

Stabilnost nanosuspenzija pripremljenih iz niskotemperaturnih eutektičkih otapala

Barbaro, Tea

Undergraduate thesis / Završni rad

2018

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:149:469478>

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

Tea Barbaro

ZAVRŠNI RAD

Zagreb, rujan 2018.

SVEUČILIŠTE U ZAGREBU

FAKULTET KEMIJSKOG INŽENJERSTVA I TEHNOLOGIJE

SVEUČILIŠNI PREDDIPLOMSKI STUDIJ

Tea Barbaro

STABILNOST NANOSUSPENZIJA
PRIPRAVLJENIH IZ NISKOTEMPERATURNIH
EUTEKTIČKIH OTAPALA

ZAVRŠNI RAD

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

Članovi ispitnog povjerenstva:

Prof. dr. sc. Jasna Prlić Kardum

Prof. dr. sc. Aleksandra Sander

Prof. dr. sc. Sanja Lučić Blagojević

Zagreb, rujan 2018.

Zahvaljujem se ovim putem mentorici prof.dr.sc. Jasni Prlić Kardum na usmjeravanju, savjetima i pomoći pri izradi završnog rada. Posebno hvala asistentici mag.ing.cheming. Anamariji Mitar na 1000 odgovora za svako od mojih 1000 pitanja, na novim iskustvima u laboratoriju, vedrini i razumijevanju.

Najviše hvala mojoj obitelji koja je uz mene kroz ovo ludo putovanje. Bez vas ništa od ovoga ne bih mogla ostvariti. Hvala vam drage moje kolegice na svakom trenutku provedenom zajedno, na svim savjetima i riječima ohrabrenja.

Hvala Ani i Ivanu na svakom poklonjenom osmjehu i zagrljaju koji su bili pravi lijek u svim teškim trenucima. Voli vas puno teta.

Na kraju, hvala Tea što nisi odustala onda kada je bilo najteže. Vrijedilo je!

SAŽETAK

Razvoj novih tehnologija i materijala doveo je do mogućnosti uspješnog raspršivanja nanočestica u otapalima koja tako čine nanosuspencije kao odličan medij za prijenos topline ili tvari sa znatno boljim svojstvima od čistih otapala. Sposobnost nanosuspencija da poboljšaju transportna svojstva u procesima prijenosa topline i tvari mogla bi doprinijeti energetske učinkovitosti različitih industrijskih procesa. Primarni uvjet za ostvarenje spomenutih poboljšanja je priprema stabilnih nanofluida.

U ovom radu ispitana je mogućnost primjene niskotemperaturnih eutektičkih otapala (eng. Deep eutectic solvent, DES) koja u posljednje vrijeme zamjenjuju klasična otapala, kao bazni fluidi u pripremi stabilnih nanosuspencija. Stabilnost nanofluida podrazumijeva sposobnost suspencije da ostane homogena duže vremensko razdoblje odnosno, da ne dođe do aglomeracije i sedimentacije nanočestica.

Cilj ovog rada bio je istražiti stabilnost nanosuspencija pripremljenih raspršivanjem nanočestica Al_2O_3 u tri različita eutektička otapala. Stabilnost je određena vizualnom metodom, sedimentacijom primjenom centrifuge, metodom mikroskopiranja te mjerenjem raspodjele veličina nanočestica. Kao bitno svojstvo nanosuspencija, izmjerena je i njihova toplinska vodljivost.

Iako se rezultati za sva ispitivanja nisu slagala sa očekivanim ishodom, oni su pokazali kako je odabir eutektičkog otapala za pripremu nanosuspencija ključan, te je metodama za određivanje stabilnosti eutektičko otapalo Ma-Fru-Gly-30 određeno kao najpogodnije otapalo za dobivanje stabilnih nanosuspencija.

Ključne riječi: niskotemperaturna eutektička otapala, nanočestice, nanofluidi, stabilnost

ABSTRACT

The development of new technologies and materials have enabled the possibility of a successful dispersion of nanoparticles in solvents thus forming nanosuspensions as an excellent media for heat or matter transfer with better properties than pure solvents. The ability of nanosuspensions to improve the transport properties in processes of heat and matter transfer could contribute to the energy efficiency of industrial processes. The primary requirement for accomplishing this kind of improvements is the preparation of stable nanofluids.

In this study, the possibility of applying deep eutectic solvents – DES, which are lately very often used as a replacement to conventional solvents, as base fluids for preparing stable nanosuspensions was being tested. The stability of nanofluids is consisted of the ability of the suspension to stay homogeneous for a long period of time apropos, that there is no agglomeration and sedimentation of nanoparticles.

The aim of this study was to research the stability of nanosuspensions prepared by dispersing Al_2O_3 nanoparticles in three different eutectic solvents. The stability has been evaluated using the visual method, sedimentation method applied in the centrifuge, microscope and by measuring the size distribution of the nanoparticles. As an important property of nanosuspensions, the heat transfer has also been measured.

Even though the results did not match the expected outcome, they have shown that the selection of the suitable eutectic solvent is crucial in preparing nanosuspensions and that considering the results of stability determination methods, Ma-Fru-Gly-30 is the most suitable eutectic solvent for getting the most stable nanosuspensions.

Key words: deep eutectic solvents, nanoparticles, nanofluids, stability

SADRŽAJ

1. UVOD	1
2. TEORIJSKI DIO	2
2.1. Eutektička otapala	2
2.1.1. Fizikalne karakteristike eutektičkih otapala	3
2.2. Nanočestice	5
2.3. Nanosuspenzije.....	6
2.3.1. Fizikalne karakteristike nanosuspenzija	8
2.3. Stabilnost nanosuspenzija.....	10
3. EKSPERIMENTALNI DIO	13
3.1. Svrha rada.....	13
3.2. Korišteni materijali.....	13
3.2.1. Kemikalije za pripremu DES-a	13
3.2.2. Nanočestice	14
3.2.3. Stabilizatori	14
3.3. Priprema nanosuspenzija.....	14
3.3.1. Sinteza eutektičkih otapala	14
3.3.2. Raspršivanje nanočestica.....	15
3.3.3. Dodatak stabilizatora.....	15
3.4. Metode određivanja stabilnosti nanosuspenzija	16
3.5. Popis eksperimenata sa oznakama.....	17
4. REZULTATI.....	19
4.1. Fizikalna karakterizacija DES-a i nanosuspenzija.....	19
4.2. Stabilnost.....	19
4.2.1. Metoda sedimentacije primjenom centrifuge	19
4.2.2. Metoda mikroskopiranja.....	21
4.2.3. Vizualna metoda.....	23
4.2.4. Određivanje raspodjele veličina čestica	26
4.2.5. Mjerenje toplinske vodljivosti.....	26
5. RASPRAVA.....	27
6. ZAKLJUČAK	30
7. POPIS SIMBOLA	31
8. LITERATURA	32
9. PRILOZI.....	35

1. UVOD

Brojna istraživanja omogućuju svakodnevni napredak i razvoj industrijskih procesa kako bi oni bili ekološki prihvatljiviji te energetski učinkovitiji. Nastoji se konvencionalna otapala zamijeniti onima manje štetnim za okoliš, sa mogućim boljim prijenosom topline te sa svojstvom regeneracije u svrhu poboljšanja industrijskih procesa i smanjenja troškova. Osim toga, razvojem novih fluida dodatkom nanočestica uočava se znatno bolji prijenos topline što je vrlo bitno za smanjenje gubitka energije.

Eutektička otapala, koja zadovoljavaju 12 načela 'zelene' kemije, su jedna od mogućnosti koje se predlažu kao zamjena za štetna organska otapala. Svojstva poput biorazgradivosti i netoksičnosti stavljaju ih pri sam vrh ljestvice otapala koja se koriste u industriji. Važno je spomenuti i postojanje prirodnih eutektičkih otapala koja su u potpunosti sigurna za okoliš i ljudski organizam, a jednostavna su za primjenu. Primjena eutektičkih otapala se dalje može poboljšati dodacima kao što su nanočestice, tvoreći tako nanofluide koji mogu industrijske procese činiti još učinkovitijima.

Nanofluidi kao proizvod nanotehnologije, također su vrlo atraktivna tema istraživanja. Korištenjem takvog, već jeftinog i ekološki prihvatljivog medija, ali izrazito poboljšane toplinske vodljivosti, dodatno se smanjuju troškovi i utjecaji na okoliš što im daje još veću važnost u industrijskim procesima. Za adekvatnu primjenu nanofluida, potrebno je dobro raspršiti nanočestice kako bi se postigla stabilnost nanofluida bez sedimentacije kroz duži period. Stabilnost i priprema predstavljaju glavne prepreke kod korištenja nanofluida kao medija te se pokušava novim istraživanjima bolje razumjeti njihovo djelovanje kako bi primjena nanofluida bila još bolja.

U ovom se radu istraživala stabilnost nanosuspenzija pripremljenih raspršivanjem nanočestica Al_2O_3 u tri različita eutektička otapala. Stabilnost je određena vizualnom metodom, sedimentacijom primjenom centrifuge, metodom mikroskopiranja te mjerenjem raspodjele veličina nanočestica. Kao bitno svojstvo nanosuspenzija, izmjerena je i njihova toplinska vodljivost.

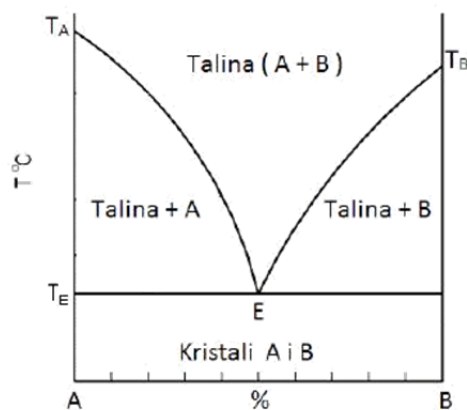
2. TEORIJSKI DIO

2.1. Eutektička otapala

Održiva otapala sve su više tema istraživačke zajednice i kemijske industrije pošto iz dana u dan raste svijest o utjecaju klasičnih organskih otapala na onečišćenje okoliša, potrošnju energije, kvalitetu zraka te klimatske promjene. Gubitak otapala dovodi do velike onečišćenost okoliša organskim spojevima, dok uklanjanje otapala u procesima predstavlja problem zbog znatno veće potrošnje energije. Kako bi se ti problemi riješili, u zadnja tri desetljeća koriste se 'zeleni' i održiva otapala poput ionskih te eutektičkih otapala [1].

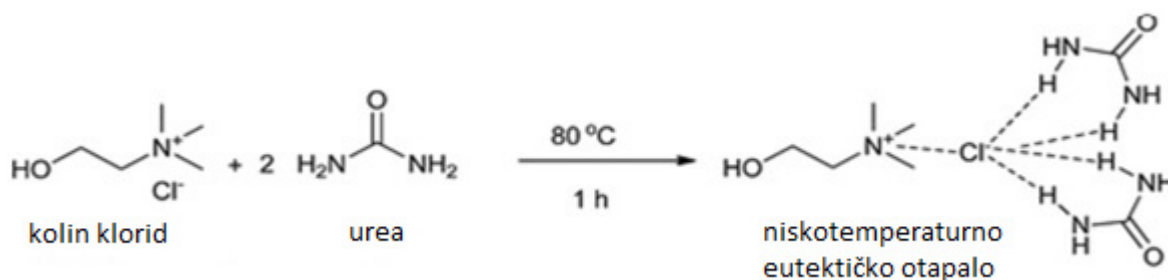
Eutektički sustav možemo definirati kao smjesu sastavljenu od dviju ili više komponenti u kapljevitom ili krutom stanju koja ima niže talište od svake čiste komponente te smjese.

Eutektička otapala dobivaju se miješanjem akceptora vodikovih veza (kvaterne amonijeve ili metalne soli) i donora vodikovih veza (amidi, karboksilne kiseline, alkoholi, šećeri) u različitim omjerima. Kroz interakciju putem vodikove veze nastaju eutektičke smjese čija je točka tališta niža od točki tališta svake pojedine komponente (Slika 1.) i pri temperaturi nižoj od 100 °C su u tekućem agregatnom stanju te se zato još nazivaju i *niskotemperaturna eutektička otapala* (eng. *deep eutectic solvents – DES*).



Slika 1. Fazni dijagram binarne smjese.

Miješanjem dolazi do narušavanja kristalne strukture kvaterne amonijeve soli i pojavom delokaliziranog naboja uslijed stvaranja vodikove veze dolazi do opisanog sniženja točke tališta eutektičke smjese (Slika 2.) [2]. Stoga je, formiranje eutektika energetski povoljnije od energije rešetke čistih sastojaka [3].



Slika 2. Priprema eutektičkog otapala pomoću kolin-klorida i uree.

Iako su teoretski moguće mnoge kombinacije eutektičkih otapala, postoje tri najčešće korištene vrste eutektičkih otapala.

Prva predstavlja tipično otapalo – 1:2 molarni odnos kolin klorida i uree – koji uključuje smjesu kvaterne amonijeve soli i donora vodikove veze [4]. Eutektička mješavina kolin klorid/urea se može ponašati i kao katalizator i kao otapalo u području organskih sinteza i stoga je najučinkovitija zamjena za najčešće korištene reakcije katalizirane kiselinama ili lužinama koje uključuju upotrebu jakih kiselina ili lužina i kancerogenih baza kao piperidina, piridina itd. [5]. Kolin je prirodni spoj i ne predstavlja opasnost ukoliko se ispusti u prirodu, bilo kao sam kolin ili kao dio eutektičke smjese, dok je urea prisutna u svim životinjama. Budući da su i kolin klorid i urea vrlo povoljni, reakcije u kojima se koriste kao eutektičko otapalo su ekonomski održive.

Druga vrsta je slična prvoj i uključuje kombinaciju kvaternih amonijevih soli i soli metala, primjerice kolin klorid i cinkov klorid u molarnom omjeru 1:2. Ova vrsta otapala se također vrlo često koristi, ali u manjoj mjeri od prethodno opisane.

Treća vrsta je kompleksnija i uključuje kombinaciju ugljikohidrata, uree i amonijeve soli u različitim omjerima. Konkretni izbor komponenti i njihov omjer nije lako predvidljiv, ali postoji mnoštvo kombinacija što olakšava njihovu primjenu [6].

2.1.1. Fizikalne karakteristike eutektičkih otapala

Fizikalna svojstva eutektičkih otapala ovise o donoru i akceptoru vodikove veze i mogu se prilagoditi potrebi. Stoga je raspon korištenja eutektičkih otapala širok pa se ona koriste za uklanjanje glicerola iz biodizela, dobivanje metalnih oksida, sintezu derivata celuloze, ekstrakciju te u mnoge druge svrhe [7].

Bitno svojstvo eutektičkih otapala je njihova biorazgradivost, jer prilikom njihovih ispuštanja u okoliš postoji minimalni toksični učinak. Eutektička otapala odličan su izbor kao zamjena za organska otapala. Imaju veliku kemijsku, elektrokemijsku i toplinsku stabilnost, te nisu hlapljiva pri atmosferskim uvjetima, iako u pravilu imaju veću viskoznost od konvencionalnih otapala [8].

Gustoća eutektičkih otapala veća je od vode, te je slična gustoći ionskih kapljevina (između $1,1 \text{ [gcm}^{-3}]$ i $2,4 \text{ [gcm}^{-3}]$). Ona ovisi o strukturi i smanjuje se s povišenjem temperature, kao i s povećanjem udjela vode koju sadrži. Osim toga, odnos organske soli i donora vodikove veze u eutektičkom otapalu također utječe na gustoću. Tako npr., dodatak ChCl glicerolu rezultira smanjenjem gustoće [9].

Viskoznost je jedna od najvažnijih fizikalnih karakteristika, a ovisi o udjelu vode i temperaturi te zbog visokih vrijednosti predstavlja poteškoću u njihovoj primjeni. Pri sobnoj temperaturi pokazuju relativno visoku viskoznost ($>100 \text{ cP}$) koja se pripisuje prisutnosti jakih vodikovih veza koje neizbježno reduciraju pokretljivost molekularnih komponenti. Viskoznost eutektičkih smjesa mijenja se ovisno o temperaturi prema Arrheniusovom modelu (1) po kojem se viskoznost smanjuje porastom temperature:

$$k = A \exp(-E_a/RT) \quad (1)$$

Osim toga, povećanjem udjela vode smanjuje se viskoznost eutektika [10].

Eutektična otapala imaju točku tališta nižu u odnosu na komponente od kojih se sastoje. Ovo sniženje tališta proizlazi iz interakcija između halogenog aniona i donora vodikovih veza te obje komponente utječu na konačnu točku tališta smjese. Sva sintetizirana eutektična otapala imaju točku ledišta nižu od $150 \text{ }^\circ\text{C}$, a najzanimljivija su ona kod kojih je točka ledišta ispod $50 \text{ }^\circ\text{C}$, s obzirom da se mogu koristiti kao jeftina i sigurna otapala u mnogim područjima [10].

Nadalje, eutektička otapala, u kojima su komponente šećeri i kolin klorid, imaju neutralan pH. Kemijska svojstva donora vodikove veze imaju velik utjecaj na kiselost dobivenog DES-a. U odnosu na tradicionalna organska otapala, eutektična otapala nisu hlapljiva i zapaljiva pa je njihovo skladištenje puno jednostavnije. Oni pokazuju zanemarivu toksičnost, ili ju uopće ne pokazuju, te su održivi u ekološkom i ekonomskom pogledu [11].

2.2. Nanočestice

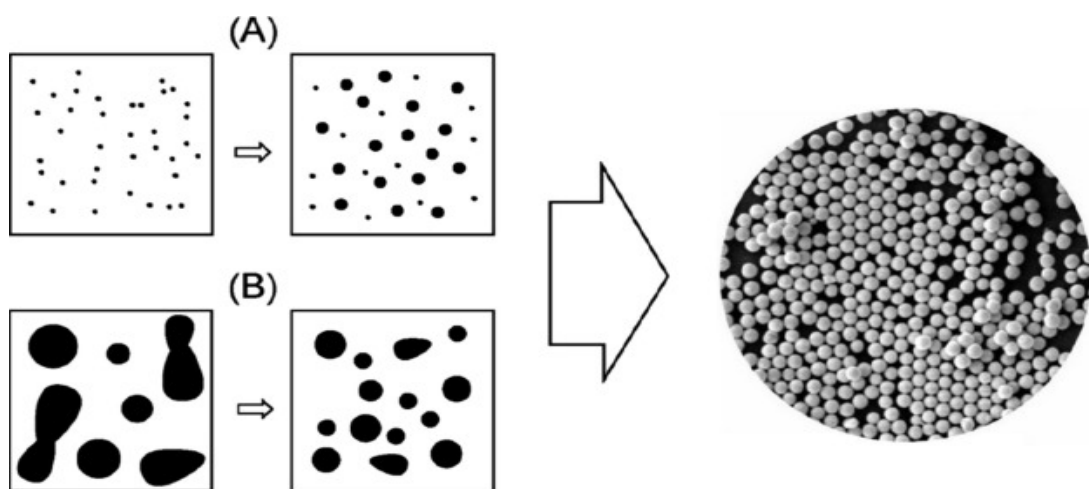
Brojna istraživanja fokusirana su na proučavanje nanočestica, posebice u biomedicini, procesnoj industriji, optici i elektrotehnici te su stoga od iznimne važnosti za razvoj novih tehnologija. Nanočestice su materijal kojeg čine čestice raspona veličine od 1 do 100 nm. Mogu se klasificirati u tri grupe:

1. nanočestice ugljika - nanočestice fulerena i ugljikove nanocijevi koje se koriste često zbog svoje dobre električne provodnosti
2. keramičke nanočestice - anorganske nemetalne soli pogodne kao katalizatori
3. polimerne nanočestice – organske čestice u obliku nanosfera ili nanokapsula

Za sintezu nanočestica koriste se u većini slučajeva *top-down* ili *bottom-up* metode (Slika 3.).

Top-down sinteza obuhvaća destrukciju većih molekula do potrebne veličine nanočestica. Dolazi do raspada većih čestica popraćeno postupcima mljevenja, taloženja, prskanja, topljenja i bombardiranja elektronima.

Bottom-up sinteza naziva se još i *building-up* sinteza pošto se nanočestice formiraju odnosno izgrađuju iz jednostavnijih i sitnijih čestica. Metoda obuhvaća metode sinteze šablonama, predenjem, prskanjem plazme, laserske pirolize te atomske i molekularne kondenzacije. Osim tih metoda koristi se i biološka sinteza za dobivanje nanočestica koristeći bakterije, gljivice ili alge zbog čega su takve sinteze ekološki prihvatljivije te povoljnije.



Slika 3. (A) *Bottom-up* metoda i (B) *top-down* metoda dobivanja nanočestica.

Nanočestice imaju jedinstvena kemijska i fizikalna svojstva zbog njihove velike specifične površine te nanodimenzija. Optička svojstva, reaktivnost, osjetljivost i ostala svojstva nanočestica ovise o njihovoj veličini, strukturi i obliku te su stoga idealne za korištenje u komercijalne svrhe ili domaćinstvu [12].

2.3. Nanosuspenzije

Inženjerima je od velike važnosti energetska učinkovitost odnosno, očuvanje energije i podizanje ekonomskih aspekta industrijskih procesa. Naglasak na toplinska svojstva medija (fluida), posebno njihova toplinska vodljivost, postaju ključ rješavanja problema očuvanja energije. Upravo su nanosuspenzije jedne od takvih medija koji se koriste u te svrhe u industriji [13].

Nanosuspenzije su koloidne suspenzije u kojima se nalaze vrlo fine metalne ili nemetalne čestice odnosno, nanočestice. To su dvofazni sustavi koje čini kruta faza i tekuća faza. Unatoč njihovim svojstvima, najvažnije su zbog njihove visoke toplinske vodljivosti što ih čini izuzetno dobrim medijem za prijenos topline u raznim procesima.

Postoje dvije vrste nanosuspenzija:

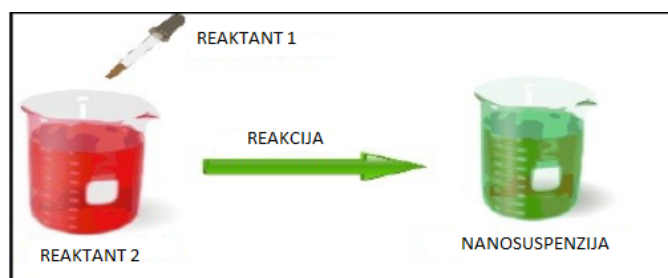
1. Metalne nanosuspenzije,
2. Nemetalne nanosuspenzije.

Što se tiče metalnih nanosuspenzija, pripremaju se dispergiranjem metalnih nanočestica poput čestica aluminijske, bakra, nikla, itd. S druge strane, nemetalne nanosuspenzije pripremaju se dispergiranjem nemetalnih nanočestica metalnih oksida, alotropa ugljika, itd.

Sinteza i stabilnost nanosuspenzija primarni su zahtjevi koje je potrebno poznavati kod proučavanja nanosuspenzija te će stoga poseban odjeljak biti posvećen samoj stabilnosti nanosuspenzija.

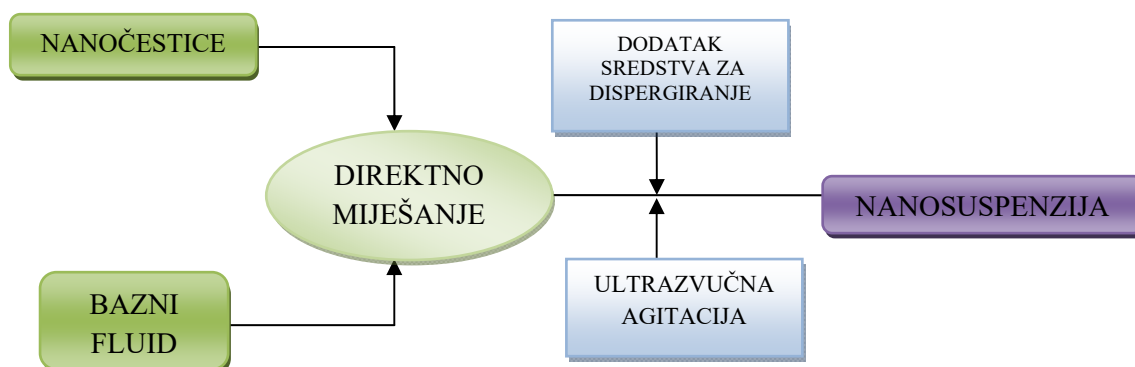
Priprema nanosuspenzija prvi je korak kod njihova proučavanja. Postoje dvije metode pripreme: 1. Priprema u jednom koraku,
2. Priprema u dva koraka [14].

1. Proces pripreme u jednom koraku obuhvaća kontinuirano nastajanje i raspršivanje čestica u fluidu kako bi se dobila stabilna suspenzija. U ovom se procesu zaobilaze postupci sušenja, skladištenja, prijenosa i dispergiranja nanočestica kako bi se smanjila njihova aglomeracija, a poboljšala stabilnost nanosuspenzija što su i prednosti ove metode (Slika 4.). S druge strane, nedostaci ove metode su ostaci neizreagiranih reaktanata zbog nepotpune reakcije, nemogućnost sintetiziranja većih količina nanosuspenzija i visoki troškovi proizvodnje [15].



Slika 4. Priprema nanosuspenzija u jednom koraku.

2. Proces pripreme u dva koraka je najčešće korištena metoda za pripremu nanosuspenzija (Slika 5.). Nanočestice koje se koriste u ovoj metodi su najprije proizvedene kao suhi prašci kemijskim ili fizikalnim procesima. U drugom koraku, prašak se dispergira u fluidu uz pomoć intenzivne magnetske sile, ultrazvučne agitacije, smičnog miješanja ili usitnjavanja u kugličnom mlinu kako ne bi došlo do aglomeracije nanočestica čemu su one vrlo sklone. Ova je metoda ekonomski najpogodnija za proizvodnju nanosuspenzija u velikim količinama jer su tehnike sinteze nanopraha već prilagođene industrijskoj razini proizvodnje. Međutim, glavni problem ove metode je stabilnost nanosuspenzija koju je teško održati [15].



Slika 5. Priprema nanosuspenzija u dva koraka.

2.3.1. Fizikalne karakteristike nanosuspenzija

Nanosuspenzije zbog svoje velike specifične površine, ali i površinske aktivnosti, imaju tendenciju stvaranja aglomerata. Bez obzira na to, nanosuspenzije se koriste za razne inženjerske primjene zbog svojih karakteristika kao što su:

1. Povišenje toplinske vodljivosti iznad očekivanih teoretskih predviđanja.
2. Sposobnost brzog prijenosa topline.
3. Bolja stabilnost od ostalih koloida.
4. Redukcija erozije i začepjenja mikro kanala.
5. Smanjena potrebna snaga pumpe.
6. Smanjen koeficijent trenja.
7. Bolja lubrikacija [14].

Pri tome se karakteristike 4.-7. odnose na usporedbu sa suspenzijama s mikročesticama.

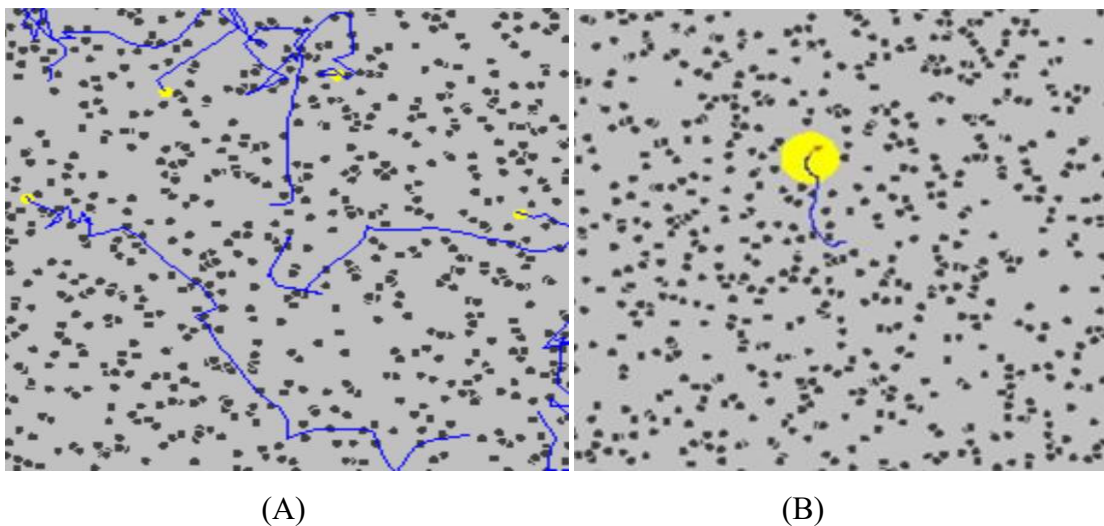
Od toga, potrebno je izdvojiti toplinsku vodljivost kao najznačajniju za nanosuspenzije.

Toplinska vodljivost, λ je fizikalna veličina koja se definira kao količina topline koja u jedinici vremena prođe kroz sloj materijala površine poprečnog presjeka 1m^2 i debljine presjeka 1 m pri razlici temperatura 1 K. Proveden je velik broj istraživanja o toplinskoj vodljivosti nanosuspenzija. Eastman [16] je primjerice utvrdio da se toplinska vodljivost suspenzije nanočestica bakra (0,3 vol%) u etilenglikolu poveća za 40% u odnosu na bazni fluid. Liu [17] je istraživao toplinsku vodljivost suspenzije nanočestica bakra u vodi gdje su rezultati također pokazali povećanu vodljivost (za 23,8%). Utvrđeno je da poboljšanju ovog svojstva pridonosi veća specifična površina nanočestica. Hwang [18] je utvrdio da toplinska vodljivost nanosuspenzija ovisi o toplinskoj vodljivosti nanočestica i baznog fluida. Primjerice, nanosuspenzije u kojima su u vodi suspendirane nanočestice ugljika pokazuju veću toplinsku vodljivost u odnosu na one u kojima su suspendirane nanočestice SiO_2 . S time se nije složio znanstvenik Yoo [19], koji je tvrdio da glavni utjecaj na toplinsku vodljivost nanosuspenzija ipak ima omjer površine i volumena čestice. Lee [20] je zaključio da utjecaj na toplinsku vodljivost ima pH vrijednost suspenzije i dodavanje površinski aktivnih tvari tijekom pripreme nanosuspenzija. Drugim istraživanjima utvrđeno je da utjecaj na toplinsku vodljivost imaju i temperatura suspenzije te veličina i koncentracija nanočestica [21].

Naposljetku možemo zaključiti da su se znanstvenici jedino usuglasili oko činjenice da nanosuspenzije imaju bolja toplinska svojstva, odnosno veću toplinsku vodljivost u odnosu na bazne fluide i da ona raste povećanjem koncentracije nanočestica. Također, povišenje temperature nanosuspenzije i povećanje stupnja raspršenosti nanočestica (stabilnost nanosuspenzije) te smanjenje veličine nanočestica pridonose povećanju toplinske vodljivosti nanosuspenzija [21].

Jedno od važnih svojstava koji se odnose na aglomeraciju nanočestica i toplinsku vodljivost nanosuspenzija je Brownovo gibanje.

Brownovo gibanje predstavlja nasumično gibanje čestica suspendiranih u fluidu koje rezultira sudarima sa ostalim česticama koje se brzo gibaju. Konačan rezultat sudara sa molekulama fluida gibanje je čestice po izlomljenoj crti (Slika 6.).



Slika 6. Brownovo gibanje za (A) male čestice i (B) veće čestice.

Brownovo gibanje ovisi o temperaturi i veličini nanočestica te njihovih aglomerata. Povećanjem veličine aglomerata, Brownovo gibanje se smanjuje odnosno, što su čestice veće, sudarat će se sa većim brojem manjih čestica i što negativno utječe na Brownovo gibanje [22].

Mnogi su znanstvenici istraživali utjecaj Brownovog gibanja na toplinsku vodljivost nanosuspenzija. U istraživanju Janga i Choia [23], Brownovo gibanje poboljšava toplinsku vodljivost te je to ujedno i ključni mehanizam u toplinskom ponašanju nanosuspenzija. Prasher [24] je pokazao kako Brownovo gibanje uzrokuje konvekciju koja je zaslužna za bolju toplinsku vodljivost. Ipak, istraživanja Evansa [25] i Babeia [26] pokazuju da mikro-

konvekcija uzrokovana Brownovim gibanjem ne doprinosi značajno efektu toplinske vodljivosti nanosuspenzija. Bez obzira na to, Brownovo gibanje i grupiranje čestica su parametri koji su u međusobnom odnosu te se kao takvi ne mogu zanemariti kod proučavanja toplinske vodljivosti nanosuspenzija [27].

2.4. Stabilnost nanosuspenzija

Stabilnost nanosuspenzija podrazumijeva sposobnost suspenzije da ostane homogena duže vremensko razdoblje odnosno, da ne dođe do aglomeracije nanočestica. Aglomeracija nanočestica uzrokuje ne samo začepljenje mikrokanala već i smanjenje toplinske vodljivosti nanosuspenzija. Stoga je stabilnost ključni problem kod proučavanja nanosuspenzija koji utječe na njihova svojstva i primjenu te je potrebno analizirati faktore dispergiranja za stabilnost nanosuspenzija [15].

Neke od metoda za određivanje stabilnosti nanosuspenzija:

1. Metoda sedimentacije (taloženja) – to je najjednostavnija metoda za određivanje stabilnosti koja je ujedno i vizualna metoda. Masa ili volumen sedimenta nanočestica u nanosuspenziji koja je pod utjecajem vanjskog polja sile mogu biti indikatori za karakterizaciju stabilnosti. Nanosuspenzija smatra se stabilnom ukoliko su koncentracija ili veličina čestica ostale iste tj., kada se ne stvara sediment (talog). U suprotnom, suspenzija se smatra nestabilnom. Za tu se metodu može koristiti i kamera koja će fotografirati uzorke [15].
2. Metoda centrifugiranja – metoda gravitacijske sedimentacije je dosta spora metoda koja obuhvaća dug period promatranja uzoraka. Metoda centrifugiranja može taj postupak ubrzati tako što se na uzorak djeluje centrifugalnom silom. Nanosuspenzija se smatra stabilnom ukoliko ne dolazi do razdvajanja faza nakon centrifuge [15].
3. UV-vis spektralna metoda – to je metoda za koju vrijedi linearna ovisnost absorbancije i koncentracije nanočestica u suspenziji na temelju koje se može odrediti stabilnost ukoliko se absorbancija ne mijenja tijekom vremena za određenu koncentraciju nanočestica. Ovom se metodom nanočestice mogu odrediti i kvantitativno što je prednost ove metode naspram drugih [15].
4. Metoda mikroskopa – mjerenjem veličine i raspodjele veličina nanočestica također je jedan od načina proučavanja stabilnosti nanosuspenzija. Mikroskopi visoke rezolucije poput TEM i SEM mikroskopa, koriste se za dobivanje digitalne slike nanočestica na

temelju koje se može utvrditi prisutnost aglomerata nanočestica što bi značilo da je nanosuspenzija tada nestabilna [14].

5. Određivanje raspodjele veličina nanočestica u fluidu – laserskom metodom određuje se raspodjela veličina čestica u suspenziji. Unimodalna raspodjela veličina čestica u području veličina manjih od 100 nm, najčešće ukazuju na dobivanje stabilnih nanofluida.

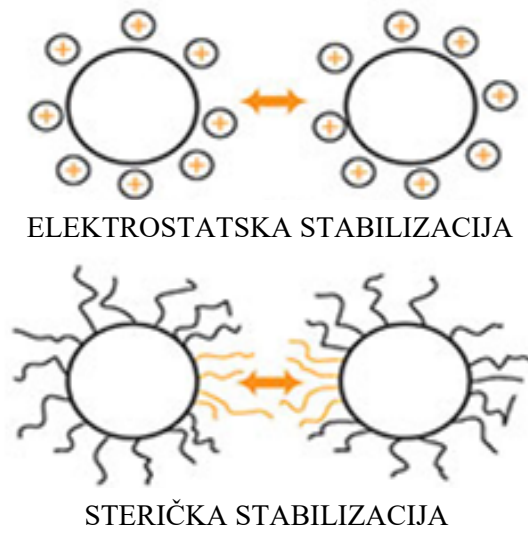
Osim metoda za određivanje stabilnosti nanosuspenzija, potrebno je spomenuti i postupke poboljšanja stabilnosti nanosuspenzija:

1. Dodatak surfaktanata (tenzida) – dodatkom surfaktana (površinski aktivnih tvari) smanjuje se napetost površne baznog fluida, a povećava se prodiranje čestica dublje u fluid što pogoduje stabilnosti nanosuspenzija. Međutim, ovaj se postupak ne može koristiti za nanosuspenzije podvrgnute visokim temperaturama zbog velike vjerojatnosti kidanja veze surfaktant-nanočestica i stvaranja pjene.
2. Kontrola pH nanosuspenzije – stabilnost nanosuspenzija direktno je povezana sa njihovim elektro-kinetičkim svojstvima, pa kontrola pH može poboljšati stabilnost zbog jakih odbojnih sila. Optimalna vrijednost pH sustava različita je za svaki pojedini sustav te ju je stoga potrebno kod proučavanja uzeti u obzir.
3. Ultrazvučna agitacija – zbog kavitacije, koja se javlja tijekom UZV tretiranja suspenzije postiže se bolja raspršenost nanočestica u kapljevini. Međutim, bitno je naglasiti da je moguće da dođe do ponovne aglomeracije nakon nekog vremena što dalje uzrokuje sedimentaciju nanočestica.

Aglomeracija nanočestica posljedica je sume privlačnih i odbojnih sila između njih. Ako prevladaju privlačne sile, doći će do aglomeracije što znači da je potrebno povećati odbojne sile kako bi se osigurala stabilnost. Prevladavanje odbojnih sila može se postići dvama mehanizmima:

1. Elektrostatskom stabilizacijom – Postojanje samo jednog električnog naboja na nanočestici osigurava kinetičku stabilnost. Elektrostatska stabilizacija događa se prilikom adsorpcije iona na površinu. Adsorpcija stvara električni dvosloj ili multisloj pri čemu dolazi do odbijanja nanočestica zbog Columbovih odbojnih sila (Slika 7.).
2. Steričkom stabilizacijom – Takva se stabilizacija postiže vezanjem makromolekula poput polimera ili surfaktanata na površinu nanočestica. Vezane makromolekule zbog

svoje veličine uzrokuju steričku barijeru što sprječava nanočestice da se približe jedna drugoj (Slika 7.) [14].



Slika 7. Mehanizmi stabilizacije nanosuspenzija.

3. EKSPERIMENTALNI DIO

3.1. Svrha rada

Sama svrha rada odnosno, zadatak u ovom eksperimentu je bio utvrditi stabilnost različitih nanosuspenzija pripremljenih korištenjem nanočestica Al_2O_3 i različitih DES-ova uz promjenu parametara kao što je vrijeme raspršivanja, amplitude i dodatak različitih stabilizatora. Stabilnost se odredila vizualnom metodom, sedimentacijom primjenom centrifuge, metodom mikroskopiranja te mjerenjem raspodjele veličine nanočestica. Također, izmjerena je toplinska vodljivosti za sve pripremljene nanosuspenzije i eutektička otapala.

3.2. Korišteni materijali

3.2.1. Kemikalije za pripremu DES-a

U ovom radu pripremljena su tri eutektička otapala: kolin klorid-etilen glikol (*Ch-Eg-0*), kolin klorid-jabučna kiselina-voda (*Ch-Ma-30*) i jabučna kiselina-fruktoza-glicerol-voda (*Ma-Fru-Gly-30*). Za njihovu sintezu su korištene kemikalije iz tablice 1.

Tablica 1. Kemikalije korištene za sintezu eutektičkih otapala.

Komponenta	M , gmol^{-1}	ρ , gcm^{-3}	T_v , $^{\circ}\text{C}$	T_t , $^{\circ}\text{C}$	Čistoća	Proizvođač
Kolin - klorid	139,62	1,100	-	302,0	99,0	<i>BDH Prolabo</i>
Etilen - glikol	62,07	1,113	197,3	-	100,0	<i>BDH Prolabo</i>
Jabučna kiselina (malična kiselina)	194,09	1,609	-	130,0	99,0	<i>Acros Organics</i>
Glicerol	92,10	1,260	290,0	-	99,0	<i>Lachner</i>
D-fruktoza	180,16	1,690	-	103,0	99,0	<i>Lachner</i>

3.2.2. Nanočestice

U svrhu provedbe eksperimenta korištene su nanočestice Al_2O_3 proizvođača Evonik, komercijalnog naziva AEROXIDE Alu C, svojstava navedenih u tablici 2.

Tablica 2. Nanočestice korištene za dobivanje nanosuspenzija.

Nanočestica	Komercijalni naziv	Specifična površina (BET), m^2g^{-1}	Veličina nanočestica, nm
Al_2O_3	AEROXID Alu C	100 ± 15	7-40

3.2.3. Stabilizatori

Veliki problem kod pripreme nanosuspenzija predstavlja njihova stabilnost koju je vrlo važno održati kako ne bi došlo do sedimentacije nanosuspenzije s vremenom. U tu su se svrhu za eksperiment ispitali stabilizatori *Tween20*, *TritonX-100* i *SDS* (eng. Sodium dodecyl sulphate) koji su dodani nanosuspenzijama prije same ultrazvučne homogenizacije.

3.3. Priprema nanosuspenzija

3.3.1. Sinteza eutektičkih otapala

Komponente eutektičkih otapala dodane su u tikvicu sa okruglim dnom gdje su se, po potrebi uz dodatak vode, miješale na rotacijskom vakuum isparivaču *IKA RV 10 basic* (Slika 8.) dva sata pri temperaturi od 333 K do pojave bistre kapljevine.



Slika 8. Rotacijski vakuum isparivač *IKA RV 10 basic* korišten za sintezu eutektičkih otapala.

3.3.2. Raspršivanje nanočestica

U eksperimentalnom dijelu rada pripravljene su nanosuspenzije eutektičkih otapala sa 0,3% volumnog udjela nanočestica Al_2O_3 . Miješanjem izračunatih potrebnih masa eutektičkih otapala i nanočestica dobiveni su uzorci koji su se dalje tretirali ultrazvučnim homogenizatorom.

Za pripremu nanosuspenzija koristila se sonda TT13 uređaja za ultrazvučno homogeniziranje *Bandelin sonoplus HD 3200* (Slika 9.) snage 200 W s mogućnošću promjene amplitude u rasponu od 0 do 100 %. Raspršivanje se provelo za različita vremena 10, 20, 30 ili 60 minuta sa amplitudom 20 ili 50% ovisno o uzorku, a svaki je od njih opisan u odjeljku 3.5. Nakon toga, određeni volumen uzorka korišten je za mjerenje toplinske vodljivosti pripremljenih nanosuspenzija i za određivanje stabilnosti nanosuspenzija metodom centrifugiranja, metodom mikroskopiranja, te vizualnom metodom.



Slika 9. Ultrazvučni homogenizator *Bandelin sonoplus HD 3200*.

3.3.3. Dodatak stabilizatora

Tijekom provođenja eksperimenta uočeno je vizualnom metodom određivanja stabilnosti nanosuspenzija kako su neki od uzoraka nestabilni zbog sedimentacije nanočestica. Kako bi se poboljšala stabilnost tih uzoraka, pripremljeni su novi uzorci definirane mase eutektičkog otapala i nanočestica Al_2O_3 , ali uz dodatak odgovarajuće mase stabilizatora *Tween20*, *TritonX-100* ili *SDS*. Ti su uzorci također opisani u odjeljku 3.5. Nakon miješanja uzoraka provelo se raspršivanje čestica na istom ultrazvučnom homogenizatoru (Slika 9.) pri amplitudi od 20% i vremenu od 10 minuta.

3.4. Metode određivanja stabilnosti nanosuspenzija

Za određivanje stabilnosti nanosuspenzija najprije se uzimala određena količina svakog od uzoraka koja se stavljala u kivete za centrifugiranje. Metoda se provodila na centrifugi *Centric 322A (Tehnica)* (Slika 10.) 10 minuta uz 5000 okretaja u minuti te su se zabilježila opažanja.

Za metodu mikroskopiranja na satno stakalce stavila se kap uzorka koja se promatrala na mikroskopu *Motic BA200* (Slika 11.) uz povećanje 400x. Zabilježene su slike svih uzoraka od dana kada se proveo eksperiment i 21 dan nakon eksperimenta samo za vizualno određene stabilne uzorke.

Za vizualnu metodu određivanja stabilnosti u označene se bočice stavljao odgovarajući uzorak. Pratila se sedimentacija nanočestica uz slikanje uzoraka na dan eksperimenta te nakon 7,14 i 21 dana.

Određena je i raspodjela veličina nanočestica Al_2O_3 na uređaju *Zetasizer Nano ZSP, Malvern* (Slika 12.) te je kao rezultat dobivena raspodjela veličina nanočestica u pojedinom eutektičkom otapalu kojom se moglo utvrditi jesu li uzorci u području nanosuspenzija.

Nova količina uzorka stavila se do samog vrha u staklenu bočicu radi mjerenja toplinske vodljivosti nanosuspenzija. Za to je mjerenje korišten uređaj *Transient Hot Bridge (THB) Thermal Conductivity Meter* (Slika 13.) sa sondom za kapljevite uzorke koja se uronila u pojedini uzorak. Najprije se mjerila toplinska vodljivost za čisto eutektičko otapalo pa za odgovarajuće nanosuspenzije pripremljene sa tim eutektičkim otapalom kao baznim fluidom. Podaci koji su mjerenjem zabilježeni su vrijeme mjerenja, jakost struje, temperatura uzorka, toplinska vodljivost, koeficijent temperaturne vodljivosti te specifični toplinski kapacitet. Osim na dan eksperimenta, mjerenja su ponovljena nakon 7,14 i 21 dana.



Slika 10. Centrifuga *Centric 322A* (Tehnica).



Slika 11. Mikroskop *Motic BA200*.



Slika 12. Uređaj za određivanje raspodjele veličina nanočestica Al_2O_3 *Zetasizer Nano ZSP, Malvern.*



Slika 13. Uređaj za mjerenje toplinske vodljivosti *Transient Hot Bridge (THB).*

3.5. Popis eksperimenata sa oznakama

Svaki eksperiment ima različitu oznaku koja ovisi o vrsti eutektičkog otapala koje se koristio za pripremu nanosuspenzije, vremenu raspršivanja ultrazvučnim homogenizatorom, amplitudi te dodatku stabilizatora. U tablici 3. nalaze se sve oznake, a ispod nje popis naziva 14 provedenih eksperimenata.

Tablica 3. Popis svih oznaka za provedene eksperimente.

OZNAKA	VRSTA EUTEKTIČKOG OTAPALA
<i>Ch-Eg-0</i>	kolin klorid-etilen glikol bez vode
<i>Ch-Ma-30</i>	kolin klorid-maltoza-s 30 mas% vode
<i>Ma-Fru-Gly-30</i>	maltoza-fruktoza-glicerol-s 30 mas% vode
VRIJEME RASPRŠIVANJA,min	
1	10
2	20
3	30
4	60
AMPLITUDA,%	
20%	20
50%	50

STABILIZATORI	
S1	<i>Tween-20</i>
S2	<i>TritonX-100</i>
S3	<i>SDS</i>

Nazivi svih eksperimenata:

- | | |
|---------------------|-------------------------|
| 1. Ch-Eg-0-1-20% | 8. Ch-Eg-0-1-20%-S3 |
| 2. Ch-Eg-0-2-20% | 9. Ch-Ma-30-1-20% |
| 3. Ch-Eg-0-3-20% | 10. Ch-Ma-30-2-20% |
| 4. Ch-Eg-0-4-20% | 11. Ch-Ma-30-3-20% |
| 5. Ch-Eg-0-1-50% | 12. Ch-Ma-30-1-50% |
| 6. Ch-Eg-0-1-20%-S1 | 13. Ch-Ma-30-1-20%-S3 |
| 7. Ch-Eg-0-1-20%-S2 | 14. Ma-Fru-Gly-30-1-20% |

4. REZULTATI

4.1. Fizikalna karakterizacija DES-a i nanosuspenzija

Tablica 4. Fizikalna svojstva eutektičkih otapala i omjeri njihovih komponenti.

DES	Molarni odnos	ρ , gcm ⁻³	η , Pas	κ , mScm ⁻¹	n_D	pH	σ , mNm ⁻¹
<i>Ch-Eg-0</i>	1:2,5	1,122	0,0356	8,64	1,4652	4,14	71,63
<i>Ch-Ma-30</i>	1:2	1,191	0,0059	19,21	1,4376	0,84	79,62
<i>Ma-Fru-Gly-30</i>	1:1:1	1,295	0,0361	0,37	1,4426	0,92	76,55





Tablica 5. Fizikalna svojstva pripremljenih nanosuspenzija.



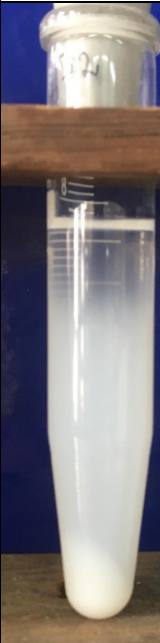

DES	Molarni odnos	ρ , gcm ⁻³	η , Pas	κ , mScm ⁻¹	pH	σ , mNm ⁻¹
<i>Ch-Eg-0</i>	1:2,5	1,125	0,0483	8,73	4,16	70,55
<i>Ch-Ma-30</i>	1:2	1,195	0,0063	19,08	0,91	79,14
<i>Ma-Fru-Gly-30</i>	1:1:1	1,299	0,0424	0,32	0,97	70,02

4.2. STABILNOST



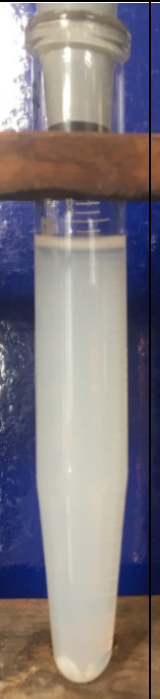

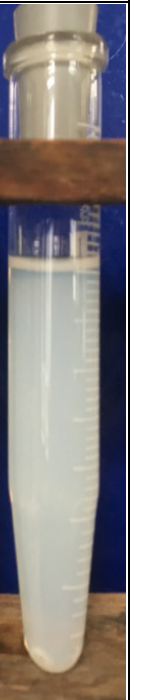
4.2.1. Metoda sedimentacije primjenom centrifuge

Tablica 6. Rezultati centrifugiranja uzoraka pripremljenih eutektičkim otapalom Ch-Eg-0

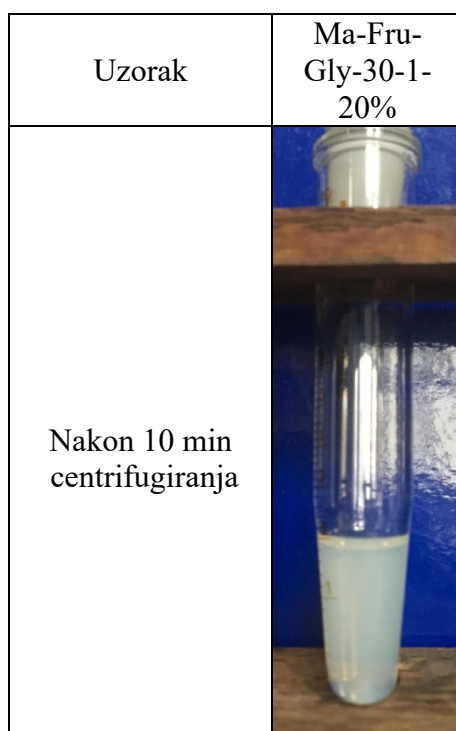
Uzorci	Ch-Eg-0-1-20%	Ch-Eg-0-2-20%	Ch-Eg-0-3-20%	Ch-Eg-0-4-20%
Nakon 10 min centrifugiranja				

Uzorci	Ch-Eg-0-1-50%	Ch-Eg-0-1-20%-S1	Ch-Eg-0-1-20%-S2	Ch-Eg-0-1-20%-S3
Nakon 10 min centrifugiranja				

Tablica 7. Rezultati metode centrifugiranja uzoraka pripremljenih eutektičkim otapalom Ch-Ma-30.

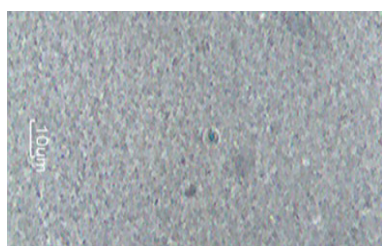
Uzorci	Ch-Ma-30-1-50%	Ch-Ma-30-1-20%-S3	Ch-Ma-30-1-20%	Ch-Ma-30-2-20%	Ch-Ma-30-3-20%
Nakon 10 min centrifugiranja					

Tablica 8. Rezultati metode centrifugiranja uzoraka pripremljenih eutektičkim otapalom Ma-Fru-Gly-30.

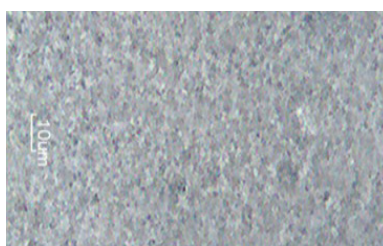


4.2.2. Metoda mikroskopiranja

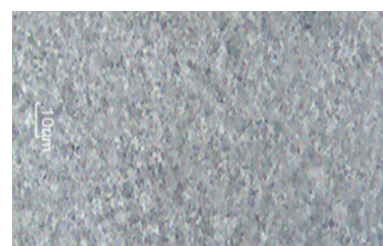
Rezultati mikroskopiranja uzoraka pripremljenih Ch-Eg-0 eutektičkim otapalom na dan provođenja eksperimenta:



Slika 14. Ch-Eg-0-1-20%



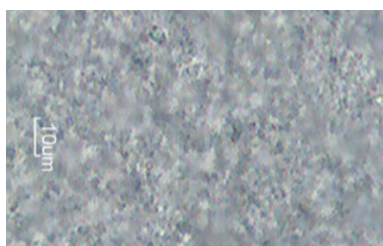
Slika 15. Ch-Eg-0-2-20%



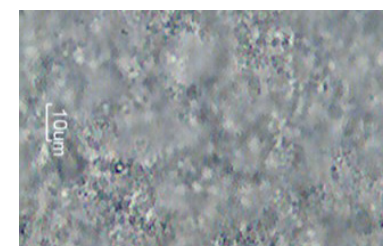
Slika 16. Ch-Eg-0-3-20%



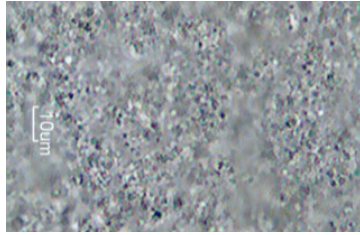
Slika 17. Ch-Eg-0-4-20%



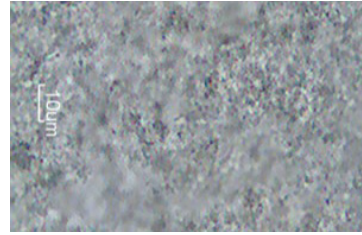
Slika 18. Ch-Eg-0-1-50%



Slika 19. Ch-Eg-0-1-20%-S1

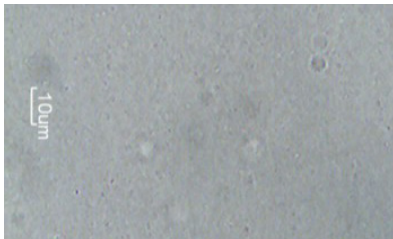


Slika 20. Ch-Eg-0-1-20%-S2

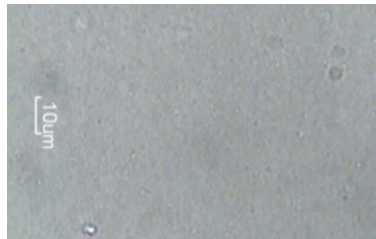


Slika 21. Ch-Eg-0-1-20%-S3

Rezultati mikroskopiranja uzoraka pripremljenih Ch-Ma-30 eutektičkim otapalom na dan provođenja eksperimenta:



Slika 22. Ch-Ma-30-1-20%



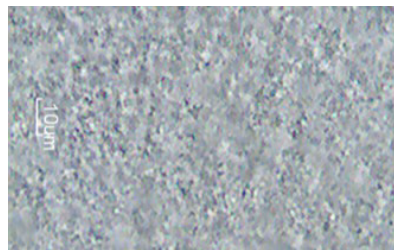
Slika 23. Ch-Ma-30-2-20%



Slika 24. Ch-Ma-30-3-20%

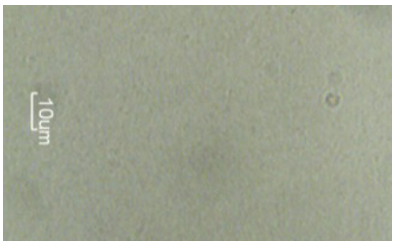


Slika 25. Ch-Ma-30-1-50%

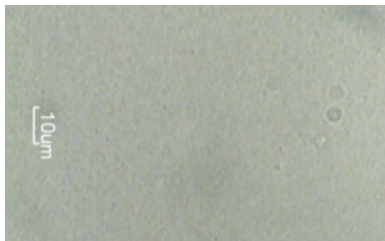


Slika 26. Ch-Ma-30-1-20%-S3

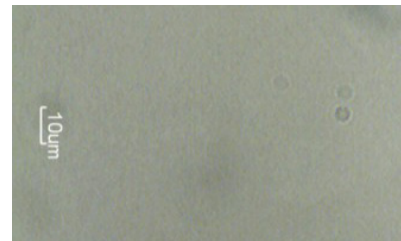
Rezultati mikroskopiranja uzoraka pripremljenih Ch-Ma-30 eutektičkim otapalom 21 dan nakon provođenja eksperimenta:



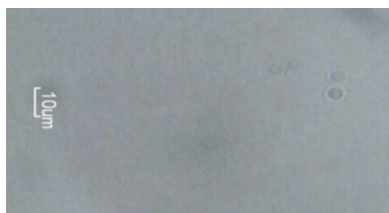
Slika 27. Ch-Ma-30-1-20%



Slika 28. Ch-Ma-30-2-20%



Slika 29. Ch-Ma-30-3-20%



Slika 30. Ch-Ma-30-1-50%

Rezultati mikroskopiranja uzoraka pripremljenih Ma-Fru-Gly-30 eutektičkim otapalom na dan provođenja eksperimenta:

Rezultati mikroskopiranja uzoraka pripremljenih Ma-Fru-Gly-30 eutektičkim otapalom 21 dan nakon provođenja eksperimenta:



Slika 31. Ma-Fru-Gly-30-1-20%




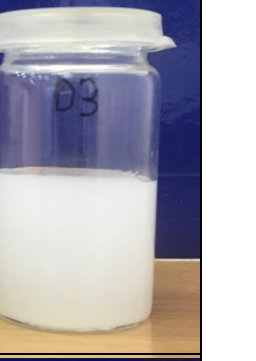
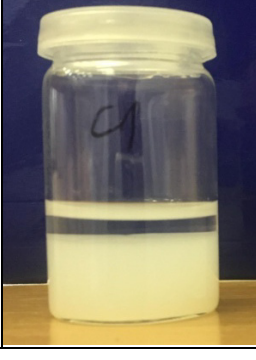





Slika 32. Ma-Fru-Gly-30-1-20%


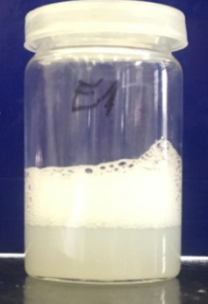



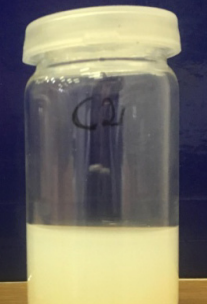

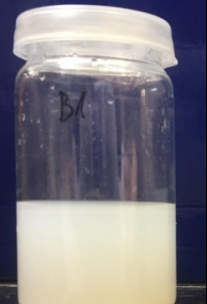
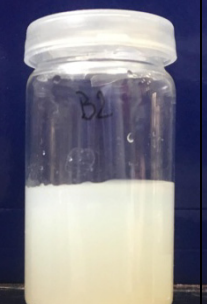

4.2.3. Vizualna metoda

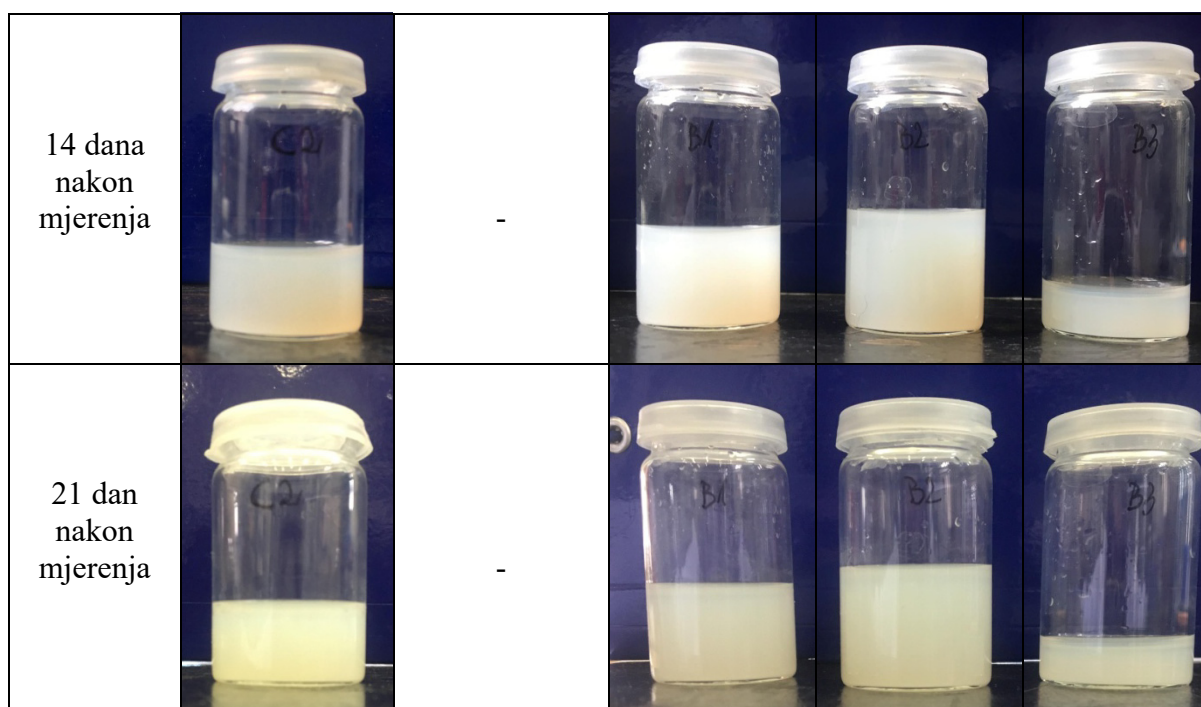
Tablica 9. Rezultati vizualnog promatranja uzoraka pripremljenih eutektičkim otapalom Ch-Eg-0.

Uzorci	Ch-Eg-0-1-20%	Ch-Eg-0-2-20%	Ch-Eg-0-3-20%	Ch-Eg-0-4-20%
Na dan mjerenja				
7 dana nakon mjerenja				

Uzorci	Ch-Eg-0-1-50%	Ch-Eg-0-1-20%-S1	Ch-Eg-0-1-20%-S2	Ch-Eg-0-1-20%-S3
Na dan mjerenja				
7 dana nakon mjerenja				

Tablica 10. Rezultati vizualnog promatranja uzoraka pripremljenih eutektičkim otapalom Ch-Ma-30.

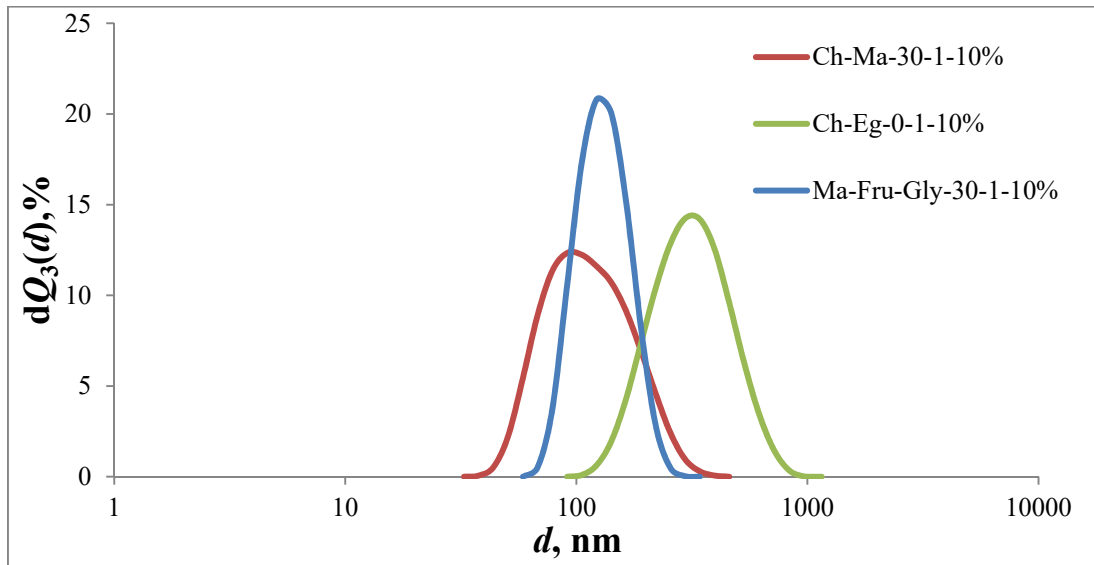
Uzorci	Ch-Ma-30-1-50%	Ch-Ma-30-20%-S3	Ch-Ma-30-1-20%	Ch-Ma-30-2-20%	Ch-Ma-30-3-20%
Na dan mjerenja					
7 dana nakon mjerenja					



Tablica 11. Rezultati vizualnog promatranja uzoraka pripremljenih eutektičkim otapalom Ma-Fru-Gly-30.

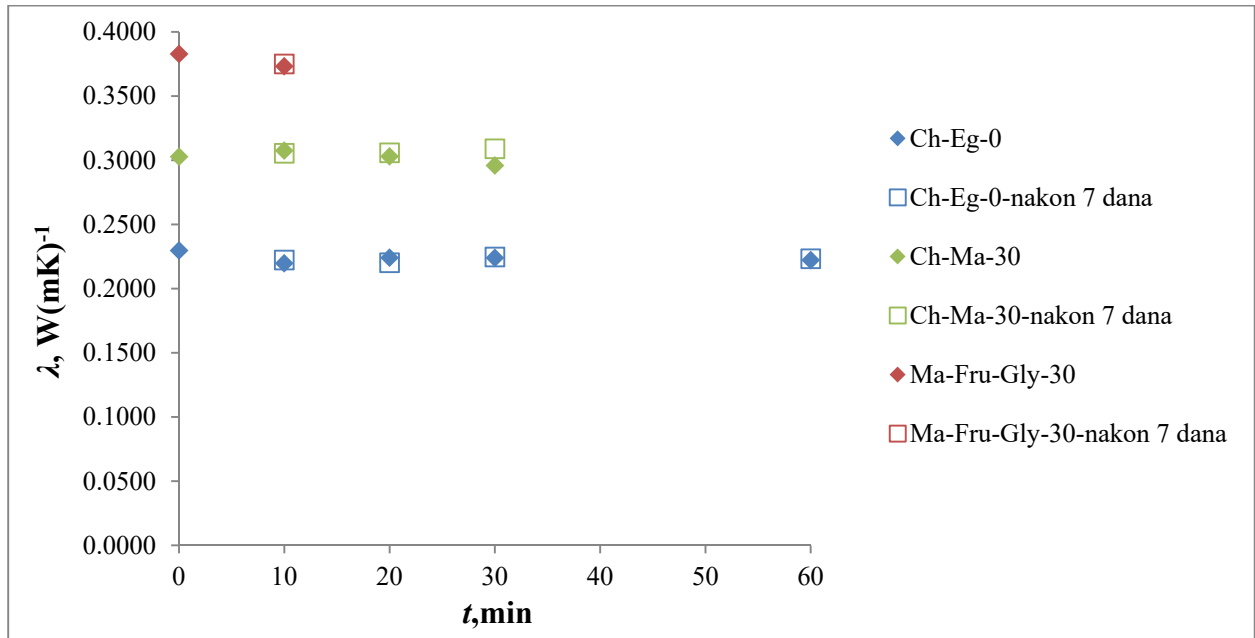
Uzorak	Na dan mjerenja	7 dana nakon mjerenja	14 dana nakon mjerenja	21 dan nakon mjerenja
Ma-Fru-Gly-30-1-20%				

4.2.4. Određivanje raspodjele veličina nanočestica



Slika 33. Raspodjela veličina nanočestica Al₂O₃ (0,3 vol%) u pojedinom DES-u.

4.2.5. Mjerenje toplinske vodljivosti



Slika 34. Utjecaj vremena raspršivanja na koeficijent toplinske vodljivosti za nanofluide pripremljene u eutektičkim otapalima Ch-Eg-0, Ch-Ma-30 i Ma-Fru-Gly-30 te usporedba sa vrijednostima za čista otapala ($t=0$ min) i vrijednostima nakon 7 dana.

5. RASPRAVA

Nanosuspenzije su od samog početka svoje primjene pokazale veliki potencijal za daljnji napredak tehnologije i mogućnosti poboljšanja procesa te eventualnu primjenu u industriji. Da bi se one mogle primijeniti u procesima, potrebno ih je pripremiti na odgovarajući način kako bi bile stabilne tijekom korištenja, a time i učinkovite. Za pripremu nanosuspenzija ispitivanih u ovom radu, odabrana su tri eutektička otapala, a za ispitivanje njihove stabilnosti primijenjene su sedimentacija primjenom centrifuge, metoda mikroskopiranja, vizualna metoda te mjerenje raspodjele veličina nanočestica. Osim toga, ispitana je i toplinska vodljivost čistih eutektičkih otapala te pripremljenih nanosuspenzija.

Prvi korak u pripremi nanosuspenzija bila je sinteza DES-a. Za potrebe eksperimenta pripremljena su eutektička otapala zadanih omjera komponenti na vakuum isparivaču pri temperaturi od 333 K te su tako dobivena eutektička otapala svojstva prikazana u tablici 4. Nakon raspršivanja nanočestica Al_2O_3 (0,3 % vol.) ultrazvučnim homogenizatorom dobivene su nanosuspenzije čije su fizikalne karakteristike definirane u tablici 5. Iz rezultata je vidljivo da dodatak nanočestica neznatno mijenja gustoću, pH vrijednosti i električnu vodljivost eutektičkih otapala. Pri tome, vrijednosti gustoće i pH su se blago povećale za sva otapala, a električna vodljivost se smanjila, osim za Ch-Eg-0 eutektičko otapalo za koje se povećala. S druge strane, razlika u viskoznosti i površinskoj napetosti je značajnija pa tako nanosuspenzije imaju veću viskoznost i manju površinsku napetost od čistih eutektičkih otapala od kojih su pripremljene upravo zbog dodatka nanočestica.

Zatim se određivala stabilnost uzoraka pripremljenih nanosuspenzija. Kao prva od metoda određivanja stabilnosti koristila se sedimentacija sa primjenom centrifuge za koju su se određene količine uzorka stavljale u kivetu te centrifugirale sa 5000 okretaja u minuti po 10 minuta. Rezultati dobiveni centrifugiranjem su se znatno razlikovali s obzirom na DES korišten za pripremu uzoraka. Tako je u uzorcima Ch-Eg-0-1-20%, Ch-Eg-0-2-20%, Ch-Eg-0-3-20% i Ch-Eg-0-4-20% (Tablica 6.) nakon centrifuge došlo do stvaranja taloga nanočestica i bistrenja suspenzije pri vrhu te se može zaključiti da vrijeme raspršivanja nije utjecalo na poboljšanje stabilnosti suspenzija. Stoga su se ostali uzorci, pripremljeni u Ch-Eg-0, raspršivali samo 10 minuta. Nadalje, ispitao se utjecaj promjene amplitude za uzorak Ch-Eg-0-1-50% koji je pokazao da se povećanjem amplitude nije poboljšala stabilnost već je došlo do još veće sedimentacije. Mogući razlog ovoj anomaliji je pregrijavanje eutektičkog

otapala što može negativno utjecati na raspršenje nanočestica. Niti dodatak stabilizatora u uzorke Ch-Eg-0-1-20%-S1, Ch-Eg-0-1-20%-S2 i Ch-Eg-0-1-20%-S3 nije uzrokovalo bolju stabilnosti nanosuspenzija. Centrifugiranjem uzoraka pripremljenih u Ch-Ma-30 (Tablica 7.), usporedbom s prethodnim niskotemperaturnim eutektičnim otapalom, sedimentiralo je manje nanočestica pa je i bistrenje pri vrhu slabije od onih pripremljenih Ch-Eg-0 otapalom te se ti uzorci mogu smatrati stabilnijima. Niti u ovom slučaju se, zbog povećanja amplitude, uzorak Ch-Ma-30-1-50% nije pokazao stabilnijim jer je također nastao talog nanočestica, a dodatkom stabilizatora uzorak Ch-Ma-30-1-20%-S3 se pokazao najnestabilnijim zbog prisutnosti vode u samom eutektičkom otapalu. Ova metoda pokazala je da uzorak pripremljen s Ma-Fru-Gly-30 eutektičkim otapalom najstabilniji budući da nije uopće došlo do sedimentacije nanočestica nakon centrifugiranja (Tablica 8.).

Sljedeća od metoda koja se koristila je bila metoda mikroskopiranja uz uvećanje od 400x. Slike 14.-21. prikazuju disperziju uzoraka pripremljenih eutektičkim otapalom Ch-Eg-0 i na svim se slikama može primijetiti da se ne radi o fino raspršenim česticama nano veličina već o nešto većim česticama i aglomeratima što će se kasnije i potvrditi određivanjem raspodjele veličina čestica za svako eutektičko otapalo. Slike 22.-26. su rezultati dobiveni mikroskopiranjem raspršenih nanočestica u Ch-Ma-30 otapalu i na njima je vidljiva dobra disperzija finih čestica nano veličina. Jedino odstupanje je i ovom metodom vidljivo za uzorak Ch-Ma-30-1-20%-S3 (Slika 26.) u kojem disperzija nije dobra, a i stvorili su se aglomerati čestica. Slike 27.-30. kao rezultati mikroskopiranja 21 dana nakon provođenja eksperimenta ne pokazuju promjene u stabilnosti. Osim uzoraka pripremljenih Ch-Ma-30 otapalom, uzorci pripremljeni Ma-Fru-Gly-30 otapalom i ovom metodom pokazuju stabilnost na dan provođenja eksperimenta (Slika 31.) kao i 21 dan nakon pripreme (Slika 32.) te se prema ovoj metodi stabilne nanosuspenzije mogu smatrati one pripremljene u eutektičkim otapalima Ch-Ma-30 bez dodatka stabilizatora te Ma-Fru-Gly-30.

Zadnja metoda je bila vizualna metoda gdje se pratila pojava bistre zone. Kod svih uzoraka pripremljenih u eutektičkom otapalu Ch-Eg-0 došlo je do potpune sedimentacije nanočestica 7 dana nakon provođenja eksperimenta (Tablica 9.) gdje se jasno vidi granica između bistre i kompresijske zone. Time je još jednom potvrđena nestabilnost tih nanosuspenzija. Ch-Ma-30 eutektičko otapalo imalo je u potpunosti različit efekt odnosno nije došlo do bistrenja uzoraka 7 dana nakon eksperimenta, a to se nije dogodilo niti 21 dan nakon pripreme uzorka (Tablica 10.). Jedina promjena odnosno, potpuna sedimentacija 7 dana nakon eksperimenta dogodila se

za uzorak Ch-Ma-30-1-20%-S3 zbog istog razloga kao i kod prethodne metode odnosno, zbog vode prisutne u eutektičkom otapalu što je dovelo do pjenjenja nanosuspenzije prilikom raspršivanja nanočestica, a time i do destabilizacije suspenzije. Za uzorak Ma-Fru-Gly-30-1-20% također, nisu vidljivi tragovi nanočestica na dnu u niti jednom od perioda nakon eksperimenta (Tablica 11.).

Na slici 33. prikazana je raspodjela veličina nanočestica u sva tri korištena eutektička otapala kako bi se ispitalo jesu li se nanočestice u potpunosti dispergirale u niskotemperaturnim eutektičkim otapalima. Iz rezultata je vidljivo, da se niti u jednom eutektičkom otapalu nisu nalazile samo čestice nano veličina što se posebno odnosi na otapalo Ch-Eg-0 u kojem je bio vrlo mali udio nanočestica, gotovo zanemariv pa se pojave poput potpune sedimentacije čestica mogu opravdati činjenicom da se u njemu nisu nalazile čestice nano veličina. S druge strane, otapala Ch-Ma-30 i Ma-Fru-Gly-30 otapala sadržavale su veće udjele nanočestica i pokazale se stabilnijim otapalima. Ch-Ma-30 otapalo je imalo najveći udio čestica veličine 91,8 nm od 12,33 % što je na samom rubu raspona nano veličina, dok je raspodjela čestica u Ma-Fru-Gly-30 unimodalna u rasponu veličina 70-130 nm.

Kao bitno svojstvo nanosuspenzija mjerila se promjena toplinske vodljivosti, λ odnosno, ispitalo se da li je dodatak nanočestica Al_2O_3 poboljšalo toplinske karakteristike korištenih DES-ova kako se očekivalo prema teoriji [21]. Za očekivati je bilo kako će toplinska vodljivost čistih eutektika biti manja od pripremljenih nanosuspenzija. Međutim, rezultati mjerenja toplinske vodljivosti (Slika 35.) prikazuju suprotan ishod. Uzorci pripremljeni Ch-Eg-0 i Ma-Fru-Gly-30 otapalima su imali manju toplinsku vodljivost što se nije očekivalo pogotovo za Ma-Fru-Gly-30 otapalo koje se metodama za određivanje stabilnosti nanosuspenzija pokazalo kao najpovoljnijim otapalom za dobivanje stabilnih nanosuspenzija. Brojna istraživanja pokazala su da se dodatkom i raspršivanjem nanočestica u klasičnim medijima za hlađenje postiže neočekivano povećanje koeficijenta toplinske vodljivosti. Ova pojava se objašnjava prisutnim Brownovim gibanjem u stabilnim nanosuspenzijama. Niskotemperaturna eutektična otapala imaju izrazito veliku gustoću i viskoznost te nisku toplinsku vodljivost, što vjerojatno utječe na toplinsku vodljivost pripremljenih nanosuspenzija. S druge strane, niti jedan uzorak nije pokazao znatne promjene toplinske vodljivosti 7 dana nakon mjerenja.

6. ZAKLJUČAK

Priprema nanosuspenzija i održavanje njihove stabilnosti važni su koraci za dobivanje medija koji se može kao takav koristiti u procesima. Važno je koje se otapalo kao bazni fluid koristi u pripremi nanosuspenzija pošto su rezultati pokazali kako je ključ u stabilnosti upravo odabir odgovarajućeg DES-a za pripremu nanosuspenzija. Prema metodama određivanja stabilnosti, eutektičko otapalo Ma-Fru-Gly-30 čini nanosuspenzije najstabilnijima, a Ch-Eg-0 najnestabilnijima. Nanosuspenzije dobivene raspršivanjem u Ch-Ma-30 eutektičkom otapalu su također pokazale stabilnost, ali sve dok se na njih ne djeluje jakim silama poput centrifugalnih.

Pokazano je kako vrijeme raspršivanja kao niti povećanje amplitude ne utječu na stabilnost nanosuspenzija. Osim toga, niti dodatak stabilizatora u eutektičko otapalo Ch-Eg-0 i Ch-Ma-30 nije utjecao na poboljšanje stabilnosti nanosuspenzija.

Očekivano povećanje toplinske vodljivosti nanosuspenzija nije se postiglo u eksperimentima bez obzira na postignutu stabilnost nanosuspenzija.

7. POPIS SIMBOLA

a	koeficijent temperaturne vodljivosti,	mm^2s^{-1}
A	faktor učestalosti sudara	/
BET	specifična površina nanočestica,	m^2g^{-1}
c_p	specifični toplinski kapacitet,	$\text{J}(\text{kgK})^{-1}$
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	/
M	molarna masa,	gmol^{-1}
n_D	indeks loma,	/
pH	mjera kiselosti,	/
R	plinska konstanta	molK^{-1}
T	temperatura,	$^{\circ}\text{C}$
t	vrijeme,	min
T_t	temperatura tališta,	$^{\circ}\text{C}$
T_v	temperatura vrelišta,	$^{\circ}\text{C}$
η	viskoznost,	Pas
κ	električna vodljivost	mScm^{-1}
λ	toplinska vodljivost,	$\text{W}(\text{mK})^{-1}$
ρ	gustoća,	gcm^{-3}
σ	površinska napetost,	mNm^{-1}

8. 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.*, 2018., 118 (2), pp 747–800
- [2] - Tarnai T., Eutektička otapala kao pogodan medij za sintezu nekih kinazolin-4(3H)-ona, Diplomski rad, Sveučilište Josipa Jurja Strossmayera u Osijeku, 2017.
- [3] - Lobo H.R., Singh B.S., Shankarling G.S., Bio-compatible eutectic mixture for multi-component synthesis: A valuable acidic catalyst for synthesis of novel 2,3-dihydroquinazolin-4(1H)-one derivatives, *Catal Commun*, 2012., 7, pp 222-261
- [4] - Handy S. 2015. Deep eutectic solvents in organic synthesis. *InTech*, Chapter 3., pp 59-92
- [5] - Phadtare SB, Jarag KJ, Shankarling GS., Greener protocol for one pot synthesis of coumarin styryl dyes. *Dyes Pigments*, 2012., 97, pp 105-112
- [6] - Yogesh A. Sonawane, Sunanda B. Phadtare, Bhushan N. Borse, Amit R. Jagtap and Ganapati S. Shankarling, Synthesis of Diphenylamine-Based Novel Fluorescent Styryl Colorants by Knoevenagel Condensation Using a Conventional Method, Biocatalyst, and Deep Eutectic Solvent, *Org. Lett.*, 2010., 12 (7), pp 1456–1459
- [7] - Emma L. Smith, Andrew P. Abbott, Karl S. Ryder, Deep Eutectic Solvents and Their Applications, *Chem. Rev.*, 2014., 114 (21), pp 11060–11082
- [8] - Cvjetko Bubalo, M., Panić, M., Radošević, K., Radojčić Redovniković, I., Metode pripreve eutektičkih otapala, Stručni rad, Sveučilište u Zagrebu, 2016.
- [9] - Abbott, A.P., Harris, R.C., Ryder, K.S., D'Agostino, C., Gladden, L.F., Mantle, M.D., Glycerol eutectics as sustainable solvent systems, *Green Chem.*, 2011., 13, pp 82-90
- [10] - Zhang, Q., De Oliveira Vigier, K., Royer, S., Jerome, F., Deep eutectic solvents: syntheses, properties and applications. *Chem. Soc. Rev.*, 2011., 41, pp 7108
- [11] – Mrkonjić V., Priprava eutektičkih otapala, Završni rad, Sveučilište u Zagrebu, 2016.

- [12] – Khan I., Saeed K., Nanoparticles: Properties, applications and toxicities, *Arabian Journal of Chemistry*, 2017., 11(05), pp 1878-5352
- [13] – Fang Y.K., Osama M., Rashmi W., Shahbaz K., Khalid M., Mjalli F.S., Farid M.M., Synthesis and thermo-physical properties of deep eutectic solvent-based graphene nanofluids, *Nanotechnology* 27, 2016., 075702, pp 10
- [14] – Sayantan Mukherjee, Somjit Paria, Preparation and Stability of Nanofluids-A Review, *Journal of Mechanical and Civil Engineering*, 2013., 9(02), pp (63-69)
- [15] – Yu W., Xie H., A Review on Nanofluids: Preparation, Stability Mechanisms and Applications, *Journal of Nanomaterials*, 2012., 435873, 2(17), pp 1-5
- [16] – Eastman J.A., Choi S.U.S., Li S., Yu W., Thompson L.J., Anomalous increase in effective thermal conductivities of ethylene glycol based nanofluids containing copper nanoparticles, *Applied Physics Letters*, 2001., 78(6), pp 718-720
- [17] – Liu M.S., Lin M.C.C., Tsai C.Y., Wang C.C., Enhancement of thermal conductivity with Cu for nanofluids using chemical reduction method, *International Journal of Heat and Mass Transfer*, 2006., 49(17-18), pp 3028-3033
- [18] – Hwang Y.J., Ahn Y.C., Shin H.S., Lee C.G., Kim G.T., Park H.S., Lee J.K., Investigation on characteristics of thermal conductivity enhancement of nanofluids, *Current Applied Physics*, 2006., 6(6), pp 1068-1071
- [19] – Yoo D.H., Hong K.S., Yang H.S., Study of thermal conductivity of nanofluids for the application of heat transfer fluids, *Thermochim Acta*, 2007., 455(1-2), pp 66-69
- [20] – Lee S., Choi S.U.S., Li S., Eastman J.A., Measuring thermal conductivity of fluids containing oxide nanoparticles, *Journal of Heat Transfer*, 1999., 21, pp 280-289
- [21] - Saidur, R., Leong, K.Y., Mohammad, H.A., A review on applications and challenges of nanofluids, *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 2011., pp 1646-1668
- [22] - https://hr.wikipedia.org/wiki/Brownovo_gibanje , (pristup 23.5.2018.)

- [23] – Jang S.P., Choi S.U.S., Role of Brownian motion in the enhanced thermal conductivity of nanofluids, *Appl Phys Lett*, 2004., 84, pp 4316
- [24] – Prasher R., Thermal conductivity of nanoscale colloidal solutions (nanofluids), *Phys Rev Lett*, 2005., 94(2):025901
- [25] – Evans W., Fish J., Role of Brownian motion hydrodynamics on nanofluid thermal conductivity, *Appl Phys Lett*, 2006., 88:093116
- [26] – Babaei H., Keblinski P., A proof for insignificant effect of Brownian motion on the enhancement of thermal conductivity by utilizing molecular dynamics simulations, 2013., 113:084302
- [27] – Sadeghi R., Etemad S.Gh., Keshavarzi E., Haghghenasfard M., Investigation of alumina nanofluid stability by UV-vis spectrum, *Microfluid Nanofluid*, 2015., 18, pp 1023-1030

9. PRILOZI

Tablice 12.-20. Izmjereno vrijeme mjerenja, jakost struje, temperatura uzorka, toplinska vodljivost, koeficijent temperaturene vodljivosti te specifični toplinski kapacitet za uzorke pripremljene Ch-Eg-0 eutektičkim otapalom kao i za čisto otapalo na dan provođenja eksperimenta.

Tablica 12.

Ch-Eg-0-čisti	1.mjerenje	2.mjerenje	3.mjerenje
t, s	40	40	35
I, A	0,080	0,080	0,090
$T, ^\circ C$	27,14	27,51	27,89
$\lambda, W(mK)^{-1}$	0,23110	0,22910	0,22900
a, mm^2s^{-1}	0,18240	0,18010	0,17790
$c_p, J(kgK)^{-1}$	1,129	1,134	1,147

Tablica 13.

Ch-Eg-0-1-20%	1.mjerenje	2.mjerenje	3.mjerenje	4.mjerenje
t, s	56	75	30	30
I, A	0,090	0,080	0,100	0,080
$T, ^\circ C$	27,65	27,79	27,65	27,64
$\lambda, W(mK)^{-1}$	0,21930	0,22090	0,21700	0,22160
a, mm^2s^{-1}	0,09927	0,09328	0,09244	0,09977
$c_p, J(kgK)^{-1}$	1,968	2,110	2,092	1,979

Tablica 14.

Ch-Eg-0-2-20%	1.mjerenje	2.mjerenje	3.mjerenje
t, s	30	40	58
I, A	0,080	0,080	0,083
$T, ^\circ C$	27,34	27,75	28,08
$\lambda, W(mK)^{-1}$	0,22200	0,22520	0,22530
a, mm^2s^{-1}	0,10160	0,10560	0,11100
$c_p, J(kgK)^{-1}$	1,948	1,901	1,809

Tablica 15.

Ch-Eg-0-3-20%	1.mjerenje	2.mjerenje	3.mjerenje	4.mjerenje	5.mjerenje
t, s	58	30	40	53	40
I, A	0,083	0,083	0,080	0,080	0,090
$T, ^\circ C$	27,03	27,40	28,09	27,95	28,27
$\lambda, W(mK)^{-1}$	0,22120	0,21820	0,23720	0,22300	0,22010
a, mm^2s^{-1}	0,11630	0,09116	0,12650	0,09793	0,09609
$c_p, J(kgK)^{-1}$	1,695	2,133	1,671	2,030	2,042

Tablica 16.

Ch-Eg-0-4-20%	1.mjerenje	2.mjerenje	3.mjerenje	4.mjerenje	5.mjerenje
t, s	40	30	42	40	53
I, A	0,080	0,093	0,093	0,080	0,080
$T, ^\circ C$	25,44	26,50	25,79	26,29	26,08
$\lambda, W(mK)^{-1}$	0,21900	0,22940	0,21830	0,22410	0,22070
a, mm^2s^{-1}	0,11550	0,12660	0,09881	0,10470	0,09506
$c_p, J(kgK)^{-1}$	1,690	1,616	1,969	1,907	2,070

Tablica 17.

Ch-Eg-0-1-50%	1.mjerenje	2.mjerenje	3.mjerenje	4.mjerenje	5.mjerenje
t, s	45	45	45	45	40
I, A	0,080	0,080	0,080	0,080	0,080
$T, ^\circ C$	29,32	29,46	28,76	28,51	29,21
$\lambda, W(mK)^{-1}$	0,21853	0,22268	0,21759	0,21763	0,22377
a, mm^2s^{-1}	0,08272	0,09192	0,08152	0,09191	0,09492
$c_p, J(kgK)^{-1}$	2,355	2,159	2,379	2,368	2,101

Tablica 18.

Ch-Eg-0-1-20%-S1	1.mjerenje	2.mjerenje	3.mjerenje
t, s	35	30	30
I, A	0,080	0,080	0,085
$T, ^\circ C$	28,37	28,50	28,60
$\lambda, W(mK)^{-1}$	0,22464	0,22625	0,21862
a, mm^2s^{-1}	0,09490	0,09908	0,08610
$c_p, J(kgK)^{-1}$	2,110	2,035	2,262

Tablica 19.

Ch-Eg-0-1-20%-S2	1.mjerenje	2.mjerenje	3.mjerenje
t, s	30	25	30
I, A	0,085	0,085	0,080
$T, ^\circ C$	29,28	29,33	29,29
$\lambda, W(mK)^{-1}$	0,22265	0,22175	0,22378
a, mm^2s^{-1}	0,10132	0,10284	0,09964
$c_p, J(kgK)^{-1}$	1,959	1,922	2,002

Tablica 20.

Ch-Eg-0-1-20%-S3	1.mjerenje	2.mjerenje	3.mjerenje
t, s	30	25	30
I, A	0,085	0,085	0,080
$T, ^\circ C$	28,87	29,07	29,05
$\lambda, W(mK)^{-1}$	0,22223	0,22661	0,22544
a, mm^2s^{-1}	0,09412	0,10228	0,09816
$c_p, J(kgK)^{-1}$	2,105	1,975	2,047

Tablice 21.-28. Izmjereno vrijeme mjerenja, jakost struje, temperatura uzorka, toplinska vodljivost, koeficijent temperaturne vodljivosti te specifični toplinski kapacitet za uzorke pripremljene Ch-Eg-0 eutektičkim otapalom 7 dana nakon provođenja eksperimenta.

Tablica 21.

Ch-Eg-0-1-20%	1.mjerenje	2.mjerenje	3.mjerenje
t, s	33	35	35
I, A	0,083	0,080	0,080
$T, ^\circ C$	30,57	29,73	28,92
$\lambda, W(mK)^{-1}$	0,22274	0,22162	0,22275
a, mm^2s^{-1}	0,15452	0,15234	0,15220
$c_p, J(kgK)^{-1}$	1,284	1,296	1,304

Tablica 22.

Ch-Eg-0-2-20%	1.mjerenje	2.mjerenje	3.mjerenje	4.mjerenje
t, s	35	35	40	33
I, A	0,080	0,080	0,080	0,080
$T, ^\circ C$	30,24	30,10	29,64	29,70
$\lambda, W(mK)^{-1}$	0,21723	0,21983	0,22052	0,22360
a, mm^2s^{-1}	0,13776	0,14209	0,17515	0,15546
$c_p, J(kgK)^{-1}$	1,405	1,378	1,122	1,282

Tablica 23.

Ch-Eg-0-3-20%	1.mjerenje	2.mjerenje	3.mjerenje
t, s	35	35	33
I, A	0,080	0,080	0,088
$T, ^\circ C$	27,16	27,88	27,86
$\lambda, W(mK)^{-1}$	0,22320	0,22660	0,22451
a, mm^2s^{-1}	0,19870	0,20358	0,20488
$c_p, J(kgK)^{-1}$	1,001	0,992	0,976

Tablica 24.

Ch-Eg-0-4-20%	1.mjerenje	2.mjerenje	3.mjerenje	4.mjerenje
t, s	40	30	30	30
I, A	0,080	0,080	0,080	0,080
$T, ^\circ C$	27,88	28,20	28,10	28,43
$\lambda, W(mK)^{-1}$	0,22192	0,22453	0,22239	0,22487
a, mm^2s^{-1}	0,17167	0,15588	0,15029	0,15872
$c_p, J(kgK)^{-1}$	1,152	1,284	1,319	1,263

Tablica 25.

Ch-Eg-0-1-50%	1.mjerenje	2.mjerenje	3.mjerenje
t, s	40	35	30
I, A	0,080	0,085	0,085
$T, ^\circ C$	26,91	27,04	27,01
$\lambda, W(mK)^{-1}$	0,22395	0,21970	0,22055
a, mm^2s^{-1}	0,09159	0,08881	0,08644
$c_p, J(kgK)^{-1}$	2,179	2,205	2,274

Tablica 26.

Ch-Eg-0-1-20%-S1	1.mjerenje	2.mjerenje	3.mjerenje	4.mjerenje
t, s	30	35	30	30
I, A	0,080	0,080	0,085	0,085
$T, ^\circ C$	25,69	26,02	26,24	26,15
$\lambda, W(mK)^{-1}$	0,21971	0,22335	0,22404	0,22016
a, mm^2s^{-1}	0,10185	0,10188	0,10919	0,10961
$c_p, J(kgK)^{-1}$	1,923	1,954	1,829	1,790

Tablica 27.

Ch-Eg-0-1-20%-S2	1.mjerenje	2.mjerenje	3.mjerenje
t, s	30	25	30
I, A	0,080	0,085	0,085
$T, ^\circ C$	25,40	25,67	25,96
$\lambda, W(mK)^{-1}$	0,22736	0,22621	0,22657
a, mm^2s^{-1}	0,14049	0,14283	0,14695
$c_p, J(kgK)^{-1}$	1,442	1,412	1,374

Tablica 28.

Ch-Eg-0-1-20%-S3	1.mjerenje	2.mjerenje	3.mjerenje
t, s	25	35	30
I, A	0,085	0,080	0,080
$T, ^\circ C$	25,08	25,51	25,85
$\lambda, W(mK)^{-1}$	0,22738	0,22894	0,22622
a, mm^2s^{-1}	0,11989	0,11855	0,11446
$c_p, J(kgK)^{-1}$	1,690	1,720	1,762

Tablica 29. Srednje vrijednosti izmjerenih toplinskih vodljivosti, koeficijenta temperaturne vodljivosti te specifičnih toplinskih kapaciteta za uzorke pripremljene Ch-Eg-0 eutektičkim otapalom kao i za čisto otapalo na dan provođenja eksperimenta.

uzorci	$\lambda, W(mK)^{-1}$	a, mm^2s^{-1}	$c_p, J(kgK)^{-1}$
Ch-Eg-0-čisti	0,22970	0,18013	1,137
Ch-Eg-0-1-20%	0,21970	0,09619	2,037
Ch-Eg-0-2-20%	0,22417	0,10607	1,886
Ch-Eg-0-3-20%	0,22394	0,10560	1,914
Ch-Eg-0-4-20%	0,22230	0,10813	1,850
Ch-Eg-0-1-50%	0,22004	0,08856	2,272
Ch-Eg-0-1-20%-S1	0,22317	0,09336	2,136
Ch-Eg-0-1-20%-S2	0,22273	0,10127	1,961
Ch-Eg-0-1-20%-S3	0,22476	0,09819	2,042

Tablica 30. Srednje vrijednosti izmjerenih toplinskih vodljivosti, koeficijenta temperaturne vodljivosti te specifičnih toplinskih kapaciteta za uzorke pripremljene Ch-Eg-0 eutektičkim otapalom 7 dana nakon provođenja eksperimenta

uzorci	λ , W(mK) ⁻¹	a, mm ² s ⁻¹	c _p , J(kgK) ⁻¹
Ch-Eg-0-1-20%	0,22237	0,15302	1,295
Ch-Eg-0-2-20%	0,22030	0,15262	1,297
Ch-Eg-0-3-20%	0,22477	0,20239	0,990
Ch-Eg-0-4-20%	0,22343	0,15914	1,254
Ch-Eg-0-1-50%	0,22140	0,08895	2,219
Ch-Eg-0-1-20%-S1	0,22182	0,10563	1,874
Ch-Eg-0-1-20%-S2	0,22671	0,14342	1,409
Ch-Eg-0-1-20%-S3	0,22751	0,11763	1,724

Tablice 31.-36. Izmjereni vrijeme mjerenja, jakost struje, temperatura uzorka, toplinska vodljivost, koeficijent temperaturne vodljivosti te specifični toplinski kapacitet za uzorke pripremljene Ch-Ma-30 eutektičkim otapalom kao i za čisto otapalo na dan provođenja eksperimenta.

Tablica 31.

Ch-Ma-30-čisti	1.mjerenje	2.mjerenje	3.mjerenje
t, s	30	30	30
I, A	0,080	0,083	0,083
T, °C	27,44	27,49	27,25
λ, W(mK)⁻¹	0,30554	0,30137	0,30152
a, mm²s⁻¹	0,16183	0,15965	0,16929
c_p, J(kgK)⁻¹	1,585	1,585	1,495

Tablica 32.

Ch-Ma-30-1-20%	1.mjerenje	2.mjerenje	3.mjerenje	4.mjerenje
t, s	25	25	45	35
I, A	0,080	0,085	0,060	0,065
T, °C	28,27	28,24	27,9	28,18
λ, W(mK)⁻¹	0,30480	0,30821	0,30920	0,30796
a, mm²s⁻¹	0,1593	0,16935	0,16671	0,15623
c_p, J(kgK)⁻¹	1,606	1,528	1,557	1,650

Tablica 33.

Ch-Ma-30-2-20%	1.mjerenje	2.mjerenje	3.mjerenje	4.mjerenje
t, s	35	30	45	30
I, A	0,065	0,080	0,060	0,080
$T, ^\circ C$	29,14	28,56	27,72	26,06
$\lambda, W(mK)^{-1}$	0,31057	0,30364	0,30419	0,29370
a, mm^2s^{-1}	0,17647	0,17472	0,16408	0,1609
$c_p, J(kgK)^{-1}$	1,478	1,458	1,557	1,533

Tablica 34.

Ch-Ma-30-3-20%	1.mjerenje	2.mjerenje	3.mjerenje
t, s	35	35	30
I, A	0,080	0,080	0,085
$T, ^\circ C$	26,24	26,21	25,98
$\lambda, W(mK)^{-1}$	0,29280	0,29846	0,29649
a, mm^2s^{-1}	0,14500	0,14793	0,13997
$c_p, J(kgK)^{-1}$	1,696	1,694	1,779

Tablica 35.

Ch-Ma-30-1-50%	1.mjerenje	2.mjerenje	3.mjerenje
t, s	25	25	25
I, A	0,080	0,080	0,080
$T, ^\circ C$	28,32	27,92	27,55
$\lambda, W(mK)^{-1}$	0,30958	0,30721	0,30705
a, mm^2s^{-1}	0,16021	0,16134	0,16417
$c_p, J(kgK)^{-1}$	1,623	1,599	1,570

Tablica 36.

Ch-Ma-30-1-20%-S3	1.mjerenje	2.mjerenje	3.mjerenje	4.mjerenje
t, s	30	35	30	30
I, A	0,080	0,080	0,080	0,080
$T, ^\circ C$	25,77	26,28	26,61	26,63
$\lambda, W(mK)^{-1}$	0,29757	0,30149	0,29968	0,30239
a, mm^2s^{-1}	0,10609	0,10013	0,09739	0,09894
$c_p, J(kgK)^{-1}$	2,355	2,528	2,584	2,655

Tablice 37.-41. Izmjereno vrijeme mjerenja, jakost struje, temperatura uzorka, toplinska vodljivost, koeficijent temperaturne vodljivosti te specifični toplinski kapacitet za uzorke pripremljene Ch-Ma-30 eutektičkim otapalom 7 dana nakon provođenja eksperimenta.

Tablica 37.

Ch-Ma-30-1-20%	1.mjerenje	2.mjerenje	3.mjerenje
t, s	30	30	35
I, A	0,083	0,080	0,065
$T, ^\circ C$	25,58	26,11	26,18
$\lambda, W(mK)^{-1}$	0,30132	0,30656	0,30870
a, mm^2s^{-1}	0,14069	0,15092	0,1388
$c_p, J(kgK)^{-1}$	1,798	1,706	1,867

Tablica 38.

Ch-Ma-30-2-20%	1.mjerenje	2.mjerenje	3.mjerenje
t, s	30	35	35
I, A	0,080	0,065	0,065
$T, ^\circ C$	25,88	26,29	26,58
$\lambda, W(mK)^{-1}$	0,30534	0,30696	0,30544
a, mm^2s^{-1}	0,1657	0,15711	0,15591
$c_p, J(kgK)^{-1}$	1,547	1,641	1,645

Tablica 39.

Ch-Ma-30-3-20%	1.mjerenje	2.mjerenje	3.mjerenje
t, s	35	30	35
I, A	0,080	0,085	0,080
$T, ^\circ C$	26,31	26,27	26,54
$\lambda, W(mK)^{-1}$	0,31106	0,30877	0,30736
a, mm^2s^{-1}	0,24014	0,2432	0,22871
$c_p, J(kgK)^{-1}$	1,088	1,066	1,128

Tablica 40.

Ch-Ma-30-1-50%	1.mjerenje	2.mjerenje	3.mjerenje
t, s	30	25	25
I, A	0,080	0,080	0,085
$T, ^\circ C$	26,17	26,24	26,05
$\lambda, W(mK)^{-1}$	0,30867	0,30967	0,30578
a, mm^2s^{-1}	0,15199	0,15206	0,15412
$c_p, J(kgK)^{-1}$	1,705	1,710	1,666

Tablica 41.

Ch-Ma-30-1-20%-S3	1.mjerenje	2.mjerenje	3.mjerenje
t, s	30	35	30
I, A	0,085	0,080	0,080
$T, ^\circ C$	26,18	26,16	26,61
$\lambda, W(mK)^{-1}$	0,30950	0,31082	0,31125
a, mm^2s^{-1}	0,18150	0,18520	0,18655
$c_p, J(kgK)^{-1}$	1,433	1,409	1,401

Tablice 42.-45. Izmjereno vrijeme mjerenja, jakost struje, temperatura uzorka, toplinska vodljivost, koeficijent temperaturne vodljivosti te specifični toplinski kapacitet za uzorke pripremljene Ch-Ma-30 eutektičkim otapalom 14 dana nakon provođenja eksperimenta.

Tablica 42.

Ch-Ma-30-1-20%	1.mjerenje	2.mjerenje	3.mjerenje
t, s	30	30	35
I, A	0,085	0,080	0,070
$T, ^\circ C$	25,55	25,64	25,80
$\lambda, W(mK)^{-1}$	0,30981	0,30931	0,30802
a, mm^2s^{-1}	0,16027	0,16217	0,16237
$c_p, J(kgK)^{-1}$	1,623	1,601	1,593

Tablica 43.

Ch-Ma-30-2-20%	1.mjerenje	2.mjerenje	3.mjerenje	4.mjerenje
t, s	30	30	30	30
I, A	0,085	0,080	0,080	0,085
$T, ^\circ C$	25,9	25,89	25,95	26,01
$\lambda, W(mK)^{-1}$	0,30992	0,30737	0,30703	0,30775
a, mm^2s^{-1}	0,18858	0,17723	0,16475	0,17530
$c_p, J(kgK)^{-1}$	1,380	1,456	1,565	1,474

Tablica 44.

Ch-Ma-30-3-20%	1.mjerenje	2.mjerenje	3.mjerenje	4.mjerenje
t, s	30	30	30	30
I, A	0,080	0,080	0,080	0,080
$T, ^\circ C$	25,99	25,88	25,82	25,98
$\lambda, W(mK)^{-1}$	0,31785	0,31254	0,31345	0,31861
a, mm^2s^{-1}	0,19490	0,17011	0,17360	0,18350
$c_p, J(kgK)^{-1}$	1,369	1,543	1,516	1,4578

Tablica 45.

Ch-Ma-30-1-50%	1.mjerenje	2.mjerenje	3.mjerenje	4.mjerenje
t, s	25	35	25	35
I, A	0,085	0,080	0,085	0,080
$T, ^\circ C$	25,12	25,05	25,22	25,36
$\lambda, W(mK)^{-1}$	0,31416	0,31101	0,31140	0,31360
a, mm^2s^{-1}	0,1888	0,19947	0,18296	0,19897
$c_p, J(kgK)^{-1}$	1,397	1,309	1,429	1,323

Tablice 46.-49. Izmjereno vrijeme mjerenja, jakost struje, temperatura uzorka, toplinska vodljivost, koeficijent temperaturne vodljivosti te specifični toplinski kapacitet za uzorke pripremljene Ch-Ma-30 eutektičkim otapalom 21 dan nakon provođenja eksperimenta.

Tablica 46.

Ch-Ma-30-1-20%	1.mjerenje	2.mjerenje	3.mjerenje	4.mjerenje
t, s	30	25	35	30
I, A	0,080	0,085	0,080	0,080
$T, ^\circ C$	27,35	27,47	27,51	28,01
$\lambda, W(mK)^{-1}$	0,30701	0,30175	0,30997	0,31092
a, mm^2s^{-1}	0,1828	0,18046	0,19669	0,18965
$c_p, J(kgK)^{-1}$	1,410	1,431	1,323	1,377

Tablica 47.

Ch-Ma-30-2-20%	1.mjerenje	2.mjerenje	3.mjerenje
t, s	35	30	30
I, A	0,080	0,085	0,080
$T, ^\circ C$	27,65	27,78	28,13
$\lambda, W(mK)^{-1}$	0,31132	0,30967	0,31291
a, mm^2s^{-1}	0,18232	0,18464	0,18018
$c_p, J(kgK)^{-1}$	1,434	1,407	1,458

Tablica 48.

Ch-Ma-30-3-20%	1.mjerenje	2.mjerenje	3.mjerenje	4.mjerenje
t, s	25	30	30	35
I, A	0,080	0,085	0,080	0,085
$T, ^\circ C$	28,13	27,84	28,01	28,1
$\lambda, W(mK)^{-1}$	0,31169	0,30822	0,30640	0,30713
a, mm^2s^{-1}	0,19529	0,18341	0,18803	0,19734
$c_p, J(kgK)^{-1}$	1,340	1,411	1,368	1,307

Tablica 49.

Ch-Ma-30-1-50%	1.mjerenje	2.mjerenje	3.mjerenje
t, s	30	25	35
I, A	0,080	0,085	0,080
$T, ^\circ C$	27,62	27,61	27,62
$\lambda, W(mK)^{-1}$	0,31233	0,31000	0,31069
a, mm^2s^{-1}	0,19276	0,18667	0,19576
$c_p, J(kgK)^{-1}$	1,361	1,394	1,333

Tablica 50. Srednje vrijednosti izmjerenih toplinskih vodljivosti, koeficijenata temperaturne vodljivosti te specifičnih toplinskih kapaciteta za uzorke pripremljene Ch-Ma-30 eutektičkim otapalom kao i za čisto otapalo na dan provođenja eksperimenta.

uzorci	$\lambda, W(mK)^{-1}$	a, mm^2s^{-1}	$c_p, J(kgK)^{-1}$
Ch-Ma-30-čisti	0,30281	0,16359	1,555
Ch-Ma-30-1-20%	0,30754	0,16290	1,585
Ch-Ma-30-2-20%	0,30303	0,16904	1,506
Ch-Ma-30-3-20%	0,29592	0,14430	1,723
Ch-Ma-30-1-50%	0,30795	0,16191	1,597
Ch-Ma-30-1-20%-S3	0,30028	0,10064	2,530

Tablica 51. Srednje vrijednosti izmjerenih toplinskih vodljivosti, koeficijenata temperaturne vodljivosti te specifičnih toplinskih kapaciteta za uzorke pripremljene Ch-Ma-30 eutektičkim otapalom 7 dana nakon provođenja eksperimenta.

uzorci	$\lambda, W(mK)^{-1}$	a, mm^2s^{-1}	$c_p, J(kgK)^{-1}$
Ch-Ma-30-1-20%	0,30553	0,14347	1,790
Ch-Ma-30-2-20%	0,30591	0,15957	1,611
Ch-Ma-30-3-20%	0,30906	0,23735	1,094
Ch-Ma-30-1-50%	0,30804	0,15272	1,694
Ch-Ma-30-1-20%-S3	0,31052	0,18442	1,414

Tablica 52. Srednje vrijednosti izmjerenih toplinskih vodljivosti, koeficijenta temperaturene vodljivosti te specifičnih toplinskih kapaciteta za uzorke pripremljene Ch-Ma-30 eutektičkim otapalom 14 dana nakon provođenja eksperimenta

uzorci	λ , W(mK) ⁻¹	a, mm ² s ⁻¹	cp, J(kgK) ⁻¹
Ch-Ma-30-1-20%	0,30905	0,16160	1,606
Ch-Ma-30-2-20%	0,30802	0,17647	1,469
Ch-Ma-30-3-20%	0,31561	0,18053	1,471
Ch-Ma-30-1-50%	0,31254	0,19255	1,365
Ch-Ma-30-1-20%-S3	-	-	-

Tablica 53. Srednje vrijednosti izmjerenih toplinskih vodljivosti, koeficijenta temperaturene vodljivosti te specifičnih toplinskih kapaciteta za uzorke pripremljene Ch-Ma-30 eutektičkim otapalom 21 dan nakon provođenja eksperimenta

uzorci	λ , W(mK) ⁻¹	a, mm ² s ⁻¹	cp, J(kgK) ⁻¹
Ch-Ma-30-1-20%	0,30741	0,18740	1,385
Ch-Ma-30-2-20%	0,31130	0,18238	1,433
Ch-Ma-30-3-20%	0,30836	0,19102	1,357
Ch-Ma-30-1-50%	0,31101	0,19173	1,363
Ch-Ma-30-1-20%-S3	-	-	-

Tablica 54.-55. Izmjereno vrijeme mjerenja, jakost struje, temperatura uzorka, toplinska vodljivost, koeficijent temperaturene vodljivosti te specifični toplinski kapacitet za uzorak pripremljen Ma-Fru-Gly-30 eutektičkim otapalom kao i za čisto otapalo na dan provođenja eksperimenta.

Tablica 54.

Ma-Fru-Gly-30-čisti	1.mjerenje	2.mjerenje	3.mjerenje
t, s	25	35	30
I, A	0,085	0,080	0,080
T, °C	27,96	27,92	27,98
λ, W(mK)⁻¹	0,38204	0,38523	0,38122
a, mm²s⁻¹	0,15657	0,1559	0,1554
cp, J(kgK)⁻¹	1,896	1,920	1,906

Tablica 55.

Ma-Fru-Gly-30-1-20%	1.mjerenje	2.mjerenje	3.mjerenje	4.mjerenje
t, s	30	25	25	35
I, A	0,080	0,085	0,085	0,080
$T, ^\circ C$	29,67	29,13	28,75	28,87
$\lambda, W(mK)^{-1}$	0,37767	0,36963	0,36994	0,37538
a, mm^2s^{-1}	0,12906	0,12834	0,12182	0,12153
$c_p, J(kgK)^{-1}$	2,274	2,238	2,360	2,400

Tablica 56. Izmjereno vrijeme mjerenja, jakost struje, temperatura uzorka, toplinska vodljivost, koeficijent temperaturne vodljivosti te specifični toplinski kapacitet za uzorak pripremljen Ma-Fru-Gly-30 eutektičkim otapalom 7 dana nakon provođenja eksperimenta.

Ma-Fru-Gly-30-1-20%	1.mjerenje	2.mjerenje	3.mjerenje
t, s	30	35	25
I, A	0,080	0,080	0,085
$T, ^\circ C$	25,13	25,43	25,50
$\lambda, W(mK)^{-1}$	0,37451	0,37848	0,37234
a, mm^2s^{-1}	0,12432	0,12045	0,12624
$c_p, J(kgK)^{-1}$	2,341	2,442	2,292

Tablica 57. Izmjereno vrijeme mjerenja, jakost struje, temperatura uzorka, toplinska vodljivost, koeficijent temperaturne vodljivosti te specifični toplinski kapacitet za uzorak pripremljen Ma-Fru-Gly-30 eutektičkim otapalom 14 dana nakon provođenja eksperimenta.

Ma-Fru-Gly-30-1-20%	1.mjerenje	2.mjerenje	3.mjerenje	4.mjerenje	5.mjerenje
t, s	35	25	30	25	25
I, A	0,080	0,085	0,080	0,085	0,085
$T, ^\circ C$	25,45	25,5	25,68	25,67	25,82
$\lambda, W(mK)^{-1}$	0,37468	0,37378	0,37610	0,36983	0,37059
a, mm^2s^{-1}	0,12892	0,13384	0,13355	0,12854	0,13185
$c_p, J(kgK)^{-1}$	2,258	2,170	2,188	2,236	2,184

Tablica 58. Izmjereno vrijeme mjerenja, jakost struje, temperatura uzorka, toplinska vodljivost, koeficijent temperaturne vodljivosti te specifični toplinski kapacitet za uzorak pripremljen Ma-Fru-Gly-30 eutektičkim otapalom 21 dan nakon provođenja eksperimenta.

Ma-Fru-Gly-30-1-20%	1.mjerenje	2.mjerenje	3.mjerenje
t, s	30	35	25
I, A	0,080	0,080	0,085
$T, ^\circ C$	26,78	26,91	26,98
$\lambda, W(mK)^{-1}$	0,37646	0,37588	0,37715
a, mm^2s^{-1}	0,13383	0,13579	0,13500
$c_p, J(kgK)^{-1}$	2,186	2,151	2,171

Tablica 59. Srednje vrijednosti izmjerenih toplinskih vodljivosti, koeficijenata temperaturne vodljivosti te specifičnih toplinskih kapaciteta za uzorak pripremljen Ma-Fru-Gly-30 eutektičkim otapalom.

Ma-Fru-Gly-30-1-20%	$\lambda,$ W/mK	$a,$ mm ² /s	$c_p,$ J/kgK
čisto eutektičko otapalo	0,38283	0,15596	1,907
na dan mjerenja	0,37316	0,12519	2,318
7 dana nakon mjerenja	0,37511	0,12367	2,358
14 dana nakon mjerenja	0,37300	0,13134	2,207
21 dan nakon mjerenja	0,37650	0,13487	2,169

10. ŽIVOTOPIS

Tea Barbaro [REDACTED] Svoje osnovnoškolsko obrazovanje završava u Osnovnoj školi Jurja Dobrile u Rovinju 2010. godine, a nakon toga upisuje prirodoslovno-matematičku gimnaziju u Srednjoj školi Zvane Črnje, također u Rovinju, koju završava 2014. godine. Iste godine, upisuje preddiplomski studij Kemijskog inženjerstva na Fakultetu kemijskog inženjerstva i tehnologije Sveučilišta u Zagrebu. Na trećoj godini studija obavlja stručnu praksu u Centru za forenzička ispitivanja, istraživanja i vještačenja "Ivan Vučetić". U svibnju 2018. godine sudjelovala je na stručnom seminaru u Torinu pod nazivom "Guardians of the Industry – vol. 4" u organizaciji udruge Board of European Students of Technology.