

# Priprava i karakterizacija nanofluida na osnovi biodizela

---

**Komparić, Leona**

**Undergraduate thesis / Završni rad**

**2022**

*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:149:630531>

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

*Download date / Datum preuzimanja:* **2024-11-29**



*Repository / Repozitorij:*

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



**SVEUČILIŠTE U ZAGREBU**  
**FAKULTET KEMIJSKOG INŽENJERSTVA I TEHNOLOGIJE**  
**SVEUČILIŠNI PREDDIPLOMSKI STUDIJ**

Leona Komparić

**PRIPRAVA I KARAKTERIZACIJA NANOFLUIDA**  
**NA OSNOVI BIODIZELA**

**ZAVRŠNI RAD**

Mentor: prof. dr. sc. Ante Jukić

Članovi ispitnog povjerenstva

prof. dr. sc. Ante Jukić

doc. dr. sc. Fabio Faraguna

doc. dr. sc. Marin Kovačić

Zagreb, rujan 2022.

*Hvala prof. dr. sc. Anti Jukiću na prilici za rad i entuzijazmu.*

*Hvala Vam na uloženom trudu i prenesenom znanju.*

*Hvala asistentici Luciji Rebrović, mag. ing. cheming., na strpljenju, odgovaranju na moja pitanja, trudu da mi objasni sve aspekte rada. Hvala na prilici za samostalan rad i dijeljenju silnih prekovremenih sati u laboratoriju. Hvala što si najbolja asistentica.*

*Hvala asistentici Miji Gotovuši, mag. ing. cheming., na pomoći i strpljenju.*

*Hvala ti što si me uvijek dočekala s osmjehom.*

*Veliko hvala mojim roditeljima - mami na tome što me naučila upornosti, odgovornosti, radu i disciplini, tati što me naučio razmišljati i tražiti odgovor na pitanje zašto.*

*Hvala vam što ste mi omogućili da studiram ono što volim i potaknuli me da u životu sama biram put kojim ću ići i nikada ne odustajem.*

*Hvala mom malom braci na ljubavi, podršci i što me uveseljavaš svaki dan od kad si u mom životu.*

*Hvala svim mojim prijateljicama, prvenstveno Neli i Dariji, na podršci tijekom godina studiranja na ovom fakultetu.*

*Hvala vam na ljubavi i što ste vjerovale u mene kada ni sama nisam.*

## SAŽETAK

Cilj ovog rada je priprava i karakterizacija nanofluida sačinjenih od baznih fluida podrijetlom iz obnovljivih sirovina, odnosno biomase. U tu svrhu pripravljene su suspenzije višestjenčanih ugljikovih nanocijevi (MWCNT) u biodizelu i repičinom ulju kao baznim fluidima. Biodizel je fluid manje viskoznosti nego što je to repičino ulje, stoga je provedena usporedbeno analiza svojstava pripremljenih nanofluida.

Provedba eksperimenata podijeljena je u dvije faze. U prvoj fazi sintetiziran je biodizel iz repičinog ulja i izobutanola reakcijom transesterifikacije. Karakterizacija biodizela provedena je pomoću FTIR-a i  $^1\text{H}$  NMR-a. Druga faza podrazumijeva pripravu i karakterizaciju nanofluida. Nanofluidi su pripremljeni ultrazvučnom homogenizacijom različitih koncentracija MWCNT raspona 0,10 mas. % - 2,50 mas. % u repičinom ulju i biodizelu. Provedeno je ispitivanje stabilnosti, toplinske vodljivosti, reoloških svojstava i mazivosti.

Dobiveni rezultati pokazuju dobru stabilnost obje vrste nanofluida pod utjecajem gravitacijske sile. Međutim, pod utjecajem centrifugalne sile, rezultati pokazuju bolju stabilnost nanofluida na osnovi repičinog ulja u odnosu na nanofluid na osnovi biodizela. Dodatak nanočestica povećava toplinsku vodljivost baznog fluida. Vrijednosti toplinske vodljivosti niže su za biodizel kao bazni fluid, nadalje, za nanofluide na osnovi biodizela zabilježen je veći porast toplinske vodljivosti u odnosu na nanofluide na bazi repičinog ulja. Eksperiment pokazuje da je repičino ulje otprilike 6,5 puta viskozniji fluid od biodizela. Dodatkom nanočestica povećava se viskoznost fluida te je primijećen veći porast viskoznosti za nanofluide na osnovi repičinog ulja uspoređujući iste koncentracije MWCNT u nanofluidu. Ispitivanjem reoloških svojstva pokazano je odstupanje od Newtonskog ponašanja dodatkom nanočestica. Veće odstupanje od Newtonskog ponašanja pokazuje fluid na osnovi repičinog ulja. Ispitivanjem mazivosti pokazano je najveće smanjenje koeficijenta trenja za nanofluid na osnovi biodizela s koncentracijom MWCNT nanočestica od 0,10 mas. %.

Ključne riječi: nanofluid, biodizel, repičino ulje, MWCNT, toplinska svojstva, reološka svojstva

## ABSTRACT

The aim of this work is preparation and characterization of nanofluids based on base fluids originating from renewable raw materials, i.e., biomass. For this purpose, suspensions of multi wall carbon nanotubes (MWCNT) were prepared in biodiesel and rapeseed oil as base fluids. Biodiesel is fluid with lower viscosity than rapeseed oil, therefore a comparative analysis of the prepared nanofluids is conducted.

The implementation of the experiment was divided into two phases. In the first phase, biodiesel was synthesized from rapeseed oil and isobutanol through a transesterification process. Characterization of biodiesel was conducted using FTIR and  $^1\text{H}$  NMR. The second phase involves the preparation and characterization of nanofluids. Nanofluids were prepared using ultrasonic homogenization of different concentrations of MWCNTs in the range 0.10 wt. % - 2.50 wt. % in rapeseed oil and biodiesel. Stability, thermal conductivity, rheological properties and lubricity were investigated.

The obtained results show good stability of both types of nanofluids under the influence of gravitational force. However, under the influence of centrifugal force, the results show better stability of rapeseed oil based nanofluid compared to biodiesel based nanofluid. The addition of nanoparticles increases the thermal conductivity of the base fluid. Thermal conductivity values are lower for biodiesel as a base fluid, and also a greater increase in thermal conductivity was recorded for the biodiesel based nanofluids than the rapeseed oil based nanofluids. The experiment proves that rapeseed oil is about 6,5 times more viscous fluid than biodiesel. The addition of nanoparticles increases the viscosity of the fluid, and a greater increase in viscosity was observed for the rapeseed based nanofluid compared to the same concentrations of MWCNTs in nanofluid. By examining the rheological properties, a deviation from the Newtonian behaviour was shown by the addition of nanoparticles. A larger deviation from Newtonian behaviour is shown by the rapeseed oil based fluid. The lubricity test showed the greatest reduction in the friction coefficient for the biodiesel based nanofluid with MWCNT concentration 0.10 wt. %.

Key words: nanofluid, biodiesel, rapeseed oil, MWCNT, thermal properties, rheological properties

# SADRŽAJ

<b>1. UVOD</b> .....	1
<b>2. TEORIJSKI DIO</b> .....	2
2.1. Nanočestice .....	2
2.1.1. Ugljikove nanostrukture .....	3
2.1.2. Ugljikove nanocijevi.....	3
2.2. Nanofluidi.....	5
2.3. Biodizel .....	6
2.4. Maziva .....	9
<b>3. EKSPERIMENTALNI DIO</b> .....	11
3.1. Sinteza i pročišćavanje biodizela .....	11
3.1.1. Materijali.....	11
3.1.1.1. Repičino ulje .....	11
3.1.1.2. Alkohol.....	11
3.1.1.3. Katalizator.....	12
3.1.2. Sinteza biodizela .....	12
3.1.3. Pročišćavanje biodizela .....	13
3.1.4. Karakterizacija biodizela .....	13
3.1.4.1. Infracrvena spektroskopija sa Fourierovom transformacijom, FTIR .....	14
3.1.4.2. Nuklearna magnetska rezonanca, NMR .....	17
3.2. Priprema nanofluida .....	21
3.2.1. Materijali.....	21
3.2.1.1. Bazni fluidi.....	21
3.2.1.2. Višestjenčane ugljikove nanocijevi.....	21
3.3. Priprema nanofluida .....	21
3.4. Karakterizacija nanofluida .....	22
3.4.1. Stabilnost .....	23

3.4.1.1. Gravitacijska stabilnost .....	24
3.4.1.2. Prisilna stabilnost .....	24
3.4.2. Toplinska vodljivost .....	24
3.4.3. Reološka svojstva .....	26
3.4.4. Mazivost .....	29
<b>4. REZULTATI I RASPRAVA .....</b>	<b>33</b>
4.1. Karakterizacija biodizela .....	33
4.1.1. FTIR.....	33
4.1.2. <sup>1</sup> H NMR.....	34
4.2. Karakterizacija nanofluida .....	36
4.2.1. Stabilnost .....	36
4.2.1.1. Gravitacijska stabilnost .....	36
4.2.1.2. Prisilna stabilnost .....	37
4.2.2. Toplinska vodljivost .....	38
4.2.3. Reološka svojstva .....	40
4.2.4. Mazivost .....	44
<b>5. ZAKLJUČAK .....</b>	<b>47</b>
<b>6. POPIS SIMBOLA .....</b>	<b>49</b>
<b>7. LITERATURA.....</b>	<b>50</b>
<b>8. ŽIVOTOPIS .....</b>	<b>52</b>

## 1. UVOD

Nanotehnologija podrazumijeva istraživanje i razvoj tehnologije na atomskoj, molekularnoj ili makromolekularnoj razini. Zadnjih desetljeća zabilježena je sve veća popularnost primjene nanotehnologije u industriji. Nanofluid je suspenzija dispergiranih nanočestica u baznom fluidu. Provedena su mnoga istraživanja na temu nanofluida radi njihova utjecaja na svojstva baznih fluida poput toplinske vodljivosti, reoloških, triboloških i dielektričnih svojstva.

Zabilježen je i sve veći trend korištenja obnovljivih izvora energije s ciljem rješavanja velikih globalnih problema kao što su klimatske promjene, energetska potrošnja, smanjenje emisije štetnih plinova i upravljanje vodenim resursima.

Cilj ovoga rada je priprava i karakterizacija nanofluida na osnovi fluida dobivenog iz obnovljivih sirovina, to jest biomase. U tu svrhu sintetiziran je biodizel iz repičinog ulja i izobutanola. Repičino ulje dobiva se iz uljane repice ili kanole (*Brassica napus*). Izobutanol je alkohol koji se može dobiti iz biomase. Osim u prehrani, repičino ulje ima primjenu i u industriji kao ulje za podmazivanje. [1] Podmazivanjem se razdvajaju dodirne površine slojem maziva koje se može smicati s manjim otporom bez izazivanja oštećenja površine. [2] U zadnje vrijeme teži se upotrebi maziva manje viskoznosti zbog toga što se na taj način postiže veća energetska učinkovitost. Biodizel je fluid otprilike 6,5 puta manje viskoznosti nego što je to repičino ulje stoga je provedena usporedbena analiza svojstva nanofluida na osnovi biodizela i repičinog ulja. Ispitan je utjecaj nanočestica na toplinsku vodljivost, stabilnost, te reološka i tribološka svojstva nanofluida.



## 2. TEORIJSKIDIO

### 2.1. Nanočestice

Nanočestice su čvrste čestice s veličinom u području 1 – 100 nm, koje mogu biti monokristalne, polikristalne, ili amorfne. Nanočestice imaju dimenzije manje od 100 nm u sve tri prostorne koordinate, dok nanovlakna (engl. *nanofibers*) imaju samo dvije dimenzije na nanoskali. Od nanovlakana postoje:

- nanoštapić (engl. *nanorod*) - kruto i puno nanovlakno
- nanocijev (engl. *nanotube*) - šuplje nanovlakno
- nanožica (engl. *nanowire*) - električki vodljivo nanovlakno.

Nanočestice i nanostrukturirani materijali pokazuju različita svojstva u usporedbi s makročesticama iste tvari. Promjene svojstava na nanorazini često su kontradiktorne te pojedina svojstva, odnosno karakteristične mjerljive veličine, mogu biti veće ili manje u odnosu na makromaterijale ovisno o vrsti i načinu pripreme. Na primjer, električna vodljivost nanostrukturiranog materijala najčešće se sa smanjenjem veličine čestica smanjuje s obzirom da dolazi do povećanja relativnog udjela međupovršina. Međutim, vodljivost se može i povećati u slučaju da nanodimenzije omogućue bolju uređenost mikrostrukture. Odgovor na pitanje kako i zašto se svojstva materijala mijenjaju smanjenjem dimenzija leži u razumjevanju razlike nanomaterijala u odnosu na materijale na makrorazini. Neke od važnih razlika su sljedeće:

- elektronska struktura nanomaterijala različita je od elektronske strukture makromaterijala te sama struktura nanomaterijala može biti različita od strukture makromaterijala
- nanočestice imaju veći omjer površine i volumena u odnosu na makromaterijale
- gravitacijske sile nemaju značajan utjecaj te prevladavaju elektromagnetske sile
- nasumično, Brownovo gibanje čestica ima veću važnost.

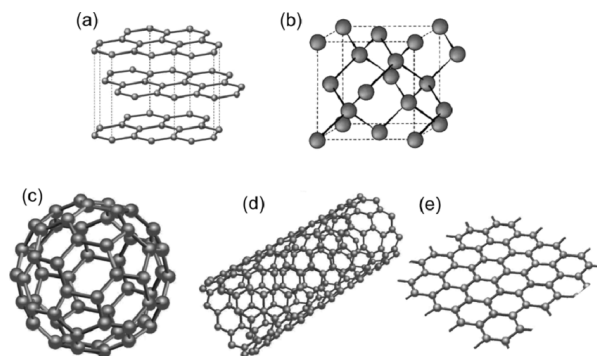
Postoje različite vrste nanočestica:

- ugljikove nanočestice
- metalne nanočestice
  - srebrne i zlatne

- keramičke nanočestice (neke od najznačajnijih)
  - amorfni silicijev oksid ( $\text{SiO}_2$ )
  - cinkov oksid ( $\text{ZnO}$ )
  - titanijev oksid ( $\text{TiO}_2$ )
  - cirkonijev oksid ( $\text{ZrO}_2$ )
  - željezov oksid ( $\text{Fe}_3\text{O}_4$ )
- hibridne nanočestice. [3]

### 2.1.1. Ugljikove nanostrukture

Ugljikove nanostrukture posjeduju jedinstvena svojstva koja omogućavaju njihovu široku primjenu u nanoznanosti. Zahvaljujući elektronskoj strukturi ugljika omogućeno je stvaranje velikog broja alotropskih modifikacija, odnosno strukturnih oblika koji se međusobno razlikuju po načinu međusobnog vezivanja atoma ugljika i koji imaju različita fizička i kemijska svojstva. Slika 2.1. prikazuje strukture alotropskih modifikacija ugljika. [3]

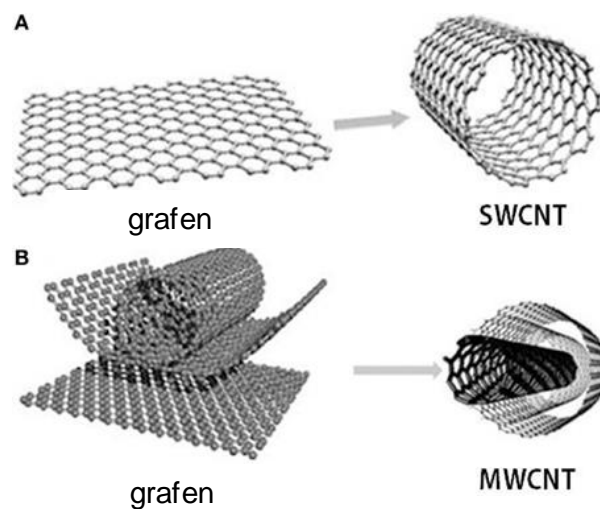


**Slika 2.1.** Strukture alotropskih modifikacija ugljika: a) grafit, b) dijamant, c) fuleren C<sub>60</sub>, d) nanocijev i e) grafen [4]

### 2.1.2. Ugljikove nanocijevi

Ugljikove nanocijevi su molekule izgrađene od ugljikovih atoma cilindričnog oblika promjera nanometarskog reda veličine i dužine od mikrometra do centimetra. Ugljikove nanocijevi mogu biti jednostjenčane, SWCNT (engl. *singlewall carbon nanotubes*) i višestjenčane, MWCNT (engl. *multiwall carbon nanotubes*). Osnova strukture nanocijevi s jednom ili više stijenki temelji se na planarnoj strukturi listića grafita. Izolirani list grafita (grafen) sastoji se od  $\text{sp}^2$  hibridiziranih atoma ugljika. Jednostjenčane ugljikove nanocijevi mogu se predočiti kao listić

grafena smotan u cilindar bez rubova. Postoje različiti načini na koje se grafenski listić može smotati iz čega proizlaze različite konfiguracije ugljikovih nanocijevi poput akiralnih struktura (cik-cak struktura i struktura naslonjača) te kiralne strukture. Ugljikove nanocijevi s više stijenki (MWCNT) sastoje se od nekoliko koaksijalno smještenih nanocijevi oko središnje šupljine, koje u prosjeku imaju promjer između 2 i 25 nm. Udaljenost između slojeva MWCNT iznosi oko 0,34 – 0,36 nm, što odgovara udaljenosti između slojeva u grafitu. Svaka od koaksijalnih nanocijevi unutar višestjenčane ugljikove nanocijevi može imati različitu kiralnost. Slika 2.2. shematski prikazuje transformacije planarnog sloja grafena u cilindar bez rubova.



**Slika 2.2.** Shematski prikaz transformacije grafenskog listića:

A) u SWCNT i B) u MWCNT [5]

Upravo zbog njihove strukture, ugljikove nanocijevi posjeduju specifična svojstva koja se razlikuju od svojstava drugih ugljikovih struktura. Zbog nepolarne prirode C – C veze, ugljikove nanocijevi su netopljive u vodi. Ugljikove nanocijevi ostvaruju razmjerno stabilne suspenzije u nepolarnim organskim otapalima, ali su uglavnom „netopljive“ u bilo kojem polarnom mediju bez kemijske modifikacije ili dodane površinski aktivne tvari. [3]

## 2.2. Nanofluidi

Nanofluid je dvofazni sustav nanočestica dispergiranih u baznom fluidu. Nanočestice predstavljaju čvrstu, a bazni fluid kapljevitu fazu. Choi je prvi puta uveo termin nanofluid 1995. godine u svojem istraživanju povećanja toplinske vodljivosti fluida dodatkom nanočestica. [6] Postoje dvije metode pripreme nanofluida: metoda pripreme u jednom koraku i metoda pripreme u dva koraka. Metoda u jednom koraku podrazumijeva simultanu sintezu nanočestica i nanofluida. Proces sinteze nanočestica uključuju fizikalno taloženje iz plinovite faze pomoću električnog luka i lasersku ablaciju te kemijsko taloženje iz plinovite faze i raspad organometalnog katalitičkog prekursora (raspad katalizatora). S obzirom na to da se ovom metodom izbjegavaju procesi sušenja, transporta i skladištenja nanočestica, nanofluidi uglavnom pokazuju bolju stabilnost u usporedbi s nanofluidima pripravljenima metodom u dva koraka. S obzirom na to da potreban bazni fluid u većini slučajeva nije prikladna otopina za sintezu nanočestica, povoljnija metoda za sintezu nanofluida je metoda pripreme u dva koraka. Metodom pripreme nanofluida u dva koraka procesi sinteze nanočestica i nanofluida odvijaju se odvojeno. Prvo se sintetiziraju suhe nanočestice koje se zatim rasprše u baznom fluidu. Zbog velikog utjecaja površinske aktivnosti i međučestičnih privlačnih sila, proces disperzije nanočestica u baznom fluidu uzrokuje veliku mogućnost pojave aglomeracije čestica i međučestičnih sudara. Pomoću nekih disperzijskih tehnika poput dodatka površinski aktivnih tvari ili surfaktanata, ultrazvučne homogenizacije i prilagođavanja pH vrijednosti, poboljšava se raspršenje nanočestica u baznom fluidu. [7]

Provedena su razna istraživanja s ciljem poboljšanja svojstva baznog fluida dodatkom nanočestica. Istraživan je utjecaj dodanih nanočestica na toplinsku vodljivost, viskoznost, utjecaj temperature na viskoznost, tribološka svojstva, dielektrična svojstva itd. Istraživanja su provedena za različite vrste nanočestica u različitim baznim fluidima pri različitim koncentracijama te sa i bez površinski aktivnih tvari ili surfaktanata, odnosno tvari koje imaju utjecaj na površinsku napetost.

Provedeno je istraživanje reoloških i triboloških svojstva nanofluida na osnovi biodizela pripremljenog od ulja nima. Autori su otkrili porast toplinske vodljivosti za 1,9 %, 7,8 %, 12,6 %, 17,7 % i 19,8 % za masene udjele MWCNT od 0,03; 0,06; 0,09; 0,12 i 0,15 mas. %. Također je dokazan porast kinamatičke viskoznosti i porast otpornosti na smicanje te se koeficijent trenja smanjuje s povećanjem koncentracije MWCNT od 0,00 mas. % do 0,09 mas. %. Za koncentracije veće od 0,09 mas. % dolazi do povećanja koeficijenta trenja. [8]

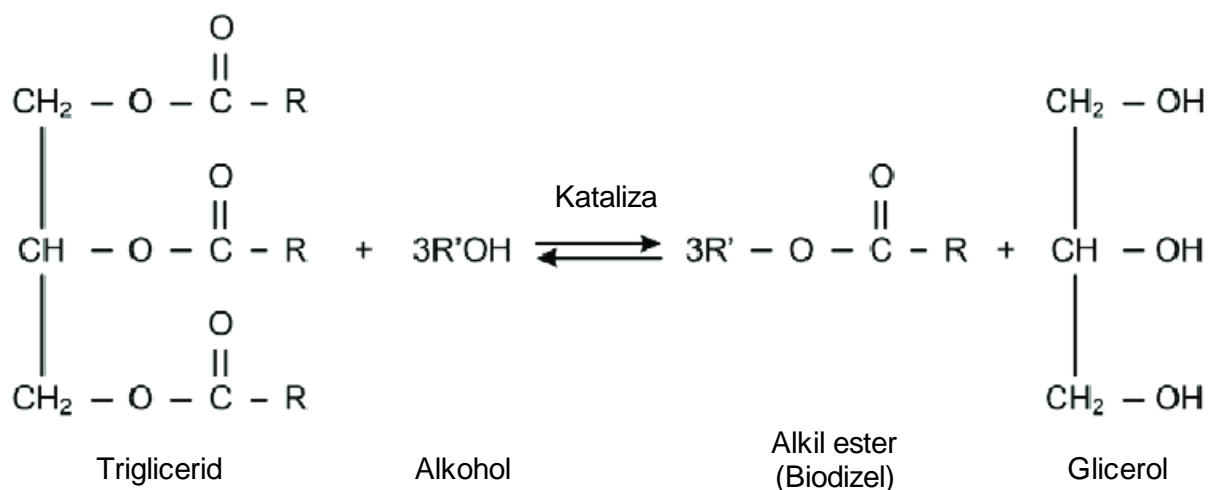
U drugom istraživanju pripremljen je nanofluid ultrazvučnom homogenizacijom MWCNT u parafinskom termalnom ulju te je proučavano reološko ponašanje nanofluida. Pripremljeni nanofluidi bili su stabilni više od mjesec dana bez dodatka površinski aktivnih tvari. Mjerena je viskoznost i dokazan je pad efektivne viskoznosti s porastom temperature i porast viskoznosti s porastom koncentracije MWCNT. Najveće poboljšanje viskoznosti u iznosu od 63 % zabilježeno je pri smičnoj brzini od  $100 \text{ s}^{-1}$  i temperaturi od  $25 \text{ }^\circ\text{C}$  za koncentraciju nanofluida od 1,0 mas. %. Primijećeno je ne-Newtonsko ponašanje nanofluida. Rezultati su uspoređeni s dostupnim teorijskim modelima (Einsteinovim, Batchelorovim, Brenner-Condiffovima te Maron-Pierceovim modelima) i vidljivo je odstupanje eksperimentalnih podataka od teorijskog modela. Niti jedan teorijski model ne može u potpunosti točno predvidjeti ponašanje nanofluida iz razloga što ne uzimaju u obzir mnoge faktore poput stupnja aglomeracije, međučestičnih interakcija, površinske adsorpcije i gustoće nanomaterijala. Modificirani Maron-Pierceov model pokazuje dobro slaganje s eksperimentalnim podacima pri visokim koncentracijama nanofluida. [9]

U istraživanju različitih vrsta nanočestica (višestjenčanih ugljikovih nanocijevi, MWCNT, grafenskih nanolistova, ugljikovih nanokugli, CNB (engl. *carbon nanoballs*) i fullerenskih nanočestica,  $\text{C}_{60}$ ) raspršenih ultrazvučnom homogenizacijom u SAE 20W50 motornom ulju, najbolju stabilnost u baznom fluidu pokazale su fullerenske nanočestice. Mjerena je toplinska vodljivost i viskoznost te rezultati pokazuju porast toplinske vodljivosti dodatkom nanočestica u odnosu na bazni fluid. Najveći porast toplinske vodljivosti zabilježen je za CNB. Viskoznost je mjerena pri koncentracijama od 0,1 mas. % i 0,2 mas. % pri temperaturama  $40 \text{ }^\circ\text{C}$  i  $100 \text{ }^\circ\text{C}$ . Kao i u prethodnim istraživanjima primijećen je pad viskoznosti s porastom temperature i porast viskoznosti s porastom koncentracije nanofluida. [10]

### **2.3. Biodizel**

Biogorivo je održiv i ekološki prihvatljiv izvor energije koji se razvio iz upotrebe nejestivog ulja i svjedočio je značajnom porastu potražnje u posljednjim desetljećima. Biodizel je obnovljivo dizelsko gorivo dobiveno iz bilo koje sirovine koja sadrži biljno ulje i masne kiseline. U tu svrhu mogu se koristiti jestiva i nejestiva biljna ulja. Različite sirovine koje su smatrane otpadom mogu se iskoristiti za proizvodnju biodizela. Takve sirovine su primjerice životinjske masti, loj i otpadne masti, ulja te otpad od rafiniranja biljnih ulja. Biodizel se najčešće proizvodi od jestivih biljnih ulja. S obzirom na to da izbor osnovne sirovine za dobivanje biodizela ovisi o odgovarajućim uvjetima i prilikama, u Aziji je primjerice glavna

sirovina za proizvodnju biodizela palmino ulje, a u SAD-u sojino ulje. U Europi se za proizvodnju biodizela uglavnom koristi repičino ulje. [11] Biodizel je po kemijskom sastavu monoalkilni ester uglavnom nižih alkohola i dugolančanih masnih kiselina, podrijetlom iz ulja ili masti biljnog ili životinjskog podrijetla. Prirodna biljna ulja i masti su po kemijskom sastavu triacil gliceroli ili trigliceridi, odnosno esteri dugolančanih kiselina (masnih kiselina) i glicerola. Kada se glicerol, koji je kemijski gledano trovalentni alkohol zbog toga što u svojoj strukturi sadrži tri alkoholne skupine (-OH) koje su vezane na tri ugljikova atoma, zamijeni monovalentnim ili nižim alkoholom kao što su metanol ili etanol, nastaje spoj jednake građe, ali različitih svojstava. Provođi se proces transesterifikacije. Dakle, transesterifikacija je proces kojim se iz ulja i masti biljnog ili životinjskog podrijetla, estera glicerola, dobivaju esteri pretežito nižih alkohola. [12] Proces transesterifikacije shematski je prikazan na slici 2.3.

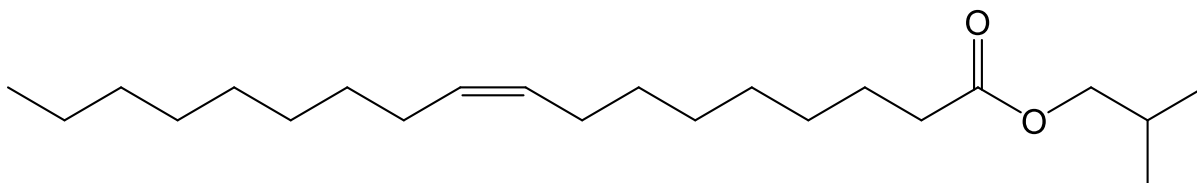


**Slika 2.3.** Shematski prikaz procesa transesterifikacije [13]

Proces transesterifikacije kojim se dobiva biodizel može se provesti nekatalitičkim ili katalitičkim postupkom. Katalitičkim postupkom ubrzava se vrijeme provođenja reakcije koja je inače vrlo spora te je teško postići visoku konverziju. Ako su reaktanti, produkti i katalizator u istoj fazi radi se o homogenoj katalizi. U slučaju kada je katalizator drugačijeg agregatnog stanja od reaktanata i produkata radi se o heterogenoj katalizi. Katalizatori mogu biti alkalni, kiseli i enzimski. Prednost homogenih katalizatora je dobar doticaj s reaktantima odnosno veća efektivna koncentracija nego što je to slučaj sa heterogenim katalizatorima. Upotrebom homogenih katalizatora reakcija se obično provodi u blažim reakcijskim uvjetima, brža je i bolje je selektivnosti. Nedostatak je nužnost odjeljivanja katalizatora od neizreagiranih reaktanata, produkata i nusprodukata reakcije pri čemu se katalizator prevodi u druge spojeve

čime se uništava njegova katalitička aktivnost. U industriji najčešće se koriste homogeni alkalni katalizatori pri čijem se korištenju dobivaju visoke konverzije u relativno blagim reakcijskim uvjetima, kratka su vremena provođenja reakcije, manja je korozivnost reakcijske smjese i manji su reakcijski volumeni zbog povoljnijeg omjera reaktanata u odnosu na kisele katalizatore. U primjeni su četiri tipa alkalnih katalizatora: natrijev i kalijev hidroksid te natrijev i kalijev metoksid. Katalizatori koji se upotrebljavaju za kiselu katalizu reakcije transesterifikacije su sulfonska i sumporna kiselina. Temperatura i trajanje reakcije puno su veći od alkalno katalizirane transesterifikacije. Međutim, kiseli katalizatori su manje osjetljivi na nečistoće u korištenim materijalima.

Različito svojstava biodizela potječe od različite kemijske strukture masnih kiselina sadržanih u ulju ili masti iz kojih je biodizel proizveden. [12] Najčešće korištena biljna ulja su repičino, sojino, suncokretovo, palmino, kikirikijevo, kokosovo te ricinusovo ulje. Biodizel sintetiziran iz alkohola izobutanola skraćeno se naziva FAiBE (engl. *fatty acid isobutyl esters*). Njegova struktura sintetizirana iz ulja repice koje ima najveći udio oleinske kiseline (52,0 – 67,0 %) nalazi se na slici 2.4. Osim oleinske kiseline, struktura triglicerida repičinog ulja sadrži lance linolne i linoleinske kiseline s postocima zastupljenosti u iznosu od 16,0 – 25,0 % linolne i 6,4 – 14,0 % linoleinske kiseline.



**Slika 2.4.** Struktura biodizela sintetiziranog iz alkohola izobutanola, FAiBE

Glavna svojstva biodizela vezana su za strukturu spojeva od kojih je izgrađen. Neka od tih svojstava su: cetanski broj, toplinska svojstva, svojstva pri niskim temperaturama, oksidativna stabilnost, viskoznost i mazivost. Za primjenu biodizela kao mazivog ulja što je predmet istraživanja ovog rada najvažnija su svojstva toplinske vodljivosti, stabilnosti, viskoznosti i mazivosti.

Toplinski kapacitet biodizela raste s duljinom, a opada sa stupnjem nezasićenosti alkenilnih lanaca. Biodizel je sklon oksidaciji pri čemu nastaju hlapljive kiseline. Viskoznost biodizela je svojstvo vezano za duljinu lanca "masnog" dijela molekule biodizela i povećava se s brojem

ugljkovih atoma u tom lancu. Ako su duljina i struktura ugljikovog lanca masne kiseline jednake, viskoznost se povećava kako se povećava broj atoma u "alkoholnom" dijelu molekule estera. Prisutnost *trans* dvostrukih veza u esterima nezasićenih masnih kiselina pokazuju veću viskoznost u odnosu na one sa *cis* strukturom. Biodizel ima znatno bolja svojstva mazivosti u odnosu na petrodizel što je posljedica kisikovih atoma koji daju polarnost njegovim molekulama. [12]

## 2.4. Maziva

Maziva su tvari koje se smještaju između površina u dodiru i u međusobnom su relativnom gibanju te posljedično smanjuju trenje dijelova u dodiru. Kao posljedica trenja na površinama koje su u međusobnom kontaktu dolazi do trošenja i zagrijavanja materijala površina. Utrošena mehanička energija prelazi u toplinsku energiju. [2] Druga definicija maziva kaže da su maziva tvari specifičnih fizikalnih i kemijskih svojstava koja se rabe za podmazivanje. [14] Podmazivanje je postupak kojim se smanjuju trenje i trošenje ili drugi oblici razaranja materijala primjenom različitih vrsta maziva. Svrha podmazivanja jest da se dodirne površine razdvoje slojem maziva koje se može smicati s manjim otporom bez izazivanja oštećenja površine. [2]

Zbog svojih specifičnih fizikalnih i kemijskih svojstava, maziva imaju široku primjenu u industriji i proizvodnim jedinicama čija je svrha zaštita proizvoda i alata od trošenja i održavanje kvalitete površine. Maziva optimiziraju koeficijent trenja i višak topline koja se nakuplja u mehaničkim sustavima kao posljedica trenja. Kao rezultat toga je poboljšanje svojstva maziva, kao što su antioksidacijska, toplinska i tribološka svojstva, od velike važnosti u kontekstu zaštite strojeva od mogućih oštećenja i smanjenja potrošnje energije. Maziva se sastoje od baznih ulja i aditiva. Bazno ulje je tekućina za podmazivanje koja odvaja površine pokretnih dijelova stvaranjem tankih filmova. Svrha baznog ulja je smanjiti trenje te ukloniti toplinu i čestice koje nastaju trošenjem iz sustava. Svojstva baznih ulja poboljšana su dodatkom raznih aditiva u malim koncentracijama. Aditivi imaju utjecaj na trenje, sklonost trošenja materijala, zgrušavanje, oksidaciju i koroziju. Nanočestice su pronašle svoju primjenu u mazivima kao nanoaditivi. [15] Nanomaziva posjeduju svojstva superiorna svojstvima konvencionalnih maziva te značajno smanjuju trenje i trošenje, osobito pri velikim opterećenjima. Razlog tomu jest sferični oblik nanočestica zbog kojega čestice djeluju kao minijturni kuglični ležajevi. Osim toga, nanočestice imaju veliku specifičnu površinu koja također pridonosi dobrim svojstvima nanomaziva. Ostale prednosti nanomaziva su: efikasnije



provođenje topline, učinkovito podmazivanje čak i u slučaju hrapavijih površina, te zahvaljujući njihovoj anorganskoj prirodi, postojanost na visokim temperaturama. [3]

Bazno ulje može biti mineralno, sintetičko ili prirodno. Mineralna ulja najčešće su korištena ulja u industriji. Ona se mogu dobiti iz prirodnih nalazišta ili preradbom sirovina mineralnog podrijetla. Koriste se u petrokemiji, kao goriva i kao sredstva za podmazivanje u strojevima (motori, turbine, zupčanici i ležajevi) te njihova upotreba zahtijeva umjerenu temperaturu. Sintetička bazna ulja su posebno formulirana kako bi se proizvela maziva boljih svojstava nego što su svojstva maziva na bazi mineralnog ulja, kao na primjer djelovanje na visokim ili niskim temperaturama, oksidativna stabilnost, toplinska stabilnost, indeks viskoznosti itd. Prirodna ulja mogu biti biljnog ili životinjskog podrijetla. Palmino, repičino i suncokretovo ulje su primjeri ulja biljnog podrijetla. Riblje ulje i lanolin su primjeri prirodnog ulja životinjskog podrijetla. [15]

### 3. EKSPERIMENTALNI DIO

Eksperimentalni dio ovoga rada podijeljen je u dva dijela. Prvi dio obuhvaća sintezu i pročišćavanje biodizela iz repičinog ulja i alkohola izobutanola koji se upotrebljava kao bazni fluid. Drugi dio obuhvaća pripremu nanofluida u rasponu koncentracija 0,10 mas. % – 2,50 mas. % u dva različita bazna fluida, biodizelu i repičinom ulju te karakterizaciju pripremljenih nanofluida različitim metodama.

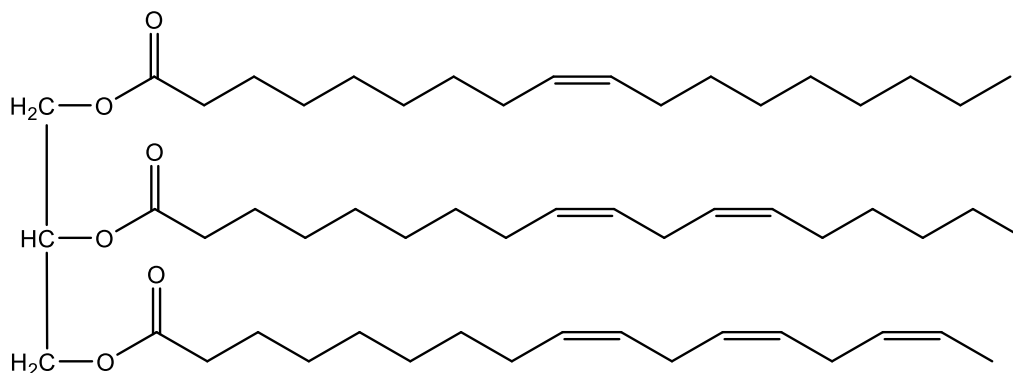
#### 3.1. Sinteza i pročišćavanje biodizela

##### 3.1.1. Materijali

Za sintezu biodizela reakcijom transesterifikacije korišteni su repičino ulje, izobutanol te je kao katalizator korištena sumporna kiselina. Biodizel sintetiziran iz alkohola izobutanola skraćeno se naziva FAiBE (engl. *fatty acid isobutyl esters*).

##### 3.1.1.1. Repičino ulje

Repičino ulje je triglicerid koji u svojoj strukturi sadrži lanac oleinske kiseline, linolne kiseline te linoleinske kiseline sa postocima zastupljenosti 52,0 – 67,0 % oleinske kiseline, 16,0 – 25,0 % linolne i 6,4 – 14,0 % linoleinske. Molarna masa repičinog ulja iznosi  $879,05 \text{ g mol}^{-1}$ . Slika 3.1. prikazuje strukturu molekule triglicerida iz sastava repičinog ulja.



Slika 3.1. Molekula triglicerida iz sastava repičinog ulja

##### 3.1.1.2. Alkohol

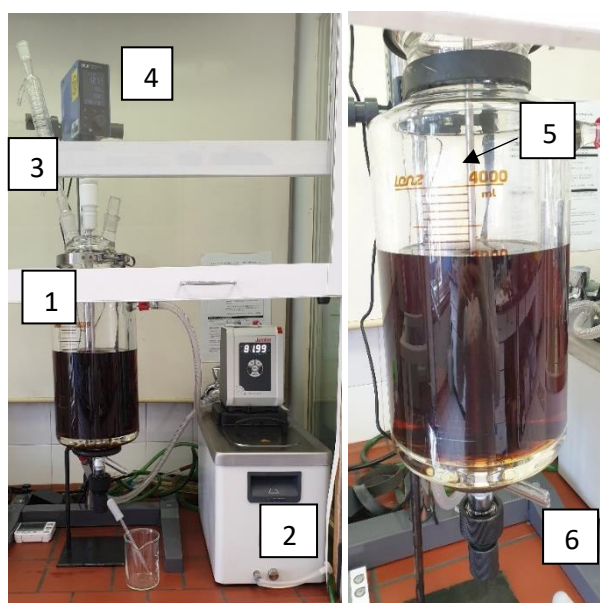
Za provedbu reakcije transesterifikacije, za koju je osim ulja potreban i alkohol, korišten je alkohol izobutanol proizvođača Lach-Ner, gustoće  $0,8 \text{ kg dm}^{-3}$ . Molarna masa izobutanola iznosi  $74,12 \text{ g mol}^{-1}$ .

### 3.1.1.3. Katalizator

Kao katalizator u svrhu ubrzavanja reakcije transesterifikacije korišten je kiseli katalizator, sumporna kiselina proizvođača Lach-Ner, 96%-tne čistoće i gustoće  $1,83 \text{ kg dm}^{-3}$ . Molarna masa sumporne kiseline iznosi  $98,08 \text{ g mol}^{-1}$ .

### 3.1.2. Sinteza biodizela

Reakcija sinteze biodizela provedena je u kotlastom reaktoru od 4000 mL s ispustom na dnu reaktora. U reaktoru se nalazi sidrasto miješalo pomoću kojeg je reakcijska smjesa konstantno miješana. Reakcijska smjesa grijana je pomoću uljne kupelji. Aparatura je prikazana na slici 3.2.



**Slika 3.2.** Prikaz aparature za sintezu biodizela:

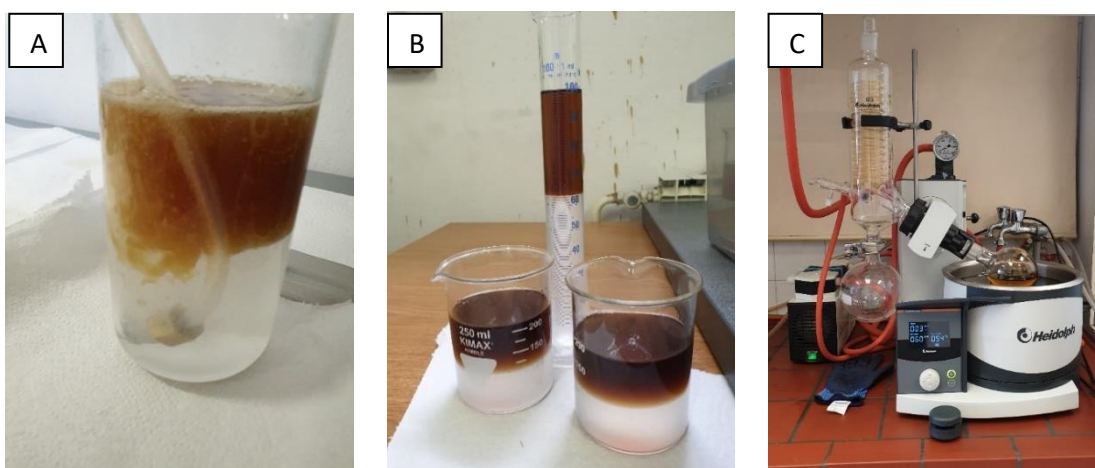
- 1 - Kotlasti reaktor volumena od 4000 mL s ispustom na dnu; 2 – Termostat i uljna kupelj;
- 3 – Zračno hladilo; 4 – Miješalica; 5 – Sidrasto mješalo; 6 – Ispust na dnu reaktora

Prema prethodnim istraživanjima na Zavodu za tehnologiju nafte i petrokemiju Fakulteta kemijskog inženjerstva i tehnologije pomoću kojih su dobivene visoke konverzije reaktanata odabrani su reakcijski uvjeti pri kojima je provedena reakcija transesterifikacije. Smjesa repičinog ulja i izobutanola, u omjeru alkohola i ulja 12:1, dodana je u reaktor. Maseni udio katalizatora u reakcijskoj smjesi iznosi 5 mas. %. Dan ranije katalizator je pomiješan sa izobutanolom te je dobivena smjesa miješana na magnetskoj miješalici preko noći. Reakcijska smjesa zagrijavana je na  $80 \text{ }^{\circ}\text{C}$  tijekom 8 sati pri 120 okretaja po minuti.

### 3.1.3. Pročišćavanje biodizela

Sintetizirani FAiBE potrebno je izdvojiti iz smjese produkata u kojoj se, osim biodizela, nalaze: katalizator, voda, glicerol i alkohol. Pročišćavanje se provodi u par koraka koji uključuju ekstrakciju destiliranom vodom, upuhivanje CO<sub>2</sub> te uparavanje na rotacijskom uparivaču (Slika 3.3.). Ekstrakcijom destiliranom vodom i upuhivanjem CO<sub>2</sub> uklanja se katalizator iz sintetiziranog produkta. Tijekom postupka ekstrakcije destiliranom vodom i upuhivanjem CO<sub>2</sub> dolazi do odvajanja slojeva pri čemu gornji sloj sadrži FAiBE i zaostali izobutanol, a donji sloj sadrži vodu, glicerol i katalizator. Zatim slijedi uparavanje na rotacijskom uparivaču N820 LABOPORT proizvođača Heidolph do temperature 120 °C. Uparavanjem se uklanja neizreagirani izobutanol.

Nakon uparavanja, svi uzorci su stavljeni u vakuumski sušionik do 110 °C radi uklanjanja malih postotaka zaostalog alkohola.



**Slika 3.3.** Postupak pročišćavanja biodizela:

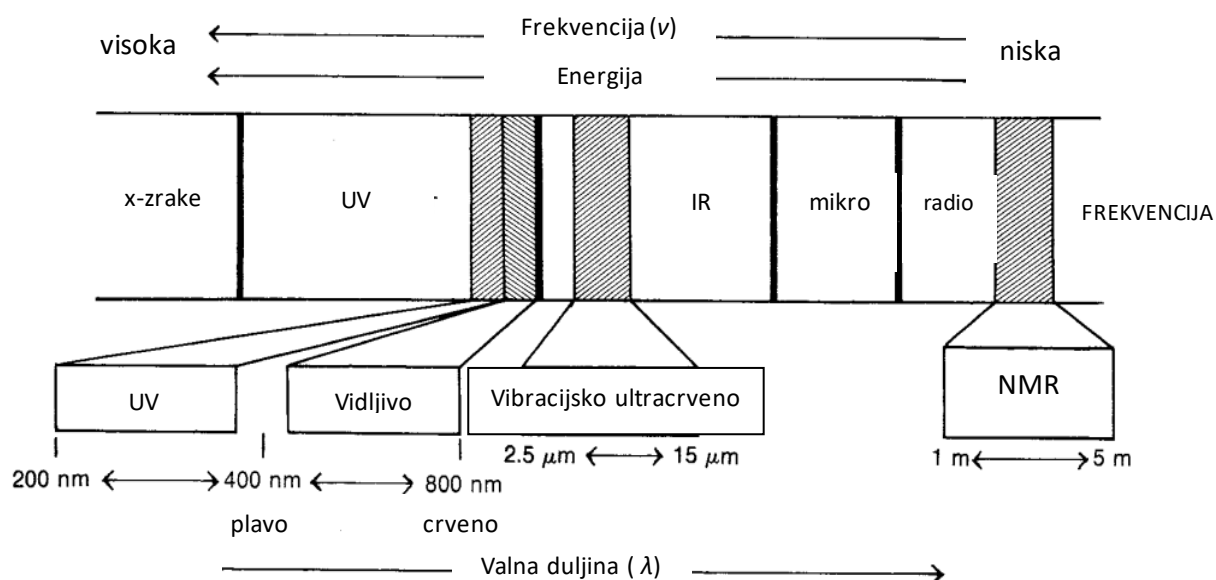
A – Upuhivanje CO<sub>2</sub> u vodeni sloj prilikom ekstrakcije; B – Odvajanje slojeva nakon ekstrakcije; C – Uparavanje na rotacijskom uparivaču

### 3.1.4. Karakterizacija biodizela

Karakterizacija sintetiziranog biodizela provedena je pomoću dvije metode, infracrvenom spektroskopijom sa Fourierovom transformacijom (FTIR) te protonskom nuklearnom magnetskom rezonancijom (<sup>1</sup>H NMR).

### 3.1.4.1. Infracrvena spektroskopija sa Fourierovom transformacijom, FTIR

Infracrvena spektroskopija (IR) je instrumentalna metoda detekcije funkcionalnih skupina. Infracrvenom spektroskopijom proučava se vibracijski dio infracrvenog dijela spektra, što podrazumijeva područje  $4000 - 400 \text{ cm}^{-1}$ . Navedeni raspon valnih brojeva odgovara valnim duljinama u rasponu  $2,5 - 15 \mu\text{m}$ . Slika 3.4. prikazuje spektar elektromagnetskog zračenja. [16]



Slika 3.4. Spektar elektromagnetskog zračenja [16]

Spektar infracrvenog zračenja predstavlja snimku apsorbiranog svjetla kao funkciju valne duljine. Molekula apsorbira infracrveno zračenje samo određene energije. Zračenje koje se apsorbira ima frekvenciju koja se podudara sa frekvencijom vibracija veze u molekuli, odnosno frekvencije radijacije i vibracije moraju biti iste da bi došlo do apsorpcije. IR spektar je grafički prikaz karakterističnih vrpca funkcionalnih skupina u točno definiranom području frekvencija, odnosno valnih brojeva. Na x - osi IR spektra nalazi se valni broj u  $\text{cm}^{-1}$ , a na y - osi transmitancija u postocima.

IR spektroskopija prije svega služi za određivanje strukturnih informacija o molekuli, odnosno za identifikaciju funkcionalnih skupina prisutnih u molekuli. Faktori koji određuju poziciju apsorpcije su: jačina veze, masa atoma u vezi (uz istu jakost veze) i vrsta vibracije. Postoje različite vrste vibracija, vibracije rastezanja (engl. *stretching*) i svijanja (engl. *bending*). Vibracije rastezanja karakteristične za veće vrijednosti valnog broja, a vibracije svijanja, odnosno deformacije, nalaze se pri nižim vrijednostima. Izrazito jak signal u IR spektru posljedica je promjene dipolnog momenta molekule. Da bi nastao signal u IR spektru mora

doći do apsorpcije infracrvenog zračenja, a zračenje mogu aporbirati samo veze koje imaju dipolni moment koji se mijenja u funkciji vremena. Iz tog razloga simetrične dvostruke i trostruke veze ne pokazuju karakteristične signale u IR spektru.

Instrument kojim se provodi snimanje infracrvenog spektra naziva se spektrofotometar. Postoje dvije vrste spektrofotometra, disperzivni i interferometrijski. Mjerenja u ovome radu rađena su na interferometrijskom spektrofotometru koji mjeri sve frekvencije u infracrvenom području te daje signal u obliku ovisnosti intenziteta o vremenu, odnosno mjeri u vremenskoj domeni. Korištenjem Fourierove transformacije računalo prenosi podatke u domenu frekvencije. Prednost FTIR-a su veća brzina i osjetljivost u odnosu na disperzivni spektrometar.

IR spektar je "fingerprint" molekule jer je jedinstven za pojedinu molekulu te podrazumijeva područje  $500 - 1500 \text{ cm}^{-1}$ . Prema navedenom području "otiska prsta" (engl. *fingerprint region*) može se sa sigurnošću odrediti radi li se o identičnoj molekuli usporedbom dva IR spektra. [16]

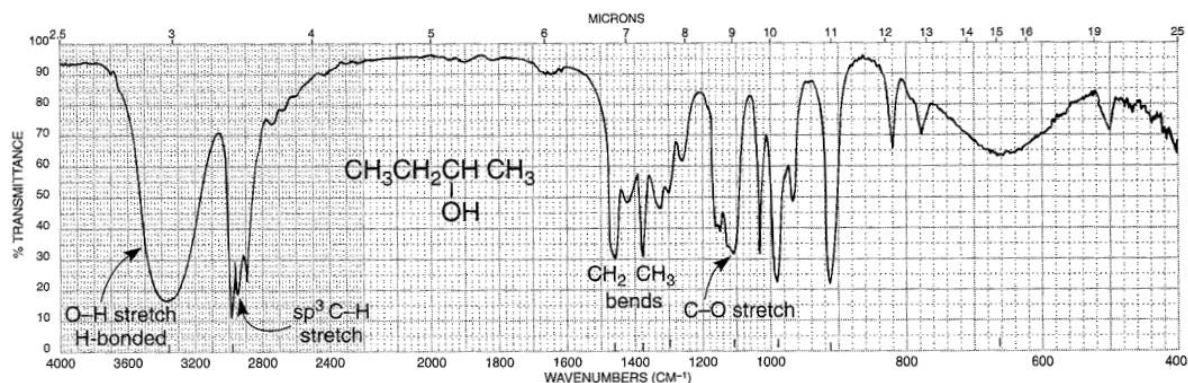
Na slici 3.5. tablično su prikazani karakteristični signali za pojedinu funkcionalnu skupinu.

Type of Vibration		Frequency (cm <sup>-1</sup> )	Intensity	Page Reference	
C-H	Alkanes (stretch)	3000-2850	s	29	
	-CH <sub>3</sub> (bend)	1450 and 1375	m		
	-CH <sub>2</sub> - (bend)	1465	m		
	Alkenes	(stretch)	3100-3000	m	31
		(out-of-plane bend)	1000-650	s	
	Aromatics	(stretch)	3150-3050	s	41
		(out-of-plane bend)	900-690	s	
	Alkyne (stretch)	ca. 3300	s	33	
	Aldehyde		2900-2800	w	54
			2800-2700	w	
C-C	Alkane	Not interpretatively useful			
C=C	Alkene	1680-1600	m-w	31	
	Aromatic	1600 and 1475	m-w	41	
C≡C	Alkyne	2250-2100	m-w	33	
C=O	Aldehyde	1740-1720	s	54	
	Ketone	1725-1705	s	56	
	Carboxylic acid	1725-1700	s	60	
	Ester	1750-1730	s	62	
	Amide	1680-1630	s	68	
	Anhydride	1810 and 1760	s	71	
	Acid chloride	1800	s	70	
	C-O	Alcohols, ethers, esters, carboxylic acids, anhydrides	1300-1000	s	45, 48, 60, 62, and 71
O-H	Alcohols, phenols				
	Free	3650-3600	m	47	
	H-bonded	3400-3200	m	47	
	Carboxylic acids	3400-2400	m	61	
N-H	Primary and secondary amines and amides				
	(stretch)	3500-3100	m	72	
	(bend)	1640-1550	m-s	72	
C-N	Amines	1350-1000	m-s	72	
C=N	Imines and oximes	1690-1640	w-s	75	
C≡N	Nitriles	2260-2240	m	75	
X-C-Y	Allenes, ketenes, isocyanates, isothiocyanates	2270-1940	m-s	75	
N-O	Nitro (R-NO <sub>2</sub> )	1550 and 1350	s	77	
S-H	Mercaptans	2550	w	79	
S-O	Sulfoxides	1050	s	79	
	Sulfones, sulfonyl chlorides, sulfates, sulfonamides	1375-1300 and 1350-1140	s	80	
C-X	Fluoride	1400-1000	s	83	
	Chloride	785-540	s	83	
	Bromide, iodide	<667	s	83	

**Slika 3.5.** Pojednostavljeni prikaz područja karakterističnih signala pripadajućih funkcionalnih skupina [16]

U ovome radu od posebnog značaja je signal za -OH skupinu. Alkoholi u svojoj strukturi sadrže funkcionalnu -OH skupinu koja ima karakterističan velik i širok signal u području 3200 – 3500 cm<sup>-1</sup>.

Slika 3.6. prikazuje primjer IR spektra za butan-2-ol, te se u području valnih brojeva iznad 3200  $\text{cm}^{-1}$  vidi široki signal za -OH skupinu.



Slika 3.6. Primjer IR spektra [16]

Karakterizacija infracrvenom spektroskopijom mjerena je snimanjem spektra na instrumentu sa Fourierovom transformacijom signala, FTIR (engl. *Fourier-transform infrared spectroscopy*), Bruker Vertex 70 sa ATR (engl. *attenuated total reflection*) dodatkom za površinsku analizu i plinskim detektorom. Mjerenje se provodi stavljanjem kapi uzorka na prizmu instrumenta. Mjerno područje instrumenta obuhvaća srednje infracrveno područje od 350 do 7500  $\text{cm}^{-1}$ . Uređaj je spojen na računalnu jedinicu preko koje se pomoću programa upravlja sustavom.

### 3.1.4.2. Nuklearna magnetska rezonanca, NMR

Nuklearna magnetska rezonanca ili skraćeno NMR, je spektroskopska metoda za određivanje strukture organskih spojeva. Primjenjuje se za proučavanje različitih jezgri, od kojih su od najvećeg značaja  $^1\text{H}$  i  $^{13}\text{C}$ , odnosno protonski ( $^1\text{H}$ ) i ugljikov ( $^{13}\text{C}$ ) NMR spektar.

Temelj rada NMR-a bazira se na interakciji magnetskog momenta jezgre s primijenjenim magnetskim poljem uz pobudu jezgre radiofrekventnim zračenjem. Magnetski moment jezgre induciran je vrtnjom nabijene jezgre oko vlastite osi. Spin je okarakteriziran brojem ukupnog spina jezgre  $I$ . Jezgre koje se rotiraju i imaju kvantni broj spina jezgre različit od nule, ponašaju se kao mali magneti, odnosno magnetski dipoli. Spinski broj za oba spektra,  $^1\text{H}$  i  $^{13}\text{C}$ , iznosi  $\frac{1}{2}$ , što znači da jezgre imaju dvije orijentacije u magnetskom polju, u istom smjeru i suprotno od magnetskog polja.

Efekt nuklearne magnetske rezonancije pojavljuje se kada je jezgra, poravnata s primijenjenim magnetskim poljem, inducirana na način da apsorbira energiju i promijeni svoju orijentaciju u odnosu na primijenjeno magnetsko polje. Apsorpcija energije je kvantizirani proces te je razlika u energiji razmjerna jakosti magnetskog polja. Do pojave rezonancije dolazi kada se

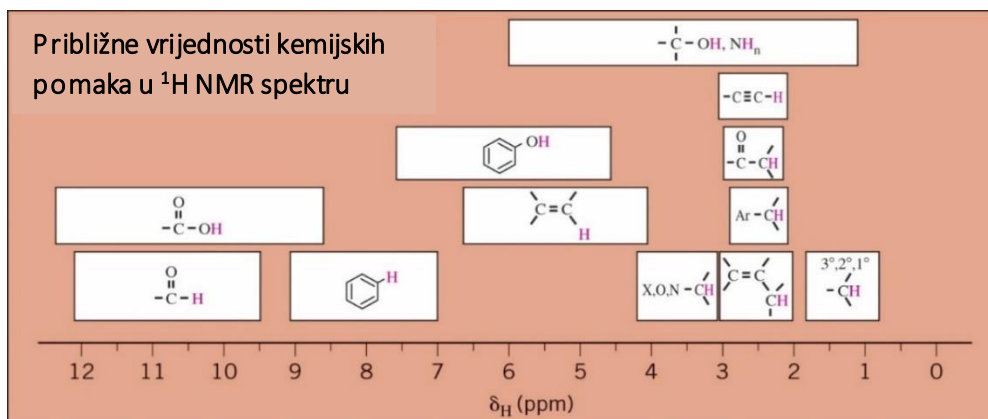


oscilirajuća električna komponenta ulaznog zračenja izjednači s frekvencijom električnog polja nastalog vrtnjom jezgre.

Nuklearnom magnetskom rezonancom moguće je pratiti nuklearnu apsorpciju, tj. razliku apsorbiranih energija i nuklearnu indukciju, odnosno relaksacijski efekt. Kod mjerenja nuklearne apsorpcije mjeri se razlika apsorbirane energije koja nastaje kada se narine vanjska radiofrekventna energija pri čemu jezgra apsorbira onu frekvenciju koja je potrebna za rezonanciju, odnosno apsorpciju. Za mjerenje nuklearne indukcije mjeri se fenomen relaksacije, pri čemu se jezgra pobuđuje radiofrekventnim pulsom i zatim jezgra apsorbira frekvenciju te dolazi do rezonancije, nakon čega jezgra relaksira, tj. prelazi u niži energetska nivo. Nastaje FID signal (engl. *free-induction decay*) u domeni vremena koji nastaje istovremenim emitiranjem različitih frekvencija elektromagnetskog zračenja. Pomoću matematičke metode, Fourierove transformacije, FID signal prenosi se u domenu frekvencija.

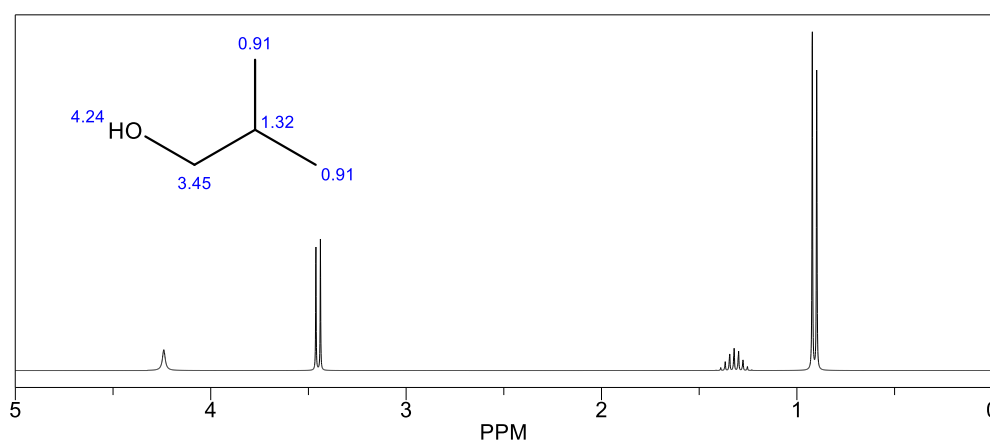
Spektar se mjeri u otapalu bez vodika, ili se koristi otapalo u kojem je vodik u obliku koji se ne registrira. U ovome radu kao otapalo je korišten deuterirani kloroform,  $\text{CDCl}_3$ . Također je važno da otapala imaju rezonantnu frekvenciju u različitom području signala od onoga u kojem mjerimo. Kao standard koristi se tetrametilsilan, TMS. TMS je hlapiva tekućina niskog vrelišta, te nakon snimanja uzorak se lako prevede u čistu formu. Na NMR spektru, na x-osi nalazi se kemijski pomak u ppm jedinicama, a na y-osi intenzitet signala. Kemijski pomak mjeri poziciju signala i jednak je bez obzira na instrument. U području 0 – 10 ppm registriramo sve strukturne vrste atoma vodika, a u području 0 – 200 ppm sve one ugljika. Kemijski pomak jezgre je funkcija elektronske gustoće oko jezgre i posljedica je djelovanja primijenjenog magnetskog polja i individualnog magnetskog polja stoga je osjetljiv na konfiguracijska i konformacijska obilježja molekule.

Na NMR spektru razlikujemo nezasjenjeno područje niskih polja i visokih frekvencija te zasjenjeno područje visokih polja i niskih frekvencija. Slika 3.7. prikazuje približne vrijednosti pomaka na NMR spektru. [16]



**Slika 3.7.** Prikaz približnih vrijednosti kemijskih pomaka u  $^1\text{H}$  NMR spektru [16]

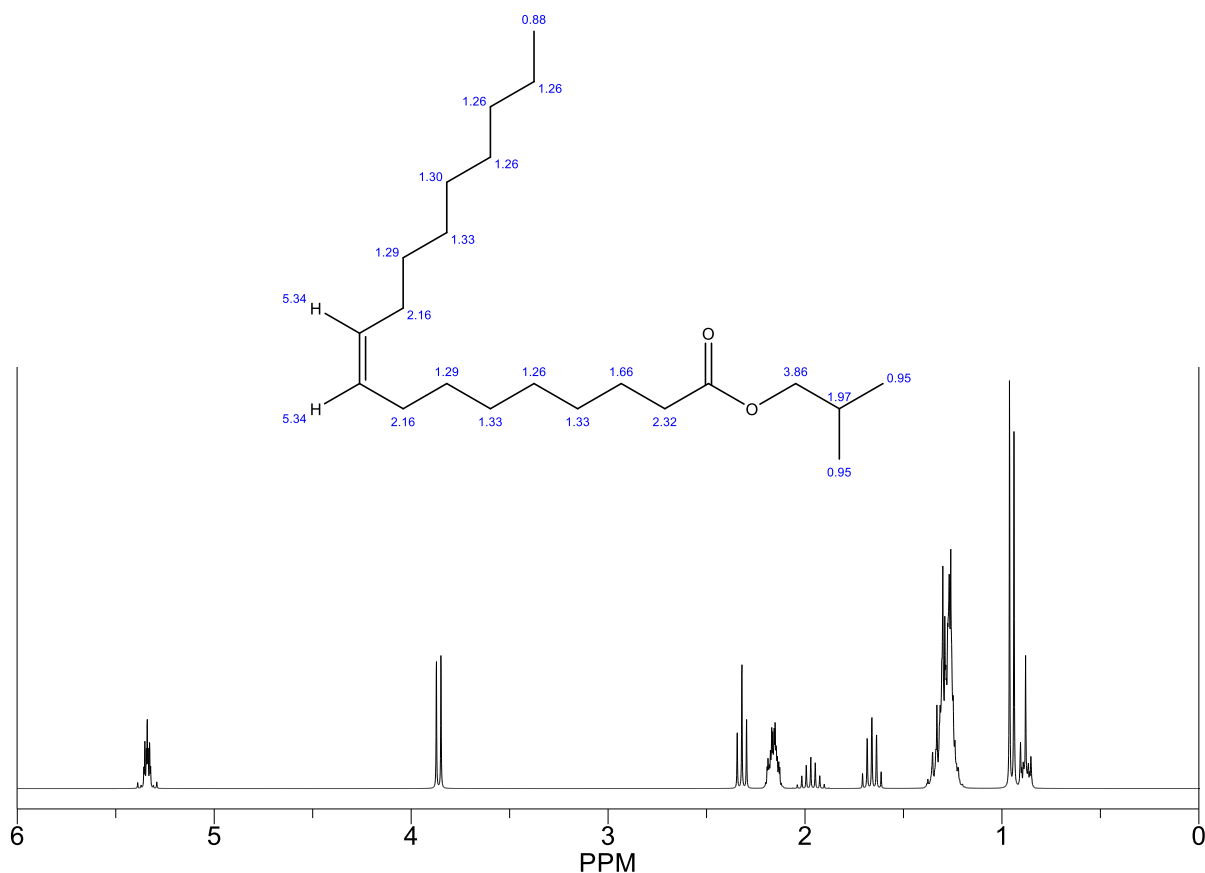
Prilikom analize NMR spektra potrebno je predvidjeti broj signala u NMR spektru utvrđivanjem broja protona u istome okruženju. Kemijski ekvivalentni protoni imaju identičnu kemijsku okolinu te u NMR spektru daju samo jedan signal. Svaki različiti tip protona “osjeća” broj ekvivalentnih protona ( $n$ ) na susjednom ugljiku (ili susjednim ugljicima), odnosno spinove, te se posljedično njegov rezonancijski signal cijepa na ( $n+1$ ) komponentu. Na taj način nastaju karakteristični signali, dubleti, tripleti, kvarteti, itd. [16] Slika 3.8. prikazuje strukturu i  $^1\text{H}$  NMR spektar alkohola izobutanola.



**Slika 3.8.** Prikaz predviđanja  $^1\text{H}$  NMR spektra za alkohol izobutanol koristeći program ChemDraw Professional 15.0

Tijekom analize sintetiziranog biodizela značajni su signali s kemijskim pomacima 3,86 ppm, oko 3,45 ppm i 2,32 ppm. Signal na 3,45 ppm je dublet karakterističan je za alkohol izobutanol

korišten pri reakciji transesterifikacije. Signali na 3,86 ppm i 2,32 ppm upućuju na prisutnost esterske skupine. Signal na 3,86 ppm daje dublet, a na 2,32 ppm triplet. Slika 3.9. prikazuje strukturu i  $^1\text{H}$  NMR spektar biodizela sintetiziranog iz alkohola izobutanola i repičinog ulja.



**Slika 3.9.** Prikaz predviđanja  $^1\text{H}$  NMR spektra za FAiBE koristeći program ChemDraw Professional 15.0

Pomoću NMR metode moguće je odrediti sastav i čistoću uzorka. Konverziju repičinog ulja u bodizel moguće je izračunati analizom  $^1\text{H}$  NMR spektra integriranjem površine značajnih signala. Integriraju se signal na 3,86 ppm koji pripada CH<sub>2</sub> skupini vezanoj na kisikov atom u molekuli FAiBE te signal na 2,32 ppm koji pripada CH<sub>2</sub> skupini vezanoj na karboksilnu skupinu u molekuli FAiBE, ulja, diglicerida i monoglicerida.

Karakterizacija  $^1\text{H}$  nuklearnom magnetskom rezonancom provedena je na Kemijskom odsijeku Prirodoslovno matematičkog fakulteta snimanjem  $^1\text{H}$  NMR spektra u deuteriranom kloroformu,  $\text{CDCl}_3$  na 600 MHz. Rezultati su obrađeni pomoću TopSpin programa tvrtke Bruker, koja je također proizvođač uređaja.

## 3.2. Priprema nanofluida

### 3.2.1. Materijali

#### 3.2.1.1. Bazni fluidi

Za pripremu nanofluida korištena su dva različita bazna fluida. Korišteno je repičino ulje te biodizel čija je sinteza prethodno opisana.

#### 3.2.1.2. Višestjenčane ugljikove nanocijevi

Za pripremu nanofluida korištene su kratke višestjenčane ugljikove nanocijevi, MWCNT (engl. *multiwall carbon nanotubes*) proizvođača Nanografi Nano Technology, čistoće veće od 96 %, vanjskog promjera 8 – 18 nm te duljine 0,5 – 2,5  $\mu\text{m}$ .

## 3.3. Priprema nanofluida

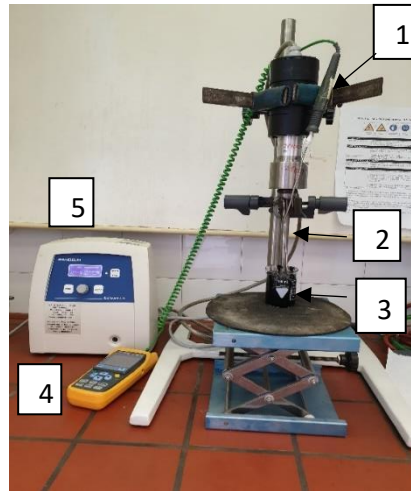
Pripremljeni su nanofluidi sa dva različita bazna fluida u rasponu koncentracija višestjenčanih ugljikovih nanocijevi 0,10 – 2,50 mas. %. Ukupna masa pripremljenih nanofluida je 50 g. Ispitivane koncentracije nanofluida prikazane su tablično (Tablica 3.1.).

**Tablica 3.1.** Prikaz ispitivanih koncentracija višestjenčanih ugljikovih nanocijevi u nanofluidu

Koncentracija (mas. %)	Oznaka uzorka	
	Repičino ulje	Biodizel
<b>0,00</b>	R – 0,00 %	B – 0,00 %
<b>0,10</b>	R – 0,10 %	B – 0,10 %
<b>0,25</b>	R – 0,25 %	B – 0,25 %
<b>0,50</b>	R – 0,50 %	B – 0,50 %
<b>1,00</b>	R – 1,00 %	B – 1,00 %
<b>2,50</b>	R – 2,50 %	B – 2,50 %

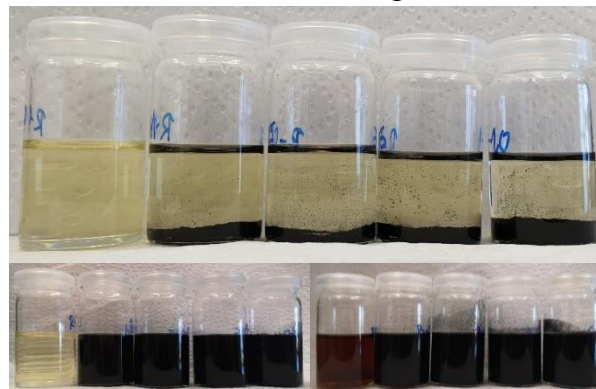
Prije postupka namješavanja nanofluida na analitičkoj vagi izvagane su potrebne mase nanocijevi i nanofluida. Osnova postupka pripreme nanofluida odnosi se na homogenizaciju prethodno pripremljenih smjesa nanofluida. Namješavanje, odnosno homogenizacija provodi se pomoću ultrazvučnog homogenizatora Sonopuls HD 3400 proizvođača Bandelin. Prilikom homogenizacije praćeni su porast temperature i predana energija. Prosječno predana energija nanofluidima po gramu iznosi 0,712 kJ. Mjerno područje rada ovog uređaja je u rasponu snage 60 – 300 W, pri frekvenciji od 20 kHz i temperaturama do 120 °C. Homogenizacija je

provedena pri snazi od 90 W do maksimalne temperature nanofluida od 90 °C u trajanju od 1,5 min/10 g uzorka. Aparatura je prikazana na slici 3.10., a slika 3.11. prikazuje uzorke nanofluida prije i nakon ultrazvučne homogenizacije pri čemu gornja slika predstavlja uzorke nanofluida u repičinom ulju prije homogenizacije, te donje slike prikazuju s lijeva na desno, uzorke pripremljenih nanofluida u repičinom ulju i u biodizelu nakon homogenizacije.



**Slika 3.10.** Prikaz aparature za homogenizaciju nanofluida:

1 – Osjetilo temperature; 2 – Ultrazvučna sonda; 3 – Nanofluid; 4 – Multimetar;  
5 – Ultrazvučni homogenizator



**Slika 3.11.** Prikaz uzoraka baznih fluida i nanofluida prije i nakon ultrazvučne homogenizacije s rastućim koncentracijama s lijeva na desno

### 3.4. Karakterizacija nanofluida

Karakterizacija pripremljenih nanofluida provedena je korištenjem više različitih metoda pomoću kojih su ispitana različita svojstva nanofluida. Praćena je gravitacijska stabilnost kao i prisilna stabilnost uz pomoć centrifuge. Provedeno je ispitivanje toplinske vodljivosti, reoloških svojstva te mazivosti.

### 3.4.1. Stabilnost

Stabilnost je vrlo važno svojstvo za dugotrajnu primjenu u inženjerstvu s obzirom na to da stabilnost ima učinak na druga važna svojstva nanofluida poput toplinske vodljivosti, reoloških i triboloških svojstva. Međutim postizanje zadovoljavajuće stabilnosti nanofluida nije jednostavno zbog utjecaja van der Waalsovih sila, međučestičnih privlačnih sila i pojave aglomeracije.

Nanočestice imaju velik omjer površine i volumena, stoga zbog male veličine čestica, a velike površine, međučestične interakcije postaju dominantne. Svaka čestica u nanofluidu ima različitu vrstu interakcija, a one se mogu podijeliti na interakcije: čestica-čestica i čestica-fluid. Interakcije među česticama nastaju zbog privlačnih i odbojnih sila koje imaju utjecaj na površinu čestice. Zbog međusobnih sudara i van der Waalsovih sila te zbog djelovanja dominantnih privlačnih sila među česticama nanofluida dolazi do stvaranja aglomerata. Pojava aglomeracije u nanofluidima smanjuje stabilnost i homogenost nanofluida zbog toga što dolazi do sedimentacije nanočestica unutar baznog fluida i razdvajanja faza.

Sedimentacija je proces odvajanja čvrste i kapljevite faze dvofaznog sustava na osnovi njihove razlike u gustoći. Ona nastaje kao posljedica gravitacijske sile i aglomeracije čestica. Sedimentacijska analiza, odnosno sedimentacijski test, jednostavna je tehnika kojom se procjenjuje stabilnost nanofluida. Čestice dispergirane u fluidu struje kako struji fluid upravo zbog njihove male veličine. Gravitacijska sila ima manji utjecaj na čestice promjera manjeg od 1  $\mu\text{m}$ , međutim proces aglomeracije povećava prosječni promjer nakupina čestica te kao posljedica aglomeracije, povećava se utjecaj gravitacijske sile na čestice zbog čega one brže sedimentiraju.

Postoje različite vrste taloženja u nanosuspenciji:

- taloženje disperznog tipa (visina istaloženih čestica povećava se odozdo prema gore)
- taloženje flokuliranog tipa (visina sedimenta smanjuje se odozgo prema dolje, a otopina postaje bistrija odozgo)
- taloženje mješovitog tipa (moguće je vidjeti višeslojnu separaciju čestica).

Stabilni nanofluid definiran je Stokesovim zakonom:

$$v = \frac{2(\rho_P - \rho_F)}{9\eta} gR^2 \quad (1)$$

Stokesov zakon opisuje brzinu sedimentacije čestica ( $v$ ) koja se smanjuje sa smanjenjem radijusa čestica ( $R$ ), utjecajem gravitacije ( $g$ ), razlikama gustoće između čestice i tekućine ( $\rho_P - \rho_F$ ) i povećanjem viskoznosti baznog fluida ( $\eta$ ).

Praćena je gravitacijska i prisilna stabilnost pomoću centrifuge. Pripremljeni su nanofluidi koncentracija 0,10 - 1,00 mas. %, a za najveću koncentraciju nanofluida, 2,50 mas. %, nije praćena prisilna stabilnost zbog velike viskoznosti uzorka. [17]

#### ***3.4.1.1. Gravitacijska stabilnost***

Praćena je stabilnost pripremljenih nanofluida pri djelovanju gravitacijske sile tijekom vremenskog perioda u trajanju od 14 dana. Stabilnost je praćena vizualno pri čemu su uzorci fotografirani 0, 1, 2, 5, 7, 10. i 14. dan.

#### ***3.4.1.2. Prisilna stabilnost***

Praćena je prisilna stabilnost uz pomoć centrifuge pri djelovanju centrifugalne sile uz broj okretaja u iznosu od  $2850 \text{ s}^{-1}$  nakon 1 min, 2 min, 5 min, 15 min i 30 min. Stabilnost je ponovno praćena vizualno te su uzorci fotografirani prije početka provedbe eksperimenta te nakon navedenih vremena.

### **3.4.2. Toplinska vodljivost**

Toplina je energija koju posjeduju tijela i fluidi te je povezana s različitim oblicima gibanja atoma, molekula i drugih čestica od kojih se tijelo sastoji. Do prijenosa topline dolazi zbog razlike u temperaturi između dva tijela (i/ili fluida), dakle pokretačka sila procesa je razlika u temperaturi. Intenzitet prijenosa ovisi o pokretačkoj sili, otporima koji se javljaju i površini izmjene topline. Proces prijenosa topline odvija se iz smjera tijela više temperature prema tijelu niže temperature. Postoje tri vrste mehanizma prijenosa topline: prijenos topline konvekcijom, kondukcijom i radijacijom.

- Kondukcija (toplinsko provođenje), molekularni je mehanizam prijenosa topline pri kojem su čestice tvari u direktnom kontaktu. Karakterističan je za čvrsta tijela.
- Konvekcija (prijenos topline miješanjem, odnosno vrtloženjem) je vrtložni mehanizam prijenosa topline. Karakterističan je za fluide pri čemu se pod konvektivnim prijenosom

topline ne podrazumijeva samo izmjena u masi fluida nego izmjena između fluida i čvrste površine.

- Prijenos topline radijacijom (toplinsko zračenje) ostvaruje se elektromagnetskim valovima između dviju površina različitih temperatura odvojenih medijem koji omogućuje taj prijenos. Intenzitet zračenja ovisan je o temperaturi i valnoj duljini, a uglavnom se odvija u infracrvenom dijelu spektra.

I. Fourierov zakon opisuje prijenos topline kondukcijom; gustoća toplinskog toka proporcionalna je temperaturnom gradijentu pri čemu je koeficijent toplinske vodljivosti konstanta proporcionalnosti.

$$q = \frac{\dot{Q}}{A} \quad (2)$$

$$\dot{Q} = \lambda A \frac{dT}{dy} \quad (3)$$

$$a = \frac{\lambda}{\rho c_p} \quad (4)$$

U jednadžbama,  $a$  predstavlja koeficijent temperaturne vodljivosti,  $\text{m s}^{-1}$ ,  $\lambda$  koeficijent toplinske vodljivosti,  $\text{W m}^{-2} \text{K}^{-1}$  i  $q$  gustoću toplinskog toka,  $\text{W m}^{-2}$ . [18]

Toplinska svojstva materijala definiraju se karakterističnim veličinama, specifičnim toplinskim kapacitetom,  $c$  ( $\text{J g}^{-1} \text{K}^{-1}$ ) i koeficijentom toplinske vodljivosti,  $k$  ( $\text{W m}^{-1} \text{K}^{-1}$ ). Specifični toplinski kapacitet je fizikalna veličina kojom se opisuje sposobnost materijala da pohrani toplinu. Definira se kao količina topline,  $\Delta Q$ , koja je potrebna da bi se povisila temperatura tijela mase  $m$  za  $\Delta T$ . [3] Koeficijent toplinske vodljivosti ovisi o temperaturi, tlaku i prirodi tvari te se određuje eksperimentalno. Koeficijent toplinske vodljivosti numerički je jednak količini topline koja prolazi kroz jediničnu izotermnu površinu u jedinici vremena pri jediničnom temperaturnom gradijentu. Koeficijent toplinske vodljivosti je mjera sposobnosti čvrstog tijela da vodi toplinu. Toplinska vodljivost ili toplinska provodnost,  $\lambda$ , predstavlja sposobnost tijela da provodi toplinu. [18]

Provedeno je ispitivanje toplinske vodljivosti baznih fluida te pripremljenih nanofluida pri zadanim koncentracijama. Ispitivanje toplinske vodljivosti provedeno je pomoću uređaja za mjerenje toplinske vodljivosti THB-1, proizvođača Linseis, senzorom THB6K98 (Slika 3.12.) Mjerno područje rada uređaja je  $0,01 - 1 \text{ W m}^{-1} \text{K}^{-1}$  u rasponu temperatura od  $-150 \text{ }^\circ\text{C}$  do  $200 \text{ }^\circ\text{C}$ , a točnost mjerenja uređaja veća je od 2 %.



Provedeno je 10 mjerenja za svaki uzorak pri jakosti električne struje od  $0,070 \text{ A} \pm 0,02 \text{ A}$  i temperaturi od  $27,23 \text{ }^\circ\text{C} \pm 1 \text{ }^\circ\text{C}$  tijekom srednjeg vremena trajanja eksperimenta od 25 s.



**Slika 3.12.** Prikaz aparature za mjerenje toplinske vodljivosti:

1 – Senzor THB6K98 (desno: uvećani prikaz); 2 – Uređaj za mjerenje toplinske vodljivosti

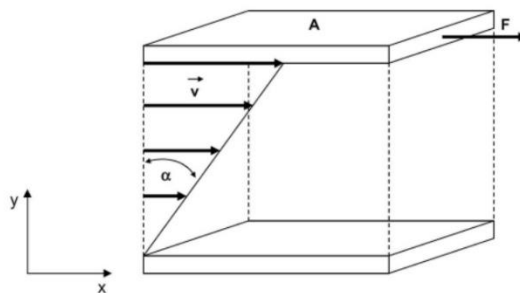
### 3.4.3. Reološka svojstva

Reologija je dio fizike koji se bavi tečenjem materije, odnosno njezinim deformacijama koje se pod djelovanjem naprezanja s vremenom bez prestanka povećavaju. Obuhvaća studij strujanja viskoznih tekućina, kao i deformacije koloida koje u mnogome odstupaju od klasičnih zakona hidrodinamike i elastodinamike. [19]

Ovisno o smjeru djelovanja sile na ispitivani materijal postoji više različitih slučajeva bitnih za reologiju, kao što su vlačno, tlačno i smično naprezanje.

Fluid ili tekućina je tvar koja se pod djelovanjem smičnog naprezanja neprekidno deformira. Smično naprezanje predstavlja tangencijalnu komponentu površinske sile podijeljenu s površinom. Viskoznost je svojstvo otpornosti fluida prema smičnoj deformaciji i mjera je jakosti interakcija među molekulama fluida. Što je fluid viskozniji jače se opire deformaciji.

Viskoznost, kao učinak koji se javlja pri smičnom naprezanju može se objasniti modelom dviju ploča (Slika 3.13.). Model predstavlja dvije čvrste plohe od kojih je jedna nepokretna (fiksna), a druga se pod djelovanjem inercijske sile giba određenom brzinom. Kao posljedica nastalog smičnog naprezanja dolazi do uspostave određenog profila brzine, laminarnog toka kapljevine određene brzine koja se linearno smanjuje u smjeru nepokretne ploče. Zbog svojstva viskoznosti fluida pomiču se svi elementi fluida po presjeku, tj. uspostavlja se prostorni gradijent brzine.



**Slika 3.13.** Prikaz modela dvije ploče

Sila trenja koja je protivna sili inercije (koja nastaje kao posljedica trenja među slojevima fluida) proporcionalna je prostornom gradijentu brzine, a viskoznost fluida je koeficijent proporcionalnosti u Newtonovom zakonu viskoznosti:

$$F_{tr} = -\eta A \frac{dv}{dy} \quad (5)$$

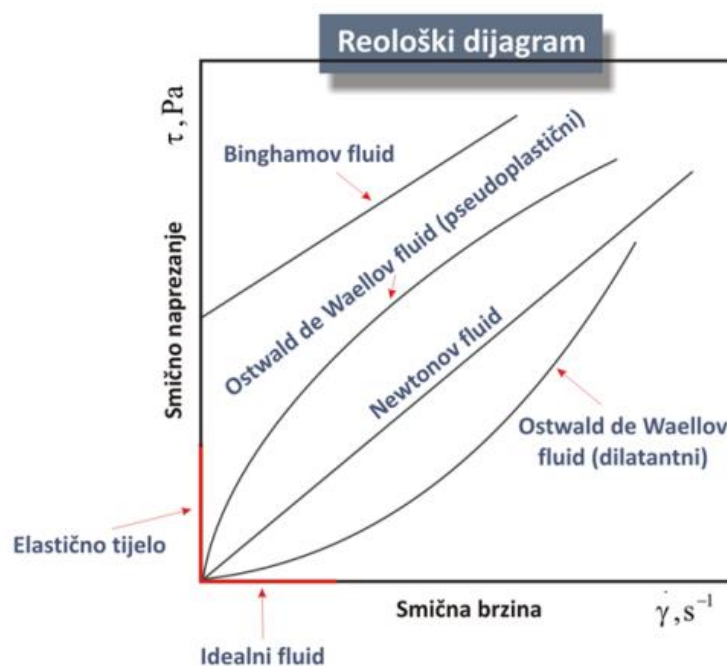
$$\tau = -\nu \frac{d(v\rho)}{dy} \quad (6)$$

Pri čemu je,  $\tau$ , smično naprezanje, odnosno gustoća toka količine gibanja ( $\text{N m}^{-2}$ );  $\nu$ , kinematička viskoznost fluida ( $\text{m}^2 \text{s}^{-1}$ );  $y$ , udaljenost (m). Umnožak  $(\nu \rho)$  predstavlja količinu gibanja iskazanu po jedinici volumena procesnog prostora. Gradijent brzine,  $\frac{dv}{dy}$ , još se naziva i smična brzina.

Fluidi koji se ponašaju u skladu s Newtonovim zakonom viskoznosti, odnosno oni kod kojih smično naprezanje linearno ovisi o prostornom gradijentu brzine nazivaju se Newtonovim fluidima.

Reološki dijagram prikazuje ovisnost smičnog naprezanja o smičnoj brzini (Slika 3.14.). Ovisno o reološkom dijagramu razlikujemo sljedeće karakteristične slučajeve:

- 1) Elastična krutina napregnuta je proporcionalno veličini deformacije, odnosno proporcionalna je sili te ne ovisi o brzini deformacije
- 2) Idealni fluid je neviskozni fluid kod kojeg ne dolazi do promjene smičnog naprezanja povećanjem smične brzine
- 3) Newtonovi fluidi koji se ponašaju u skladu s Newtonovim zakonom viskoznosti
- 4) Ne-Newtonovi fluidi koji se ne ponašaju u skladu s Newtonovim zakonom viskoznosti



**Slika 3.14.** Reološki dijagram [20]

Kod ne-Newtonovih fluida razlikujemo Binghamove i Ostwald de Waelleove fluide. Binghamovi fluidi ne ispunjavaju uvjet fluida zbog toga što je potrebno određeno početno naprezanje prije nego što tangencijalno (smično) naprezanje postane funkcija brzine deformacije (smične brzine). To su zapravo plastične tvari koje se počinju ponašati kao fluidi tek nakon što je premašena određena vrijednost tangencijalnog naprezanja. Kod Ostwald de Waelleovih fluida, viskoznost se mijenja promjenom smične brzine te razlikujemo dilatantne i pseudoplastične fluide ovisno o indeksu ponašanja toka,  $n$ . [20]

$$\eta_a = K \left( \frac{dv}{dy} \right)^{n-1} \quad (7)$$

Ispitivanje reoloških svojstva podrazumijeva mjerenje dinamičke viskoznosti u ovisnosti o smičnoj brzini te mjerenje smičnog naprezanja u ovisnosti o smičnoj brzini. Mjerenja su provedena na hibridnom reometru Discovery HR 30 proizvođača TA Instruments (Slika 3.15.). Mjerno područje uređaja zauzima područje frekvencija od  $1,0 \times 10^{-7}$  do 100 Hz te kutnih brzina  $0 - 300 \text{ rad s}^{-1}$  i maksimalne sile od 50 N. Reološka svojstva su ispitivana pri uvjetima od  $27,0 \text{ }^\circ\text{C} \pm 1 \text{ }^\circ\text{C}$  i  $100 - 1000 \text{ s}^{-1}$ .



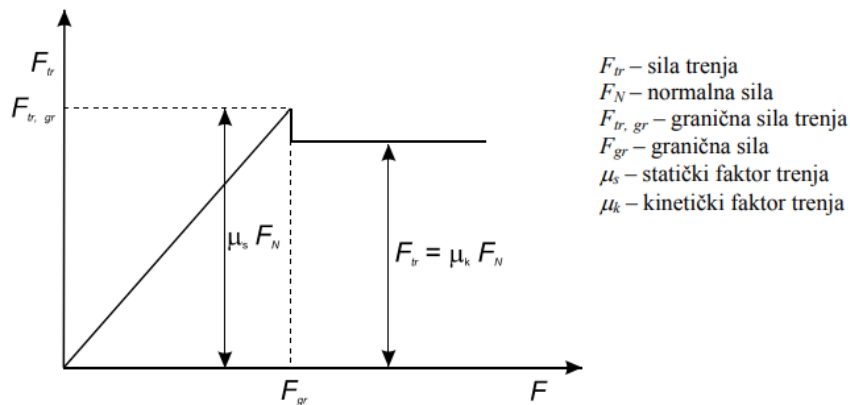
**Slika 3.15.** Prikaz aparature za ispitivanje reoloških svojstva

#### **3.4.4. Mazivost**

Tribologija je znanstvena disciplina koja proučava zbivanja na površinama dvaju tijela u dodiru ili relativnom gibanju, kao što su trenje, trošenje materijala i učinci podmazivanja. [21] Svrha maziva je smanjiti trenje između pokretnih dijelova strojeva čime se povećava učinkovitost stroja, odnosno smanjiti trošenje dijelova i na taj način produžiti životni vijek. [3]

Trenje predstavlja otpor gibanju do kojeg dolazi pri dodiru dvaju čvrstih tijela. Može se definirati kao tangencijalna sila otpora relativnom gibanju dviju površina koje su u međusobnom kontaktu. Djeluje paralelno s površinom smjera suprotnog relativnom smjeru kretanja. Kao posljedica trenja na površinama u kontaktu dolazi do trošenja i zagrijavanja materijala. Trenje se može podijeliti na trenje među čvrstim površinama i trenje između dijelova fluida, odnosno između čvrstog tijela i fluida. Prilikom gibanja razlikuju se trenje mirovanja (statičko trenje, najveća sila trenja koja prisiljava tijelo da još miruje) i trenje

kretanja (kinetičko trenje, sila koju je potrebno savladati da bi se održalo stanje relativnog kretanja). Slika 3.16. prikazuje ovisnost sile trenja o vučnoj sili.



**Slika 3.16.** Ovisnost sile trenja o vučnoj sili [22]

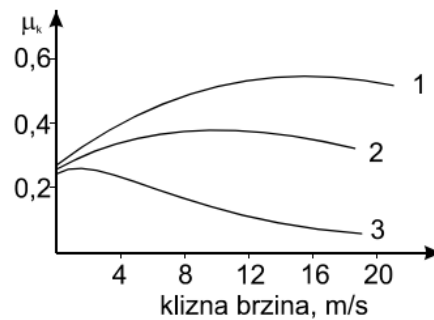
Faktor proporcionalnosti koji povezuje silu trenja i normalnu silu naziva se faktor trenja ili koeficijent trenja. Faktor trenja bezdimenzijski je omjer sile trenja između dva tijela i normalne sile kojom tijela pritišću jedno o drugo.

$$\mu = \frac{F_{tr}}{F_N} \quad (8)$$

Kako bi došlo do relativnog gibanja između dodirnih ploha treba svladati silu trenja, pri čemu se razlikuju trenje klizanja i trenje kotrljanja. Trenje klizanja nastaje između dva elementa tribosustava. Sila trenja kod klizanja predstavlja zbroj četiri komponente koje su i same zbroj pojedinačnih komponenata koje djeluju na svakom dodiru mikroizbočina materijala u kontaktu:

- prva komponenta predstavlja otpor na elastičnu deformaciju (proporcionalan modulima elastičnosti tarnog para)
- druga komponenta otpor na plastičnu deformaciju (ovisi o granicama tečenja tarnog para)
- treća komponenta otpor na brazdanje (ovisi o duktilnosti tarnog para i brzini relativnog gibanja)
- četvrta komponenta otpor na kidanje adhezijskih veza (ovisi o jakosti adhezijske veze uspostavljene između materijala tarnog para).

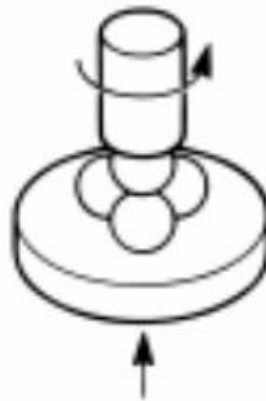
Trenje kotrljanja je otpor koji se pojavljuje pri kotrljanju kružnih ploča, kotača ili valjaka. Općenito vrijedi da trenje kotrljanja poprima mnogo manje iznose nego trenje klizanja. Razlog tomu je izostanak komponente sile trenja koje potječu od brazdanja i raskidanja adhezijskih veza. Slika 3.17. prikazuje ovisnost dinamičkog faktora trenja o tlaku i kliznoj brzini.



**Slika 3.17.** Ovisnost dinamičkog faktora trenja o tlaku i kliznoj brzini:

1 – Niski tlak; 2 – Srednji tlak; 3 – Visoki tlak [22]

Postoji više metoda za ispitivanje mazivosti materijala. U sklopu ovog istraživanja korištena je metoda "četiri kuglice". Metoda "četiri kuglice" primjenjuje se za ispitivanje karakteristika maziva (Slika 3.18.).



**Slika 3.18.** Shema nastavka "četiri kuglice" [22]

Kod ove metode tri donje kuglice fiksirane su u držaču dok se gornja kuglica rotira pod određenim opterećenjem. Opterećenje se postupno povećava te ispitivanje traje dok ne dođe do međusobnog zavarivanja (engl. *welding point*) ili oštećenje ne prijeđe neki dogovoreni iznos. [22]

Ispitivanje mazivosti provodi se mjerenjem ovisnosti koeficijenta trenja o brzini klizanja. Mjerenja su provedena na reometru na kojem su provedena i mjerenja reoloških svojstva (Slika 3.19.).



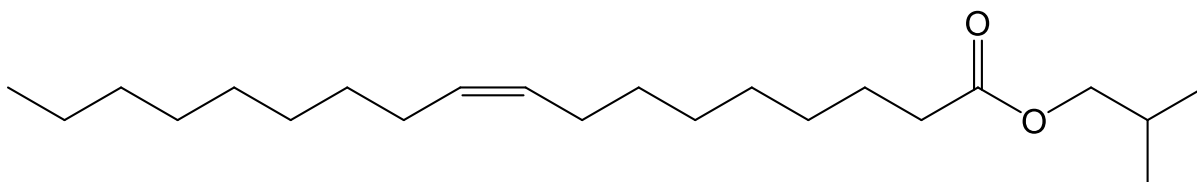
**Slika 3.19.** Prikaz aparature za ispitivanje mazivosti

Mazivost je ispitana pri sili od 5 N i kutnim brzinama u području  $0,1 - 40 \text{ rad s}^{-1}$  pri temperaturi  $26,6 \text{ }^\circ\text{C}$ .

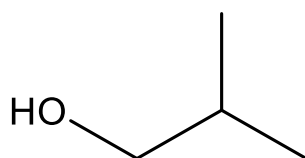
## 4. REZULTATI I RASPRAVA

### 4.1. Karakterizacija biodizela

Za analizu snimljenih FTIR i  $^1\text{H}$  NMR spektara potrebno je proučiti strukturu molekula sintetiziranog biodizela (Slika 4.1.) i alkohola izobutanola (Slika 4.2.).



Slika 4.1. Prikaz strukture FAiBE



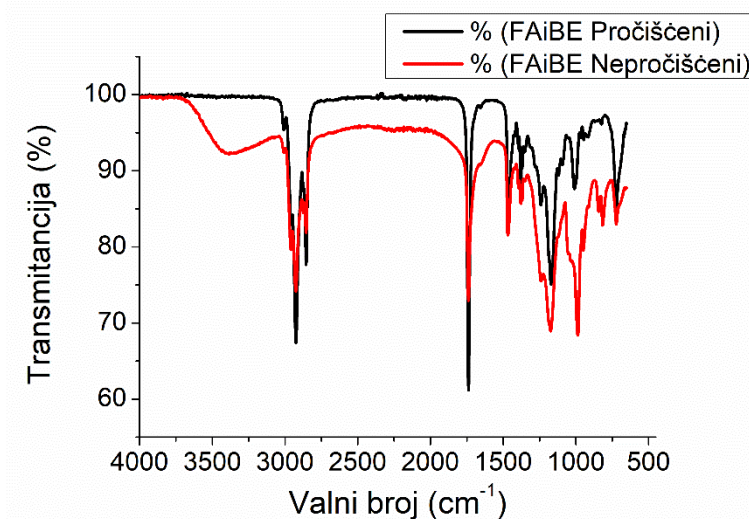
Slika 4.2. Prikaz strukture alkohola izobutanola

#### 4.1.1. FTIR

Snimljeni FTIR spektar prikazan je na slici 4.3. Promatranjem strukture FAiBE primijećuje se da će jedini značajni signal u FTIR spektru dati signal C=O karbonilne skupine estera čiji se signal nalazi u području  $1735 - 1750\text{ cm}^{-1}$ . Na IR spektru primijećuje se jak signal u tom području. Zaključuje se da je biodizel uspješno sintetiziran.



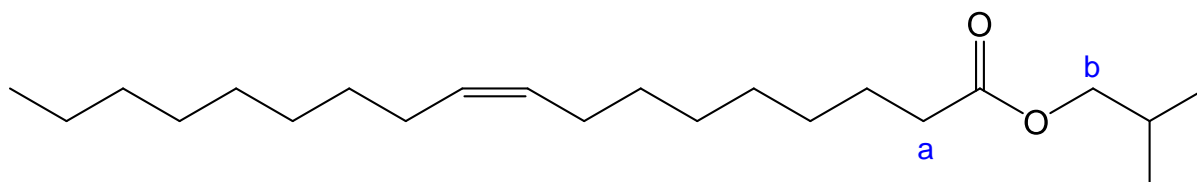
Alkohol izobutanol daje značajan signal u području  $3200 - 3550 \text{ cm}^{-1}$  koji pripada -OH skupini. Na snimljenom IR spektru vidi se široki signal u navedenom području za nepročišćeni biodizel te izostanak signala za pročišćeni biodizel. Nepostojanjem signala u tom području zaključuje se da je uklonjen sav alkohol iz sustava i da je sintetizirani biodizel pročišćen. Međutim, rezultate je potrebno potvrditi  $^1\text{H}$  NMR analizom iz razloga što IR spektralna analiza često nije dostatna za detekciju malih količina u uzorku.



**Slika 4.3.** Prikaz FTIR spektra za pročišćeni i nepročišćeni FAiBE

#### 4.1.2. $^1\text{H}$ NMR

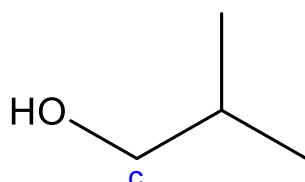
Proučavanjem strukture sintetiziranog biodizela (Slika 4.4.) zaključuje se da će za čisti biodizel  $^1\text{H}$  NMR spektar prikazivati dva značajna signala. Ti signali su označeni slovima *a* i *b*. Grafički prikaz snimljenog  $^1\text{H}$  NMR spektra prikazan je na slici 4.6.



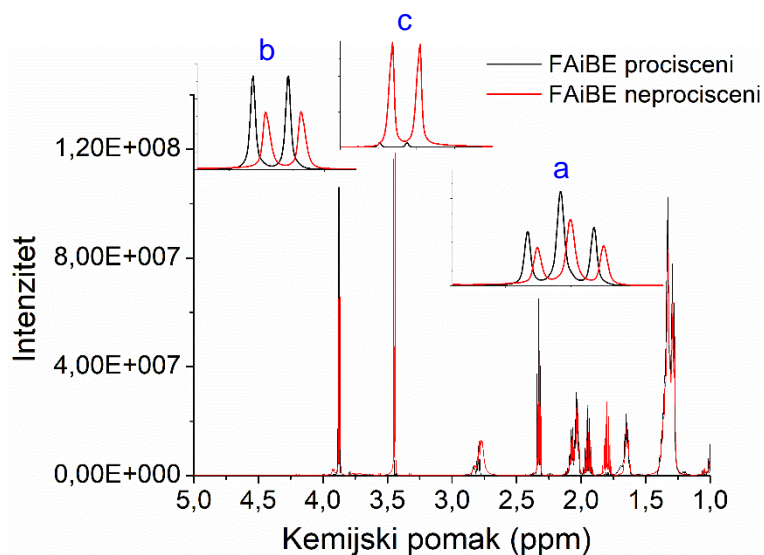
**Slika 4.4.** Prikaz strukture FAiBE

Oblik signala *a* je triplet, dok je signal *b* dublet. Signal *a* pripada dijelu molekule sintetiziranog biodizela koji polazi od repičinog ulja. Kemijski pomak navedenog signala je na oko 2,30 ppm. Signal *b* pripada dijelu molekule biodizela koji polazi od alkohola izobutanola. Kemijski pomak signala *b* nalazi se na oko 3,85 ppm.

Integrali površina signala a i b u  $^1\text{H}$  NMR spektru s lijeva na desno su 0,9998:1. Integriranjem površine navedenih signala moguće je odrediti konverziju ulja u biodizel. Prema vrijednostima integrala moguće je zaključiti da je konverzija vrlo velika te da nema gubitaka. Međutim, snimljeni  $^1\text{H}$  NMR spektar prikazuje postojanje još jednog signala. Signal je označen slovom c (Slika 4.5.). Kemijski pomak tog signala nalazi se na oko 3,40 ppm. Oblik navedenog signala je dublet te dokazuje prisutnost -OH skupine. Signal pripada alkoholu izobutanolu.



**Slika 4.5.** Prikaz strukture alkohola izobutanola



**Slika 4.6.** Prikaz  $^1\text{H}$  NMR spektra za pročišćeni i nepročišćeni FAiBE

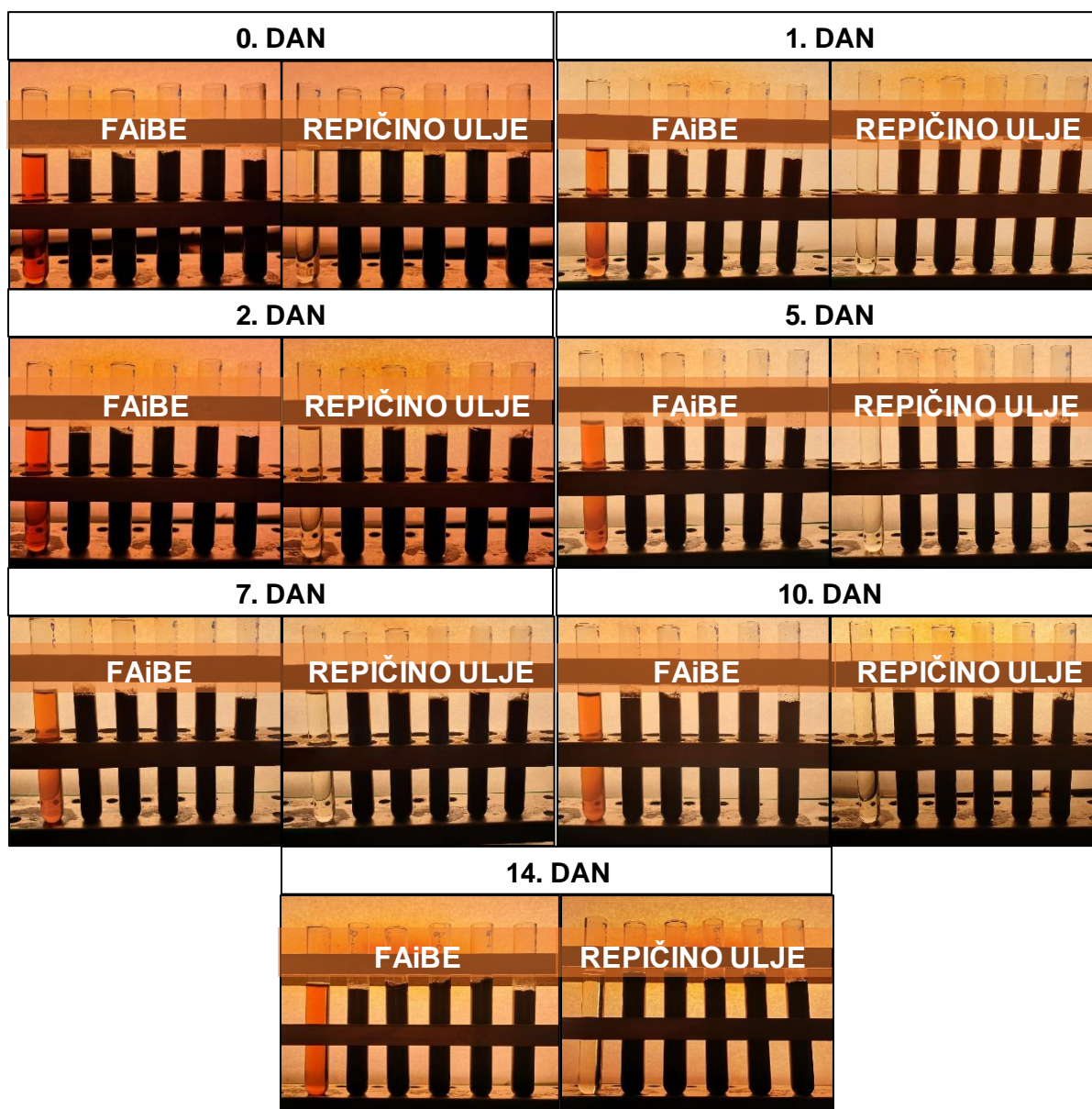
Praćenjem postojanja i integriranjem navedenog signala zaključuje se o čistoći sintetiziranog biodizela. Primijećuje se puno veći intenzitet navedenog signala za nepročišćeni biodizel u odnosu na intenzitet signala pročišćenog biodizela. Izostanak signala za -OH skupinu alkohola izobutanola dokazuje da je alkohol u potpunosti uklonjen tijekom procesa pročišćavanja biodizela.  $^1\text{H}$  NMR spektar pročišćenog FAiBE u ovome eksperimentu pokazuje postojanje navedenog signala te se zaključuje da alkohol nije u potpunosti uklonjen iz produkta. Integriranjem signala za -OH skupinu i biodizel dobivaju se vrijednosti manje od 1 % što je zadovoljavajuća čistoća biodizela.

## 4.2. Karakterizacija nanofluida

### 4.2.1. Stabilnost

#### 4.2.1.1. Gravitacijska stabilnost

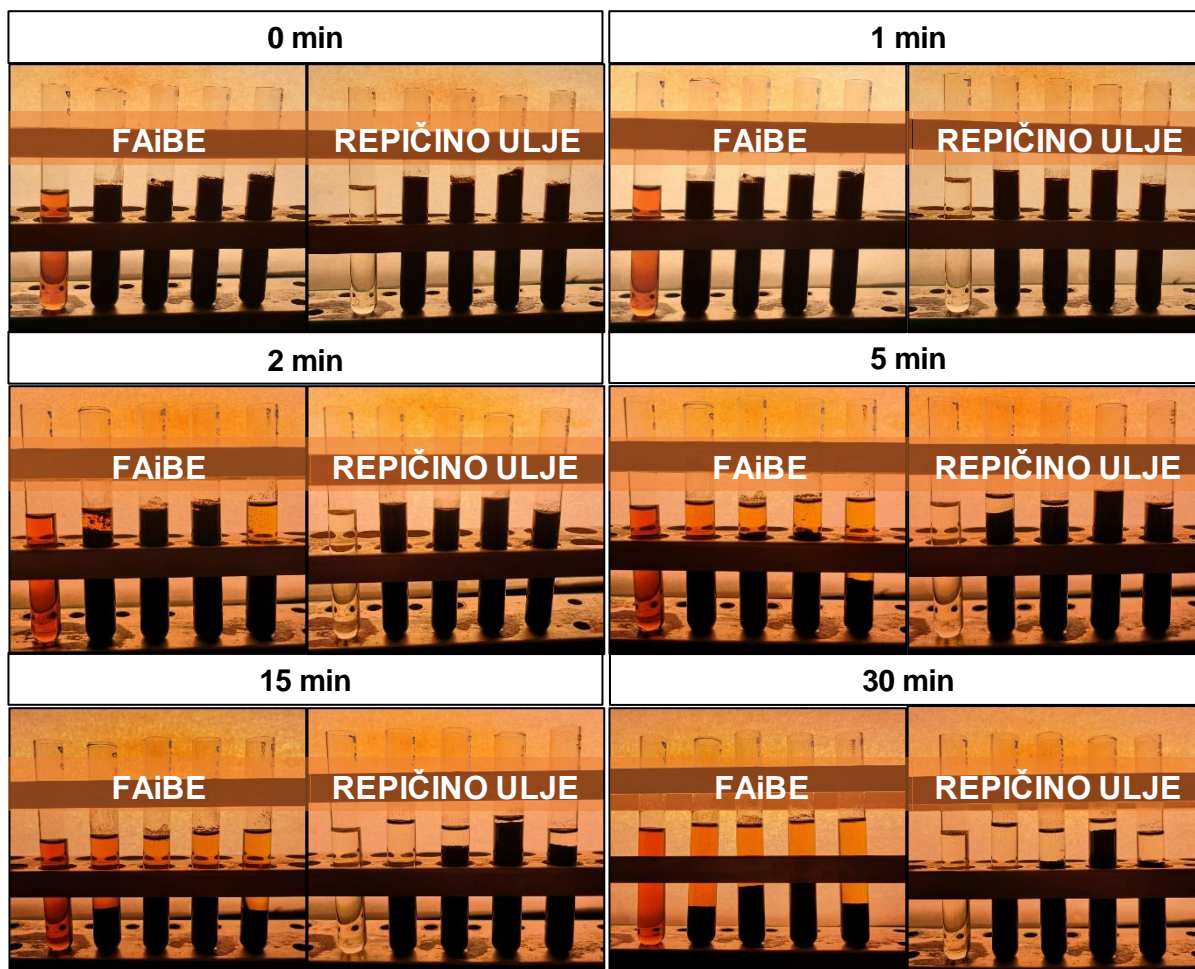
Slika 4.7. prikazuje fotografirane uzorke pripremljenih nanofluida zadanih koncentracija u oba bazna fluida (biodizel i repičino ulje) tijekom 14 dana. Praćenjem stabilnosti nanofluida pod utjecajem gravitacijske sile u navedenom periodu primijećuje se da ne dolazi do razdvajanja faza stoga se može zaključiti da pripremljeni nanofluidi pokazuju dobru stabilnost pod utjecajem gravitacijske sile.



**Slika 4.7.** Gravitacijska stabilnost uzoraka za 0. dan, 1. dan, 2. dan, 5. dan, 7. dan, 10. dan i 14. dan za obje vrste nanofluida (koncentracija se povećava s lijeva na desno)

#### 4.2.1.2. Prisilna stabilnost

Slika 4.8. prikazuje fotografirane uzorke pripremljenih nanofluida tijekom praćenja prisilne stabilnosti uz pomoć centrifuge prije početka mjerenja (0 min) te nakon primjene centrifugalne sile (1, 2, 5, 15 i 30 min).



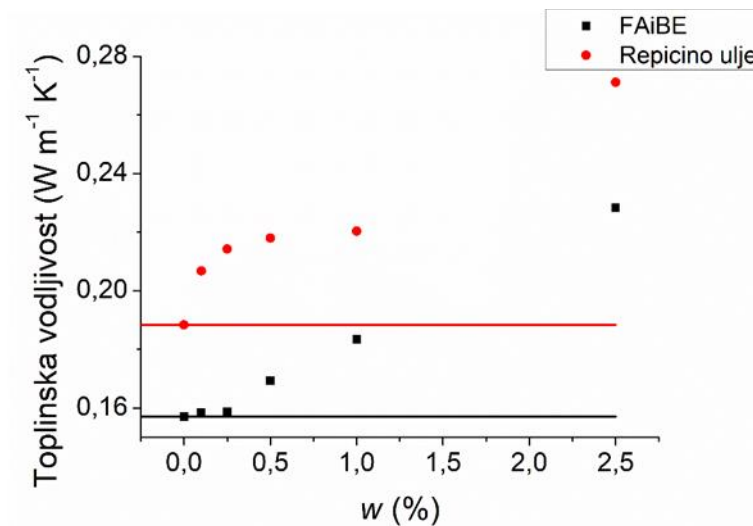
**Slika 4.8.** Prisilna stabilnost uzoraka prije početka mjerenja i nakon centrifugiranja za obje vrste nanofluida (koncentracija se povećava s lijeva na desno)

Primijećuje se da već nakon 2 minute centrifugiranja dolazi do pojave razdvajanja faza. S povećanjem vremena primjene centrifugalne sile dolazi do sve veće sedimentacije nanočestica. Nanočestice sedimentiraju prema dnu epruvete dok se bazni fluid bistri odozgo. Također se primijećuje trend sve sporijeg sedimentiranja nanočestica s povećanjem koncentracije nanofluida što znači da su nanofluidi veće koncentracije stabilniji. Međutim, fluid koncentracije 1,00 mas. %, i u repičinom ulju i u biodizelu, pokazuje veću razinu sedimentacije nego fluidi manjih koncentracija što može biti posljedica pogreške pri uzorkovanju. Usporedbom razine sedimentiranih nanočestica u repičinom ulju i biodizelu primijećuje se da nanočestice u biodizelu imaju veću razinu sedimentacije nego u repičinom ulju. Stoga se može

zaključiti da su nanofluidi u repičinom ulju stabilniji u usporedbi s nanofluidima u biodizelu kao baznim fluidom.

#### 4.2.2. Toplinska vodljivost

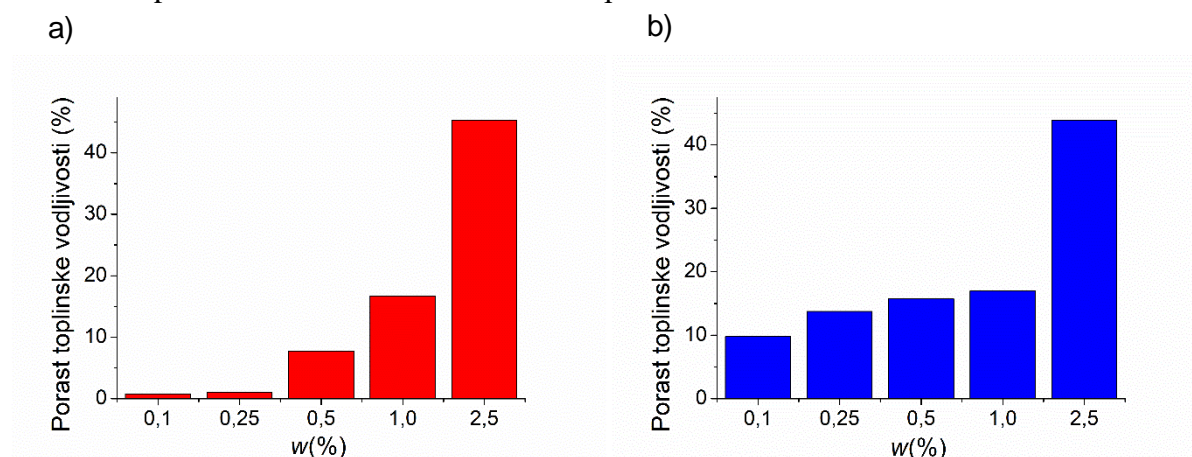
Grafički prikaz ovisnosti toplinske vodljivosti o koncentraciji pripremljenih nanofluida u oba bazna fluida prikazan je na slici 4.9.



**Slika 4.9.** Usporedni prikaz ovisnosti toplinske vodljivosti o koncentraciji nanofluida

Na grafičkom prikazu ovisnosti toplinske vodljivosti o koncentraciji moguće je primijetiti da toplinska vodljivost raste s povećanjem koncentracije nanofluida. Povećanjem koncentracije nanofluida povećava se broj međumolekulskih sudara. Toplina u nanofluidima prenosi se mehanizmom konvekcije i kondukcije. Kondukcijom se toplina prenosi između dvije susjedne čestice u dodiru i između fluida i nanočestice kada su u mirovanju, a konvekcijskim mehanizmom toplina se prenosi unutar molekula fluida i između fluida i nanočestica tijekom gibanja. S povećanjem koncentracije, povećava se udio prijenosa topline konduktivnim mehanizmom. Vrijednosti toplinske vodljivosti nanofluida niže su u biodizelu nego u repičinom ulju kao baznom fluidu.

Grafički prikaz ovisnosti porasta toplinske vodljivosti u odnosu na bazni fluid o koncentraciji nanofluida prikazan na slici 4.10. Rezultati su prikazani i tablično u tablici 4.1.



**Slika 4.10.** Porast toplinske vodljivosti u odnosu na bazni fluid za nanofluidne na osnovi a) FAiBE i b) repičinog ulja

**Tablica 4.1.** Ovisnost toplinskih vodljivosti i porasta toplinske vodljivosti s obzirom na koncentraciju nanofluida u repičinom ulju i biodizelu

	$w$ (%)	Toplinska vodljivost ( $W m^{-1} K^{-1}$ )	Porast toplinske vodljivosti (%)
Repičino ulje	0,00	0,1884	/
R - 0,10 %	0,10	0,2068	9,79
R - 0,25 %	0,25	0,2143	13,75
R - 0,50 %	0,50	0,2180	15,71
R - 1,00 %	1,00	0,2203	16,97
R - 2,50 %	2,50	0,2711	43,93
	$w$ (%)	Toplinska vodljivost ( $W m^{-1} K^{-1}$ )	Porast toplinske vodljivosti (%)
FAiBE	0,00	0,1571	/
B - 0,10 %	0,10	0,1584	0,81
B - 0,25 %	0,25	0,1587	1,00
B - 0,50 %	0,50	0,1694	7,77
B - 1,00 %	1,00	0,1834	16,73
B - 2,50 %	2,50	0,2284	45,34

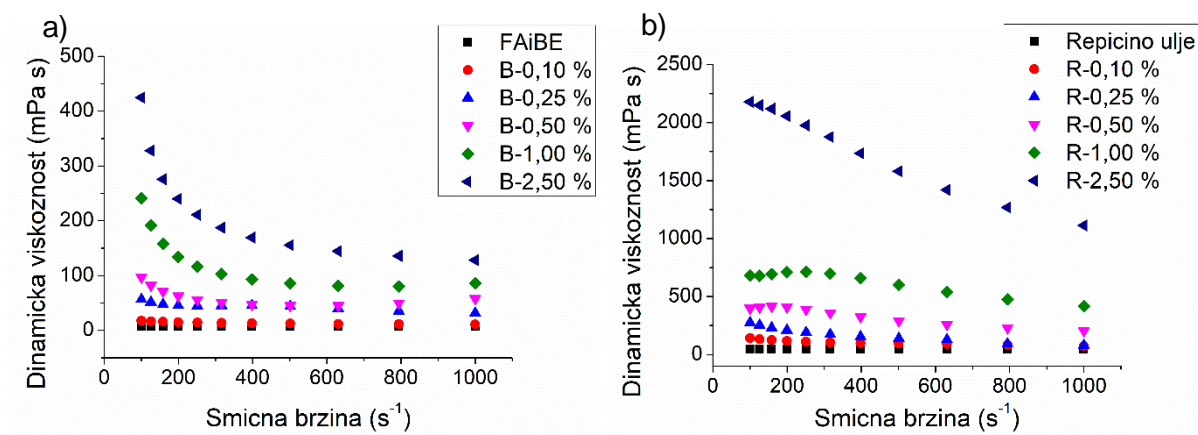
Već pri niskim koncentracijama nanofluida u repičinom ulju, primijećen je značajan porast toplinske vodljivosti u odnosu na bazni fluid (9,79 %). Nakon toga koeficijent toplinske vodljivosti ujednačeno raste do ponovnog skoka pri najvećoj vrijednosti koncentracije

nanofluida u repičinom ulju. Za nanofluid u biodizelu, značajniji porast toplinske vodljivosti zabilježen je tek pri koncentraciji od 0,50 mas. %. Općenito gledajući vrijednosti porasta toplinske vodljivosti veće su za nanofluid u repičinom ulju nego što su to za nanofluid u biodizelu. Pri koncentraciji nanočestica u nanofluidu od 1,00 mas. %, porast toplinske vodljivosti ima podjednake vrijednosti za oba nanofluida. Za najveću koncentraciju nanofluida (2,50 mas. %), nanofluid na osnovi biodizela poprima veće vrijednosti porasta toplinske vodljivosti u odnosu na bazni fluid u usporedbi s porastom toplinske vodljivosti za nanofluid na bazi repičinog ulja.

#### 4.2.3. Reološka svojstva

Ispitivanje reoloških svojstava podrazumijeva mjerenje ovisnosti smičnog naprezanja o smičnoj brzini i mjerenje ovisnosti dinamičke viskoznosti o smičnoj brzini u oba bazna fluida za pripremljene uzorke nanofluida različitih koncentracija. Rezultati mjerenja prikazani su na slikama 4.11. i 4.13.

Grafički prikaz ovisnosti dinamičke viskoznosti o smičnoj brzini za pripremljene nanofluidne različitih koncentracija u oba bazna fluida (FAiBE i repičino ulje) prikazan je na slici 4.11.



**Slika 4.11.** Ovisnost dinamičke viskoznosti nanofluida o smičnoj brzini za  
a) FAiBE i b) repičino ulje

Iz grafičkog prikaza ovisnosti dinamičke viskoznosti o smičnoj brzini vidljiv je porast viskoznosti s porastom koncentracije nanofluida u slučaju oba bazna fluida.

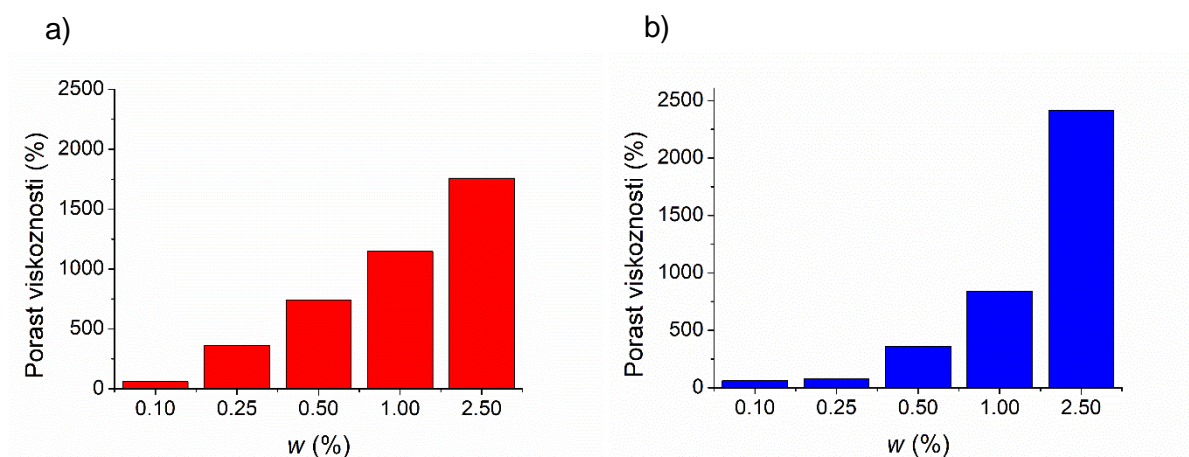
Vidljiva je razlika u ponašanju fluida u biodizelu i repičinom ulju. U repičinom ulju vidi se pojava "brijega" što može biti posljedica stvaranja aglomerata. Aglomerati nastaju zbog slučajnih sudara i privlačnih sila između nanočestica.

Vrijednosti dinamičke viskoznosti pri istoj smičnoj brzini značajno su veće za nanofluide u repičinom ulju u usporedbi s vrijednostima dinamičke viskoznosti pri istoj smičnoj brzini u biodizelu. Repičino ulje je viskoziji fluid od biodizela, stoga nanofluidi na osnovi repičinog ulja imaju veće vrijednosti viskoznosti od nanofluida na osnovi biodizela.

Vrijednosti viskoznosti za bazne fluide se ne mijenjaju s porastom smične brzine. Za male koncentracije nanofluida nema značajne promjene viskoznosti s povećanjem smične brzine. Značajnija razlika vidljiva je tek od koncentracije nanočestica 0,50 mas. %. U biodizelu, vidljiv je nagli pad viskoznosti pri malim smičnim brzinama te ustaljenje vrijednosti pri većim vrijednostima smičnih brzina. U repičinom ulju, iako dolazi do pada vrijednosti viskoznosti s povećanjem smične brzine, pad vrijednosti viskoznosti pri nižim smičnim brzinama nije toliko izražen kao u biodizelu te u jednom trenutku dolazi do porasta viskoznosti i stvaranja "brijega" koji upućuje na pojavu aglomeracije. Visoke vrijednosti viskoznosti tog fluida posljedica su pojave aglomeracije. S obzirom na to da je viskoznost mjera interakcija među česticama, međučestične interakcije te interakcije između čestica i fluida su jače u repičinom ulju nego u biodizelu, odnosno jače su privlačne sile. Najveća razlika pada viskoznosti s povećanjem smične brzine vidljiva je za koncentraciju 2,50 mas. %.



Slika 4.12. prikazuje grafički prikaz ovisnosti porasta dinamičke viskoznosti s koncentracijom u repičinom ulju i biodizelu pri  $1000 \text{ s}^{-1}$ . Rezultati su također prikazani tablično u tablici 4.2.



**Slika 4.12.** Porast viskoznosti pri smiĉnoj brzini od  $1000 \text{ s}^{-1}$  za a) FAiBE i b) repiĉino ulje

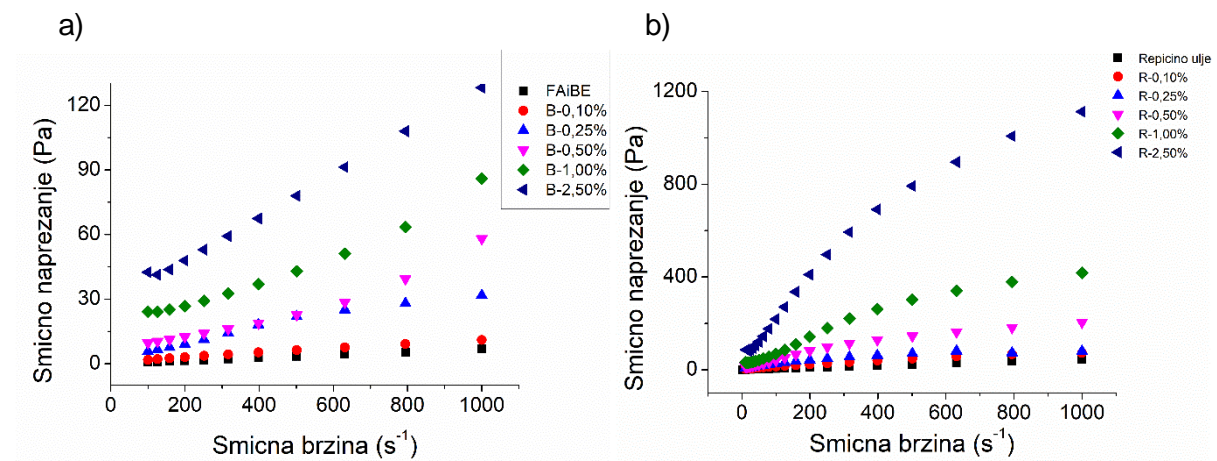
**Tablica 4.2.** Tabliĉni prikaz ovisnosti dinamiĉke visoznosti i njezina porasta pri  $1000 \text{ s}^{-1}$  s obzirom na koncentraciju nanoĉestica u repiĉinom ulju i biodizelu

	FAiBE		Repiĉino ulje	
w (%)	Dinamiĉka viskoznost (mPa s)	Porast viskoznosti (%)	Dinamiĉka viskoznost (mPa s)	Porast viskoznosti (%)
0,00	6,90	/	44,27	/
0,10	11,05	60,13	71,78	62,13
0,25	31,68	359,02	79,46	79,47
0,50	57,96	739,73	203,51	359,68
1,00	86,10	1147,55	417,42	842,83
2,50	128,22	1757,68	1113,06	2414,08

Koncentracije MWCNT u nanofluidu od 0,10 mas. % pokazuju najmanji porast viskoznosti u odnosu na bazni fluid. U repiĉinom ulju vrijednosti porasta viskoznosti za koncentracije 0,10 mas. % i 0,25 mas. % su bliske, te je znaĉajniji porast viskoznosti u repiĉinom ulju vidljiv tek za koncentraciju nanoĉestica u nanofluidu od 0,50 mas. %. Dok je u biodizelu znaĉajniji porast viskoznosti vidljiv veĉ za koncentracije 0,25 mas. %. Vrijednosti porasta viskoznosti u odnosu na bazni fluid veĉe su za biodizel nego za repiĉino ulje za sve koncentracije osim za

koncentraciju 2,50 mas. %. Za najveću koncentraciju MWCNT u nanofluidu porast viskoznosti u odnosu na bazni fluid je za 73 % veći u repičinom ulju nego u biodizelu.

Na slici 4.13. grafički je prikazana ovisnost smičnog naprezanja o smičnoj brzini. Reološki dijagram prikazuje navedenu ovisnost te je na temelju navedenih grafičkih prikaza moguće zaključiti o ponašanju fluida.



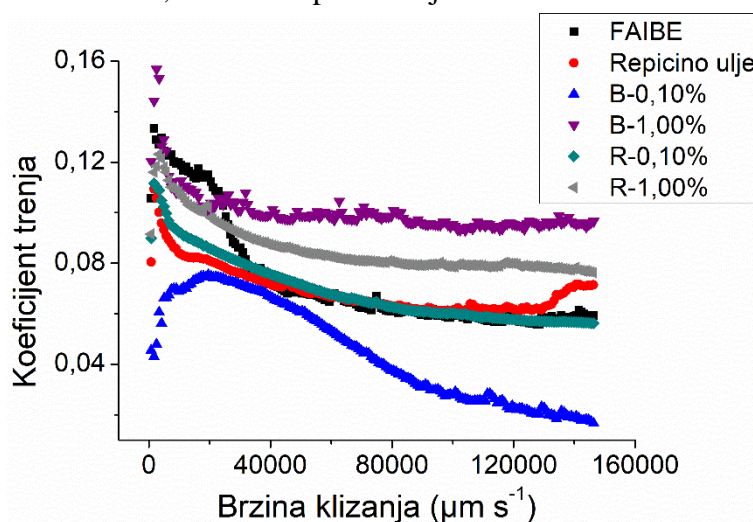
**Slika 4.13.** Ovisnost smičnog naprezanja o smičnoj brzini za a) FAiBE i b) repičino ulje

Na grafu je vidljivo da s povećanjem smične brzine dolazi do povećanja smičnog naprezanja. Vidljiva je razlika reološkog ponašanja fluida s povećanjem koncentracije i s obzirom na bazni fluid.

Oba bazna fluida, FAiBE i repičino ulje, ponašaju se kao Newtonovi fluidi. Međutim nanofluid koncentracije 0,10 mas. %, u biodizelu, ponaša se kao Newtonov fluid dok u repičinom ulju pokazuje ne-Newtonsko ponašanje. Koncentracije nanofluida 0,25 - 1,00 mas. % u oba bazna fluida pokazuju ne-Newtonsko ponašanje. Dok nanofluid najveće koncentracije, 2,50 mas. %, pokazuje ponašanje kao i nanofluid najmanje koncentracije, u biodizelu ponaša se kao Newtonov fluid, a u repičinom ulju kao ne-Newtonov fluid. Takvo ponašanje može se objasniti viskoznošću fluida. Što je fluid viskozniji jače se opire smičnoj deformaciji. S obzirom da je nanofluid koncentracije 2,50 mas. % u repičinom ulju viskozniji od nanofluida iste koncentracije u biodizelu, očekivano je da će se više opirati smičnoj deformaciji. Također se primjećuje veće odstupanje od Newtonskog ponašanja za nanofluide u repičinom ulju nego u biodizelu. Svi fluidi koji se ne ponašaju prema Newtonovom zakonu viskoznosti pokazuju pseudoplastično ponašanje što se dodatno dokazuje pomoću viskoznosti fluida koja opada s povećanjem smične brzine pri malim gradijentima brzine.

#### 4.2.4. Mazivost

Grafički prikaz ovisnosti koeficijenta trenja o brzini klizanja za bazne fluide i nanofluide koncentracija 0,10 mas. % i 1,00 mas. % prikazan je na slici 4.14.



**Slika 4.14.** Grafički prikaz ovisnosti koeficijenta trenja o brzini klizanja

Iz grafičkog prikaza ovisnosti koeficijenta trenja o brzini klizanja vidljivo je da se s povećanjem brzine klizanja smanjuje koeficijent trenja. Pri niskim brzinama klizanja, FAiBE ima znatno veće vrijednosti koeficijenta trenja u usporedbi s repičinim uljem. Međutim, pri velikim brzinama klizanja vrijednosti koeficijenta trenja biodizela postaju manje od vrijednosti koeficijenta trenja repičinog ulja.

Za nanofluid koncentracije 0,10 mas. % u biodizelu pri malim brzinama klizanja koeficijent trenja raste te zatim pri brzini klizanja od oko  $25000 \mu\text{m s}^{-1}$  vrijednosti koeficijenta trenja počinju opadati s povećanjem brzine klizanja. Tijekom cijelog raspona brzina klizanja, vrijednosti koeficijenta trenja niže su od vrijednosti koeficijenta trenja za FAiBE. Iz toga slijedi da se dodatkom malih koncentracija nanočestica u biodizel snizuje koeficijent trenja. Za nanofluid iste koncentracije, ali u repičinom ulju kao baznom fluidu primijećen je drugačiji trend. Pri nižim brzinama klizanja koeficijent trenja poprima veće vrijednosti nego što je to slučaj za repičino ulje, ali s povećanjem brzine klizanja te vrijednosti padaju tako da poprimanju vrijednosti niže od vrijednosti koeficijenta trenja za repičino ulje. Nakon brzine klizanja od  $40000 \mu\text{m s}^{-1}$ , vrijednosti koeficijenta trenja za nanofluid koncentracije 0,10 mas. % u repičinom ulju poklapaju se s vrijednostima koeficijenta trenja za FAiBE.

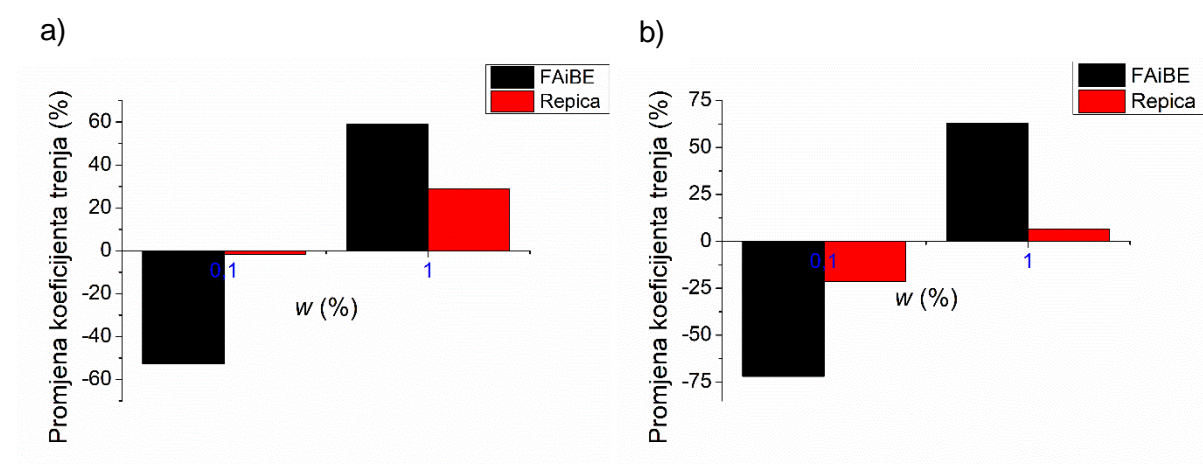
Dodatkom većih koncentracija nanočestica u bazni fluid, koeficijent trenja se povećava. Nanofluid koncentracije 1,00 mas. % u biodizelu poprima najveće vrijednosti koeficijenta trenja. Dok nanofluid iste koncentracije u repičinom ulju ima vrijednosti koeficijenta trenja

niže od vrijednosti koeficijenta trenja nanofluida iste koncentracije u biodizelu, i dalje su te vrijednosti veće od vrijednosti koeficijenta trenja za bazni fluid. Jedino pri niskim brzinama klizanja koeficijenti trenja su niži od koeficijenata trenja za FAiBE.

S obzirom na eksperimentalno dobivene podatke prikazane na slici 4.14. određene su promjene koeficijenta trenja za nanofluide pri brzinama klizanja od 100 000 i 150 000  $\mu\text{m s}^{-1}$  u odnosu na bazni fluid. Rezultati su prikazani tablično (Tablica 4.3.) i grafički (Slika 4.15.).

**Tablica 4.3.** Porast koeficijenta trenja za nanofluide pri 100 000 i 150 000  $\mu\text{m s}^{-1}$

100 000 $\mu\text{m s}^{-1}$		
w (%)	Promjena koeficijenta trenja FAiBE (%)	Promjena koeficijenta trenja repičino ulje (%)
0,10	-52,82	-1,53
1,00	58,86	28,71
150 000 $\mu\text{m s}^{-1}$		
w (%)	Promjena koeficijenta trenja FAiBE (%)	Promjena koeficijena trenja repičino ulje (%)
0,10	-71,98	-21,32
1,00	62,87	6,66



**Slika 4.15.** Postotna promjena koeficijenta trenja za nanofluid na osnovi biodizela i repičinog ulja za brzine klizanja a) 100 000  $\mu\text{m s}^{-1}$  i b) 150 000  $\mu\text{m s}^{-1}$

Iz tabličnog i grafičkog prikaza jasno se vidi značajno veće vrijednosti koeficijenta trenja za nanofluid na osnovi biodizela u usporedbi s nanofluidom na osnovi repičinog ulja. Primijećen a je negativna promjena koeficijenta trenja za oba nanofluida pri koncentracijama MWCNT od

0,10 mas. % za obje odabrane brzine klizanja, odnosno koeficijent trenja se smanjuje dodatkom nanočestica koncentracije 0,1 mas. %. Za koncentracije od 1,00 mas. % primijećena je pozitivna promjena koeficijenta trenja, odnosno koeficijenti trenja poprimaju veće vrijednosti nego što ih ima koeficijent trenja za bazni fluid.

Pozitivna promjena koeficijenta trenja pri većim koncentracijama može se objasniti taloženjem nanočestica na površini pri čemu dolazi do stvaranja zaštitnog sloja između ulja, nanočestice i površine. Pri koncentraciji od 0,10 mas. %, MWCNT se ponašaju kao mali kuglični ležajevi te zbog toga pridonose smanjenju koeficijenta trenja.

Smanjenjem koeficijenta trenja postiže se bolja mazivost i obratno. Dakle, pozitivna promjena koeficijenta trenja nepoželjna je pojava u smislu postizanja što bolje mazivosti. Eksperimentalni podaci pokazuju najveće poboljšanje mazivosti za uzorak nanofluida u biodizelu pri koncentraciji od 0,10 mas. %.

Dobiveni rezultati su u skladu s literaturnim podacima. U provedenom istraživanju nanofluida na osnovi biodizela sintetiziranog iz ulja nima dobiveni su slični rezultati. Pri koncentraciji nanočestica u nanofluidu od 0,09 mas. % dobivene su najmanje vrijednosti koeficijenta trenja, a povećanjem koncentracije dolazi do povećanja koeficijenta trenja. [8]

## 5. ZAKLJUČAK

Biodizel (FAiBE) je uspješno sintetiziran iz repičinog ulja i alkohola izobutanola. Pročišćavanjem se izdvojio sintetizirani FAiBE iz smjese produkata te je uspješnost sinteze i pročišćavanja dokazana pomoću FTIR i  $^1\text{H}$  NMR spektroskopije. U drugoj fazi ovoga rada uspješno su pripremljeni nanofluidi ultrazvučnom homogenizacijom različitih koncentracija višestjenčanih ugljikovih nanocijevi (MWCNT) od 0,10 mas. % do 2,50 mas. % u baznim fluidima koji se mogu dobiti iz obnovljivih izvora: u repičinom ulju i prethodno sintetiziranom biodizelu. Pripremljeni nanofluidi su okarakterizirani ispitivanjem stabilnosti, toplinske vodljivosti te reoloških i triboloških svojstva.

Obje vrste nanofluida pokazale su dobru stabilnost tijekom perioda od 14 dana pod utjecajem gravitacijske sile. Pod utjecajem centrifugalne sile, kod obje vrste nanofluida dolazi do odvajanja faza. Nanofluid na bazi repičinog ulja pokazao je bolju stabilnost nego što je to slučaj za nanofluid na bazi biodizela.

Ispitivanjem toplinske vodljivosti zabilježen je porast toplinske vodljivosti s povećanjem koncentracije MWCNT, što je u skladu s literaturnim podacima. Nadalje, rezultati eksperimenta pokazuju veći porast toplinske vodljivosti u odnosu na bazni fluid za nanofluid na osnovi repičinog ulja u usporedbi s nanofluidom na osnovi biodizela, osim za najveću koncentraciju nanofluida (2,5 mas. %) kod koje porast toplinske vodljivosti za nanofluid na osnovi biodizela iznosi 45,34 %, a za nanofluid na bazi repičinog ulja 43,93 %.

Dodatkom nanočestica dolazi do povećanja viskoznosti u odnosu na bazni fluid te povećanjem koncentracije dispergiranih nanočestica raste i viskoznost nanofluida. Zabilježen je veći porast viskoznosti za nanofluid na bazi repičinog ulja što je očekivano s obzirom da je repičino ulje viskozniji fluid nego što je to biodizel.

Mjerenjem ovisnosti smičnog naprezanja o smičnoj brzini primijećeno je ne-Newtonsko ponašanje nanofluida sa povećanjem koncentracije MWCNT. Oba bazna fluida ponašaju se sukladno Newtonovom zakonu viskoznosti, odnosno ponašaju se kao Newtonski fluidi. Zabilježeno je veće odstupanje od Newtonskog ponašanja za nanofluid na bazi repičinog ulja.

Rezultati ispitivanja mazivosti pokazuju najmanje vrijednosti koeficijenta trenja za nanofluid na osnovi biodizela pri koncentraciji 0,10 mas. % MWCNT i stoga uzrokuje najveće poboljšanje mazivosti. Pri većim koncentracijama MWCNT u fluidu dolazi do povećanja koeficijenta trenja.

Rezultati dobiveni provedenim eksperimentom su vrlo raznoliki. Za neka svojstva poput toplinske vodljivosti i stabilnosti, nanofluidi na osnovi repičinog ulja pokazuju bolje rezultate nego nanofluidi na osnovi biodizela. Međutim, nanofluidi na bazi biodizela pokazuju bolja svojstva mazivosti u usporedbi sa nanofluidom na bazi repičinog ulja.

Zaključuje se da s obzirom na primjenu, nanofluidi na bazi repičinog ulja su bolji izbor nego nanofluidi na bazi biodizela. Međutim kao mazivo, nanofluidi na osnovi biodizela pokazuju bolja svojstva u smjeru smanjenja viskoznosti i utjecaja na koeficijent trenja te pri visokim koncentracijama (2,5 mas. %) i bolje provođenje topline.

S obzirom na malu količinu dostupne literature koja opisuje svojstva i ponašanje nanofluida na osnovi prirodnih ulja i njihovih estera, potrebno je provesti više istraživanja koja bi mogla dovesti do novih spoznaja i većeg razumijevanja ponašanja nanofluida. Pouzdanim zaključci o ponašanju nanofluida mogli bi se dobiti npr. ispitivanjem toplinske vodljivosti pri različitim temperaturama te bi se mogao pratiti utjecaj stabilnosti na toplinsku vodljivost; praćenjem stabilnosti tijekom dužeg vremenskog perioda; praćenjem stabilnosti nakon ponovne pobude nanočestica; ispitivanjem mazivosti pri drugim koncentracijama nanofluida i pri različitim temperaturama; ispitivanjem utjecaja temperature na reološka i tribološka svojstva nanofluida itd. S obzirom na to da nanofluidi pokazuju smanjenu stabilnost i homogeniziranost dispergiranih nanočestica u baznom fluidu, a dobra stabilnost je vrlo važna za primjenu u industriji, potrebno je istražiti mogućnosti povećanja stabilnosti nanofluida npr. dodatkom površinski aktivnih tvari; istraživanjem drugih disperzivnih tehnika itd.

## 6. POPIS SIMBOLA

$v$	brzina ( $\text{m s}^{-1}$ )
$R$	radijus čestice (m)
$g$	gravitacijsko ubrzanje ( $9,81 \text{ m s}^{-2}$ )
$\rho_p$	gustoća čestice ( $\text{kg m}^{-3}$ )
$\rho_F$	gustoća fluida ( $\text{kg m}^{-3}$ )
$\rho$	gustoća ( $\text{kg m}^{-3}$ )
$\eta$	dinamička viskoznost (Pa s)
$\nu$	kinematička viskoznost ( $\text{m}^2 \text{ s}^{-1}$ )
$\dot{Q}$	količina topline (W)
$G$	gustoća toplinskog toka ( $\text{W m}^{-2}$ )
$\lambda$	koeficijent toplinske vodljivosti ( $\text{W m}^{-2} \text{ K}^{-1}$ )
$a$	koeficijent temperaturne vodljivosti ( $\text{m s}^{-1}$ )
$A$	površina ( $\text{m}^2$ )
$C_p$	specifični toplinski kapacitet ( $\text{J kg}^{-1} \text{ K}^{-1}$ )
$F_{\text{TR}}$	sila trenja (N)
$F_{\text{N}}$	normalna sila (N)
$\tau$	smično naprezanje ( $\text{N m}^{-2}$ )
$y$	udaljenost (m)
$n$	indeks ponašanja toka
$K$	indeks konzistencije
$\mu$	koeficijent trenja



## 7. LITERATURA

- [1] Inamuddin; Boddula R.; Asiri A., Green Sustainable Process for Chemical and Environmental Engineering and Science, Elsevier, Ninozemka, 2020.
- [2] Šilić Đ.; Stojković V.; Mikulić D., Goriva i maziva, Veleučilište Velika Gorica, Velika Gorica, 2012.
- [3] S., Kurajica; L., Blagojević S., Uvod u nanotehnologiju, Hrvatsko društvo kemijskih inženjera i tehnologa, Zagreb, 2017.
- [4] [https://www.researchgate.net/figure/Carbon-ordered-structures-including-a-graphite-consisting-of-a-stack-of-graphene\\_fig1\\_229064714](https://www.researchgate.net/figure/Carbon-ordered-structures-including-a-graphite-consisting-of-a-stack-of-graphene_fig1_229064714) (pristup kolovoz 2022.).
- [5] [https://www.researchgate.net/figure/Graphene-and-carbon-nanotubes-as-A-single-wall-carbon-nanotube-SWCNT-and-B\\_fig1\\_263740854](https://www.researchgate.net/figure/Graphene-and-carbon-nanotubes-as-A-single-wall-carbon-nanotube-SWCNT-and-B_fig1_263740854) (pristup kolovoz 2022.).
- [6] S. Choi, "Enhancing thermal conductivity of fluids with nanoparticles, u: Siginer D.A., Wang H.P., Developments and applications of non-Newtonian flows," New York, 1995., 99-105
- [7] Yang, L.; Xu, J.; Du, K.; Zhong, X., "Recent developments on viscosity and thermal conductivity of nanofluids," *Powder Technology*, 317 (2017.) 348-369
- [8] Kumar Singh; Singh; Sharma; Chinnasamy; Palamanit, "Rheological characteristics and tribological performance of neem biodiesel-based nano oil added with MWCNT," *Biomass Conversion and Biorefinery*, 2021., 1-11
- [9] Umer Ilyas; Pendyala; Narahari, "Rheological behaviour of mechanically stabilized and surfactant-free MWCNT-thermal oil-based nanofluids," *International Communications in Heat and Mass Transfer*, 87 (2017.) 250-255
- [10] Ettefaghi; Rashidi; Ahmadi; Saeid Mohtasebi; Pourkhalil, "Thermal and rheological properties of oil-based nanofluids from different carbon nanostructures," *International Communications in Heat and Mass Transfer*, 48 (2013.) 178-182

- [11] Malins; Kampars; Kampare; Prilucka; Brinks; Murnieks; Apseniece, "Properties of rapeseed oil fatty acid alkyl esters derived from different alcohols," *Fuel*, 137 (2014.) 28-35
- [12] S. D., Biodizel, Svojstva i tehnologija proizvodnje, Prehrambeno-biotehnološki fakultet, Zagreb, 2008.
- [13] [https://www.researchgate.net/figure/Transesterification-reaction-of-biodiesel-production\\_fig1\\_257712622](https://www.researchgate.net/figure/Transesterification-reaction-of-biodiesel-production_fig1_257712622). (pristup kolovoz 2022.).
- [14] <https://www.enciklopedija.hr/natuknica.aspx?ID=39637>. (pristup kolovoz 2022.).
- [15] Shahnazar; Bagheri; Bee Abd Hamid, "Enhancing lubricant properties by nanoparticle additives," *Hydrogen Energy*, 41 (2016.) 3153-3170
- [16] Pavia D. L.; Lapman G.M.; Kriz G. S., Introduction to spectroscopy, third ed., Brooks/Cole Thomson Learning, Australia, 2001.
- [17] Ilyas, U.; Pendyala, R.; Marneni, N., "Stability of nanofluids," u: Korada V.; Hisham B Hamid N., Engineering Applications of Nanotechnology: From Energy to Drug Delivery, Topics in Mining, Metallurgy and Materials Engineering, Cham, 2017., 1-31
- [18] Glasnović A.; Sander A., Prijenos tvari i energije, interna skripta, Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije, Zagreb, 2014.
- [19] <https://www.enciklopedija.hr/natuknica.aspx?id=52475> (pristup kolovoz 2022.).
- [20] Žižek, K., Nastavni tekst za kolegij Procesi prijenosa i separacija, Zagreb, 2018.
- [21] <https://www.enciklopedija.hr/natuknica.aspx?id=62238>. (pristup kolovoz 2022.).
- [22] Grilec K.; Ivušić V., Tribologija, Fakultet strojarstva i brodogradnje, Zagreb, 2011.

## 8. ŽIVOTOPIS

Leona Komparić [REDACTED] 2017. godine s odličnim uspjehom završava Prirodoslovnu školu Vladimira Preloga u Zagrebu te upisuje Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije. 2022. godine završava stručnu praksu na Institutu Ruđer Bošković u laboratoriju za fizikalno – organsku kemiju pod mentorstvom dr.sc. Davora Margetića. Tijekom godina studiranja sudjelovala raznim radionicama organiziranih od strane HDKI (Hrvatski društvo kemijskih inženjera) i radionicama u sklopu CeSaR projekta. Završni rad s temom "Priprava i karakterizacija nanofluida na osnovi biodizela" radi pod vodstvom prof. dr. sc. Ante Jukića na Zavodu za tehnologiju nafte i petrokemiju.