

Sinteza nanomagnetita i priprava ferrofluida uz različite surfaktante

Burnić, Filip

Master's thesis / Diplomski rad

2023

Degree Grantor / Ustanova koja je dodijelila akademski / stručni stupanj: **University of Split, Faculty of Chemistry and Technology / Sveučilište u Splitu, Kemijsko-tehnološki fakultet**

Permanent link / Trajna poveznica: <https://urn.nsk.hr/urn:nbn:hr:167:512212>

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

Download date / Datum preuzimanja: **2025-03-04**

Repository / Repozitorij:

[Repository of the Faculty of chemistry and technology - University of Split](#)



**SVEUČILIŠTE U SPLITU
KEMIJSKO-TEHNOLOŠKI FAKULTET**

**SINTEZA NANOMAGNETITA I PRIPRAVA FEROFLLUIDA UZ
RAZLIČITE SURFAKTANTE**

DIPLOMSKI RAD

FILIP BURNIĆ

Matični broj: 347

Split, listopad 2023.

SVEUČILIŠTE U SPLITU

**KEMIJSKO-TEHNOLOŠKI FAKULTET
DIPLOMSKI STUDIJ KEMIJSKE TEHNOLOGIJE
SMJER: MATERIJALI**

**SINTEZA NANOMAGNETITA I PRIPRAVA FEROFUIDA UZ
RAZLIČITE SURFAKTANTE**

DIPLOMSKI RAD

FILIP BURNIĆ

Matični broj: 347

Split, listopad 2023.

UNIVERSITY OF SPLIT

**FACULTY OF CHEMISTRY AND TECHNOLOGY
GRADUATE STUDY OF CHEMICAL TECHNOLOGY
STUDY ORIENTATION: MATERIALS**

**SYNTHESIS OF NANOMAGNETITE AND PREPARATION OF
FERROFLUIDS USING VARIOUS SURFACTANTS**

DIPLOMA THESIS

FILIP BURNIĆ

Parent number: 347

Split, October 2023.

TEMELJNA DOKUMENTACIJSKA KARTICA

DIPLOMSKI RAD

Sveučilište u Splitu

Kemijsko-tehnološki fakultet

Diplomski studij kemijske tehnologije

Znanstveno područje: Tehničke znanosti

Znanstveno polje: Kemijsko inženjerstvo

Mentor: Prof. dr. sc. Pero Dabić

SINTEZA NANOMAGNETITA I PRIPRAVA FEROFLLUIDA UZ RAZLIČITE SURFAKTANTE

Filip Burnić, 347

Sažetak: Provedena je sinteza nanomagnetita iz željezovih soli FeCl_3 i FeCl_2 . Iz sintetiziranog nanomagnetita pripremljeni su ferrofluidi primjenom tetrametilamonijeva hidroksida, oleinske kiseline, motornog ulja i amonijeva oleata kao surfaktanta. Sintetiziranom nanomagnetitu je određen prosječni promjer čestica pomoću TEM-a, dok je priređenim ferrofluidima procjenjena magnetska aktivnost. Određeni su optimalni parametri sinteze nanomagnetita kao i prikladnost primjenjenih surfaktanata. Na osnovi dobivenih rezultata i usporedbom s odgovarajućim znanstvenim radovima izneseni su zaključci o uspješnosti predloženih metoda pripreme ferrofluida.

Ključne riječi: ferrofluid, magnetit, magnetizam, nanočestice, surfaktanti

Rad sadrži: 62 stranica, 39 slike, 25 literaturnih referenci

Jezik izvornika: Hrvatski

Sastav Povjerenstva za ocjenu i obranu diplomskog rada:

1. Prof. dr. sc. Senka Gudić - predsjednik
2. Izv. Prof. dr. sc. Damir Barbir - član
3. Prof. dr. sc. Pero Dabić - mentor

Datum obrane: .

Rad je u tiskanom i elektroničkom (PDF) obliku pohranjen u Knjižnici Kemijsko-tehnološkog fakulteta u Splitu, Ruđera Boškovića 35, u javnoj internetskoj bazi Sveučilišne knjižnice u Splitu te u javnoj internetskoj bazi diplomskih radova Nacionalne i sveučilišne knjižnice.

BASIC DOCUMENTATION CARD

DIPLOMA THESIS

University of Split

Faculty of Chemistry and Technology

Graduate study of Chemical Technologies

Scientific area: Technical Sciences

Scientific field: Chemical Engineering

Mentor: Ph. D. Pero Dabić, full professor

SYNTHESIS OF NANOMAGNETITE AND PREPARATION OF FERROFLUIDS USING VARIOUS SURFACTANTS

Filip Burnić, 347

Abstract: The synthesis of nanomagnetite from iron salts FeCl_3 and FeCl_2 was conducted. Ferrofluids were prepared from the synthesized nanomagnetite using tetramethylammonium hydroxide, oleic acid, motor oil and ammonium oleate as surfactants. The mean particle diameter of the synthesized nanomagnetite was determined using TEM, while the magnetic activity of the prepared ferrofluids was evaluated. The optimal parameters of nanomagnetite synthesis were determined, as well as the suitability of the surfactants applied for the preparation of ferrofluids. On the basis of the obtained results and comparison with corresponding scientific works, conclusions were drawn about the success of the proposed methods of ferrofluid preparation.

Keywords: ferrofluid, magnetite, magnetism, nanoparticles, surfactants

Thesis contains: 62 pages, 39 figures, 25 references

Original in: Croatian

Defence committee for evaluation and defense of diploma thesis:

1. Ph. D. Senka Gudić, full professor - chair person
2. Ph. D. Damir Barbir, associate professor - member
3. Ph. D. Pero Dabić, full professor - supervisor

Defence date:

Printed and electronic (PDF) form of thesis is deposited in Library of Faculty of Chemistry and Technology in Split, Ruđera Boškovića 35, in the public library database of the University of Split Library and in the digital academic archives and repositories of the National and University Library.

Završni rad izrađen je u Zavodu za anorgansku tehnologiju, Kemijsko-tehnološkog fakulteta u Splitu pod mentorstvom prof. dr. sc. Pere Dabića, u razdoblju od travnja do rujna 2023. godine.

Zahvaljujem se prof. dr. sc. Peri Dabiću na pomoći i savjetima pruženim pri izradi ovog diplomskog rada te se posebno zahvaljujem svojoj obitelji na podršci i strpljenju tijekom studiranja.

Filip Burnić

ZADATAK DIPLOMSKOG RADA:

1. Provesti sintezu nanomagnetita iz željezovih soli FeCl_3 i FeCl_2
2. Pripraviti ferofluide iz nanomagnetita uz primjenu tetrametilamonijeva hidroksida te uz oleinsku kiselinu, motorno ulje i amonijev oleat kao surfaktante
3. Procijeniti aktivnost priređenih ferofluida i na osnovi toga odrediti optimalne parametre sinteze nanomagnetita i prikladnost primjenjenih surfaktanata
4. Na osnovi dobivenih rezultata i usporedbom s odgovarajućim znanstvenim radovima iznijeti valjane zaključke o uspješnosti predloženih metoda priprave ferofluida

SAŽETAK:

Provedena je sinteza nanomagnetita iz željezovih soli FeCl_3 i FeCl_2 . Iz sintetiziranog nanomagnetita pripremljeni su ferrofluidi primjenom tetrametilamonijeva hidroksida, oleinske kiseline, motornog ulja i amonijeva oleata kao surfaktanta. Sintetiziranom nanomagnetitu je određen prosječni promjer čestica pomoću TEM-a, dok je priređenim ferrofluidima procijenjena magnetska aktivnost. Određeni su optimalni parametri sinteze nanomagnetita kao i prikladnost primjenjenih surfaktanata. Na osnovi dobivenih rezultata i usporedbom sa odgovarajućim znanstvenim radovima izneseni su zaključci o uspješnosti predloženih metoda pripreme ferrofluida.

Ključne riječi: ferrofluid, magnetit, magnetizam, nanočestice, surfaktanti

SUMMARY:

The synthesis of nanomagnetite from iron salts FeCl_3 and FeCl_2 was conducted. Ferrofluids were prepared from the synthesized nanomagnetite using tetramethylammonium hydroxide, oleic acid, motor oil and ammonium oleate as surfactants. The mean particle diameter of the synthesized nanomagnetite was determined using TEM, while the magnetic activity of the prepared ferrofluids was evaluated. The optimal parameters of nanomagnetite synthesis were determined, as well as the suitability of the surfactants applied for the preparation of ferrofluids. On the basis of the obtained results and comparison with corresponding scientific works, conclusions were drawn about the success of the proposed methods of ferrofluid preparation.

Key words: ferrofluid, magnetite, magnetism, nanoparticles, surfactants

SADRŽAJ

UVOD.....	1
1. OPĆI DIO.....	3
1.1. Magnetizam	3
1.1.2. Superparamagnetizam	6
1.2. Nanomaterijali i nanomagnetit	11
1.3. Fizikalno-kemijska svojstva.....	12
1.4. Stabilizacija ferrofluida	18
1.4.1. Privlačne i odbojne interakcije	19
1.4.2. Sterički stabilizirani ferrofluidi.....	22
1.4.3. Elektrostatski stabilizirani ferrofluidi	23
1.4.4. Ferrofluidi stabilizirani ionskim tekućinama	25
1.5. Metode sinteze ferrofluida.....	26
1.5.1. Kemijska koprecipitacija	27
1.5.2. Termička dekompozicija	28
1.5.3. Mehaničko mljevenje	28
1.6. Primjena ferrofluida	29
1.6.1. Tehnološka primjena	29
1.6.2. Biomedicinska primjena.....	31
2. EKSPERIMENTALNI DIO	34
2.1. Korištene kemikalije, aparatura i laboratorijsko posuđe	34
2.2. Sinteza nanomagnetita	36
2.3. Metode pripreme ferrofluida	43
2.3.1. Priprava ferrofluida iz nanomagnetita uz primjenu tetrametilamonijeva hidroksida (TMAH) kao surfaktanta	43
2.3.2. Priprava ferrofluida iz nanomagnetita uz primjenu oleinske kiseline kao surfaktanta	44
2.3.3. Priprava ferrofluida iz nanomagnetita uz primjenu motornog ulja kao surfaktanta	46
2.3.4. Priprava ferrofluida iz nanomagnetita uz primjenu amonijeva oleata kao surfaktanta	48
3. REZULTATI I RASPRAVA	51
4. ZAKLJUČCI.....	58
5. POPIS KRATICA I SIMBOLA.....	59
6. LITERATURA.....	61

UVOD

Ferofluidi ili magnetski nanofluidi su vrsta "pametnog" nanomaterijala koje je moguće kontrolirati djelovanjem vanjskog magnetskog polja. To su zapravo suspenzije magnetskih nanočestica, kao što su Fe_3O_4 , $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$, CoFe_2O_4 , Co ili Fe , stabilno raspršenih u kapljevitom nosaču. Ovi nanomaterijali su od velikog interesa znanstvenoj zajednici jer pod utjecajem vanjskog magnetskog polja istodobno pokazuju izraženo magnetsko ponašanje i karakteristična svojstva fluida. Jedinstvena svojstva ferofluida (magnetoviskozni efekt, superparamagnetizam, pojava karakterističnih šiljaka) omogućuju korištenje magnetskih sila za kontrolu svojstva i protoka kapljevine što pruža brojne tehnološke i medicinske primjene.^{1,2}

Ferofluid je, radeći za NASA-u, 1960.-ih razvio Stephen Pappell kao metodu kontroliranja fluida u svemiru. NASA ih je u početku koristila kao brtve za rotirajuće osovine u satelitima te istoj svrsi služe i danas u širokom rasponu uređaja kao što su centrifuge, vakuumske pumpe, tvrdi diskovi računala i slično. Ferofluidi uz to pronalaze i niz primjena u područjima tehnologije, znanosti o materijalima i medicine, a neka od njih su rasipanje topline, dopiranje tehnoloških materijala, toner za printanje novca, separacija stanica, hipertermija inducirana magnetizmom, agens za kontrast MRI uređaja, itd.^{3,4}

Ferofluidi su suspenzije magnetskih nanočestica, najčešće je to nanomagnetit (Fe_3O_4), a zapravo su sastavljeni od tri komponente: magnetske nanočestice, surfaktant (koji osigurava stabilnost suspenzije) i kapljeviti nosač (u kojemu su nanočestice suspendirane). Veličina promjera magnetskih čestica ferofluida mora biti u rasponu od 5 do 15 nm (idealno ~10 nm) jer ispod tih vrijednosti gube svoja magnetska svojstva, dok veće čestice ne mogu održati stabilnost suspenzije uslijed djelovanja sile gravitacije. Zbog jakih magnetskih dipol-dipol interakcija među česticama, kao i zbog njihove visoke površinske energije, magnetske nanočestice imaju tendenciju spontano aglomerirati. Kako bi se ovo spriječilo, nanočestice su stabilizirane prevlačenjem sloja surfaktanta oko njihove površine. Stabilizatori površine se dijele na surfaktante ili dugolančane polimere koji se fizisorpcijom ili kemisorpcijom vežu za površinu

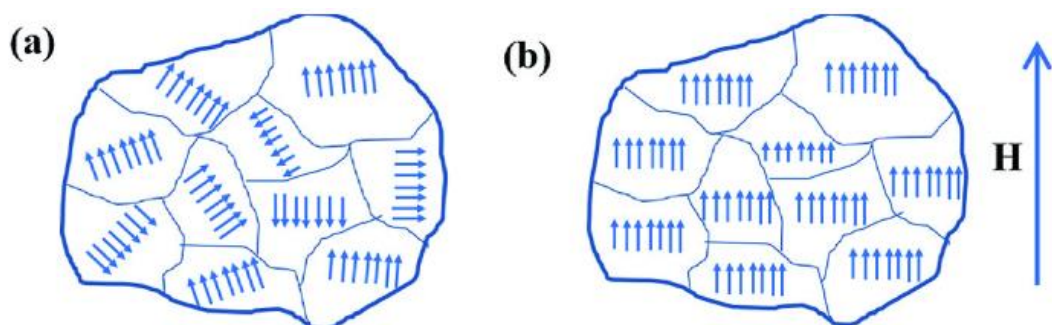
nanočestice i ionske vrste koje stabilnost suspenzije održavaju elektrostatskim odbijanjem.^{2,5}

U ovome radu je provedena sinteza nanomagnetita iz željezovih soli FeCl_3 i FeCl_2 . Iz sintetiziranog nanomagnetita su pripremljeni ferrofluidi primjenom tetrametilamonijeva hidroksida, oleinske kiseline, motornog ulja i amonijeva oleata kao surfaktanta u svrhu određivanja prikladnosti primjenjenih surfaktanata za pripremu ferrofluida. Sintetiziranom nanomagnetitu je određen prosječni promjer čestica pomoću TEM-a, dok je priređenim ferrofluidima procijenjena magnetska aktivnost. Na osnovi dobivenih rezultata i usporedbom s odgovarajućim znanstvenim radovima izneseni su zaključci o uspješnosti predloženih metoda pripreme ferrofluida.

1. OPĆI DIO

1.1. Magnetizam

Magnetizam je skup pojava povezanih s magnetskim poljima i ponašanjem tvari unutar magnetskih polja. Magnetska svojstva tvari potječu od magnetskih momenata atoma i njihovog međudjelovanja. Prisutne su dvije vrste magnetskih momenata u atomu: orbitalni magnetski moment kao rezultat gibanja elektrona oko atomske jezgre i spinski magnetski moment koji predstavlja kvantno mehaničko svojstvo elektrona i jezgre, odnosno vlastita kutna količina gibanja ili impuls vrtnje neovisan o orbitalnom gibanju. S obzirom na ponašanje u magnetskom polju, tvari se odlikuju svojom magnetskom susceptibilnošću koja zapravo predstavlja intenzitet magnetizacije tijela kada je ono izloženo vanjskom magnetskom polju. Tako se mogu razlikovati dijamagnetične, paramagnetične, feromagnetične, ferimagnetične i antiferomagnetične tvari.⁶ Sve tvari posjeduju magnetska svojstva do određenog stupnja. Intenzitet magnetizacije ovisi o veličini magnetskog momenta atoma određene tvari te o stupnju njihove orijentacije u odnosu na druge magnetske momente koji ga okružuju.⁷ Atomski magnetski momenti su unutar materijala raspoređeni u tzv. domene, odnosno regije međusobno ograđene jedna od druge energetskim barijerama (zidovi domene) u kojima su svi magnetski momenti orijentirani u istom smjeru te se ponašaju kooperativno pod utjecajem vanjskog magnetskog polja.⁸ Magnetske domene u prisustvu i odsustvu vanjskog magnetskog polja su prikazane na slici 1.



Slika 1. Prikaz orijentacije magnetskih dipola unutar magnetskih domena: a) u odsustvu vanjskog magnetskog polja; b) u prisustvu vanjskog magnetskog polja definiranog smjera

Tvari se, ovisno o tome da li ih pol magneta privlači ili odbija, dijele na paramagnetične i dijamagnetične. Neki materijali, kao što je željezo, pokazuju jako izraženo privlačenje prema polu trajnog magneta te se klasificiraju kao feromagnetski. Magnetizacija, \vec{M} , neke tvari je linearno proporcionalna jačini primjenjenog magnetskog polja, \vec{H} , te je određena magnetskom susceptibilnošću, χ , i definirana izrazom:

$$\vec{M} = \chi \vec{H} \quad (1)$$

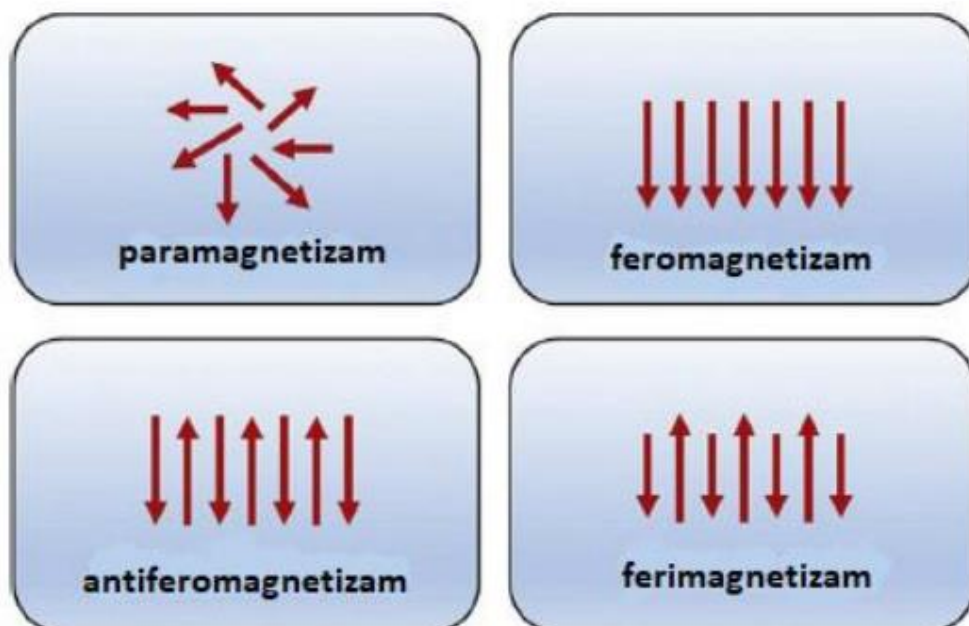
Uzorak volumena V smješten unutar magnetskog polja \vec{H} orijentiranog u x -smjeru, uz povećanje jačine magnetskog polja u tom smjeru pri brzini $d\vec{H}/dx$, će osjećati silu, \vec{F} , u tom smjeru:

$$\vec{F} = \chi \mu_0 V \vec{H} \left(\frac{d\vec{H}}{dx} \right) \quad (2)$$

Ukoliko je magnetska susceptibilnost, χ , pozitivna vrijednost, sila je orijentirana u smjeru povećanja jačine magnetskog polja. Ako je χ negativna vrijednost, sila je orijentirana u smjeru smanjenja jačine magnetskog polja. Tvari koje imaju negativnu vrijednost magnetske susceptibilnosti (npr. bakar i srebro) se klasificiraju kao dijamagnetične, dok se tvari s pozitivnom vrijednošću magnetske susceptibilnosti klasificiraju kao paramagnetične. Dijamagnetične materijale pol magneta odbija, a paramagnetične privlači.^{7,9}

U pogledu elektronske konfiguracije materijala, dijamagnetizam je prisutan u tvarima s popunjenim elektronskim podljuskama gdje su magnetski momenti sparni i međusobno se poništavaju. Sve ostale vrste magnetizma koje su prisutne u materijalima se pripisuju nesparenim elektronima u atomskim ljuskama, a najčešće je riječ o 3d ili 4f ljuskama. Materijali s nesparenim magnetskim momentima su paramagnetični (npr. aluminij i kisik) i imaju malu pozitivnu vrijednost susceptibilnosti. Feromagnetični materijali (npr. željezo, nikal, kobalt) imaju magnetske momente jednake orijentacije i jačine koji se mogu izravno sparivati zbog kristalne strukture materijala.⁸ Feromagnetične tvari imaju izrazito veliku relativnu magnetsku susceptibilnost, znatno veću od 1 (od 1000 do 10000). Feromagnetizam nastaje kao posljedica jakih međudjelovanja

magnetskih momenata atoma, zbog čega nastaje kolektivno magnetsko uređenje, takozvana spontana magnetizacija, koja se s porastom temperature smanjuje. Osobito je važna Curiejeva točka, tj. granična temperatura iznad koje te tvari gube feromagnetična svojstva i postaju paramagnetični (za željezo ona iznosi 758 °C, za nikel 360 °C, a za kobalt 1075 °C). Hlađenjem na temperaturu nižu od Curiejeve ponovno nastaje feromagnetsko stanje. Feromagnetične tvari imaju više ili manje izražen takozvani remanentni magnetizam ili zaostali magnetizam, odnosno ako ih se dovede u magnetsko polje i zatim djelovanje polja ukloni, njihova magnetizacija ne nestaje u potpunosti (histereza).⁶ Antiferomagnetizam je prisutan u materijalima (npr. manganov oksid, manganov sulfid, željezov sulfid) koji imaju magnetske momente jednake jačine, ali suprotne, odnosno antiparalelne orijentacije. Ferimagnetizam je svojstvo koje imaju materijali (npr. Fe_3O_4 i Fe_3S_4) čiji su atomi ili ioni uređene, ali neparalelne strukture i ponašaju se slično feromagnetskim materijalima. Antiferomagnetske i ferimagnetske tvari prelaze u paramagnetične iznad tzv. Néelove temperature, T_n , pri kojoj je prisutno dovoljno toplinske energije da uzrokuje nasumične fluktuacije magnetskih momenata uslijed čega se gubi njihova uređena struktura.⁸ Orijeentacija magnetskih momenata različitih materijala je prikazana na slici 2.



Slika 2. Prikaz orijentacije magnetskih momenata različitih materijala

1.1.2. Superparamagnetizam

Smanjivanjem veličine magnetskog materijala (više-domenski materijal) dolazi do formiranja jedno-domenskih čestica što rezultira fenomenom superparamagnetizma. Superparamagnetizam se javlja kada toplinske fluktuacije ili vanjsko magnetsko polje s lakoćom otklanja magnetski moment nanočestice od njene tzv. lake osi, odnosno preferirane kristalografske osi uzduž koje je magnetski moment orijentiran. Superparamagnetski materijali su po svojoj prirodi nemagnetični, ali se mogu lako magnetizirati u prisustvu vanjskog magnetskog polja. Kritični promjer, r_c , za različite materijale varira ovisno o obliku čestice, temperaturi i kristalnoj magnetoanizotropiji.^{8,10} Superparamagnetizam je vrsta magnetizma koja je isključivo vezana uz feromagnetske ili ferimagnetske nanočestice. Ukupni magnetski moment nanočestice se može sagledati kao jedan veliki magnetski moment koji se sastoji od individualnih i jednako orijentiranih magnetskih momenata atoma od kojih je nanočestica sačinjena.

Nanočestice preferiraju određeni smjer uzduž kojeg dolazi do poravnavanja njihove magnetizacije, odnosno može se reći da posjeduju anizotropiju u tom smjeru. Ukoliko se radi o jednom preferiranom smjeru, riječ je o jednoosnoj anizotropiji. Magnetska anizotropija implicira ovisnost ponašanja magnetskog materijala o orijentaciji čestice u magnetskom polju i razlikuju se 4 slučaja:

- 1) Magnetokristalna anizotropija – preferirani smjer proizlazi iz atomske strukture kristala,
- 2) Anizotropija oblika – preferirani smjer proizlazi iz nesferičnosti čestica,
- 3) Magnetoelastična anizotropija – preferirani smjer proizlazi iz napetosti unutar nanočestice i
- 4) Anizotropija izmjene – preferirani smjer proizlazi iz interakcija između antiferomagnetičnih i feromagnetičnih materijala.

Nanočestice s jednoosnom anizotropijom nasumično okreću smjer svoje magnetizacije. Ovaj efekt je induciran toplinskom energijom, a prosječno vrijeme jednog okretaja je izraženo preko vremena relaksacije:

$$\tau = \tau_0 \exp\left(\frac{\Delta E}{k_B T}\right) \quad (3)$$

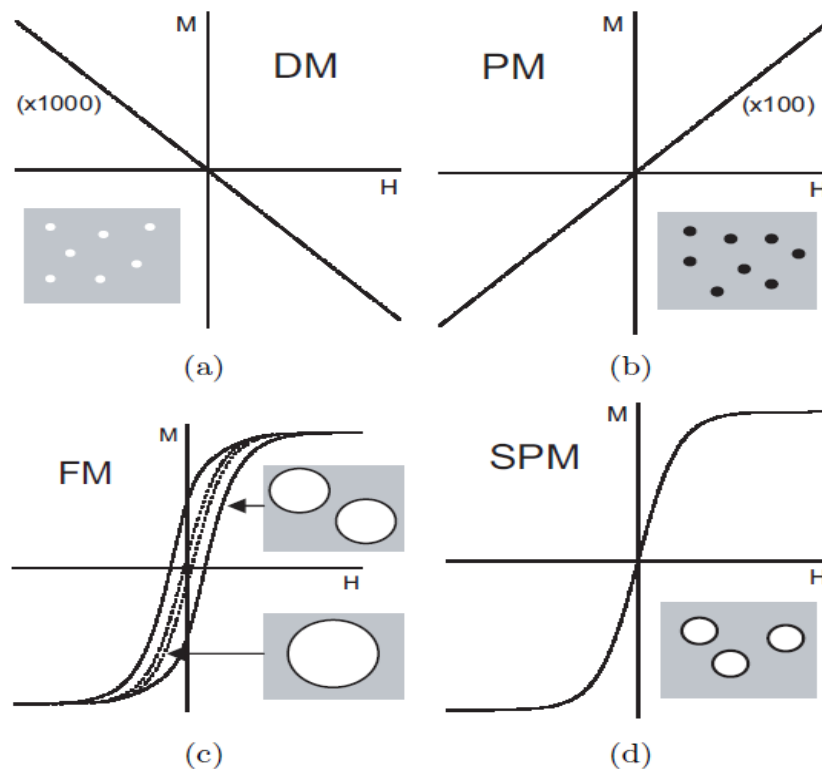
gdje τ_0 predstavlja vrijeme karakteristično za određeni materijal (najčešće se radi o rasponu od oko 10^{-9} do 10^{-12} s), ΔE je energetska barijera koju okretaj magnetizacije mora nadvladati pomoću toplinske energije, k_B je Boltzmannova konstanta, a T je temperatura. Ovisno o vremenu mjerenja, τ_m , može doći do dva različita scenarija:

- 1) $\tau_m \ll \tau$: prosječno vrijeme između okretaja je mnogo veće od vremena mjerenja. U ovom scenariju čestica se nalazi u točno definiranom stanju zvanom blokirano stanje.
- 2) $\tau_m \gg \tau$: prosječno vrijeme između okretaja je mnogo manje od vremena mjerenja. Ovaj scenarij implicira da je okretaj zapažen tijekom mjerenja, odnosno da je zapaženo promjenjivo stanje s različitim smjerovima magnetizacije spina, koji se naziva superparamagnetično stanje sustava.

Temperatura blokiranja, T_B , se definira kao temperatura između blokiranog i superparamagnetičnog stanja:

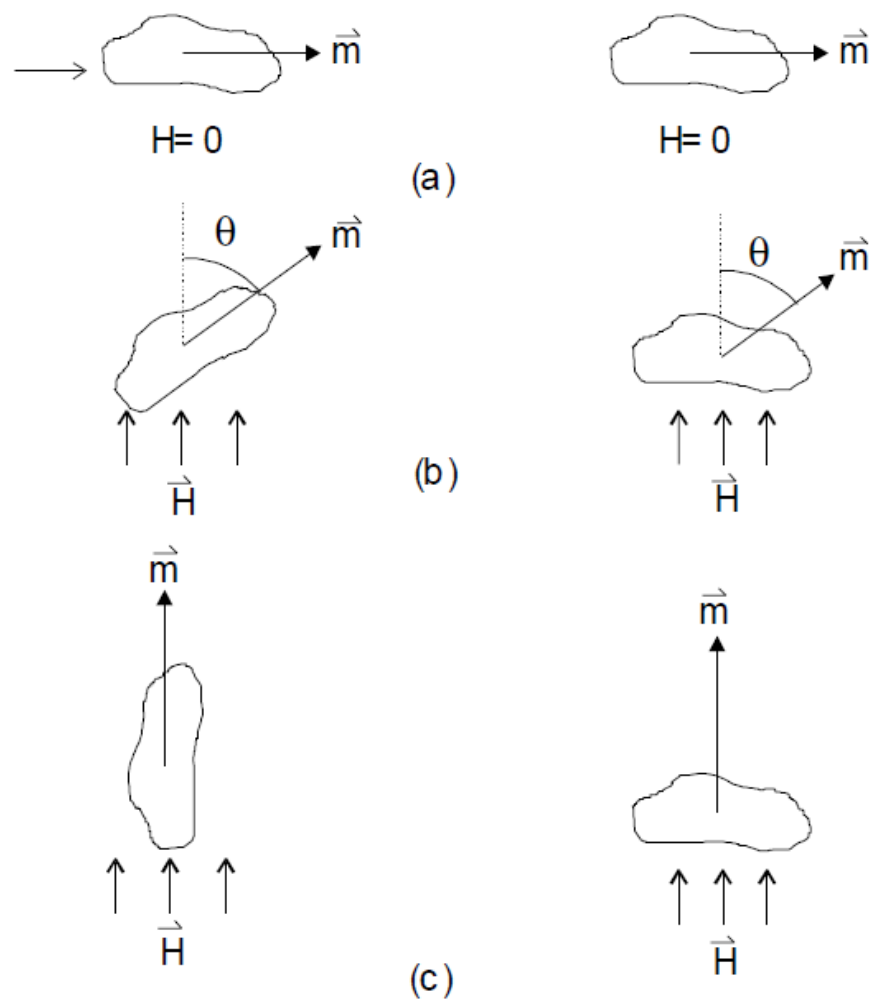
$$T_B = \frac{\Delta E}{k_B \ln\left(\frac{\tau_m}{\tau_0}\right)} \quad (4)$$

Pod utjecajem vanjskog magnetskog polja magnetske nanočestice reagiraju slično paramagnetima, ali uz iznimku da im je magnetska susceptibilnost mnogo veća. Na *slici 3* je prikazano ponašanje dijamagnetičnih, paramagnetičnih, feromagnetičnih i superparamagnetičnih materijala pod utjecajem vanjskog magnetskog polja. Kod dijamagnetičnog materijala (DM) pojačavanjem vanjskog magnetskog polja, \vec{H} , dolazi do linearnog smanjenja magnetizacije, \vec{M} , dok kod paramagnetičnog (PM) dolazi do linearnog povećanja magnetizacije.⁹ U slučaju feromagnetičnog materijala (FM) dolazi do formiranja histereze (petlja je uža za više-domenske zidove). Superparamagnetični materijali (SPM) također formiraju histerezu, no bez petlje.^{9,10,11}



Slika 3. Prikaz ponašanja dijamagnetičnih, paramagnetičnih, feromagnetičnih i superparamagnetičnih materijala pod utjecajem vanjskog magnetskog polja

Raspon veličina nanočestica ferrofluida je iznimno bitan parametar jer mehanizam magnetske relaksacije uvelike ovisi o veličini čestice. Dva dominantna mehanizma preko kojih se magnetske čestice ferrofluida poravnavaju s vanjskim magnetskim poljem su Brownova relaksacija, koja predstavlja fizičku rotaciju same čestice u odnosu na magnetsko polje i Néelova relaksacija, koju karakterizira rotaciju magnetskog momenta čestice relativno s osi kristala. Navedeni mehanizmi su prikazani na slici 4.



Slika 4. Prikaz mehanizma Brownove relaksacije (lijevo) i Néelove relaksacije (desno)

Karakteristična vremena Brownove relaksacije, τ_B , i Néelove relaksacije, τ_N , su predstavljena sljedećim izrazima:

$$\tau_B = \frac{3V_B\eta_0}{kT} \quad (5)$$

$$\tau_N = \frac{1}{f_0} e^{\frac{KV_N}{kT}} \quad (6)$$

gdje η_0 predstavlja dinamičku viskoznost kapljevito nosača, f_0 je frekvencijska konstanta Néelove relaksacije, K je konstanta anizotropije čestice, k je Boltzmanova konstanta i T je temperatura. Volumeni čestica, V_B i V_N , su izraženi preko sljedećih formula:

$$V_B = \frac{4}{3}\pi(R + \delta)^3 \quad (7)$$

$$V_N = \frac{4}{3}\pi R^3 \quad (8)$$

gdje δ predstavlja debljinu adsorbiranog sloja surfaktanta, a $R = d/2$ je radijus magnetske čestice. Vremena relaksacije su uglavnom u rasponu od 10^{-5} do 10^{-9} sekundi. Efektivno vrijeme relaksacije čestica ferrofluida, τ_{eff} , se može lako odrediti uzme li se u obzir činjenica da se oba procesa odvijaju istovremeno:¹²

$$\frac{1}{\tau_{eff}} = \frac{1}{\tau_B} + \frac{1}{\tau_N} \rightarrow \tau_{eff} = \frac{\tau_B \tau_N}{\tau_B + \tau_N} \quad (9)$$

Néelova relaksacija ovisi o volumenu magnetske jezgre čestice, dok na Brownovu relaksaciju utječe hidrodinamički promjer čestice. Relaksacija magnetizacije u monodisperznoj suspenziji je određena procesom s kraćim vremenom relaksacije. Valja uočiti da oba vremena relaksacije rastu s porastom promjera čestice, R . No dok τ_N raste eksponencijalno s porastom promjera, τ_B raste linearno s porastom dimenzija čestice. Stoga će za manje čestice τ_N biti manji od τ_B i dominirat će relaksacija mehanizmom rotiranja momenta unutar čestice. Za određeni kritični promjer situacija se mijenja te čestica postaje magnetski tvrda, odnosno doći će do rotacije cijele čestice, a kritični promjer čestice ovisi o viskoznosti kapljevito nosača, debljini surfaktiranog sloja i ponajviše o veličini anizotropne konstante, K .¹³

1.2. Nanomaterijali i nanomagnetit

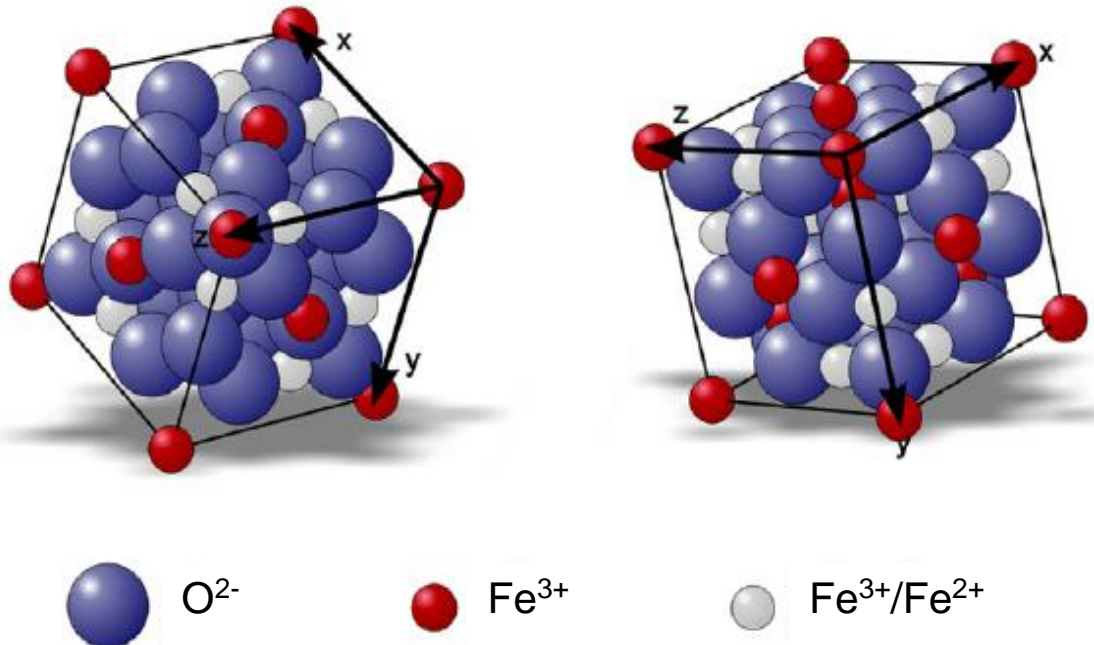
Nanostrukturirani materijali ili nanomaterijali su oblici tvari na nanoskali, odnosno oni materijali kojima je barem jedna dimenzija reda veličine od nekoliko nm do 100 nm. Nanomaterijali se razlikuju po broju dimenzija na nanoskali:

- 1) Nanostrukturne površine su jednodimenzionalne na nanoskali, tj. samo debljina površine objekta je između 0,1 i 100 nm,
- 2) Materijali koji su na nanoskali u dvije dimenzije uključuju nano žice i nanocjevčice čiji je promjer na nanoskali, dok im dužina može biti veća i
- 3) Kuglaste nanočestice su trodimenzionalne na nanoskali, tj. svaka prostorna dimenzija je između 0,1 i 100 nm.

Svojstva nanomaterijala se razlikuju od svojstva voluminoznih materijala istog kemijskog sastava jer svojstva nanomaterijala ovise o veličini čestica, međučestičnim interakcijama kao i o interakcijama između jezgre i površine iste čestice. Glavni faktor koji utječe na svojstva nanomaterijala je povećana specifična površina. Nanočestice imaju veću površinu po određenoj zapremini u usporedbi s većim česticama te ih to čini više kemijski reaktivnima. Neka od svojstava tipičnih za nanomaterijale su: niža temperatura taljenja, povećanje tlaka potrebnog za fazni prijelaz, niža magnetizacija zasićenja (superparamagnetizam), promjenjena katalitička aktivnost i viša površinska energija.¹⁴

Kristali magnetita (Fe_3O_4) imaju strukturu obrnutog spinela koja se sastoji od iona oksida raspoređenih u gusto pakiranom kubičnom uređenju koje je prikazano na slici 5. Fe^{2+} ioni zauzimaju 1/4 oktaedarskih praznina, dok su Fe^{3+} ioni podjednako raspoređeni između 1/8 tetraedarskih i 1/4 oktaedarskih praznina. Elektronski spinovi Fe^{3+} iona koji se nalaze u oktaedarskim prazninama su orijentirani antiparalelno u odnosu na one koji se nalaze u tetraedarskim prazninama te stoga nema opažene neto magnetizacije. S druge strane, elektronski spinovi Fe^{2+} iona su orijentirani paralelno sa spinovima elektrona Fe^{3+} iona koji se nalaze u susjednim oktaedrima što vodi ka opaženoj neto magnetizaciji. Ovakvo uređenje je tipično za ferimagnetične materijale.³ Jedna ćelija kristalne strukture magnetita ima volumen od $0,73 \text{ nm}^3$ i sadrži 8 molekula

Fe_3O_4 . Svaka nanočestica promjera ~ 10 nm sadrži 6×10^3 molekula Fe_3O_4 , a svakoj od njih se pripisuje magnetski moment od $4 \mu_B$ ($\mu_B = 9,27 \times 10^{-24} \text{ Am}^2$; Bohrov magneton) te svaka čestica stoga ima ukupni magnetski moment od otprilike $2 \times 10^{-19} \text{ Am}^2$.¹³



Slika 5. Prikaz strukture kristala magnetita, Fe_3O_4

1.3. Fizikalno-kemijska svojstva

Reologija je disciplina koja se bavi proučavanjem ponašanja fluida pod utjecajem sila primjenjenih nad njima. Jedna od najučestalijih sila prisutnih pri gibanju fluida je smično naprezanje koje se definira kao sila koja djeluje paralelno s površinom fluida i uzrokuje deformacije fluida, odnosno smicanje slojeva fluida paralelno s površinom. Primarni uzrok ove vrste naprezanja u fluidima je trenje među slojevima koje je proporcionalno viskoznosti fluida.^{15,16}

Viskoznost suspenzije biti će različita od viskoznosti kapljevito nosača zbog prisutnosti suspendiranih čestica. Za jako razrijeđene suspenzije ferofluida koje nisu pod utjecajem vanjskog magnetskog polja i kod kojih nema prisutnih interakcija između čestica vrijedi linearan odnos:

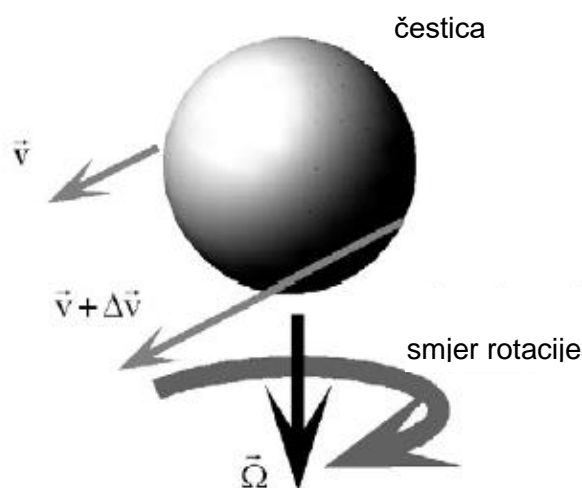
$$\eta_0 = \eta_c \left(1 + \frac{5}{2} \tilde{\Phi}\right) \quad (10)$$

gdje η_c predstavlja viskoznost kapljevitog nosača, η_0 viskoznost suspenzije u odsutnosti vanjskog magnetskog polja, a $\tilde{\Phi}$ označava volumni udio suspendiranog materijala. Za relativno koncentrirane ferrofluide vrijedi kvadratni izraz :

$$\eta_0 = \eta_c \left(1 + \frac{5}{2} \tilde{\Phi} + \left(\frac{5}{2} \tilde{\Phi}_c - 1\right) \left(\frac{\tilde{\Phi}}{\tilde{\Phi}_c}\right)^2\right)^{-1} \quad (11)$$

gdje $\tilde{\Phi}_c$ predstavlja kritični volumen za koji se uglavnom uzima da iznosi 0,74 pri uspoređivanju s eksperimentalnim podacima.

Pretpostavljajući da je suspenzija magnetskih nanočestica pod utjecajem smičnog strujanja, očito je da će se čestice kod takvog strujanja rotirati na način da im je os rotacije paralelna s vrtložnosti strujanja kao što je prikazano na slici 6.



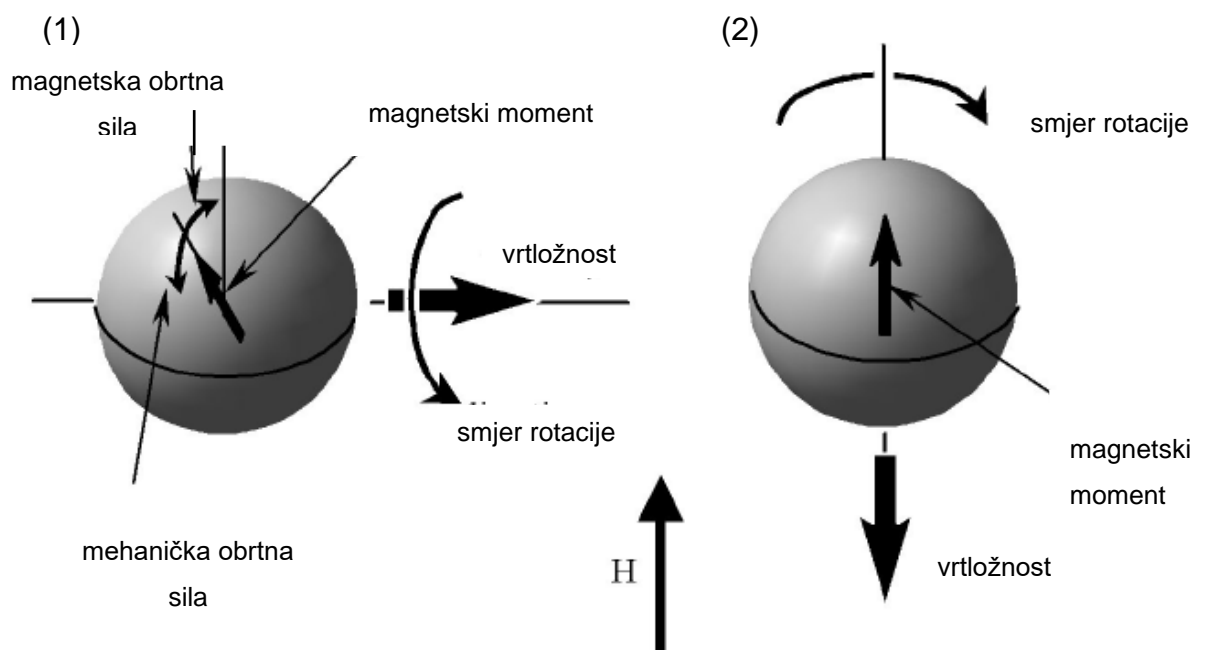
Slika 6. Prikaz rotacije čestice pod utjecajem smičnog strujanja

Kako bi se objasnio ovaj mehanizam uzima se pretpostavka da je magnetski moment čestice fiksiran unutar čestice, odnosno Brownova relaksacija je kraća od Néelove te se čestice mogu smatrati magnetski tvrdima. Ako se na ferrofluid

pod smicanjem primjeni vanjsko magnetsko polje, moguća su dva različita scenarija koja su prikazana na slici 7:

1) Ukoliko je primjenjeno magnetsko polje okomito na vrtložnost strujanja, magnetsko polje će pokušati poravnati magnetske momente čestice sa smjerom magnetskog polja dok će viskozna obrtna sila uzrokovana strujanjem fluida pokušati rotirati česticu što rezultira otklanjanjem magnetskog momenta od smjera magnetskog polja. Ovaj otklon će pobuditi magnetsku obrtnu silu koja zapravo predstavlja težnju magnetskog momenta ka poravnanju sa smjerom magnetskog polja u pokušaju da obrne utjecaj viskozne obrtne sile. Viskozna obrtna sila onemogućuje slobodnu rotaciju čestica što rezultira povećanjem viskoznosti ferrofluida.

2) U drugom scenariju vanjsko magnetsko polje je primjenjeno kolinearno s vrtložnosti te je u tome slučaju magnetski moment čestice poravnat sa smjerom magnetskog polja. S obzirom da je taj smjer identičan smjeru osi rotacije čestice, utjecaj magnetskog polja na rotaciju čestice neće biti prisutan te sukladno tome neće biti uočena nikakva promjena u viskoznosti ferrofluida.



Slika 7. prikaz rotacije čestice pod utjecajem smičnog strujanja kada je nad njome primjenjeno vanjsko magnetsko polje (1) okomito na vrtložnost strujanja i (2) kolinearno s vrtložnosti strujanja

Iz ovog modela je jasno uočljivo da promjena viskoznosti doseže maksimum primjenom jakog magnetskog polja jer u tom slučaju dolazi do potpune inhibicije rotacije čestica. Uzimajući u obzir utjecaj jačine i smjera djelovanja magnetskog polja izraz 10 prelazi u:

$$\eta_{(H)} = \eta_0 \left(1 + \frac{5}{2} \tilde{\Phi} + \frac{3}{2} \Phi' \sin^2 \varepsilon \right) \quad (12)$$

gdje Φ' opisuje volumni udio čestica koji uključuje surfaktirani sloj, u kontrastu s $\tilde{\Phi}$ koji označava volumni udio cjelokupnog suspendiranog materijala, tj. uključuje i molekule surfaktanta koje nisu vezane za magnetske nanočestice. Pojam $\sin^2 \varepsilon$ sadržava u sebi magnetsku komponentu u obliku:

$$\sin^2 \varepsilon = \frac{1}{2} (1 + \xi^{-2}) - \left[\frac{1}{4} (1 + \xi^{-2})^2 - \xi^{-2} \sin^2 \beta \right]^{\frac{1}{2}} \quad (13)$$

gdje β predstavlja kut između vrtložnosti protoka i smjera magnetskog polja, dok parametar ξ predstavlja omjer između magnetskog obrtnog momenta i viskoznog obrtnog momenta koji djeluju na česticu. Za jaka magnetska polja vrijedi izraz:

$$\xi^{-1} = \frac{\mu_0 m H}{4\pi \eta_0 d^3 \gamma} \quad (14)$$

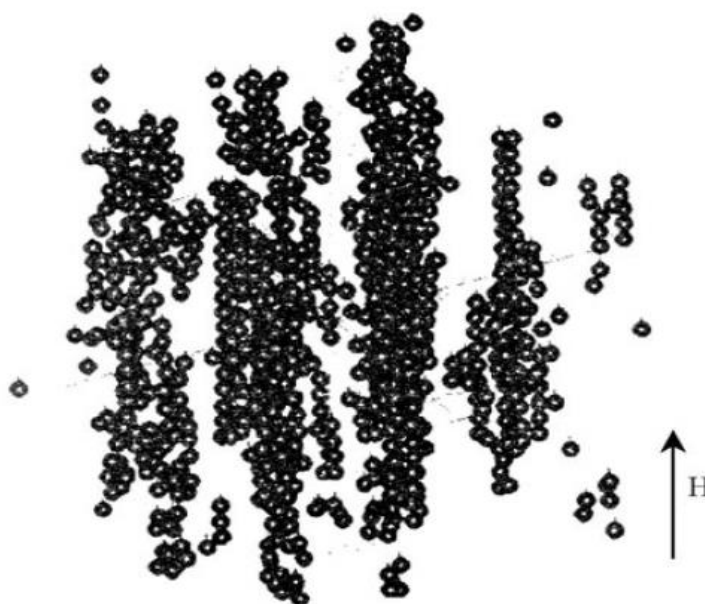
odnosno, za slučaj kada vrijedi $\xi \rightarrow 0$ izraz 13 je reduciran u:

$$\sin^2 \varepsilon = \sin^2 \beta \quad (15)$$

U realnom sustavu ferrofluid je sačinjen od nanočestica koje međusobno stupaju u interakciju pod utjecajem vanjskog magnetskog polja te dolazi do aglomeriranja, odnosno povezivanja čestica u obliku lančanih struktura orijentiranih u smjeru primjenjenog magnetskog polja koje su prikazane na *sllici 8*. Te lančane strukture su dominantni faktor koji doprinosi povećanju viskoznosti ferrofluida pod utjecajem vanjskog magnetskog polja, odnosno određuju utjecaj magnetoviskoznog efekta, a povezano je sa smetnjama u rotaciji čestica koje su dio te strukture. Najvažniji parametar pri određivanju fenomena formiranja lančanih struktura magnetskih nanočestica ferrofluida je parametar interakcije λ :

$$\lambda = \frac{\mu_0 M^2 V}{24 k_B T} \quad (16)$$

gdje je μ_0 permeabilnost u vakuumu, M je magnetizacija čestica, a V njihov ukupni volumen, k_B je Boltzmanova konstanta i T je temperatura. Bezdimenzijski parametar λ opisuje omjer između magnetske interakcije i toplinske energije čestica. Formiranje lanaca je moguće samo ukoliko je interakcija čestica dovoljno jaka da nadvlada toplinsko gibanje čestica.

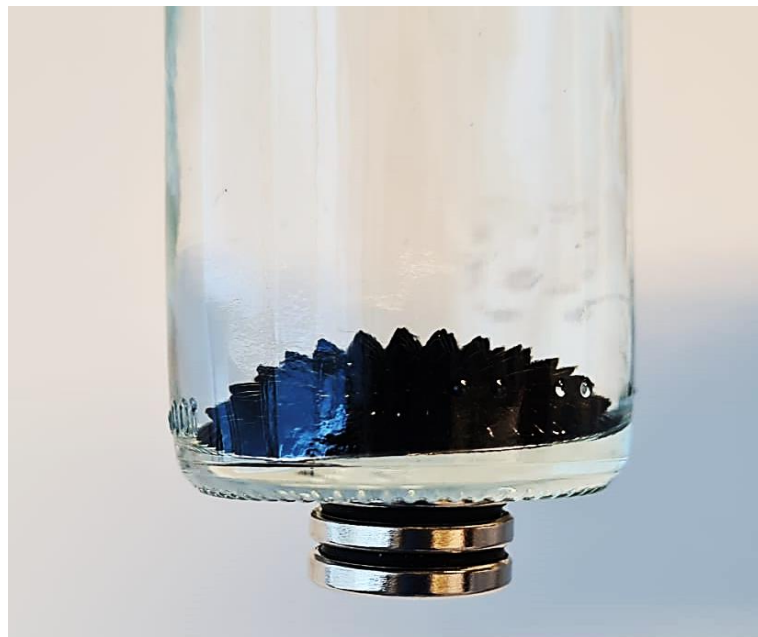


Slika 8. Prikaz lančanih struktura sačinjenih od magnetskih nanočestica orijentiranih u smjeru primjenjenog magnetskog polja

Maksimalni broj čestica od kojeg lanac može biti sačinjen raste s povećanjem magnetskog polja, a opada s povećanjem smičnog naprezanja. Pojačanim smicanjem u sustavu dolazi do pucanja lančane strukture, smanjujući tako dužinu lanca koja zapravo određuje magnetoviskozni efekt. Rezultati raznih istraživanja pokazuju da je prisutnost relativno malog broja većih čestica, čestice kojima je promjer veći od 10 nm (15-20 nm), odnosno veći od prosječnog promjera čestica od kojih je sastavljena suspenzija, glavni faktor koji doprinosi povećanju viskoznosti ferrofluida. Te čestice su dovoljno velike da induciraju snažne interakcije među manjim česticama rezultirajući tako formiranjem lančanih struktura. U odsutnosti vanjskog magnetskog polja ferrofluid se ponaša

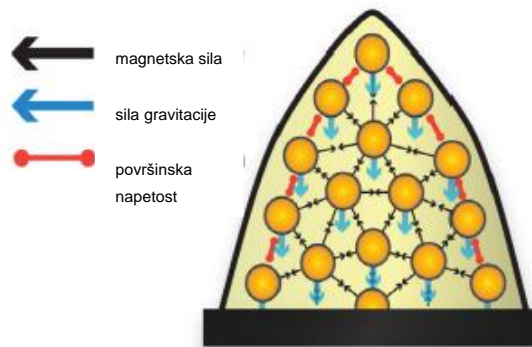
kao Newtonov fluid (slično vodi), no pod utjecajem vanjskog magnetskog polja, zbog deformacija ili interakcija lančanih struktura, ferrofluid prikazuje viskoelastično ponašanje.¹³

Viskoelastično ponašanje ferrofluida pod utjecajem vanjskog magnetskog polja se na makroskopskoj razini prezentira u obliku pojave karakterističnih šiljaka na površini ferrofluida koji su prikazani na *slici 9*. Šiljci koji su na površini ferrofluida organizirani u obliku usko pakiranih heksagonalnih struktura nastaju uslijed površinske nestabilnosti suspendiranih čestica.



Slika 9. Prikaz pojave karakterističnih šiljaka na površini ferrofluida koji nastaju uslijed djelovanja vanjskog magnetskog polja

Površinska nestabilnost ferrofluida uzrokuje konstantnu prisutnost malih valova na površini kapljevine. Primjenom magnetskog polja se pojačava amplituda valova i ukoliko je magnetska sila dovoljno jaka da nadvlada silu gravitacije i silu površinske napetosti dolazi do pojave šiljaka. Pod djelovanjem magnetskog polja zapravo dolazi do nejednolike preraspodjele magnetskih nanočestica, ili gradijenta, unutar ferrofluida. Ovaj gradijent prati silnice magnetskog polja i preraspodjeljuje nanočestice uzduž njih. Opisani mehanizam prikazan je na *slici 10*. Pojačavanjem primjenjenog magnetskog polja dolazi do povećanja veličine šiljaka.^{3,17}



Slika 10. Prikaz mehanizma stvaranja karakterističnih šiljaka na površini ferrofluida koji nastaju uslijed djelovanja vanjskog magnetskog polja

1.4. Stabilizacija ferrofluida

Tipični ferrofluid sadrži $\sim 10^{23}$ čestica po kubičnom metru te su sudari tih čestica u suspenziji učestali. Stoga, ako čestice stupe u kontakt i združe se, doći će do ubrzane aglomeracije.¹⁸ Također, magnetske nanočestice su zbog svoje velike specifične površine jako osjetljive na oksidaciju te su jako kemijski reaktivne, a pri tome imaju i izražene magnetske dipol interakcije.^{8,19} Ferrofluid se može smatrati stabilnim ukoliko ne dolazi do taloženja čestica tijekom dužeg vremenskog perioda te ako čestice ne prolaze kroz faznu separaciju pod djelovanjem jakog magnetskog polja.¹⁶ Stabilnost ferrofluida ovisi o doprinosu toplinske energije u sustavu te o ravnoteži između privlačnih (van der Waalsovih i dipol-dipol) i odbojnih (steričkih i elektrostatskih) interakcija.¹⁸ Stabilnost ferrofluida uvelike ovisi o afinitetu između kapljevito nosača i stabilizatora površine te o odabranoj metodi sinteze i veličini samih nanočestica.

Kapljeviti nosači su nemagnetske kapljevine u kojima su dispergirane nanočestice te se pomoću njih može utjecati na određena svojstva ferrofluida kao što su viskoznost, površinska napetost, tlak para te stabilnost pri visokim ili niskim temperaturama.¹⁶ Kapljeviti nosači mogu biti polarne i nepolarne prirode, a na popisu najčešće korištenih se nalaze voda, mineralna ulja, biljna ulja, ugljikovodici, citosan, kerozin, esteri, silikonska ulja, ionske tekućine i drugi.^{1,16} Stabilizatori površine se dijele na surfaktante ili polimere koji se fizisorpcijom ili

kemisorpcijom vežu za površinu nanočestice i ionske vrste koje na površini nanočestica stvaraju pozitivno ili negativno nabijene slojeve. Stabilizatori površine imaju sljedeće uloge u ferrofluidu:

- 1) sprječavaju oksidaciju površine magnetskih nanočestica,
- 2) sprječavaju aglomeraciju,
- 3) poboljšavaju stabilnost disperzije i
- 4) povećavaju mogućnost funkcionalizacije površine i privlačenja molekula za specifične primjene.¹

1.4.1. Privlačne i odbojne interakcije

Prisutne su dvije glavne vrste privlačnih interakcija između magnetskih nanočestica u ferrofluidu, van der Waals-London i dipol-dipol interakcije. Van der Waals-Londonove interakcija, U_{Aw} , između dvije sferične čestice promjera D koje su razmaknute jedna od druge za duljinu r izražena je jednačinom:

$$U_{Aw} = - \frac{A}{6} \left[\frac{2}{\alpha^2 - 4} + \frac{2}{\alpha^2} + \ln \left(\frac{\alpha^2 - 4}{\alpha^2} \right) \right] \quad (17)$$

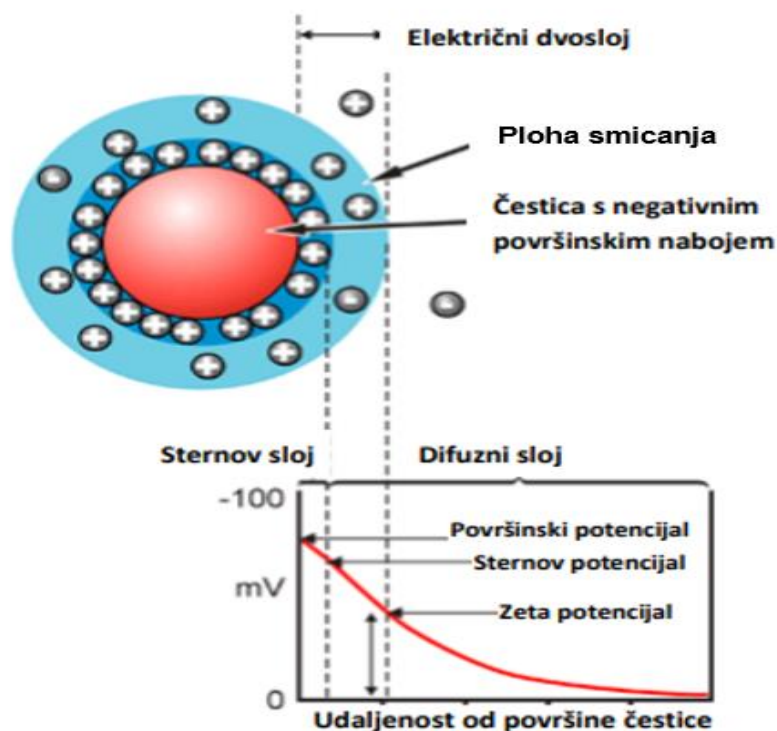
gdje je $\alpha = 2r/D$, a A predstavlja Hamakerovu konstantu ($\sim 10^{-19}$ J za feritne čestice). Ova interakcija prisutna je na malim udaljenostima i povećanjem veličine čestica dolazi do povećanja privlačne sile. Energija interakcije između dva magnetska dipola, μ_1 i μ_2 , razmaknuta za udaljenost r dana je jednačinom:

$$U_{Ad} = \frac{\mu_0}{4\pi r^3} \left[\mu_1 \mu_2 - 3 \left(\mu_1 \frac{r}{r} \right) \left(\mu_2 \frac{r}{r} \right) \right] \quad (18)$$

gdje je r relativna pozicija čestice.

U slučaju ionskih ferrofluida, elektrostatske interakcije, koje djeluju na većim udaljenostima, između dvije nabijene čestice doprinose povećanju odbojnih sila što garantira koloidnu stabilnost. Većinski udio volumena ionskog ferrofluida je neutralnog naboja te su u suspenziji prisutni protuioni kojima se kompenzira naboj na površini čestica. Prema modelu električnog dvosloja, koji je shematski prikazan na slici 11, prvi sloj protuiona, zvan Helmholtzov sloj, obuhvaća i samu česticu, a na njega se nastavlja drugi, odnosno difuzijski sloj.

Ta dva sloja odijeljena su Helmholtzovom ravninom. Difuzijski sloj je okarakteriziran Debyeovom dužinom, $l_D \equiv \kappa^{-1}$, koja se definira kao udaljenost od Helmholtzove ravine pri kojoj je elektrostatski potencijal 37% slabiji u odnosu na vrijednost na samoj ravnini.¹⁸ Povećanjem koncentracije iona u mediju dolazi do smanjenja debljine električnog dvosloja kao i do smanjenja zeta potencijala što rezultira aglomeracijom nanočestica.¹ Zeta potencijal se definira kao potencijal na plohi smicanja, odnosno jednak je ukupnom padu napona u difuzijskom dvosloju. Ploha smicanja razdvaja mobilni dio električnog međusloja od ostatka kapljevine.²⁰



Slika 11. Shematski prikaz električnog dvosloja na površini nanočestice

Interakcija između dvije elektrostatski nabijene sferične čestice promjera D , razmaknute za udaljenost r , definirana je izrazom:

$$U_R = \frac{D\pi\sigma^2}{\epsilon_0\epsilon_r\kappa^2} \exp[-\kappa(r - D)] \quad (19)$$

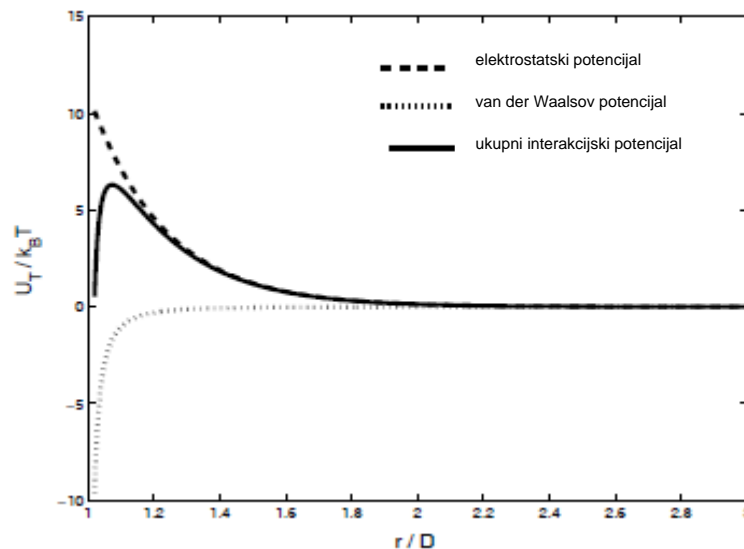
gdje $\sigma = \epsilon_0\epsilon_r\kappa\psi_0$ je gustoća površinskog naboja, $\epsilon = \epsilon_0\epsilon_r$ je električna permitivnost kapljevito nosača i ψ_0 predstavlja površinski potencijal nabijenih čestica kod Helmholtzove ravnine (tipične vrijednosti su $\psi_0 < 50$ mV).

U slučaju steričkog odbijanja uočeno je da energija odbijanja linearno ovisi o temperaturi. Za sferične čestice promjera D , sa surfaktiranom ljuskom debljine δ i gustoće ξ molekula po nm^2 , pri temperaturi T proizlazi izraz:

$$\frac{U_{st}}{k_B T} = \frac{\pi D^2 \xi}{2} \left[2 - \frac{l+2}{t} \ln \left(\frac{1+t}{1+l/2} \right) - \frac{l}{t} \right] \quad (20)$$

gdje $l = 2s/D$, $s = r-D$ predstavlja separaciju između površina te je $t = 2\delta/D$.

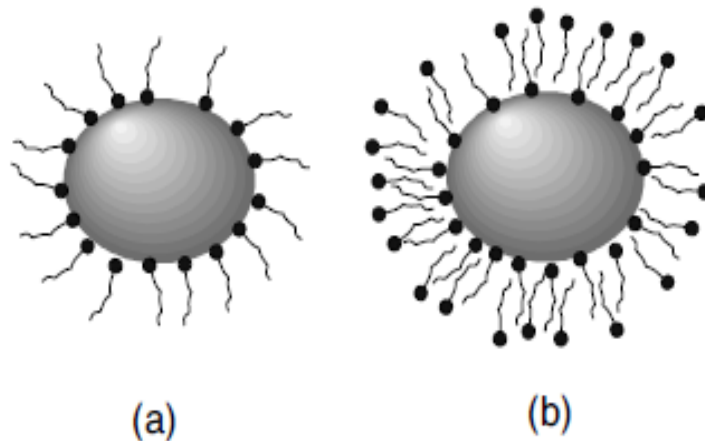
Ponašanje ukupnog interakcijskog potencijala, U_T , između čestica, u funkciji međučestične udaljenosti, r , prikazano je na slici 12. Pri malim međučestičnim udaljenostima, $r/D = 1$, dolazi do naglog prekida zbog interakcije između čvrstih sfera. Povećavajući r , no zadržavajući odnos $r/D \approx 1$, sila interakcije je određena van der Waalsovim privlačenjima. Daljnjim povećanjem udaljenosti između čestica sila interakcije će biti dominirana Columbovim odbijanjem, u slučaju ionskih ferrofluida, ili steričkim odbijanjem, kada je riječ o surfaktiranim ferrofluidima.¹⁸



Slika 12. Grafički prikaz ponašanja ukupnog interakcijskog potencijala, U_T , između čestica, u funkciji međučestične udaljenosti, r , pri sobnoj temperaturi

1.4.2. Sterički stabilizirani ferofluidi

Surfaktanti dodani ferofluidu tijekom sinteze formiraju zaštitne slojeve oko magnetskih nanočestica, što osigurava nanočesticama da ostanu suspendirane u kapljevitom nosaču. Važno je naglasiti da dielektrična svojstva surfaktanta moraju biti kompatibilna s kapljevitim nosačem te se stoga surfaktanti izabiru na temelju svojstva odabranog kapljevito nosača. Pod često korištene surfaktante za vodene medije se ubrajaju oleinska kiselina, silika, citosan, polivinil alkohol (PVA) i akrilna kiselina. Najčešće korišteni surfaktant, oleinska kiselina, ima hidrofoban rep koji osigurava suspendiranost čestica u nepolarnom kapljevitom nosaču kao što je npr. kerozin. Polarna glava orijentirana je prema površini surfaktiranih nanočestica, a alkilni lanac je okrenut prema kapljevini. U slučaju polarnih kapljevina koriste se surfaktanti s hidrofilnim repovima kao što su akrilna kiselina ili citosan, tj. oko nanočestice se formira dvosloj surfaktanata s vanjskim hidrofilnim slojem. Na ovaj način su polarne grupe orijentirane prema polarnoj kapljevini.¹⁶ Polarne glave surfaktanata mogu biti kationske, anionske ili neionske prirode.^{16,18} Stabilizacija ove vrste ferofluida je uvjetovana duljinom alkilnih lanaca surfaktanata. Prednost dvoslojne steričke stabilizacije je relativno niska osjetljivost na pH i ionska privlačenja. Masne kiseline duljine lanca C₁₀-C₁₅ su raspoređene na površini nanočestice na način da je prvi sloj vezan za površinu kemisorpcijom, a drugi sloj je adsorbiran preko prvoga s time da je duljina njihovog preklapanja jednaka duljini 4 C-C veze. Sterički stabilizirane čestice ferofluida su prikazane na *slici 13*. U načelu su kratkolančane monokarboksilne kiseline uspješnije u stabiliziranju vodenih ferofluida korištenih za biomedicinsku primjenu.¹



Slika 13. Prikaz čestica sterički stabiliziranih ferrofluida: a) čestica zaštićena jednoslojnim surfaktantom; b) čestica zaštićena dvoslojem surfaktanta

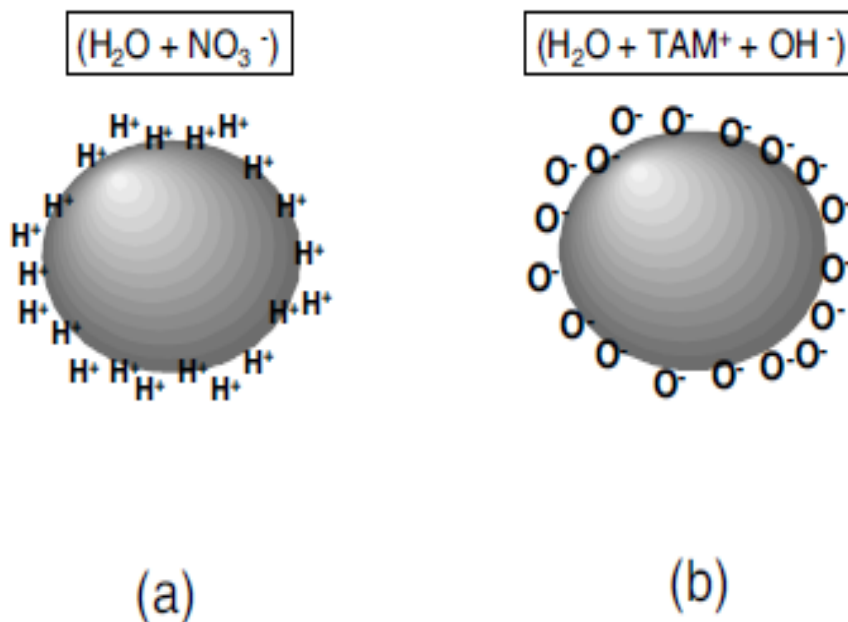
U slučaju polimernih stabilizatora površine, polimerni lanci sa specifičnim funkcionalnim skupinama prekrivaju površinu magnetskih nanočestice te ju na taj način štite od privlačnih dipol-dipol interakcija ili van der Waalsovih interakcija. Prednost polimernih stabilizatora površine je u njihovoj mogućnosti vezanja lanca na više mjesta na površini čestice, a to umanjuje rizik od združivanja čestica u veće nakupine.^{1,16} Najčešće korišteni prirodni polimerni surfaktanti su destran, citosan, škrob i želatina, dok se pod najčešće korištene sintetske polimerne surfaktante ubrajaju polietilen glikol (PEG), polivinilni alkohol (PVA), polilaktidna kiselina (PLA), poliakrilna kiselina (PAA) i polimetilmetakrilat (PMMA).⁸

1.4.3. Elektrostatski stabilizirani ferrofluidi

Kod ionskih ferrofluida (IFF) površina nanočestice je elektrostatski nabijena.¹⁸ Kemijska i fizička stabilnost suspenzije se postiže elektrostatskim odbijanjem koje uvelike ovisi o pH i ionskom sastavu kapljevito nosača. Elektrostatska odbijanja između čestica istog naboja sprječavaju njihovo sudaranje te posljedično aglomeriranje.¹ Ova vrsta ferrofluida se najčešće pripravlja metodom kemijske precipitacije u kojoj se između nanočestica i kapljevito nosača odvija kiselo-lužnata reakcija što rezultira elektrostatski nabijenom površinom magnetskih nanočestica. Najčešće korišteni kapljeviti

nosač za ionske ferrofluide je voda, a pH suspenzije može varirati od 2 do 12, ovisno o naboju na površini nanočestica. Kiseli IFF ($\text{pH} < 7$) imaju pozitivno nabijene čestice, dok lužnati IFF ($\text{pH} > 7$) imaju negativno nabijene čestice. Elektrostatski stabilizirane čestice kiselog i lužnatog ferrofluida su prikazane na slici 14. Gustoća površinskog naboja čestica, čija je vrijednost najčešće oko $10 \mu\text{Ccm}^{-2}$, je ovisna o pH suspenzije. Točka nultog naboja (eng. *Point of zero charge*, *PZC*) je definirana kao vrijednost pH pri kojem čestice nisu elektrostatski nabijene, odnosno vrijednost pH pri kojem dolazi do precipitacije ferrofluida.¹⁸

Kod IFF mjerenje zeta potencijala, koji ovisi o pH i provodnosti kapljevine, može dati uvid o tendenciji nanočestica aglomeriranju. Pri većem zeta potencijalu nanočestice su sklonije stabilizaciji u suspenziji. Primjer ionskog surfaktanta često korištenog za pripremu ionskih ferrofluida je TMAH (tetrametilamonijev hidroksid). Hidroksidne grupe, OH^- , prekrivaju površinu nanočestice stvarajući tako negativno nabijen površinski sloj kojeg obavijaju pozitivno nabijeni tetrametilamonijevi kationi što rezultira formiranjem difuzijskog sloja oko čestice, a to doprinosi elektrostatskim odbijanjima između čestica u suspenziji.¹

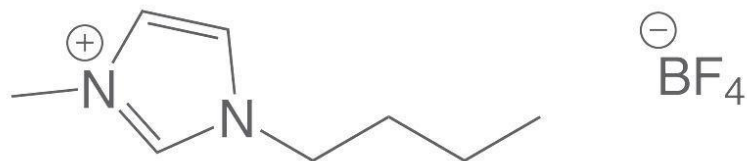


Slika 14. Prikaz čestica elektrostatski stabiliziranih ferrofluida: a) čestica kiselog ionskog ferrofluida; b) čestica lužnatog ionskog ferrofluida

1.4.4. Ferofluidi stabilizirani ionskim tekućinama

Ionske tekućine (eng. *ionic liquids*, ILs) su privukle veliko zanimanje znanstvene zajednice zahvaljujući svojoj specifičnosti u pogledu primjene kao i svojoj “tri u jedan” sposobnosti da se ponašaju i koriste kao otapalo, reaktant ili sredstvo vezanja za mnoge organske i anorganske reakcije. Vodeni mediji, iako ekološki prihvatljivi, netoksični i nezapaljivi, pokazuju slaba svojstva otapanja za organske molekule kao i usko temperaturno područje pri kojem se nalazi u kapljevitom stanju. Većina često korištenih organskih otapala su, s druge strane, jako toksična i zapaljiva te imaju nisku točku vrenja i slabo otapaju anorganske reaktante. Ovi nedostaci vodenih i organskih otapala su nadvladani korištenjem ionskih tekućina.¹

Ionske tekućine su soli koje najčešće sadrže asimetrični organski kation i anorganski anion. Imaju jako nisko talište (ispod 100 °C), a mogu biti i u kapljevitom agregatnom stanju pri sobnoj temperaturi. Ionske tekućine se zbog jedinstvenih svojstava poput neznatne hlapljivosti, nezapaljivosti te velike toplinske, kemijske i elektrokemijske stabilnosti intenzivno proučavaju kao zelena zamjena za tradicionalna i škodljiva organska otapala.^{21,22} Određena fizikalno-kemijska svojstva ionskih tekućina kao što su topljivost, talište, polarnost, hidrofobnost, miješanje s drugim otapalima, viskoznost, indeks loma i gustoća mogu se podesiti određenim modifikacijama strukture kationa i aniona. Zbog velikog broja različitih kombinacija kationa i aniona, velik je i broj mogućih kemijskih struktura ionskih tekućina s različitim fizikalno-kemijskim svojstvima. Upravo zbog toga ionske se tekućine opisuju kao „dizajnirana otapala“ (eng. *designer solvents*) jer se njihova svojstva mogu prilagoditi zahtjevima određenog procesa.²¹ Na slici 15 je prikazana struktura ionske tekućine na primjeru 1-butil-3-metilimidazolijeva tetrafluorborata ([bmim][BF₄⁻]).



Slika 15. Prikaz strukture ionske tekućine [bmim][BF₄⁻]

Ionske tekućine se, zbog svoje visoke toplinske i kemijske stabilnosti, niskog tlaka para, širokog raspona temperatura pri kojoj su u kapljevitom stanju te mogućnosti stvaranja struktura na nanorazini, mogu koristiti kao prikladan medij za formiranje i stabiliziranje nanočestica. Veličina anionskih i kationskih segmenata u strukturi ionskih tekućina ima jako velik utjecaj na veličinu promjera dobivenih nanočestica. Veličina nanočestica se smanjuje s povećanjem duljine alkilnog lanca organskog kationa ionske tekućine. Naime, dulji alkilni lanac imidazolijeva kationa rezultira izraženijim steričkim odbijanjima između nanočestica što otežava aglomeraciju. Na veličinu nanočestica utječe i veličina aniona kao i njegova sposobnost koordinacije. Korištenjem ionskih tekućina s većim anionima, kao što je npr. PF₆⁻ u odnosu na Cl⁻, Br⁻ ili BF₄⁻, mogu se dobiti nanočestice manjih dimenzija i uže raspodjele veličina čestica.^{1,22}

1.5. Metode sinteze ferrofluida

Sinteza ferrofluida se odvija u dva stupnja: u prvom stupnju se provodi sinteza magnetskih nanočestica, dok se u drugom čestice prevlače zaštitnim slojem surfaktanta i dispergiraju u kapljevitom nosaču.²³ Najčešće se za sintezu magnetskih nanočestica upotrebljavaju oksidi željeza (Fe₃O₄ i γ-Fe₂O₃), no ovisno o traženim svojstvima ferrofluida i području primjene, upotrebljavaju se i drugi metali (Co, Ni, Gd), metalni nitridi (Fe_xN), bimetalne čestice (Ni-Fe, Fe-Pt, Fe-Co, Sm-Co) ili bilo koji materijal s izraženim magnetskim karakteristikama. Iako je izbor magnetskih materijala širok, neophodna je njegova pravilna

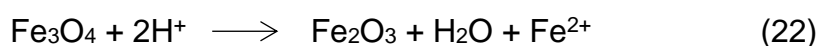
kompatibilizacija sa surfaktantom kao i s kapljevitim nosačem ukoliko se želi dobiti stabilna suspenzija.^{1,3} Veličina magnetskih nanočestica i njihova magnetska svojstva kao i njihova morfologija te metoda sinteze određuju stabilnost i magnetske karakteristike samog ferrofluida.^{16,4}

1.5.1. Kemijska koprecipitacija

Koprecipitacija je najčešće korištena metoda sinteze ferrofluida zbog svoje brzine i jednostavnosti. Ova metoda podrazumijeva precipitaciju Fe^{3+} i Fe^{2+} soli u omjeru 2:1 u vodenom mediju uz dodatak jake lužine kao što su NaOH, KOH ili NH_3 . Umjesto Fe^{2+} soli, za ovu sintezu se mogu koristiti i drugi dvovalentni metalni ioni kao što su Co^{2+} , Mn^{2+} , Ni^{2+} i Zn^{2+} ili čak jednovalentni ioni kao što je Li^+ .¹ pH sustava se mora polagano povećavati dokapavanjem lužine što na kraju reakcije rezultira formiranjem magnetita (Fe_3O_4), a sama reakcija se mora voditi pri nižim temperaturama, najčešće pri sobnoj:



Potpuna precipitacija magnetita postiže se vođenjem reakcije u inertnoj atmosferi, iako sustav sam po sebi ima tendenciju oksidirati Fe^{2+} do Fe^{3+} iona te krajnji proizvod sadrži obje ionske vrste:



Koprecipitacija je poželjna metoda pripreme ferrofluida u pogledu cijene i jednostavnosti, no nepredvidljiva je po pitanju raspodjele veličine čestica, odnosno zahtjevno je dobiti čestice željenih i ujednačenih dimenzija, a reakcija je k tome još i sklona nepoželjnoj oksidaciji. S obzirom da je idealna raspodjela veličina magnetskih nanočestica ~10 nm (ispod te vrijednosti dolazi do smanjenja magnetizacije, a kod većih čestica može doći do taloženja ili aglomeracije), ukoliko je potrebna visoka kontrola raspodjele veličina čestica i magnetskih karakteristika ferrofluida ova metoda bi se trebala zamjeniti nekom drugom kojom se na te parametre može preciznije utjecati kao što je npr. termička dekompozicija.¹⁶

1.5.2. Termička dekompozicija

Ova metoda pripreme nanočestica željezovih oksida (NŽO) se temelji na razlaganju željezovih prekursora, najčešće željezovih karbonila i organometalnih spojeva. Kao najučestaliji prekursor koristi se željezov pentakarbonil, relativno toksični spoj koji dekompozicijom u reduktivnom mediju, kao što je protok inertnog plina, prelazi u magnetit. Primjer još jednog često korištenog željezovog prekursora je $\text{Fe}(\text{C}_5\text{H}_7\text{O}_2)_3$, odnosno $\text{Fe}(\text{acac})_3$. Termička dekompozicija tog spoja prikazana je sljedećom reakcijom:



Termička dekompozicija se izabire kao metoda pripreme nanočestica željezovih oksida umjesto kemijske koprecipitacije kada je potrebna kontrola nad raspodjelom veličine nanočestica, odnosno kada je potrebno dobiti čestice točno definiranih veličina. Veličina čestica je u ovoj metodi kontrolirana nizom parametara, primarno molarnim udjelom željezovih prekursora i surfakanata. Veći udio željezovih prekursora rezultira većim dimenzijama sintetiziranih čestica.¹⁶ Temperatura i vrijeme reakcije te vrijeme starenja su se također pokazali kao ključni faktori prilikom dobivanja čestica točno definiranih veličina i morfologije.⁴ Nedostatak ove metode je potreba za kompleksnijom, a time i skupljom aparaturom i kemikalijama. Također, proces zahtjeva relativno visoke temperature, a dobivenog produkta je manje u usporedbi s drugim metodama kao što su kemijska koprecipitacija ili mehaničko mljevenje.^{4,16}

1.5.3. Mehaničko mljevenje

Mehaničko mljevenje je jednostavna reakcija kod koje se mljevenjem praškastih spojeva željeza, kao što je hematit (Fe_2O_3), zajedno s drugim željezovim oksidima sintetiziraju nanočestice magnetita. Spajanje, mrvljenje, deformiranje i ponovno spajanje praškastih spojeva željeza tijekom mljevenja pod visokim tlakom inducira kemijske reakcije između praškastih faza. Mrvljenjem dolazi do formiranja velike aktivne površine, a spajanjem se osigurava učestali kontakt između reaktivnih faza. Proces mehaničkog mljevenja je zapravo

samoodrživa reakcija između egzotermnih praškastih mješavina. Reakcija započinje periodom aktivacije koji uključuje mrvljenje i deformaciju prašaka. Kada praškasti materijal dosegne definirano kritično stanje, reakcija započinje i propagira kroz praškastu smjesu u obliku reakcije izgaranja, odnosno lančane reakcije. Mehaničko mljevenje je ekonomski isplativa metoda jer se njome mogu proizvesti velike količine proizvoda po nižoj cijeni u odnosu na ostale tehnike sinteze nanočestica magnetita. S druge strane, ova metoda podrazumijeva slabiju kontrolu nad raspodjelom veličine čestica i dobivene nanočestice imaju tendenciju aglomerirati. Kako bi se izbjegli ovi nedostaci preporuča se sonifikacija dobivenog praškastog proizvoda te centrifugiranje u svrhu odvajanja većih čestica od nanočestica željenih dimenzija.¹⁶ Još jedan veliki nedostatak ove metode je dugo vrijeme pripreme koje može trajati danima, pa čak i mjesecima.¹

1.6. Primjena ferrofluida

Veliki interes za ferrofluide proizlazi iz njihovih izraženih magnetskih svojstava koje omogućuju magnetsku kontrolu njihovog toka i reoloških svojstava. Većina primjena ferrofluida se zasniva na sljedećim svojstvima:

- 1) Kreće se prema najjačem izvoru magnetskog polja i ostaje tamo,
- 2) Apsorbira elektromagnetsku energiju specifičnih frekvencija uslijed čega se zagrijava i
- 3) Dolazi do promjene fizičkih svojstava materijala uslijed djelovanja magnetskog polja.

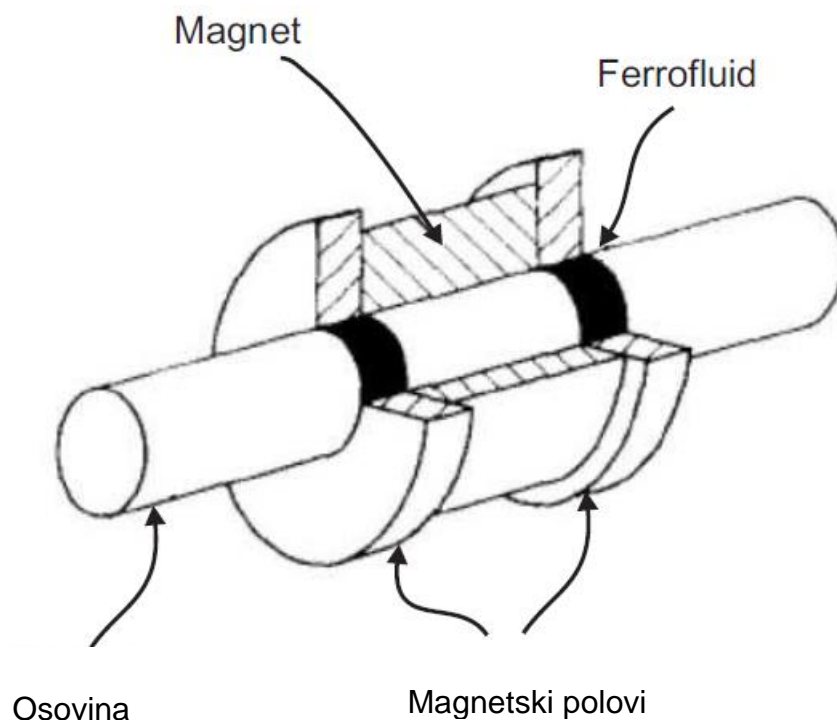
Ova svojstva čine ferrofluide iznimno korisnima za razne tehnološke, biološke i medicinske svrhe kao i za istraživanja u području znanosti o materijalima i inženjerstva.¹⁸

1.6.1. Tehnološka primjena

Već duži niz godina ferrofluidi se primjenjuju u mnogim tehnološkim i inženjerskim područjima jer im se protokom i oblikom može s lakoćom upravljati

primjenom magnetskog polja te uz to imaju izraženu sposobnost rasipanja topline i prigušivanja vibracija.¹

Dinamičko brtvljenje – Kod velikog broja uređaja i strojeva postoje dva različita prostora koji moraju jedan od drugoga biti hermetički izolirani, no ipak između komora preko nekakve vrste osovine dolazi do prijelaza energije u obliku rotacije. Tvrdi diskovi računala se moraju nalaziti unutar hermetički zatvorenih kutija jer prisutnost prašine ili dima može poremetiti proces zapisivanja i čitanja podataka. Stoga je potrebno hermetički zatvoriti šupljinu kroz koju prolazi osovina. Ovo se postiže na način da se šupljina izradi od magneta, a osovina od mekanog magnetskog materijala. Utor u osovini se popunjava ferofluidom koji, zbog djelovanja magnetskog polja magneta, tamo i ostaje zaustavljajući na taj način prolaz prašine ili dima do komore u kojoj se nalazi tvrdi disk, no omogućavajući u isto vrijeme osovini da se vrti jer je ferofluid kapljevina. Ovaj mehanizam prikazan je na *slici 16*.¹⁸



Slika 16. Prikaz mehanizma dinamičkog brtvljenja

Kontrola vibracija – Ferrofluidi se zbog svojih magnetoviskoznih svojstava koriste kao prigušivači vibracija u raznim motorima i konstrukcijama jer u normalnim uvjetima kod ferrofluida ne dolazi do taloženja magnetskih čestica. Primjena ferrofluida u svrhu prigušivanja vibracija uključuje obuzdavanje torzijskih vibracija snažnih motora, koračnih motora i hidrauličkih servo torzijskih motora, zatim obuzdavanje vibracija uzrokovanih vjetrom u građevinama te rješava neke problematike vezano uz mikrogravitacijsko okruženje u svemiru. Također se koriste kod jakih zvučnika koji imaju jako magnetsko polje koje se nalazi u malom međuprostoru ispunjenom zrakom. Ukoliko se taj međuprostor ispuni ferrofluidom, zvučnik ima poboljšane izvedbene karakteristike. Prednosti korištenja ferrofluida u zvučnicima uključuje: hlađenje i centriranje zvučnih zavojnica, smanjenje kompresije snage, prigušivanje vibracija i kvalitetniji zvuk. To je zato što kada ferrofluid ima pogodne karakteristike viskoznosti i toplinske vodljivosti može s lakoćom raspršiti suvišnu toplinu koju generira zavojnica te prigušiti suvišne rezonancije zvučnika.¹⁶

Obrada onečišćene vode – Nanočestice željezovih oksida, kao što je magnetit, posjeduju veliku specifičnu površinu i veliki adsorpcijski kapacitet što im omogućuje da se s lakoćom vežu za razne molekule. Ovo svojstvo pronalazi primjenu kod obrade onečišćenih voda i to u obliku odstranjivanja onečišćenja iz vodenih efluenata kao što su boja, zamućenje, organske tvari i bakterije. Adsorbirana onečišćenja se mogu lako ukloniti primjenom vanjskog magnetskog polja. Nanočestice magnetita mogu iz vode ukloniti i uljna onečišćenja, a ako su surfaktirane tetrametilamonijevim hidroksidom mogu ukloniti čak i ione kroma i olova. Nanomagnetit za koji je vezan EDTA može iz vode ukloniti teške metale kao što su Ag(I), Hg(II), Mn(II), Zn(II), Pb(II) i Cd(II).^{8,16}

1.6.2. Biomedicinska primjena

U biomedicinskom području se ferrofluidi primjenjuju zbog svojih jedinstvenih svojstava kao što su bioafinitet, citokompatibilitet, mala veličina čestica i superparamagnetizam. Kako bi se poboljšala i bolje iskoristila navedena

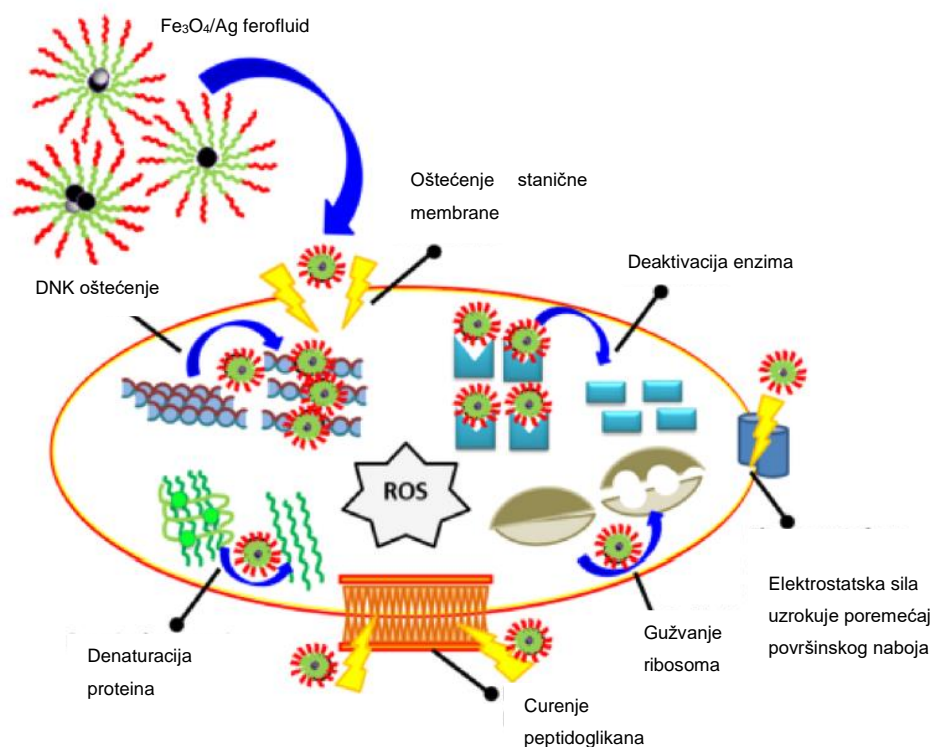
svojstva, razvoj i istraživanje ferofluida je usredotočeno na tri glavna područja: biosenzori, medicinske tehnike slikanja i terapija.¹⁶

Magnetska rezonanca – Uređaj za magnetsku rezonancu sadrži jake magnete koji induciraju magnetsko polje pod kojim se magnetski momenti protona prisutnih u vodi različitih tkiva poravnavaju s primijenjenim magnetskim poljem. Kada se kroz tijelo pusti pulsirajuća radiofrekvencija dolazi do stimulacije protona uslijed čega njihovi magnetski momenti ispadaju iz ravnotežnog stanja. Isključivanjem radiofrekvencija oprema uređaja detektira energiju proizvedenu vraćanjem protona u ravnotežno stanje, odnosno ponovno se poravnaju s smjerom magnetskog polja. Ukoliko se želi dobiti oštrija slika, potrebna su sredstva za kontrast jer ubrzavaju proces poravnanja protona s magnetskim poljem, odnosno skraćuju vrijeme relaksacije protona. Magnetske nanočestice ferofluida skraćuju vrijeme relaksacije protona prisutnih u vodi, stvarajući lokalno magnetsko polje oko njih koje omogućava protonima da brže postignu ravnotežno stanje dajući tako oštriju i jasniju sliku. Korištenje biokompatibilnih ferofluida kao sredstva za kontrast pronalazi veliku primjenu kod detekcije stanica raka jer se primjenom ove tehnike jasno razlikuju od stanica zdravoga tkiva.^{16,18}

Hipertermija – kod ove vrste terapije tumora biokompatibilni ferofluid se dovodi do ciljanog organa ili tkiva zaraženog tumorom gdje se izlaže visokofrekventnom izmjeničnom magnetskom polju. Pod tim uvjetima magnetske nanočestice generiraju toplinu uslijed trenja uzrokovanog učestalim okretajima čestica pod djelovanjem izmjeničnog magnetskog polja. Dolazi zapravo do lokalnog povećanja temperature na 41 do 46 °C oko stanice tumora što inducira niz procesa koji ubijaju stanice tumora kao što su nekroza, denaturacija proteina, agregacija i unakrsno povezivanje DNK lanaca. Hipertermija se može primijeniti i za tretiranje restenoze, uklanjanje zubnih plakova, ablatiranje živaca i ublažavanje boli povećanjem lokalnog protoka krvi.^{8,16}

Antimikrobno i antifugalno djelovanje – Zbog ubrzanog razvoja mikroorganizama otpornih na niz lijekova razvijaju se nova sredstva s antimikrobnim i antifugalnim djelovanjem. Ferofluidi spadaju u skupinu tih sredstava jer se pokazalo da su učinkoviti u suzbijanju niza bakterijskih vrsta kao što su *Staphylococcus aureus*, *Staphylococcus epidermidis*, *Echerichia coli*,

Xanthomonas i proteus vulgaris. $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{Ag}$ nanohibridni ferrofluid surfaktiran oleinskom kiselinom i dimetil sulfoksidom je pokazao iznimno antimikrobno djelovanje protiv *Bacillus subtilis*, *Staphylococcus aureus*, *Echerichia coli* i *Candida albicans*. Oksidi metala inhibiraju rast bakterijskih stanica stvarajući oksidativni stres i reaktivne oksidne specije (ROS) koji ograničavaju sintezu aminokiselina, peroksidaciju lipida i repliciranje DNK molekule. Također, oksidativni stres mijenja permeabilnost stanične membrane i uzrokuje nepovratna oštećenja membrane. Površinski naboj nanočestica sadrži ROS u obliku superoksida koji u prisustvu surfaktanta postaju pozitivno nabijeni. S obzirom da je površina stanične membrane negativno nabijena dolazi do elektrostatskog privlačenja između nanočestica i mikrobnih stanica. ROS penetriraju stanicu kroz mikropore i uzrokuje uništenjem stanične jezgre zajedno s patogenim DNK. Ovaj mehanizam je prikazan na slici 17.¹⁶



Slika 17. Prikaz mehanizma uništenja bakterijske stanice korištenjem $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{Ag}$ nanohibridnog ferrofluida

2. EKSPERIMENTALNI DIO

2.1. Korištene kemikalije, aparatura i laboratorijsko posuđe

Popis korištenih kemikalija:

- Željezov(II) klorid tetrahidrat, 98%, molekulska formula: $\text{FeCl}_2 \times 4 \text{H}_2\text{O}$, molarna masa: $198,82 \text{ g mol}^{-1}$, proizvođač: Alfa Aesar, Njemačka
- Željezov(III) klorid anhidrid, 98,5%, molekulska formula: FeCl_3 , molarna masa: $162,21 \text{ g mol}^{-1}$, proizvođač: BDH PROLABO, Belgija
- Kloridna kiselina, 37%, molekulska formula: HCl , molarna masa: $36,46 \text{ g mol}^{-1}$, gustoća: $1,18 \text{ kg L}^{-1}$, proizvođač: BDH PROLABO, Belgija
- Amonijak, 25%, molekulska formula: NH_3 , molarna masa: $17,03 \text{ g mol}^{-1}$, gustoća: $0,905 \text{ kg L}^{-1}$, proizvođač: T.T.T., Hrvatska
- Voda, reverzna osmoza (bez elektrodijalize), molekulska formula: H_2O , molarna masa: $18,02 \text{ g mol}^{-1}$, gustoća: $0,997 \text{ kg L}^{-1}$, elektrovodljivost: $4,82 \mu\text{Scm}^{-1}$
- Oleinska kiselina, molekulska formula: $\text{C}_{18}\text{H}_{34}\text{O}_2$, molarna masa: $282,47 \text{ g mol}^{-1}$, gustoća: $0,89 \text{ kg L}^{-1}$, proizvođač: Kemika, Hrvatska
- Tetrametilamonijev hidroksid (TMAH), 25%, molekulska formula: $\text{C}_4\text{H}_{13}\text{NO}$, molarna masa: $91,15 \text{ g mol}^{-1}$, gustoća: $1,02 \text{ kg L}^{-1}$, proizvođač: Sigma-Aldrich, Njemačka
- Motorno ulje, Castrol Magnatec 5W-40 C3, gustoća: $0,852 \text{ kg L}^{-1}$, proizvođač: Castrol, Njemačka
- Izopropanol (propan-2-ol), molekulska formula: $\text{C}_3\text{H}_8\text{O}$, molarna masa: $60,10 \text{ g mol}^{-1}$, gustoća: $0,785 \text{ kg L}^{-1}$, proizvođač: BDH PROLABO, Belgija
- Petrolej, molekulska formula: $\text{C}_n\text{H}_{2n+2}$, gustoća: $0,80 \text{ kg L}^{-1}$, proizvođač: Chromos-Svjetlost, Hrvatska

Kemikalije korištene za sintezu nanomagnetita i pripravu ferofluida su prikazane na *slici 18*.

Popis korištene aparature i laboratorijskog posuđa:

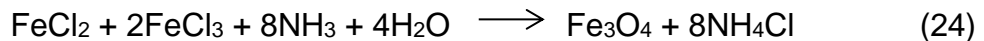
- Staklene čaše
- Erlenmeyerove tikvice
- Odmjerne tikvice
- Bireta od 50 mL
- Stakleni štapić
- Pipete
- Kapaljke
- Lijevak
- Improvizirani permanentni magnet na stalku
- Permanentni magnet – povezana 3 komada (dimenzija 18 x 3 mm)
proizvođač: VELLEMAN N.V., Hrvatska
- Magnetski štapić
- Magnetsko miješalo (presvučeno teflonom)
- Magnetska miješalica s grijanjem model IKA RCT basic, IKA-Werke GmbH & Co.KG, Njemačka
- Univerzalni papirići za mjerenje pH



Slika 18. Kemikalije korištene za sintezu nanomagnetita i pripravu ferrofluida

2.2. Sinteza nanomagnetita

Nanomagnetit (Fe_3O_4) je kruta komponenta ferofluida koja ferofluidu daje njegova magnetska svojstva. U ovom radu nanomagnetit je sintetiziran metodom kemijske koprecipitacije koja podrazumijeva percipitaciju vodenih otopina FeCl_2 i FeCl_3 soli u molarnom omjeru 1:2 uz dodatak jake lužine, amonijaka. Metoda se provodi u dva stupnja: prvi stupanj podrazumijeva sintezu nanomagnetita, dok se u drugom čestice prevlače zaštitnim slojem surfaktanta kako bi se spriječila aglomeracija među česticama kao i oksidacija samih čestica.²³ pH sustava se mora polagano povećavati dokapavanjem amonijaka što na kraju reakcije rezultira formiranjem magnetita (Fe_3O_4), a sama reakcija se vodi pri sobnoj temperaturi.^{3,16}



Prvi korak je priprema potrebnih otopina traženih koncentracija za sintezu nanomagnetita, odnosno potrebno je pripremiti vodene otopine 2M FeCl_2 , 1M FeCl_3 , 2M HCl, 1M NH_3 te 2M NH_3 čiji su proračuni pripreve u nastavku.

Priprava otopine 2M HCl:

-Izvorna otopina HCl: $M(\text{HCl}) = 36,46 \text{ g mol}^{-1}$

$$w(\text{HCl}) = 37 \%$$

$$\rho(\text{HCl})_{37\%} = 1,18 \text{ kg L}^{-1} = 1180 \text{ g L}^{-1}$$

$$c(\text{HCl})_{37\%} = c_2 = \frac{\rho \times w}{M} = \frac{1180 \text{ g L}^{-1} \times 0,37}{36,46 \text{ g mol}^{-1}} = 11,975 \text{ mol L}^{-1}$$

$$V_1(2\text{M HCl}) = 1 \text{ L}$$

$$c_1 V_1 = c_2 V_2$$

$$V_2 = \frac{c_1 V_1}{c_2} = \frac{2 \text{ mol L}^{-1} \times 1 \text{ L}}{11,975 \text{ mol L}^{-1}} = 0,167 \text{ L} = 167 \text{ mL}$$

Priprava otopine 1M NH₃:

-izvorna otopina NH₃: $M(\text{NH}_3) = 17,03 \text{ g mol}^{-1}$

$$w(\text{NH}_3) = 25 \%$$

$$\rho(\text{NH}_3)_{25\%} = 0,905 \text{ kg L}^{-1} = 905 \text{ g L}^{-1}$$

$$c(\text{NH}_3)_{25\%} = c_2 = \frac{\rho \times w}{M} = \frac{905 \text{ g L}^{-1} \times 0,25}{17,03 \text{ g mol}^{-1}} = 13,290 \text{ mol L}^{-1}$$

$$V_1(1\text{M NH}_3) = 1 \text{ L}$$

$$c_1 V_1 = c_2 V_2$$

$$V_2 = \frac{c_1 V_1}{c_2} = \frac{1 \text{ mol L}^{-1} \times 1 \text{ L}}{13,290 \text{ mol L}^{-1}} = 0,0752 \text{ L} = 75,2 \text{ mL}$$

Priprava otopine 2M NH₃:

-izvorna otopina NH₃: $M(\text{NH}_3) = 17,03 \text{ g mol}^{-1}$

$$w(\text{NH}_3) = 25 \%$$

$$\rho(\text{NH}_3)_{25\%} = 0,905 \text{ kg L}^{-1} = 905 \text{ g L}^{-1}$$

$$c(\text{NH}_3)_{25\%} = c_2 = \frac{\rho \times w}{M} = \frac{905 \text{ g L}^{-1} \times 0,25}{17,03 \text{ g mol}^{-1}} = 13,290 \text{ mol L}^{-1}$$

$$V_1(1\text{M NH}_3) = 1 \text{ L}$$

$$c_1 V_1 = c_2 V_2$$

$$V_2 = \frac{c_1 V_1}{c_2} = \frac{2 \text{ mol L}^{-1} \times 1 \text{ L}}{13,290 \text{ mol L}^{-1}} = 0,1505 \text{ L} = 150,5 \text{ mL}$$

Priprava otopine 2M FeCl₂:

Otopina FeCl₂ je otopina zelene boje koja se priprema otapanjem krutog željezova(II) klorida tetrahidrata u vodenoj otopini 2M HCl. Potrebno je 50 mL otopine 2M FeCl₂ te stoga treba izračunati masu krutog željezova(II) klorida tetrahidrata koju treba otopiti u 50 mL otopine 2M HCl:

$$M(\text{FeCl}_2 \times 4\text{H}_2\text{O}) = 198,82 \text{ g mol}^{-1}$$

$$V(\text{FeCl}_2) = V(2\text{M HCl}) = 50 \text{ mL} = 0,05 \text{ L}$$

$$n(\text{FeCl}_2 \times 4\text{H}_2\text{O}) = n(\text{FeCl}_2)_{\text{otop.}}$$

$$n(\text{FeCl}_2)_{\text{otop.}} = c(\text{FeCl}_2) \times V(\text{FeCl}_2) = 2 \text{ mol L}^{-1} \times 0,05 \text{ L} = 0,1 \text{ mol}$$

$$\begin{aligned} m(\text{FeCl}_2 \times 4\text{H}_2\text{O}) &= n(\text{FeCl}_2 \times 4\text{H}_2\text{O}) \times M(\text{FeCl}_2 \times 4\text{H}_2\text{O}) = \\ &= 0,1 \text{ mol} \times 198,82 \text{ g mol}^{-1} \end{aligned}$$

$$m(\text{FeCl}_2 \times 4\text{H}_2\text{O}) = 19,88 \text{ g (u 50 mL otopine 2M HCl)}$$

Priprava otopine 1M FeCl₃:

Otopina FeCl₃ je otopina smeđe boje koja se priprema otapanjem krutog željezova(III) klorida anhidrida u vodenoj otopini 2M HCl. Potrebno je 200 mL otopine 1M FeCl₃ te stoga treba izračunati masu krutog željezova(III) klorida anhidrida koju treba otopiti u 200 mL otopine 2M HCl:

$$M(\text{FeCl}_3) = 162,21 \text{ g mol}^{-1}$$

$$V(\text{FeCl}_3) = V(2\text{M HCl}) = 200 \text{ mL} = 0,2 \text{ L}$$

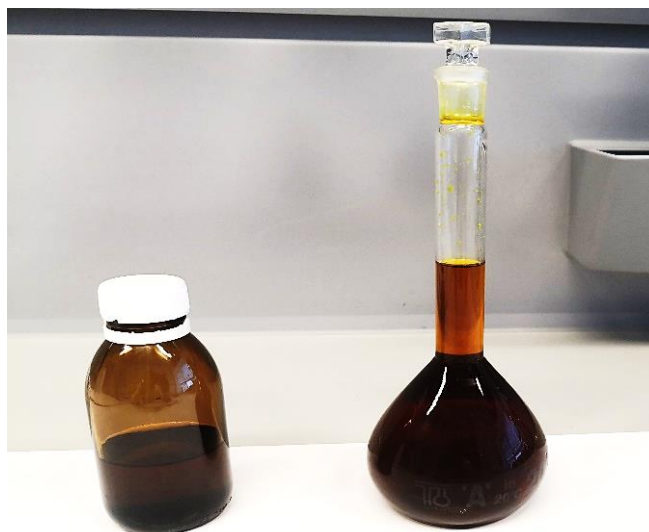
$$n(\text{FeCl}_3) = n(\text{FeCl}_3)_{\text{otop.}}$$

$$n(\text{FeCl}_3)_{\text{otop.}} = c(\text{FeCl}_3) \times V(\text{FeCl}_3) = 1 \text{ mol L}^{-1} \times 0,2 \text{ L} = 0,2 \text{ mol}$$

$$m(\text{FeCl}_3) = n(\text{FeCl}_3) \times M(\text{FeCl}_3) = 0,2 \text{ mol} \times 162,21 \text{ g mol}^{-1}$$

$$m(\text{FeCl}_3) = 32,44 \text{ g (u 200 otopine mL 2M HCl)}$$

Pripravljene otopine 2M FeCl₂ i 1M FeCl₃ prikazane su na slici 19.



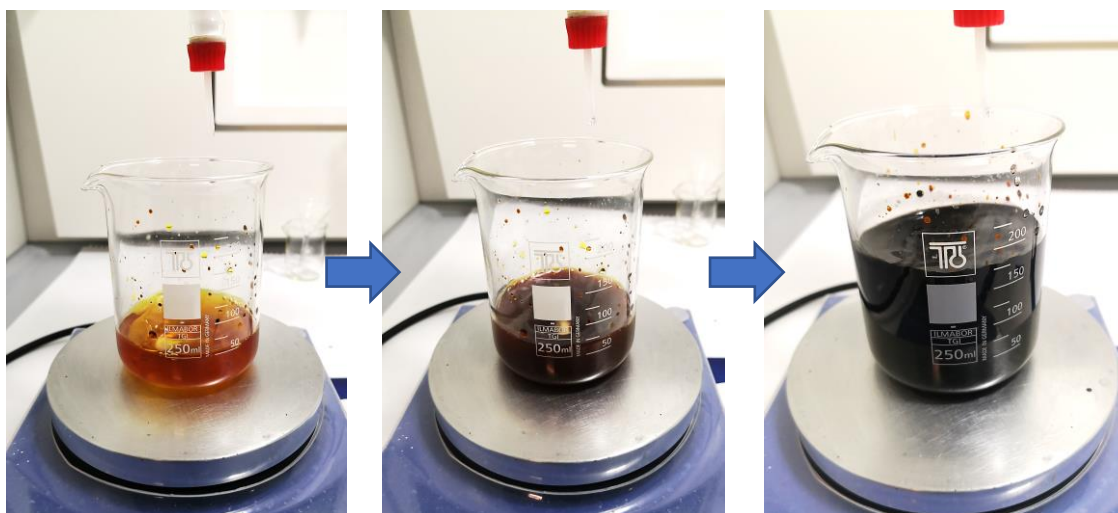
Slika 19. Pripravljene otopine 2M FeCl₂ (lijevo) i 1M FeCl₃ (desno)

Za uspješnu sintezu nanomagnetita potreban je između reaktanata Fe²⁺ i Fe³⁺ molarni omjer 1:2.^{3,23} Sukladno tome, za otopine 2M FeCl₂ i 1M FeCl₃ pri njihovom mješanju je potreban stehiometrijski omjer 1:4, odnosno ako se odluči uzeti 1 mL otopine 2M FeCl₂ onda u tom slučaju treba uzeti 4 mL otopine 1M FeCl₃. Nakon pripreve otopina željezovih klorida, slijedi njihovo miješanje u zadanom omjeru te lagano dokapavanje amonijaka uz intenzivno miješanje. Svrha intenzivnog miješanja je sprječavanje aglomeracije nanočestica magnetita. Također valja naglasiti da je Fe²⁺ osjetljiv na djelovanje zraka, odnosno u prisustvu kisika oksidira do Fe³⁺ te je stoga otopinu Fe²⁺ soli potrebno držati u što manjem kontaktu sa zrakom.⁴

Pripravi ferofluida metodom kemijske koprecipitacije se može pristupiti na dva različita načina. Prvi način podrazumijeva sintezu nanomagnetita iz otopina željezovih soli FeCl₂ i FeCl₃ nakon čega slijedi sušenje dobivene suspenzije. Dobiveni kruti nanomagnetit se zatim intenzivno miješa s odgovarajućim surfaktantom. Kod drugog načina pripreve ferofluida se surfaktant u nekom trenutku, ovisno o metodi, dodaje u reakcijsku posudu u kojoj se sintetizira nanomagnetit, odnosno kod ovog pristupa nema sušenja ili sušenje slijedi tek

nakon dodatka surfaktanta. U ovom radu su, kroz više različitih metoda pripreve ferrofluida, eksperimentalno obrađena oba načina.

Čisti, nesurfaktirani, nanomagnetit je u ovome radu sintetiziran u dva navrata, po jako sličnim recepturama. Prva receptura je kako slijedi. Nakon već spomenute pripreve otopina traženih koncentracija u staklenoj čaši je pomiješano 4 mL otopine 2M FeCl_2 i 16 mL otopine 1M FeCl_3 . U čašu se ubaci magnetsko miješalo te se uključi magnetska miješalica. Magnetska miješalica se namjesti na visok broj okretaja po minuti, od 500 do 800 (broj okretaja se tokom reakcije lagano povećava, sukladno količini kapljevine u čaši). Zatim slijedi polagano dodavanje otopine 1M NH_3 , kap po kap iz birete od 50 mL. Ovoj količini mješavine otopina željezova klorida je potrebno ukupno dodati 200 mL otopine amonijaka. U početku dodavanje otopine amonijaka prvo nastaje smeđi, a kasnije crni talog (magnetit) kao što je prikazano na *slici 20*.



Slika 20. Prikaz prijelaza boje suspenzije iz smeđe u crnu uslijed nastajanja magnetita

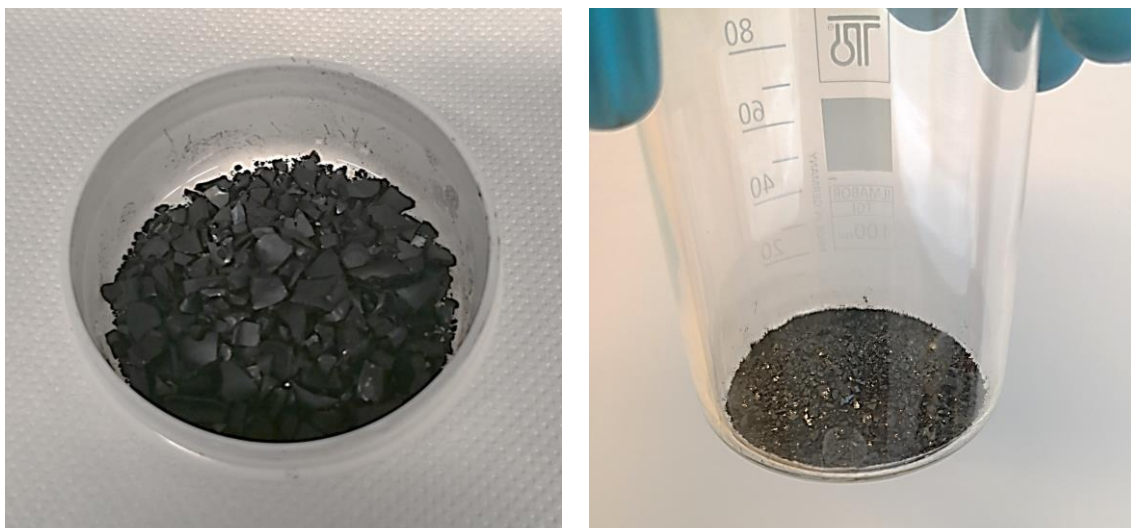
Kada je sav amonijak dodan, magnetska mješalica se isključuje i magnetskim štapićem se iz čaše uklanja magnetsko miješalo. Nakon toga se na dno čaše prisloni jaki permanentni magnet što rezultira ubrzanim taloženjem nanočestica magnetita na dno čaše kao što je prikazano na *slici 21*. Bistri dio otopine se dekantira, bez gubitka krutih čestica magnetita, magnet se uklanja, a

istaloženi magnetit se ispere destiliranom vodom u svrhu izdvajanja suvišnog amonijaka te se nakon taloženja bistri dio otopine ponovno dekantira. Ovaj postupak ispiranja se ponavlja par puta. Magnet se zatim opet prislanja na dno čaše i laganim micanjem po dnu čaše se izdvaja voda koja se oprezno odlije. Kada je sva voda uklonjena slijedi proces sušenja u sušioniku u trajanju od sat vremena pri 110 °C. Ovim postupkom je sintetizirano 1,8916 g nanomagnetita.

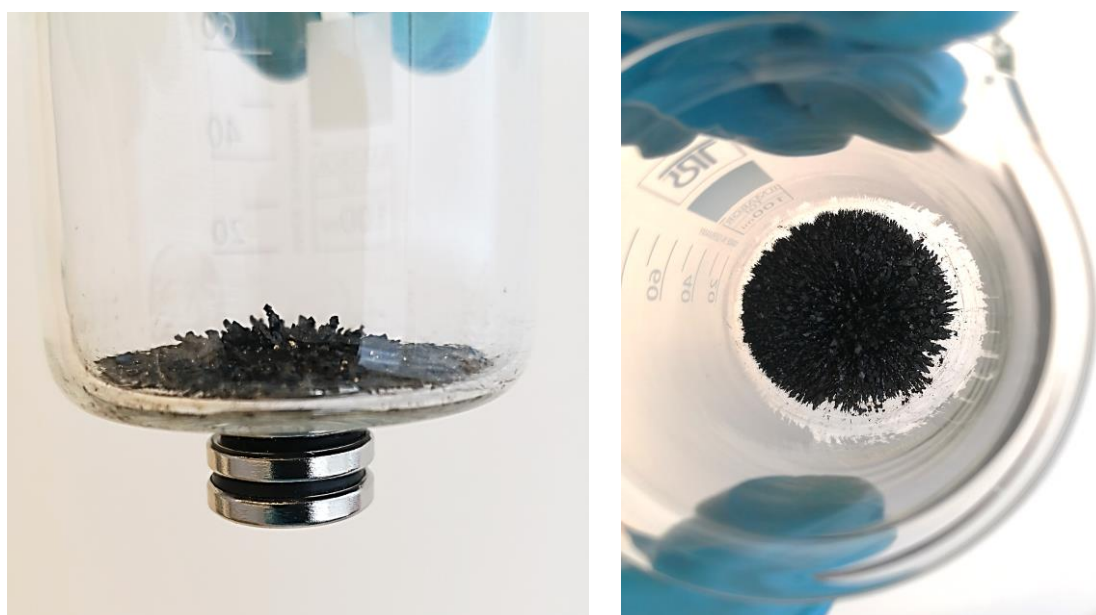


Slika 21. Improvizirani permanentni magnet na stalku (lijevo) i prikaz taloženja čestica nanomagnetit na dnu čaše uslijed djelovanja magnetskog polja (desno)

Receptura u drugom navratu je gotovo identična. Razlika je u tome što se koristila puno veća količina otopina, odnosno pomiješano je 35 mL otopine 2M FeCl_2 i 140 mL otopine 1M FeCl_3 . Također, umjesto otopine 1M NH_3 uzeta je otopina 2M NH_3 i to u količini od 875 mL. Ovim postupkom sintetizirano je 4,3105 g nanomagnetita. Masa sveukupnog sintetiziranom čvrstog magnetita (zbroj masa dobivenog magnetita iz oba postupka), koji je prikazan na *slikama 22 i 23*, iznosi 6,2021 g.



Slika 22. Sintetizirani čvrsti nanomagnetit nakon sušenja



Slika 23. Sintetizirani čvrsti nanomagnetit pod utjecajem vanjskog magnetskog polja (na dno čaše je prislonjen permanentni magnet)

2.3. Metode priprave ferofluida

2.3.1. Priprava ferofluida iz nanomagnetita uz primjenu tetrametilamonijeva hidroksida (TMAH) kao surfaktanta

U staklenoj čaši je pomiješano 2 mL otopine 2M FeCl₂ i 8 mL otopine 1M FeCl₃. U staklenu čašu je dodano magnetsko miješalo i započeto je intenzivno miješanje uz dokapavanje 100 mL otopine 1M NH₃. Sada slijedi već opisan postupak sinteze nanomagnetita do koraka sušenja koji se u ovom slučaju preskače. Proces taloženja čestica nanomagnetita na dnu Erlenmeyerove tikvice pod djelovanjem vanjskog magnetskog polja prikazan je na *slici 24*.



Slika 24. Prikaz taloženja čestica nanomagnetita na dnu Erlenmeyerove tikvice, tokom procesa odlijevanja, pod djelovanjem vanjskog magnetskog polja

Kada je sva voda uklonjena, kapaljkom se dodaje 4,5 mL tetrametilamonijeva hidroksida te se staklenim štapićem intenzivno miješa dok se krutina ne sjedini u tekućoj fazi. Valja naglasiti da je TMAH jako toksičan spoj čije pare iritiraju oči i dišni sustav te se lako apsorbiraju preko kože.²⁴ Pripravljeni ferofluid je prikazan na *slici 25*.



Slika 25. Ferofluid pripravljen uz primjenu tetrametilamonijeva hidroksida (TMAH) kao surfaktanta bez primjene vanjskog magnetskog polja (lijevo) i uz primijenjeno vanjsko magnetsko polje (desno)

2.3.2. Priprava ferofluida iz nanomagnetita uz primjenu oleinske kiseline kao surfaktanta

U staklenoj čaši je pomiješano 3 mL otopine 2M FeCl_2 i 12 mL otopine 1M FeCl_3 . u staklenu čašu je dodano magnetsko miješalo i započeto je intenzivno miješanje uz dokapavanje 150 mL otopine 1M NH_3 . Sada slijedi već opisan postupak sinteze nanomagnetita do koraka sušenja koji se u ovom slučaju preskače. Kada je sva voda uklonjena, kapaljkom se dodaje 6 mL oleinske kiseline te se staklenim štapićem intenzivno miješa dok se krutina ne sjedini u tekućoj fazi. Pripravljeni ferofluid je prikazan na *slici 26*.



Slika 26. Ferofluid pripravljen uz primjenu oleinske kiseline kao surfaktanta prije (lijevo) i nakon (desno) dodavanja surfaktanta

Kao što je već spomenuto, pripravi ferofluida metodom kemijske koprecipitacije se može pristupiti na dva načina, odnosno dodavanjem surfaktanta neosušenom ili dodavanje surfaktanta osušenom nanomagnetitu. Kada se surfaktant dodaje krutom nanomagnetitu treba uzeti u obzir omjer mase dodanog surfaktanta u odnosu na masu krutog nanomagnetita koji je u ovome slučaju 0,85:1, odnosno ako se doda 1 g nanomagnetita, potrebno ga je pomiješati s 0,85 g oleinske kiseline. S obzirom da je oleinska kiselina u kapljevitom obliku potrebno je prvo izračunati volumen oleinske kiseline koji je potrebno dodati nanomagnetitu, a da bude u skladu sa zadanim masenim omjerom. Masa nanomagnetita uzeta za ovu pripravu ferofluida iznosi 3 g, te je izračun volumena oleinske kiseline koji je potreba pomiješati s nanomagnetitom kako slijedi:

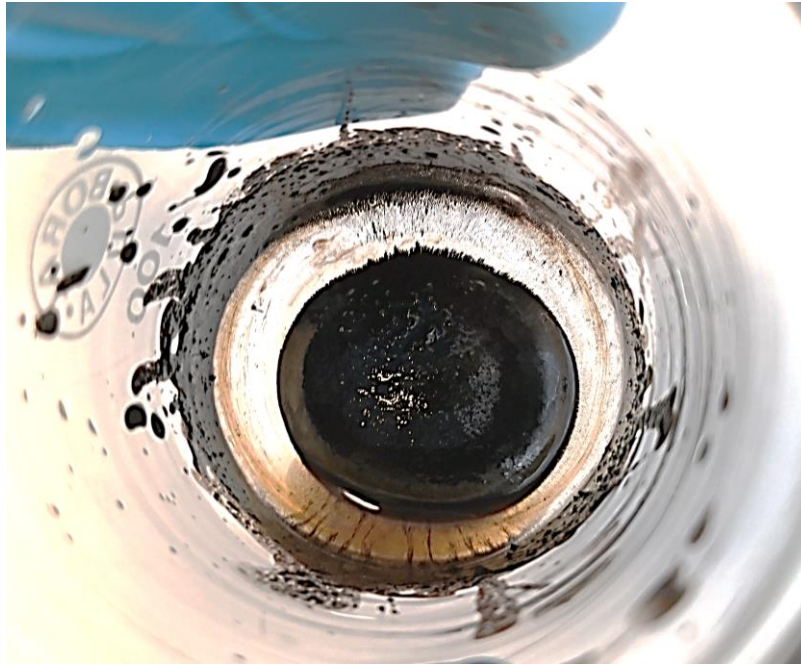
$$m(\text{magnetit}) = 3 \text{ g}$$

$$m(\text{oleinska kiselina}) = m(\text{magnetit}) \times 0,85 = 3 \text{ g} \times 0,85 = 2,55 \text{ g}$$

$$\rho(\text{oleinska kiselina}) = 0,89 \text{ g mL}^{-1}$$

$$V(\text{oleinska kiselina}) = \frac{m(\text{oleinska kiselina})}{\rho(\text{oleinska kiselina})} = \frac{2,55 \text{ g}}{0,89 \text{ g mL}^{-1}} = 2,86 \text{ mL}$$

Izračunati volumen oleinske kiseline je kapaljkom dodan čvrstom nanomagnetitu. Slijedi intenzivno miješanje staklenim štapićem dok se krutina ne sjedini u tekućoj fazi. Pripravljeni ferofluid je prikazan na slici 27.



Slika 27. Ferofluid pripravljen miješanjem oleiske kiseline s čvrstim nanomagnetitom

2.3.3. Priprava ferofluida iz nanomagnetita uz primjenu motornog ulja kao surfaktanta

Pri ovoj pripravi surfaktant, u ovom slučaju motorno ulje Castrol Magnatec 5W-40 C3, je dodan čvrstom nanomagnetitu. I u ovome slučaju je omjer mase dodanog surfaktanta u odnosu na masu krutog nanomagnetita 0,85:1 te je također potrebno izračunati volumen motornog ulja koji je potrebno dodati nanomagnetitu, a da bude u skladu sa zadanim masenim omjerom. Masa nanomagnetita uzeta za ovu pripravu ferofluida iznosi 3 g, te je izračun volumena motornog ulja koji je potreba pomiješati s nanomagnetitom sljedeći:

$$m(\text{magnetit}) = 3 \text{ g}$$

$$m(\text{motorno ulje}) = m(\text{magnetit}) \times 0,85 = 3 \text{ g} \times 0,85 = 2,55 \text{ g}$$

$$\rho(\text{motorno ulje}) = 0,85 \text{ g mL}^{-1}$$

$$V(\text{motorno ulje}) = \frac{m(\text{motorno ulje})}{\rho(\text{motorno ulje})} = \frac{2,55 \text{ g}}{0,85 \text{ g mL}^{-1}} = 3 \text{ mL}$$

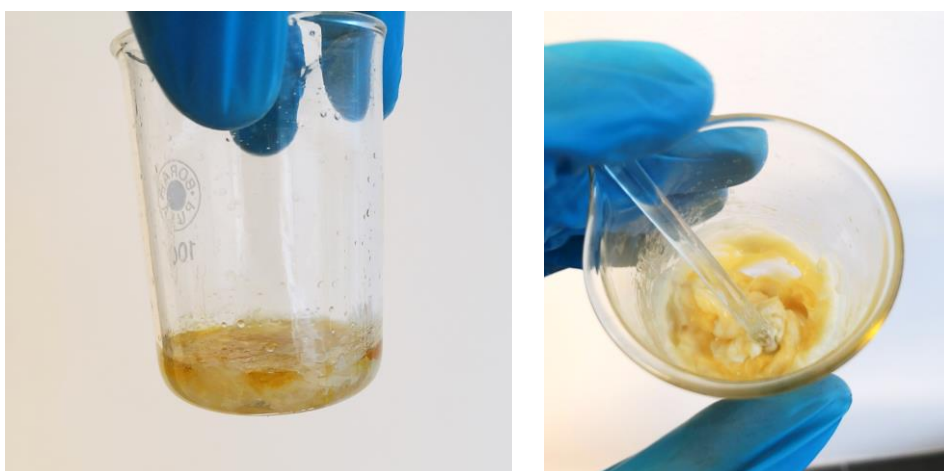
Izračunati volumen motornog ulja je kapaljkom dodan čvrstom nanomagnetitu. Slijedi intenzivno miješanje staklenim štapićem dok se krutina ne sjedini u tekućoj fazi. Pripravljeni ferrofluid je prikazan na *slici 28*.



Slika 28. Ferrofluid pripravljen miješanjem motornog ulja s čvrstim nanomagnetitom

2.3.4. Priprava ferofluida iz nanomagnetita uz primjenu amonijeva oleata kao surfaktanta

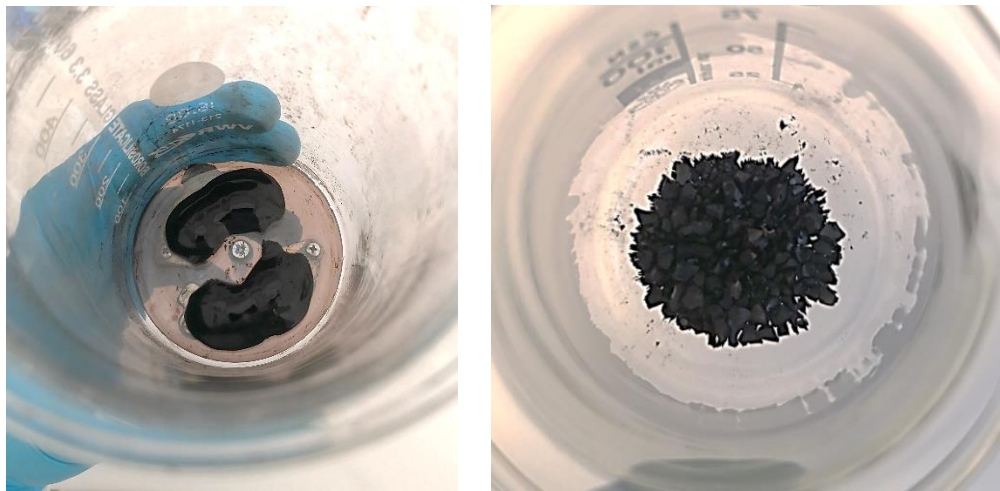
U staklenoj čaši je pomiješano 4 mL otopine 2M FeCl₂ i 16 mL otopine 1M FeCl₃. U staklenu čašu je dodano magnetsko miješalo i započeto je intenzivno miješanje uz dokapavanje 200 mL otopine 1M NH₃. Potrebno je zatim pripremiti amonijev oleat, tzv. "sapun". Za pripravu amonijeva oleata u manju čašu je potrebno dodati 4 mL oleinske kiseline, 2 mL 25%-tne otopine amonijaka i 5 mL vode dobivene reverznom osmozom. Pripravljena smjesa se intenzivno miješa staklenim štapićem dok se ne dobije pjenasto želatinozna masa žute boje koja je prikazana na slici 29.



Slika 29. Amonijev oleat prije (lijevo) i nakon miješanja (desno)

Po završetku dokapavanja otopine amonijaka, u reakcijsku se posudu dodaje pripravljeni amonijev oleat te se povećava broj okretaja miješala s 600 na 800 okretaja u minuti. Reakcijskoj smjesi se zatim dodaje vodena otopina 0,1 M HCl do neutralnog pH koji se mjeri univerzalnim papirićima za mjerenja pH. Kraj reakcije, odnosno prevlačenje sloja amonijeva oleata oko čestica nanomagnetita, je uočljiv po pojavi karakteristične bijele pjene na površini suspenzije. U tom trenutku se isključuje magnetska miješalica i magnetskim štapićem se iz čaše uklanja magnetsko miješalo. Nakon toga se na dno čaše prisloni jaki permanentni magnet što rezultira ubrzanim taloženjem nanočestica magnetita na dno čaše. Bistri dio otopine se dekantira, bez gubitka krutih čestica magnetita, magnet se

uklanja, a istaloženi magnetit se ispire destiliranom vodom u svrhu izdvajanja suvišnog amonijaka. Magnet se zatim opet prislanja na dno čaše, a nakon taloženja magnetita bistri dio otopine se oprezno odlije. Ovaj postupak ispiranja se ponavlja par puta. Istaloženi magnetit se zatim par puta ispire izopropanolom, postupkom jednakim kao pri ispiranju s vodom. Slijedi proces sušenja u sušioniku u trajanju od sat vremena pri 110 °C. Ovim postupkom je sintetizirano 2,0858 g čvrstog nanomagnetita surfaktiranog amonijevim oleatom koji je prikazan na *Slici 30*.



Slika 30. Sintetizirani nanomagnetit surfaktiran amonijevim oleatom pod utjecajem vanjskog magnetskog polja prije (lijevo) i nakon (desno) sušenja

Čvrsti nanomagnetit je zatim pomiješan s petrolejem koji ima ulogu kapljevito nosača, s time da treba uzeti u obzir maseni udio dodanog petroleja u odnosu na masu čvrstog nanomagnetita što u ovom slučaju iznosi 0,85:1. S obzirom da je petrolej u kapljevitom stanju potrebno je prvo izračunati volumen petroleja koji je potrebno dodati nanomagnetitu, a da bude u skladu sa zadanim masenim omjerom. Masa nanomagnetita uzeta za ovu pripravu ferofluida iznosi 2 g, a izračun volumena petroleja kojeg je potrebno dodati nanomagnetitu je sljedeći:

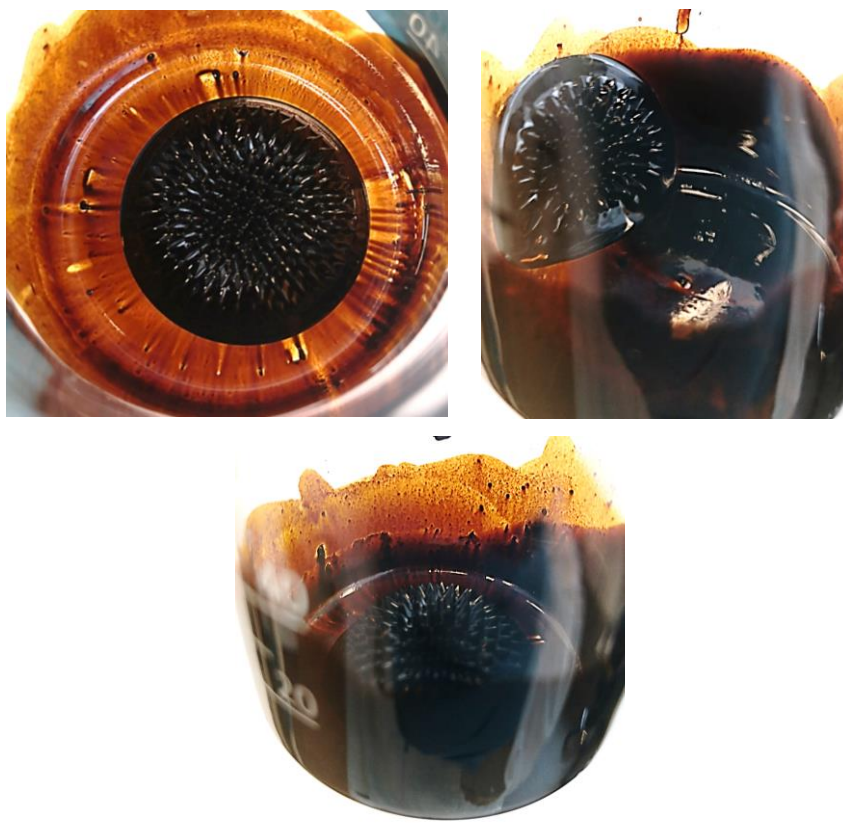
$$m(\text{magnetit}) = 2 \text{ g}$$

$$m(\text{petrolej}) = m(\text{petrolej}) \times 0,85 = 2 \text{ g} \times 0,85 = 1,7 \text{ g}$$

$$\rho(\text{petrolej}) = 0,80 \text{ g mL}^{-1}$$

$$V(\text{petrolej}) = \frac{m(\text{petrolej})}{\rho(\text{petrolej})} = \frac{1,7 \text{ g}}{0,80 \text{ g mL}^{-1}} = 2,13 \text{ mL}$$

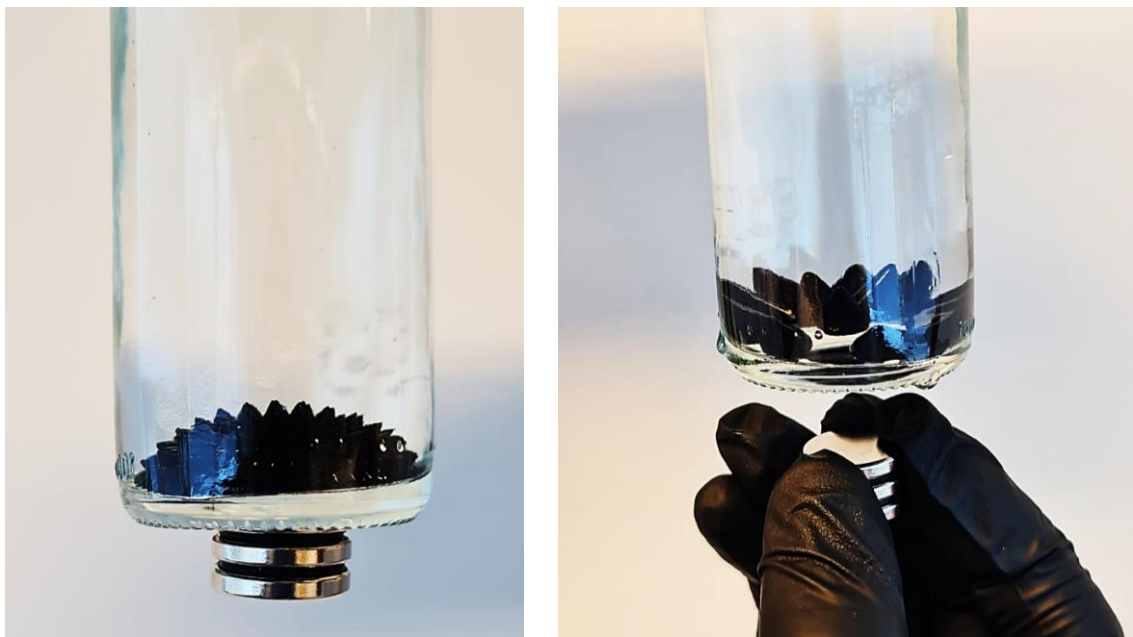
Izračunati volumen petroleja je kapaljkom dodan čvrstom nanomagnetitu. Slijedi intenzivno miješanje staklenim štapićem dok se krutina ne sjedini u tekućoj fazi. Pripravljeni ferrofluid je prikazan na *slici 31*. Pripravljeni ferrofluid se na kraju prebaci u bočicu napunjenu vodom, s obzirom da se s vodom neće miješati zbog surfaktiranog sloja amonijeva oleata, kako bi se očuvao od oksidacijskog djelovanja, odnosno kako bi što duže zadržao magnetsku aktivnost.⁴



Slika 31. Ferrofluid pripravljen uz primjenu amonijeva oleata kao surfaktanta i suspendiran s petrolejem

3. REZULTATI I RASPRAVA

Aktivnost ferrofluida se može odrediti vizualnom metodom pomicanjem magneta ispod ferrofluida. Ukoliko se ferrofluid pomiče zajedno s magnetom prislonjenim uz spremnik u kojemu se nalazi ferrofluid, ferrofluid pokazuje magnetska svojstva i priprava ferrofluida je uspješno provedena. Ključan indikator magnetske aktivnosti ferrofluida je pojava karakterističnih šiljaka koji su na primjeru ferrofluida pripremljenog s amonijevim oleatom kao surfaktantom prikazani na *slikama 32 i 33*.



Slika 32. Prikaz karakterističnih šiljaka kada je magnet prislonjen na dno bočice u kojoj se nalazi ferrofluid pripremljen s amonijevim oleatom kao surfaktantom



Slika 33. Prikaz karakterističnih šiljaka kada je magnet prislonjen uz bočni dio bočice u kojoj se nalazi ferofluid pripravljen s amonijevim oleatom kao surfaktantom

Ostali ferofluidi pripravljeni u ovome radu ne pokazuju karakteristične šiljke pod djelovanjem vanjskog magnetskog polja kao što ih pokazuje ferofluid pripravljen s amonijevim oleatom kao surfaktantom. Na temelju samo tog vizualnog indikatora se može zaključiti da ferofluid surfaktiran amonijev oleatom pokazuje najizraženija magnetska svojstva, odnosno da je receptura za pripravu ovog ferofluida najprikladnija. Na *slikama 34, 35 i 36* prikazana je magnetska

aktivnost ostalih ferrofluida pripravljenih u sklopu ovoga rada. Magnetska aktivnost je demonstrirana prislanjanjem permanentnog magneta uz dno posude u kojoj se nalazi ferrofluid.



Slika 34. Ferrofluida pripravljen uz primjenu tetrametilamonijeva hidroksida (TMAH) kao surfaktanta



Slika 36. Ferrofluid pripravljen miješanjem motornog ulja s čvrstim nanomagnetitom



Slika 35. Ferrofluid pripravljen uz primjenu oleinske kiseline kao surfaktanta dodavanjem surfaktanta neosušenom nanomagnetitu (lijevo) i ferrofluid pripravljen miješanjem oleiske kiseline s čvrstim nanomagnetitom (desno)

Svi ferrofluidi pripravljeni u ovome radu pokazuju magnetsku aktivnost kada se nad njima primjeni vanjsko magnetsko polje te su stoga svi ferrofluidi uspješno pripravljeni, s naglaskom da ferrofluid pripravljen s amonijevim oleatom kao surfaktantom pokazuje najizraženije magnetska svojstva (pojava karakterističnih šiljaka).

Još jedan ključan parametar koji je potrebno odrediti je veličina promjera dobivenih čestica magnetita, odnosno potrebna je potvrda da su čestice uistinu nano dimenzija (~10 nm). Ovaj parametar se određuje korištenjem transmisijskog elektronskog mikroskopa (TEM) koji je prikazan na *slici 37*.

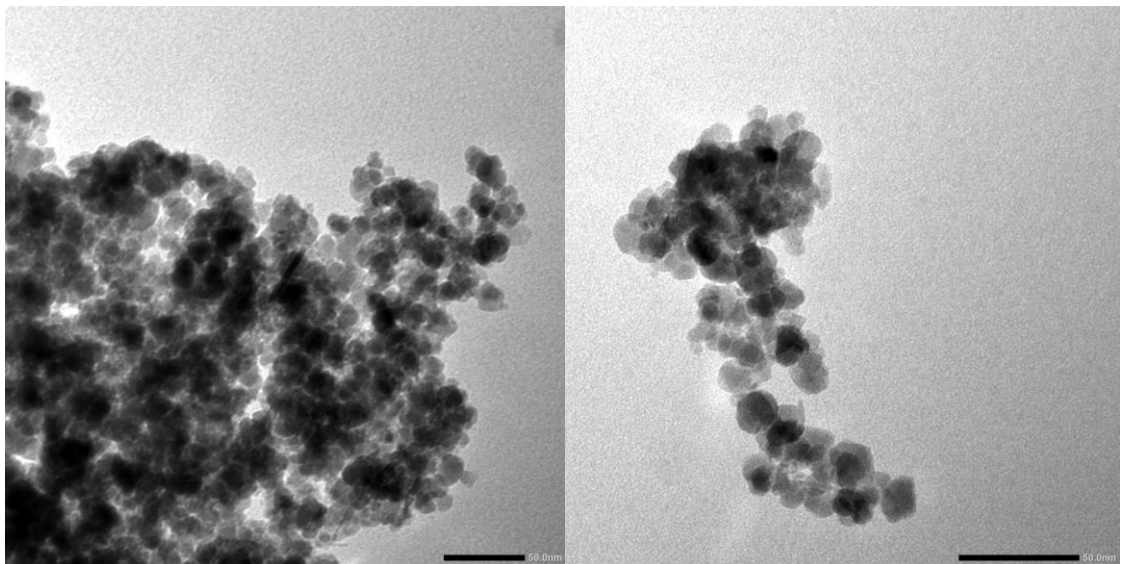


Slika 37. Transmisijski elektronski mikroskop (TEM) model JEM-2010HR

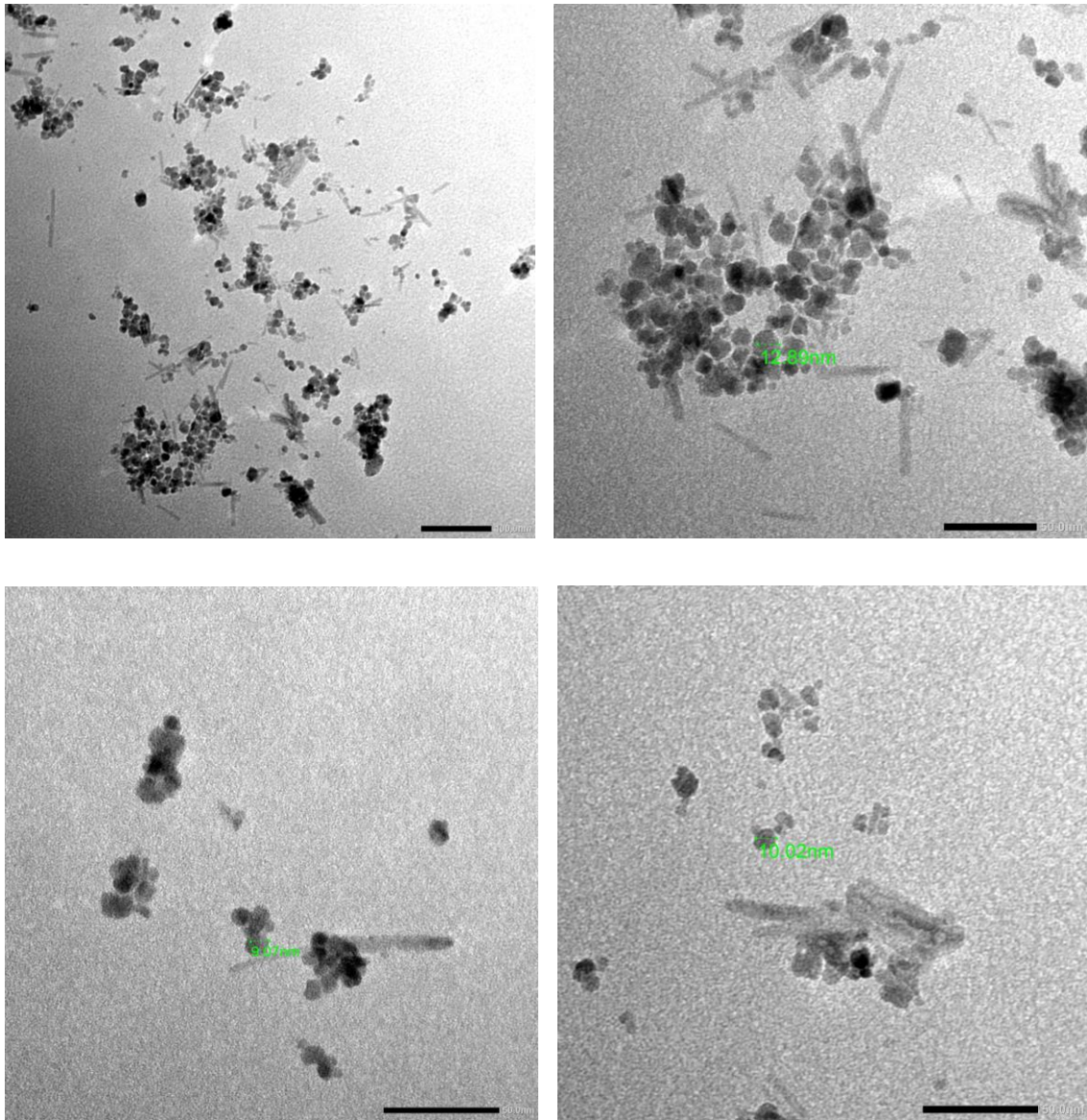
Transmisijski elektronski mikroskop rabi se za promatranje uzoraka koji su za elektrone propusni. TEM je po građi sličan optičkome mikroskopu, ali radi u uvjetima visokoga vakuuma. Kao izvor elektronskoga snopa služi elektronski top kojeg čini katoda, obično volframova nit, koja zagrijavanjem emitira elektrone, Wehneltov cilindar za fokusiranje elektronskoga snopa te anoda s velikom razlikom potencijala prema katodi. Zbog te se razlike elektroni snažno ubrzavaju, a njihov se snop prvom elektronskom lećom, koja ima ulogu kondenzora, usmjerava na uzorak. Prolaskom kroz uzorak, elektroni se u susretu s atomima raspršuju razmjerno debljini i gustoći područja na koje nailaze. Preostali, neraspršeni elektroni čine elektronsku sliku uzorka, koja se povećava sustavom elektronskih leća (leća objektiva, međuleća, projektorska leća). Konačna slika nastaje na fluorescentnom zaslonu, a njezini tamni dijelovi odgovaraju debljim i gušćim područjima uzorka. Transmisijski elektronski mikroskop svojim velikim povećanjem i sposobnošću razlučivanja znatno

nadmašuje mogućnosti optičkoga mikroskopa, jer je valna duljina elektronskoga zračenja mnogo manja od valne duljine svjetlosti.²⁵

Iako se TEM uglavnom koristiti za analizu krutih uzoraka, može se koristiti i za analizu kapljevityh uzoraka, odnosno suspenzija, ukoliko se uzorak adekvatno pripremi. Priprema uzoraka u ovome radu se sastojala od dispergiranja uzorka u etanolu i njihovog navlačenja na mrežicu na kojoj se vrši promatranje u TEM-u. Pripremljena su dva uzorka: nesurfaktirani nanomagnetit i nanomagnetit surfaktiran amonijevim oleatom čije su TEM slike prikazane na *slikama 38 i 39*. Iz priloženih slika je jasno vidljivo da sintetizirane čestice magnetita uistinu imaju srednji promjer od oko 10 nm te se na temelju toga može sa sigurnošću zaključiti da je sinteza nanomagnetita iz željezovih soli FeCl_2 i FeCl_3 uspješno provedena. Uspoređujući TEM slike uzoraka valja uočiti da su aglomeracije nanočestica nesurfaktiranog magnetita mnogo veće nego kod surfaktiranoga. Također, na TEM slici uzoraka magnetita surfaktiranog amonijevim oleatom su jasno vidljivi ugljikovodični lanci amonijeva oleata koji su djelomično vezani za čestice magnetita, a djelomično raspršeni u suspenziji. Ovo služi kao vizualna potvrda da se amonijev oleat uistinu vezao za površinu nanočestica magnetita.⁴



Slika 38. TEM snimak uzorka nesurfaktiranog magnetita



Slika 39. TEM snimak uzorka magnetita surfaktiranog amonijevim oleatom

4. ZAKLJUČCI

Na temelju karakteristika ferrofluida priređenih u ovome radu i usporedbom s odgovarajućim znanstvenim radovima se mogu izvesti zaključci o optimalnim parametrima sinteze nanomagnetita i uspješnosti predloženih metode pripreme ferrofluida:

- Svim korištenim metodama moguće je proizvesti nanomagnetit i iz toga pripremiti aktivan ferrofluid
- Ferrofluid pripremljen s amonijevim oleatom kao surfaktantom pokazuje najizraženija magnetska i viskozna svojstva te se može zaključiti da je najprikladniji način za sintezu ferrofluida onaj pri kojemu se nanomagnetit zaštićuje surfaktantom prije sušenja, nakon čega slijedi njegovo dispergiranje u pogodnom kapljevitom nosaču
- Tijekom sinteze nanomagnetita potreban je visok broj okretaja miješala (500 do 800 okretaja u minuti) kako bi se spriječila aglomeracija čestica
- Za dobivanje stabilne suspenzije nanomagnetit je potrebno intenzivno pomiješati sa surfaktantom i kapljevitim nosačem, u suprotnome se nanočestice neće adekvatno dispergirati u suspenziji
- Na osnovi analiziranih TEM slika se može zaključiti da je sinteza nanomagnetita iz željezovih soli FeCl_3 i FeCl_2 primjenjenim metodama uspješno provedena jer se jasno vidi da je prosječni promjer nanočestica ~ 10 nm
- Uspoređujući TEM slike surfaktiranog i nesurfaktiranog nanomagnetita je jasno uočljivo da će doći do aglomeriranja nanočestica ukoliko surfaktant nije primijenjen tokom sinteze ferrofluida

5. POPIS KRATICA I SIMBOLA

Kratice:

DM	- Dijamagnetični materijal
PM	- Paramagnetični materijal
FM	- Feromagnetični materijal
SPM	- Superparamagnetični materijal
IFF	- Ionski ferofluid
PZC	- Točka nultog naboja (eng. <i>point of zero charge</i>)
TMAH	- Tetrametilamonijev hidroksid
IL	- Ionske tekućine (eng. <i>ionic liquids</i>)
NŽO	- Nanočestice željezova oksida
ROS	- Reaktivne oksidne specije
TEM	- Transmisijski elektronski mikroskop

Simboli:

nm	- Nanometar
m	- Metar
M	- Magnetizacija
H	- Magnetsko polje
χ	- Magnetska susceptibilnost
V	- Volumen
F	- Sila
μ_0	- Magnetska permeabilnost u vakuumu
$^{\circ}C$	- Stupanj celzijusa
T	- Temperatura
r	- Promjer
t	- Vrijeme
s	- Sekunda
τ	- Vrijeme relaksacije
ΔE	- Energetska barijera
k_B	- Boltzmanova konstanta
η	- Dinamička viskoznost

f_0	- Frekvencijska konstanta
K	- Konstanta anizotropije
δ	- Debljina adsorbiranog sloja
μ_B	- Magnetski moment
A	- Amper
Φ	- Volumni udio
β	- Kut između vrtložnosti protoka i smjera magnetskog polja
ξ	- Omjer između magnetskog i viskoznog obrtnog momenta
λ	- Parametar interakcije
U_{Aw}	- Van der Waals – Londonova interakcija
A	- Hamakerova konstanta
l_D	- Debeyeve dužina
U_R	- Interakcija između elektrostatski nabijenih čestica
σ	- Gustoća površinskog naboja
ε	- Električna permitivnost
ψ_0	- Površinski potencijal
mV	- Milivolt
U_T	- Ukupni interakcijski potencijal
g	- Gram
L	- Litra
mL	- Mililitar
mol	- Mol
M	- Molarna masa
w	- Maseni udio
ρ	- Gustoća
c	- Koncentracija
n	- Množina
m	- Masa

6. LITERATURA

1. *A. Joseph, S. Mathew*, Ferrofluids: Synthetic Strategies, Stabilization, physicochemical Features, Characterization, and Application, ChemPlusChem, Weinheim, 2014, 79, str. 1382-1420.
2. *T. A. Franklin*, Ferrofluid Flow Phenomena, Massachusetts Institute of Technology, Massachusetts, 2003, str. 5-7.
3. *P. Berger, N. B. Adelman, K. J. Beckman, D. J. Campbell, A. B. Ellis, G. C. Lisensky*, Preparation and Properties of an Aqueous Ferrofluid, J. Chem. Educ., Ashland, 1999, 76.
4. *M. Imran et al.*, Ferrofluid synthesis using oleic acid Fe₃O₄ nanoparticles dispersed in mineral oil for heat transfer applications, Mater. Res. Express, Jazan, 2018, 5 036108.
5. *X. Meng et al.*, Synthesis of ferrofluids using chemically induced transition method and their characterization, Springer-Verlag GmbH, Berlin, 2019, str. 297-305.
6. <https://hr.wikipedia.org/wiki/Magnetizam> (29.05.2023.).
7. <https://www.britannica.com/science/magnetism>. (30.05.2023.).
8. *M. Faraji, Y. Yamini, M. Rezaee*, Magnetic Nanoparticles: Synthesis, Stabilization, Functionalization, Characterization and Applications, J.Iran.Chem.Soc, Tehran, 2010, 7, str. 1-37.
9. *M. Benz*, Superparamagnetism: Theory and Application, 2012.
10. *J. A. Lopez, F. Gonzalez, F. A. Bonilla, G. Zambrano, M. E. Gomez*, Synthesis and characterization of Fe₃O₄ magnetic nanofluid, Rev. LatinAm. Metal. Mater., Caracas, 2010, 30.
11. *G. N. Mata et al.*, Characterization of Supermagnetic Magnetite Powder Synthesized with Water Extracts of *Moringa oleifera* Leaves and FeCl₂·7H₂O, Am. J.Phys. Chem., Kinshasa, 2021, 10, str. 41-44.
12. *T. A. Franklin*, Ferrofluid Flow Phenomena, Massachusetts Institute of Technology, Massachusetts, 2003, str. 19-22.
13. *S. Odenbach*, Magnetoviscous Effects in Ferrofluids, Springer-Verlag Berlin, Heidelberg, 2002, str. 7-121.

14. *M. Oruč, R. Sunulahpašić, A. Gigović-Gekić*, Nanomaterijali-svojstva i primjene, Metalurško-tehnološki fakultet, Univerzitet u Zenici, Zenica, 2018, str. 3-47.
15. https://www.me.psu.edu/cimbala/Learning/Fluid/Introductory/what_is_fluid_mechanics.htm (26.08.2023.).
16. *O. Oehlsen, S. I. Cervantes-Ramirez, P. Cervantes-Aviles, A. Medina-Velo*, Approaches on Ferrofluid Synthesis and Application: Current Status and Future Perspectives, ACS Omega, Washington, 2022, 7, str. 3134-3150.
17. *P. N. V. BalaSubramanyam, M. M. Rafi, K. Siva Rami Reddy, N. Gopi, M. Gowtham*, Preparation of ferrofluids for commercial and economical purpose, Int. J. Pure Appl. Math., Vijayawada, 2017, 116, str. 25-30.
18. *C. Scherer, A. M. Figueiredo Neto*, Ferrofluids: Properties and Applications, Braz. J. Phys., Porto Alegre, 2005, 35, str. 718-727.
19. *M. Racuciu, D. E. Creanga, Gh. Calugaru*, Synthesis and rheological properties of an aqueous ferrofluid, J. Optoelectron. Adv. Mater., Sibiu, 2005, 7, str. 2859-2864.
20. *R. J. Hunter*, Zeta potential in Colloid Science, Academic Press, New York, 1981.
21. *M. Bešter-Rogač*, Ionic Liquids: Simple or Complex Electrolytes, Acta Chim.Slov. 2020, 67, str. 1-14.
22. *S. Genc, B. Derin*, Synthesis and rheology of ferrofluids: a review, Curr. Opin. Chem. Eng., Istanbul, 2014, 3, str. 118-124.
23. *P. H. Linh et al.*, Magnetic fluid based on Fe₃O₄ nanoparticles: Preparation and hyperthermia application, J.Phys.:Conf.Ser. 187012069., Hanoi, 2009.
24. *P. Dabić, D. Barbir*, Laboratorijske vježbe Novi anorganski materijali, Zavod za anorgansku tehnologiju, Sveučilište u Splitu Kemijsko-Tehnološki fakultet, Split, 2013, str. 29-33.
25. https://hr.wikipedia.org/wiki/Elektronski_mikroskop (29.08.2023.).