\gamma = \frac{\partial v}{\partial h} \quad (3.2)$$

dove v [mm/s] è la velocità lineare del fluido e h [mm] è la sua altezza.

In un reometro rotazionale si ha una variazione di velocità che non è lineare ma rotazionale e quindi la variazione di velocità risulta essere:

$$\gamma = \frac{\omega r}{h} = \frac{\omega r}{r \tan \alpha} \quad (3.3)$$

dove r [mm] è il raggio del piatto e della base del cono e α è l'angolo del cono. Nel caso di angoli ridotti (caratteristica del reometro) lo shear rate risulta essere circa costante e pari a:

$$\gamma \cong \frac{\omega}{\alpha} \quad (3.4)$$

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

$$M = \int_0^r \tau r 2\pi r dr = \frac{2}{3} \pi r^3 \tau \quad (3.5)$$

dove τ [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:

$$\mu = \frac{3M\alpha}{2\pi r^3 \omega} \quad (3.6)$$

Oltre alla determinazione della viscosità dinamica si può calcolare anche la viscosità cinematica:

$$v = \frac{\mu}{\rho} \quad (3.7)$$

dove ρ [kg/m³] è la densità del fluido [43] [44].

L'incertezza dichiarata dal costruttore sulle misure è il 5%. Test preliminari effettuati sull'acqua come fluido noto e di riferimento per il nanofluido allo studio presentano una deviazione dai valori del database di Refprop [45] inferiori al 2%, per le temperature considerate (30°C, 50°C e 70°C).

3.2.2 Modelli analitici per la determinazione della viscosità

Per la determinazione della viscosità, come nel caso della conducibilità, sono stati proposti molti modelli analitici. Come ci si può aspettare, le nanoparticelle all'interno del fluido base andranno a modificare in maniera più o meno significativa la viscosità.

Le nanoparticelle immerse nel fluido creano una modifica del gradiente di velocità rispetto al fluido base creando che perturba il valore di viscosità caratteristico del fluido.

Il primo modello analitico venne proposto da Einstein [46]. Nel modello si considerano le particelle con forma sferica. La viscosità è calcolata considerando la viscosità del fluido base μ_f [Pa·s] e la frazione volumetrica delle nanoparticelle φ con la seguente formula:

$$\mu_{nf} = \mu_f(1 + 2.5\varphi) \quad (3.8)$$

Successivamente Brinkman [47] modificò la correlazione proposta fornendo la seguente equazione:

$$\mu_{nf} = \mu_f \frac{1}{(1 - \varphi)^{2.5}} \quad (3.9)$$

Batchelor [48] introdusse una correlazione che va a considerare anche il moto Browniano delle nanoparticelle. L'equazione, valida per sospensioni che presentino valori di concentrazione volumetrica inferiori al 10% è la seguente:

$$\mu_{nf} = \mu_f(1 + 2.5\varphi + 6.5\varphi^2) \quad (3.10)$$

Le correlazioni proposte precedentemente mostrano un andamento della viscosità sempre crescente con la frazione volumetrica, questo perché 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. Quando la viscosità è costante al variare dello shear stress o dello shear rate, il comportamento del fluido si definisce Newtoniano. Un fluido Newtoniano è l'acqua e molto spesso lo sono i nanofluidi a base acqua con concentrazioni basse di nanoparticelle. Aumentando la frazione di particelle, la viscosità può presentare un andamento crescente o decrescente all'aumentare dello shear rate e questo comportamento è difficilmente prevedibile dalle correlazioni.

Per queste ragioni i modelli predittivi di viscosità non sempre rispecchiano in modo accurato il valore reale del nanofluido, ma lo possono fare solamente in opportune condizioni di prova non coprendo tutti i possibili casi riscontrabili [49]. Le misure sperimentali sono fondamentali per caratterizzare accuratamente i nanofluidi.

3.3 Determinazione della conducibilità e diffusività: Hot-Disk con tecnica del Transient Plane-Source

La misura delle caratteristiche termofisiche del fluido analizzato prevede la determinazione per via sperimentale della conducibilità e diffusività termica. I valori di conducibilità e diffusività sono la chiave delle proprietà termofisiche per lo scambio termico. Queste due caratteristiche vengono influenzate dalla concentrazione, dalla dimensione, dalla forma, dalla temperatura e dalle proprietà fisiche delle nanoparticelle.

La misura di queste caratteristiche viene effettuata sfruttando la tecnica dell'hot-disk basata sulla teoria del Transient Plane-Source (TPS).

3.3.1 Hot-Disk con tecnica Transient Plane-Source

Lo strumento utilizzato è Hot Disk TPS 2500 S che permette di analizzare molti materiali sia liquidi che solidi. Permette di misurare la conducibilità con valori compresi tra i 0.005 a 500 W/(m·K) assicurando una riproducibilità migliore dell'1% e un'accuratezza migliore del 5%. La misura può essere effettuata in un campo di temperature, con l'utilizzo del circolatore, da -20 a 180°C.

Lo strumento è composto da un sensore avente una doppia spira di filo sottile di nichel che funge sia da fonte di calore che da sensore di temperatura.

Nella Figura 33 si può vedere il sensore utilizzato per i liquidi costituito avente un raggio di 2 mm.



Figura 33: sensore kapton con raggio si 2mm

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

$$q = -\lambda \text{ grad } T \quad (3.11)$$

dove:

- q è il flusso termico [W/m^2];
- λ è la conducibilità termica [$\text{W}/(\text{m}\cdot\text{K})$];
- T è la temperatura [K].

Il sensore viene immerso nel liquido da misurare inserendolo all'interno di un'apposita cella di carico che a sua volta viene posizionata in un bagno termostatico per assicurare il controllo di temperatura durante la prova. 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:

$$\frac{d^2T}{dx^2} + \frac{d^2T}{dy^2} + \frac{d^2T}{dz^2} = \frac{1}{k} \frac{d^2T}{dt} \quad (3.12)$$

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'aumento di temperatura sarà caratterizzato da un transitorio iniziale che porta ad un aumento repentino

della temperatura; questa si attesterà poi ad un valore costante nell'intervallo di tempo considerato per la prova.

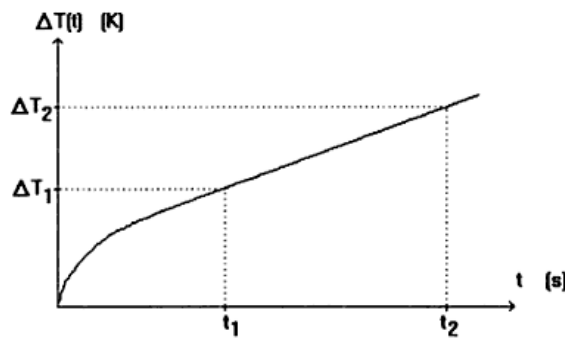


Figura 34: andamento della temperatura registrata dal sensore [50]

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

$$R(t) = R_0(1 + \alpha \Delta T + \overline{\alpha \Delta T(\tau)}) \quad (3.13)$$

dove:

- R_0 è la resistenza prima del transitorio iniziale [Ω];
- α è il coefficiente di temperatura della resistenza;
- ΔT è la variazione della temperatura [K].

Il valore di $\Delta T(\mathcal{T})$ è uguale a:

$$\Delta T(\mathcal{T}) = \frac{P_0}{\pi^{3/2} r \lambda} D(\mathcal{T}) \quad (3.14)$$

dove:

- P_0 è la potenza fornita dal sensore [W];
- r è il raggio del sensore [m];
- λ è la conducibilità [$\text{W}/(\text{m}\cdot\text{K})$];
- $\mathcal{T} = \frac{\sqrt{kt}}{r} = \sqrt{t/\theta}$ dove k è la diffusività [mm^2/s] e $\theta = r^2/k$;
- $D(\mathcal{T})$ è una caratteristica del sensore.

Combinando opportunamente le equazioni si può riscrivere la legge che regola la resistenza del sensore come:

$$R(t) = R' + CD(T) \quad (3.15)$$

L'equazione rappresenta una retta nel piano dove il coefficiente angolare è appunto C , definito come $C = \frac{\alpha R_0 P_0}{\pi^{3/2} r \lambda}$. Dalla conoscenza del coefficiente angolare e del parametro $D(T)$ 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 [51]. Il calcolo di questi due valori è fatto valutando la media pesata delle quantità di nanoparticelle all'interno del fluido base. Queste correlazioni sono ampiamente utilizzate in letteratura. Per la misura della densità la formula è la seguente:

$$\rho_{nf} = \varphi \rho_s + (1 - \varphi) \rho_f \quad (3.16)$$

Dove ρ_{nf} [kg/m³] è la densità del nanofluido, φ è la frazione volumetrica delle nanoparticelle, ρ_{nf} [kg/m³] è la densità del solido e ρ_{nf} [kg/m³] è la densità del fluido base. Per la misura del calore specifico si utilizza si ha:

$$C_{nf} = \varnothing C_{ps} + (1 - \varnothing) C_{pf} \quad (3.17)$$

Dove C_{nf} [J/(kgK)] è il calore specifico del nanofluido, \varnothing è la frazione in massa delle nanoparticelle, C_{ps} [J/(kgK)] è il calore specifico del solido e C_f [J/(kgK)] è il calore specifico del fluido base.

La prova si svolge in 4 passaggi ben definiti: lo strumento calibra il ponte di Gustavson per la lettura della tensione basandosi sulla temperatura impostata per la prova, effettua la misura del "drift", ossia misura per 10 s la temperatura del campione in modo da assicurare che la prova inizierà in condizioni di temperatura costante. Successivamente viene fornita la potenza termica pari a 40 mW e misurata la temperatura raggiunta dal fluido per un intervallo di tempo imposto per la prova (nel nostro caso il tempo di 4 s si rivela il più adatto trattandosi di misure di liquidi). L'ultima fase consiste nell'elaborazione dei dati, ossia scegliere le temperature più idonee (i punti che comporranno a retta per la quale verrà calcolato il coefficiente angolare) per la valutazione della conducibilità e diffusività.

Nella Figura 35 si possono vedere i componenti del sistema di misurazione.

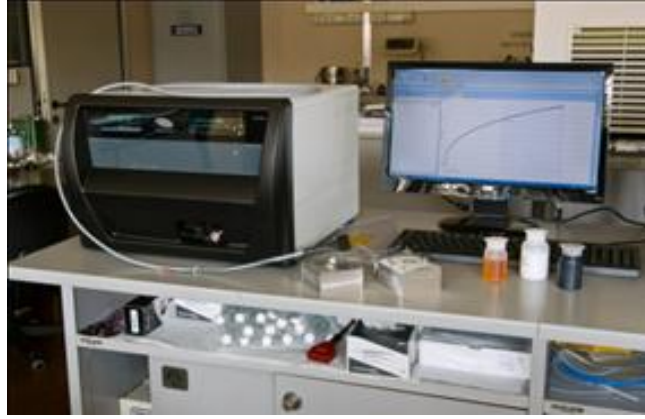


Figura 35: conduttivimetro Hot Disk TPS 2500 S

3.3.2 Modelli analitici per la determinazione della conducibilità

La conducibilità come detto è un parametro essenziale in tutti quegli utilizzi i cui i nanofluidi vengono utilizzati come vettori di potenza termica. Fin dalla loro introduzione si identificò un comportamento intermedio tra i fluidi, caratterizzati da bassi valori di conducibilità, e i solidi, caratterizzati da alti valori di conducibilità.

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 [52]:

$$k_{nf} = k_f \left[1 + \frac{3(k_s - k_f)\varphi}{(k_s + 2k_f) - (k_s - k_f)\varphi} \right] \quad (3.18)$$

L'equazione 3.18 considera particelle sferiche caratterizzate da una conducibilità termica k_s [W/(m·K)] in un fluido stazionario con conducibilità k_f [W/(m·K)], dove φ rappresenta la frazione volumetrica di nanoparticelle.

Successivamente furono proposte altre correlazioni che non si limitassero alla sola forma sferica delle particelle. Ad esempio, le correlazioni proposte da Bruggeman [53], Hamilton e Crosser [54] e Wasp [55] considerano anche la forma cilindrica. Di seguito viene riportata la correlazione proposta da Wasp, molto utilizzata per confrontare le analisi sperimentali:

$$k_{nf} = k_f \left[\frac{k_s + 2k_f - 2(k_f - k_s)\varphi}{k_s + 2k_f + (k_f - k_s)\varphi} \right] \quad (3.19)$$

Nel caso particolare in cui il valore di conducibilità del solido k_s [W/(m·K)] sia molto più grande di quello del fluido k_f [W/(m·K)] la conducibilità del nanofluido è indipendente dal

valore di conducibilità del solido ma dipende solo dalla concentrazione volumetrica secondo la seguente equazione:

$$k_{nf} = k_f \left(1 + \frac{3\varphi}{1 - \varphi} \right) \quad (3.20)$$

Le equazioni espresse precedentemente portarono a risultati sottostimati rispetto a quello riscontrato nella sperimentazione quando vengono utilizzate per alte frazioni volumetriche di nanoparticelle. Questo è derivante dal fatto che il valore di conducibilità del nanofluido dipende dalla frazione volumetrica delle nanoparticelle e non dalla loro conducibilità.

La valutazione della conducibilità portò a considerare anche altre cause che ne poterono provocare un aumento. Tra queste si identificarono il movimento Browniano, le interazioni superficiali tra fluido e nanoparticella come micro convezione all'interfaccia solido liquido, temperatura e dimensione delle nanoparticelle. Una di queste correlazioni è data da Xuan et al. [56]:

$$k_{nf} = k_f \left[\frac{k_s + 2k_f - 2(k_f - k_s)\varphi}{k_s + 2k_f + (k_f - k_s)\varphi} \right] + \frac{1}{2} \rho_s c_s \varphi \sqrt{\frac{k_b T}{3T \mu_f R_c}} \quad (3.21)$$

Dove vennero introdotte la densità delle nanoparticelle ρ_s [kg/m³], il calore specifico delle nanoparticelle C_s [J/(kgK)], la costante di Boltzmann k_b , la temperatura T [K], la viscosità del fluido base μ_f [Pa·s] e il raggio delle nanoparticelle R_c [m].

In letteratura vengono proposte molte altre correlazioni semi-empiriche che consentono di ottenere buoni risultati in accordo con la sperimentazione, soprattutto con l'utilizzo di ossidi o di metalli. Tra le più note ci sono quelle fornite da Chon et al, Buongiorno, Li and Peterson, Corcione ecc. [56].

3.4 Determinazione del coefficiente di scambio termico convettivo

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:

$$h = \frac{q}{(T_p - T_f)} \quad (3.22)$$

dove q [W/m²] 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. La convezione è influenzata

non soltanto dalle proprietà termiche del fluido (conduttività, calore specifico) ma anche dalle condizioni di flusso.

Il valore del coefficiente di scambio convettivo è definito grazie al numero di Nusselt:

$$Nu = \frac{hD}{K} \quad (3.23)$$

dove D [m] è la dimensione caratteristica della sezione di deflusso (nel caso di condotti circolari è la dimensione del diametro interno) e K [W/(m·K)] è la conducibilità.

Il numero di Nusselt può essere calcolato anche per via analitica secondo correlazioni che variano in funzione del tipo di regime di deflusso, laminare o turbolento. Conoscendo il numero di Prandtl calcolato come $Pr = \frac{\mu C_p}{K}$ e il numero di Reynold come $Re = \frac{\rho v D}{\mu}$ si può valutare il numero di Nusselt con le seguenti correlazioni [57]:

- Gnielinski [58] valida quando $1.5 < Pr < 500$ e $Re > 2300$

$$Nu = 0.012(Re^{0.87} - 280)Pr^{0.4} \quad (3.24)$$

- Dittus-Boelter valida quando $Re > 3000$

$$Nu = 0.023 \cdot Re^{0.8} \cdot Pr^{0.4} \quad (3.25)$$

- Petukhov [59] valida con $0.7 < Pr < 60$ e $4000 < Re < 50000$

$$Nu = \frac{(\xi/8) \cdot Re \cdot Pr}{1.07 + 12.7\sqrt{\xi/8}(Pr^{2/3} - 1)}; \quad (3.26)$$

$$\xi = [1.82 \log_{10}(Re) - 1.64]^{-2}$$

- Gnielinski (2) [58] valida quando $0.5 < Pr < 10^6$ e $2300 < Re < 5 \cdot 10^6$

$$Nu = \frac{(\xi/8) \cdot (Re - 1000) \cdot Pr}{1 + 12.7\sqrt{\xi/8}(Pr^{2/3} - 1)} \left\{ 1 + \left(\frac{d}{L}\right)^{2/3} \right\}; \quad (3.27)$$

$$\xi = [1.82 \log_{10}(Re) - 1.64]^{-2}$$

- Petukhov e Popov valida quando $0.5 < Pr < 10^6$ e $4000 < Re < 5 \cdot 10^6$

$$Nu = \frac{(\xi/8) \cdot (Re - 1000) \cdot Pr}{C + 12.7\sqrt{\xi/8}(Pr^{2/3} - 1)} \left\{ 1 + \left(\frac{d}{L}\right)^{2/3} \right\}; \quad (3.28)$$

$$\xi = [1.82 \log_{10}(Re) - 1.64]^{-2}; C = 1.07 + 900/Re - \frac{0.63}{1+10 \cdot Pr}$$

Le correlazioni proposte hanno una banda di incertezza molto ampia che arriva al 30%, ma consentono di confrontare i valori determinati per via analitica rispetto a quelli derivanti dalla sperimentazione per l'acqua, che serviranno poi da confronto per i dati ricavati dalle misure sul nanofluido.

3.4.1 Descrizione apparato sperimentale

L'apparato sperimentale utilizzato per la determinazione del coefficiente di scambio convettivo utilizzato dall'istituto CNR-ITC ha lo scopo di poter analizzare il comportamento dei fluidi in un ampio campo di moto, dal flusso puramente laminare ad un flusso puramente turbolento.

Nella Figura 36 si possono vedere i componenti principali del circuito idraulico e dei relativi elementi di misura.

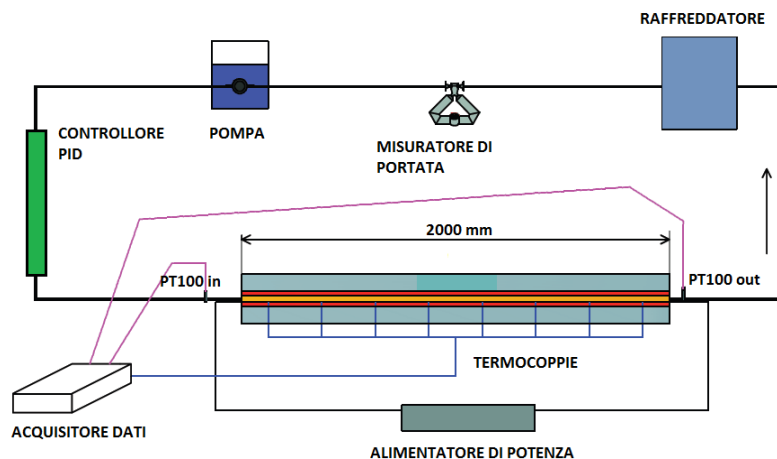


Figura 36: schema costruttivo apparato sperimentale per la determinazione del coefficiente di scambio convettivo [57]

1. Pompa: pompa ad ingranaggi Ismatez MPC-Z a trascinamento magnetico che permette di operare nelle condizioni di flusso desiderato con valori di portata che possono variare tra $261 \cdot 10^{-3}$ l/min fino 6.318 l/min ossia tra 0.005 kg/s e 0.105 kg/s. La pompa è stata collegata al circuito utilizzando dei tubi flessibili per minimizzare le vibrazioni al sistema;
2. Controllore PID: controllore proporzionale, integrale e derivativo per il controllo della temperatura del flusso in ingresso alla sezione di misura. Il controllore minimizza la differenza di temperatura tra il valore reale e il valore di set-point desiderato in ingresso agendo su una resistenza scaldante prima della sezione di misura. Il valore della temperatura in ingresso è mantenuto costante per l'intero corso della prova sperimentale;

3. Sistema di acquisizione: necessario per la misura del segnale proveniente dalle due termoresistenze Pt100 posizionate all'ingresso e all'uscita della sezione di misura e delle 32 termocoppie che misurano la temperatura di parete nella sezione di misura. Il segnale acquisito viene visualizzato grazie al software Labview;
4. Sezione di misura: la sezione è divisa in 2 settori, un settore iniziale lungo 0.5 m necessario per avere il profilo del flusso completamente sviluppato oltre il quale la velocità sull'asse del tubo è costante. La lunghezza è stata valutata secondo delle correlazioni che variano se il flusso è laminare o turbolento. La lunghezza della sezione di misura è di 2 m. Il tubo della sezione di misura è in rame, avente un diametro interno di 8 mm e uno spessore di 2 mm. Il tubo è diviso in 8 sottosezioni lunghe 0.25 m, in ognuna della quali la temperatura di parete è misurata da 4 termocoppie alloggiati in cave nella parete esterna del tubo come illustrato in Figura 37.



Figura 37: posizionamento delle termocoppie lungo la circonferenza del tubo [44]

Per permettere una misura precisa della temperatura di parete, le cave hanno la base a 0,5 mm dalla superficie interna del tubo, lasciando uno spessore trascurabile di rame, tra sensore della termocoppia e superficie interna. Sfruttando l'elevata conducibilità del rame la misura della temperatura è stata calcolata essere inferiore a quella reale sulla parete di 0.01°C . In totale, si usano 32 termocoppie e la misura di temperatura per ogni sottosezione è quindi derivante dalla media di 4 misure. Sulla sezione del tubo sono state avvolte 8 resistenze scaldanti a filo, in grado di garantire un flusso specifico costante lungo tutta la lunghezza del tubo. Infine tutta la zona riscaldata è stata avvolta con del poliuretano avente spessore di 25 mm per evitare dispersioni verso l'esterno e garantire un flusso termico radiale. Nella Figura 38 si può vedere un disegno della sezione di misura;

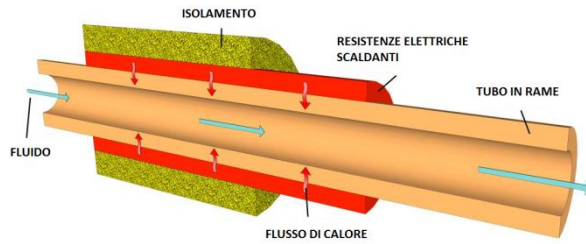


Figura 38: disegno della sezione di misura [44]

5. Alimentazione elettrica: necessaria per fornire alle otto resistenze scaldanti la potenza termica richiesta dal sistema di controllo. La potenza specifica massima disponibile che le 8 resistenze possono fornire è 17904 W/m^2 che corrisponde a 900 W ;
6. Raffreddatore d'acqua: modello Polyscience 5106T utilizzato per mantenere costante il valore della temperatura del fluido in ingresso alla sezione di misura. Il chiller raffredda l'acqua secondaria che circola in uno scambiatore a piastre, il quale cede o assorbe potenza termica al fluido da misurare dopo che ha attraversato la zona di riscaldamento;
7. Misuratore della portata di massa: modello Emerson Process Micromotion Elite permette di ottenere i valori della reale portata attraverso il condotto con un'incertezza di misura dichiarata pari allo 0.05% .

I dati sperimentali rilevati dal sistema necessitano della determinazione della propria incertezza. Per valutare l'incertezza sul coefficiente globale di scambio termico convettivo (equazione 3.22) è necessario conoscere le incertezze sulla potenza fornita alla sezione di misura, le incertezze sulle temperature di parete e sulle temperature del flusso indisturbato. Il valore dell'incertezza dell'area di scambio viene trascurato. Questi valori sono necessari per calcolare l'incertezza composta utilizzando l'equazione 3.29:

$$i = \sqrt{\sum_{i=1}^n \left[\left(\frac{df}{dx_i} \right) \cdot i_{x_i} \right]^2} \quad (3.29)$$

che nel caso particolare per il calcolo del coefficiente globale di scambio termico convettivo diventa:

$$i_h = \sqrt{\left[\left(i_p \cdot \frac{dh}{dP_i} \right)^2 + \left(i_{T_p} \cdot \frac{dh}{dT_p} \right)^2 + \left(i_{T_f} \cdot \frac{dh}{dT_f} \right)^2 \right]} \quad (3.30)$$

Il calcolo della potenza P [W] è derivante dal prodotto fra tensione V [V] e corrente I [A], quindi l'incertezza sulla potenza i_p è valutata tramite la formula dell'incertezza composta (equazione 3.29). Bisogna quindi conoscere le incertezze sulla tensione e sulla corrente che vengono dichiarate dal costruttore dell'alimentatore. Per la tensione, è necessario considerare lo 0.1% del valore letto + 300 mV, mentre per la corrente è necessario considerare lo 0.1% sul valore letto + 15 mA.

Si riporta di seguito un caso particolare di un test con acqua e numero di Reynolds di 2800.

Per calcolare l'incertezza percentuale si è valutata la potenza utilizzata nella sezione di misura da cui si ottengono i seguenti dati:

$$i_p = \sqrt{(i_V \cdot I)^2 + (i_I \cdot V)^2} = \sqrt{(0.439 \cdot 3.21)^2 + (0.018 \cdot 138.64)^2} = 2.89 \text{ W} \quad (3.31)$$

$$i_p\% = \frac{i_p \cdot 100}{P} = \frac{2.89 \cdot 100}{444.45} = 0.65\% \quad (3.32)$$

Il calcolo dell'incertezza della temperatura di parete i_{T_p} considera le incertezze dovute all'acquisizione del segnale pari a 0.09°C, l'incertezza dichiarata dal costruttore sulla PT100 (utilizzata per eseguire le calibrazioni sulle termocoppie) pari a 0.03°C e le incertezze sulla calibrazione pari a 0.1°C (valore massimo rilevato). Sommando le incertezze si ottiene un valore di 0.22°C.

L'incertezza sulla temperatura del flusso indisturbato i_{T_f} viene valutata sulla temperatura dell'ultimo punto di misura, considerando in questo modo la temperatura di flusso con incertezza maggiore, poiché contiene le incertezze dei punti precedenti. Per fare quest'analisi bisogna utilizzare l'equazione di bilancio termico tra due seguenti punti di misura. Il calcolo dell'incertezza è quindi una procedura iterativa che inizia dalla prima temperatura di flusso indisturbato fino alla temperatura nell'ottavo punto di misura utilizzando le equazioni seguenti:

$$T_{f,1} = T_{in} + \frac{qS}{GC_p} \quad (3.33)$$

dove si ha rispettivamente: $T_{f,1}$ [°C] temperatura di miscelamento adiabatico nel primo punto di misura, T_{in} [°C] è la temperatura di miscelamento adiabatico all'ingresso della sezione di misura (riferito alla PT100 ingresso), q [W/m²] flusso termico, S [m²] superficie esterna del tubo, G [kg/s] portata in massa di fluido e C_p [J/(kgK)] calore specifico a pressione costante.

Determinata la temperatura di mescolamento adiabatico nel primo punto di misura si possono determinare le restanti temperature nelle singole sezioni effettuando dei bilanci termici con la seguente formula:

$$T_{f,n} = T_{f,n-1} + \frac{qS}{GC_p} \text{ con } n = 1; 8 \quad (3.34)$$

Considerando le equazioni 3.33 e 3.34 si rende necessario calcolare l'incertezza composta utilizzando l'equazione 3.29. Quindi si dovranno determinare le incertezze per la temperatura T_{in} [°C], per la potenza P [W], per l'aera di scambio S [m²], per la portata G [kg/s] e per il calore specifico C_p [J/(kgK)]. Le incertezze di T_{in} (PT100 in ingresso) e della potenza sono state calcolate precedentemente, mentre l'incertezza su S è stata trascurata. L'incertezza sulla portata è 0.05% (somma delle incertezze di acquisizione e dichiarata dal costruttore) e viene anch'essa trascurata nel caso di portate basse come in questo caso. L'incertezza sul calore specifico è pari a 0.1%, dichiarata nel database Refprop [45]. Quindi, valutata l'incertezza sulla prima temperatura si itera il procedimento per le restanti temperature. Viene riportato il calcolo per l'ultimo punto considerato:

$$\begin{aligned} i_{T_f} &= \sqrt{\left[(i_{T_{f7}})^2 + \left(i_p \cdot \frac{1}{G \cdot C_p} \right)^2 + \left(i_{c_p} \cdot \frac{-P}{C_p^2 \cdot G} \right)^2 \right]} = \\ &= \sqrt{0.176^2 + 0.064^2 + 0.009^2} = 0.188^\circ C \end{aligned} \quad (3.35)$$

Calcolate le singole incertezze si può calcolare l'incertezza sul coefficiente globale di scambio. Si considerano le potenze P_1 e P_2 fornite alla prima sezione di misura e si ottiene l'equazione di propagazione dell'incertezza del primo punto di misura:

$$\begin{aligned}
i_h &= \\
&= \sqrt{\left[\left(\frac{i_{p1}}{A(T_p - T_f)} \right)^2 + \left(\frac{i_{p2}}{2A(T_p - T_f)} \right)^2 + \left(i_{T_p} \cdot \frac{P_1 + P_2}{A(T_p - T_f)^2} \right)^2 + \left(i_{T_f} \cdot \frac{P_1 + P_2}{A(T_p - T_f)^2} \right)^2 \right]} \\
&= \sqrt{4.55^2 + 4.53^2 + 53.37^2 + 45.52^2} = 70.44 \frac{W}{m^2K}
\end{aligned} \tag{3.36}$$

L'incertezza percentuale sul coefficiente globale di scambio termico vale quindi 5.07%. Analizzando i risultati del calcolo si nota come il terzo e il quarto termine ricoprono un ruolo molto più rilevante rispetto ai primi due. Questo è dovuto principalmente al denominatore della frazione che considera la differenza delle temperature al quadrato. Quindi tanto maggiore sarà la differenza di temperatura tanto minore sarà l'incertezza sulla misura.

L'incertezza valutata sul coefficiente globale di scambio può essere considerata pressoché uguale anche per il numero di Nusselt in quanto l'incertezza sulla conducibilità è molto bassa, 0.01%, e quella sul diametro del tubo può essere trascurata.

3.5 Determinazione delle proprietà d'assorbimento ottico: Spettrofotometro

Una delle caratteristiche fondamentali che deve possedere il nanofluido è l'elevata attitudine all'assorbimento della radiazione solare. In particolare, un ridotto valore di trasmittanza e conseguentemente un elevato valore del coefficiente di estinzione (con uno scattering trascurabile) come visto nel paragrafo §2.1, sono caratteristiche positive.

Nello studio dei nanofluidi qui investigati, si effettuano delle verifiche di assorbimento della radiazione per confermare i risultati ottenuti precedentemente sulle nanoparticelle di carbonio, tramite lo spettrofotometro a doppio raggio PerkinElmer Lambda900.

Lo strumento consente di analizzare le caratteristiche di assorbimento della radiazione incidente coprendo un ampio intervallo di lunghezza d'onda, in particolare tra i 300 e i 2400 nm con un'accuratezza di ± 0.32 nm.

Per analizzare tutto lo spettro della radiazione il sistema è composto da 2 fonti di luce: una lampada al deuterio, per creare una fonte di luce a bassa lunghezza d'onda (fino a circa 400 nm) e una lampada alogena per le elevate lunghezza d'onda. Oltre alle fonti di luce sono presenti una serie di specchi che convogliano il raggio luminoso dalla fonte al provino in esame. Lo strumento consente di verificare l'assorbimento del liquido all'interno una provetta e confrontarlo con un campione di riferimento. Questo permette di analizzare, ad esempio, le

caratteristiche di assorbimento delle sole nanoparticelle in quanto in un provino può essere posto il nanofluido e nell'altro il fluido base come riferimento per la prova.

Oltre al provino è presente il sistema di rilevamento della luce che ha attraversato il campione [60]. Il sistema è costituito da un fotomoltiplicatore. Il fotomoltiplicatore permette di rilevare la luce che lo colpisce, individuando fino al singolo fotone, e di moltiplicare il segnale rilevato con un elevato guadagno. Il fotocatodo colpito dal fotone permette di inviare un primo elettrone, detto fotoelettrone, che viene a mano a mano amplificato all'interno del sistema formando un vero e proprio fascio di elettroni. Gli elettroni infine vengono rilevati dall'anodo posto sul fondo del fotomoltiplicatore. L'anodo consentirà di determinare una differenza di tensione tra l'ingresso e l'uscita del rilevatore caratterizzando l'intensità di luce che ha attraversato il provino.

Il fenomeno dell'assorbimento della radiazione è caratterizzato dallo "spostamento" subito dagli elettroni quando vengono colpiti dalla radiazione. Gli elettroni che costituiscono un materiale "assorbente" vengono spostati da un livello energetico inferiore ad un livello energetico superiore. In un materiale ad alta riflessione succede l'opposto, gli elettroni si "spostano" da un livello energetico superiore verso un livello inferiore. Questo spostamento di elettroni permette quindi all'atomo di immagazzinare l'energia elettromagnetica che lo colpisce o di rifletterla più o meno efficacemente.

Le elevate caratteristiche di assorbimento che hanno le nanoparticelle di carbonio, come appunto i SWCNH, sono accentuate dal fatto che i nanofluidi assumono un colore nero particolarmente assorbente per la radiazione nel campo del visibile.

4. Analisi sperimentale

La preparazione del nanofluido costituito da nanocorni di carbonio è avvenuta all'interno del CNR nei laboratori dello IENI (Istituto per l'Energetica e le Interfasi) utilizzando la tecnica nota come "two-step". Per determinare il fluido con la migliore stabilità sono stati analizzati diversi campioni con 2 diverse concentrazioni di nanocorni pari a 0.05 g/l (0.005% in peso) e una concentrazione 5 volte superiore ossia 0.25 g/l (0.025% in peso) con un valore di pH mantenuto uguale per entrambe le concentrazioni pari a 5 ottenuto in acqua con l'aggiunta di acido cloridrico (HCl) (un'ottimizzazione del valore di pH era stata fatta in precedenza). La preparazione prevede di eseguire le seguenti operazioni:

- inserimento delle nanoparticelle nell'acqua fino alla concentrazione desiderata;
- operazione di sonicazione per migliorare la dispersione delle nanoparticelle con un sonicatore a puntale da 13 mm e una potenza di 65 W per 10 min effettivi totali (per evitare che le temperature del fluido si innalzino troppo la macchina effettua dei cicli di sonicazione caratterizzati da 5 s di funzionamento e 5 s di pausa);
- un'operazione di omogeneizzazione a 1000 bar con un omogeneizzatore ad alta pressione facendone variare i tempi di processo (si otterranno 5 campioni con 0-15-30-45-60 min di omogeneizzazione)
- aggiunta, non in tutti i campioni, quantitativi diversi di surfattanti diversi. In particolare il primo campione non presentava surfattanti, al secondo è stato aggiunto SDS in concentrazione pari a 0.005 g/l, al terzo è stato aggiunto SDS 0.025 g/l, al quarto è stato aggiunto CTAB 0.01 g/l, al quinto CTAB 0.005 g/l e infine SDS 0.25 g/l.

Si sono analizzati i diversi campioni per stabilire quale sia il nanofluido che presenta le caratteristiche migliori nell'utilizzo sperimentale in un collettore ad assorbimento diretto a concentrazione (DAC). Nella Tabella 3 vengono riportati tutti i campioni inizialmente studiati per l'analisi dimensionale di stabilità.

Nanoparticelle	g/l	% peso	% vol.	Disperdente	g/l
SWCNH	0.05	0.005		nessuno	
SWCNH	0.05	0.005	0.004	SDS	0.005
SWCNH	0.05	0.005		SDS	0.025
SWCNH	0.05	0.005		CTAB	0.01
SWCNH	0.05	0.005		CTAB	0.005
SWCNH	0.25	0.025	0.02	SDS	0.025

Tabella 3: campioni analizzati per analisi di stabilità

Per quasi tutti i campioni saranno analizzati 5 tempi di omogeneizzazione, per un totale di 6 fluidi diversi contenenti la stessa tipologia di nanoparticelle.

4.1 Stabilità

Come detto la valutazione della stabilità delle nanoparticelle all'interno del fluido base è necessaria per capire la reale applicabilità dei campioni per il successivo studio nel collettore solare in modo da preservare le proprietà misurate al trascorrere del tempo.

Per determinare la stabilità si è valutata la dimensione del diametro idrodinamico delle particelle al passare dei giorni di preparazione con il metodo DLS. Il laser dello strumento colpisce le nanoparticelle sempre alla stessa altezza dalla base, quindi è interessante, per ogni fluido effettuare i test in 2 distinte condizioni: campione "statico" e campione "agitato". Nella misurazione del campione in condizione "statica" il fluido viene posto all'interno della cuvetta, che sarà caricata con circa 0.120 ml e posta in un contenitore che ospiterà le cuvette durante tutti i giorni di misurazione. Il campione contenuto nella cuvetta verrà misurato e riposizionato all'interno del contenitore con l'accortezza di non movimentare il fluido all'interno. In questo modo si verifica la naturale sedimentazione o l'aumento del valore del diametro delle nanoparticelle. Il campione "agitato" invece verrà prelevato da un flacone accuratamente mescolato a mano prima di ogni misura, cercando di simulare, seppur approssimativamente, la condizione del fluido reale all'interno del circuito del collettore. La misura verrà ripetuta 3 giorni a settimana (lunedì, mercoledì e venerdì). Si vedrà così l'eventuale recupero in sospensione di particelle naturalmente sedimentate. Se le nanoparticelle precipitano naturalmente ma non aggregano nel tempo, dopo l'agitazione si misurerà un diametro costante al passare dei giorni dalla preparazione ed il nanofluido non presenterà problemi nelle applicazioni in cui viene tenuto in movimento. Se invece il diametro aumenta il fluido sarà ritenuto non stabile e quindi non impiegabile.

La misura effettuata dallo strumento consente di determinare la dimensione delle nanoparticelle secondo l'intensità della luce che viene diffusa. La prova viene effettuata impostando i parametri caratteristici del campione, ossia si stabilisce la nanoparticelle contenuta nel fluido base che sarà caratterizzata da un proprio coefficiente di assorbimento ed indice di rifrazione, si identifica il fluido base e il valore di viscosità alla temperatura di misura (valore necessario per correlare il movimento Browniano delle nanoparticelle nel fluido). Successivamente si identifica la temperatura a cui si effettuerà la prova e il numero di prove consecutive da cui ricavare un valore medio.

La misura viene effettuata, per tutti i campioni e in tutte le prove, a 25°C in modo da avere lo stesso valore da poter confrontare e un angolo di scattering caratteristico di 173°. Il software consente di ottenere, grazie alla funzione di correlazione, la distribuzione dimensionale rappresentata da un picco per ogni dimensione caratteristica del campione, per un massimo di 3 differenti popolazioni. Il valore di ogni picco permette di dire che nel campione si identifica un certo numero di nanoparticelle che possono essere "raccolte" in un valore di diametro medio che sarà appunto fornito come valore P1, P2 e P3. Nel caso in cui vi sia un solo picco significa che tutte le nanoparticelle possono essere raccolte in un unico valore medio.

Per ogni giorno di misura il software viene impostato in modo da fornire tre risultati per ogni campione. Questi tre risultati derivano da un valore medio di 10-12 misurazioni che il software automaticamente decide di effettuare.

4.1.1 Campione contenente 0.05 g/l di SWCNH senza surfattante

Il primo set di campioni analizzati comprendeva i 5 campioni ad una concentrazione di 0.05 g/l di SWCNH senza surfattante e caratterizzati da cinque diversi tempi di omogeneizzazione (0-15-30-45-60 min). Si è eseguita la misura della dimensione media dei campioni agitati il primo giorno. Alla misura dei campioni al secondo giorno si osservò aggregazione nei flaconi, mentre nei campioni utilizzati per la misura statica l'aggregazione era visibile solamente nelle cuvette con il fluido omogeneizzato 30-45-60 min.

Le misure successive si effettuarono solamente dei campioni omogeneizzati 0-15 min in condizione statica, gli altri tempi di omogeneizzazione sono stati scartati.

Nella Figura 39 si può vedere la differenza tra i campioni al secondo giorno dalla preparazione. In particolare da sinistra verso destra i campioni omogeneizzati 0-15-30-45-60 min. Una condizione insolita si verifica nell'aggregazione delle nanoparticelle nei campioni omogeneizzati, infatti l'operazione di omogeneizzazione è stata effettuata per aumentare la stabilità delle nanoparticelle, mentre nel campione non omogeneizzato non è presente. Dall'analisi visiva si può vedere come l'aggregazione porti ad una sospensione delle particelle e non ad una chiara precipitazione, come ci si aspetta con altre nanoparticelle soprattutto se ossidi. Questo porterà a considerare in maniera attenta l'aumento del diametro delle nanoparticelle piuttosto che la diminuzione del valore del diametro idrodinamico riscontrabile tra la misura del campione in condizione statica rispetto a quello in condizione agitata.

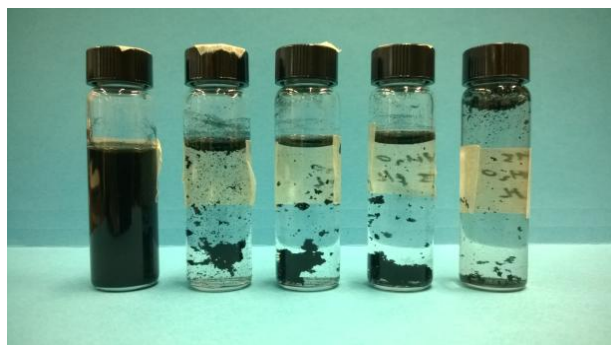


Figura 39: campioni senza surfattante dopo 2 giorni dalla preparazione: da sinistra i campioni con 0-15-30-45-60 min di omogeneizzazione

I valori riguardanti le misure del diametro idrodinamico dei campioni statici vengono riportate in Tabella 4. Il valore giornaliero della misura è stato ottenuto facendo una media delle tre misure fornite dal software.

<i>SWCNH 0.05 g/l senza surfattante "statico"</i>		
Giorni dalla prep.	Picco 1 [nm]	Picco 2 [nm]
0 minuti omog.		
4	158.7	4633.3
7	159.6	4800.5
8	145.0	4968.7
9	155.7	
10	159.6	4690.5
11	180.7	3950.5
14	188.3	5101.5
15	210.0	
15 minuti omog.		
4	222.7	3825.7
7	259.3	3813.0
8	316.5	3866.3
9	327.7	4462.0
10	272.4	4338.5
11	357.4	3445.0

Tabella 4: risultati della misura con DLS del campione "statico" con 0.05 g/l di SWCNH senza surfattante

I valori derivanti dalla misura si possono vedere nella Figura 40 in cui vengono riportati i risultati per i campioni con 0 minuti di omogeneizzazione e con 15 minuti di omogeneizzazione in condizione statica (quelli che non presentavano aggregazione visibile al secondo giorno).

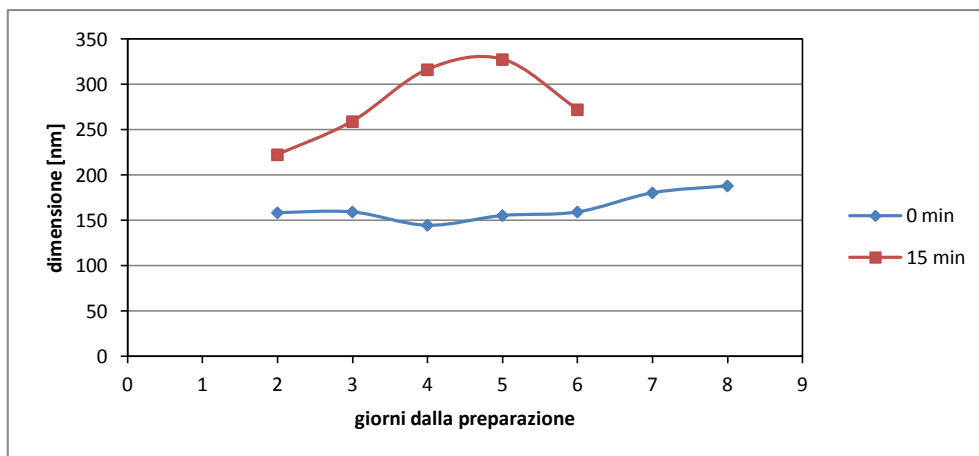


Figura 40: andamento del diametro idrodinamico dei campioni con 0.05 g/l di SWCNH senza surfattante

Dall'analisi si vede come i campioni presentino un aumento molto spiccato delle dimensioni, soprattutto il campione omogeneizzato 15 minuti; infatti l'aggregazione si è verificata all'undicesimo giorno dalla preparazione e al quindicesimo.

La condizione di aggregazione è anche individuabile dai valori d'intensità forniti dal software DLS. Si vede infatti in Figura 41 come il giorno 11 dalla preparazione presenti più picchi rispetto al giorno 4 dalla preparazione. Questo testimonia più popolazioni all'interno dei campioni e quindi un chiaro inizio di aggregazione.

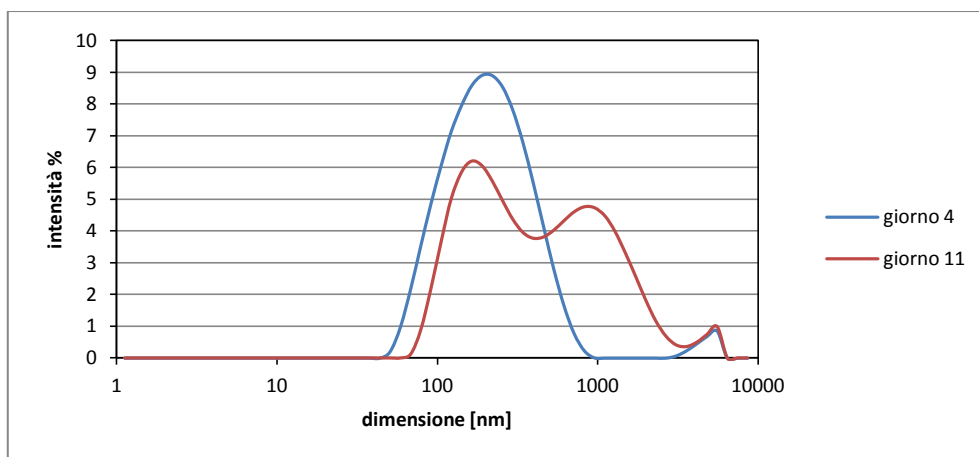


Figura 41: dati forniti dal software DLS del campione omogeneizzato 15 min in condizione statica con 0.05 g/l di SWCNH senza surfattanti

I campioni senza l'aggiunta di surfattanti non presentano una condizione di stabilità sufficiente per l'impiego nel collettore per le prove sperimentali. Si decide quindi di aggiungere del surfattante nei successivi campioni.

4.1.2 Campione contenente 0.05 g/l di SWCNH e 0.005 g/l di SDS

I successivi campioni analizzati comprendevano anch'essi un quantitativo di 0.05 g/l di SWCNH con l'aggiunta di 0.005 g/l di SDS. L'aggiunta di SDS con un rapporto 1:10 con le particelle di SWCNH è stata scelta appositamente bassa perché i surfattanti tendono a diminuire la conducibilità del fluido, penalizzando le proprietà di scambio termico.

Anche per questa concentrazione si sono analizzati 5 tempi diversi di omogeneizzazione 0-15-30-45-60 minuti al fine di valutare il campione con le migliori caratteristiche.

Nella Tabella 5 si riportano i valori delle prove svolte tramite DLS, ottenuti da almeno 30 giorni di analisi per i fluidi che non aggregano per il campione non omogeneizzato.

SWCNH 0.05 g/l e SDS 0.005 g/l "agitato"			SWCNH 0.05 g/l e SDS 0.005 g/l "statico"		
Giorni dalla prep.	Picco 1 [nm]	Picco 2 [nm]	Giorni dalla prep.	Picco 1 [nm]	Picco 2 [nm]
0 minuti omog.			0 minuti omog.		
1	150.3		2	158.5	
2	154.0		3	154.7	
4	149.8		4	147.0	
7	167.4		7	152.8	
9	150.8		8	152.3	
11	148.8		9	145.9	
14	179.5	4476.5	10	146.7	
16	187.9	4711.0	11	147.8	
18	167.4	2008.3	14	188.2	
AGGREGATI			15	195.8	
			16	193.0	4430.3
			17	198.6	4326.7
			18	286.4	
			AGGREGATI		

Tabella 5: risultati della misura con DLS dei campioni nella condizione "statico" e "agitato" con 0.05 g/l di SWCNH e 0.005 g/l di SDS omogeneizzati 0 minuti

L'analisi sui campioni in esame non presenta i problemi riscontrati con i campioni senza SDS, quindi anche al passare dei giorni non si riscontrano aggregazioni visibili nella provetta. Per questo vengono svolte le misure sui campioni sia "statici" che "agitati". I risultati per i campioni omogeneizzati 15 e 30 minuti sono riportati in Tabella 6, mentre i risultati per i campioni omogeneizzati 45 e 60 minuti sono riportati in Tabella 7.

Viene svolto un primo confronto sulla dimensione del diametro misurato dopo un giorno dalla preparazione per valutare se la variazione del tempo di omogeneizzazione possa variare effettivamente le dimensioni delle nanoparticelle all'interno del fluido base. I valori dei

campioni agitati vengono posti in funzione del tempo di omogeneizzazione e riportati in Figura 42.

<i>SWCNH 0.05 g/l e SDS 0.005 g/l "agitato"</i>			<i>SWCNH 0.05 g/l e SDS 0.005 g/l "statico"</i>		
15 minuti omog.			15 minuti omog		
1	121.8	4471.5	2	125.1	4579.0
2	117.9		3	122.2	
4	122.5		4	116.7	
7	129.8	4627.0	7	114.5	
9	128.4	4345.3	8	113.7	
11	126.9	4638.5	9	116.8	
14	122.0		10	115.6	
16	122.5	4769.0	11	121.7	
18	117.1		14	120.3	
21	135.3	4548.5	15	129.1	
23	130.0	4622.5	16	120.3	
25	139.7	4385.0	17	118.0	
28	121.0		18	119.0	
30	123.7	4426.3	21	134.7	
43	144.2	3737.3	22	116.2	
52	136.2	3867.7	23	119.5	
			24	119.6	
			25	118.2	
			28	117.0	
			29	116.0	
			30	116.9	
			43	118.9	
			52	128.2	
30 minuti omog.			30 minuti omog.		
1	121.3	4524.0	2	113.6	
2	128.5	4611.0	3	148.7	4644.0
4	149.7	3954.7	4	160.7	4404.0
7	118.4		7	118.6	4552.3
9	116.9	4912.0	8	125.4	4432.7
11	228.1	4609.0	9	130.8	3054.3
24	131.1	4348.0	10	136.5	4371.7
29	116.0		11	116.0	
30	135.6	3849.0	15	174.9	4465.5
			24	114.1	4776.5
			29	116.3	4588.0
			30	137.6	4166.7

Tabella 6: risultati della misura con DLS dei campioni nella condizione "statico" e "agitato" con 0.05 g/l di SWCNH e 0.005 g/l di SDS omogeneizzati 15 e 30 minuti

<i>SWCNH 0.05 g/l e SDS 0.005 g/l "agitato"</i>			<i>SWCNH 0.05 g/l e SDS 0.005 g/l "statico"</i>		
45 minuti omog.			45 minuti omog.		
1	204.7	4728.0	2	120.1	4870.0
2	121.9		3	207.9	
4	113.9		4	137.3	3408.7
7	146.3	4498.7	7	160.1	
9	160.5	4421.7	8	198.9	
11	118.9		9	171.8	4371.5
24	113.0	4497.3	10	125.0	2783.5
29	120.1		11	123.4	3983.7
30	118.3		15	183.8	
			24	135	
			29	117	4957
			30	116	
60 minuti omog.			60 minuti omog.		
1	166.4	4525.0	2	181.2	3930.5
2	124.6	4651.7	3	170.7	4385.7
4	122.2	4323.5	4	116.1	
7	118.0		7	194.4	
9	138.4	3197.0	8	188.1	
11	138.0	2446.3	9	165.1	4349.5
14	127.7	3176.3	10	125.7	3779.0
16	199.4		11	230.8	3708.0
18	117.3		14	157.4	3693.0
21	120.8	4725.3	15	167.6	
23	120.8	4465.0	16	111.6	4782.0
25	126.8	3908.3	17	112.6	4630.0
28	113.9		18	205.0	
30	123.0	4821.0	21	179.3	4265.0
43	114.6		22	170.8	
52	115.7		23	180.7	4743.0
			24	111.2	
			25	163.9	4596.5
			28	178.7	
			29	110.6	
			30	156.8	4037.5
			43	114.4	
			52	166.4	4465.5

Tabella 7: risultati della misura con DLS dei campioni nella condizione "statico" e "agitato" con 0.05 g/l di SWCNH e 0.005 g/l di SDS omogeneizzati 45 e 60 minuti

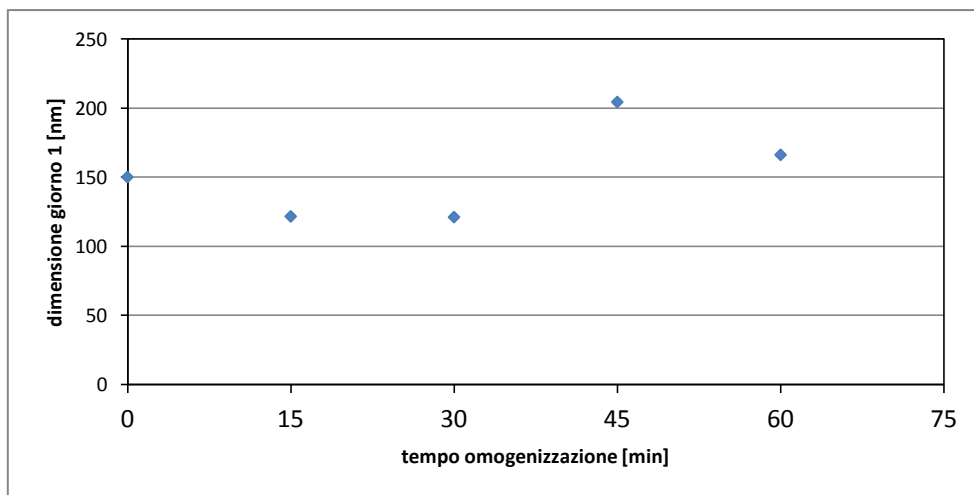


Figura 42: andamento della dimensione media delle nanoparticelle nei campioni contenenti 0.05 g/l di SWCNH e 0.005 g/l di SDS al primo giorno dalla preparazione

Da una prima analisi non vi è motivo di privilegiare un campione o di escluderne altri in quanto, per esempio, il campione con tempi di omogeneizzazione di 45 minuti presenta un diametro maggiore rispetto al campione non omogeneizzato. Questo sembrerebbe essere in disaccordo con lo scopo della procedura di omogeneizzazione che dovrebbe portare alla diminuzione del diametro delle nanoparticelle.

Al diciottesimo giorno dalla preparazione si verifica la prima aggregazione nelle provette non omogeneizzate contenenti il campione utilizzato per la prova "agitato". L'aggregazione è ben visibile nella Figura 43 effettuata il primo giorno dell'aggregazione.



Figura 43: campione con 0.05 g/l di SWCNH e 0.005 g/l di SDS non omogeneizzato al diciottesimo giorno dalla preparazione

La prima aggregazione del campione non omogeneizzato porta a confermare, con l'utilizzo dell'SDS, che l'omogeneizzazione aumenta la stabilità del nanofluido. Nei campioni restanti non si presenta aggregazione visibile e si continua la misurazione della dimensione delle nanoparticelle.

La misura dei campioni che non presentano aggregazione (15-30-45-60 minuti di omogeneizzazione) prosegue almeno fino al trentesimo giorno dalla preparazione in accordo con le analisi di stabilità che normalmente vengono effettuate [61].

I campioni presentano delle caratteristiche piuttosto simili per quanto riguarda la dimensione delle nanoparticelle. I risultati dei campioni agitati vengono riportati nella Figura 44 in cui si vede un andamento costante con il trascorrere dei giorni di preparazione. Dall'analisi della figura tutti i campioni risultano essere stabili fino al trentesimo giorno dalla preparazione.

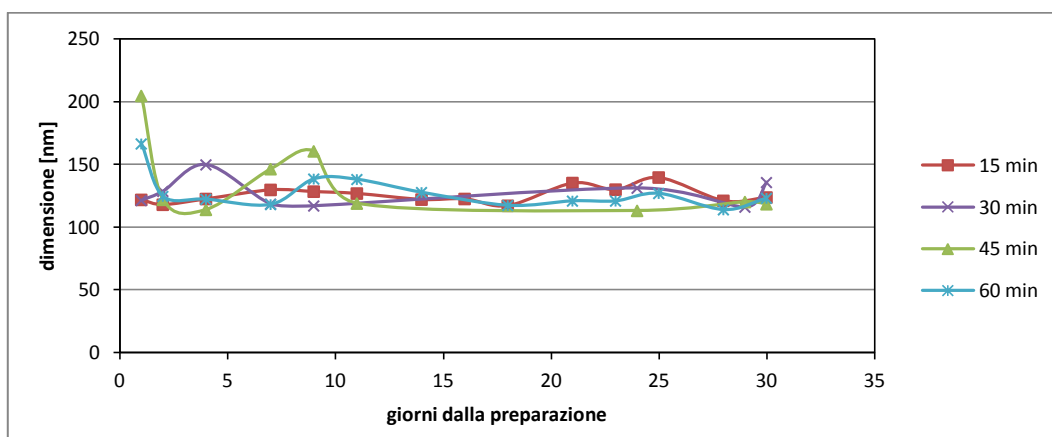


Figura 44: andamento della dimensione media delle nanoparticelle nei campioni "agitati" contenenti 0.05 g/l di SWCNH e 0.005 g/l di SDS in funzione dei giorni dalla preparazione al variare del tempo di omogeneizzazione

Si decide di misurare 2 campioni anche al quarantatreesimo e al cinquantesimo giorno dalla preparazione. Vengono scelti i campioni omogeneizzati 15 e 60 minuti, questo perché essi hanno un andamento della dimensione costante, inoltre si vuole valutare se il tempo di omogeneizzazione va ad influire in modo maggiormente evidente al trascorrere dei giorni (cosa che non sembra avvenire fino al trentesimo giorno).

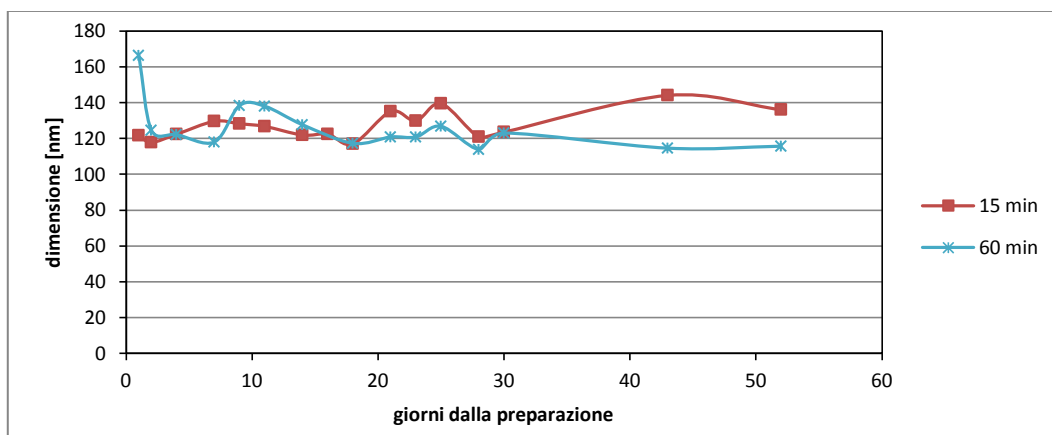


Figura 45: andamento della dimensione media delle nanoparticelle nei campioni "agitati" omogeneizzati 15 e 60 min

I due campioni presentano sia al quarantatreesimo che al cinquantaduesimo giorno un comportamento piuttosto simile. Il tempo di omogeneizzazione non sembra influire in modo così importante sulla stabilità delle nanoparticelle di SWCNH.

Le stesse considerazioni si possono dedurre analizzando i valori di picco forniti dal software DLS. Nella Figura 46 si vede come nel campione omogeneizzato 15 minuti l'intensità % del picco 1 non cambia molto tra il giorno 2 e il giorno 52 dalla preparazione, si nota la comparsa di un secondo picco che testimonia un inizio di aggregazione all'interno del fluido base. Il secondo picco però è caratterizzato da un'intensità di luce riflessa bassa rispetto al valore di primo picco, questo indica la quantità di poche nanoparticelle con una dimensione maggiore.

Nella Figura 47 si riporta l'andamento del campione omogeneizzato 60 minuti. Anche in questo caso l'intensità % di luce dispersa nei due giorni analizzati varia poco e in particolare al giorno 52 non si verifica il secondo picco. Questo può essere indice di una migliore stabilità di questo campione rispetto al precedente.

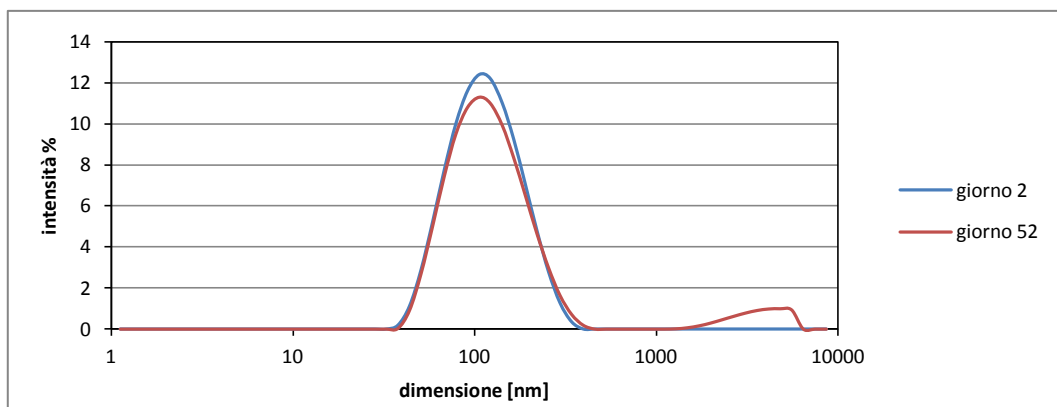


Figura 46: dati forniti dal software DLS del campione omogeneizzato 15 min in condizione agitata con 0.05 g/l di SWCNH e 0.005 g/l di SDS

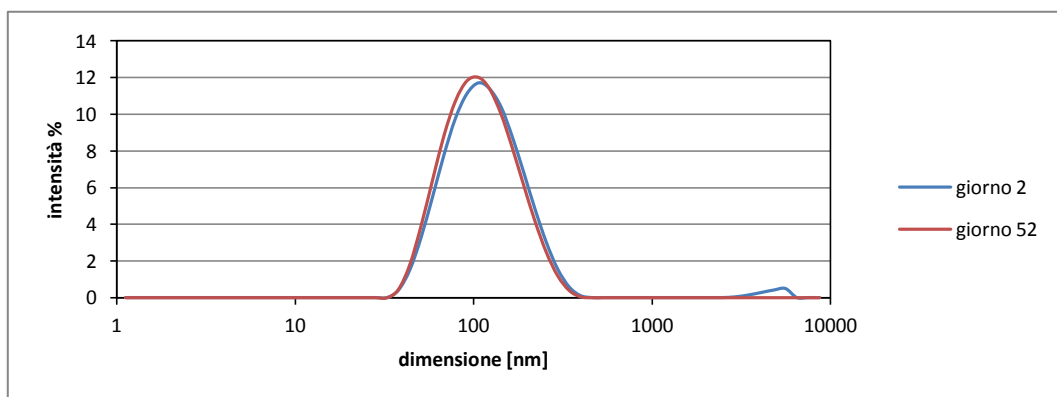


Figura 47: dati forniti dal software DLS del campione omogeneizzato 60 min in condizione agitata con 0.05 g/l di SWCNH e 0.005 g/l di SDS

Nella Figura 48 si può vedere come si presentano i campioni al giorno 2 e al giorno 52 dalla preparazione.

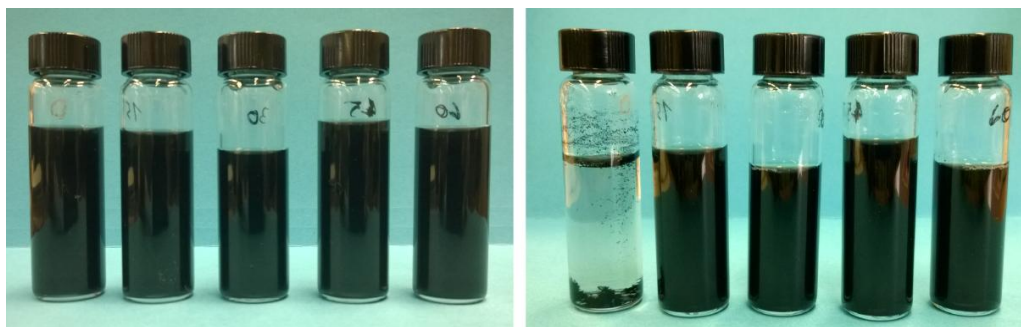


Figura 48: a sinistra campioni dopo 2 giorni dalla preparazione con 0-15-30-45-60 min di omogeneizzazione, a destra i campioni dopo 52 giorni dalla preparazione con 0-15-30-45-60 min di omogeneizzazione

Il valore del potenziale ζ dei campioni come detto dovrebbe dare un'indicazione sulla stabilità del sistema. Si sono misurati i valori per i campioni non omogeneizzati, omogeneizzati 15 minuti e omogeneizzati 60 minuti. I potenziali ξ misurati sono:

- Campione non omogeneizzato: -36.1 mV;
- Campione omogeneizzato 15 minuti: -30.9 mV;
- Campione omogeneizzato 60 minuti: -29.3 mV.

I risultati dovrebbero testimoniare che il campione più stabile sia quello non omogeneizzato. Si può dire quindi che il valore del potenziale ζ non può essere considerato, con queste nanoparticelle, un indice attendibile da tenere in considerazione per determinare la stabilità.

Dai risultati ottenuti con queste concentrazioni di nanoparticelle e surfattanti si può considerare questo campione come candidato per l'utilizzo sperimentale all'interno del collettore è quindi possibile continuare la caratterizzazione.

4.1.3 Campione contenente 0.05 g/l di SWCNH e 0.025 g/l di SDS

Al fine di valutare la stabilità in funzione della quantità del disperdente, sono stati considerati dei campioni che contenessero un quantitativo di SDS maggiore, in particolare un rapporto 2:1 tra nanoparticelle e surfattante. L'analisi è stata fatta per valutare se vi fosse una diminuzione della dimensione delle nanoparticelle all'interno del fluido base e/o una maggiore stabilità.

Le misure sono state ottenute considerando solamente i campioni non omogeneizzati, omogeneizzati 15 e 60 minuti, questo per valutare l'effettivo beneficio che potrebbe portare il

processo di omogeneizzazione. La misura è stata effettuata per i campioni agitati e ripetuta un giorno alla settimana.

I risultati delle prove vengono riportati nella Tabella 8.

<i>SWCNH 0.05 g/l e SDS 0.025 g/l "agitato"</i>		
Giorni dalla prep.	Picco 1 [nm]	Picco 2 [nm]
0 minuti omog.		
1	141.0	4831.5
8	135.7	
15	138.7	
22	137.3	
29	185.7	4043.3
15 minuti omog.		
1	137.8	4784.3
8	129.6	4719.3
15	133.9	
22	143.3	4776.3
29	275.0	3710.0
60 minuti omog.		
1	144.3	4154.3
8	157.0	4010.3
15	129.1	4699.3
22	137.0	4558.0
29	219.3	2974.7

Tabella 8: risultati della misura con DLS dei campioni "agitati" contenenti 0.05 g/l di SWCNH e 0.025 g/l di SDS

L'analisi dei risultati viene fatta confrontando le misure con i campioni contenuti 0.005 g/l di SDS al fine di evidenziare le diversità fra i due quantitativi di disperdenti. I valori che si riscontrano non portano a privilegiare il campione con alto livello di SDS in quanto la dimensione non varia in maniera considerevole e nemmeno la stabilità per i 20 giorni misurati.

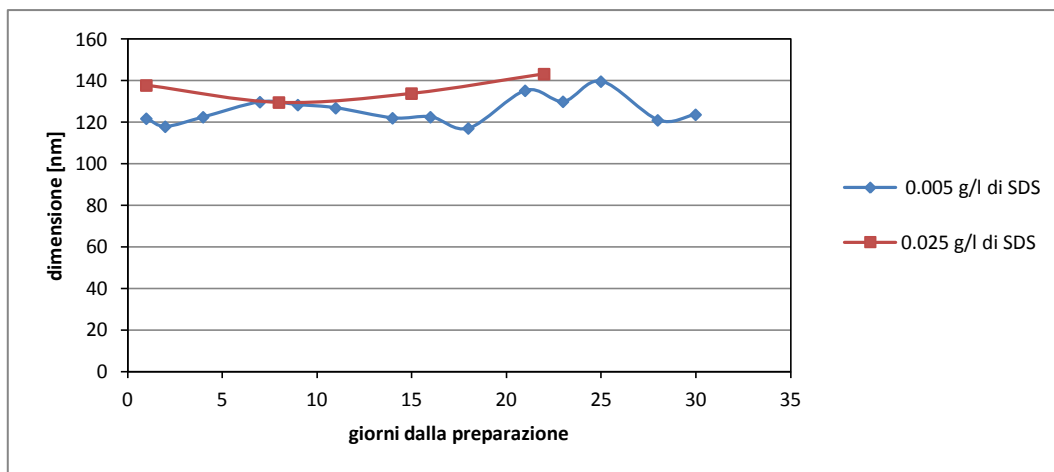


Figura 49: risultati ottenuti con DLS tra il campione contenente 0.05 g/l di SWCNH e 0.005 g/l di SDS e il campione contenente 0.05 g/l di SWCNH con 0.025 g/l di SDS omogeneizzati 15 min

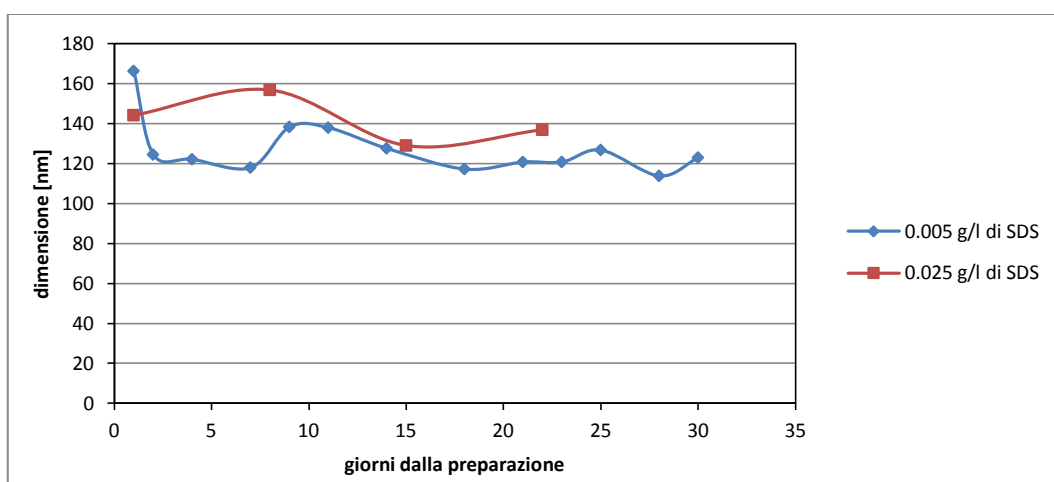


Figura 50: risultati ottenuti con DLS tra il campione contenente 0.05 g/l di SWCNH e 0.005 g/l di SDS e il campione contenente 0.05 g/l di SWCNH e 0.025 g/l di SDS omogeneizzati 60 min

Dalla Figura 49 e dalla Figura 50 si riscontrano differenze trascurabili fra i campioni analizzati. I risultati ottenuti portano quindi a preferire il campione con poco surfattante perché se presente in quantità elevata potrebbe diminuire le proprietà di scambio termico del fluido.

Un ulteriore problema che ha influito per l'esclusione di questa concentrazione è il quantitativo non trascurabile di schiuma che si veniva a formare durante l'agitazione del fluido all'interno della provetta. La schiuma potrebbe provocare dei problemi durante il pompaggio del fluido all'interno del circuito del collettore.

4.1.4 Campione contenente 0.05 g/l di SWCNH e 0.005 g/l di CTAB

La studio di stabilità è proseguito, dopo aver individuato una buona concentrazione di SDS all'interno del fluido base, sulla valutazione del comportamento di un surfattante diverso. Si è utilizzato il CTAB (bromuro di cetil-trimetillamonio) che agisce tramite la stabilizzazione stearica delle nanoparticelle, lo stesso metodo utilizzato per l'SDS.

Anche per questo campione sono stati studiati 5 diversi tempi di omogeneizzazione in condizione sia statica che agitata.

Durante i primi 20 giorni di misura non si sono riscontrati forti differenze tra i due diversi surfattanti in entrambe le condizioni statica e agitata. Trascorsi 23 giorni dalla preparazione si sono evidenziate delle tracce di aggregazione su tutti i campioni sia in condizione statica che agitata. Si è quindi deciso di interrompere le misure.

I risultati delle misure sui tutti i campioni sono riportati in Tabella 9, Tabella 10 e Tabella 11.

<i>SWCNH 0.05g/l e CTAB 0.005 g/l "agitato"</i>			<i>SWCNH 0.05 g/l e CTAB 0.005 g/l "statico"</i>		
Giorni dalla prep.	Picco 1 [nm]	Picco 2 [nm]	Giorni dalla prep.	Picco 1 [nm]	Picco 2 [nm]
0 minuti omog.			0 minuti omog.		
1	142.2		2	144.6	
5	145.3		5	142.0	
7	148.6		6	144.0	
9	173.1	4345.5	7	146.8	
12	149.6		8	143.9	
14	143.8	4899.0	9	141.3	
16	148.3	4618.0	12	146.2	
19	144.4		13	142.2	
21	155.7		14	142.4	
23	156.2		15	141.8	
AGGREGATI			16	143.2	
			19	145.9	
			20	143.6	
			21	144.2	
			22	144.1	
			23	147.3	
			AGGREGATI		

Tabella 9: risultati della misura con DLS dei campioni in condizione "statica" e "agitata" contenenti 0.05 g/l di SWCNH e 0.005 g/l di CTAB omogeneizzati 0 minuti

SWCNH 0.05 g/l e CTAB 0.005 g/l "agitato"			SWCNH 0.05 g/l e CTAB 0.005 g/l "statico"		
Giorni dalla prep.	Picco 1 [nm]	Picco 2 [nm]	Giorni dalla prep.	Picco 1 [nm]	Picco 2 [nm]
15 minuti omog.			15 minuti omog.		
1	130.1		2	133.0	4866.0
5	125.2		5	140.0	4745.0
7	130.1	4587.3	6	118.1	
9	126.4	4681.7	7	123.1	
12	129.9	4342.3	8	122.4	
14	193.1	4680.3	9	134.9	4517.5
16	133.3	4528.7	12	126.4	
19	128.5	4943.5	13	128.8	
21	129.9	4732.5	14	129.9	4411.3
23	136.1	4668.0	15	127.0	4687.5
AGGREGATI			16	119.3	
			19	139.4	4420.7
			20	130.3	
			21	119.6	
			22	130.3	4515.5
			23	121.9	
			AGGREGATI		
30 minuti omog.			30 minuti omog.		
1	130.1	2439.2	2	125.9	
5	125.9	4555.3	5	120.6	
7	136.8	4724.0	6	124.4	4663.7
9	123.1		7	131.1	
12	123.2		8	140.1	4624.3
14	130.8	4554.5	9	123.2	
16	128.7		12	126.2	
19	196.0	4515.5	13	141.5	3747.7
21	139.1	4273.0	14	147.7	4371.3
23	180.8	4287.5	15	135.2	4265.0
AGGREGATI			16	129.6	
			19	130.7	4543.7
			20	126.6	
			21	149.6	4464.3
			22	122.7	4678.0
			23	125.5	4497.5
			AGGREGATI		

Tabella 10: risultati della misura con DLS dei campioni in condizione "statica" e "agitata" contenenti 0.05 g/l di SWCNH e 0.005 g/l di CTAB omogeneizzati 15 e 30 minuti

<i>SWCNH 0.05 g/l e CTAB 0.005 g/l "agitato"</i>			<i>SWCNH 0.05 g/l e CTAB 0.005 g/l "statico"</i>		
Giorni dalla prep.	Picco 1 [nm]	Picco 2 [nm]	Giorni dalla prep.	Picco 1 [nm]	Picco 2 [nm]
45 minuti omog.			45 minuti omog.		
1	143.1	3640.7	2	162.6	
5	123.7		5	126.5	4887.5
7	123.6		6	130.1	
9	136.7	4546.7	7	131.8	4608.7
12	122.9		8	134.9	
14	135.7	4028.3	9	189.6	4339.5
16	151.7	4436.5	12	138.3	3934.0
19	226.8	4756.7	13	140.0	4122.7
21	129.5		14	142.8	4264.0
23	135.1	4048.7	15	120.1	
AGGREGATI			16	201.3	4623.0
			19	127.6	4553.5
			20	130.7	4237.7
			21	157.6	4727.7
			22	132.0	4505.5
			23	144.1	4594.5
			AGGREGATI		
60 minuti omog.			60 minuti omog.		
1	145.0	3456.1	2	151.8	2977.5
5	134.3	4599.7	5	120.6	
7	126.5		6	179.9	4121.0
9	126.4	4497.5	7	119.3	4849.0
12	151.4	4684.0	8	118.1	4826.0
14	141.0	4930.5	9	148.1	4658.5
16	127.8	4495.0	12	124.8	
19	133.6	4864.5	13	128.6	4154.3
21	139.8	4521.7	14	130.1	4372.5
23	149.9	3810.0	15	122.4	
AGGREGATI			16	119.1	
			19	131.4	4211.0
			20	121.7	4352.0
			21	129.4	3250.3
			22	126.4	
			23	122.2	
			AGGREGATI		

Tabella 11: risultati della misura con DLS dei campioni in condizione "statica" e "agitata" contenenti 0.05 g/l di SWCNH e 0.005 g/l di CTAB omogeneizzati 45 e 60 minuti

Al fine di valutare una possibile condizione di stabilità anche con l'utilizzo del CTAB si è considerata una concentrazione maggiore di disperdente pari a 0.01 g/l. La concentrazione

analizzata precedentemente infatti non consente di avere un nanofluido stabile per l'applicazione sperimentale all'interno del collettore.

4.1.5 Campione contenente 0.05 g/l di SWCNH e 0.01 g/l di CTAB

L'analisi svolta con elevata concentrazione di CTAB è stata fatta considerando solamente la condizione dei campioni "agitati", con 3 diversi tempi di omogeneizzazione: 0, 15 e 60 minuti.

I risultati ottenuti sono riportati in Tabella 12 non mostrano grandi differenze rispetto all'utilizzo di SDS, ma con questa elevata concentrazione si è riscontrata la presenza di schiuma durante l'agitazione del campione. Inoltre sui campioni sono state fatte delle prove in autoclave ad alta pressione e ad alta temperatura. Sono stati caricati 50 ml all'interno della macchina e sottoposti per 20 ore ad una pressione di 5 bar ad una temperatura di 150°C. Tutti i campioni contenenti CTAB non risultavano stabili in quanto si riscontrava aggregazione visibile nel fluido, mentre quelli contenenti SDS non presentavano aggregati. Per questo si è deciso di non utilizzare il CTAB come surfattante ottimale per le nanoparticelle impiegate.

Si è deciso di analizzare la stabilità di nuovi campioni con quantitativi maggiori di nanoparticelle.

<i>SWCNH 0.05 g/l e CTAB 0.01 g/l "agitato"</i>		
Giorni dalla prep.	Picco 1 [nm]	Picco 2 [nm]
0 minuti omog.		
1	148.6	
8	149.0	
15	146.3	
22	148.5	
29	150.5	
15 minuti omog.		
1	138.8	2943.0
8	130.3	
15	137.1	
22	135.3	
29	132.4	4770.7
60 minuti omog.		
1	188.6	4662.0
8	160.4	4879.5
15	153.6	3382.0
22	159.4	4681.0
29	153.8	4692.5

Tabella 12: risultati della misura con DLS dei campioni in condizione "agitata" contenenti 0.05 g/l di SWCNH e 0.01 g/l di CTAB

4.1.6 Campione contenente 0.25 g/l di SWCNH e 0.025 g/l di SDS

Una volta stabilito il disperdente adatto, SDS, e il rapporto ottimale tra nanoparticelle e surfattante, 10:1, l'ultima classe di campioni esaminati comprendeva una concentrazione più elevata sia di nanoparticelle sia di surfattante.

Si sono considerati due tempi di omogeneizzazione (15 e 60 minuti), ovvero quelli identificati più stabilità sulle misure dei campioni con concentrazione minore. Quest'analisi è utile per verificare se con concentrazioni maggiori i tempi di processo intervengono in maniera più significativa sulla stabilità. I valori delle dimensioni misurare sono riportati nella Tabella 13 e nella Tabella 14.

SWCNH 0.25 g/l e SDS 0.025 g/l "agitato"			SWCNH 0.25 g/l e SDS 0.025 g/l "statico"		
Giorni dalla prep.	Picco 1 [nm]	Picco 2 [nm]	Giorni dalla prep.	Picco 1 [nm]	Picco 2 [nm]
15 minuti omog.			15 minuti omog.		
1	124.1		4	115.1	
4	116.2	4604.0	5	151.3	
6	134.5	3851.7	6	119.5	1634.7
8	120.8		7	145.6	4215.0
11	129.1		8	117.8	
13	141.0	4350.0	11	195.8	
15	124.6		12	125.5	
18	119.4	2404.0	13	117.5	
20	130.4	4458.0	14	195.4	
22	177.3	4131.5	15	133.2	4328.0
27	130.1	752.3	18	203.2	
29	120.3		19	191.9	4550.0
			20	200.8	
			21	178.9	4425.0
			22	121.4	
			27	206.9	75.9
			28	206.6	
			29	118.9	4557.0

Tabella 13: risultati della misura con DLS dei campioni in condizione "statica" e "agitata" contenenti 0.25 g/l di SWCNH e 0.025 g/l di SDS omogeneizzato 0 minuti

<i>SWCNH 0.25 g/l e SDS 0.025 g/l "agitato"</i>			<i>SWCNH 0.25 g/l e SDS 0.025 g/l "statico"</i>		
Giorni dalla prep.	Picco 1 [nm]	Picco 2 [nm]	Giorni dalla prep.	Picco 1 [nm]	Picco 2 [nm]
60 minuti omog.			60 minuti omog.		
1	120.9		4	121.2	
4	145.4	4203.3	5	121.7	
6	117.0		6	120.3	
8	121.8		7	119.0	4745.5
11	120.8		8	121.9	22.1
13	116.8		11	120.2	4254.0
15	117.3		12	117.0	
18	164.2	4157.0	13	132.0	4862.3
20	157.3	4665.0	14	116.4	
22	118.7		15	119.2	4873.0
27	120.4		18	121.5	
29	116.5		19	182.9	3910.0
			20	131.2	3984.5
			21	151.8	4590.5
			22	116.0	
			27	132.5	
			28	118.5	4513.0
			29	123.4	

Tabella 14: risultati della misura con DLS dei campioni in condizione "statica" e "agitata" contenenti 0.25 g/l di SWCNH e 0.025 g/l di SDS omogeneizzato 60 minuti

Si possono confrontare come variano la dimensione delle nanoparticelle tra i due campioni con alta concentrazione di SWCNH e diversi tempi di omogeneizzazione. Inoltre si può effettuare un confronto fra i campioni contenenti le due diverse concentrazioni di nanoparticelle e valutare se, all'aumentare della concentrazione, le nanoparticelle tendono ad aggregare maggiormente facendo aumentare il diametro idrodinamico rilevato dallo strumento DLS.

Nella Figura 51 si può vedere come non ci siano differenze significative fra le medesime concentrazioni al variare dei tempi di omogeneizzazione e come non ci siano differenze nemmeno fra i campioni con alta e bassa concentrazione di nanoparticelle, in particolare nel caso riportato con 60 minuti di omogeneizzazione Figura 52.

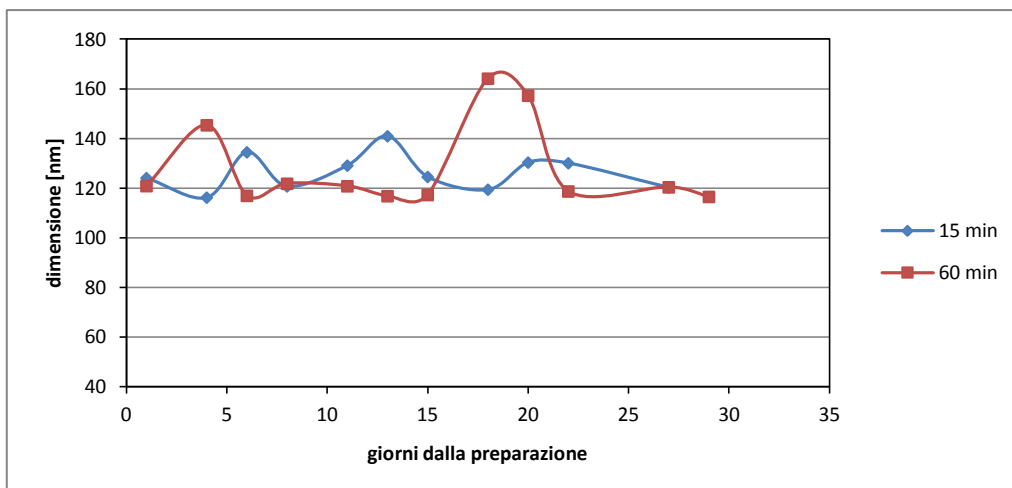


Figura 51: risultati ottenuti con DLS con il campione contenente 0.25 g/l di SWCNH con 0.025 g/l di SDS al variare del tempo di omogeneizzazione in condizione "agitata"

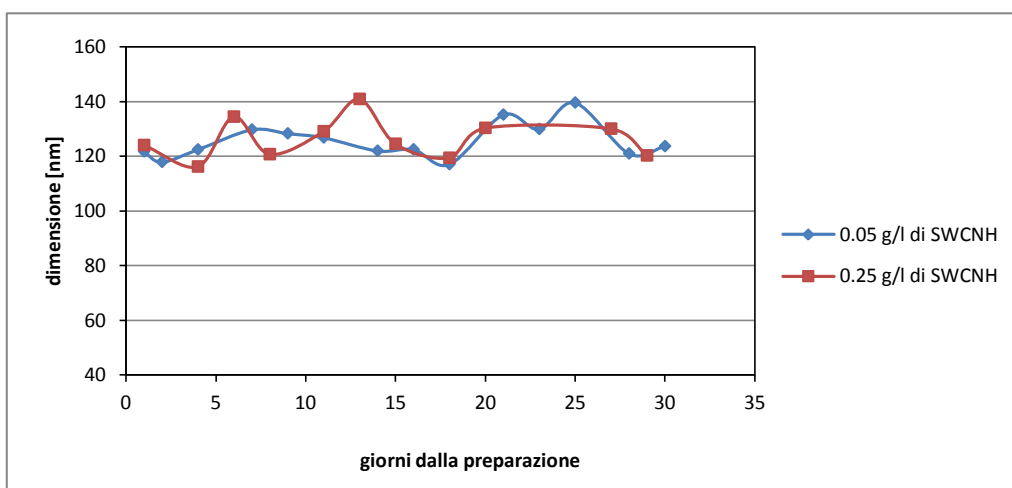


Figura 52: confronto tra i risultati ottenuti con DLS dei campioni contenenti 0.05 g/l di SWCNH con 0.005 g/l di SDS e 0.25 g/l di SWCNH con 0.025 g/l di SDS omogeneizzati 15 min in condizione "agitata"

Nella Figura 53 si possono vedere le cuvette utilizzate per la misura con lo strumento DLS, contenenti le due diverse concentrazioni con basso e alto quantitativo di nanoparticelle.

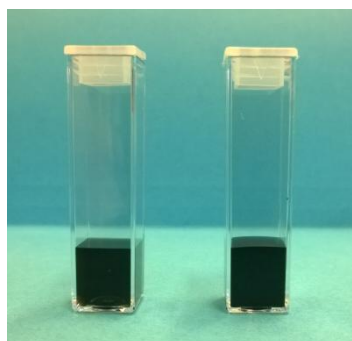


Figura 53: cuvette utilizzate per la misura, a sinistra campione con 0.05 g/l di SWCNH con 0.005 g/l di SDS e a destra 0.25 g/l di SWCNH con 0.025 g/l di SDS in condizione statica

L'analisi su campioni con un quantitativo maggiore di nanoparticelle testimonia il possibile utilizzo di questo nanofluido all'interno del concentratore solare di prova.

4.1.7 Scelta del fluido con migliore stabilità

Dall'analisi di stabilità si determina il nanofluido con le caratteristiche migliori per l'utilizzo sperimentale. Per questo si sono analizzati diverse concentrazioni sia di nanoparticelle ma soprattutto diversi tipologie e concentrazioni di surfattanti.

Dall'analisi di tutti i risultati il nanofluido che presenta le migliori caratteristiche è quello contenente SDS in concentrazione di 0.005 g/l come surfattante e una concentrazione di nanoparticelle di 0.05 g/l. Anche la concentrazione di nanoparticelle di 0.25 g/l non presenta aggregazione e le dimensioni del diametro idrodinamico delle particelle non sono molto differenti rispetto ai campioni con minore concentrazione di nanoparticelle.

Dai dati inoltre si rileva che la variazione sui tempi di omogeneizzazione non porta ad elevate differenze né di stabilità né di dimensione per i giorni analizzati. Solamente per il campione non omogeneizzato si verifica aggregazione ben visibile nella provetta.

Inoltre la valutazione del potenziale ζ non può essere ritenuta un indice affidabile per la valutazione di stabilità in quanto i risultati riscontrati non sempre testimoniano una buona stabilità

4.2 Viscosità

La misura di viscosità per un fluido circolante in un impianto è necessaria per calcolare la potenza di pompaggio, le condizioni di deflusso all'interno del sistema e conseguentemente le caratteristiche di scambio termico.

Le prove sono state effettuate tramite il reometro rotazionale AR-G2 (TA Instruments) sui campioni seguenti, ritenuti stabili dalla precedente analisi:

- SWCNH 0.05 g/l con 0.005 g/l SDS;
- SWCNH 0.25 g/l con 0.025 g/l di SDS.

Le prove di viscosità vengono effettuate con nanofluidi aventi come fluido base l'acqua. L'acqua è caratterizzata da bassi valori di viscosità, se confrontata con altri fluidi base tipicamente impiegati con i nanofluidi, e questo rende le misure difficilmente ripetibili in quanto la misura è prossima al limite inferiore misurabile dallo strumento. Un ulteriore fattore che influenza la prova è la carica di fluido sul piatto di misura. Nel caso in cui la carica non occupi tutta la superficie del cono, la viscosità misurata sarà minore di quella reale, mentre se

la carica risulta essere eccessiva, la misura della viscosità risulterà maggiore del valore reale. Per determinare la carica adeguata per la prova, per ogni temperatura viene misurata la viscosità dell'acqua e confrontata con il valore fornito da Refprop, ottenendo il volume di fluido ottimale da caricare. Questo valore di carica (tipicamente attorno a 0.34 ml) viene utilizzato anche per misurare il nanofluido e poter poi valutare le differenze tra nanofluido e fluido base.

Le prove vengono eseguite variando lo shear rate tra 80 1/s e 1200 1/s, a temperature tra 30°C e 50°C. A 70°C viene eseguita la prova ad uno shear rate costante pari a circa 816 1/s. Per ogni variazione di temperatura è necessario eseguire le calibrazioni necessarie allo strumento per eliminare le inerzie del cono di misura e del motore eliminando l'attrito presente nei cuscinetti. Viene inoltre effettuata una mappatura rotazionale che analizza il comportamento del cono alla completa rotazione di 360°.

Ogni misura, utilizzata per stabilire la viscosità ad ogni valore di shear rate, viene fornita dal software misurandola per un minuto e fornendo il valore medio di 6 misure.

Queste analisi servono per capire se il fluido ha un reale comportamento Newtoniano, come ci si aspetta considerando che il nanofluido è costituito principalmente da acqua, e per capire come varia la viscosità al variare della temperatura. Come detto, la prima analisi che viene effettuata consiste nel valutare come varia la viscosità rispetto a quella dell'acqua fornita da Refprop, per ottenere il valore corretto di carica da porre sul piatto di misura. I valori di viscosità misurati dell'acqua vengono riportati nella Tabella 15. I valori a 30°C, 50°C e 70°C sono stati ottenuti su almeno tre prove differenti.

Acqua 30°C			Acqua 50°C			Acqua 70°C		
shear rate [1/s]	viscosità [10 ⁻³ Pa·s]	Δ [%]	shear rate [1/s]	viscosità [10 ⁻³ Pa·s]	Δ [%]	shear rate [1/s]	viscosità [10 ⁻³ Pa·s]	Δ [%]
80	0.7858	-1.45	80	0.5295	-3.17	826	0.4070	0.7638
204.4	0.8299	4.08	266.7	0.5321	-2.70	Acqua Refprop 70°C		
328.9	0.7927	-0.58	453.3	0.5336	-2.42	Viscosità = 0.4039 10 ⁻³ Pa·s		
453.3	0.7862	-1.40	640	0.5341	-2.33			
577.8	0.7875	-1.24	826.7	0.5353	-2.11			
702.2	0.7889	-1.06	1013	0.5352	-2.13			
826.7	0.7913	-0.76	1200	0.53585	-2.01			
951.1	0.794	-0.42	Acqua Refprop 50°C					
1076	0.7977	0.04	Viscosità = 0.5469 10 ⁻³ Pa·s					
1200	0.8019	0.57						
Acqua Refprop 30°C								
Viscosità = 0.7974 10 ⁻³ Pa·s								

Tabella 15: misura della viscosità per l'acqua e confronto con il valore di Refprop per 3 temperature

Dai dati rilevati e dal confronto con i dati di letteratura, si vede come l'errore percentuale sia inferiore all'incertezza dichiarata per lo strumento pari al 5%. Questo porta ad ottenere il giusto valore di carica da porre sul piatto. Dalla Figura 54 si possono vedere come variano i valori di viscosità misurati al variare dello shear rate. Si verifica il tipico comportamento Newtoniano dell'acqua.

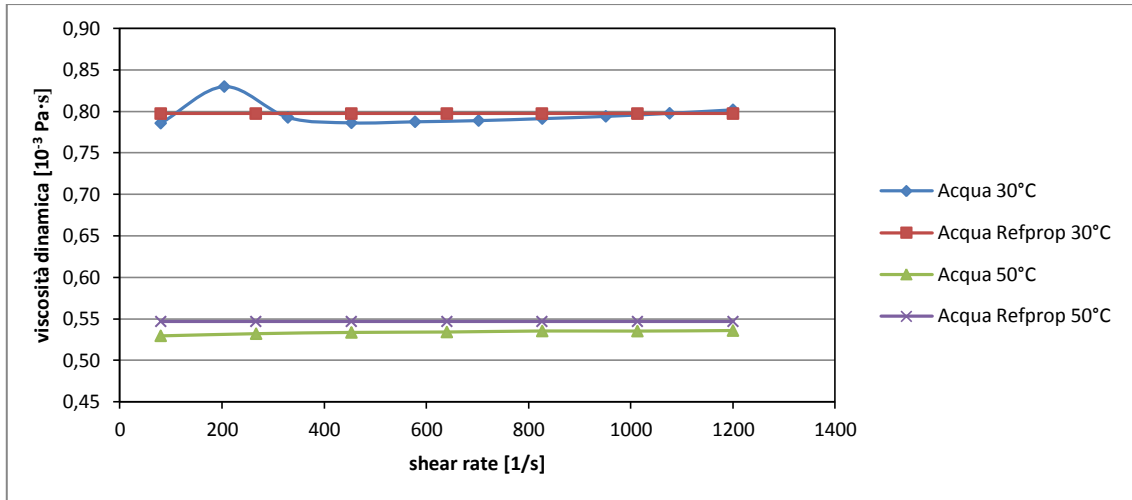


Figura 54: confronto di viscosità fra valore misurato e valore dato da Refprop per l'acqua

Dopo aver determinato la giusta carica di fluido per le temperature scelte si può analizzare il comportamento dei due nanofluidi con le differenti concentrazioni di nanoparticelle.

I dati rilevati sul nanofluido a 30°C sono riportati nella Tabella 16 per entrambe le concentrazioni.

SWCNH 0.05 g/l 30°C			SWCNH 0.25 g/l 30°C		
shear rate [1/s]	viscosità [10 ⁻³ Pa·s]	μ_{nf}/μ_{acqua}	shear rate [1/s]	viscosità [10 ⁻³ Pa·s]	μ_{nf}/μ_{acqua}
80	0.8581	1.09	80	0.7906	1.01
204.4	0.8124	0.98	204.4	0.7827	0.94
328.9	0.7907	1.00	328.9	0.7825	0.99
453.3	0.7869	1.00	453.3	0.7828	1.00
577.8	0.7858	1.00	577.8	0.7845	1.00
702.2	0.7865	1.00	702.2	0.7863	1.00
826.7	0.7886	1.00	826.7	0.7887	1.00
951.1	0.7914	1.00	951.1	0.7917	1.00
1076	0.7949	1.00	1076	0.7956	1.00
1200	0.7993	1.00	1200	0.7998	1.00

Tabella 16: viscosità a 30°C per i due fluidi contenenti 0.05 g/l di SWCNH con 0.005 g/l di SDS e 0.25 g/l di SWCNH con 0.025 g/l di SDS

Dalla valutazione dei dati sperimentali per le due concentrazioni di nanoparticelle si può rilevare come la viscosità non viene influenzata dalla presenza delle nanoparticelle. Infatti, il rapporto tra viscosità del nanofluido μ_{nf} e la viscosità dell'acqua μ_{acqua} ha un valore di circa 1 per tutti i valori di shear rate.

Nella Figura 55 si può confrontare il comportamento tra i due nanofluidi in riferimento all'acqua alla temperatura di 30°C. I primi due valori delle curve possono essere esclusi perché risentono di controllo della coppia poco accurato da parte dello strumento a bassi shear rate e basse viscosità. Si può notare il comportamento Newtoniano caratteristico dell'acqua e come non vi siano diversità tra i tre fluidi analizzati.

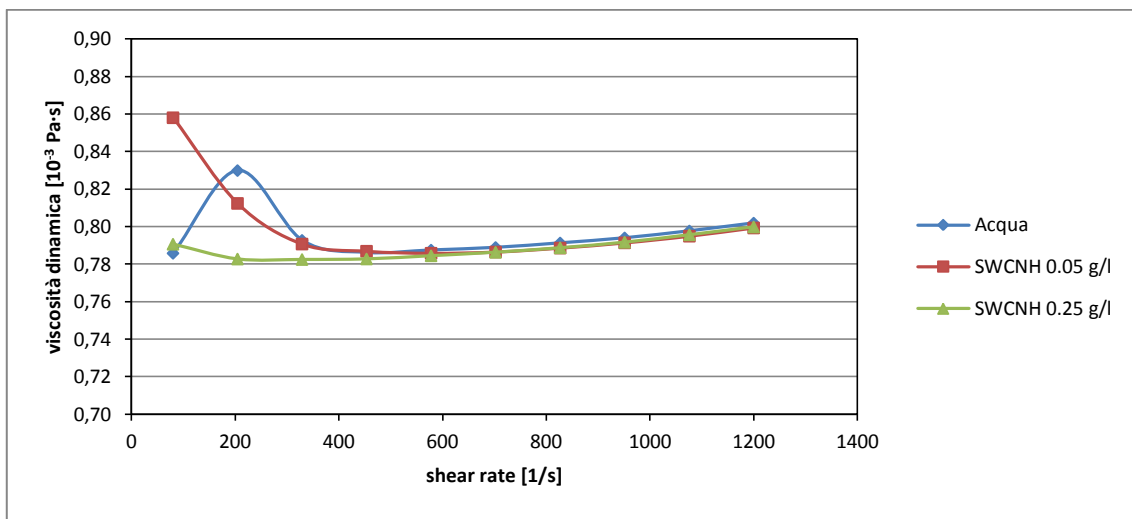


Figura 55: viscosità a 30°C dei tre fluidi analizzati: Acqua, 0.05 g/l di SWCNH con 0.005 g/l di SDS e 0.25 g/l di SWCNH con 0.025 g/l di SDS

Per i risultati ottenuti a 50°C si verificano le stesse deviazioni rispetto al valore misurato sull'acqua. Quindi anche per i 50°C le particelle non influenzano il comportamento del fluido base e si osserva un comportamento Newtoniano dei nanofluidi.

SWCNH 0.05 g/l 50°C			SWCNH 0.25 g/l 50°C		
shear rate [1/s]	viscosità [10^{-3} Pa·s]	μ_{nf}/μ_{acqua}	shear rate [1/s]	viscosità [10^{-3} Pa·s]	μ_{nf}/μ_{acqua}
80	0.5137	0.97	80	0.5123	0.97
266.7	0.5262	0.99	266.7	0.5264	0.99
453.3	0.5288	0.99	453.3	0.5298	0.99
640	0.5315	1.00	640	0.5327	1.00
826.7	0.5334	1.00	826.7	0.5337	1.00
1013	0.5359	1.00	1013	0.5351	1.00
1200	0.5385	1.00	1200	0.5361	1.00

Tabella 17: viscosità a 50°C per i due fluidi contenenti 0.05 g/l di SWCNH e 0.25 g/l di SWCNH

In Figura 56 si può confrontare quindi il comportamento dei due nanofluidi per le temperature di 30°C e 50°C.

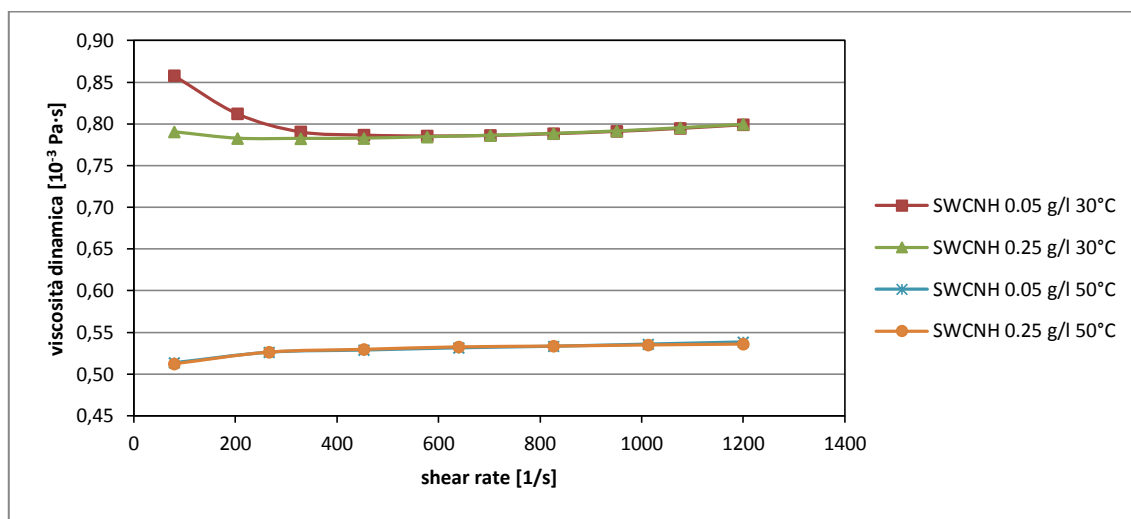


Figura 56: confronto di viscosità a 30°C e 50°C per i due fluidi contenenti 0.05 g/l di SWCNH con 0.005 g/l di SDS e 0.25 g/l di SWCNH con 0.05 g/l di SDS

È interessante notare come varia la viscosità in funzione della temperatura. Per questa analisi si considera un unico valore di shear rate di circa 820 1/s. È stato scelto il valore di shear rate di 820 1/s perché rappresenta in maniera reale il comportamento dei fluidi durante il deflusso nelle condotte. Quest'analisi consente di andare a confrontare anche il valore di viscosità misurato a 70°C.

Per fare questo confronto si considera il valore medio per le temperature di 30°C e di 50°C con shear rate di 820 1/s e tutti i valori rilevati dalle prove per i 70°C. Anche per i nanofluidi a 70°C si verifica che la viscosità è pressoché uguale all'acqua.

Acqua		SWCNH 0.05 g/l			SWCNH 0.25 g/l		
temp. [°C]	viscosità [10 ⁻³ Pa·s]	temp. [°C]	viscosità [10 ⁻³ Pa·s]	μ_{nf}/μ_{acqua}	temp. [°C]	viscosità [10 ⁻³ Pa·s]	μ_{nf}/μ_{acqua}
30	0.7913	30	0.7886	1.00	30	0.7887	1.00
50	0.5353	50	0.5334	1.00	50	0.5337	1.00
70	0.4070	70	0.4074	1.00	70	0.3976	0.98

Tabella 18: viscosità valutata con un valore di shear rate pari a 820 1/s per acqua, con 0.05 g/l di SWCNH e 0.005 g/l di SDS e con 0.25 g/l di SWCNH e 0.025 g/l di SDS

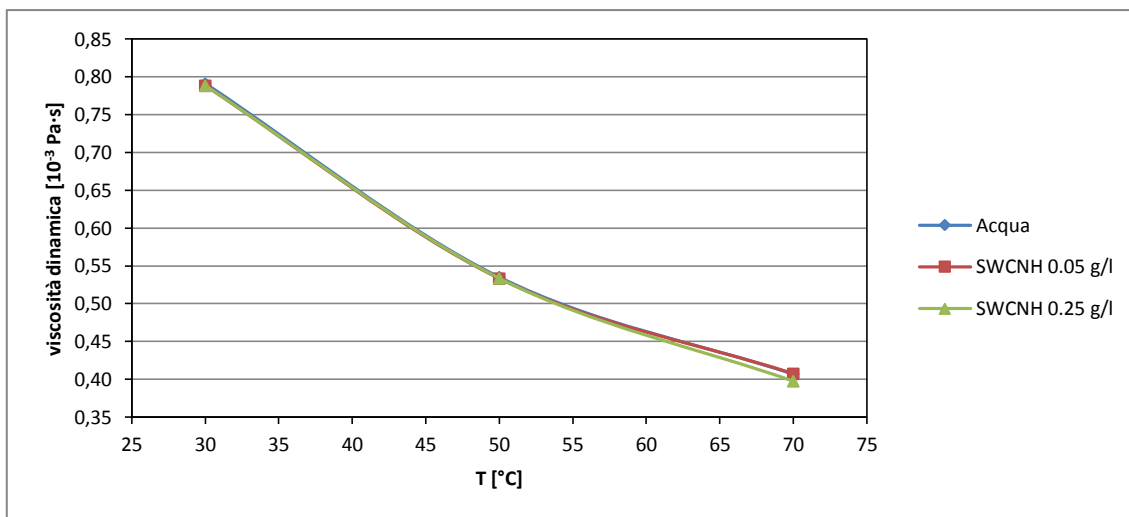


Figura 57: viscosità al variare della temperatura per l'acqua, 0.05 g/l di SWCNH con 0.005 g/l di SDS e 0.25 g/l di SWCNH con 0.025 g/l di SDS

In letteratura, come visto, esistono delle correlazioni che consentono di stimare la viscosità dei nanofluidi. Queste correlazioni non sempre rispecchiamo i valori reali dei fluidi analizzati. Si può fare un confronto fra i valori misurati e i valori forniti dalle correlazioni viste nel paragrafo §3.3.2 al fine di poter verificare se, con le nanoparticelle impiegate e a basse concentrazioni volumetriche, siano effettivamente impiegabili.

Nella Tabella 19 vengono riportati i valori calcolati con le correlazioni di Einstein (equazione 3.17), Brinkman (equazione 3.18) e Batchelor (equazione 3.19).

<i>frazione volumetrica 4·10⁻⁵</i>							
Spriment. SWCNH 0.05 g/l		Einstein SWCNH 0.05 g/l		Brinkman SWCNH 0.05 g/l		Batchelor SWCNH 0.05 g/l	
temp. [°C]	viscosità [10 ⁻³ Pa·s]	viscosità [10 ⁻³ Pa·s]	Δ [%]	viscosità [10 ⁻³ Pa·s]	Δ [%]	viscosità [10 ⁻³ Pa·s]	Δ [%]
30	0.7886	0.7974	1.11	0.7974	1.11	0.8053	2.08
50	0.5334	0.5469	2.47	0.5469	2.47	0.5523	3.43
70	0.4074	0.4039	-0.86	0.4039	-0.86	0.4079	0.13
<i>frazione volumetrica 2·10⁻⁴</i>							
Spriment. SWCNH 0.25 g/l		Einstein SWCNH 0.25 g/l		Brinkman SWCNH 0.25 g/l		Batchelor SWCNH 0.25 g/l	
temp. [°C]	viscosità [10 ⁻³ Pa·s]	viscosità [10 ⁻³ Pa·s]	Δ [%]	viscosità [10 ⁻³ Pa·s]	Δ [%]	viscosità [10 ⁻³ Pa·s]	Δ [%]
30	0.7887	0.7977	1.13	0.7977	1.13	0.8372	5.80
50	0.5337	0.5471	2.45	0.5471	2.45	0.5742	7.05
70	0.3976	0.4040	1.61	0.4041	1.61	0.4241	6.25

Tabella 19: valori di viscosità forniti dalle correlazioni proposte da Einstein, Brinkman e Batchelor per i due nanofluidi contenuti 0.05 g/l di SWCNH con 0.005 g/l di SDS e 0.25 g/l di SWCNH con 0.025 g/l di SDS

Dai valori di Tabella 19 si può notare come solo per la correlazione proposta da Batchelor, con concentrazione di 0.25 g/l di SWCNH e 0.025 g/l di SDS, la deviazione percentuale rispetto al valore misurato sia superiore al 5%. Quindi, per queste ridotte concentrazioni di nanoparticelle, le correlazioni proposte da Einstein e Brinkman approssimano bene i dati misurati.

Nella Figura 58 si può vedere un confronto fra i dati misurati e le correlazioni proposte con la più alta concentrazione di nanoparticelle pari a 0.25 g/l.

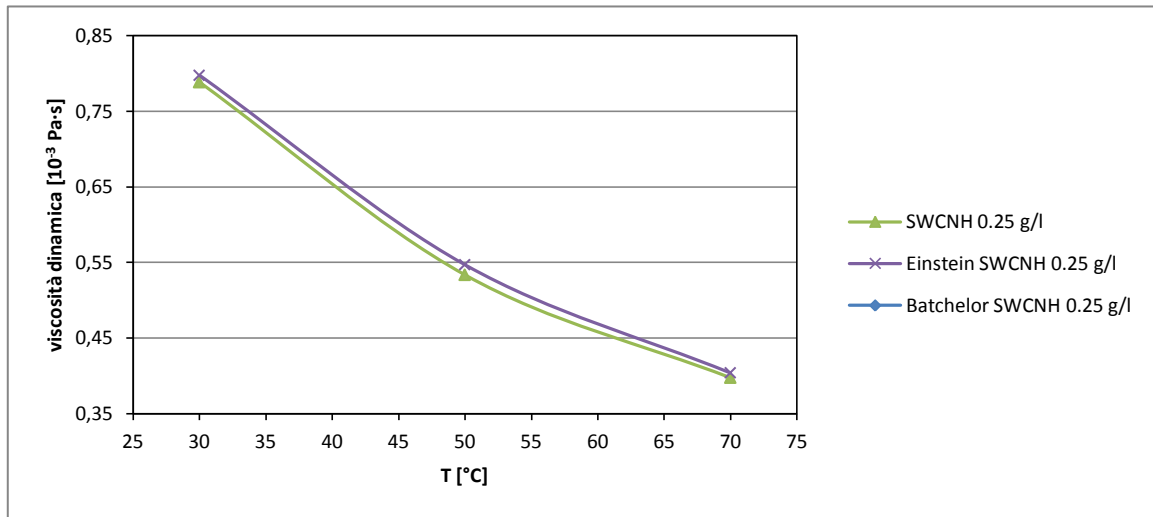


Figura 58: viscosità misurata e risultati delle correlazioni proposte al variare della temperatura per il fluido contenente 0.25 g/l di SWCNH con 0.025 g/l di SDS

Le misure di viscosità effettuate su entrambe le concentrazioni hanno dimostrato che il comportamento dei nanofluidi rispecchia il comportamento del fluido base (acqua) e che le nanoparticelle non ne influenzano il valore. Si può quindi pensare che il moto di flusso caratteristico all'interno del collettore dovrebbe essere pressoché uguale al moto dell'acqua e che quindi le potenze impiegate durante la circolazione del fluido non dovrebbero variare in modo significativo. Quindi entrambi i nanofluidi, valutati essere stabili per il periodo della misura, non dovrebbero comportare penalizzazioni energetiche durante l'utilizzo in un circuito già esistente concepito per l'acqua.

Si può infine affermare che per queste concentrazioni di nanoparticelle le correlazioni che meglio si adattano al comportamento predittivo dei dati sono quelle proposte da Einstein e da Brinkman che presentano variazioni percentuali sui dati rilevati inferiori al 5%. I dati rilevati sono in accordo con quello riportato da Bobbo et al. [42].

4.3 Conducibilità e diffusività

L'analisi della conducibilità è un secondo parametro necessario per determinare le proprietà termiche di un fluido vettore. Nel caso in esame si è considerato un unico nanofluido caratterizzato dalla più bassa concentrazione di nanoparticelle ossia 0.05 g/l di SWCNH contenente 0.005 g/l di SDS.

La prova consiste nel posizionare il sensore all'interno del fluido da analizzare e assicurarsi che la sua temperatura sia costante per garantire un valore puntuale della caratteristica misurata. Per ottenere il controllo di temperatura e per effettuare le misure in condizioni differenti si utilizza incubatore refrigerato all'interno del quale verrà posizionata la cella. Viene fissata una temperatura dell'incubatore e si attende che il sistema si porti in condizioni stazionarie.

Le prove sono state eseguite in un intervallo di temperatura da 10 a 60°C con variazioni di 10°C per ogni misura. Per ogni temperatura sono state effettuate tre misure e calcolata la media per determinare i valori di conducibilità e diffusività. I valori risultanti dalle prove sono riportati in Tabella 20 dove viene fatto un confronto rispetto al fluido base. La variazione percentuale del nanofluido rispetto all'acqua raggiunge un valore massimo di circa il 3%. Considerata l'accuratezza dichiarata dello strumento pari al 5% si può pensare che il nanofluido non incrementi effettivamente la conducibilità del fluido base. I valori di conducibilità hanno quindi lo stesso andamento crescente caratteristico dell'acqua come visibile nella Figura 59.

SWCNH 0.05 g/l			Acqua Refprop		Δk [%]	k_{nf}/k_{acqua}
temp. [°C]	k_{nf} [W/(m·K)]	α [m ² /s]	k [W/(m·K)]	α [m ² /s]		
10.7	0.5917	0.1413	0.5814	0.1387	1.77	1.02
20.6	0.6013	0.1440	0.5996	0.1436	0.29	1
30.4	0.6292	0.1508	0.6162	0.1481	2.11	1.02
39.9	0.6486	0.1555	0.6305	0.1520	2.87	1.03
50.4	0.6655	0.1611	0.6440	0.1559	3.34	1.03
61.2	0.6605	0.1606	0.6556	0.1594	0.75	1.01

Tabella 20: valori di conducibilità e diffusività del nanofluido contenente 0.05 g/l di SWCNH e valori di conducibilità e diffusività ricavati da Refprop per l'acqua [45]

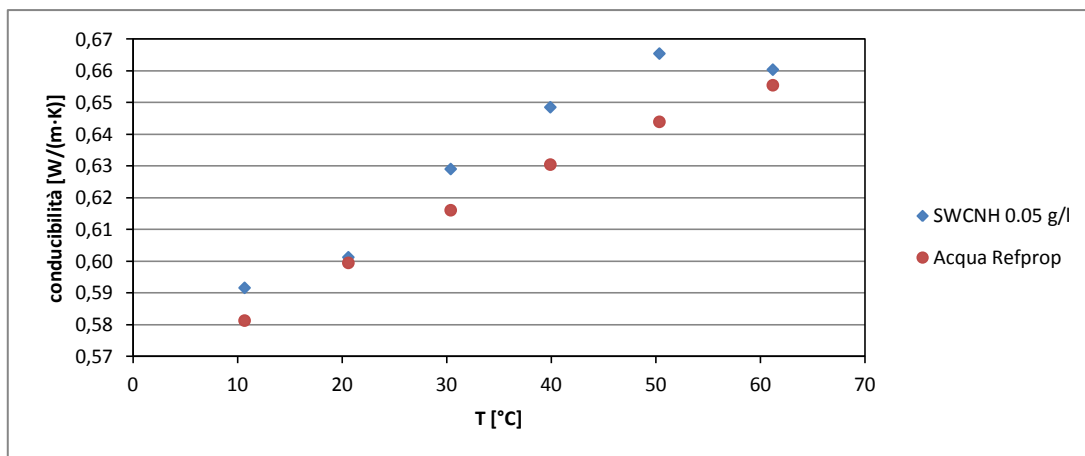


Figura 59: conducibilità misurata del nanofluido contenente 0.05 g/l di SWCNH e 0.005 g/l di SDS e valori dell'acqua forniti da Refprop

Per la concentrazione di nanoparticelle analizzate il sistema non subisce variazioni rispetto all'acqua, lo stesso comportamento riscontrato per la viscosità. Solo un aumento marcato della concentrazione di nanoparticelle può aumentare la conducibilità rispetto al fluido base.

Come visto per le misure di viscosità anche per la conducibilità vengono fornite in letteratura molte correlazioni per la stima sui risultati ottenibili dalle misure sperimentali. Nella Tabella 21 si riportano i risultati di due correlazioni proposte nel paragrafo §3.2.2 in particolare quella di Maxwell (equazione 3.18) e quella di Wasp (equazione 3.19). La frazione volumetrica delle nanoparticelle è $4 \cdot 10^{-5}$ mentre la conducibilità della nanoparticelle è 160 W/(m·K). I valori che riportano la variazione percentuale sono valutati rispetto alla misura effettuata sperimentalmente sul nanofluido. La variazione è calcolata con $\Delta\% = \frac{k_{cor} - k_{mis}}{k_{mis}} \cdot 100$. Si vede come tutti i valori sono inferiori al 5%. Quindi le correlazioni considerate offrono un valore che può essere considerato compatibile con i dati sperimentali.

temp. [°C]	Sperimentale	Maxwell		Wasp	
	k [W/(m·K)]	k [W/(m·K)]	Δ [%]	k [W/(m·K)]	Δ [%]
10,70	0,5917	0,5815	-1,73	0,5815	-1,73
20,62	0,6013	0,5996	-0,28	0,5996	-0,28
30,41	0,6292	0,6162	-2,05	0,6162	-2,05
39,94	0,6486	0,6306	-2,78	0,6306	-2,78
50,37	0,6655	0,6441	-3,22	0,6441	-3,22
61,22	0,6605	0,6556	-0,73	0,6556	-0,73

Tabella 21: valori delle correlazioni proposte da Maxwell e Wasp per la conducibilità per il campione contenente 0.05 g/l di SWCNH

Nella Figura 60 si possono vedere i risultati ottenuti dalle correlazioni, in particolare tra il valore misurato e la correlazione proposta da Maxwell. Si verifica chiaramente un comportamento del tutto simile fra le misure e i valori delle correlazioni proposte.

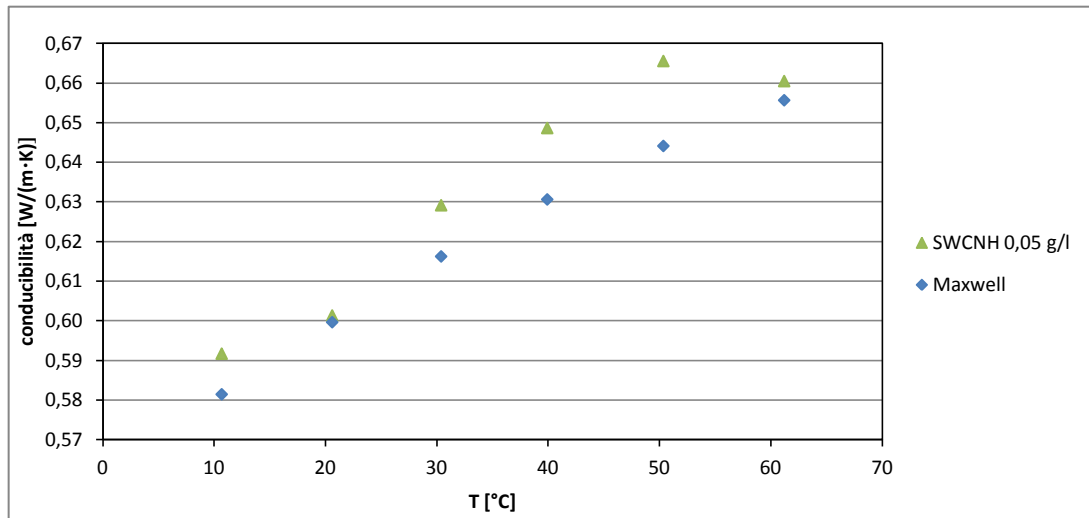


Figura 60: conducibilità misurata del nanofluido contenente 0.05 g/l di SWCNH e 0.005 g/l di SDS e valori calcolati con le correlazioni di Maxwell e Wasp

Dai risultati ottenuti si può vedere come la concentrazione considerata non influenzi il valore di conducibilità del fluido che verrà utilizzato nell'impianto a concentrazione solare.

4.4 Coefficiente di scambio termico convettivo

Per identificare in maniera completa il comportamento convettivo del nanofluido che meglio si adatta all'utilizzo come assorbitore diretto di energia si analizza il coefficiente di scambio termico convettivo del nanofluido contenente 0.05 g/l di SWCNH e 0.005 g/l di SDS e lo si confronta con quello dell'acqua.

Il nanofluido infatti dopo aver assorbito un'elevata quantità di energia dalla radiazione solare dovrà essere in grado di trasferire la potenza termica al fluido "secondario" presente nello scambiatore che interfaccia il sistema a collettori solari con l'utenza.

L'analisi viene fatta nell'apparato sperimentale in cui si andrà a simulare il deflusso di un fluido all'interno di un canale con flusso termico imposto per diverse condizioni operative. Le diverse condizioni operative vengono ottenute variando il numero di giri della pompa, questo consentirà di variare i numeri di Re passando da un regime di transizione ad un regime turbolento.

Il comportamento di scambio termico dell'acqua viene confrontato con le correlazioni proposte in letteratura e saranno la base di confronto per il nanofluido.

Per eseguire ogni prova si dovrà stabilire la temperatura d'ingresso alla sezione di misura, necessaria per il calcolo del numero di Nusselt e del coefficiente di scambio termico convettivo, la potenza totale fornita al fluido e la portata. Le prove vengono effettuate con una temperatura d'ingresso di circa 40°C, potenze termiche variabili dai 400 ai 600 W e portate di massa da 0.01109 a 0.0359 kg/s.

Per calcolare il coefficiente di scambio termico convettivo in funzione della lunghezza del condotto si devono eseguire dei bilanci termici tra le singole sezioni di misura in modo da identificare la temperatura di mescolamento adiabatico. Questi bilanci termici devono considerare la temperatura del fluido all'ingresso della sezione, temperatura di mescolamento adiabatico iniziale, in modo da poter effettuare dei calcoli iterativi da ripetersi per ogni sezione di misura successiva come già visto nel paragrafo §3.4.1 e qui riportato:

$$T_{f,1} = T_{in} + \frac{qS}{GC_p} \quad (4.1)$$

Dove si ha rispettivamente: $T_{f,1}$ [°C] temperatura di miscelamento adiabatico nel primo punto di misura, T_{in} [°C] è la temperatura di miscelamento adiabatico all'ingresso della sezione di misura, S [m²] superficie esterna del tubo, G [kg/s] portata in massa di fluido e C_p [J/(kgK)] calore specifico a pressione costante.

Determinata la temperatura di mescolamento adiabatico nel primo punto di misura si possono determinare le restanti temperature nelle singole sezioni effettuando dei bilanci termici con la seguente formula.

$$T_{f,n} = T_{f,n-1} + \frac{qS}{GC_p} \quad \text{con } n = 1; 8 \quad (4.2)$$

Questo permette di calcolare il coefficiente di scambio convettivo locale per le singole sezioni di misura e il numero di Nusselt utilizzando le equazioni 3.22 e 3.23 inserendo le rispettive temperature delle sezioni considerate.

I numeri di Nusselt misurati e calcolati per l'acqua, al fine di valutare la validità delle misure e necessari per fare il confronto con il nanofluido, sono riportati nella Figura 61, Figura 62 e Figura 63. Sono stati utilizzati numeri di Reynolds pari a circa 2800, 6800 e 9000 con una temperatura d'ingresso di 40°C per tutte e tre le prove e una potenza variabile da 400 a 600 W necessaria a mantenere una variazione di temperatura tra ingresso e uscita di almeno 4°C. Il valore misurato nella sezione sperimentale viene confrontato il valore calcolato con le equazioni proposte precedentemente 3.24, 3.25, 3.26, 3.27 e 3.28.

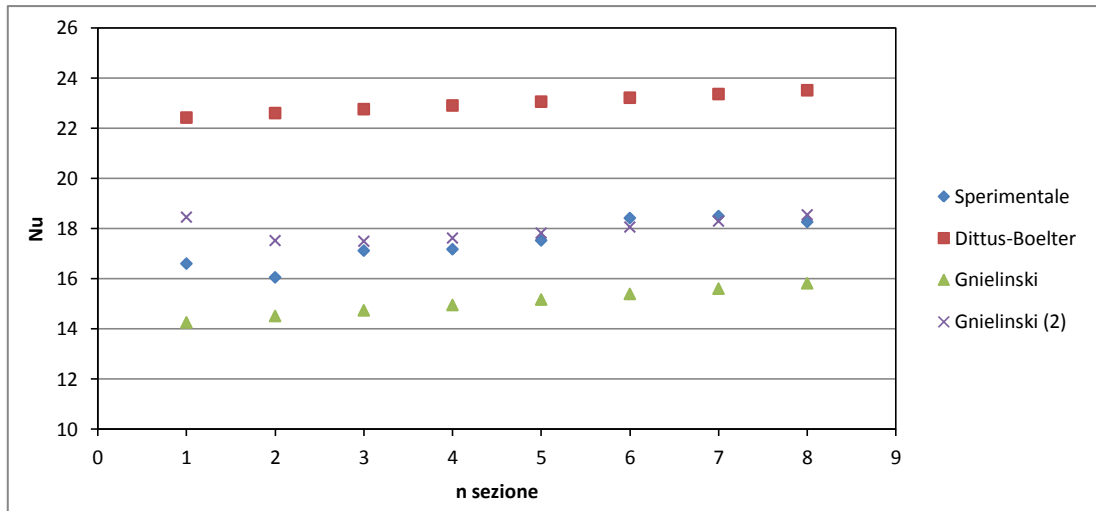


Figura 61: numero di Nusselt per l'acqua con Re circa 2800 temperatura d'ingresso 40°C e 400W

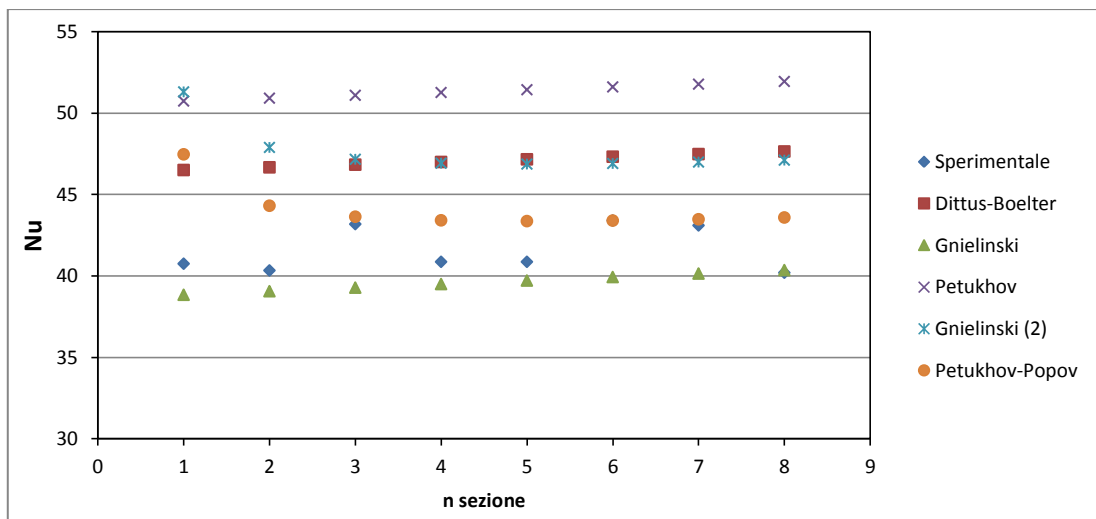


Figura 62: numero di Nusselt per l'acqua con Re circa 6800 temperatura d'ingresso 40°C e 500W

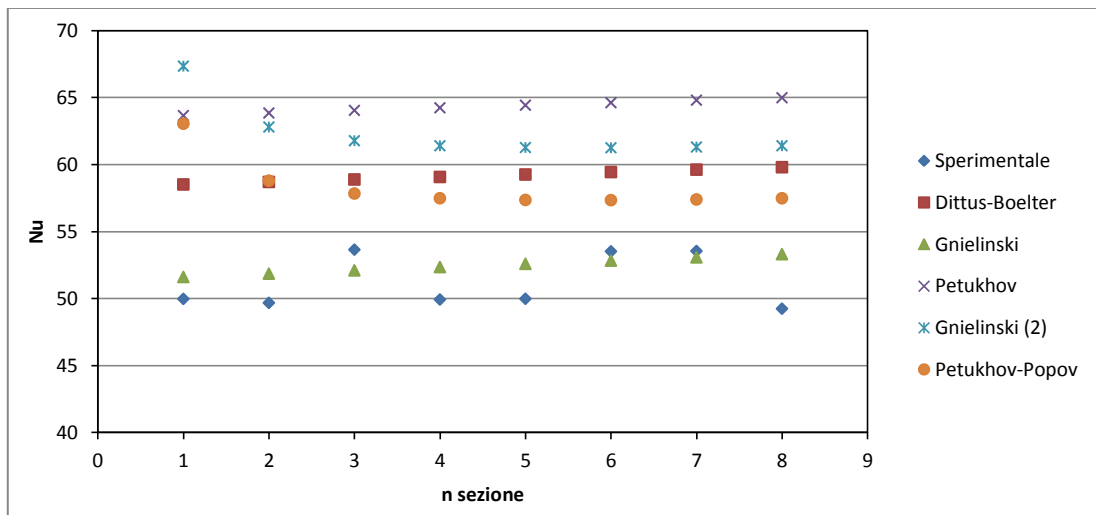


Figura 63: numero di Nusselt per l'acqua con Re circa 9000 temperatura d'ingresso 40°C e 600W

Le deviazioni percentuali tra le misure sperimentali e le correlazioni possono essere anche superiori al 30%. Questo valore potrebbe risultare molto elevato, tuttavia in letteratura si osservano deviazioni simili [62]. I valori riportati in Tabella 22 sono in accordo con quello riportato da Kim et al. [63]. L'incertezza sui risultati sperimentali con Re 2800, 6800 e 9000 è rispettivamente 5.1%, 7.9% e 7.9%.

<i>Re=2800; P=400W</i>											
	<i>Sperimentale</i>	<i>Dittus-Boelter</i>		<i>Gnielinski</i>		<i>Gnielinski (2)</i>					
<i>sezioni</i>	<i>Nu</i>	<i>Nu</i>	<i>Δ%</i>	<i>Nu</i>	<i>Δ%</i>	<i>Nu</i>	<i>Δ%</i>	<i>Nu</i>	<i>Δ%</i>		
1	17	22	35	14	-14	18	11				
2	16	23	41	15	-10	18	9				
3	17	23	33	15	-14	18	2				
4	17	23	33	15	-13	18	3				
5	18	23	32	15	-13	18	2				
6	18	23	26	15	-16	18	-2				
7	19	23	26	16	-16	18	-1				
8	18	24	29	16	-13	19	2				
<i>Re=6800; P=500W</i>											
	<i>Sperimentale</i>	<i>Dittus-Boelter</i>		<i>Gnielinski</i>		<i>Petukhov</i>		<i>Gnielinski (2)</i>		<i>Petukhov-Popov</i>	
<i>sezioni</i>	<i>Nu</i>	<i>Nu</i>	<i>Δ%</i>	<i>Nu</i>	<i>Δ%</i>	<i>Nu</i>	<i>Δ%</i>	<i>Nu</i>	<i>Δ%</i>	<i>Nu</i>	<i>Δ%</i>
1	41	47	14	39	-5	51	24	51	26	47	16
2	40	47	16	39	-3	51	26	48	19	44	10
3	43	47	8	39	-9	51	18	47	9	44	1
4	41	47	15	40	-3	51	25	47	15	43	6
5	41	47	15	40	-3	51	26	47	15	43	6
6	43	47	9	40	-8	52	19	47	8	43	0
7	43	47	10	40	-7	52	20	47	9	43	1
8	40	48	19	40	0	52	29	47	17	44	8
<i>Re=9000; P=600W</i>											
	<i>Sperimentale</i>	<i>Dittus-Boelter</i>		<i>Gnielinski</i>		<i>Petukhov</i>		<i>Gnielinski (2)</i>		<i>Petukhov-Popov</i>	
<i>sezioni</i>	<i>Nu</i>	<i>Nu</i>	<i>Δ%</i>	<i>Nu</i>	<i>Δ%</i>	<i>Nu</i>	<i>Δ%</i>	<i>Nu</i>	<i>Δ%</i>	<i>Nu</i>	<i>Δ%</i>
1	50	59	17	52	3	64	27	67	35	63	26
2	50	59	18	52	4	64	29	63	26	59	18
3	54	59	10	52	-3	64	19	62	15	58	8
4	50	59	18	52	5	64	29	61	23	57	15
5	50	59	19	53	5	64	29	61	23	57	15
6	54	59	11	53	-1	65	21	61	14	57	7
7	54	60	11	53	-1	65	21	61	14	57	7
8	49	60	21	53	8	65	32	61	25	57	17

Tabella 22: numeri di Nusselt per i dati sperimentali sull'acqua e per le correlazioni con Re 2800, 6800 e 9000

Il bilancio termico tra la potenza fornita e quella calcolata per tutte le misure sull'acqua risulta inferiore a 1.8%.

In Figura 64, è riportato l'andamento del numero di Nusselt calcolato tramite le correlazioni proposte in funzione del numero di Nusselt sperimentale. Si può notare come i valori sperimentali siano all'interno della banda d'incertezza del 30% (deviazione caratteristica del numero di Nusselt riscontrata in letteratura).

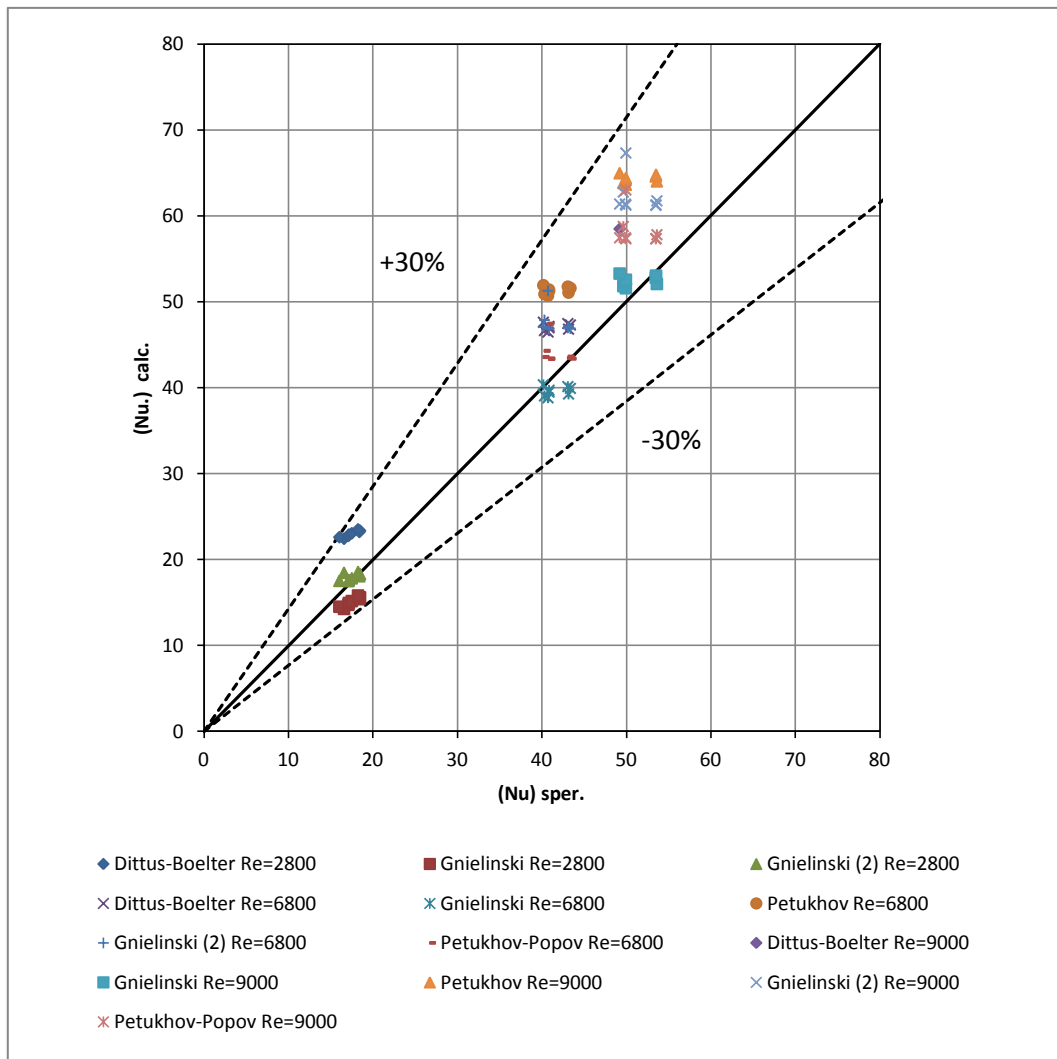


Figura 64: numero di Nusselt calcolato tramite le correlazioni in funzione del Numero sperimentale

Verificati i valori del numero di Nusselt per l'acqua si può procedere misurando le caratteristiche del nanofluido nelle medesime condizioni operative. Nella Tabella 23 si riportano i valori misurati per il nanofluido e per l'acqua confrontando le variazioni percentuali del coefficiente di scambio termico convettivo nelle medesime condizioni operative.

<i>Re=2800; P=400 W</i>							
	SWCNH 0.05 g/l			Acqua			
sezioni	h [W/(m ² ·K)]	Nu	Re	h [W/(m ² ·K)]	Nu	Re	$\Delta h\%$
1	13667	17	2702	1310	17	2619	4
2	1323	17	2729	1270	16	2680	4
3	1408	18	2756	1357	17	2734	4
4	1398	18	2784	1365	17	2786	2
5	1422	18	2811	1396	18	2840	2
6	1503	19	2839	1470	18	2897	2
7	1538	19	2866	1480	19	2951	4
8	1515	19	2893	1464	18	3006	3
medio	1434	18	2797	1389	17	2814	3
<i>Re=6800; P=500 W</i>							
	SWCNH 0.05 g/l			Acqua			
sezioni	h [W/(m ² ·K)]	Nu	Re	h [W/(m ² ·K)]	Nu	Re	$\Delta h\%$
1	3278	42	6664	3214	41	6531	2
2	3269	41	6732	3186	40	6599	3
3	3498	44	6800	3415	43	6667	2
4	3288	42	6868	3236	41	6735	2
5	3282	41	6936	3239	41	6803	1
6	3503	44	7004	3444	43	6870	2
7	3538	45	7072	3425	43	6938	3
8	3317	42	7140	3198	40	7006	4
medio	3372	423	6902	3295	42	6769	2
<i>Re=9000; P=600 W</i>							
	SWCNH 0.05 g/l			Acqua			
sezioni	h [W/(m ² ·K)]	Nu	Re	h [W/(m ² ·K)]	Nu	Re	$\Delta h\%$
1	4003	51	8912	3943	50	8729	2
2	4027	51	8993	3925	50	8810	3
3	4329	55	9075	4244	54	8892	2
4	4016	51	9157	3953	50	8974	2
5	3985	50	9239	3962	50	9055	1
6	4297	54	9321	4247	54	9137	1
7	4356	55	9403	4253	54	9218	2
8	4018	51	9485	3915	49	9300	3
medio	4129	52	91989	4055	51	9015	2

Tabella 23: misure effettuate per nanofluido contenente 0.05 g/l di SWCNH e per l'acqua con numeri di Re pari a 2800, 6800 e 9000

Le incertezze calcolate sulle misure del coefficiente di scambio termico convettivo del nanofluido sono 5.2%, 7.9% e 7.9%, al variare di Re. La variazione percentuale del

coefficiente di scambio termico convettivo tra i due fluidi non è superiore al 5%. La deviazione maggiore si verifica con il numero di Re di 2800. Questo può essere causato dalla vicinanza al regime di transizione, mentre per le altre due condizioni la variazione media è di circa il 2%. Considerando le incertezze dei valori misurati sul nanofluido di circa l'8% si può considerare che non vi siano variazioni significative tra i due campioni. Vengono effettuate altre due misure sul nanofluido utilizzando un regime di deflusso con numeri di Re di 4600 e 7500. I valori sono riportati in Tabella 24. Il bilancio termico tra la potenza fornita e quella calcolata per tutte le misure sull'acqua risulta inferiore a 1.6%.

sezioni	<i>Re=4600; P=400 W</i>			<i>Re=7500; P=500 W</i>		
	SWCNH 0.05 g/l			SWCNH 0.05 g/l		
	<i>h</i> [W/(m ² ·K)]	<i>Nu</i>	<i>Re</i>	<i>h</i> [W/(m ² ·K)]	<i>Nu</i>	<i>Re</i>
1	2371	30	4474	3449	44	7306
2	2335	30	4529	3450	44	7373
3	2478	31	4578	3689	47	7441
4	2384	30	4635	3478	44	7510
5	2382	30	4693	3453	44	7581
6	2516	32	4746	3694	47	7653
7	2529	32	4807	3717	47	7713
8	2417	30	4854	3463	44	7788
medio	2426	31	4664	3549	45	7545

Tabella 24: misure effettuate per nanofluido contenente 0.05 g/l di SWCNH per altre due condizioni operative

Al fine di valutare il comportamento globale dei fluidi analizzati in funzione delle condizioni operative viene riportato, in Figura 65, l'andamento del numero di Nusselt lungo la sezione di misura per tutte le misure effettuate.

Il grafico mette a confronto tutti i valori derivanti dalle analisi sperimentali. Come ci si aspetta dalle condizioni di deflusso il numero di Nusselt aumenta all'aumentare del numero di Re e di conseguenza anche la capacità del fluido di scambiare calore. Vengono riportati anche i valori misurati per l'acqua. Si può notare come il nanofluido non incrementi le proprietà di scambio termico. Questo comportamento è da attribuirsi al basso contenuto di nanoparticelle all'interno del fluido.

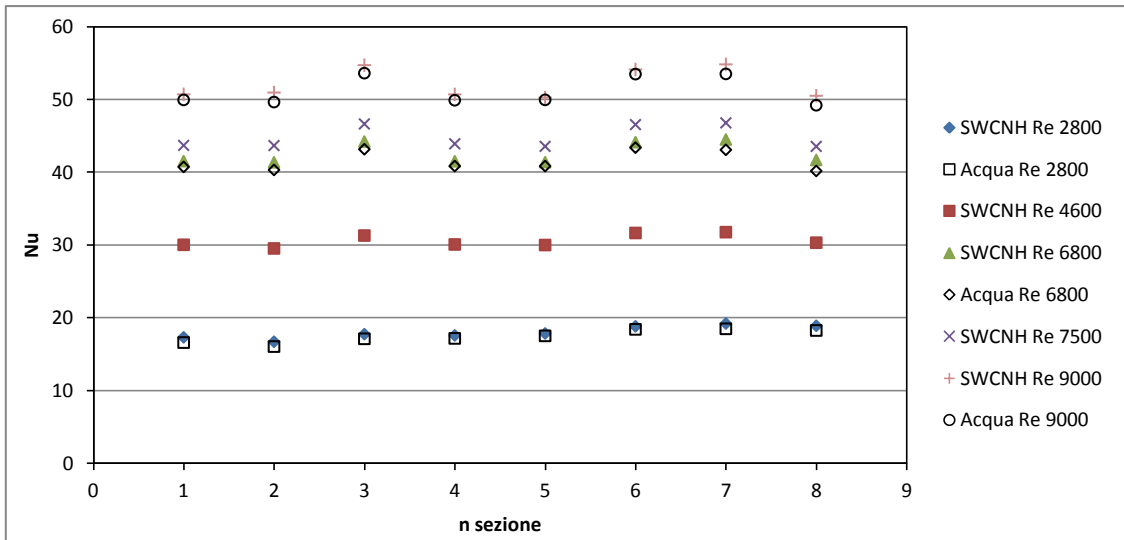


Figura 65: andamento del numero di Nusselt per le condizioni operative studiate

Come ci si può attendere, l'aumento del numero di Nusselt evidenziato precedentemente porta ad un aumento del coefficiente di scambio termico convettivo. In Figura 66 viene riportato come varia il coefficiente all'aumentare della portata di massa all'interno della sezione di misura.

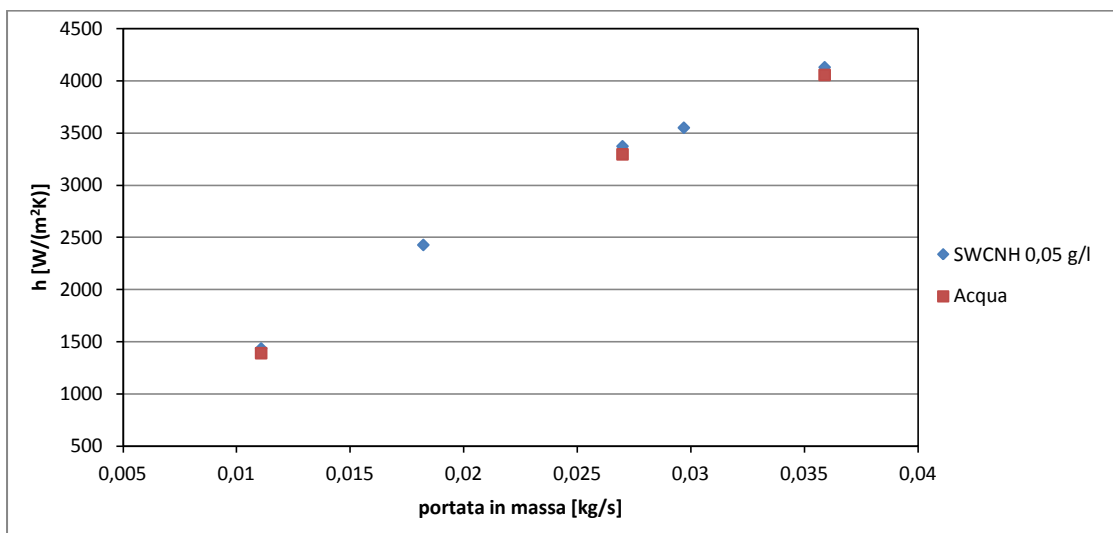


Figura 66: andamento del coefficiente di scambio termico convettivo al variare della portata per nanofluido contenente 0,05 g/l di SWCNH e per l'acqua

Per ogni condizione operativa, il valore del coefficiente di scambio termico del fluido non differisce da quello dell'acqua in maniera significativa, infatti le variazioni percentuali sono inferiori all'incertezza delle misure. La capacità di trasferimento del calore è quindi la medesima per i due fluidi analizzati.

4.5 Proprietà di assorbimento ottico

Valutate le caratteristiche termofisiche del nanofluido d'interesse, il passo successivo è stato quello di verificare l'attitudine delle nanoparticelle SWCNH nell'assorbire efficacemente la radiazione solare al fine di applicare il nanofluido come assorbitore diretto.

La misura sull'assorbimento diretto della radiazione è stata effettuata a temperatura ambiente con uno spettrofotometro in grado di caratterizzare il comportamento ottico su tutto lo spettro solare. La prova è stata effettuata presso i laboratori CNR-INO di Firenze.

La misura consente di ottenere la trasmittanza del nanofluido rispetto all'aria del nanofluido con concentrazione di SWCNH di 0.05 g/l e 0.005 g/l di SDS.

I valori forniti dalla prova vanno a caratterizzare la trasmittanza percentuale in funzione della lunghezza d'onda. La trasmittanza è il rapporto tra la radiazione emergente dal provino e la radiazione incidente come riportato dall'equazione 2.1 e se ne può calcolare il valore grazie alla legge di Lambert-Beer (equazione 2.2). La legge mette in relazione la trasmittanza con il coefficiente d'estinzione funzione della lunghezza d'onda e della concentrazione di nanoparticelle.

Le misure effettuate hanno considerato tutti i campioni a concentrazione 0.05 g/l: quelli non omogeneizzati, omogeneizzati 15, 30, 45 e 60 minuti, al fine di valutare se il valore di trasmittanza % è influenzato dal processo di omogeneizzazione. In Figura 67 si può notare come varia la trasmittanza in funzione della lunghezza d'onda per un cammino ottico di 2mm.

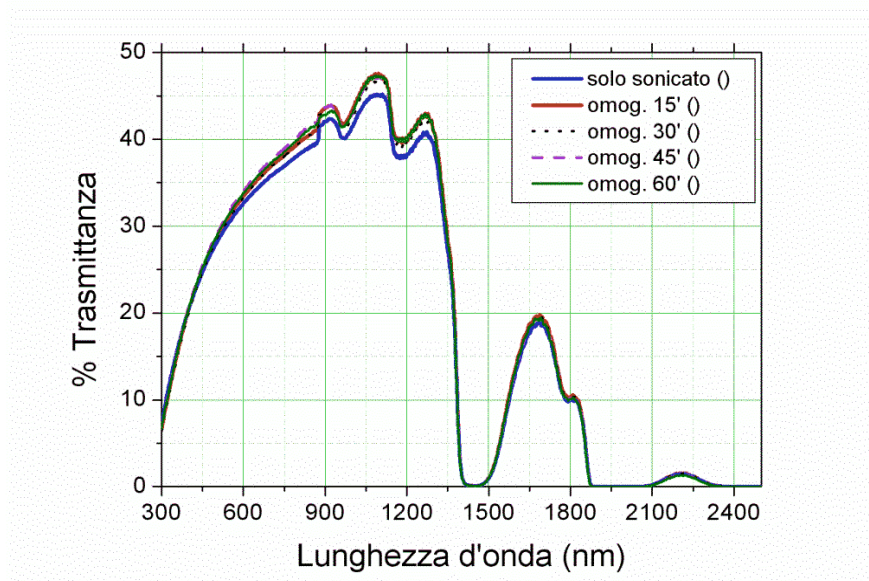


Figura 67: trasmittanza % in funzione della lunghezza d'onda incidente rispetto all'aria per i campioni contenenti 0.05 g/l di SWCNH e per tutti i tempi di omogeneizzazione

Si può osservare come non vi siano differenze tra i campioni che hanno subito omogeneizzazione, mentre solo per il campione non omogeneizzato la trasmittanza % ha un valore inferiore (di qualche punto percentuale) nella banda di lunghezza d'onda tra 600 e 1350 nm circa. Il risultato di trasmittanza % porta a preferire i campioni omogeneizzati, in accordo con le misure di stabilità, in quanto consentono una maggiore uniformità nell'assorbimento della radiazione in tutto lo spessore di fluido. In Figura 68 viene riportato il valore di trasmittanza % misurata del campione candidato all'utilizzo sperimentale nel collettore a concentrazione ossia quello omogeneizzato 15 minuti.

Se ad esempio si assume che per una lunghezza d'onda incidente di 1200 nm la trasmittanza % è circa del 40% ciò significa che per la lunghezza di cammino misurata di 2 mm il 60% dell'intensità della radiazione incidente il provino è già stata assorbita (nell'ipotesi di scattering nullo). Si può affermare, facendo riferimento alla legge di Lambert-Beer, che la trasmittanza diminuisce in maniera esponenziale all'aumentare dello spessore di fluido assorbendo in maniera molto rapida la radiazione incidente.

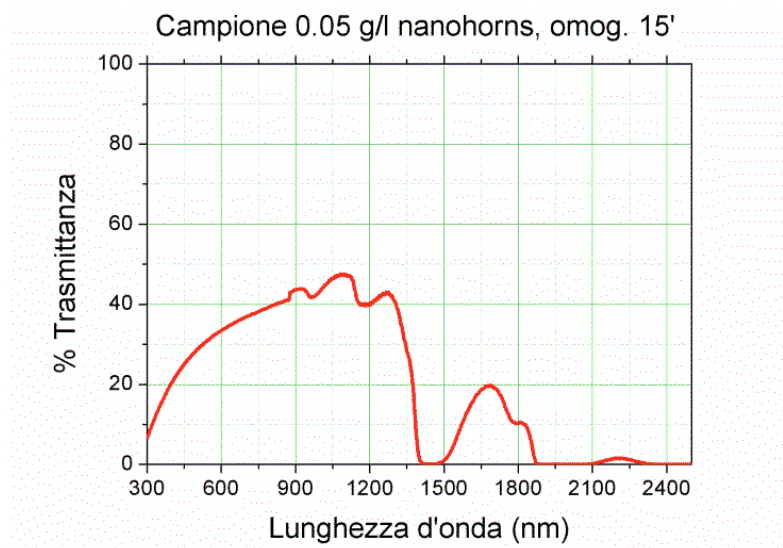


Figura 68: trasmittanza % rispetto all'aria del campione contenente 0.05 g/l di SWCNH omogeneizzato 15 minuti

Utilizzando ancora una volta la legge di Lambert-Beer (equazione 2.2) e conoscendo i valori di trasmittanza % è possibile ricavare il coefficiente di estinzione, funzione della lunghezza d'onda. In Figura 69 viene riportato come varia il coefficiente d'estinzione in funzione della lunghezza d'onda caratteristica di questa concentrazione.

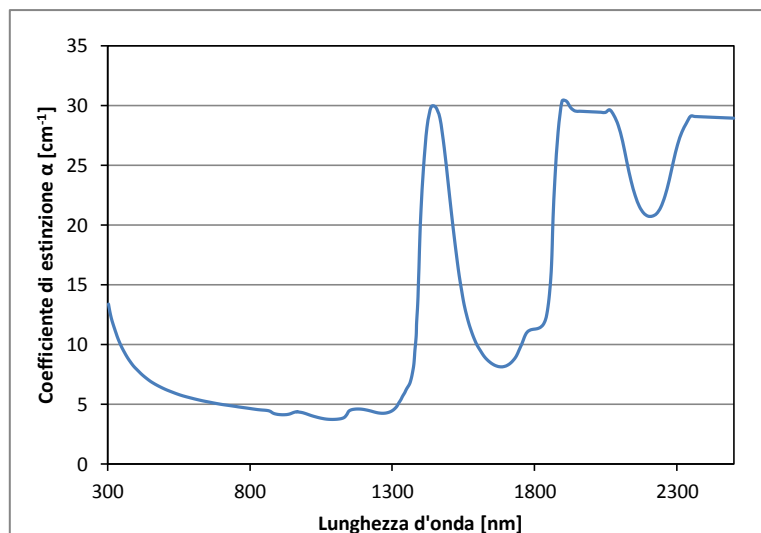


Figura 69: coefficiente d'estinzione del campione omogeneizzato 15 minuti contenente 0.05 g/l di SWCNH

Utilizzando il coefficiente d'estinzione si può valutare come varia la trasmittanza al variare dello spessore di fluido coinvolto dalla radiazione. In Figura 70 è riportata la trasmittanza % sia per il valore misurato, sia per i calcoli effettuati su 3, 4 e 10 mm di spessore del fluido.

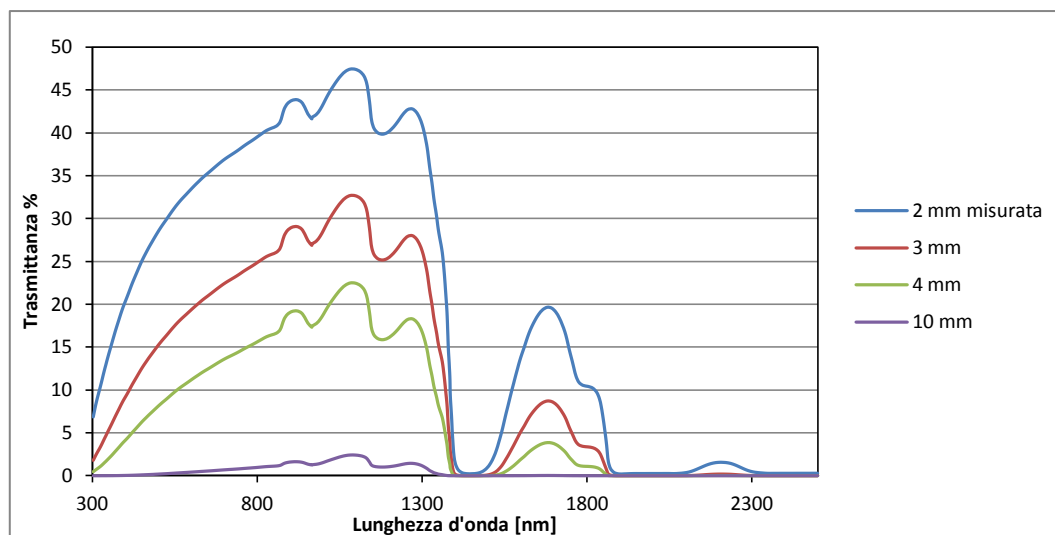


Figura 70: trasmittanza % misurata e calcolata rispetto all'acqua sul campione contenente 0.05 g/l di SWCNH

Un ulteriore parametro che può essere valutato è la frazione di potenza immagazzinata o assorbimento all'interno del fluido che considera tutte le lunghezze d'onda d'interesse. Il valore della potenza è calcolabile tramite l'equazione 2.3. I risultati sono visibili in Figura 71. Si può notare come alla profondità di 10 mm il fluido ha assorbito quasi totalmente la potenza di radiazione incidente.

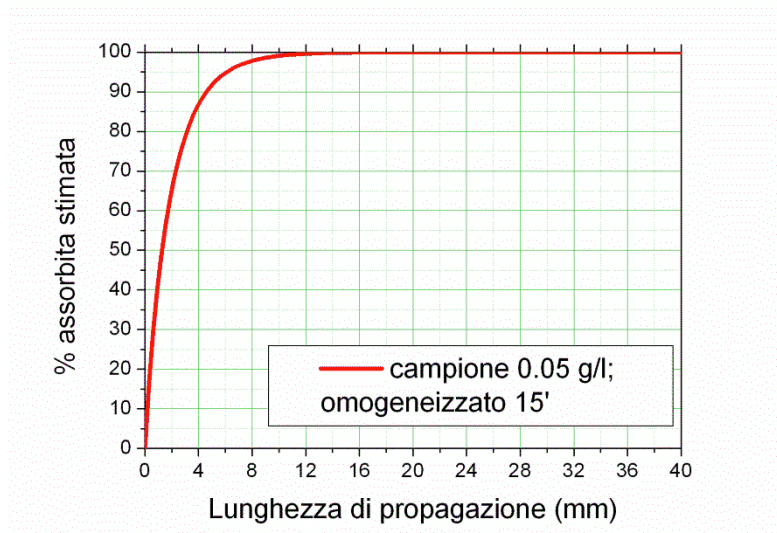


Figura 71: assorbanza stimata % in funzione della lunghezza di propagazione

Dai risultati di trasmittanza e di assorbanza si può dire come il nanofluido sia particolarmente adatto all'utilizzo come assorbitore diretto in un collettore solare in quanto è in grado di assorbire la radiazione incidente in modo molto efficiente con spessore di fluido molto contenuti.

5. Conclusioni

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

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

Un ulteriore fattore di particolare interesse nell'utilizzo di alcuni di questi fluidi è la particolare inclinazione che certe nanoparticelle hanno ad assorbire la radiazione solare per il loro utilizzo in collettori solari ad assorbimento diretto. Alcune tra le nanoparticelle più promettenti per questo scopo sono i single wall carbon nanohorns (SWCNH). Queste nanoparticelle sono costituite da atomi di carbonio e, grazie alla colorazione nera che assumono e all'elevata porosità, offrono caratteristiche molto interessanti di assorbimento ottico.

Uno dei maggiori problemi riguardanti le dispersioni colloidali con nanoparticelle è rappresentato dalla stabilità dei solidi all'interno dei fluidi. Infatti per loro natura le particelle tendono ad aggregare vanificando i vantaggi sperati.

Il primo problema da affrontare in questo lavoro consiste nel capire qual è la concentrazione di particelle, di surfattanti e le modalità di preparazione al fine di ottenere un fluido particolarmente stabile utilizzabile in un'applicazione sperimentale. Si sono analizzate varie condizioni di preparazione e varie concentrazioni sia di nanoparticelle che di surfattanti andando a valutare la stabilità dimensionale delle nanoparticelle grazie alla tecnica del Dynamic Light Scattering. Questa tecnica permette di correlare la dimensione delle nanoparticelle, definendo un diametro equivalente, rispetto al movimento Browniano che hanno all'interno del fluido.

La misura è volta a valutare, al trascorrere dei giorni di preparazione, la variazione della dimensione delle nanoparticelle. Per fare questo si sono considerate due condizioni di nanofluido: fluido statico e fluido agitato, misurando la dimensione media delle particelle nel campione. I campioni che presentavano dimensioni medie delle nanoparticelle "costanti" per

un numero maggiore di giorni si potevano ritenere stabili. Solitamente la stabilità di un nanofluido si verifica quando la misura della dimensione tra il primo e il trentesimo giorno dalla preparazione è all'incirca costante.

L'analisi di stabilità ha portato a selezionare due nanofluidi particolarmente stabili e dunque impiegabili in un impianto sperimentale. La dimensione media delle nanoparticelle maggiormente presenti è valutata essere all'incirca 130 nm. I due nanofluidi stabili contengono:

- 0.05 g/l di SWCNH e 0.005 g/l di SDS
- 0.25 g/l di SWCNH e 0.025 g/l di SDS.

Determinati i fluidi maggiormente stabili si sono eseguite le prove di viscosità al fine di valutarne il possibile impiego. Infatti, nel caso in cui la viscosità presenti dei valori eccessivamente elevati, il guadagno ottenuto dai possibili incrementi di conducibilità termica verrebbe vanificato dalla maggiore potenza impiegata per far circolare il fluido.

La misura di viscosità è stata effettuata grazie ad un reometro rotazionale in un intervallo di temperatura tra 30 e 70°C. Le misure, per entrambi i fluidi, non hanno evidenziato variazioni significative rispetto all'acqua. Inoltre, è stato riconosciuto il tipico comportamento newtoniano dell'acqua anche per il nanofluido. L'aggiunta di disperdente, che potrebbe far aumentare i valori di viscosità, non interviene in maniera significativa. L'applicabilità dei nanofluidi in un impianto già esistente è quindi possibile.

Il passo successivo è stato quello di misurare la conducibilità termica della sospensione al fine di valutarne eventuali variazioni rispetto all'acqua. Le misure sono state fatte a sei differenti valori di temperatura in un intervallo tra 10°C e 60°C ogni 10°C. Lo strumento impiegato utilizza il metodo dell'Hot Disk tramite la tecnica del Transient Plane-Source. Con questa tecnica, il sensore a forma di spirale funge sia da fonte di potenza termica sia da termoresistenza per individuare le variazioni di temperatura sul fluido necessarie a determinare la caratteristica d'interesse. I risultati mostrano delle deviazioni del nanofluido rispetto all'acqua non superiori al 3% e comunque inferiori all'incertezza dello strumento utilizzato. Le ridotte concentrazioni di nanoparticelle non influenzano quindi i valori di conducibilità rispetto al fluido base.

Per caratterizzare il comportamento di scambio termico, si misura il coefficiente di scambio termico convettivo utilizzando un apparato sperimentale. La sezione di misura è soggetta ad un flusso termico imposto e costituita da 8 punti di misura. In ogni posizione sono disposte 4 termocoppie che verranno utilizzate per calcolare il numero di Nusselt locale. Il

nanofluido analizzato sperimentalmente è quello contenente 0.05 g/l di SWCNH e 0.005 g/l di SDS. Si è analizzato il comportamento sotto diverse condizioni di deflusso, variando la velocità di rotazione della pompa. Si sono effettuate prove per diversi numeri di Reynolds, in particolare 2800, 4600, 6800, 7500 e 9000. Inizialmente si è valutata l'attendibilità delle misure valutando il comportamento dell'acqua e confrontandolo con delle correlazioni proposte in letteratura. Successivamente è stato analizzato il nanofluido alle stesse condizioni operative usate per l'acqua. Si sono valutate le condizioni di scambio termico calcolando il coefficiente di convezione e il numero di Nusselt. Per tutte le condizioni operative non si verificano variazioni rispetto all'acqua e quindi l'andamento dei due parametri calcolati aumenta all'aumentare del numero di Reynolds e rispecchia il tipico andamento caratteristico del fluido base.

Per verificare sperimentalmente le elevate caratteristiche di assorbimento sono state effettuate delle misure di assorbimento ottico presso il CNR-INO di Firenze. Le prove hanno preso in esame il nanofluido caratterizzato da una concentrazione di nanoparticelle di SWCNH pari a 0.05 g/l e 0.005 g/l di SDS. I risultati mostrano come non vi siano differenze significative tra i campioni, eccetto che per quello non omogeneizzato che è caratterizzato da valori inferiori di trasmittanza percentuale che testimoniano un assorbimento maggiore del nanofluido. Questi dati testimoniano la bontà del nanofluido scelto (campione omogeneizzato 15 minuti) come fluido vettore da impiegare nel collettore solare sperimentale a concentrazione. I risultati infatti riportano assorbimenti medi nel campo di lunghezze d'onda d'interesse del 60% ad una profondità di 2 mm dalla superficie. Questo vuol dire che aumentando la profondità del fluido coinvolto dalla radiazione i valori di assorbimento aumenteranno in maniera esponenziale in accordo con la legge di Lambert-Beer come testimoniano i calcoli effettuati su profondità di 3,4 e 10 mm sullo spettro caratteristico della radiazione solare (300-2400 nm).

Bibliografia

- [1] P.K.Nagarajan et al. «Nanofluids for solar collector: A Review,» *Energy Procedia*, pp. 2416-2434, 2014.
- [2] Wei Yu et al. «A Review on Nanofluids: Preparation, Stability Mechanisms, and Applications,» *Journals of Nanomaterials*, p. 17, 2012.
- [3] 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.
- [4] T. E. Müller et al. "Applications of Ionic Liquids in Science and Technology", RWTH Aachen University: InTech Europe, 2011.
- [5] Sujit Kumar Verma et al. «Progress of nanofluids application in solar collector: A review,» *Energy Conversion and Management*, n. 100, pp. 324-346, 2015.
- [6] 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.
- [7] Bo-Tao Zhang et al. «Application of carbon-based nanomaterials in sample preparation: a review,» *Analytica Chimica Acta*, n. 784, pp. 1-17, 2013.
- [8] S. Iijima et al. «Nano-aggregates of single-walled graphitic carbon nano-horns,» *Chemical physics letters*, pp. 165-170, 1999.
- [9] K. Murata et al. «Pore structure of single-wall carbon nanohorn aggregates,» *Chemical physics letter*, pp. 14-20, 2000.
- [10] Alibakhsh Kasaeian et al. «A review on the applications of nanofluids in solar energy systems,» *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, pp. 584-598, 2015.
- [11] E. Sani et al. «Carbon nanohorns-based nanofluids as direct sunlight absorbers,» *Optics Express*, vol. 18, n. 5, 2010.
- [12] E. Sani et al. «Potential of carbon nanohorn-based suspensions for solar thermal collectors,» *Solar Energy Materials & Solar Cells*, n. 95, pp. 2994-3000, 2011.
- [13] Qinbo He et al. «Experimental investigation on the efficiency of flat-plate solar collectors with nanofluids,» *Applied Thermal Engineering*, n. 88, pp. 165-171, 2015.
- [14] Ali Jabari Moghadam et al. «Effects of CuO/water nanofluid on the efficiency of a flat-

- plate solar collector,» *Experimental Thermal and Fluid Science*, n. 58, pp. 9-14, 2014.
- [15] Rehana Nasrin et al. «Heat transfer by nanofluids through a flat plate solar collector,» *Procedia Engineering*, n. 90, pp. 364-370, 2014.
- [16] Jee Joe Michael et al. «Performance of copper oxide/water nanofluid in a flat plate solar water heater under natural and forced circulations,» *Energy Conversion and Management*, n. 95, pp. 160-169, 2015.
- [17] Tooraj Tousefi et al. «An experimental investigation on the effect of Al₂O₃-H₂O nanofluid on the efficiency of flat-plate solar collectors,» *Renewable Energy*, n. 39, pp. 293-298, 2012.
- [18] Z. Said et al. «Energy and exergy efficiency of a flat plate solar collector using pH treated Al₂O₃ nanofluid,» *Journal of Cleaner Production*, pp. 1-12, 2015.
- [19] Tooraj Yousefi et al. «An experimental investigation on the effect of MWCNT-H₂O nanofluid on the efficiency of flat-plate solar collectors,» *Experimental Thermal and Fluid Science*, n. 39, pp. 207-212, 2012.
- [20] Z. Said et al. «Thermophysical properties of Single Wall Carbon Nanotubes and its effect on exergy efficiency of a flat plate solar collector,» *Solar Energy*, n. 115, pp. 757-769, 2015.
- [21] Saleh Salavati Meibodi et al. «Experimental investigation on the thermal efficiency and performance characteristics of a flat plate solar collector using SiO₂/EG-water nanofluids,» *International Communications in Heat and Mass Transfer*, n. 65, pp. 71-75, 2015.
- [22] Z. Said et al. «Performance enhancement of a Flat Plate Solar collector using Titanium dioxide nanofluid and Polyethylene Glycol dispersant,» *Journal of Cleaner Production*, n. 92, pp. 343-353, 2015.
- [23] Amirhossein Zamzamian et al. «An experimental study on the effect of Cu-synthesized/EG nanofluid on the efficiency of flat-plate solar collectors,» *Renewable Energy*, n. 71, pp. 658-664, 2014.
- [24] Zhongyang Luo et al. «Performance improvement of a nanofluid solar collector based on direct absorption collector (DAC) concepts,» *International Journal of Heat and Mass Transfer*, n. 75, pp. 264-271, 2014.
- [25] Himanshu Tyagi et al. «Predicted efficiency of a low-temperature nanofluid-based direct absorption solar collector,» *Journal of solar energy engineering*, vol. 131 (4), 2009.
- [26] Hemant Kumar Gupta et al. «Investigations on effect of Al₂O₃-H₂O nanofluid flow rate

- on the efficiency of direct absorption solar collector,» *Case Studies in Thermal Engineering*, n. 5, pp. 70-78, 2015.
- [27] S.M. Ladjevardi et al. «Applicability of graphite nanofluids in direct solar energy absorption,» *Solar Energy*, n. 94, pp. 327-334, 2013.
- [28] M. Karami et al. «Numerical Investigation of Nanofluid-based Solar Collectors,» *Material Science and Engineering*, n. 64, 2014.
- [29] P. Otanicar et al. «Nanofluid-based direct absorption solar collector,» *Journal of a renewable and sustainable energy*, n. 2, 2010.
- [30] M. Karami et al. «Experimental investigation of CuO nanofluid-based Direct Absorption Solar Collector for residential applications,» *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, n. 52, pp. 793-801, 2015.
- [31] S. Delfani et al. «Performance characteristics of a residential-type direct absorption solar collector using MWCNT nanofluid,» *Renewable Energy*, n. 87, pp. 754-764, 2016.
- [32] Salma Parvin et al. «Heat transfer and entropy generation through nanofluid filled direct absorption solar collector,» *International Journal of Heat and Mass Transfer*, n. 71, pp. 386-395, 2014.
- [33] Seung-Hyun Lee et al. «Efficiency of a volumetric receiver using aqueous suspensions of multi-walled carbon nanotubes for absorbing solar thermal energy,» *International Journal of Heat and Mass Transfer*, n. 80, pp. 58-71, 2015.
- [34] M. A. Sabiha et al., «Progress and latest developments of evacuated tube solar collectors,» *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, n. 51, pp. 1038-1054, 2015.
- [35] H. Kym et al., «Theoretical investigation of the efficiency of a U-tube solar collector using various nanofluids,» *Energy*, n. 94, pp. 497-507, 2016.
- [36] Y. Tyagi et al. «Effects of thermal performance of enclosed-type evacuated U-tube solar collector with multi-walled carbon nanotube/water nanofluid,» *Renewable Energy*, n. 83, pp. 463-473, 2015.
- [37] D. Ryan «Malvern-Zetasizer-LS ResearchGate,» [Online]. Available: www.researchgate.net/file.PostFileLoader.html. [Consultato a novembre 2015].
- [38] Malvern, «Manual: Zetasizer Nano User Manual,» Aprile 2013. [Online]. Available: http://www.chem.uci.edu/manuals/Malvern_Zetasizer_ZS_DLS_user_manual.pdf. [Consultato a Novembre 2015].
- [39] V. Signor. UNITN, «Potenziale Z,» 2009. [Online]. Available: <http://www.sglavo.it/Contacts/STMC/AA10-11/lez06a.pdf>. [Consultato a Novembre

- 2015].
- [40] M. Guidotti «Potenziale Z,» 2003. [Online]. Available: <http://www.galenotech.org/potzeta.htm>. [Consultato a Novembre 2015].
- [41] UNICA «Electrophoretic Light Scattering,» [Online]. Available: <http://people.unica.it/andreasalis/files/2012/03/ELS-Esper.1-e-21.pdf>. [Consultato a Novembre 2015].
- [42] Sergio Bobbo et al. «Viscosity of water based SWCNH and TiO₂ nanofluids,» *Experimental Thermal and Fluid Science*, n. 36, pp. 65-71, 2012.
- [43] R. Lapasin «Reometria - Studenti del dipartimento di ingegneria di Trieste,» [Online]. Available: studenti.di3.units.it/Reologia/6%20Reometria.pdf. [Consultato a dicembre 2015].
- [44] L. Colla, "*Experimental characterization of nanofluids as heat transfer media*", Padova-ITC CNR.
- [45] W. Lemmon et al. «NIST Standard Reference Database 23, Reference Fluid Thermodynamic and Transport Properties (REFPROP), version 9.0,» National Institute of Standards and Technology, 2010.
- [46] A. Einstein, in *Annalen der Physik*, 1906, pp. 289-306.
- [47] H.C. Brinkman, «The viscosity of concentrated suspensions and solutions,» *Journal of Chemical Physics*, vol. 20, n. 4, pp. 571-581, 1952.
- [48] G. Batchelor, «The effect of Brownian motion on the bulk stress in a suspension of spherical particles,» *Journal of Fluid Mechanics*, n. 83, pp. 97-117, 1977.
- [49] E. E. Michaelides, *Nanofluidics - Thermodynamic and transport properties*, Fort Worth, TX, USA: Springer, 2014.
- [50] R. B. Kenneth E. Wilkes, *Thermal Conductivity 23*, Lancaster, Pennsylvania USA: Technomic, 1996.
- [51] «Advantageous transient pulse source (ATPS) technique for multiple thermal properties measurement,» [Online]. Available: <http://pr.hec.gov.pk/chapters/2207-4.pdf>. [Consultato a Novembre 2015].
- [52] J. Maxwell, *A Treatise on Electricity and Magnetism*, Dove Publications, 1954.
- [53] D. Bruggeman, «Berechnung verschiedener physikalischer konstanten von heterogenen Substanzen,» *Annalen der Physik*, vol. 416, n. 7, pp. 636-664, 1935.

- [54] R.L. Hamilton et al. «Thermal conductivity of heterogeneous two-components systems,» *Industrial & Engineering Chemistry Fundamentals*, pp. 182-191, 1962.
- [55] R. Wasp E.J et al. "Solid–liquid flow:slurry pipeline transpor (Pumps, valves, mechanical equipment, economics)", 1977.
- [56] W.H.Azmi et al. «The enhancemen to feffective thermal conductivity and effective dynamic viscosity of nanofluids - A review,» *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, n. 53, pp. 1046 - 1058, 2016.
- [57] Laura Colla et al. «Characterization and Simulation of the Heat Transfer Behaviour of Water-Based ZnO Nanofluids,» *Journal of Nanoscience and Nanotechnology*, n. 14, pp. 1-11, 2014.
- [58] V. Gnielinski, «New equations for heat and mass transfer in turbulent pipe and channel flow,» *International Journal of Chemical Engineering*, n. 16, pp. 359-368, 1976.
- [59] S. Petukhov et al. «To the question of heat transfer in turbulent pipe flow of liquids in tubes (Zur Frage des Wärmeübergangs bei turbulenter Strömung von Flüssigkeiten in Rohren),» *Teploenergetika*, n. 4, p. 63, 1958.
- [60] P. I. LLoid, «Lambda 800/900 user's guide,» Shelton, Ottobre 2001.
- [61] Laura Fedele et al. «Experimental stability analysis of different water-based nanofluids,» *Nanoscale Research Letters*, 2011.
- [62] L. Mattarolo, Alberto Cavallini, *Termodinamica applicata*, Padova: Cleup Editore, 1992.
- [63] Doohyun Kim et al. «Convective heat transfer characteristics of nanofluids under laminar and turbulent flow conditions,» *Current Applied Physics*, n. 9, pp. 119-123, 2009.

Indice tabelle

Tabella 1: quantitativi di gas inquinanti durante la produzione dei collettori e risparmio di emissioni con l'utilizzo [10]	14
Tabella 2: fluidi analizzati [11]	15
Tabella 3: campioni analizzati per analisi di stabilità	59
Tabella 4: risultati della misura con DLS del campione "statico" con 0.05 g/l di SWCNH senza surfattante	62
Tabella 5: risultati della misura con DLS dei campioni nella condizione "statico" e "agitato" con 0.05 g/l di SWCNH e 0.005 g/l di SDS omogeneizzati 0 minuti	64
Tabella 6: risultati della misura con DLS dei campioni nella condizione "statico" e "agitato" con 0.05 g/l di SWCNH e 0.005 g/l di SDS omogeneizzati 15 e 30 minuti	65
Tabella 7: risultati della misura con DLS dei campioni nella condizione "statico" e "agitato" con 0.05 g/l di SWCNH e 0.005 g/l di SDS omogeneizzati 45 e 60 minuti	66
Tabella 8: risultati della misura con DLS dei campioni "agitati" contenenti 0.05 g/l di SWCNH e 0.025 g/l di SDS	71
Tabella 9: risultati della misura con DLS dei campioni in condizione "statica" e "agitata" contenenti 0.05 g/l di SWCNH e 0.005 g/l di CTAB omogeneizzati 0 minuti	73
Tabella 10: risultati della misura con DLS dei campioni in condizione "statica" e "agitata" contenenti 0.05 g/l di SWCNH e 0.005 g/l di CTAB omogeneizzati 15 e 30 minuti	74
Tabella 11: risultati della misura con DLS dei campioni in condizione "statica" e "agitata" contenenti 0.05 g/l di SWCNH e 0.005 g/l di CTAB omogeneizzati 45 e 60 minuti	75
Tabella 12: risultati della misura con DLS dei campioni in condizione "agitata" contenenti 0.05 g/l di SWCNH e 0.01 g/l di CTAB	76
Tabella 13: risultati della misura con DLS dei campioni in condizione "statica" e "agitata" contenenti 0.25 g/l di SWCNH e 0.025 g/l di SDS omogeneizzato 0 minuti	77
Tabella 14: risultati della misura con DLS dei campioni in condizione "statica" e "agitata" contenenti 0.25 g/l di SWCNH e 0.025 g/l di SDS omogeneizzato 60 minuti	78
Tabella 15: misura della viscosità per l'acqua e confronto con il valore di Refprop per 3 temperature.....	81
Tabella 16: viscosità a 30°C per i due fluidi contenenti 0.05 g/l di SWCNH con 0.005 g/l di SDS e 0.25 g/l di SWCNH con 0.025 g/l di SDS.....	82
Tabella 17: viscosità a 50°C per i due fluidi contenenti 0.05 g/l di SWCNH e 0.25 g/l di SWCNH	83

Tabella 18: viscosità valutata con un valore di shear rate pari a 820 1/s per acqua, con 0.05 g/l di SWCNH e 0.005 g/l di SDS e con 0.25 g/l di SWCNH e 0.025 g/l di SDS	84
Tabella 19: valori di viscosità forniti dalle correlazioni proposte da Einstein, Brinkman e Batchelor per i due nanofluidi contenuti 0.05 g/l di SWCNH con 0.005 g/l di SDS e 0.25 g/l di SWCNH con 0.025 g/l di SDS	85
Tabella 20: valori di conducibilità e diffusività del nanofluido contenente 0.05 g/l di SWCNH e valori di conducibilità e diffusività ricavati da Refprop per l'acqua [45]	87
Tabella 21: valori delle correlazioni proposte da Maxwell e Wasp per la conducibilità per il campione contenente 0.05 g/l di SWCNH	88
Tabella 22: numeri di Nusselt per i dati sperimentali sull'acqua e per le correlazioni con Re 2800, 6800 e 9000	92
Tabella 23: misure effettuate per nanofluido contenente 0.05 g/l di SWCNH e per l'acqua con numeri di Re pari a 2800, 6800 e 9000	94
Tabella 24: misure effettuate per nanofluido contenente 0.05 g/l di SWCNH per altre due condizioni operative	95

Indice figure

Figura 1: conducibilità termica.....	7
Figura 2: azione dei surfattanti sulla particella [2].....	9
Figura 3: schema funzionale di un omogeneizzatore [5]	10
Figura 4: schema funzionale del sistema ball milling [6]	10
Figura 5: nanomateriali di carbonio [7].....	11
Figura 6: nanocorni di carbonio e fiore Dahlia da cui prende il nome, struttura del corno [9] 12	
Figura 7: irradianza spettrale	14
Figura 8: trasmittanza in funzione della lunghezza d'onda per varie concentrazioni di SWCNH [11]	16
Figura 9: frazione d'energia immagazzinata [11]	17
Figura 10: collettore piano vetrato	18
Figura 11: efficienza al variare della frazione volumetrica [13]	19
Figura 12: efficienza del collettore al variare dei parametri operativi [16].....	21
Figura 13: andamento dell'efficienza in un collettore solare piano al variare del fluido termovettore [17].....	21
Figura 14: andamento dell'efficienza al variare della concentrazione di nanoparticelle senza l'utilizzo di surfattanti [19]	22
Figura 15: efficienza del sistema con l'utilizzo di MWCNT allo 0.2% in peso rispetto all'utilizzo di acqua con e senza surfattante [19].....	23
Figura 16: confronto fra le resistenze termiche tra collettori tradizionali e collettori DAC [10]	25
Figura 17: schema di un elemento ad assorbimento diretto DAC [24]	26
Figura 18: radiazione all'interno del nanofluido (b2) 0.01 vol% grafite, (c2) 0.5 vol% Al ₂ O ₃ [24]	26
Figura 19: andamento delle temperature al variare della concentrazione del nanofluido per diverse altezze y [3].....	27
Figura 20: analisi delle temperature utilizzando SWCNH [28]	28
Figura 21: efficienza in funzione della concentrazione di nanoparticelle [28]	29
Figura 22: andamento dell'efficienza al variare della frazione volumetrica per le nanoparticelle analizzate [29].....	30
Figura 23: (a) efficienza al variare della portata, (b) efficienza al variare della concentrazione di CuO [30].....	31

Figura 24: andamento dell'efficienza al variare della concentrazione di MWCNT con una portata di 72 l/h [31].....	31
Figura 25: efficienza del collettore a tubi evacuati per diversi nanofluidi analizzati [35].....	33
Figura 26: rappresentazione del diametro idrodinamico dh [37].....	36
Figura 27: schematizzazione sistema DLS [38].....	37
Figura 28: andamento della funzione di correlazione [38].....	38
Figura 29: distribuzione d'intensità fornita dal software DLS.....	38
Figura 30: nanosizer Zetasizer nano ZS della Malvern.....	39
Figura 31: andamento del potenziale elettrico riscontrabile sulla superficie di una particella [40].....	40
Figura 32: andamento del potenziale ζ in funzione del pH [41].....	40
Figura 33: sensore kapton con raggio si 2mm.....	46
Figura 34: andamento della temperatura registrata dal sensore [50].....	47
Figura 35: conduttivimetro Hot Disk TPS 2500 S.....	49
Figura 36: schema costruttivo apparato sperimentale per la determinazione del coefficiente di scambio convettivo [57].....	52
Figura 37: posizionamento delle termocoppia lungo la circonferenza del tubo [44].....	53
Figura 38: disegno della sezione di misura [44].....	54
Figura 39: campioni senza surfattante dopo 2 giorni dalla preparazione: da sinistra i campioni con 0-15-30-45-60 min di omogeneizzazione.....	62
Figura 40: andamento del diametro idrodinamico dei campioni con 0.05 g/l di SWCNH senza surfattante.....	63
Figura 41: dati forniti dal software DLS del campione omogeneizzato 15 min in condizione statica con 0.05 g/l di SWCNH senza surfattanti.....	63
Figura 42: andamento della dimensione media delle nanoparticelle nei campioni contenenti 0.05 g/l di SWCNH e 0.005 g/l di SDS al primo giorno dalla preparazione.....	67
Figura 43: campione con 0.05 g/l di SWCNH e 0.005 g/l di SDS non omogeneizzato al diciottesimo giorno dalla preparazione.....	67
Figura 44: andamento della dimensione media delle nanoparticelle nei campioni "agitati" contenenti 0.05 g/l di SWCNH e 0.005 g/l di SDS in funzione dei giorni dalla preparazione al variare del tempo di omogeneizzazione.....	68
Figura 45: andamento della dimensione media delle nanoparticelle nei campioni "agitati" omogeneizzati 15 e 60 min.....	68

Figura 46: dati forniti dal software DLS del campione omogeneizzato 15 min in condizione agitata con 0.05 g/l di SWCNH e 0.005 g/l di SDS	69
Figura 47: dati forniti dal software DLS del campione omogeneizzato 60 min in condizione agitata con 0.05 g/l di SWCNH e 0.005 g/l di SDS	69
Figura 48: a sinistra campioni dopo 2 giorni dalla preparazione con 0-15-30-45-60 min di omogeneizzazione, a destra i campioni dopo 52 giorni dalla preparazione con 0-15-30-45-60 min di omogeneizzazione.....	70
Figura 49: risultati ottenuti con DLS tra il campione contenente 0.05 g/l di SWCNH e 0.005 g/l di SDS e il campione contenente 0.05 g/l di SWCNH con 0.025 g/l di SDS omogeneizzati 15 min.....	72
Figura 50: risultati ottenuti con DLS tra il campione contenente 0.05 g/l di SWCNH e 0.005 g/l di SDS e il campione contenente 0.05 g/l di SWCNH e 0.025 g/l di SDS omogeneizzati 60 min.....	72
Figura 51: risultati ottenuti con DLS con il campione contenente 0.25 g/l di SWCNH con 0.025 g/l di SDS al variare del tempo di omogeneizzazione in condizione "agitata"	79
Figura 52: confronto tra i risultati ottenuti con DLS dei campioni contenenti 0.05 g/l di SWCNH con 0.005 g/l di SDS e 0.25 g/l di SWCNH con 0.025 g/l di SDS omogeneizzati 15 min in condizione "agitata"	79
Figura 53: cuvette utilizzate per la misura, a sinistra campione con 0.05 g/l di SWCNH con 0.005 g/l di SDS e a destra 0.25 g/l di SWCNH con 0.025 g/l di SDS in condizione statica ..	79
Figura 54: confronto di viscosità fra valore misurato e valore dato da Refprop per l'acqua...	82
Figura 55: viscosità a 30°C dei tre fluidi analizzati: Acqua, 0.05 g/l di SWCNH con 0.005 g/l di SDS e 0.25 g/l di SWCNH con 0.025 g/l di SDS.....	83
Figura 56: confronto di viscosità a 30°C e 50°C per i due fluidi contenenti 0.05 g/l di SWCNH con 0.005 g/l di SDS e 0.25 g/l di SWCNH con 0.025 g/l di SDS	84
Figura 57: viscosità al variare della temperatura per l'acqua, 0.05 g/l di SWCNH con 0.005 g/l di SDS e 0.25 g/l di SWCNH con 0.025 g/l di SDS.....	85
Figura 58: viscosità misurata e risultati delle correlazioni proposte al variare della temperatura per il fluido contenente 0.25 g/l di SWCNH con 0.025 g/l di SDS	86
Figura 59: conducibilità misurata del nanofluido contenente 0.05 g/l di SWCNH e 0.005 g/l di SDS e valori dell'acqua forniti da Refprop.....	88
Figura 60: conducibilità misurata del nanofluido contenente 0.05 g/l di SWCNH e 0.005 g/l di SDS e valori calcolati con le correlazioni di Maxwell e Wasp	89

Figura 61: numero di Nusselt per l'acqua con Re circa 2800 temperatura d'ingresso 40°C e 400W	91
Figura 62: numero di Nusselt per l'acqua con Re circa 6800 temperatura d'ingresso 40°C e 500W	91
Figura 63: numero di Nusselt per l'acqua con Re circa 9000 temperatura d'ingresso 40°C e 600W	91
Figura 64: numero di Nusselt calcolato tramite le correlazioni in funzione del Numero sperimentale	93
Figura 65: andamento del numero di Nusselt per le condizioni operative studiate	96
Figura 66: andamento del coefficiente di scambio termico convettivo al variare della portata per nanofluido contenente 0.05 g/l di SWCNH e per l'acqua	96
Figura 67: trasmittanza % in funzione della lunghezza d'onda incidente rispetto all'aria per i campioni contenenti 0.05 g/l di SWCNH e per tutti i tempi di omogeneizzazione	97
Figura 68: trasmittanza % rispetto all'aria del campione contenente 0.05 g/l di SWCNH omogeneizzato 15 minuti	98
Figura 69: coefficiente d'estinzione del campione omogeneizzato 15 minuti contenente 0.05 g/l di SWCNH	99
Figura 70: trasmittanza % misurata e calcolata rispetto all'acqua sul campione contenente 0.05 g/l di SWCNH	99
Figura 71: assorbanza stimata % in funzione della lunghezza di propagazione	100

Ringraziamenti

Non mi sembra vero ma sono ormai giunto al termine del mio percorso di studi universitari. I 6 anni di studio sono passati in un attimo ed ora mi attende una nuova avventura. Durante questo cammino ho potuto conoscere molte persone sia nella mia città, Verona, sia nella "grande" città universitaria di Padova.

Volevo ringraziare coloro che mi hanno permesso di terminare il mio percorso offrendomi la possibilità di svolgere la tesi. Ringrazio il prof. Del Col che mi ha dato l'opportunità di svolgere la tesi in un ambiente diverso dall'università nei laboratori del CNR di Padova, esperienza per me nuova ed entusiasmante.

Ringrazio quindi le magnifiche persone che ho conosciuto durante i miei mesi di lavoro: Laura C., Laura F., Sergio, Mauro, Stefano, David, Anna e Antonella con i quali ho trascorso bellissimi momenti e con i quali ho potuto arricchire sia le mie conoscenze scientifiche che umane. In particolare ringrazio Laura C. la mia paziente e fondamentale correlatrice che mi ha sempre aiutato, supportato e incoraggiato durante le prove svolte nel laboratorio e ha sempre risposto alle mie innumerevoli domande e Laura F., indispensabile e instancabile coordinatrice durante il mio lavoro, che ha sempre fatto di tutto per aiutarmi a terminarlo. Ringrazio Agresti Filippo e Sani Elisa che hanno speso del tempo per la preparazione e misurazione dei nanofluidi a me necessari.

Volevo ringraziare la fondamentale presenza dei miei genitori, di mia sorella, di mio cognato e della mia nipotina che mi hanno sempre appoggiato e esortato nelle mie scelte di vita e di studio incoraggiandomi in tutti quei momenti di difficoltà che ho incontrato durante il percorso e per tutti i consigli che ogni giorno mi danno.

Volevo ringraziare i miei nonni che mi hanno sempre reso felice e mi hanno sempre dimostrato il loro amore e che penso come possano essere orgogliosi, anche se non ci sono più, della conclusione del mio percorso di studi.

Volevo ringraziare tutti i "butei" (per non dimenticare nessuno non faccio il lungo elenco :-)) con i quali ho passato gran parte dei momenti di svago e di festa durante tutti questi anni e con i quali spero di continuare l'amicizia che ormai dura da molto tempo.

Volevo ringraziare i miei colleghi di studio della triennale e della magistrale Omar, Anselmi, Magro, Menini, Lorenzo, Emanuele, ecc..... con i quali ho passato le innumerevoli ore di studio che mi hanno permesso di superare gli esami più temuti.

Ringrazio i coinquilini che ho avuto durante gli ultimi due anni trascorsi a Padova: Luca, Xavier, Marco, Gianmarco, Nicolò e Gianfelice con i quali è sempre un piacere chiacchierare e trascorrere la fine delle giornate dopo le ore di studio.

Ringrazio tutti i miei familiari e cugini che ad ogni rimpatriata estiva si interessavano del mio percorso. GRAZIE!!!