

Priprema stabilnih nanosuspenzija u eutektskim smjesama

Marjanović, Željka

Undergraduate thesis / Završni rad

2016

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:149:715721>

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

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



Repository / Repozitorij:

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



SVEUČILIŠTE U ZAGREBU
FAKULTET KEMIJSKOG INŽENJERSTVA I TEHNOLOGIJE
SVEUČILIŠNI PREDDIPLOMSKI STUDIJ

Željka Marjanović

ZAVRŠNI RAD

Zagreb, rujan 2016.

SVEUČILIŠTE U ZAGREBU
FAKULTET KEMIJSKOG INŽENJERSTVA I TEHNOLOGIJE
SVEUČILIŠNI PREDDIPLOMSKI STUDIJ

Željka Marjanović

PRIPREMA STABILNIH NANOSUSPENZIJA U EUTEKTIČKIM SMJESAMA

ZAVRŠNI RAD

Voditelj rada: dr. sc. Jasna Prlić Kardum, izv. prof.

Članovi ispitnog povjerenstva:

Izv. prof. dr. sc. Jasna Prlić Kardum

Prof. dr. sc. Aleksandra Sander

Izv. prof. dr. sc. Ana Vrsalović Presečki

Zagreb, rujan 2016.

SAŽETAK

Konvencionalni fluidi za prijenos topline imaju relativno nizak stupanj učinkovitosti zbog čega je došlo do razvoja nanofluida kao novih radnih medija za prijenos topline. Međutim, kako bi se riješio problem visoke cijene i toksičnosti hlapljivih organskih otapala došlo je do razvoja nove generacije otapala pod nazivom eutektičke smjese koje su jeftine, biorazgradive i sigurne za ljudsko zdravlje i okoliš.

Cilj ovog rada bio je istražiti stabilnost suspenzija dobivenih raspršivanjem nanočestica Al_2O_3 , SiO_2 i ugljikovih nanocjevčica (CNT) u četiri vrste eutektičkih otapala baziranih na kvartarnoj amonijevoj soli kolin klorida. Istraživanje stabilnosti provodilo se vizualnim promatranjem, fotografiranjem i vođenjem bilješki za pripremljene nanosuspenzije te određivanjem njihove gustoće, reološkog ponašanja i viskoznosti.

Promatrane nanosuspenzije pokazale su stabilnost u trajanju od 6 do 27 dana ovisno o korištenom eutektičkom otapalu. Sve promatrane nanosuspenzije pokazale su svojstva Newtonskih fluida s povećanjem gustoće i viskoznosti u odnosu na bazno eutektičko otapalo.

Ključne riječi: Al_2O_3 , eutektičke smjese, gustoća, kolin klorid, nanosuspenzije, SiO_2 , stabilnost suspenzija, ugljikove nanocjevčice, viskoznost.

ABSTRACT

Due to the relatively low efficiency of conventional heat transfer fluids, nanofluids have been developed as a new working medium for heat transfer. However, in order to solve the problem of high cost and toxicity of volatile organic solvents, a new generation of solvents known as eutectic mixtures has been developed. Eutectic mixtures are inexpensive, biodegradable and safe for human health and the environment.

The aim of this study was to investigate the stability of the suspensions prepared by dispersing nanoparticles of Al_2O_3 , SiO_2 and carbon nanotubes in four types of eutectic solvents based on quaternary ammonium salt, choline chloride. The study of stability was conducted by visual observation, photography and taking notes of the prepared nanosuspensions and by determining their density, rheology and viscosity.

The observed nanosuspensions have showed stability that was lasting from 6 to 27 days, depending on the used eutectic solvent. All of the observed nanosuspensions have shown Newtonian fluid properties with increased density and viscosity when compared to the base eutectic solvent.

Key words: Al_2O_3 , deep eutectic mixtures, density, choline chloride, nanosuspension, SiO_2 , stability of the suspension, carbon nanotubes, viscosity.

Ovaj rad izrađen je na Zavodu za mehaničko i toplinsko procesno inženjerstvo u sklopu projekta financiranom od strane Hrvatske zaklade za znanost 9550 - *Zelena otapala za zelenu tehnologiju*.

SADRŽAJ

1. UVOD	1
2. OPĆI DIO.....	2
2.1. Nanotehnologija i nanočestice.....	2
2.2. Nanofluidi.....	5
2.2.1. Stabilnost nanofluida.....	6
2.2.2. Termo-fizikalna svojstva nanofluida	7
2.3. Eutektičke smjese	11
2.3.1. Eutektička smjese kao nova generacija otapala	11
2.3.2. Fizikalna svojstva eutektičkih otapala	14
3. EKSPERIMENTALNI DIO.....	15
3.1. Zadatak	15
3.2. Materijal	15
3.2.1. Kolin klorid	15
3.2.2. Etilen glikol.....	16
3.2.3. Glicerol.....	17
3.2.4. Glukoza	17
3.2.5. Jabučna kiselina	18
3.2.6. Nanočestice Al_2O_3	19
3.2.7. CNT - ugljikove nanocjevčice	19
3.2.8. Nanočestice SiO_2	19
3.3. Priprema nanosuspenzija	20
3.3.1. Određivanje viskoznosti nanosuspenzija	20
3.3.2. Mjerenje gustoće nanosuspenzija.....	21
4. REZULTATI.....	22
4.1. Praćenje stabilnosti nanosuspenzija	22
4.2. Određivanje viskoznosti eutektičkog otapala i nanosuspenzija	27
5. RASPRAVA	33
6. ZAKLJUČAK	36
7. POPIS SIMBOLA	37
8. POPIS LITERATURE	38

1. UVOD

Istraživanja koja se provode radi poboljšanja sustava za prijenos topline važna su zbog različitih mogućnosti napretka u industrijskoj primjeni. Kako bi se povećala učinkovitost i smanjili troškovi industrijskih procesa započelo se s razvojem novih fluida sa poboljšanim toplinskim svojstvima. Ta poboljšanja mogu se ostvariti na način da se fluidima dodaju nanočestice koje svojom velikom specifičnom površinom omogućavaju bolji prijenos topline. Međutim, problem su predstavljala otrovna i hlapljiva otapala koja su se koristila u pripremi nanofluida. Kako bi se pronašla odgovarajuća zamjena, kemijska industrija u novije vrijeme velik značaj pridaje razvoju novih vrsta otapala koja su jeftinija i ekološki prihvatljivija. Jedna od takvih vrsta otapala su i ionska otapala, ali njihovom primjenom s vremenom se pokazalo da su otrovna i da nisu biorazgradiva te da je proces njihove sinteze kompleksan i skup. Zbog toga došlo je do razvoja nove generacije otapala pod nazivom eutektička otapala koja su danas predmet brojnih istraživanja. Posebna pozornost dana je prirodnim eutektičkim otapalima koja se zbog svojih svojstava mogu jednostavnije primijeniti te su potpuno neškodljiva ljudskom organizmu i okolišu.

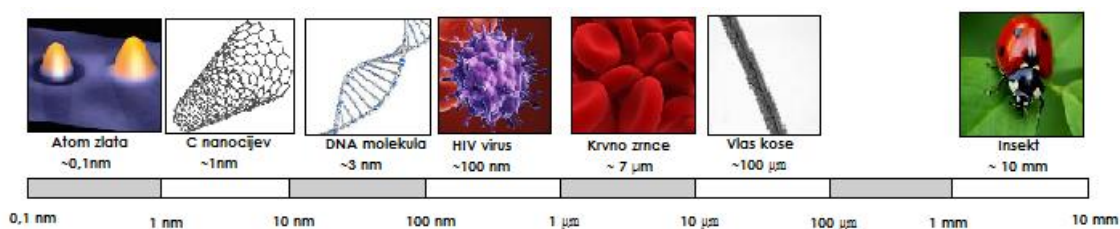
U ovom radu istraživala se primjena eutektičkih otapala u pripremi stabilnih nanosuspenzija. Za pripremu suspenzija korištena su četiri različita eutektička otapala: smjesa kolin klorida i etilen glikola (1:2,5), smjesa kolin klorida i glicerola (1:2), smjesa kolin klorida i glukoze (2:1) s udjelom vode 30% te smjesa kolin klorida i jabučne kiseline (1:1) s udjelom vode 30%. Pomoću ultrazvučnog homogenizatora u eutektičke smjese suspendirane su nanočestice Al_2O_3 , SiO_2 ili ugljikove nanocjevčice. Udjeli nanočestica u suspenzijama su jednaki i iznose 0,3 vol%. Vizualnim promatranjem, fotografiranjem i vođenjem bilješki proučavala se stabilnost pripremljenih nanosuspenzija. Također, mjerenjem gustoće, viskoznosti i reološkog ponašanja definirana su svojstva nanosuspenzija.

2. OPĆI DIO

2.1. Nanotehnologija i nanočestice

Nanotehnologija (grč. *nannos*, sićušno) je relativno nova grana znanosti, nastala u drugoj polovici 20. stoljeća i bavi se proučavanjem tvari na atomskoj i molekularnoj razini. Obuhvaća razvoj i primjenu kemijskih, fizikalnih i bioloških sustava na razini veličine pojedinačnog atoma ili molekule do podmikronske veličine, te isto tako proučava integraciju stvorenih nanostruktura u veće sustave. Korištenjem nanotehnologije otkriveno je da različiti materijali pokazuju bitno drugačija svojstva kada su smanjeni na razinu nano čestica. Nanočestice su mikroskopske čestice veličine između 1 nm i 100 nm.¹ Smatra se da su ih prvi koristili Kinezi 1000 godina prije Krista u izradi premaza za porculansko posuđe. Nanotehnologija promatra svaku česticu kao zasebni sustav s obzirom na prijenos tvari i svojstava čestica. Općenito, čestice se dijele prema veličini, odnosno njihovom promjeru. Razlikuju se ultra fine čestice veličine promjera 1 do 100 nm, fine čestice veličine promjera između 100 i 2500 nm i grube čestice koje odgovaraju redu veličine 2500 i 10000 nm. U prvu skupinu ultra finih čestica ubrajamo i nanočestice. Slika 1. prikazuje shematski prikaz relevantnih mjernih veličina.

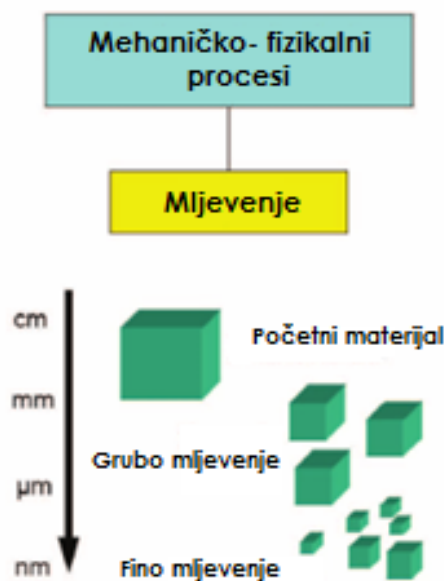
Znanstveno proučavanje nanočestica započelo je zbog velike mogućnosti njihove primjene u području medicine, elektronike, računalstva, građevinarstva i industrije. Posebnost nanočestica u odnosu na veće čestice je u njihovim specifičnim fizikalnim svojstvima. Smanjenjem veličine čestice dolazi do postupnog povećanja omjera površine čestice i volumena, što ima za posljedicu da su svojstva i ponašanje čestica određena atomima koji se nalaze na površini. Ovaj efekt utječe na čestice promatrane zasebno i na njihovu interakciju s drugim materijalima.² Povećanje površine čestica bitno utječe na procese katalize te može poboljšati procese na elektrodama. Također, velika specifična površina nanočestica rezultira velikim brojem interakcija između različitih nanočestica u smjesi što dovodi do povećanja čvrstoće materijala i povećane kemijske i toplinske otpornosti.³



Slika 1: Shematski prikaz mjernih veličina

Za dobivanje nanočestica koriste se dvije osnovne vrste postupaka: *top-down* metoda i *bottom-up* metoda.

Top down metoda predstavlja mehaničko-fizikalne procese u kojima se materijal usitnjava mljevenjem i drobljenjem. Materijal koji se usitnjava, vrijeme potrebno za usitnjavanje i atmosferski uvjeti mogu utjecati na dobivena svojstva nanočestica. Ovaj postupak koristi se za proizvodnju metalnih i keramičkih nanomaterijala. U usporedbi s *bottom up* metodom, korištenje mlinova za dobivanje nanočestica rezultira dobivanjem široke raspodjele veličina čestica. Također ovom metodom ne možemo kontrolirati oblik nastalih čestica. Slika 2. prikazuje shematski prikaz *top down* metode.^{4,5}

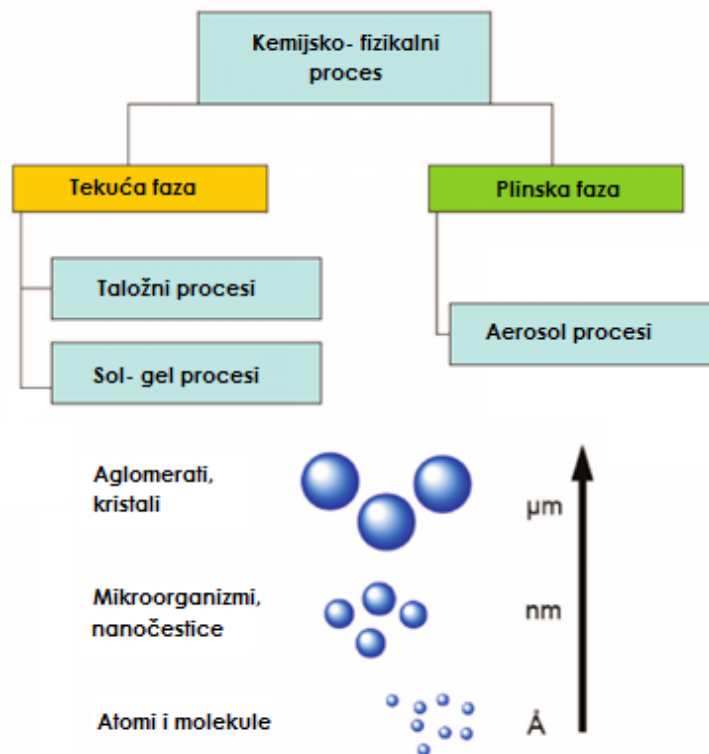


Slika 2. Shematski prikaz *Top down* metode⁴

Bottom up metoda se temelji na kemijsko-fizikalnim procesima. Ovim pristupom se dobivaju točno određene, kompleksnije strukture atoma i molekula. Također, bolja je kontrola veličine, oblika i raspodjele veličine čestica. *Bottom up* metoda uključuje aerosol procese, taložne reakcije i sol-gel procese.

- a) Aerosol procesi su najčešće korištena metoda u industriji za proizvodnju nanomaterijala. Nanočestice se dobivaju iz plinske faze na način da se proizvodni materijal pretvara u paru korištenjem kemijskih i fizikalnih postupaka. Početna nanočestica nastaje procesom homogene nukleacije, a daljni rast čestica odvija se zbog kondenzacije, kemijskih reakcija na površini čestice, procesa koagulacije (adhezija dvije ili više čestica) ili srastanjem čestica.

- b) Taložni procesi se odvijaju u otopinama koje sadrže metalne ione. Dodatkom taložnog reagensa dolazi do željene reakcije taloženja čestica, a nastali talog se potom filtrira. Veličina čestica, raspodjela veličina, čistoća i oblik su određeni kinetikom brzine reakcije. Glavni čimbenici koji utječu na brzinu reakcije su koncentracija tvari, temperatura, pH, redoslijed kojim se tvari dodaju u otopinu te postupak miješanja suspenzije.
- c) Sol-gel sinteza je kemijski proces proizvodnje poroznih nanomaterijala, keramičkih nanostrukturnih polimera i nanočestica oksida. Sintaza se odvija pri relativno blagim uvjetima i pri niskim temperaturama. Pojam „sol“ se odnosi na sustav u kojem su čvrste čestice promjera 1-100 nm dispergirane u vodi ili organskom otapalu. Tijekom postupka nastajanja nanočestica nizom procesa dolazi do pretvorbe tekućeg sol stanja u čvrsto gel stanje koje se termičkim reakcijama zatim prevodi u keramičke nanomaterijale.^{4,5}



Slika 3. Shematski prikaz *Bottom up* metode⁴

2.2. Nanofluidi

Pojam nanofluida uveo je 1995. američki znanstvenik Stephen U.S. Choi razvijajući nove fluide s poboljšanim svojstvima za prijenos energije.¹ Konvencionalni fluidi koji se koriste za prijenos topline (voda, motorno ulje, etilen glikol) imaju relativno nizak stupanj učinkovitosti. Zbog toga je došlo do razvoja nanofluida kao novih radnih medija za prijenos topline. Nanofluidi su koloidne suspenzije baznog fluida i krutih nanočestica različitih oblika (sfernih, cilindričnih, plosnatih). Kao bazni fluidi najčešće se koriste voda, emulzije, ulja, vodene otopine, polimerne otopine i u novije vrijeme ionske kapljevine, odnosno eutektičke smjese. S obzirom na vrstu nanočestica, razlikuju se nanofluidi s česticama metala (Cu, Fe, Au, Ag, Al), česticama metalnih oksida (TiO_2 , Al_2O_3 , SiO_2 , Fe_3O_4) i česticama ugljika (grafit ili nanocjevčice – CNT „*carbon nanotubes*“). Zbog poboljšanih svojstava, nanofluidi su našli široku primjenu u različitim sustavima za prijenos topline, uključujući mikroelektroniku, gorive članke, hladnjake, sustave za hlađenje motora u vozilima, rashladne sustave različitih strojeva i uređaja te u farmaceutskoj industriji.²

Za pripremu nanofluida postoje dvije vrste metoda: metoda u jednom koraku i metoda u dva koraka.

- 1) *Metoda u dva koraka* je najraširenija metoda za pripremu nanofluida. U prvom koraku se nanočestice ili drugi nanomaterijali proizvode kemijskim ili fizikalnim postupkom u obliku suhog praška. Zatim se u drugom koraku nanočestični prah raspršuje i homogenizira unutar fluida uslijed djelovanja jake magnetske ili ultrazvučne sile, visoko smičnih miješala ili bubnjastog mlina. Metoda u dva koraka je najekonomičnija metoda za proizvodnju nanofluida u velikim razmjerima. Nanočestice zbog velike specifične površine i površinske aktivnosti mogu stvarati aglomerate. Važno je još napomenuti da se za postizanje stabilnosti suspenzije u ovoj metodi koriste različite površinski aktivne tvari. Međutim, s obzirom da je metodom u dva koraka teško postići i održati stabilnost suspenzije razvijene su i druge metode za pripremu nanofluida, uključujući i metodu u jednom koraku.⁶
- 2) *Metoda u jednom koraku* je razvijena kako bi se smanjila pojava aglomeracije nanočestica u suspenziji. Ovaj postupak sastoji se od istovremenog nastajanja i raspršivanja čestica u fluidu te se na taj način dobiva ujednačena raspršenost čestica. Također, ovom metodom su izbjegnuti procesi sušenja, skladištenja i transportiranja nanočestica zbog čega je smanjena mogućnost nastanka aglomerata, a istovremeno je povećana stabilnost nanofluida.⁶

Nedostaci ove metode su nemogućnost sintetiziranja velikih količina nanofluida, visoki troškovi proizvodnje i ostaci neizreagiranih reaktanata koji ostaju u nanofluidima zbog nepotpune reakcije.

2.2.1. Stabilnost nanofluida

Jedno od bitnih svojstava nanofluida je njihova stabilnost koja predstavlja sposobnost suspenzije da ostane homogenog sastava tijekom dužeg vremenskog razdoblja, tj. da ne dođe do pojave aglomeracije čestica. Aglomeracija nanočestica do koje dolazi zbog djelovanja Van der Waalsovih sila rezultira ne samo taloženjem i začepeljivanjem mikrokanala, već utječe i na toplinsku vodljivost nanofluida. Zbog toga je važno proučavanje stabilnosti nanosuspenzija kao i analiziranje čimbenika koji utječu na njezinu stabilnost. Iako se nanočestice u suspenziji dobro raspršuju zbog Brownovog gibanja stabilnost nanofluida osigurava se dodavanjem površinski aktivnih tvari (engl. *surfactant*).^{6,7}

Metode za određivanje stabilnosti nanofluida:

- *Metoda taloženja (sedimentacija)* je najjednostavnija metoda za određivanje stabilnosti nanofluida. Pod utjecajem djelovanja vanjske sile na nanočestice u fluidu dolazi do njihovog taloženja. Ukoliko je koncentracija čestica u fluidu konstantna suspenzija se smatra stabilnom. Nedostatak ove metode je vremenski dugo razdoblje promatranja i fotografiranja suspenzija koje je potrebno kako bi se odredila stabilnost.
- *Metoda analize zeta potencijala* mjeri razliku potencijala između mase fluida i stacionarnog sloja koji se nalazi uz površinu same čestice. Zeta potencijal pokazuje stupanj odbijanja između čestica istovrsnog naboja raspršenih u suspenziji. Prema tome, suspenzije s velikim zeta potencijalom (negativnim ili pozitivnim) su stabilne dok kod suspenzija s malim zeta potencijalom može doći do nastanka aglomerata.
- *Spektralna analiza* pomoću UV-VIS spektrofotometra je još jedna korisna metoda za procjenu stabilnosti nanofluida. U usporedbi s drugim metodama UV-VIS spektrofotometrija nam daje kvantitativne rezultate, odnosno koncentracije tvari u nanofluidu.⁷

Navedene metode mogu se kombinirati kako bi se što bolje procijenila stabilnost nanosuspenzije.

2.2.2. Termo-fizikalna svojstva nanofluida

Praćenje i promatranje nanosuspenzija uz određivanje stabilnosti uključuje i mjerenje termo-fizikalnih svojstva kao što su toplinska vodljivost, gustoća, viskoznost nanofluida.

Toplinska vodljivost

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

Naposljetku možemo zaključiti da su se znanstvenici jedino usuglasili oko činjenice da nanofluidi imaju bolja toplinska svojstva, odnosno veću toplinsku vodljivost u odnosu na bazne fluide i da ona raste povećanjem koncentracije nanočestica (Slika 4., Tablica 1). Također, povišenje temperature nanosuspenzije (Slika 5.) i povećanje stupnja raspršenosti nanočestica (stabilnost nanosuspenzije) te smanjenje veličine nanočestica pridonose povećanju toplinske vodljivosti nanofluida.²

Tablica 1. Poboljšanje toplinske vodljivosti nanofluida²

	Čestica	Bazni fluid	Prosječna veličina čestice (nm)	Volumni udio (%)	Poboljšanje toplinske vodljivosti (%)
Metalni nanofluidi	Cu	Etilen glikol	10	0,3	40
	Cu	Voda	100	7,5	78
	Fe	Etilen glikol	10	0,55	18
	Au	Voda	10-20	0,026	21
	Ag	Voda	60-80	0,001	17
Nemetalni nanofluidi	Al ₂ O ₃	Voda	13	4,3	30
	Al ₂ O ₃	Voda	33	4,3	15
	Al ₂ O ₃	Voda	68	5	21
	CuO	Voda	36	3,4	12
	CuO	Voda	50	0,4	17
	SiC	Voda	26	4,2	16
	TiO ₂	Voda	15	5	30

Gustoća

Za mjerenje gustoće nanosuspenzija znanstvenici Pak i Cho predložili su jednadžbu (1) koja vrijedi za guste suspenzije sa česticama mikrometarske veličine:

$$\rho_{nf} = \rho_c \varphi + \rho_{bf} (1 - \varphi) \quad (1)$$

ρ_{nf} – gustoća nanofluida

ρ_c – gustoća nanočestica

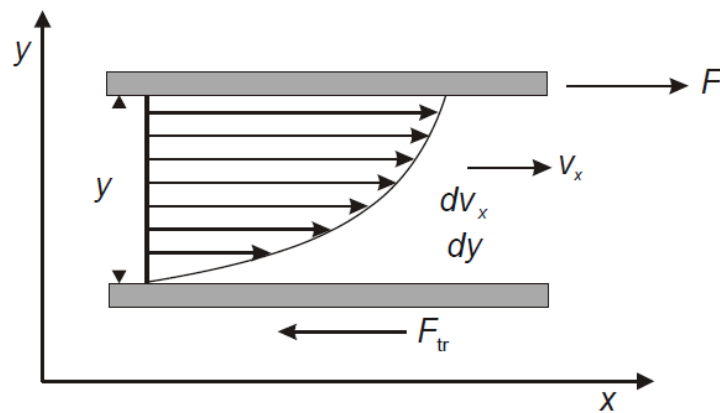
ρ_{bf} – gustoća baznog fluida

φ – volumni udio čestica

Gustoća nanofluida ovisi o koncentraciji nanočestica u fluidu i o temperaturi fluida. Eksperimentalno je utvrđeno da povećanjem koncentracije nanočestica u fluidu dolazi do povećanja gustoće suspenzije. To proizlazi iz činjenice da je gustoća samih nanočestica veća od gustoće baznog fluida. Također, povećanjem temperature nanofluida dolazi do smanjenja gustoće. Ovako dobivene eksperimentalne ovisnosti pokazuju relativno dobra poklapanja s rezultatima dobivenim Pak-Cho jednadžbom.⁹

Viskoznost

Viskoznost se definira kao trenje nastalo pri strujanju fluida zbog različite brzine gibanja njegovih slojeva. Ako promotrimo gibanje kapljevine između dvije paralelne čvrste ploče i pretpostavimo da donja ploča miruje, a gornja ploča se giba brzinom v djelovanjem sile inercije F , vidimo da zbog svojstva viskoznosti dolazi do trenja između čestica fluida i čvrste površine koja povlači za sobom prvi zamišljeni sloj, taj sloj povlači za sobom drugi, itd. (Slika 4.). S obzirom da donja ploča miruje, prilikom strujanja fluida nastojeći zadržati fluid u stanju mirovanja dolazi do pojave sile trenja u suprotnom smjeru. Zbog toga između tih dviju ploča postoji niz zamišljenih slojeva i gradijent brzine razvijen po osi y .¹⁰



Slika 4. Vektorski prikaz raspodjela brzina pri gibanju fluida između dvije ploče

Sila inercije (2) potrebna da se gornja ploča giba brzinom v_x :

$$F = \eta * S * \frac{\partial v}{\partial y} \quad (2)$$

dok je sila trenja (3):

$$F_{tr} = -\eta * S * \frac{\partial v}{\partial y} \quad (3)$$

S – površina ploče koja je u dodiru s fluidom [m^2]

η – dinamička viskoznost [Pas]

dv/dy – gradijent brzina po osi y

Sila F je proporcionalna površini koja je u dodiru s fluidom, gradijentu brzine i koeficijentu proporcionalnosti. Brojni znanstvenici su radili na razvoju teorijskih modela na temelju kojih bi mogla izračunati viskoznost nanofluida. Prvi model (4) postavio je Einstein 1906. godine

koji se temeljio na pretpostavci da se viskozni fluidi sastoje od čestica sferičnog oblika s malim volumnim udjelom ($\varphi < 0,02$).

$$\frac{\mu_{nf}}{\mu_f} = 1 + 2,5 \varphi \quad (4)$$

μ_{nf} – viskoznost nanofluida

μ_f – viskoznost baznog fluida

φ – volumni udio čestica u suspenziji

Ova formula prikazuje linearnu ovisnost viskoznosti i volumnog udjela, međutim ne uzima u obzir strukturu čestica, kao niti međučestično djelovanje unutar bazne otopine.

Nakon ovog modela kasnije su razvijeni mnogi drugi modeli koji su uključivali različite izmjene, međutim niti jedan nije mogao točno predvidjeti viskoznost nanofluida. To su i dokazali uspoređujući eksperimentalno dobivene podatke s teoretski izračunatim vrijednostima.

Općenito, dinamička viskoznost ima znatan utjecaj na toplinska svojstva i gibanje fluida. O njoj izravno ovise snaga pumpe, pad tlaka u laminarnom toku i konvekcijski prijenos topline. Provedena su brojna istraživanja o utjecaju veličine i oblika nanočestica, volumnom udjelu nanočestica, temperature, površinski aktivnih tvari i pH vrijednosti na viskoznost nanofluida.²

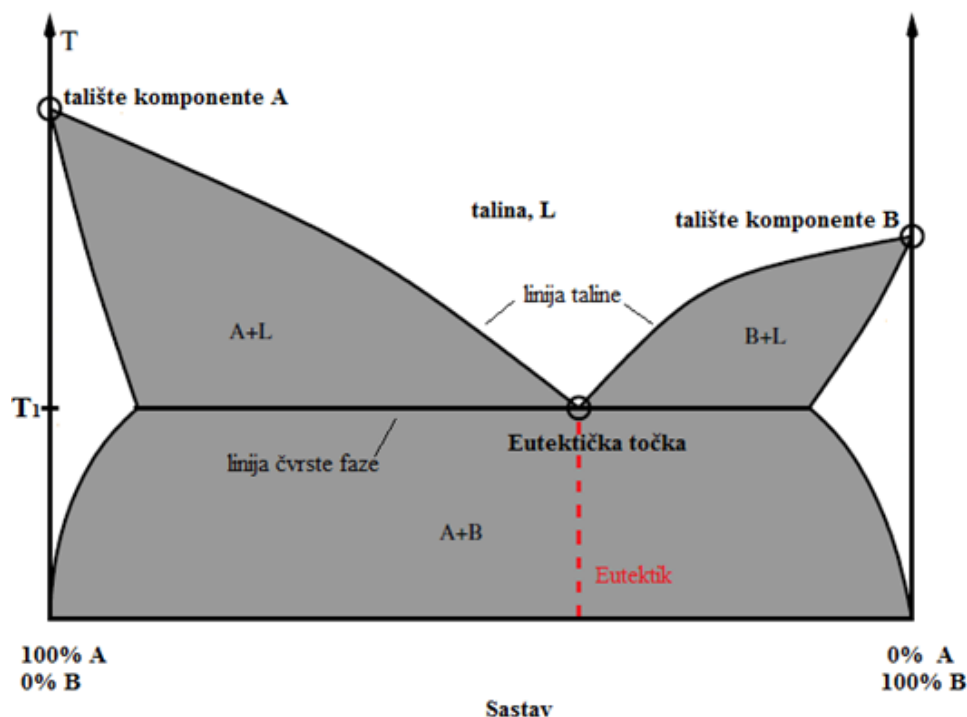
- Istraživanja o utjecaju *veličine* nanočestica na viskoznost nanofluida nisu postavila jedinstveno pravilo koje bi opisalo utjecaj veličine različitih vrsta čestica na viskoznost. Pojedine čestice pokazale su da povećanjem njihove veličine, odnosno promjera se povećava i viskoznost fluida, primjerice nanočestice TiO₂ raspršene u vodi dok su druge pokazale suprotan učinak – povećanjem promjera čestica viskoznost fluida se smanjuje, npr. nanosuspenzije SiO₂ - etanol, CuO – voda, Al₂O₃ - voda.¹¹
- Istraživanja o utjecaju *oblika* nanočestica na viskoznost nanofluida pokazala su da izduženije čestice više povećavaju viskoznost nego čestice sferičnog oblika.
- Povećanjem *volumnog udjela* nanočestica u suspenziji dolazi do povećanja viskoznosti.
- Povećanjem *temperature* nanofluida privlačne sile između nanočestica i baznog fluida slabe i zbog toga dolazi i do smanjenja viskoznosti nanofluida.
- Optimalna pH vrijednost suspenzije koja pridonosi najnižoj viskoznosti razlikuje se s obzirom na vrstu nanočestica i ovisi o njihovom udjelu.¹²

2.3. Eutektičke smjese

U novije vrijeme kemijska industrija velik značaj pridaje razvoju novih vrsta otapala koja su jeftinija i ekološki prihvatljivija u odnosu na do sada korištena konvencionalna otapala. Upravo glavni razlog tome je zamjena uobičajeno korištenih štetnih i hlapljivih organskih otapala s alternativnim nehlapljivim otapalima. Takva otapala zadržavaju svoja svojstva pri velikom rasponu temperatura i ne isparavaju otrovne i zapaljive pare. U posljednjih 20 godina razvila su se mnoga „zelena“ otapala koja su deklarirana kao ekološki prihvatljiva. Zahvaljujući zanemarivoj hlapljivosti i visokom vrelištu što omogućuje njihovo recikliranje u „zelena“ otapala ubrajaju se i *ionska otapala*. Međutim, pokazalo se da njihovo korištenje uzrokuje niz problema. Većina ionskih otapala su otrovna i nisu biorazgradiva. Također, proces sinteze je vrlo kompleksan i skup, a istovremeno je teško postići potrebnu visoku čistoću takvih otapala.¹³ Zbog tih razloga, ionska otapala nisu našla široku primjenu u industriji a ujedno je došlo do razvoja nove generacije otapala pod nazivom *eutektička otapala* (*engl. DES- Deep eutectic solvents*). Međutim, većina do sada korištenih eutektičkih otapala se pri sobnoj temperaturi nalazi u krutom stanju, što predstavlja ograničenje za njihovu primjenu u industriji. Nedavnim istraživanjima otkriveno je da primarni metaboliti u biljkama kada se pomiješaju u točno određenom omjeru mijenjaju svoje fizikalno stanje iz čvrstog u tekuće. Ta spoznaja dovela je do otkrića novih vrsta prirodnih eutektičkih otapala (*engl. NADES – Natural deep eutectic solvents*), kojih je do danas poznato više od 100. Upravo ova otapala imaju potencijal kao nova vrsta zelenih otapala koja se mogu primijeniti u kemijskoj industriji.^{14, 15}

2.3.1. Eutektička smjese kao nova generacija otapala

Kako bi se riješio problem visoke cijene i toksičnosti ionskih otapala došlo je do razvoja nove generacije otapala pod nazivom eutektičke smjese (*engl. Deep eutectic solvents*). One nastaju miješanjem dviju komponenti koje su jeftine, biorazgradive i sigurne za ljudsko zdravlje i okoliš, pri čemu dolazi do nastanka vodikovih veza. U većini slučajeva eutektičke smjese nastaju miješanjem kvartarnih amonijevih soli s metalnim solima ili s donatorom vodikove veze. Pojam eutektik označava smjesu dviju komponenti koja pri točno određenom omjeru ima niže talište u odnosu na talište svake od tih komponenata zasebno. Slika 5. prikazuje dijagram stanja (fazni dijagram) za zamišljenu smjesu dviju komponenata (A i B) gdje možemo uočiti područje eutektika, eutektičku točku i temperaturu pri kojoj eutektik nastaje.^{18, 19}



Slika 5. Fazni dijagram za zamišljenu smjesu dviju komponenata¹⁹

Eutektičke smjese mogu se definirati općom formulom:



Cat^+ - bilo koji amonijev, fosfonijev ili sulfonijev kation

X^- - Lewisova baza, anion halogenog elementa

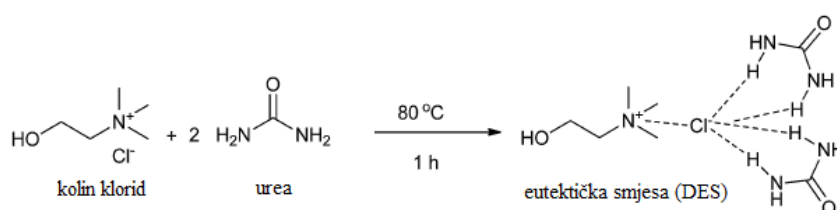
z – broj Y molekula koje reagiraju s anionom X

Y – Lewisova ili Bronstedova kiselina

Postoje četiri tipa eutektičkih smjesa koji su prikazani u **Tablici 2.**:

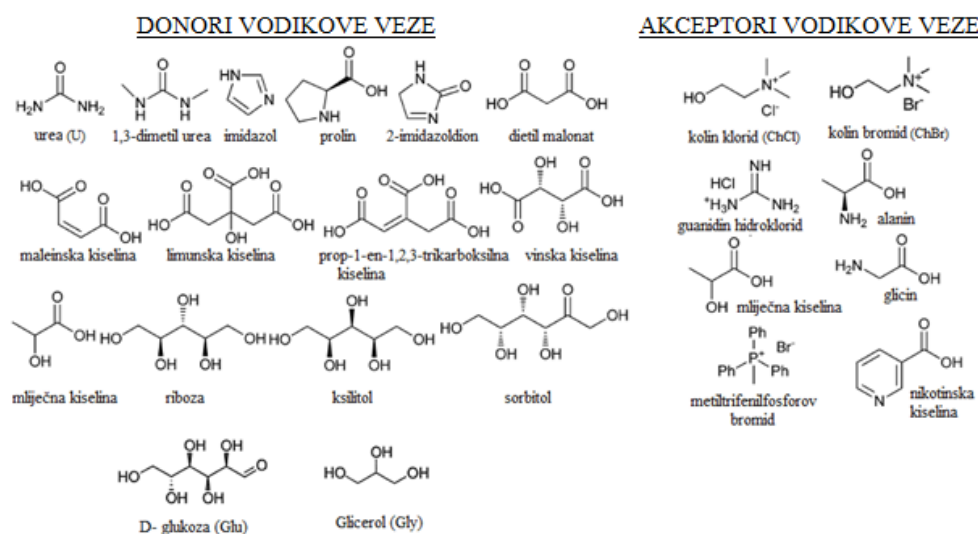
Tip	Opća formula	
Tip I	$\text{Cat}^+\text{X}^-z\text{MCl}_x$	M = Zn, Sn, Fe, Al
Tip II	$\text{Cat}^+\text{X}^-z\text{MCl}_x \cdot y\text{H}_2\text{O}$	M = Cr, Co, Cu, Ni, Fe
Tip III	$\text{Cat}^+\text{X}^-z\text{RZ}$	Z = CONH_2 , COOH , OH
Tip IV	$\text{MCl}_x + \text{RZ}$	M = Al, Zn Z = CONH_2 , OH

Eutektičke smjese tipa I čine kvartarne amonijeve soli i metalni kloridi (MCl_x), smjese tipa II čine kvartarne amonijeve soli i hidrati metalnih klorida ($MCl_x \cdot yH_2O$), smjese tipa III čine kvartarne amonijeve soli i donori vodikove veze (RZ), a smjese tipa IV čine metalni kloridi i donori vodikove veze. Najviše su istraživane eutektičke smjese tipa III koje su se pokazale kao dobra otapala za velik broj različitih tvari. Takve smjese se najčešće dobivaju miješanjem kolin klorida (ChCl), kvartarne amonijeve soli koja se može dobiti ekstrakcijom iz biomase ili sintezom iz fosilnih goriva i nenabijenog donora vodikove veze (primjerice urea, karboksilne kiseline i dr.). Takva smjesa je pri sobnoj temperaturi u tekućem stanju. Slika 6. nam prikazuje vodikovu vezu nastalu u eutektičkoj smjesi između kolin klorida i uree.²⁰



Slika 6. Prikaz vodikove veze nastale u eutektičkoj smjesi između kolin klorida i uree²⁰

U usporedbi s ionskim otapalima proces sinteze eutektičkih smjesa je relativno jednostavan jer obuhvaća miješanje jednog ili više donora vodikove veze s jednim ili više akceptorom vodikove veze u točno određenom omjeru uz zagrijavanje sve dok se ne dobije homogena smjesa koja ne sadrži nečistoće. Na taj način sami možemo kreirati željena svojstva eutektičkih smjesa. Važno je napomenuti da reakcija teče uz stopostotnu konverziju reaktanata. Na slici 7. su prikazane strukture najčešće korištenih donora i akceptora vodikove veze.



Slika 7. Prikazi struktura donora i akceptora vodikove veze koji se najčešće koriste u sintezi eutektičkih smjesa²¹

Također, druge prednosti eutektičkih smjesa dobivenih miješanjem s kolin kloridom u odnosu na ionska otapala su niski troškovi proizvodnje zbog čega se mogu masovno koristiti u industriji, kemijski su inertne u dodiru s vodom, u procesu njihovog dobivanja ne nastaje puno otpada, biorazgradive su, biokompatibilne i netoksične za okoliš te nisu zapaljive.^{15, 18, 21}

2.3.2. Fizikalna svojstva eutektičkih otapala

S obzirom da fizikalna svojstva eutektičkih otapala ovise o rasporedu i organizaciji molekula unutar otapala jasno je da fizikalna svojstva možemo sami kreirati raznim kombinacijama donora i akceptora vodikove veze te podešavanjem njihovog molarnog odnosa.

Gustoća

Gustoća eutektičkih otapala otprilike je 20 % veća od gustoće vode. Gustoća eutektičkih otapala ovisi o samoj organizaciji i rasporedu molekula u otapalu, o slobodnom volumenu, udjelu vode u otapalu te o omjeru donora i akceptora vodikove veze.

Viskoznost

U odnosu na organska otapala većina eutektičkih otapala ima relativno visoku viskoznost pri sobnoj temperaturi ($> 0,1$ Pas). Slobodni volumen i prazni prostori između molekula i iona također utječu na viskoznost. Vodikove veze koje nastaju između komponenti u otapalu bitno smanjuju slobodu kretanja iona. Na viskoznost utječu i elektrostatske i van der Waalsove privlačne sile te temperatura, sastav i udio vode. Reološko ponašanje kapljevine moguće je odrediti iz odnosa smičnog naprežanja, τ o smičnoj brzini, $\dot{\gamma}$.

pH vrijednost

Određivanje pH vrijednosti eutektičkih otapala važno je zbog njihove primjene u različitim katalitičkim reakcijama. pH vrijednost eutektičkih otapala ovisi o prirodi akceptora vodikove veze, a donor vodikove veze utječe na bazičnost smjese¹⁴.

Električna vodljivost

Električna vodljivost je mjera mogućnosti materijala da provodi električni naboj. Ovisi o broju slobodnih iona, njihovoj pokretljivosti i naboju. Između električne vodljivosti i viskoznosti eutektičkih otapala postoji ovisnost, eutektička otapala koja imaju veliku viskoznost istovremeno imaju nisku električnu vodljivost. Budući da viskoznost ovisi o sastavu smjese, može se zaključiti da i na električnu vodljivost možemo utjecati promjenom sastava otapala.¹⁵

3. EKSPERIMENTALNI DIO

3.1. Zadatak

U eksperimentalnom dijelu rada zadatak je bio pripremiti jedanaest nanosuspenzija istih udjela nanočestica $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{CNT}/\text{SiO}_2$ (0,3 vol%) raspršenih u četiri različite eutektičke smjese. Nadalje, odrediti njihova fizikalna svojstva i vremenski period u kojem su pripremljene suspenzije stabilne.

3.2. Materijal

Za pripremu eutektičkih smjesa korišteni su kolin klorid i etilen glikol u omjeru 1: 2,5 (ChCl-EG 1:2,5 uz 0% H_2O), kolin klorid i glicerol u omjeru 1:2 (ChCl-Gly 1:2 uz 0% H_2O), kolin klorid i glukoza u omjeru 2:1 s udjelom vode 30 vol% (ChCl-Glc 2:1 uz 30% H_2O), kolin klorid i jabučna kiselina u omjeru 1:1 s udjelom vode 30 vol% (ChCl-Ma 1:1 uz 30% H_2O).

Tablica 3. Prikaz korištenih eutektičkih smjesa

DES	Oznaka	Maseni omjer komponenti	$w_{\text{H}_2\text{O}}$, %
kolin klorid:etilen glikol	ChCl:EG	1:2,5	0
kolin klorid:glicerol	ChCl:Gly	1:2	0
kolin klorid:glukoza	ChCl:Glc	2:1	30
kolin klorid:jabučna kiselina	ChCl:Ma	1:1	30

3.2.1. Kolin klorid

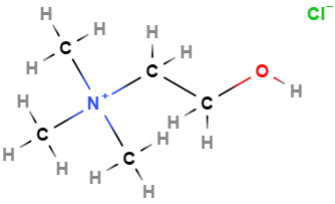
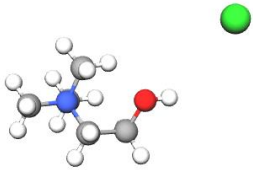
Kolin klorid (2-hidroksi-*N,N,N*-trimetiletanamonijev klorid) je kvartarna amonijeva sol koja u vodi disocira na pozitivno nabijen *kolin* ili *N,N,N*- trimetiletanolamonijev kation i negativno nabijen kloridni anion. Kao čista tvar, bijela je kristalna krutina, a kao vodena otopina je bezbojna kapljevina. Vrlo dobro se otapa u vodi, a tlak para je vrlo nizak. Važno svojstvo kolin klorida je njegova biorazgradivost - unutar 14 dana razgradi se gotovo 93%. Industrijski se dobiva u reakciji etilen-oksida, klorovodične kiseline i trimetilamina pod tlakom pri sobnoj temperaturi (Slika 8.).



Slika 8. Prikaz kemijske reakcije nastajanja kolin klorida ²²

Svoju primjenu je našao u stočarstvu još od 1930. godine gdje se koristi kao aditiv u hrani za životinje. Vrlo mali udio proizvedenog kolin klorida se koristi u sredstvima za regulaciju rasta biljaka. Provedena istraživanja na ljudima i životinjama pokazala su da kolin klorid nema mutagena svojstva, niti uzrokuje oštećenje na DNA molekuli.²³

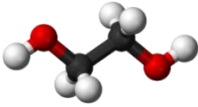
Tablica 4. Prikaz fizikalnih svojstava kolin klorida

Molekulska formula	C₅H₁₄ClNO
Strukturna formula	
Model sastavljen od kuglica i štapića	
Molarna masa	139.63 g/mol
Talište	247°C
Gustoća	1,1 g/cm ³
Tlak para (pri 25°C)	6.57 · 10 ⁻⁸ Pa
Topljivost u vodi	vrlo topljiv (> 650 g/l)

3.2.2. Etilen glikol

Etilen glikol (monoetilen-glikol ili 1,2-etandiol) je dvovalentni alkohol čija je strukturna formula HO-CH₂-CH₂-OH. Za razliku od etanola, ima dvije hidroksilne skupine. Koristi se kao antifriz u automobilima jer snižava ledište vode. Također služi kao otapalo te se koristi u proizvodnji eksploziva i polimernih materijala. Vrlo je otrovna tekućina, pa se danas sve više nastoji zamijeniti drugim manje otrovnim tvarima.²⁴

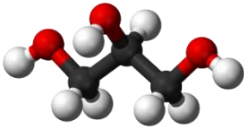
Tablica 5. Prikaz fizikalnih svojstava etilen glikola

Molekulska formula	C₂H₆O₂
Strukturna formula	$\begin{array}{c} \text{H} \quad \text{H} \\ \quad \\ \text{HO}-\text{C}-\text{C}-\text{OH} \\ \quad \\ \text{H} \quad \text{H} \end{array}$
Model sastavljen od kuglica i štapića	
Molarna masa	62,07 g/mol
Gustoća	1,1132 g/cm ³
Ledište	-12,9 °C
Vrelište	197,3 °C

3.2.3. Glicerol

Glicerol (propan-1,2,3-triol) je najjednostavniji alkohol s tri hidroksilne skupine čija je strukturna formula CH₂OH-CHOH-CH₂OH. Sirupasta je, higroskopna, gusta i prozirna tekućina, bez izrazitog mirisa. Sudjeluje u izgradnji biološke membrane, a s masnim kiselinama tvori estere-gliceride od koji se sastoje prirodne masti i ulja. Nusprodukt je u proizvodnji sapuna.²⁴

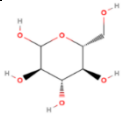
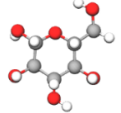
Tablica 6. Prikaz fizikalnih svojstava glicerola

Molekulska formula	C₃H₈O₃
Strukturna formula	$\begin{array}{c} \text{H} \quad \text{H} \quad \text{H} \\ \quad \quad \\ \text{H}-\text{C}-\text{C}-\text{C}-\text{H} \\ \quad \quad \\ \text{OH} \text{OH} \text{OH} \end{array}$
Model sastavljen od kuglica i štapića	
Molarna masa	92,09 g/mol
Gustoća	1,261 g/cm ³
Talište	17,8 °C
Vrelište	290 °C

3.2.4. Glukoza

Glukoza je bijela kristalna tvar, slatka okusa, dobro topljiva u vodi. Ona je najrasprostranjeniji monosaharid u prirodi. U slobodnom stanju pojavljuje se u voćnim sokovima, medu i krvi, a kao dio složenih ugljikohidrata možemo je pronaći u škrobu, glikogenu ili celulozi. U prirodi se nalazi kao aldoheksosa, molekula glukoze koja ima D-konfiguraciju. Fiziološki je vrlo važna jer se njezinom razgradnjom oslobađa energija potrebna za cjelokupni rad živog organizma.

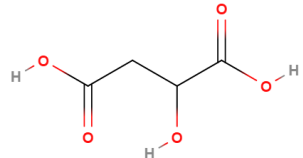
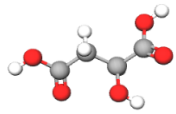
Tablica 7. Prikaz fizikalnih svojstava glukoze

Molekulska formula	C₆H₁₂O₆
Strukturna formula	
Model sastavljen od kuglica i štapića	
Molarna masa	180,16 g/mol
Gustoća	1,54 g/cm ³
Talište	146°C

3.2.5. Jabučna kiselina

Jabučna kiselina je dikarboksilna kiselina koja se nalazi u svim živim organizmima. Prisutna je u kiselom voću i koristi se kao aditiv. Topljiva je u vodi i alkoholu, a soli i esteri jabučne kiseline nazivaju se malati. Prvi puta iz jabučnog soka izolirao ju je švedski kemičar Carl Wilhelm Scheele 1785. godine.

Tablica 8. Prikaz fizikalnih svojstava jabučne kiseline

Molekulska formula	C₄H₆O₅
Strukturna formula	
Model sastavljen od kuglica i štapića	
Molarna masa	134,09 g/mol
Fizikalno stanje	bijela kristalična tvar
Gustoća	1,609 g/cm ³
Talište	130 °C
Topljivost u vodi	558 g/l

3.2.6. Nanočestice Al₂O₃

Nanočestice koje su korištene u pripremi suspenzija, komercijalnog naziva *AEROXIDE Alu C* proizvođača *Evonik Industries* su fine čestice čistog aluminijevog oksida (Al₂O₃), velike specifične površine, visoke čistoća, niskog udjela vode, visoke toplinske i kemijske stabilnosti.

3.2.7. CNT - ugljikove nanocjevčice

Ugljikova nanocjevčica je alotropska modifikacija ugljika otkrivena 1991. u obliku lista grafita savinutog u cilindar vrlo malog promjera. Karakteristična svojstva ugljikovih nanocjevčica su velika čvrstoća i tvrdoća, veća elastičnost u odnosu na metale i ugljična vlakna, vrlo velika toplinska i električne vodljivosti i temperaturne stabilnosti. Proizvođač korištenih ugljikovih nanocjevčica je *Sigma Aldrich*.

3.2.8. Nanočestice SiO₂

Nanočestice koje su korištene u pripremi suspenzija, komercijalnog naziva *AREOSIL 90* proizvođača *Evonik Industries* su fine čestice čistog silicijevog dioksida (SiO₂), neporozne su, velike specifične površine i velike čvrstoće. Proizvode se postupkom pirolize u plamenu iz silicijevog tetraklorida ili kvarcnog pijeska.

Tablica 9. Usporedni prikaz fizikalnih svojstava korištenih nanočestica

Svojstva i mjerna jedinica	Al ₂ O ₃	CNT	SiO ₂
Specifična površina (BET), m ² /g	100 ±15	>40	90 ±15
Veličina čestica, nm	<50	<50	<50
Gustoća, g/cm ³	3,89	2,10	2,20
pH	4,5-6,0	/	3,7-4,7

3.3. Priprema nanosuspenzija

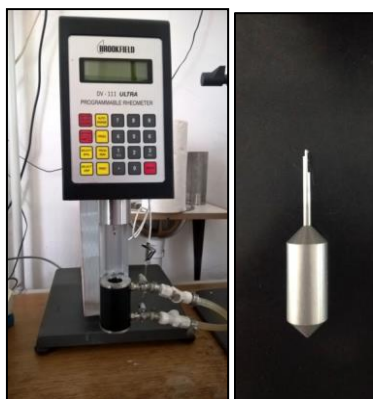
U eksperimentalnom dijelu rada pripravljene su nanosuspenzije eutektičkih otapala s 0,3 % volumnog udjela nanočestica Al_2O_3 , SiO_2 i CNT. Nanočestice su raspršene pomoću ultrazvučnog homogenizatora *Bandelin sonoplus HD 3200* (Slika 9.) snage 200 W s mogućnošću promjene amplitude u rasponu od 10 do 40 %. U uzorak definirane mase eutektičkog otapala i nanočestica, prethodno izmiješan staklenim štapićem, uronjena je ultrazvučna sonda tipa TT 13. Na uzorak se djelovalo ultrazvučnim valovima amplitude 20 % u vremenu od 10 minuta. Nakon raspršivanja nanočestica ultrazvukom, uzorak se stavlja u epruvetu, pričvršćuje na stalak u uspravni položaj te se tijekom nekoliko dana prati stabilnost pripremljene suspenzije. Stabilnost se prati vizualnom provjerom. U slučaju nestabilnosti suspenzije jasno se može uočiti taloženje nanočestica.



Slika 9. Ultrazvučni homogenizator *Bandelin sonoplus HD 3200* ²⁴

3.3.1. Određivanje viskoznosti nanosuspenzija

Za određivanje dinamičke viskoznosti, η koristi se rotacijski viskozimetar. S obzirom da je viskoznost reološko svojstvo nazivamo ga još i reometar. Za mjerenje je korišten model *Brookfield reometar DV – III ULTRA* (Slika 10a) s koncentričnim vretenom *SC4-27* (Slika 10b).



Slika 10. a) Rotacijski viskozimetar *Brookfield DV – III ULTRA*, b) vreteno *SC4-21*

Mjerenje se obavlja na način da se rotacijsko tijelo uranja u fluid, a obrada izmjerenih podataka se vrši putem računalnog programa *Rheocalc 3.2.* povezanog s viskozimetrom. Takvim mjerenjem dobije se ovisnost smičnog naprezanja, τ o smičnoj brzini, $\dot{\gamma}$ pri maksimalnoj smičnoj brzini od 182 s^{-1} . Iz te ovisnosti dobijemo reološki model ponašanja suspenzije i njezinu viskoznost. Određivanje viskoznosti nanosuspenzije je provedeno pri temperaturama 15, 25, 35, 45 i 55°C . Za podešavanje i održavanje temperature suspenzije koristi se termostat s vodom, model *F12 Julabo*.

3.3.2. Mjerenje gustoće nanosuspenzija

Gustoća nanosuspenzija mjerena je ručnim digitalnim uređajem za mjerenje gustoće, *METTLER TOLEDO Densito 30PX* (Slika 11.). Mjerenje se obavlja uranjanjem cjevčice za uzorkovanje u nanosuspenziju i povlačenjem uzorka u mjerni dio uređaja. Nakon stabilizacije moguće je očitati izmjerenu vrijednost gustoće. Kako bi se odredila točna vrijednost gustoće za svaki uzorak mjerenje se provodi tri puta. Gustoće su mjerene pri sobnoj temperaturi.



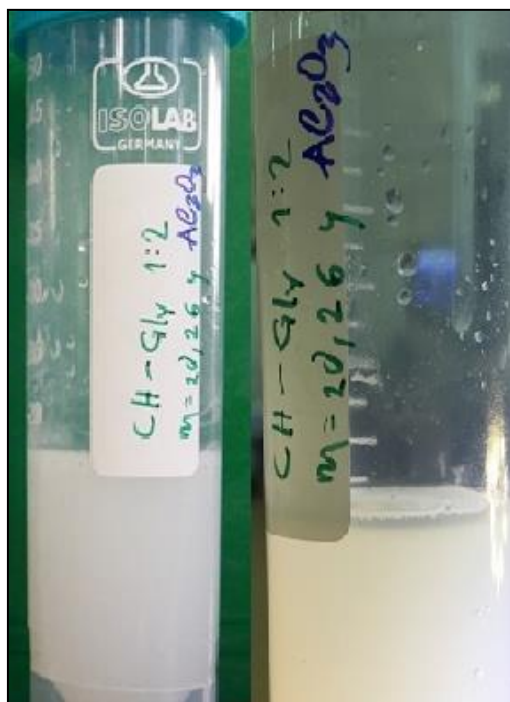
Slika 11. Uređaj za mjerenje gustoće kapljevine *METTLER TOLEDO Densito 30PX*

4. REZULTATI

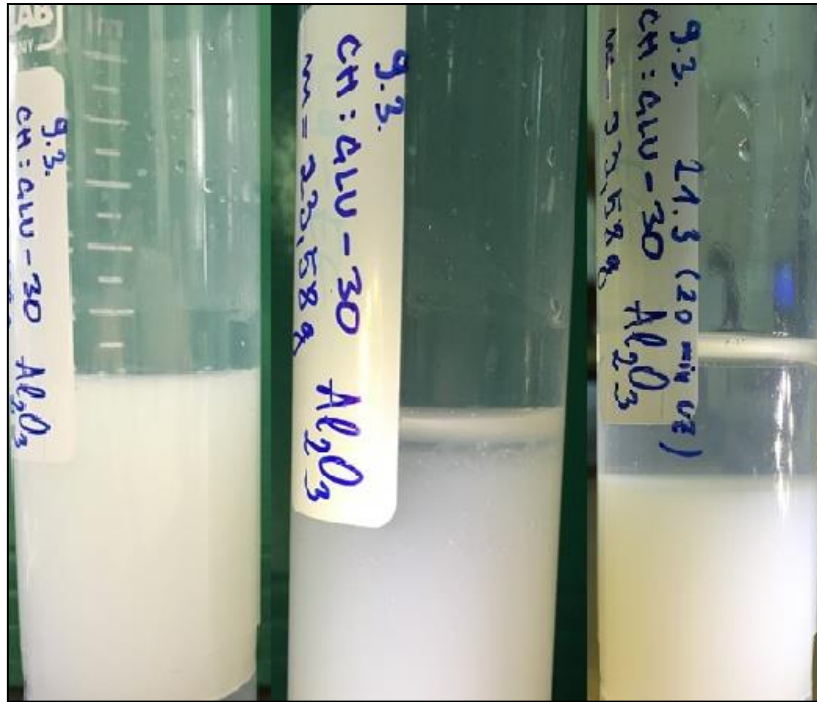
4.1. Praćenje stabilnosti nanosuspenzija



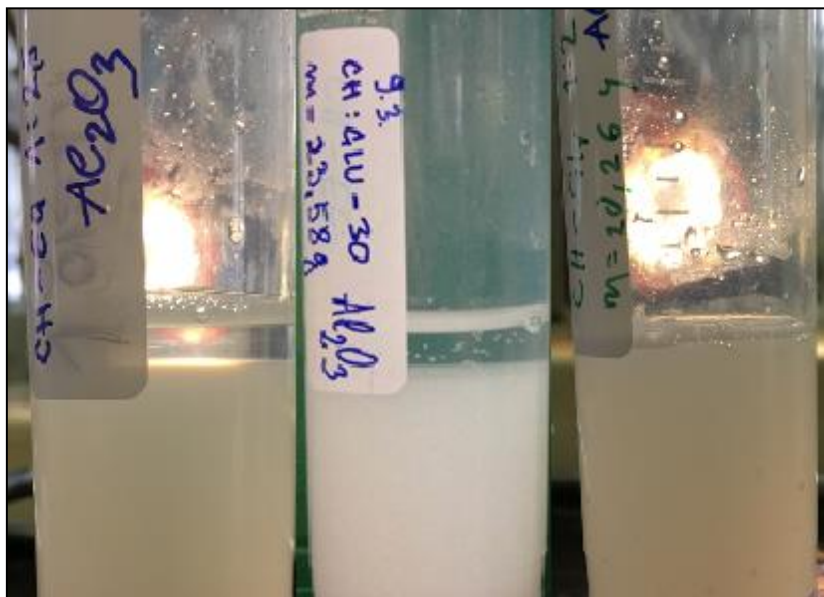
Slika 12. Praćenje stabilnosti suspenzije ChCl:EG s nanočesticama Al_2O_3 (0,3vol%) na dan pripreme, prvo jasno uočavanje taloga i osmi dan nakon uočavanja taloga



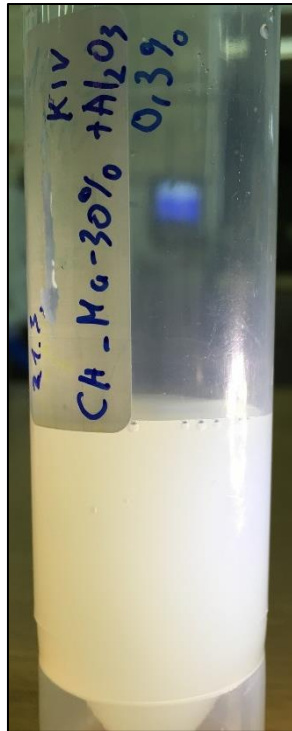
Slika 13. Praćenje stabilnosti suspenzije ChCl:Gly s nanočesticama Al_2O_3 (0,3vol%) na dan pripreme i prvo jasno uočavanje taloga



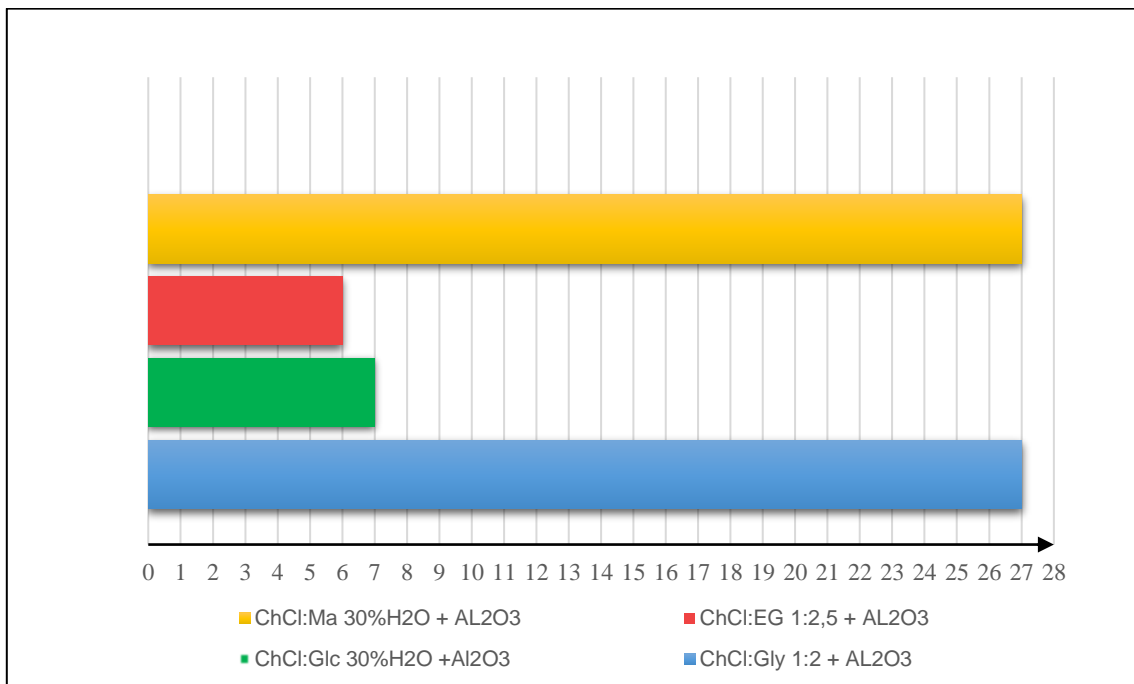
Slika 14. Praćenje stabilnosti suspenzije ChCl:Glc 30% H₂O s nanočesticama Al₂O₃ (0,3vol%) na dan pripreme, prvo jasno uočavanje taloga i sedmi dan nakon uočavanja taloga



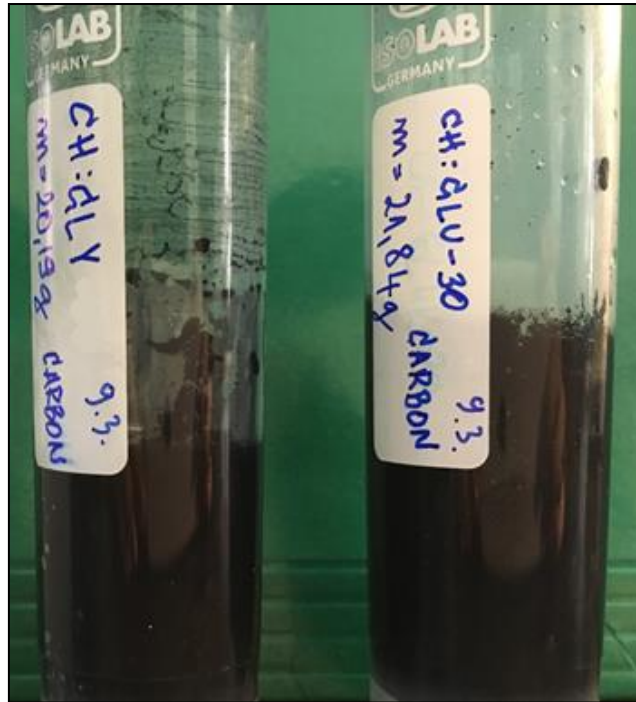
Slika 15. Usporedba suspenzija ChCl:EG, ChCl:Glc 30% H₂O i ChCl:Gly s nanočesticama Al₂O₃ (0,3vol%)



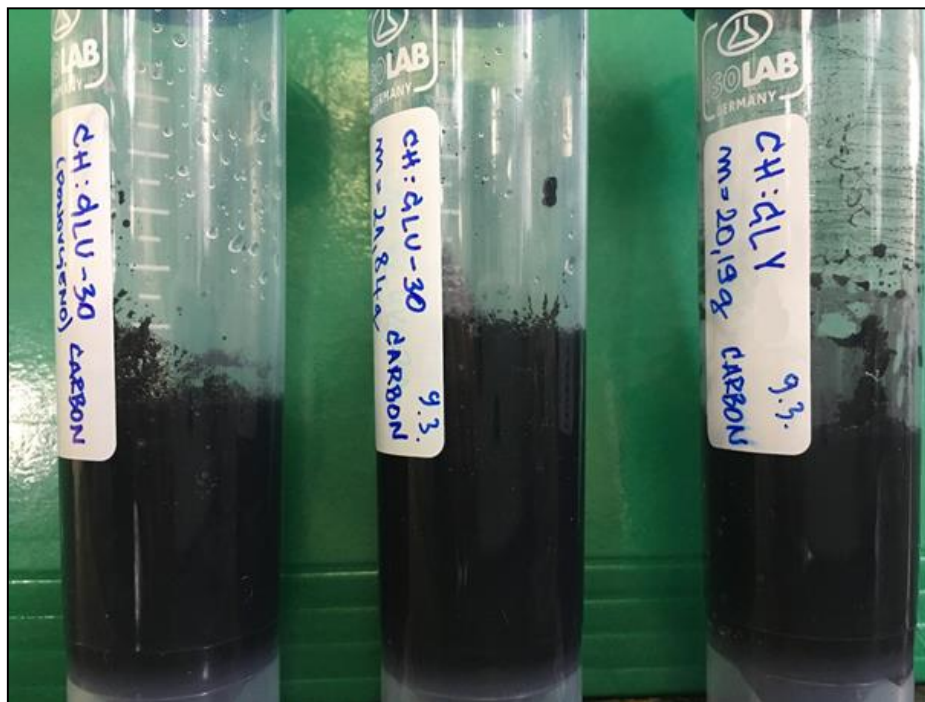
Slika 16. Suspenzija ChCl:Ma 30% H₂O s nanočesticama Al₂O₃ (0,3%)



Slika 17. Grafički prikaz stabilnosti suspenzija s Al₂O₃ nanočesticama, izraženo u danima



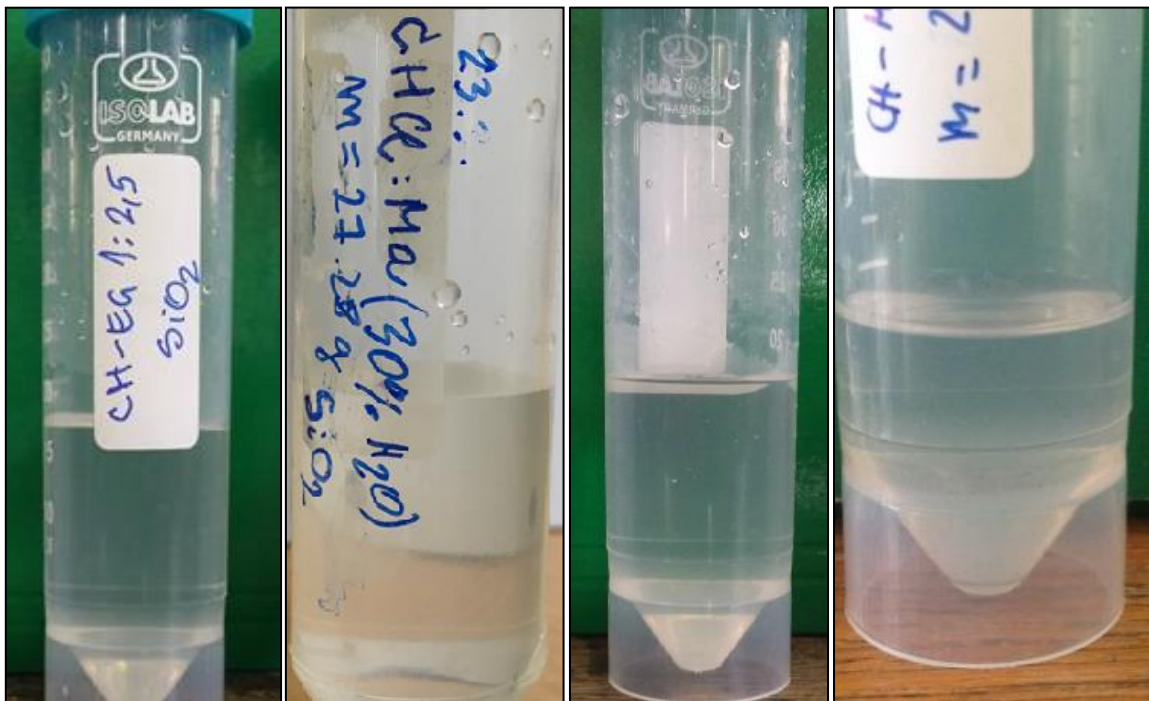
Slika 18. Nanosuspenzije ChCl:Gly i ChCl:Glc 30% H₂O s ugljikovim nanocjevčicama volumnog udjela 0,3%



Slika 19. Nanosuspenzije ChCl:Gly i ChCl:Glc 30% H₂O s ugljikovim nanocjevčicama volumnog udjela 0,3% nakon jednog dana, ponovno pripremljena suspenzija ChCl Glc 30% H₂O s ugljikovim nanocjevčicama volumnog udjela 0,1%

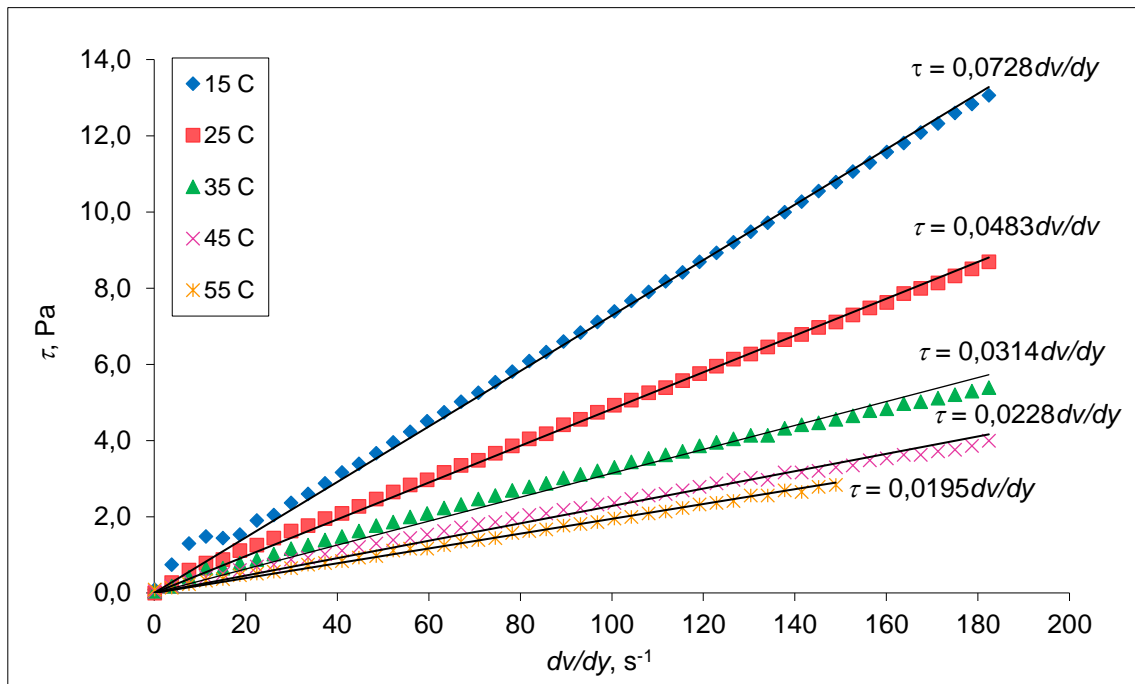


Slika 20. Suspenzija ChCl:Ma 30% H₂O s nanočesticama CNT volumnog udjela 0,3%

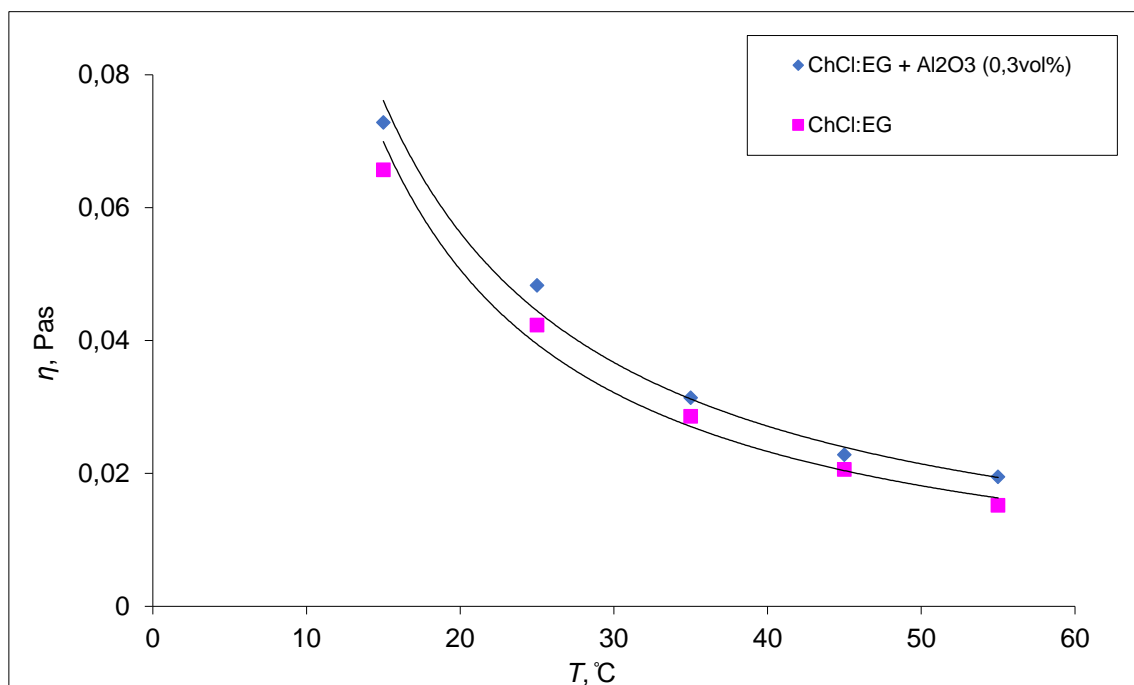


Slika 21. Suspenzije dobivene raspršivanjem nanočestica SiO₂ u ChCl:EG, ChCl:Ma 30% H₂O, ChCl:Glc 30% H₂O i ChCl:Gly (s lijeva na desno).

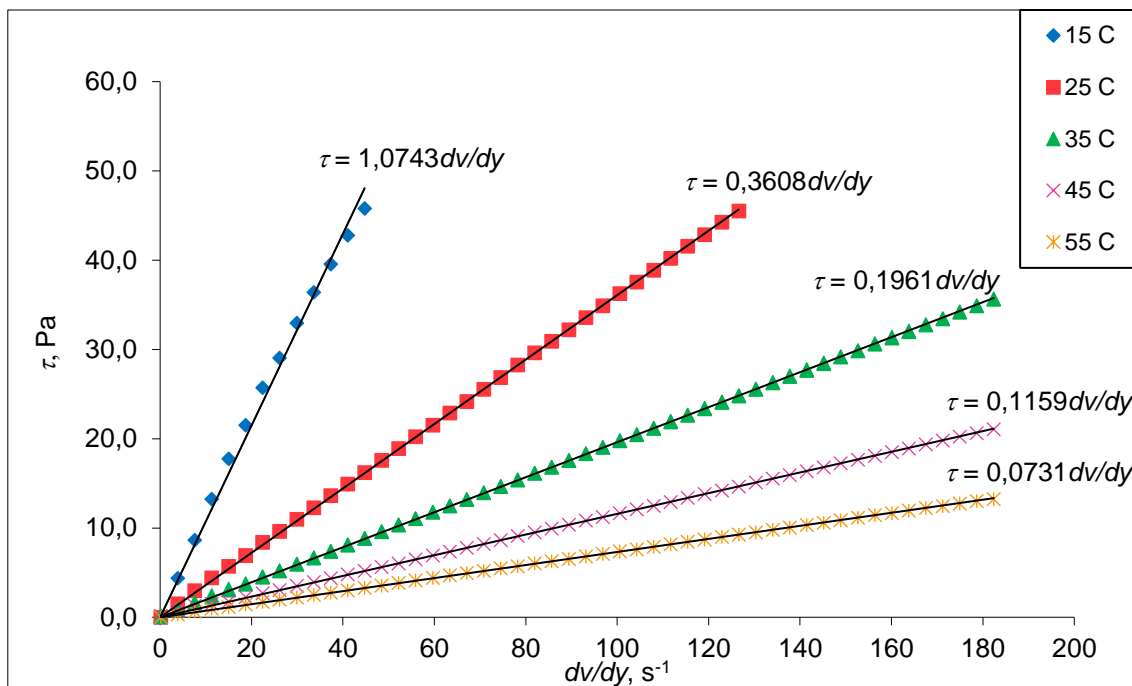
4.2. Određivanje viskoznosti eutektičkog otapala i nanosuspenzija



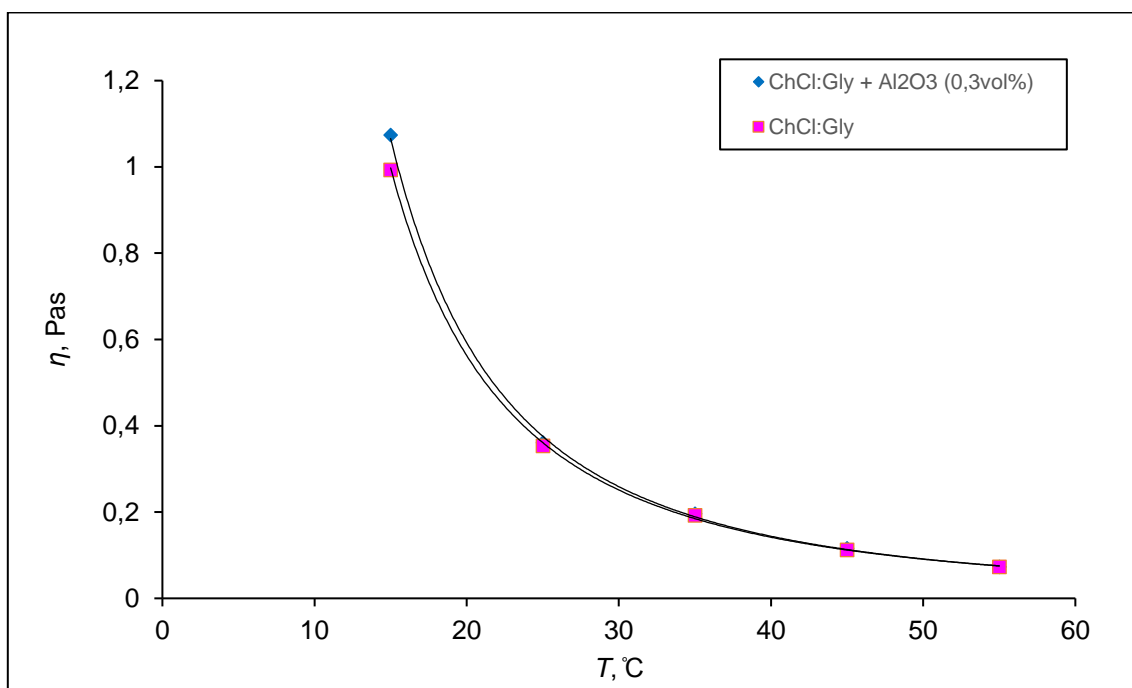
Slika 22. Dijagram ovisnosti promjene smičnog napreznja, τ s promjenom smične brzine, dv/dy za nanosuspenziju ChCl:EG 1:2,5 0% H₂O s Al₂O₃ nanočesticama 0,3 vol% pri različitim temperaturama.



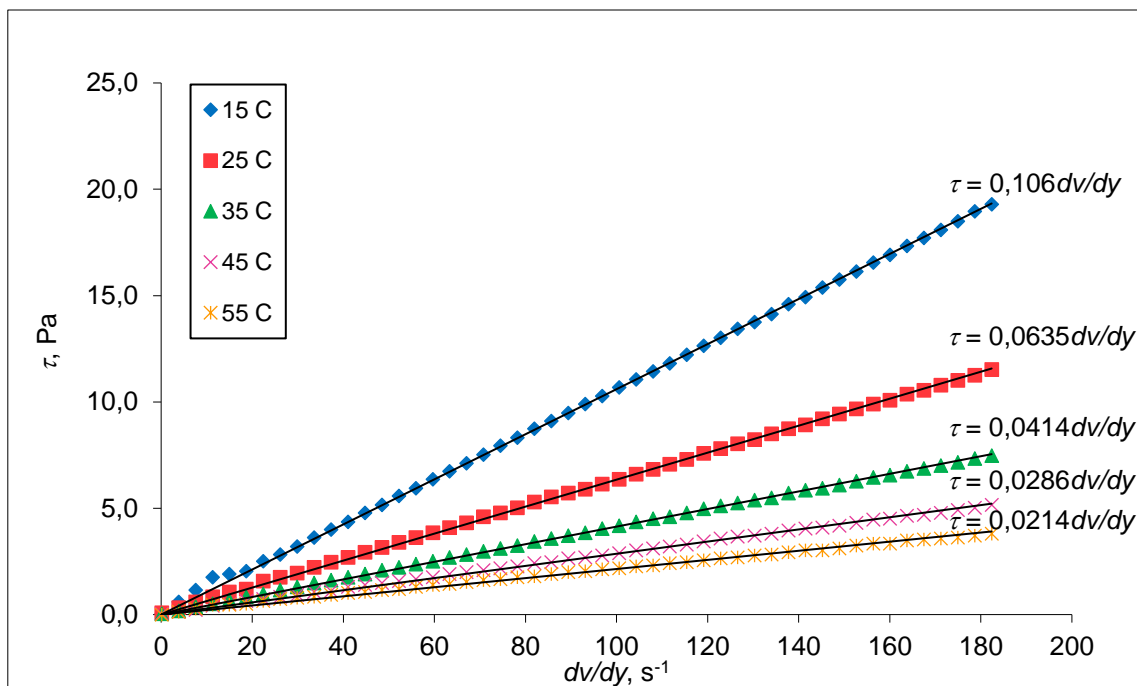
Slika 23. Dijagram prikazuje promjenu viskoznosti nanosuspenzije ChCl:EG 1:2,5 0% H₂O + Al₂O₃ (0,3 vol%) s temperaturom.



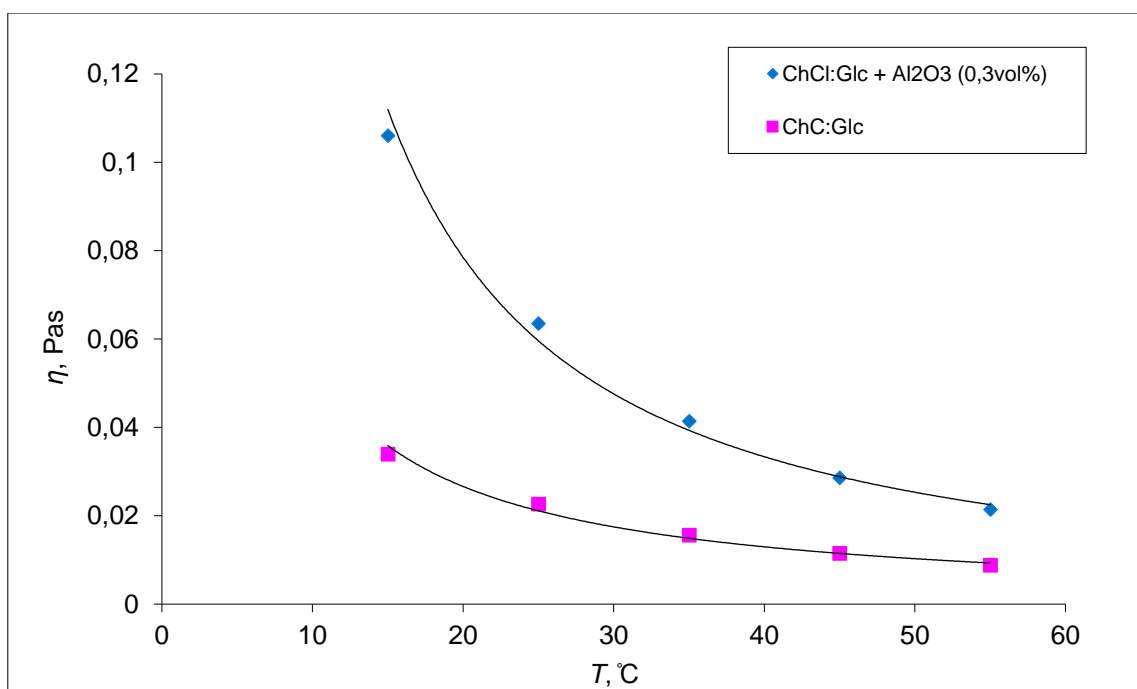
Slika 24. Dijagram ovisnosti promjene smičnog naprezanja, τ s promjenom smične brzine, dv/dy za nanosuspenziju ChCl:Gly 1:2 0% H_2O s Al_2O_3 nanočesticama 0,3 vol% pri različitim temperaturama.



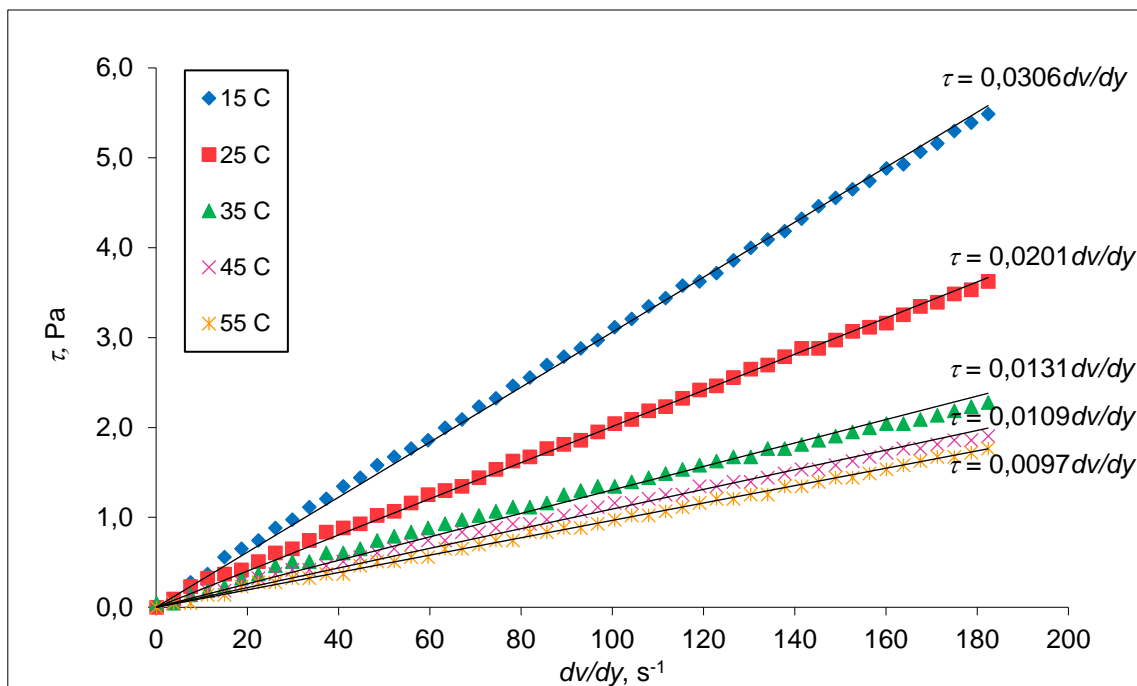
Slika 25. Dijagram prikazuje promjenu viskoznosti nanosuspenzije ChCl:Gly 1:2 0% H_2O + Al_2O_3 (0,3vol%) s temperaturom.



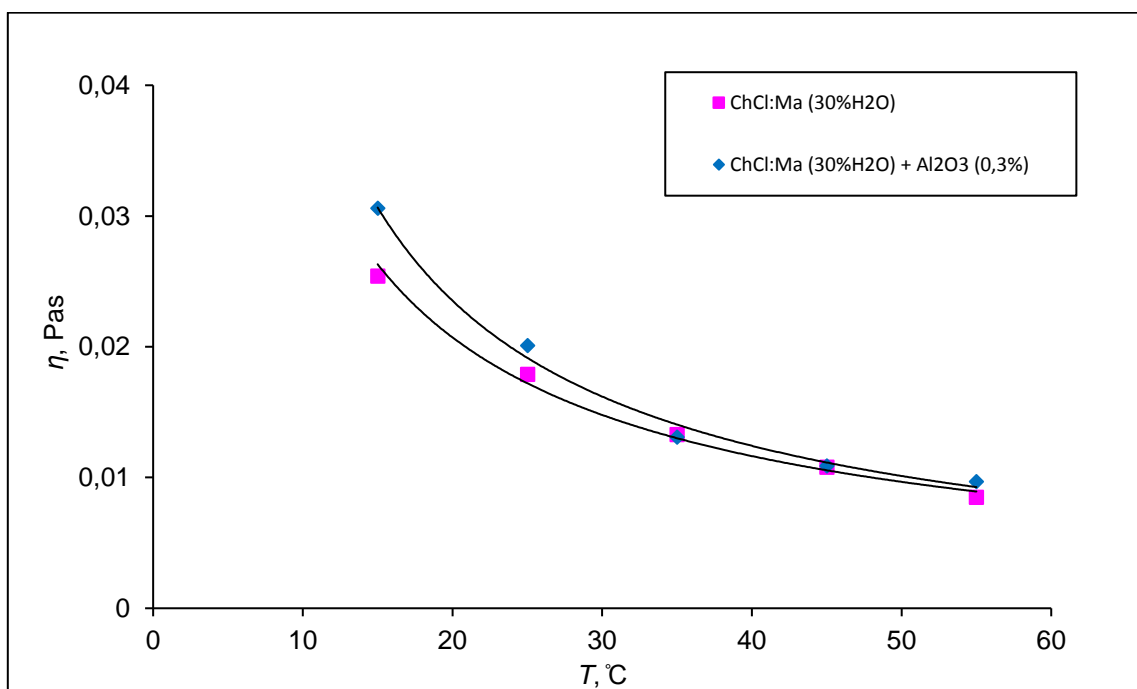
Slika 26. Dijagram ovisnosti promjene smičnog naprezanja, τ s promjenom smične brzine, dv/dy za nanosuspenciju ChCl:Glc 2:1 30% H_2O s Al_2O_3 nanočesticama 0,3 vol% pri različitim temperaturama.



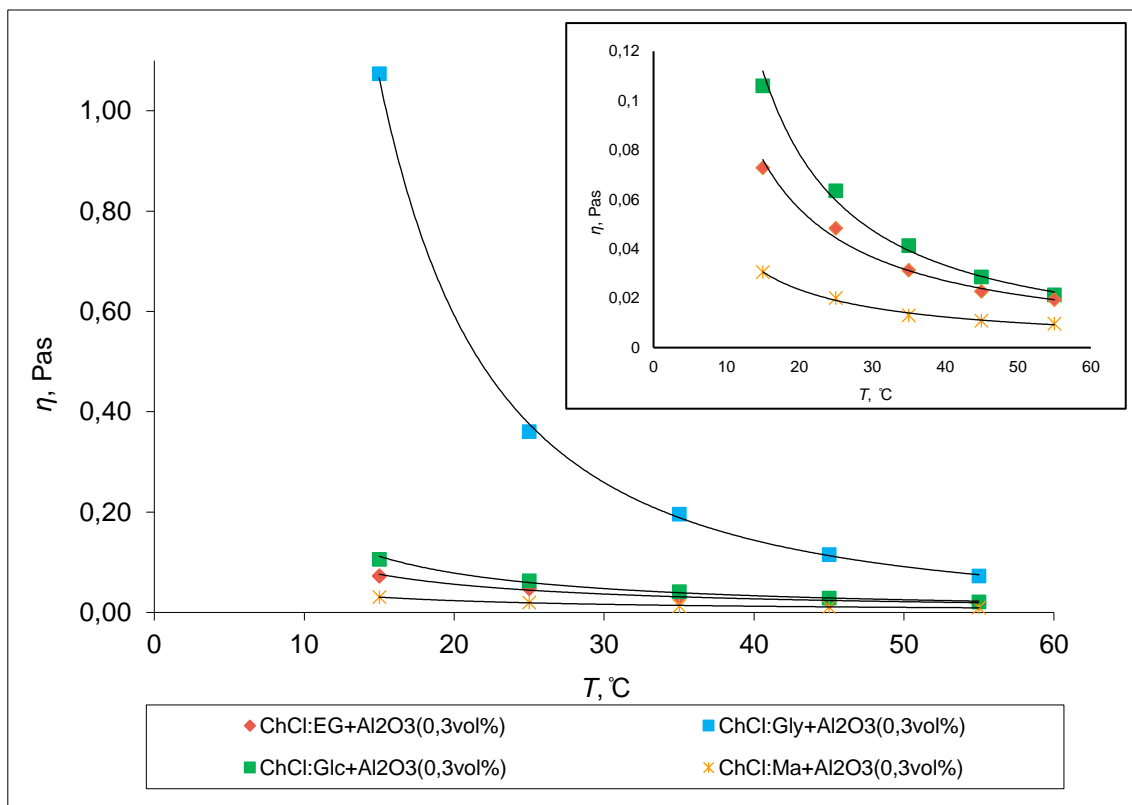
Slika 27. Dijagram prikazuje promjenu viskoznosti nanosuspencije ChCl:Glc 2:1 30% H_2O + Al_2O_3 (0,3vol%) s temperaturom.



Slika 28. Dijagram ovisnosti promjene smičnog napreznja, τ s promjenom smične brzine, dv/dy za nanosuspenziju ChCl:Ma 1:1 30% H_2O s Al_2O_3 nanočesticama 0,3 vol% pri različitim temperaturama.



Slika 29. Dijagram prikazuje promjenu viskoznosti nanosuspenzije ChCl:Ma 1:1 30% H_2O + Al_2O_3 (0,3vol%) s temperaturom.



Slika 30. Dijagram prikazuje usporedbu viskoznosti s temperaturom za pripravljene nanosuspenzije s Al₂O₃ nanočesticama volumnog udjela 0,3%.

Tablica 10. Prikaz promjene viskoznosti u odnosu na bazno eutektičko otapalo za pripravljene nanosuspenzije pri 25°C, izraženo u postotcima

Nanosuspenzija	$\Delta\eta$, %
ChCl:EG 1:2,5 0% H ₂ O + Al ₂ O ₃	14,18
ChCl:Gly 1:2 0% H ₂ O + Al ₂ O ₃	1,94
ChCl:Glc 2:1 30% H ₂ O + Al ₂ O ₃	180,91
ChCl: Ma 2:1 30 H ₂ O + Al ₂ O ₃	12,29

Tablica 11. Prikaz izmjerenih gustoća DES-ova pri 25 °C

DES	ρ g/cm ³
ChCl:EG 1:2,5 0% H ₂ O	1,1224
ChCl:Gly 1:2 0% H ₂ O	1,1745
ChCl:Glc 2:1 30% H ₂ O	1,1760
ChCl:Ma 1:1 30% H ₂ O	1,1910

Tablica 12. Prikaz izmjerene gustoće nanosuspenzija pri 25°C

Nanosuspenzija	ρ g/cm ³
ChCl:EG 1:2,5 0% H ₂ O + Al ₂ O ₃	1,1309
ChCl:Gly 1:2 0% H ₂ O + Al ₂ O ₃	1,2046
ChCl:Glc 2:1 30% H ₂ O + Al ₂ O ₃	1,1802
ChCl:Ma 1:1 30% H ₂ O + Al ₂ O ₃	*
ChCl:EG 1:2,5 0% H ₂ O + SiO ₂	*
ChCl:Ma 1:1 30% H ₂ O + SiO ₂	*
ChCl:Gly 1:2 0% H ₂ O + CNT	*
ChCl:Glc 2:1 30% H ₂ O + CNT	*

*Gustoću nije bilo moguće izmjeriti postojećom aparaturom

Tablica 13. Prikaz promjene gustoće u odnosu na bazno eutektičko otapalo za pripremljene nanosuspenzije pri 25°C, izraženo u postocima

Nanosuspenzija	$\Delta\rho$, %
ChCl:EG 1:2,5 0% H ₂ O + Al ₂ O ₃	0,76
ChCl:Gly 1:2 0% H ₂ O + Al ₂ O ₃	2,56
ChCl:Glc 2:1 30% H ₂ O + Al ₂ O ₃	0,36

5. RASPRAVA

Kako bismo ispitali stabilnost nanosuspenzija u eutektičkim smjesama u ovom radu ispitivana su fizikalna svojstva jedanaest nanosuspenzija koje su dobivene raspršivanjem nanočestica aluminijevog oksida, silicijevog oksida i ugljikovih nanocjevčica u četiri različite eutektičke smjese. Volumni udio raspršenih nanočestica u suspenzijama i iznosi 0,3% ili 0,1%.

Četiri eutektičke smjese gdje je kolin klorid korišten kao akceptor vodikove veze, a etilen glikol, glicerol, glukoza, odnosno jabučna kiselina kao donori vodikove veze korištene su kao medij za raspršivanje nanočestica. Smjese su pripravljene u određenim molarnim omjerima (Tablica 3.) te ovisno o viskoznosti s 30 mas% vode. Prije raspršivanja pripravljene eutektičke smjese su bezbojne kapljevine.

Kako bi se dobila stabilna i homogena nanosuspenzija korišten je ultrazvučni homogenizator pomoću kojeg smo raspršili nanočestice u eutektičkim smjesama. Svaka nanosuspenzija izložena je 10-minutnom djelovanju ultrazvuka, snage 200 W i pri frekvenciji 20 kHz.

Stabilnost pripremljenih nanosuspenzija ispitivala se svakodnevnim vizualnim promatranjem odnosno fotografiranjem i vođenjem bilježaka (Slike 12.-16. i 18.-21.). Suspenzije su se promatrale u prozirnim kivetama pri sobnoj temperaturi. Način na koji se pratila stabilnost bio je uočiti prvu jasnu pojavu odvajanja taloga čestica od bazne otopine. Pojava granice taloženja znači da je došlo do sedimentacije nanočestica te da suspenzija više nije stabilna. Najkraće vrijeme promatranja suspenzije trajalo je šest dana, a najduže dvadeset i sedam dana.

- Nanosuspenzija kolin klorida i etilen glikola u omjeru 1:2,5 s nanočesticama Al_2O_3 volumnog udjela 0,3% pripravljena je 25.02.2016., a prva jasna pojava taloženja nanočestica uočena je 6 dana nakon pripreme (Slika 12.).
- Nanosuspenzija kolin klorida i glicerola u omjeru 1:2 s nanočesticama Al_2O_3 volumnog udjela 0,3% pripravljena je 25.02.2016, a prva jasna pojava taloženja nanočestica uočena je 27 dana nakon pripreme (Slika 13.).
- Nanosuspenzija kolin klorida i glukoze sa udjelom vode 30% i s nanočesticama Al_2O_3 volumnog udjela 0,3% pripravljena je 09.03.2016, a prva jasna pojava taloženja nanočestica uočena je 7 dana nakon pripreme (Slika 14.).

Na slici 15. prikazane su sve tri pripravljene nanosuspenzije 12 dana nakon pripreme. Vidljivo je da kod suspenzije kolin klorida i glicerola s nanočesticama Al_2O_3 nema pojave taloga što

znači da je suspenzija stabilna, dok istovremeno kod suspenzija kolin klorida i etilen glikola s Al_2O_3 nanočesticama i kolin klorida i glukoze (30% H_2O) i Al_2O_3 nanočesticama se vidi pojava taloženja. Razlike u visini taloga su vrlo male.

Nanosuspenzija kolin klorida i jabučne kiseline (30% H_2O) s nanočesticama Al_2O_3 volumnog udjela 0,3% pripremljena je 23.03.2016, a prva jasna pojava taloženja nanočestica uočena je 27. dana nakon pripreme (Slika 16.).

Na slici 17. grafički je prikazano vrijeme stabilnosti suspenzija s Al_2O_3 nanočesticama, izražena u danima.

- Nadalje, pripremljene su nanosuspenzije raspršivanjem ugljikovih nanocjevčica volumnog udjela 0,3% u smjesi kolin klorida i glicerola te u smjesi kolin klorida i glukoze (30% H_2O). Kako su ugljikove nanocjevčice crne boje, u pripremljenim suspenzijama nije bilo moguće uočiti granicu razdvajanja u suspenzijama (Slika 18.) Zbog toga su ugljikove nanočestice ponovno raspršene u ChCl:Glc 2:1 30% H_2O , ali ovog puta s manjim volumnim udjelom od 0,1%. Ni takvoj suspenziji nije bilo moguće odrediti stabilnost. Na slici 19. su prikazane sve tri navedene suspenzije.
- Na slici 20. prikazana je suspenzija dobivena raspršivanjem ugljikovih nanocjevčica volumnog udjela 0,3% u smjesi kolin klorida i jabučne kiseline (30% H_2O). Dobivena nanosuspenzija je također bila obojana i s vremenom se nisu mogle uočiti promjene.
- Na slici 21. prikazane su suspenzije dobivene raspršivanjem nanočestica SiO_2 u smjesi kolin klorida i etilen glikola, kolin klorida i jabučne kiseline s udjelom vode 30%, kolin klorida i glukoze s udjelom vode 30% i u smjesi kolin klorida i glicerola. Nanočestice SiO_2 su prozirne te ukoliko se dobro rasprše u eutektičkm otapalu, pripremljena suspenzija je prozirna. Ni u ovom slučaju nije bilo moguće odrediti stabilnost suspenzije vizualnim promatranjem. Stabilnost takvih suspenzija može se pratiti mjerenjem zeta potencijala ili promatranjem nanosuspenzije na svjetlosnom mikroskopu pod velikim povećanjem.

Pomoću reometra i s njim povezanog računalnog programa dobivene su ovisnosti smičnog naprezanja, τ o smičnoj brzini, $\dot{\gamma}$, prikazane reološkim dijagramima za temperaturno područje 15 do 55°C za svaku pojedinu nanosuspenziju dobivenu raspršivanjem Al_2O_3 (Slike 22., 24., 26. i 28.). S obzirom na linearnu ovisnost smičnog naprezanja o smičnoj brzini, vidljivo je da su pripremljene suspenzije Newtonski fluidi. Iz grafičkih prikaza ovisnosti viskoznosti o temperaturi za navedene suspenzije te čiste eutektičke smjese koje također pokazuju Newtonsko ponašanje na slikama 23., 25., 27. i 29. vidljivo je da se povećanjem temperature

viskoznost nanosuspencije i čistih eutektičkih otapala smanjuje. Takva ovisnost vrijedi kod svih pripremljenih nanosuspencija. Također, na istim slikama vidljivo je da je viskoznost nanosuspencija veća u odnosu na viskoznost baznih eutektičkih otapala. Iako je trend povećanja viskoznosti za sve pripremljene nanosuspencije u odnosu na čiste eutektičke smjese vidljiv (Slike 23., 25., 27. i 29.), taj trend nije jednako izražen za sve nanosuspencije. Nanosuspencija dobivena raspršivanjem Al_2O_3 u ChCl:Gly (Slika 25.) ima gotovo istu viskoznost kao i baza u kojoj je pripremljena. Malo povećanje vidljivo je za suspenziju dobivenu raspršivanjem nanočestica u otapalu $\text{ChCl:Ma 1:1 30\%H}_2\text{O}$. Može se reći da se pripremom stabilne suspenzije (pri niskim koncentracijama) viskoznost ne mijenja ili vrlo malo mijenja. Na slici 30. vidimo usporedni grafički prikaz ovisnosti viskoznosti o temperaturi za navedene suspenzije. Najveću viskoznost ima suspenzija ChCl:Gly 1:2 s nanočesticama Al_2O_3 zbog jakih vodikovih veza koje nastaju između kolin klorida i glicerola i na taj način smanjuju slobodu kretanja iona unutar otapala. Znatno nižu viskoznost imaju suspenzije $\text{ChCl:Glc 2:1 30\%H}_2\text{O}$, ChCl:EG 1:2,5 i $\text{ChCl:Ma 30\% H}_2\text{O}$ s nanočesticama Al_2O_3 zbog fizikalnih svojstava i slabijih vodikovih veza. Viskoznost nanosuspencije dobivene u otapalu ChCl:Gly je veća u odnosu na viskoznost nanosuspencije u otapalu ChCl:EG zbog toga što glicerol u svojoj strukturi ima tri -OH skupine, a etilen glikol dvije -OH skupine i tako stvara jače vodikove veze u reakciji sa kolin kloridom. Najveće povećanje viskoznosti u odnosu na bazno eutektičko otapalo izmjereno pri sobnoj temperaturi (25°C) pokazuje nanosuspencija dobivena raspršivanjem nanočestica Al_2O_3 u smjesi kolin klorida i glukoze s udjelom vode 30%. To povećanje iznosi 180% što znači da se viskoznost u dobivenoj nanosuspenciji povećala za gotovo dva puta (Tablica 10.).

Iz eksperimentalnih podataka prikazanih u tablicama 11. i 12. proizlazi da se gustoća nanosuspencija povećava dodavanjem nanočestica u eutektičko otapalo. Najveće povećanje gustoće se uočava kod nanosuspencije dobivene raspršivanjem Al_2O_3 nanočestica u smjesi kolin klorida i glicerola i iznosi 2,56% (Tablica 13.).

Za suspenzije dobivene raspršivanjem SiO_2 nanočestica i ugljikovih nanocjevčica nisu mjerene viskoznost i gustoća jer se njihove stabilnosti nisu mogle definirati. Suspenzije dobivene raspršivanjem ugljikovih nanocjevčica pokazale su stabilnost već pri samoj pripremi zbog svoje velike gustoće, a suspenzije dobivene raspršivanjem SiO_2 nanočestica su bile prozirne pa se njihova stabilnost nije mogla vizualno pratiti.

6. ZAKLJUČAK

Od pripremljenih nanosuspenzija najveću stabilnost pokazale su suspenzije dobivene raspršivanjem Al_2O_3 nanočestica u smjesi kolin klorida i glicerola te u smjesi kolin klorida i jabučne kiseline. Najmanje stabilnom pokazala se suspenzija kolin klorida i etilen glikola s Al_2O_3 nanočesticama kod koje se prvo jasno uočavanje taloga moglo primijetiti 6. dana nakon pripreme.

Dobivena ovisnost smičnog naprezanja, τ o smičnoj brzini, $\dot{\gamma}$ je linearna i ukazuje da se sve pripremljene nanosuspenzije ponašaju kao Newtonski fluidi. Viskoznost nanosuspenzije smanjuje se povećanjem temperature. Takva ovisnost vrijedi kod svih pripremljenih nanosuspenzija. Također, viskoznost pripremljenih nanosuspenzija veća je u odnosu na viskoznost baznih eutektičkih otapala. Najveću viskoznost ima suspenzija kolin klorida i glicerola s Al_2O_3 nanočesticama zbog vodikovih veza koje nastaju između kolin klorida i glicerola i na taj način smanjuju slobodu kretanja iona unutar otapala. Najveće povećanje viskoznosti u odnosu na bazno eutektičko otapalo pokazuje suspenzija kolin klorida i glukoze s Al_2O_3 nanočesticama, gdje se viskoznost povećala za gotovo dva puta.

Gustoća nanosuspenzija povećava se dodavanjem nanočestica baznom fluidu. Najveće povećanje gustoće se uočava kod nanosuspenzije dobivene raspršivanjem Al_2O_3 nanočestica u smjesi kolin klorida i glicerola i iznosi 2,56%.

Za primjenu nanosuspenzija u industriji poželjno je koristiti eutektička otapala male viskoznosti i gustoće te suspenzije s velikom stabilnošću. Suspenzije dobivene raspršivanjem Al_2O_3 nanočestica u smjesi kolin klorida i glicerola te u smjesi kolin klorida i jabučne kiseline pokazale su najveću i podjednaku stabilnost. Gustoće obiju suspenzija su približno jednake, pri čemu je povećanje gustoće dodavanjem nanočestica u smjesu kolin klorida i jabučne kiseline manje u odnosu na drugu pripremljenu suspenziju. Međutim, iako su gustoće približno jednake viskoznost suspenzije kolin klorida i jabučne kiseline s Al_2O_3 nanočesticama je znatno manja i zbog toga je ono pogodnije otapalo za primjenu u industriji.

7. POPIS SIMBOLA

F	silna inercije	N
F_{tr}	silna trenja	N
S	površina ploče koja je u dodiru s fluidom	m^2
λ	toplinska vodljivost (koeficijent toplinske vodljivosti)	W/(m K)
ρ_{nf}	gustoća nanofluida	kg/m^3
$\rho_{\check{c}}$	gustoća nanočestica	kg/m^3
ρ_{bf}	gustoća baznog fluida	kg/m^3
φ	volumni udio čestica	1
η	dinamička viskoznost	Pa s
$(dv/dy) = \dot{\gamma}$	gradijent brzina, smična brzina	s^{-1}
μ_{nf}	viskoznost nanofluida	Pa s
μ_f	viskoznost baznog fluida	Pa s
τ	smično naprezanje	Pa

8. POPIS LITERATURE

1. Taylor, R. A., Coulombe S., Otanicar T., Tyagi H., Small Particles, Big Impacts: A Review of the Diverse Applications of Nanofluids; *Journal of Applied Physics*, 2013., str. 113.
2. Saidur, R., Leong, K.Y., Mohammad, H.A., A review on applications and challenges of nanofluids, *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 2011., str. 1646.-1668.
3. <https://en.wikipedia.org> 20.08.2016.
4. Raab, C., Simkó, M., Fiedeler, U., Nentwich, M., Gázsó, A., Production of nanoparticles and nanomaterials, *Nanotrust Dossiers*, br. 6., 2011., str.1-4.
5. Holister, P., Weener, J.-W., Roman Vas, C., Harper, T., Nanoparticles, *Tehnology White Papers* nr. 3, Cientifica, 2003, str. 2-11.
6. Yu, W., Xie, H., A Review on Nanofluids: Preparation, Stability Mechanisms, and Applications, *Journal of Nanomaterials*, vol. 2012, str. 1-17.
7. Mukherjee, M., Paria, S., Preparation and Stability of Nanofluids-A Review, *Journal of Mechanical and Civil Engineering*; vol. 9, izdanje 2, 2013, str. 6-63.
8. Das, S.K. , Choi, S.U.S., Yu, W., Pradeep, T., *Nanofluids, Science and Tehnology*, Wiley, 2008.
9. Vajjha, R. S., Das, D. K., Measurements of Specific Heat and Density of Al₂O₃ Nanofluid, *Research Gate*, 2008.
10. Glasnović, A., *Mehanika fluida – interna skripta*, Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije, Zagreb.
11. Mishra, P.C., Mukherjee, S., Nayak, S. K., Panda, A., A brief review on viscosity of nanofluids, *International Nano Letters*, vol. 4, izdanje 4., 2014, str. 109-120.
12. Wang, X.-J., Li, X.-F., Influence of pH on Nanofluids' Viscosity and Thermal Conductivity, *Chin. Phys. Lett*, 26, 2009.
13. Yuntao, D., Van Spronsenb, J., Witkamp, G.-J., Verpoorte, R., Choi, Y.H., Natural deep eutectic solvents as new potential media for green technology, *Analytica Chimica Acta*, 2013, str. 61– 68.
14. Yuntao, D., *Natural deep eutectic solvents and their application in natural product reasearch and development*, Leiden University, 2013.
15. Veronika Fischer, *Properties and Applications of Deep Eutectic Solvents and Low-Melting Mixtures*, Dissertation, 2015.
16. Gorke, J. T., *Application of deep eutectic solvents and ionic liquids to hydrolase-catalyzed reactions*, University of Minnesota, 2010.

17. Cvjetko Bubalo, M., Radošević, K., Radojčić Redovniković, I., Halambek, J., Vorkapić-Furač J., Gaurina Srček, V., Ionske kapljevine – razvoj i izazovi industrijske primjene, *Kem. Ind.* 63, 2014., str. 163–171.
18. Zhang, Q., De Oliveira Vigier, K., Royer S., Jerome, F., Deep eutectic solvents: syntheses, properties and applications, *Chem. Soc. Rev.*, 2012., str. 7108.–7146.
19. Harris, R. C., *Physical Properties of Alcohol Based Deep Eutectic Solvents*, University of Leicester, 2008.
20. Smith, E. L., Abbott, A. P., Ryder, K.S., *Deep Eutectic Solvents (DESs) and Their Applications*, Chemical Reviews, 2014.
21. Liu, P., Hao, J.-W., Mo, L.-P., Zhang, Z.-H., Recent advances in the application of the deep eutectic solvents as sustainable media as well as catalysts in organic reactions; *RSC Adv.*, 2015., str. 548-675.
22. <https://en.wikipedia.org> 22.08.2016.
23. <http://www.inchem.org/documents/sids/sids/67481.pdf>, 24.8.2016.
24. <https://en.wikipedia.org> 24.08.2016.