

Priprema i stabilnost nanofluida u niskotemperaturnom eutektičkom otapalu

Povodnik, Dora

Undergraduate thesis / Završni rad

2021

Degree Grantor / Ustanova koja je dodijelila akademski / stručni stupanj: **University of Zagreb, Faculty of Chemical Engineering and Technology / Sveučilište u Zagrebu, Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije**

Permanent link / Trajna poveznica: <https://urn.nsk.hr/urn:nbn:hr:149:013791>

Rights / Prava: [In copyright](#)/[Zaštićeno autorskim pravom.](#)

Download date / Datum preuzimanja: **2024-07-17**



Repository / Repozitorij:

[Repository of Faculty of Chemical Engineering and Technology University of Zagreb](#)



SVEUČILIŠTE U ZAGREBU

FAKULTET KEMIJSKOG INŽENJERSTVA I TEHNOLOGIJE

SVEUČILIŠNI PREDDIPLOMSKI STUDIJ

Dora Povodnik

ZAVRŠNI RAD

Zagreb, srpanj 2021.

SVEUČILIŠTE U ZAGREBU

FAKULTET KEMIJSKOG INŽENJERSTVA I TEHNOLOGIJE

SVEUČILIŠNI PREDDIPLOMSKI STUDIJ

Dora Povodnik

PRIPREMA I STABILNOST NANOFLUIDA U
NISKOTEMPERATURNOM EUTETIČKOM OTAPALU

ZAVRŠNI RAD

Voditelj rada: Prof.dr.sc. Jasna Prlić Kardum

Članovi ispitnog povjerenstva:

Prof. dr. sc. Jasna Prlić Kardum

Prof. dr. sc. Aleksandra Sander

v. pred. dr. sc. Lidija Furač

Zagreb, srpanj 2021.

*Zahvaljujem se mentorici prof. dr. sc. Jasni Prlić-Kardum i asistentici mag.ing.cheming.
Anamariji Mitar na pomoći pri pisanju završnog rada.*

Zahvaljujem se obitelji i prijateljima na podršci i strpljenju na ovom dugom putu do diplome.

SADRŽAJ

| | |
|---|-----------|
| SAŽETAK | 5 |
| ABSTRACT | 6 |
| 1. UVOD | 1 |
| 2. TEORIJSKI DIO | 2 |
| 2.1. NISKOTEMPERATURNNA EUTEKTIČKA OTAPALA..... | 2 |
| 2.1.1 <i>Povijest niskotemperaturnih eutektičkih otapala</i> | 3 |
| 2.1.2 <i>Priprema eutektičkih otapala</i> | 4 |
| 2.1.3. <i>Svojstva DES-a</i> | 6 |
| 2.1.3.1. Površinska napetost | 6 |
| 2.1.3.2. Gustoća | 6 |
| 2.1.3.3. Viskoznost | 7 |
| 2.1.3.4. Električna vodljivost | 7 |
| 2.1.3.5. Talište..... | 7 |
| 2.1.3.6. Kiselost..... | 8 |
| 2.1.3.7. Toplinska vodljivost..... | 9 |
| 2.1.4. <i>Primjena</i> | 9 |
| 2.2. NANOSUSPENZIJE | 10 |
| 2.2.1. <i>Zašto nanosuspenzije?</i> | 11 |
| 2.2.2. <i>Priprema nanosuspenzija</i> | 11 |
| 2.2.2.1. Metode u jednom koraku | 11 |
| 2.2.2.2. Metode u dva koraka | 11 |
| 2.2.3. <i>Svojstva NS-a</i> | 12 |
| 2.2.3.1. Toplinska vodljivost..... | 12 |
| 2.2.3.2. Specifični toplinski kapacitet,..... | 13 |
| 2.2.3.3. Viskoznost, η | 14 |
| 2.2.4 <i>Stabilnost nanosuspenzije</i> | 15 |
| 3. METODIKA | 17 |
| 3.1. SVRHA RADA | 17 |
| 3.2. MATERIJAL | 17 |
| 3.3. PRIPREMA NANOSUSPENZIJA | 17 |
| 3.3.1. <i>Priprema DES-a</i> | 17 |
| 3.3.2. <i>Priprema nanosuspenzija</i> | 18 |
| 3.3.3. <i>Metode određivanja stabilnosti nanosuspenzija</i> | 19 |
| 3.3.4 <i>Određivanje fizikalno-kemijskih svojstava DES-a i NS-a</i> | 20 |
| 3.3.5. <i>Određivanje toplinski svojstava NS-a</i> | 23 |
| 4. REZULTATI I RASPRAVA | 24 |
| 4.1. REZULTATI ZA ODREĐIVANJE STABILNOSTI NS-A | 25 |
| 4.2. FIZIKALNO-KEMIJSKA SVOJSTVA DES-A I NS | 30 |
| 4.3. REZULTATI ZA ODREĐIVANJE TOPLINSKIH SVOJSTAVA NS-A | 32 |
| 5. ZAKLJUČAK | 34 |
| 6. POPIS SIMBOLA | 35 |
| 7. LITERATURA | 36 |

SAŽETAK

Nanosuspenzije sačinjene od nanočestica raspršenih u eutektičkim otapalima aktualna su tema znanstvenih istraživanja – zbog potencijalne primjene u industrijskoj proizvodnji. Pripremom stabilne nanosuspenzije postiže se povećana toplinska vodljivost što dovodi do smanjenja utrošene energije, a time i do smanjenja utjecaja na okoliš. Za uspješnu primjenu nanosuspenzija u industriji ključna je njihova stabilnost odnosno sprječavanje aglomeracije i sedimentacije kroz duži vremenski period.

U ovom radu pripremljena je nanosuspenzija u niskotemperaturnom eutektičkom otapalu te je ispitana njena stabilnost. Nanosuspenzija je pripremljena raspršivanjem Al_2O_3 u niskotemperaturnom eutektičkom otapalo pripremljenom od tetrabutylamonijeva bromida i mravlje kiseline u omjeru 1:1. Stabilnost pripremljenog nanofluida ispitana je metodom centrifugiranja, vizualnom metodom, metodom mikroskopiranja, te metodom raspodjele veličine čestica. Kao bitna svojstva nanosuspenzija određena su i toplinska svojstva pripremljenog nanofluida. Također zbog potencijalne primjene nanosuspenzije u procesima kapljevinske ekstrakcije određena su i fizikalno-kemijska svojstva pripremljenog niskotemperaturnog eutektičkog otapala i nanosuspenzije.

Korištene metode pokazale su da je pripremljena nanosuspenzija stabilna, a do pojave sedimentacije dolazi nakon 60 dana. Toplinska svojstva nanofluida su se smanjila s vremenom što se također može pripisati agregaciji nanočestica te sedimentaciji.

ABSTRACT

Nanosuspensions composed of nanoparticles dispersed in eutectic solvents are a very current topic of scientific research, due to their cost and environmental friendliness. Nanosuspensions have a great potential for application in industrial production. Due to their increased thermal conductivity there is a reduction in energy consumption, and thus a reduction in environmental impact and reduced production costs. The key to the successful application of nanosuspensions in the industry is their stability, ie the absence of sedimentation or agglomeration over a longer period of time.

In this work, a nanofluid in a deep eutectic solvent was prepared and its stability was examined. The nanofluid was prepared by dispersing Al_2O_3 in a deep eutectic solvent prepared from tetrabutylammonium bromide and formic acid in a ratio of 1: 1. The stability of the prepared nanofluid was examined by centrifugation, visual method, microscopy method, and particle size distribution method. The thermal properties and physicochemical properties of the prepared nanofluid were also determined as important properties of nanosuspensions.

The methods used showed that the prepared nanosuspension is stable, and sedimentation occurred after 60 days. The thermal properties of nanofluids have decreased over time, which can be attributed to nanoparticle aggregation and sedimentation.

1. UVOD

Održivi razvoj sve je važnija tema u današnje doba velike industrijalizacije i modernizacije društva. Samim tim održiva otapala postala su sve češća tema znanstvene zajednice i kemijske industrije. Uporaba klasičnih organskih otapala ima veliki utjecaj na klimatske promjene, onečišćenje okoliša i potrošnju energetske resursa. Uklanjanje otapala u procesima veliki je problem ne samo zbog potrošnje energije, nego i zbog ekonomske neisplativosti. Također, gubitak otapala može dovesti do velikog onečišćenja okoliša organskim spojevima. Zbog toga se posljednjih godina počinju koristiti zelena odnosno održiva otapala kao što su ionska i eutektička otapala[1].

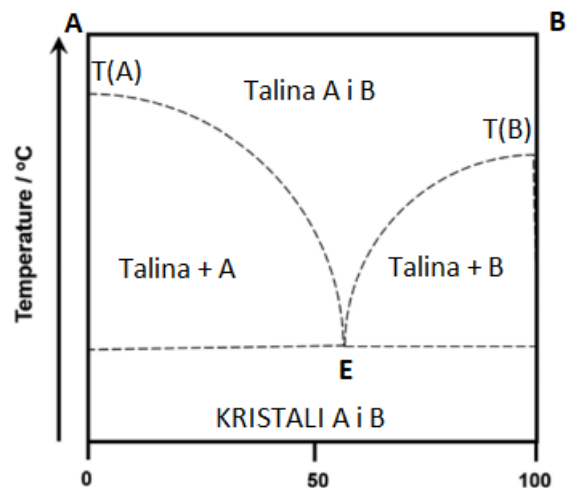
Razvojem novih znanstvenih metoda i napretkom tehnologije došlo je do uspješne pripreme nanosuspenzija koje su se pokazale kao bolji medij za prijenos tvari i energije od čistih otapala. Drugim riječima zamjenom klasičnih otapala nanosuspenzijama moguće je doći do značajnih energetske uštede u industrijskim procesima, a samim tim i do smanjenja utjecaja na okoliš. Osim uštede energetske resursa, nanosuspenzije smanjuju utjecaj na okoliš time što su pripravljene od netoksičnih, sigurnih i biorazgradivih tvari za razliku od klasičnih industrijskih otapala. Osnovni uvjet primjene nanosuspenzija u industriji je njihova stabilnost. Pod stabilnost nanosuspenzije podrazumijeva se njihova sposobnost da zadrže homogenost kroz duži vremenski period, sprječavanje stvaranja aglomerata i sedimentacije suspendiranih čestica.

U ovom radu određivala se stabilnost nanosuspenzije pripravljene raspršivanjem Al_2O_3 u niskotemperaturnom eutektičkom otapalu pripravljenom od tetrabutilamonijeva bromida (TBAB) i mravlje kiseline (MK) u omjeru 1:1. Stabilnost se određivala vizualnom metodom, metodom centrifugiranja, metodom mikroskopiranja i metodom raspodjele veličine čestica. Zbog velike važnosti u procesima, također su određena toplinska svojstva ispitivane nanosuspenzije.

2. TEORIJSKI DIO

2.1. Niskotemperaturna eutektička otapala

Niskotemperaturna eutektička otapala (eng. *deep eutectic solvents*, DES) su smjese dviju ili više krutina ili kapljevina koje kada se pomiješaju u odgovarajućem omjeru tvore otopine koje su stabilne homogene kapljevine na sobnoj temperaturi. Te stabilne homogene kapljevine imaju nižu točku tališta od komponenata koje ju čine. Razlog tome su vodikove veze koje nastaju interakcijom elektron donora i elektron acceptora. (slika 1.). DES se priprema od netoksičnih, sigurnih, jeftinih i biorazgradivih tvari koje su sklone stvaranju vodikovih veza, a tijekom procesa nema nastajanja otpada i nusprodukata.[1]



Slika 1. Fazni dijagram eutektičke smjese[2]

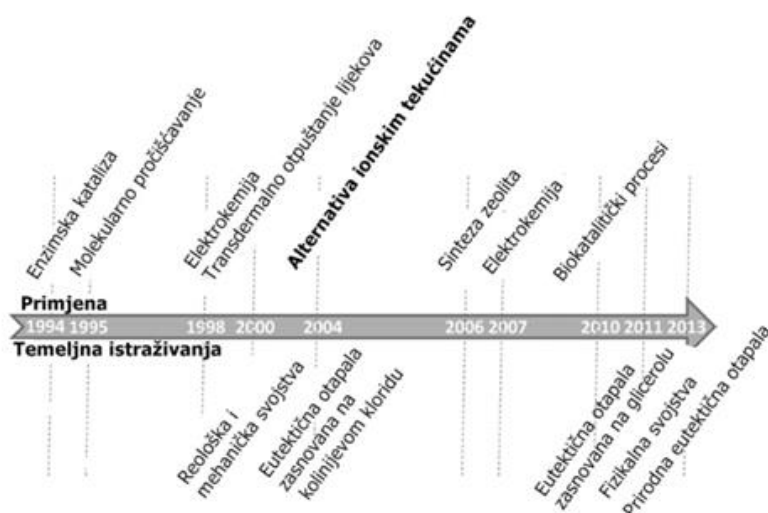
Danas se zbog mnogih zajedničkih fizikalno-kemijskih karakteristika DES-ovi naširoko priznaju kao četvrta klasa ionskih kapljevina (eng. *ionic liquids*, IL), ali ipak treba naglasiti da su to dvije različite vrste otapala. DES za razliku od IL-a, mogu sadržavati različite katione i anione. DES s obzirom na kemijska svojstva komponenata koje ga čine su smjese Lewis-ovih ili Brønsted-ovih kiselina i baza. Karakterizira ih velika depresija točke tališta, zbog toga se nalaze u tekućem stanju na temperaturama nižim od 150°C. Veliki broj DES-ova su kapljevine na temperaturama nižim od 70 °C. Smatra se da je razlog velikog sniženja točke tališta delokalizacija naboja[2] koji je posljedica stvaranja vodikovih veza između komponenti DES-a. Dodatna usporedba fizikalnih svojstava IL-a i DES-a prikazana je u tablici 1. [3]

Tablica 1. Usporedba fizikalnih svojstava IL-a i DES-a[3]

| IL | DES |
|---|---|
| Sastoje se od iona | Sastoje se od HBA i HBD koji mogu, ali ne moraju nužno biti ioni |
| Spojevi od kojih se sastoje mogu biti toksični ili ne biorazgradivi | Sastoje se od biorazgradivih spojeva koji nemaju štetan utjecaj na ljude i okoliš |
| Skupa i složena priprema | Jeftiniji od IL-a; mogu se regenerirati |
| Velika viskoznost | Viskoznost se može optimizirati ovisno o potrebama procesa |
| Vodljivost: srednja do visoka | Visoka vodljivost |

2.1.1 Povijest niskotemperaturnih eutektičkih otapala

90-ih godina prošlog stoljeća istraživala se primjena DES-a u područjima enzimske katalize, elektrokemije, poboljšanja apsorpcije djelatne tvari kroz kožu i molekularnog pročišćavanja. Navedena istraživanja se smatraju temeljnima za daljnji razvoj DES-a.



Slika 2. Povijesna lentarica razvoja i primjene eutektičkih otapala[1]

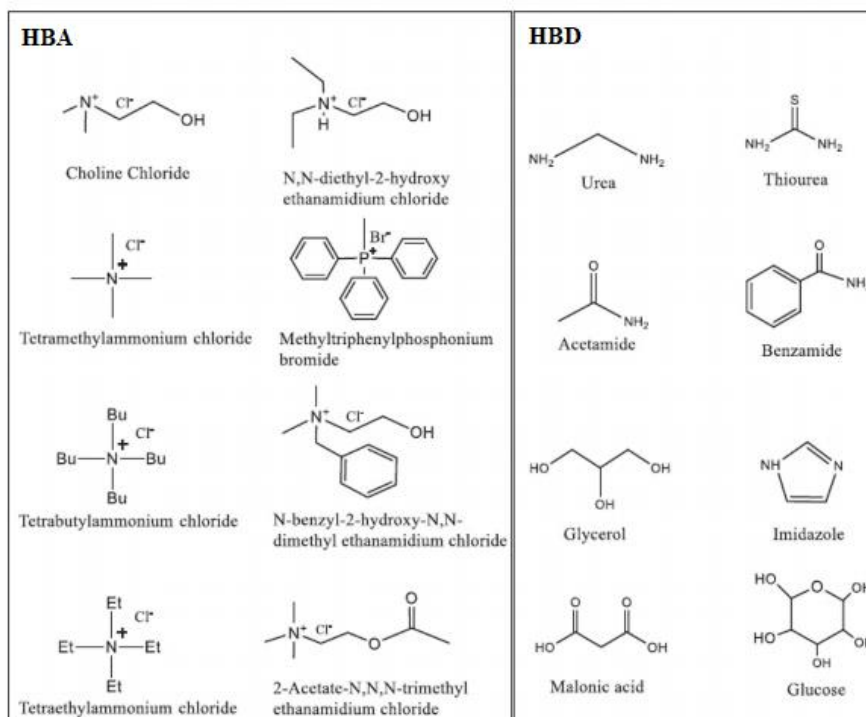
DES i mogućnost njegove šire primjene prvi put se spominje 2001. godine u znanstvenom radu Abbotta i njegovih suradnika. U njemu opisuju pripremu niza DES-ova koje se sastoje od različitih komponenti. Od pripremljenih DES-ova navedenih u radu potrebno je istaknuti DES koji se sastoji od cinkova klorida ($ZnCl_2$) i kolin klorida jer ima najniže talište od pripremljenih otapala. [4]

2003. godine Abbott i njegovi suradnici su smjesu kolin klorida i uree (donor elektrona u vodikovoj vezi) nazvali DES-om. „Za svaki DES karakteristična je eutektička točka.“ Eutektička točka je najniža temperatura pri kojoj je eutektička smjesa kapljevina. Pri temperaturama nižim od eutektičke točke može doći do kristalizacije komponenata od kojih se sastoji DES.

2.1.2 Priprema eutektičkih otapala

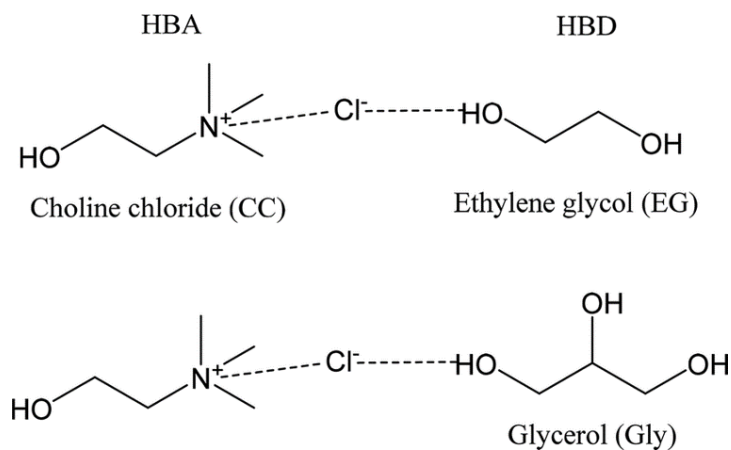
U usporedbi s IL-om priprema DES-a je ekonomičnija i manje kompleksna. Osim toga, budući da se DES sastoji od netoksičnih spojeva sam postupak njegove pripreme nije štetan za ljude i okoliš. Za pripremu DES-a potrebne su minimalno dvije komponente, od kojih je jedna elektron-donor (eng. *hydrogen bond donor*, HBD), a druga elektron-akceptor (eng. *hydrogen bond acceptor*, HBA). Najčešće korišteni HBD su: urea, glicerol, karboksilne kiseline (npr. malonska kiselina, oksalna kiselina, limunska kiselina) ili različite amino kiseline [3]. Kao HBA mogu se koristiti: $CHCl_3$, tetrabutil amonijev klorid, tetrabutil amonijev bromid, tetraetil amonijev klorid itd. Osim navedenih spojeva kao HBD i HBA mogu se koristiti i spojevi koji su prikazani na slici 3.

DES se može pripremiti na više načina: zagrijavanjem krute smjese dviju komponenata, zatim iz koncentrirane vodene otopine koja sadrži komponente DES-a ili iz otopine jedne komponente u kojoj je druga disocirana. Od navedenih postupaka pripreme, u laboratoriju se DES priprema zagrijavanjem krute smjese njegovih komponenti. Prilikom pripreme krute smjese važno je da se komponente nalaze u određenom molarom omjeru. Molarni omjer komponenata ovisi o njihovoj prirodi, o čemu ovisi i temperatura taljenja nastalog DES-a. Kruta smjesa se zagrijava te istovremeno miješa na temperaturi nižoj od $100^\circ C$. Ukoliko je otapalo viskozno prilikom pripreme može se dodati voda [4]. Moguće ih je pripremiti i pomoću postupka poznatog pod nazivom liofilizacija, odnosno sušenje (sublimacija) u zamrznutom stanju, nakon čega nastaje tekući DES. [6]



Slika 3. Primjeri HBA i HBD spojeva za pripremu DES-a[4]

Prilikom pripreme DES-a do izražaja dolaze međumolekulske interakcije između HBA i HBD (slika 4.) To su najčešće vodikove veze. Jakost tih veza utjecat će na temperaturu eutektičke točke i na veličinu temperaturne depresije, odnosno na razliku u temperaturi između eutektičke točke i tališta komponenata od kojih se sastoji DES.



Slika 4. Vodikove veze između HBA i HBD komponenti u DES-u [5]

2.1.3. Svojstva DES-a

Neka od fizikalnih svojstava su: površinska napetost, gustoća, vrelište, viskoznost itd. Na fizikalno-kemijska svojstva DES-a utječu svojstva spojeva od kojih se oni sastoje te vodikovih veza koje se stvaraju između njih. Svojstva DES-a važno je odrediti budući da ona uvjetuju i njegovu primjenu.

2.1.3.1. Površinska napetost

Površinska napetost je fizikalna veličina koja opisuje svojstvo površine kapljevine zbog čega se slobodna površina kapljevine smanjuje. Ona je posljedica nejednakosti sila na granici faza, npr. kapljevina-zrak. U unutrašnjosti kapljevine zbroj sila koje djeluju na pojedinu molekulu jednak je nuli, dok kod molekula u graničnom sloju postoji razlika između privlačnih sila. Naime, privlačne sile između molekula kapljevine jače su od privlačnih sila između molekula kapljevine i zraka kojima su molekule kapljevine na granici faza djelomično okružene[7].

Površinska napetost je važno fizikalno svojstvo DES-a. Eksperimentalno je utvrđeno da se površinska napetost DES-a smanjuje s porastom temperature te se ovisnost između površinske napetosti i temperature može opisati linearnim modelom:

$$\sigma = a + b(T) \quad (1)$$

gdje su: σ površinska napetost [mNm^{-1}]; a i b su konstante, a T temperatura u kelvinima [K] [8].

2.1.3.2. Gustoća

Gustoća je fizikalna veličina koja je karakteristična za svaku tvar te je jednaka omjeru mase i volumena te tvari [9]. Ovisnost gustoće o temperaturi se kao i za površinsku napetost može opisati linearnim modelom:

$$\rho = a + b(T) \quad (2)$$

gdje su: ρ gustoće [gcm^{-3}]; a i b su konstante, a T je temperatura u kelvinima [K]

Zagrijavanjem DES-a njegova gustoća se smanjuje. Osim zagrijavanjem na gustoću se može utjecati dodavanjem vode. Dodatkom vode smanjuje se gustoća DES-a. [8]

2.1.3.3. Viskoznost [10]

Viskoznost se javlja zbog različite brzine gibanja slojeva unutar kapljevine. Za razliku od površinske napetosti i gustoće viskoznost se ne mijenja linearno sa promjenom temperature već eksponencijalno. Zato se koristi Arrheniusov model kako bi se opisala ovisnost između viskoznosti i temperature za DES: η

$$\eta = \eta_0 e^{\left(\frac{E_a}{RT}\right)} \quad (3)$$

gdje su: η viskoznost, E_a je energija aktivacije [J/mol], R je opća plinska konstanta [J/molK], a T je temperatura [K]

Velika viskoznost DES-a posljedica je snažnih međumolekulskih interakcija između HBA i HBD komponente. Kao i kod gustoće i na viskoznost DES-a moguće je utjecati dodatkom vode. Dodatkom veće količine vode u DES te zagrijavanjem nastale otopine viskoznost se smanjuje.

2.1.3.4. Električna vodljivost [11]

Električna vodljivost DES-a je manja od električne vodljivosti IL-a te se ona povećava sa porastom temperature. Kao i kod viskoznosti i gustoće ovisnost između električne vodljivosti i temperature je linearna, a se može opisati modelom:

$$\kappa = a + b(T) \quad (4)$$

gdje su: κ električna vodljivost [μScm^{-1}]; a i b su konstante, a T je temperatura u kelvinima [K]

Električna vodljivost je obrnuto proporcionalna viskoznosti. Zbog uobičajeno velikih viskoznosti DES-ovi imaju malu električnu vodljivost.

2.1.3.5. Talište

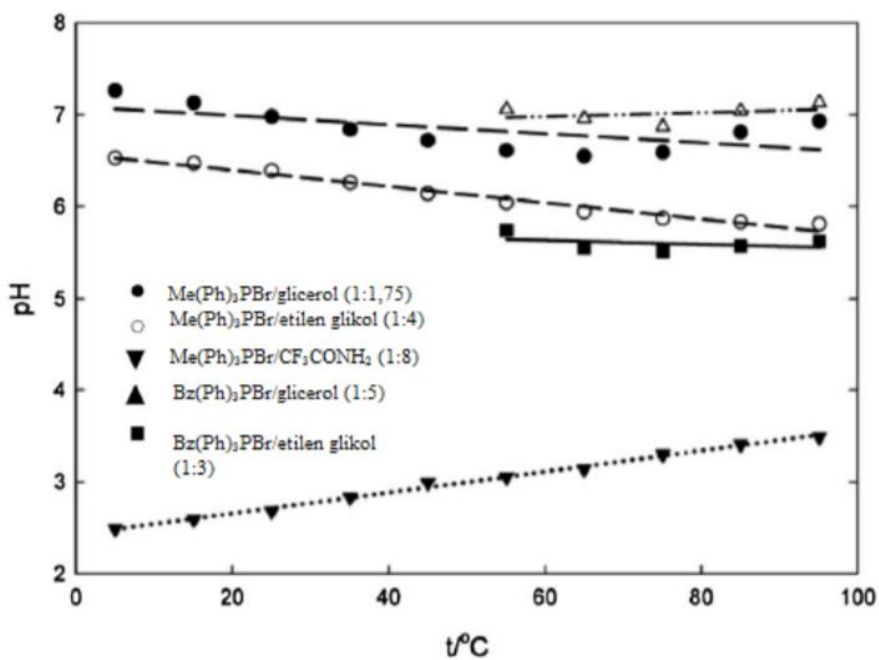
Talište je temperatura pri kojoj tvar prelazi iz čvrstog u kapljevitog agregatno stanje. [12]

Talište DES-a ovisi o talištu komponenata od kojih se on sastoji i u kojem su omjeru te komponente pomiješane. Ukoliko se DES sastoji od komponenata niskog tališta temperaturna depresija će biti manja. [1]

2.1.3.6. Kiselost

pH je važno fizikalno svojstvo DES-a jer utječe na kemijsku reakciju, a samim time i na mogućnost primjene DES-a u katalizi, biokemijskim reakcijama i obradi metala. pH DES-a ovisi o prirodi soli, odnosno o donoru vodikove veze. [13]

Ovisnost pH o temperaturi ne prati neki određeni trend što možemo vidjeti iz Slike 5. $\text{Me}(\text{Ph})_3$ PBr/glicerol ima neutralan pH koji se ne mijenja značajno s promjenom temperature. S druge strane pH vrijednost $\text{Me}(\text{Ph})_3$ PBr/ CF_3CONH_2 značajno raste s povećanjem temperature. [13]



Slika 5. Ovisnost pH vrijednosti nekih eutektičkih otapala o temperaturi [14]

2.1.3.7. Toplinska vodljivost

Toplinska vodljivost je fizikalna veličina koja opisuje koliko dobro određena tvar provodi toplinu. Tvari male toplinske vodljivosti su izolatori, dok velike toplinske vodljivosti su vodiči. [15]

Toplinska vodljivost DES-a ovisi o jačini formirane vodikove veze, što je vodikova veza snažnija toplinska vodljivost DES-a je jača. [16]

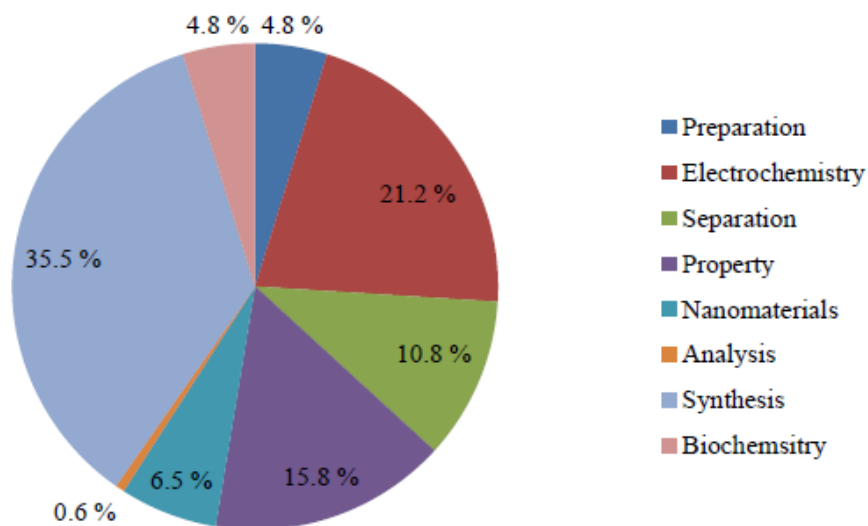
S povećanjem temperature toplinska vodljivost DES-a linearno se smanjuje i može se opisati modelom:

$$\lambda = a(T) + b \quad (5)$$

gdje su: λ toplinska vodljivost [$\text{Wm}^{-1}\text{K}^{-1}$]; a i b su konstante, a T je temperatura u kelvinima [K] [16]

2.1.4. Primjena

Već je ranije navedeno da se ideja o široj primjeni DES-a razvila tek početkom 21. stoljeća. Danas, gotovo 20 godina kasnije provedena su brojna istraživanja o primjeni DES-a u gotovo svim područjima kemijske industrije. DES-ovi se koriste u sintezi polimera, za apsorpciju ugljikova dioksida, pripremu ugljik-ugljik nanocjevčica, za pročišćivanje biodizela itd. [17]



Slika 6. Područja primjene DES-ova u kemijskoj industriji [17]

Do danas je razvijeno nekoliko vrsta DES-a sa specifičnom primjenom:

- prirodna niskotemperaturna eutektička otapala (eng.*natural deep eutectic solvents*, NADES) koriste umjesto štetnih organskih otapala u biološkim ispitivanjima te se istražuje njihova primjena u kromatografskim postupcima
- terapijska niskotemperaturna eutektička otapala (eng.*therapeutic deep eutectic solvents*, THDES) razvijena su kako bi se poboljšala topljivost djelatne tvari te njena apsorpcija u organizmu
- hidrofobna niskotemperaturna eutektička otapala (eng.*hydrophobic deep eutectic solvents*, HDES) se koriste u procesima ekstrakcije, npr. izdvajanje pesticida, masnih kiselina ili umjetnih bojila iz vodenih otopina[17]

2.2. NANOSUSPENZIJE

Nanosuspenzije (NS) ili nanofluidi sastoje se od kapljevine (baza) u kojoj su dispergirane nanočestice. Kao baza mogu se koristiti: voda, motorno ulje, etilen-glikol, dok nanočestice mogu biti od srebra, željeza, aluminijevog oksida, bakra i njegovih oksida itd. [18] (tablica 2.)

Tablica 2. Primjeri nanočestica i baznih kapljevina [19]

| NANOSUSPENZIJE | |
|--|--------------------|
| Nanočestice | Bazni fluidi |
| metali-Zn, Ti, Au, Fe, Pt | voda |
| metalni oksidi- Al_2O_3 , ZnO, MgO, SnO | etilen-glikol |
| nanocijevi od ugljika (jednostjenčane i višestjenčane) | ugljkovodično ulje |

Veličina nanočestica se kreće u rasponu od 1 do 100 nm. Imaju izražena katalitička svojstva, vrlo su reaktivne te zbog male veličine između nanočestica prevladavaju kohezivne sile što može rezultirati njihovom agregacijom. Prema nastanku nanočestice se mogu podijeliti na tri vrste: prirodne (nastaju bez utjecaja čovjeka), antropogene (indirektno nastale čovjekovim utjecajem na okoliš) i sintetizirane (dizajnirane i stvorene umjetno s posebnom namjenom u vidu)[20].

2.2.1. Zašto nanosuspenzije?

Znanstvenici intenzivno istražuju i razvijaju nove NS. Istražuje se njihova primjena u različitim granama i procesima u kemijskoj industriji. Npr. u farmaceutskoj industriji NS se razvijaju s ciljem poboljšanja apsorpcije djelatne tvari u ljudskom organizmu. Osim toga istražuje se primjena NS-a u naftnoj industriji za pročišćivanje benzina.

Potrebno je istaknuti mogućnost primjene NS-a kao rashladnih medija u izmjenjivačima topline. Naime, znanstvena istraživanja pokazala su da dodatak čvrstih čestica, manjih dimenzija u baznu kapljevину mogu rezultirati poboljšanjem toplinske vodljivosti. Taj koncept je poznat već duže vrijeme, a znanstvenici su dugi niz godina dodavali mikročestice u baznu kapljevину kako bi poboljšali njenu toplinsku vodljivost. Međutim mikrometarske čestice se nisu pokazale kao dobar izbor jer su nastale suspencije nestabilne ili čestice začepile dio aparature. Zbog navedenih nedostataka, a razvojem nano materijala, znanstvenici su počeli istraživati NS. [19] U tu svrhu pretežno se istražuju NS koje se sastoje od vode, etilen-glikola ili mineralnih ulja jer su to najčešći rashladni mediji u kemijskoj industriji. Najveći problem prilikom istraživanja NS-a kao rashladnog medija su brojna neslaganja razvijenih teorijskih modela sa eksperimentalnim rezultatima. Uz to, postoje neslaganja u radovima različitih istraživača zbog utjecaja veličine nanočestica na promjenu toplinske vodljivosti. [19]

2.2.2. Priprema nanosuspencija [19]

Prilikom pripreme nanofluida cilj je spriječiti agregaciju nanočestica kako bi se postigla dobra dispergiranošć. Izbor metode pripreme utječe na svojstva nanosuspencije. Postoje dvije metode pripreme nanosuspencija, a to su: metoda u jednom koraku (eng.*one-step method*) i metoda u dva koraka (eng.*two-step method*).

2.2.2.1. Metode u jednom koraku [19]

Ovom metodom se nanočestice i NS pripremaju u baznoj kapljevini. Metalne čestice pripremaju se kemijskom sintezom u baznom fluidu iz soli odgovarajućeg metala. Metalne soli se otople u baznom fluidu te se reduciraju u odgovarajući metal. Na željenu veličinu nanočestica može se utjecati prilagodbom reakcijskih uvjeta i odabirom odgovarajuće površinski aktivne tvari.

2.2.2.2. Metode u dva koraka [19]

Nanosuspencije, nanovlakna i nanocijevi se najčešće pripremaju ovom metodom. U prvom koraku se pripremaju nanočestice. U drugom koraku se pripremljene nanočestice dispergiraju u baznoj kapljevini. Kako bi se spriječilo nastajanje agregata dodaju se površinski aktivne tvari

ili stabilizatori. Ukoliko dođe do nastajanja agregata oni se razbijaju pomoću ultrazvučne sonde ili kupelji.

2.2.3. Svojstva NS-a

Već je ranije rečeno da se NS-i razvijaju kako bi se koristili u rashladnoj procesnoj struji. U tu svrhu se ispituje toplinske vodljivost, specifični toplinski kapacitet, viskoznost i stabilnost NS-a. Navedena svojstva iznimno su važna za prijenos topline između toplog i hladnog medija.

2.2.3.1. Toplinska vodljivost

Toplinska vodljivost nanosuspenzije ovisit će o koncentraciji i veličini čestica te o vrsti bazne kapljevine. Već pri manjim koncentracijama nanočestica doći će do povećanja toplinske vodljivosti bazne kapljevine. (tablica 3.) [21]

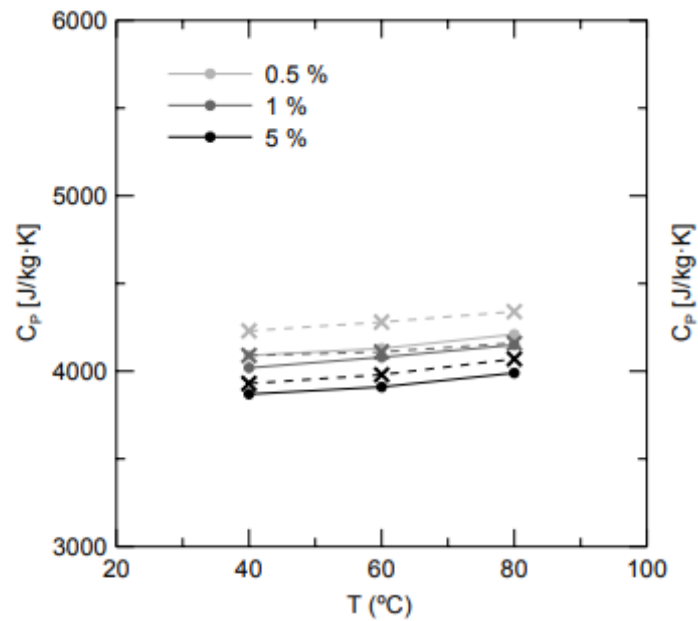
Tablica 3. Usporedba toplinske vodljivosti materijala koji se koriste za pripremu NS-a sa toplinskom vodljivošću pripremljenih NS-a [21]

| MATERIJALI | Toplinska vodljivost, $\lambda / \text{Wm}^{-1}\text{K}^{-1}$ | | | |
|-------------------------|---|-------------------------|----------------------------------|-------------------------------------|
| Al_2O_3 | 40 | | | |
| CuO | 77 | | | |
| Voda | 0,608 | | | |
| Etilen-glikol | 0,257 | | | |
| Vrsta čestica | Bazni fluid | Prosječna veličina / nm | Volumni udio čvrstih čestica / % | Povećanje toplinske vodljivosti / % |
| Al_2O_3 | Voda | 12 | 4 | 5,5 |
| Al_2O_3 | Voda | 33 | 4,3 | 15 |

2.2.3.2. Specifični toplinski kapacitet, [22]

Specifični toplinski kapacitet je toplina koja je potrebna da se jednom kilogramu tvari promjeni temperatura za 1°C. Tvari manjeg specifičnog toplinskog kapaciteta lakše se griju ili hlade. Krutine imaju veći specifični toplinski kapacitet u odnosu na kapljevine.

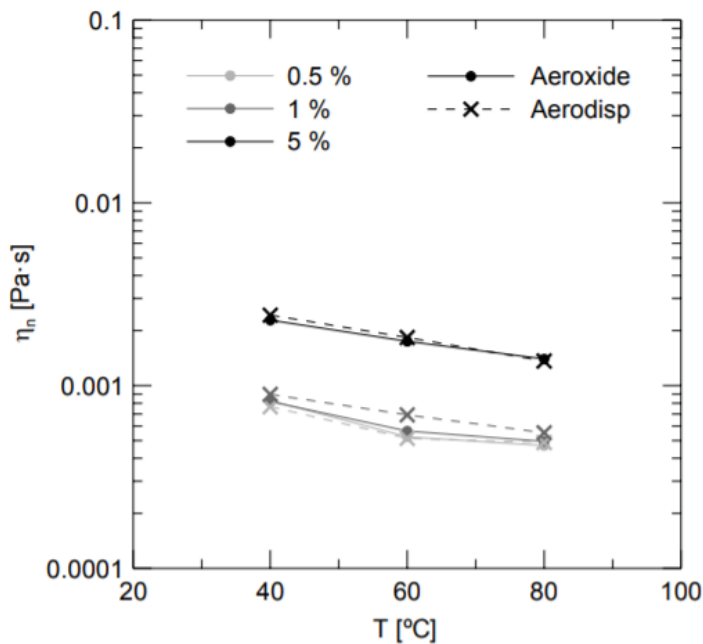
Specifični toplinski kapacitet NS-a raste s porastom temperature. Ona ovisi o udjelu čestica u suspenziji. Sa porastom udjela čvrste tvari specifični toplinski kapacitet se smanjuje. (slika 7.)



Slika 7. Utjecaj povećanja koncentracije nanočestica Al_2O_3 na specifični toplinski kapacitet vodene NS-a [22]

2.2.3.3. Viskoznost, η [22]

Glavni parametri koji utječu na viskoznost NS-e su viskoznost baznog fluida, koncentracija nanočestica, oblik i promjer čestica, vrsta nanočestica, temperatura, tlak, pH i brzina smicanja. Općenito, viskoznost nanosuspenzije raste sa porastom koncentracije čvrstih čestica (slika 8.), a smanjuje se s porastom temperature. [22] Povećanje viskoznost uzrokovano dodatkom nanočestica ima negativan učinak povećanja pada tlaka, a time i povećanja potrebne snage pumpe. [23]



Slika 8. Utjecaj povećanja koncentracije nanočestica Al_2O_3 na viskoznost vodene NS-a [22]

Fenomenološke hidrodinamičke jednadžbe prvi su pokušaji Einsteina da izračuna viskoznost NS-a. Polazeći od viskoznosti baznog fluida Einsteinova jednadžba viskoznosti dana je kao:

$$\eta_{nf} = \eta_{bf} \cdot (1 + 2.5f_V) \quad (6)$$

gdje je η_{nf} viskoznost nanofluida, η_{bf} viskoznost baznog fluida i f_V volumetrijska frakcija čestica.

Usporedba dane jednadžbe i eksperimentalnih podataka pokazala je da se jednadžba može koristiti za predviđanje viskoznosti nanofluida s $\text{vol}\% \leq 10$. Ova jednadžba ne vrijedi pri većim koncentracijama zbog većih privlačnih sila između čestica.

Za veće koncentracije nanočestica Einsteinova jednačina je modificirana i dana je kao:

$$\eta_{nf} = \eta_{bf} \cdot (1 + af_v) \quad (7)$$

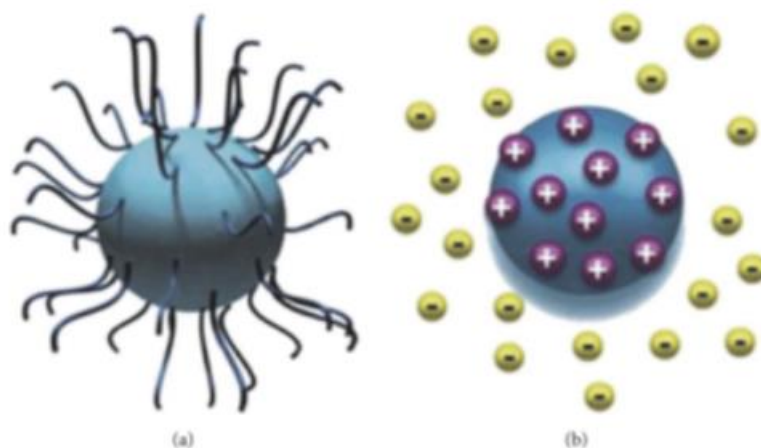
gdje je η_{nf} viskoznost nanofluida, η_{bf} viskoznost baznog fluida, f_v volumetrijska frakcija čestica i a koeficijent koji ovisi o vrsti nanofluida. [23]

2.2.4 Stabilnost nanosuspenzije

Da bi se nanosuspenzije mogle primijeniti bitno je postići njihovu dugoročnu stabilnost, što može biti otežano radi interakcija koje se javljaju između samih čestica te između čestica i okolne kapljevine. Ovakvo ponašanje može se povezati s djelovanjem dviju suprotnih sila:

1. Van der Waalsovih privlačnih silama na površini čestica zbog kojih se čestice međusobno privlače tvoreći nakupine čestica, što dovodi do taloženja zbog gravitacijske sile.
2. električne dvoslojne odbojne sile koje teže razdvajanju čestica pomoću steričkih i elektrostatičkih mehanizama odbijanja. Slika 9. prikazuje sterički i elektrostatički mehanizam odbijanja.

Stabilizacija se može postići pomoću slobodnih iona koji se adsorbiraju na površini čestica i daju električni naboj što dovodi do elektrostatičkih odbojnih sila između nanočestica. Druga mogućnost je dodavanje polimera u koloidni sustav koji se adsorbira na površini i omogućava česticama da se međusobno odbijaju (sterička stabilizacija). [23]



Slika 9. Mehanizmi odbijanja: (a) sterička odbojnost i (b) elektrostatička odbojnost [23]

Stabilnost je vrlo važan element komercijalizacije nanosuspenzija jer produžava vijek trajanja proizvoda, a istovremeno zadržava njegova termofizička svojstva. Da bi se dobio stabilni nanofluid, električna dvoslojna sila odbijanja treba nadmašiti Van der Waalsove privlačne sile.

[23]

3. METODIKA

3.1. Svrha rada

Svrha rada bila je priprema nanosuspenzije raspršivanjem nanočestica Al_2O_3 u DES-u TBAB:MK te određivanje njegove stabilnost. Stabilnost se odredila metodom centrifugiranja, vizualnom metodom, metodom mikroskopiranja i metodom raspodjele veličine čestica. Kao važne karakteristike određena su toplinska svojstva i fizikalno-kemijska svojstva NS-a.

3.2. Materijal

Za pripremu DES-a korištene su MK molarne mase 46,03 g/mol i TBAB molarne mase 322,36 g/mol proizvođača Arcos Organics. Za pripremu NS-a korištene su nanočestice Al_2O_3 proizvođača Evonik, komercijalnog naziva AEROXIDE AluC čija su svojstva navedena u tablici 4.

Tablica 4. Nanočestice korištene za dobivanje NS-a

| Nanočestice | Komercijalni naziv | Specifična površina, BET m^2g^{-1} | Veličina nanočestica, nm |
|-------------------------|--------------------|---|-----------------------------|
| Al_2O_3 | AEROXIDE AluC | 100±15 | 7-40 |

3.3. Priprema nanosuspenzija

3.3.1. Priprema DES-a

Pripremljen je DES TBAB:MK u molarnom omjeru 1:1. Mase komponenta korištenih za pripremu DES-a, prikazane u tablici 5., dodane su u tikvicu sa okruglim dnom te su miješane u rotacijskom vakuum isparivaču *IKA RV 10 basic*. (slika 10.) Sadržaj tikvice je miješan dva sata pri temperaturi od 333 K sve do pojave bistre kapljevine.

Tablica 5. Mase TBAB i MK za pripremu DES-a TBAB:MK (1:1)

| Molarna masa TBAB / gmol^{-1} | Molarna masa MK / gmol^{-1} | masa dodanog TBAB /g | masa dodanog TBAB /g | molarni omjer TBAB:MK |
|--|--------------------------------------|----------------------|----------------------|-----------------------|
| 322,368 | 46,03 | 52 | 7,42 | 1:1 |



Slika 10. Rotacijski vakum isparivač *IKA RV 10 Basic* korišten za pripremu TBAB:MK (1:1)

3.3.2. Priprema nanosuspenzija

Pripremljena je NS koja se sastoji od TBAB:MK (1:1) kao bazne kapljevine i nanočestica Al_2O_3 . Volumni udio Al_2O_3 je 0,3 %. Za distribuciju nanočestica u DES-u i pripremu NS-a korištena je sonda TT13 uređaja za ultravzručno homogenizirajne *Bandelin sonoplus HD 3200*. (slika 11.), snage 200 W s mogućnošću promjene amplitude od 0 do 100%. Raspršivanje se provelo u vremenskom periodu od 10 min sa amplitudom od 20%.



Slika 11. Ultrazvučni homogenizator *Bandelin sonoplus HD 3200*

3.3.3. Metode određivanja stabilnosti nanosuspenzija

Pripremljenoj NS TBAB:MK (1:1) određena je stabilnost ispitivanjem pomoću četiri metode: metodom centrifugiranja, vizualnom metodom, metodom mikroskopiranja, metodom određivanja raspodjele veličina čestica NS.

Na centrifugi *Centric 32AA (Tehnica)* određena je stabilnost NS-a centrifugiranjem u trajanju od 10 min pri 5000 min^{-1} . (slika 12.a).



Slika 12.a Centrifuga *Centric 32AA (Tehnica)* za određivanje stabilnosti NS-a

Za metodu određivanja stabilnosti uzorak je stavljen u bočicu te se pratila sedimentacija čestica uz fotografiranje uzorka na dan pripreme NS te nakon 7, 14, 21 i 60 dana.

Za metodu određivanja stabilnosti pomoću mikroskopiranja kap uzroka se stavi na satno stakalce te se promatra na mikroskopu *Motic BA200* uz povećanje 400x. Zabilježene su slike uzoraka na dan provođenja eksperimenta te 7., 14., 21. i 60. dan za uzorke koji su se smatrali stabilnima na temelju vizualne metode.



Slika 12.b Mikroskop *Motic BA200* za određivanje stabilnosti NS-a

Stabilnost NS ispitana je i određivanjem raspodjele veličine čestica (eng. *particle size distribution*, PSD). Za određivanje PSD-a korišten je *Zetasizer Nano, ZS, Malvern, UK*. Zetasizer softver koji na temelju intenziteta signala određuje veličinu čestica u uzorku.

3.3.4 Određivanje fizikalno-kemijskih svojstava DES-a i NS-a

Mjerenje gustoće

Gustoća pripremljenog DES-a i NS izmjerene su digitalnim uređajem za mjerenje gustoće, *Mettler Toledo Densito 30PX* (slika 13.a). Gustoće su izmjerene pri sobnoj temperaturi. Mjerenja su ponavljana tri puta te je određena njihova srednja vrijednost.



Slika 13.a Mettler Toledo Densito 30PX za mjerenje gustoće NS-a i DES-a

Mjerenje viskoznosti

Viskoznost DES-a i NS određena je na *termostatiranom reometru DV-III ULTRA, Brookfield* (slika 13.b) primjenom koncentričnog vretena SC4-21. Viskoznost je određena praćenjem ovisnosti smičnog naprezanja, τ o smičnoj brzini .



Slika 13.b Termostatiranom reometru DV-III ULTRA, Brookfield za određivanje viskoznosti NS-a i DES-a

Mjerenje pH vrijednosti i električne vodljivosti

pH vrijednost i električna vodljivost izmjerene su pomoću uređaja *WTW InoLab pH/Cond 740* (pH electrode *SenTix 81* i konduktometrijska elektroda: *WTW Tetracon 325*) (slika 13.c) pri temperaturi 25 °C.



Slika 13.c WTW InoLab pH/Cond 740 (pH electrode SenTix 81 i konduktometrijska elektroda: WTW Tetracon 325) za mjerenje pH i električne vodljivosti NS-a i DES-a

Mjerenje indeksa loma

Indeks loma DES-ova izmjeren je na *Abbeovom refraktometru RMI, Optech* (slika 13.d). Mjerenje indeksa loma svakog uzorka ponovljeno je tri puta te je određena srednja vrijednost.



Slika 13.d *Abbeovom refraktometru RMI, Optech* za mjerenje indeksa loma NS-a i DES-a

3.3.5. Određivanje toplinski svojstava NS-a

Za mjerenje toplinskih svojstava korišten je uređaj *Transient Hot Bridge (THB) Thermal Conductivity Meter* (slika 14.) sa sondom za kapljevite uzorke koja se uronila u uzorak. Mjerenje je provedeno na dan eksperimenta te za 7,14 i 21 dana i nakon 2 mjeseca. Uzorci kojima je određivana stabilnost čuvani su bez pomicanja tijekom praćenja stabilnosti kako ne bi došlo do smetnja sedimentacije.



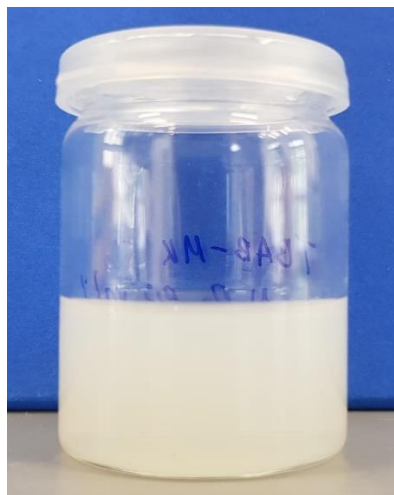
Slika 14. *Transient Hot Bridge (THB) Thermal Conductivity Meter* za mjerenje toplinskih svojstava DES-a

4.REZULTATI I RASPRAVA

Ključni parametri koji utječu na svojstva suspenzije su: gustoća i viskoznost baznog fluida, veličina te oblik i koncentracija, čvrstih čestica. Za uspješnu primjenu važno je održati njihovu stabilnost u relativno dugom vremenskom periodu. Da bi se ispitala stabilnost pripremljenih suspenzija primijenjene su četiri metode. Metodom vizualnog praćenja ispitana je stabilnost nanosuspenzija u mirovanju kroz 21 dan, a metodom centrifugiranja određen je utjecaj centrifugalne sile na taloženje nanočestica. Promatranjem na svjetlosnom mikroskopu i metodom laserske difrakcije ispitana je kako se mijenjala veličina nanočestica u nanosuspenziji.

Budući da se u prethodnim istraživanjima pokazalo da dodatak površinski aktivnih tvari ili povećanje amplitude pri raspršivanju nanočestica u DES-u ne poboljšava stabilnost nanosuspenzija, u ovom radu ispitana je stabilnost pripremljenih nanosuspenzija za mali volumni udio nanočestica od 0,3% te primjenu amplitude od 20 % i trajanju od 10 minuta. DES koji se koristio kao bazni fluid pripremljen je od dviju komponenti TBAB i MK u molarnom omjeru 1:1. [24]

Pripremljena NS prikazana je na slici 13., volumni udio nanočestica, Al₂O₃ bio je 0,3 %. Ovaj postotak nanočestica može se smatrati vrlo malim, iako se zbog male nasipne gustoće i velikog broja čestica taj udio u relativno gustom i viskoznom DES-u nije mogao značajno povećavati.



Slika 15. Pripremljeni NS

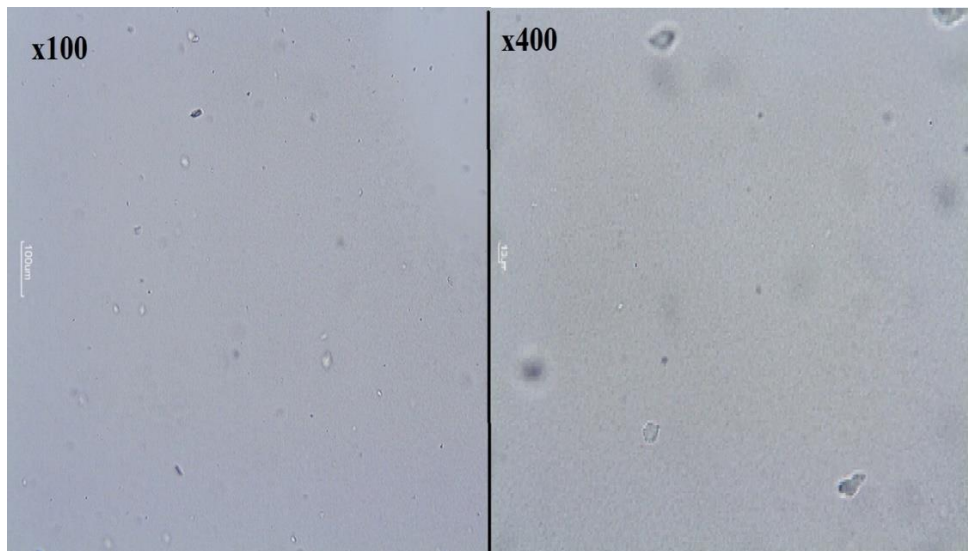
4.1. Rezultati za određivanje stabilnosti NS-a

Na slici 16. prikazani su rezultati za metodu centrifugiranja. Nakon 10 minuta centrifugiranja, može se uočiti da je NS i dalje stabilna. Ujednačena mutnoća suspenzije, bez vidljive granice faza znak je da su nanočestice jednoliko dispergirane u baznoj kapljevinu. Također ne može se uočiti talog na dnu kivete.

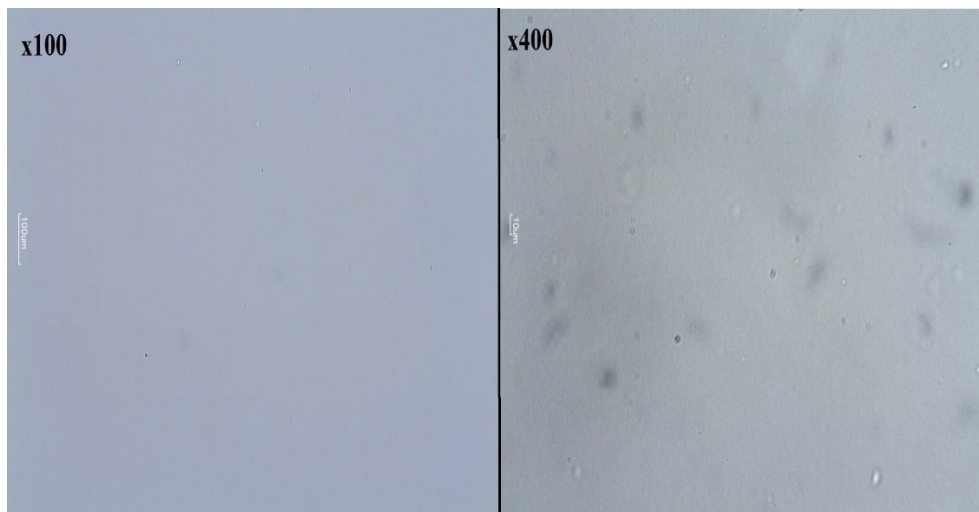


Slika 16. NS nakon centrifugiranja

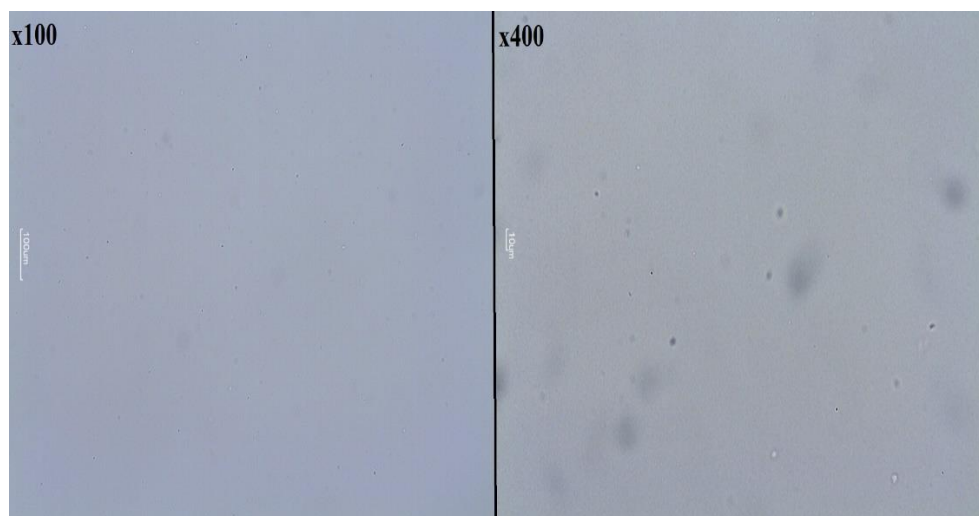
Rezultati dobiveni mikroskopiranjem prikazani su na slikama 16.a-16.d. Za mikroskopiranje je korišteno uvećanje x100 i x400. Praćena je stabilnost nanosuspenzije na dan pripreme suspenzije te nakon 7, 14, 21 i 60 dana. Sve metode koje su praćene kroz duži vremenski period nisu pomicanje tijekom tog perioda kako ne bi došlo do narušavanja eventualno uspostavljene sedimentacije i agregacije nanočestica



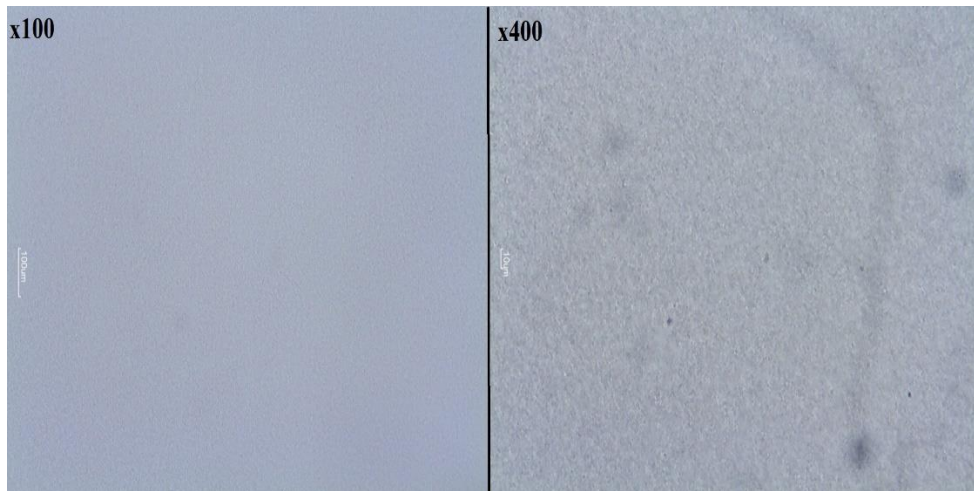
Slika 16.a Određivanje stabilnost NS-a metodom mikroskopiranja (1.dan)



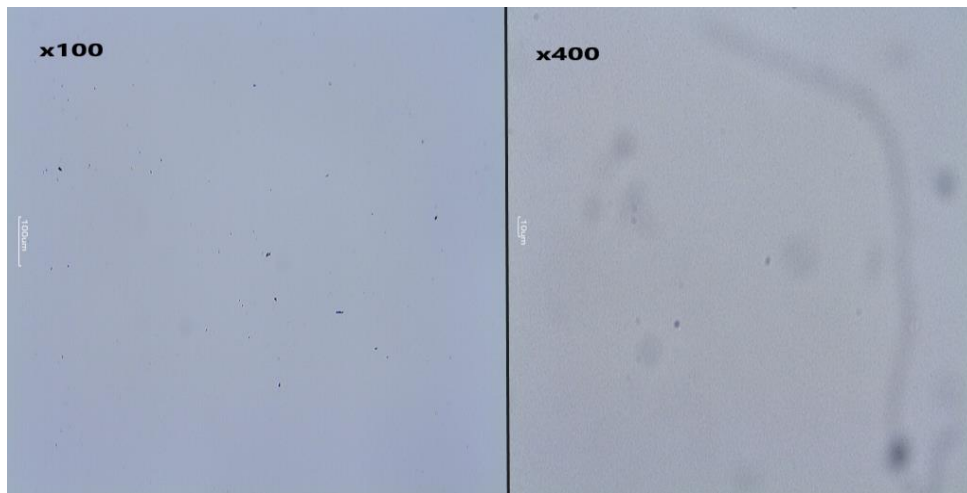
Slika 16.b Određivanje stabilnost NS-a metodom mikroskopiranja (7. dan)



Slika 16.c Određivanje stabilnost NS-a metodom mikroskopiranja (14.dan)



Slika 16.d Određivanje stabilnost NS-a metodom mikroskopiranja (21.dan)

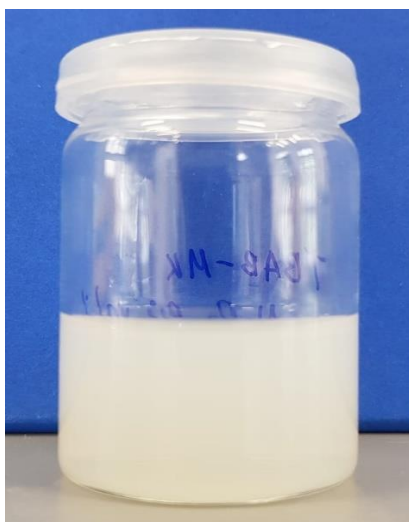


Slika 16.e Određivanje stabilnost NS-a metodom mikroskopiranja (60.dan)

Prvi dan praćenja stabilnosti NS-a s mikroskopom je ujedno dan kada je pripremljen NS, za oba uvećanja nije moguće uočiti nanočestice na mikrografijama (slika 16.a). Općenito, pregledom mikrografija da kod povećanja 100 X nije moguće uočiti različitosti tijekom vremena te donijeti bitnije zaključke oko stabilnosti nanosuspenzija. Može se eventualno zaključiti da se na mikrografijama napravljenih pod povećanjem 100 X ne uočavaju veći agregati. Ovo je u skladu sa zaključcima donesenim praćenjem stabilnosti uz pomoć drugih metoda. Praćenjem stabilnosti suspenzija preko okulara vidljivo je da su 7. dana mikrografije slične onima snimljenim prvog dana (slika 16.b), odnosno da nije došlo do agregacije nanočestica. Na

mikrografiji povećanja 400 X nakon 21 dana (slike 16.d i 16.e) uočavaju se promjena, vidljive su krupnije čestice od čestica snimljenih ranije pod istim uvećanjem. Ovu metodu treba uzeti s rezervom, jer su mikrografije relativno mutne i nejasne. Praćenje suspenzija preko okulara daje znatno bolje uvid, međutim to traži dobre bilješke opažanja tijekom vremena.

Vizualnom metodom utvrđena je stabilnost za NS-a na dan pripreme, 7., 14., 21. i 60. dan. Rezultati su prikazani na slikama 16.a-16.d. Ovom metodom je utvrđeno da je NS jednakog zamućenja te bez taloga na dnu kiveta za sve dane praćenja stabilnosti. Također se niti nakon 60 dana ne pojavljuje granica razdvajanja ili zona bistrenja.



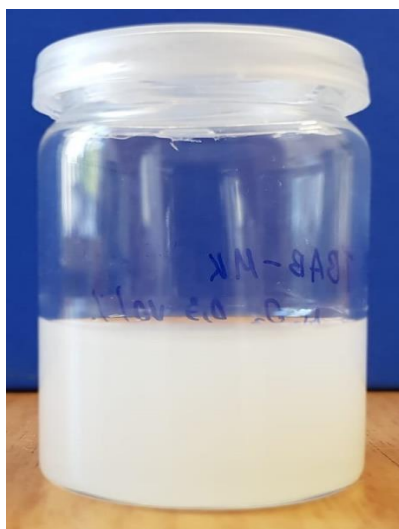
Slika 17.a Vizualna metoda određivanja stabilnost NS-a (dan pripreme, 1.dan)



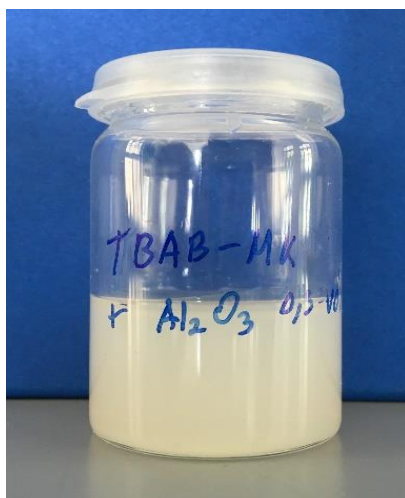
Slika 17.b Vizualna metoda određivanja stabilnost NS-a (7.dan)



Slika 17.c Vizualna metoda određivanja stabilnost NS-a (14.dan)

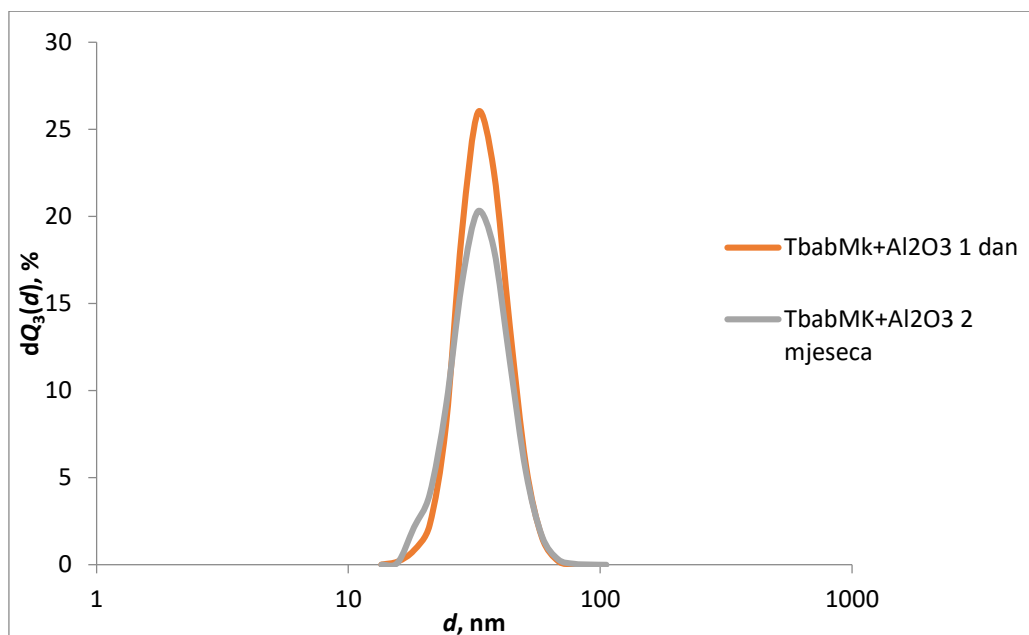


Slika 17.d Vizualna metoda određivanja stabilnost NS-a (21.dan)



Slika 17.e Vizualna metoda određivanja stabilnost NS-a (60. dan)

Posljednja metoda koja je korištena za određivanje stabilnosti NS-a je određivanje PSD-a. Rezultati dobiveni ovom metodom prikazani su na slici 16.



Slika 18. PSD za NS

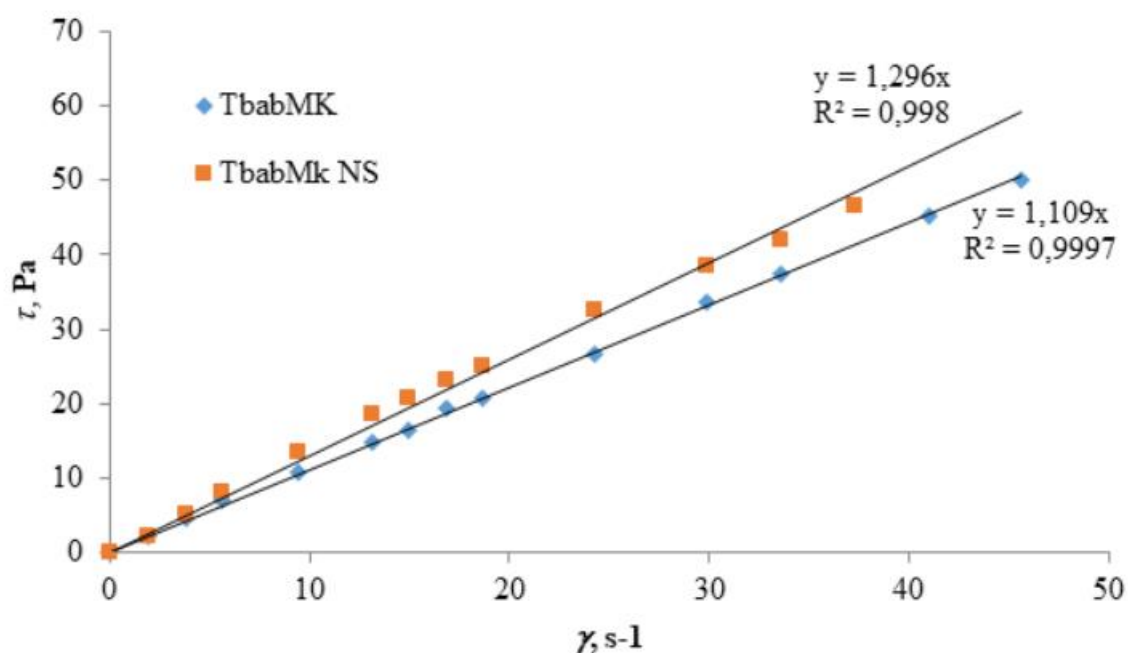
Prvog dana eksperimenta maksimum krivulje raspodjele postiže se pri veličini od 32,7 nm. Raspon čestica u NS-i se kreće od 15,7 nm do 68,1 nm što je zanemarivo malo odstupa od raspona veličina čestica koje je definirao proizvođač. Ukoliko je došlo do agregacije čestica odstupanja bi bila znatno veća. Nakon šezdeset dana dolazi se do smanjenja maksimuma krivulje koja je i dalje 32,7 nm. Najučestalije čestice u uzorku ima 20,29% za razliku od prvog dana kada je nje bilo 25,98%. Raspon čestica u NS-i nakon šezdeset dana je od 15,7nm do 91,3nm. Iz toga možemo zaključiti da je došlo do blage agregacije čestica.

4.2. Fizikalno-kemijska svojstva DES-a i NS

Kako su pripremljeni DES i NS ispitivani radi primjene u procesu kapljevinske ekstrakcije, određena su osnovna fizikalno-kemijska svojstva (gustoća, viskoznost, kiselost i površinska napetost). Iako je koncentracija čvrstih čestica u suspenziji mala, došlo je promjene u fizikalno-kemijskim svojstvima. Kako je gustoća nanočestica veća od kapljevina, gustoća nanofilida općenito se povećava dodavanjem nanočestica. Gustoća nanosuspenzija proporcionalna je volumnom udjelu nanočestica, tako da se uz mali volumni udio nanočestica, gustoća nanosuspenzije neznatno promijenila u usporedbi s gustoćom DES-a. Nasuprot tome, viskoznost nanosuspenzije se osjetno povećala. Naime, povećana viskoznost nanosuspenzije posljedica je

dodatka nanočestica u kapljevinu, međutim kako je koncentracija izrazito mala i prema teorijskim korelacijama ne bi trebala značajno utjecati na viskoznost nanosuspenzije, može se pretpostaviti da je do povećanja došlo zbog interakcije među nanočesticama.

Dodatkom nanočestica, pH vrijednost nanosuspenzije se povećala. Promjena pH nanosuspenzije u odnosu na kiselost bazne kapljevine, ovisi o vrsti bazne kapljevine, temperaturi, koncentraciji i veličini te kristalnoj strukturi nanočestivca. [24]



Slika 19. Reološka svojstva DES-a TbabMk-0 i NS Tbab-Mk-0

Tablica 6. Fizikalno-kemijska svojstva TbabMk i nanosuspenzije pri 25 °C.

| DES/NS | ρ , g cm ⁻³ | η , Pa s | pH | σ , mNm ⁻¹ |
|-------------|-----------------------------|---------------|------|------------------------------|
| TbabMk-0 | 1,077 | 1,0874 | 0,94 | 40,99 |
| NS TbabMk-0 | 1,078 | 1,296 | 1,36 | 39,74 |

Iz tablice 6. vidljivo je da se napetost površine smanjuje u nanosuspencijama. To je zbog činjenice da nanočestice imaju veliku površinsku gustoću naboja što povećava elektrostatičku silu odbijanja između nanočestica i molekula kapljevine, zbog toga se povećava adsorpciju na površini, a time i smanjuje površinsku napetost nanosuspencija. [25]

4.3. Rezultati za određivanje toplinskih svojstava NS-a

Mjerenjem na uređaju Transient Hot Bridge eksperimentalno je određen koeficijent toplinske vodljivosti, a poznavanjem gustoće bilo je moguće izračunati koeficijent temperaturene vodljivosti i specifični toplinski kapacitet pripremljenih nanosuspencija. Rezultati su prikazani u tablici 7.

Tablica 7. Fizikalne veličine NS-a mjerene u određenim vremenskim intervalima

| Dan mjerenja | $\lambda, \text{Wm}^{-1}\text{K}^{-1}$ | $a, \text{m}^2\text{s}^{-1}$ | $cp, \text{JKg}^{-1}\text{K}^{-1}$ |
|--------------|--|------------------------------|------------------------------------|
| 0 | 0,174 | $1,80 \cdot 10^{-7}$ | $9,50 \cdot 10^{-4}$ |
| 7 | 0,164 | $1,05 \cdot 10^{-7}$ | $1,48 \cdot 10^{-3}$ |
| 14 | 0,165 | $1,03 \cdot 10^{-7}$ | $1,52 \cdot 10^{-3}$ |
| 21 | 0,170 | $1,13 \cdot 10^{-7}$ | $1,47 \cdot 10^{-3}$ |
| 60 | 0,163 | $1,22 \cdot 10^{-7}$ | $1,26 \cdot 10^{-3}$ |

Koeficijent toplinske vodljivosti, koeficijent temperaturene vodljivosti i specifični toplinski kapacitet NS-e imaju najveće vrijednosti na dan pripreme NS-e. Ukoliko se usporede rezultati u tablici 3. gdje je naveden koeficijent toplinske vodljivosti za čiste komponente, uočava se znatno povećanje u toplinskoj vodljivosti NS-e u odnosu na pojedinačne komponente. Nakon 21 dana došlo je do promjene u vrijednostima navedenih fizikalnih veličina, a nakon 2 mjeseca od pripreme razlike u izmjerenim vrijednostima su još veće. Koeficijent toplinske vodljivosti NS-e nakon 2 mjeseca znatno je niža od toplinske vodljivosti pojedinačnih komponenti prikazanih u tablici 3. Došlo je do smanjenja u vrijednostima koeficijenta toplinske vodljivosti i koeficijenta temperaturene vodljivosti sa $0,174 \text{ W/m}\cdot\text{K}$ i $1,80 \cdot 10^{-7} \text{ m}^2/\text{s}$ koliko je izmjereno 0.dana na $0,163 \text{ W/m}\cdot\text{K}$, odnosno $1,22 \cdot 10^{-7} \text{ m}^2/\text{s}$. Smanjeni koeficijent toplinske vodljivost i

smanjeni koeficijent temperaturne vodljivosti, rezultiraju slabijim prijenosom topline pomoću NS-e.

Specifični toplinski kapacitet NS-e se povećao sa $9,50 \cdot 10^{-4} \text{ J/Kg}\cdot\text{K}$ na $1,26 \cdot 10^{-3} \text{ J/Kg}\cdot\text{K}$ što znači da je potrebna veća količina topline da bi mu se temperatura promijenila za 1°C , odnosno NS slabije provodi toplinu. Smanjenje specifičnog toplinskog kapacitet NS-e nakon 2 mjeseca može biti rezultat sedimentacije čestica na dnu kivete. Veliki broj istraživanja pokazao je neočekivano poboljšanje toplinskih svojstava nakon raspršivanja nanočestica u klasičnim kapljevinama koje se koriste u rashladnim uređajima. Pojavu je moguća objasniti Brownovim gibanjem u stabilnim nanosuspencijama. Međutim, lošija toplinska svojstva NS-a nakon 2 mjeseca mogu biti rezultat nedovoljne raspršenosti nanočestica u DES-u ili zbog mreže jakih vodikovih sila u DES-u dolazi do narušavanja Brownovog gibanja u pripremljenim suspenzijama. Osim toga DES-ovi su izrazito gusti i viskozni, što loše utječe na toplinsku svojstva nanosuspencija. [24]

5. ZAKLJUČAK

Kako bi se nanosuspenzije mogle koristiti u procesima, a samim time i u industriji potrebno ih je pripremiti na način da su stabilna prilikom korištenja. Nanosuspenzija ispitivana u ovom radu pripremljena je metodom u dva koraka. Nanočestice Al_2O_3 dispergirane su u DESU TbabMk.

Za ispitivanje stabilnosti pripremljene nanosuspenzije korištene su metoda centrifugiranja, vizualna metoda, metoda mikroskopiranja i metoda određivanja raspodjele veličina čestica NS. Također eksperimentalno su određeni koeficijent toplinske vodljivosti, koeficijent temperaturne vodljivosti i specifični toplinski kapacitet za pripremljenu NS, te fizikalno-kemijska svojstva pripremljene NS-e i DES-a

Kao najbolja metoda za određivanje stabilnosti pokazala se metoda raspodjele veličina čestica jer nam je dala najtočnije rezultate. Metodom raspodjele veličina čestica uočili smo pojavu sedimentacije i agregacije 60 dana pripreme nanosuspenzije, dok vizualnom metodom i metodom mikroskopiranja nismo. Također vizualna metoda i metoda mikroskopiranja mogu biti subjektivne jer ovise o moći opažanja osobe koja provodi eksperiment.

U posljednje vrijeme istražuje se primjena NS-a u procesima kapljevinske ekstrakcije zbog višestrukog poboljšanja procesa primjenom NS-e. Preduvjet za upotrebu NS-e u procesima kaljevinske ekstrakcije je njena stabilnost. Budući da je do agregacije i sedimentacije došlo tek nakon 60 dana može se zaključiti da je pripremljena NS stabilna i da se može primjenjivati u kapljevinskoj ekstrakciji, kao i drugim industrijskim procesima.

6. POPIS SIMBOLA

| | | |
|-----------|--------------------------------------|---------------------------------|
| a | koeficijent temperaturne vodljivosti | m^2s^{-1} |
| A | faktor učestalosti sudara | / |
| cp | specifični toplinski kapacitet | $\text{JKg}^{-1} \text{K}^{-1}$ |
| M | molarna masa | gmol^{-1} |
| d | promjer nanočestica | nm |
| $dQ_3(d)$ | funkcija gustoće raspodjele, | % |
| E_a | energija aktivacije | kJmol^{-1} |
| I | jakost struje, | A |
| k | konstanta brzine kemijske reakcije | / |
| R | plinska konstanta | molK^{-1} |
| T | temperatura | $^{\circ}\text{C}$ |
| t | vrijeme | min |
| η | viskoznost, | Pas |
| λ | toplinska vodljivost, | $\text{Wm}^{-1}\text{K}^{-1}$ |
| ρ | gustoća | gcm^{-3} |
| σ | površinska napetost, | mNm^{-1} |
| κ | električna vodljivost | μScm^{-1} |
| pH | mjera kiselosti | / |
| f_V | volumetrijska frakcija čestica | / |

7. LITERATURA

- [1] - Coby J. Clarke, Wei-Chien Tu, Oliver Levers, Andreas Bröhl, and Jason P. Hallett, Green and Sustainable Solvents in Chemical Processes, *Chem. Rev.*, , 118 (2), pp(2018) 747–800
- [2] - Paiva, A., Craveiro, R., Aroso, I., Martins, M., Reis R.L. Natural deep eutectic solvents – solvents for 21st century. *ACS Sustainable Chem. Eng.* 2, (2014) 1063–1071
- [3] - Zhang, Q., De Oliveira Vigier, K., Royer, S., Jerome, F. Deep eutectic solvents: syntheses, properties and applications. *Chem. Soc. Rev.* 41, (2012) 7108
- [4] - Abbott, A. P., Capper, G., Davies, D. L., Munro, H. L., Rasheed, R. K., Tambyrajah, V., *Chem. Commun.*, (2001) 2010-2011.
- [5] - Shekaari, H., Taghi, M., Zafarani-Moattar, Shayanfar, A., Mokhtarpour, M., Effect of choline chloride/ethylene glycol or glycerol as deep eutectic solvents on the solubility and thermodynamic properties of acetaminophen *Jour. of Mol. Liq.*,(2017.) 249
- [6] - Gutiérrez, A.F.W., Zaldivar, R.J., Contreras, S.G. Effect of various levels of digestible energy and protein in the diet on the growth of gamitana (*Colossoma macropomum*). *Cuvier 1818. Rev. Invest. Vet. Peru (RIVEP)* 20, (2009) 178-186.
- [7] - Površinska napetost, Hrvatska enciklopedija, mrežno izdanje. Leksikografski zavod Miroslav Krleža, 2020. <<http://www.enciklopedija.hr/Natuknica.aspx?ID=49856>>. (pristup 2.9.2020.)
- [8] - Xiaoxia, L., Kyung, H. Row., Development of deep eutectic solvents applied in extraction and 2 separation, Department of Chemistry and Chemical Engineering, Inha University, Incheon 402-751
- [9] - Gustoća, https://edutorij.e-skole.hr/share/proxy/alfresco-noauth/edutorij/api/proxy-guest/6eb668d7-7551-4ef9-84c0-1014c5a2a310/html/1250_Odredivanje_gustoce.html (pristup 2.9.2020.)
- [10] - Sedghamiza, M.A., Raeissia, S., Physical Properties of Deep Eutectic Solvents Formed by the Sodium Halide Salts and Ethylene Glycol, and Their Mixtures with Water, (2018) 694-702

- [11]- Smith, E.L., Abbott, A.P., Ryder, K.S., Deep Eutectic Solvents (DES) and Applications, *Chem. Rev.*, (2014) 11060–11082
- [12] - Talište. Hrvatska enciklopedija, mrežno izdanje. Leksikografski zavod Miroslav Krleža, 2020. <<http://www.enciklopedija.hr/Natuknica.aspx?ID=60283>>. (pristup 2.9.2020.)
- [13] – Skulcova, A, Russ, A., Jablonsky, M., Sima, J., The pH Behavior of Seventeen Deep Eutectic Solvents, *Bioresources*, (2018) 5042-5051
- [14] – Buljubašić, M., Eutektička otapala kao medij za sintezu nekih derivata kumarina, Diplomski rad, Sveučilište Josip Juraj Strossmayer u Osijeku, 2016.
- [15] - Toplinska provodnost, Hrvatska enciklopedija, mrežno izdanje. Leksikografski zavod Miroslav Krleža, 2020 <http://www.enciklopedija.hr/Natuknica.aspx?ID=61788> (pristup 5.9.2020.)
- [16] – Guatam, R.K., Seth, D., Thermal conductivity of deep eutectic solvents, Akadémiai Kiadó, Budapest, Hungary 2019
- [17] – Degam, G., Deep Eutectic Solvents Synthesis, Characterization and Applications in Pretreatment of Lignocellulosic Biomass, *Theses and Dissertations*, (2017) 130-167
- [18] - Chen, Y.Y., Walvekar, R., Khalid, M., Shambaz, K., Stability and thermophysical studies on deep eutectic solvent based carbon nanotube nanofluid, *Mater. Res. Express*, (2017) 40
- [19] – Blažić, R., Nanofluidi kao medij za prijenos topline, *Kem. Ind.* 68 (9-10) (2019) 521–533
- [20] – Okanović, E., Profesionalna izloženost nanočesticama kao zdravstveni rizik, Diplomski rad, Sveučilište u Zagrebu, 2014.
- [21] - Ivanković M., Nanomaterijali i nanoproizvodi - mogućnosti i rizici, Kategorizirani radovi: *Polimeri* 32(2011)1:23-28,
- [22] - Mondragón, R., Characterization of physical properties of nanofluids for heat transfer application, *Phys. Conf. Ser.*, (2012) 395
- [23] - Ali, N., Teixeira, J.A., Addali, A., Review on Nanofluids: Fabrication, Stability, and Thermophysical Properties, *Journal of nanomaterials*, 2018

[24] – Barbaro, T., Stabilnost nanosuspenzija pripremljenih iz niskotemperaturnih eutektičkih otopala, Diplomski rad, Sveučilište u Zagrebu, 2018.

[25] - Bhuiyan, M.H.U, Saidur, R., Amalina, M.A., Mostafizur, R.M., Effect of nanoparticles concentration and their sizes on surface tension of nanofluids, *Procedia Engineering* 105 (2015) 431–437