

Istraživanje mobilnosti nanodijamanata u vodenom okolišu

Gal, Darija

Master's thesis / Diplomski rad

2022

Degree Grantor / Ustanova koja je dodijelila akademski / stručni stupanj: **University of Zagreb, Faculty of Science / Sveučilište u Zagrebu, Prirodoslovno-matematički fakultet**

Permanent link / Trajna poveznica: <https://um.nsk.hr/um:nbn:hr:217:243003>

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

Download date / Datum preuzimanja: **2024-11-22**



Repository / Repozitorij:

[Repository of the Faculty of Science - University of Zagreb](#)





Sveučilište u Zagrebu
PRIRODOSLOVNO-MATEMATIČKI FAKULTET
Kemijski odsjek

Darija Gal

Istraživanje mobilnosti nanodijamanata u vodenom okolišu

Diplomski rad

predložen Kemijskom odsjeku
Prirodoslovno-matematičkog fakulteta Sveučilišta u Zagrebu
radi stjecanja akademskog zvanja
magistre kemije

Zagreb, 2022. godina.

Ovaj diplomski rad izrađen je u Laboratoriju za anorgansku geokemiju okoliša i kemodinamiku nanočestica, Zavoda za istraživanje mora i okoliša, u suradnji s Laboratorijem za biokoloide i površinsku kemiju (voditeljica: dr. sc. Maja Dutour Sikirić), Zavoda za fizičku kemiju, Instituta Ruđer Bošković pod mentorstvom dr. sc. Željke Fiket. Nastavnik imenovan od strane Kemijskog odsjeka je prof. dr. sc. Tomica Hrenar.

Diplomski rad izrađen je u okviru projekta Hrvatske zaklade za znanost FORTIS
(IP-2019-04-9354).

Zahvale

Zahvaljujem svojoj mentorici, dr. sc. Željki Fiket, na svakom komentaru, ohrabrenju i svojoj pomoći tijekom izrade ovog diplomskog rada. Hvala na pruženoj prilici za sudjelovanje u zanimljivom istraživanju i beskrajnom strpljenju i razumijevanju.

Zahvaljujem se i dr. sc. Maji Dutour Sikirić na iskazanom povjerenju za samostalni rad i svim stručnim savjetima.

Također, veliko hvala Mariji, u čijem društvu rad nije predstavljao napor, već užitek (a pauze su bile potrebne samo za ispijanje kave ☺).

Hvala svim djelatnicima Kemijskog zavoda i kolegama što su mi uljepšali studentske dane kojih ću se uvijek rado sjećati.

Posebno hvala prof. dr. sc. Tomici Hrenaru zbog kojeg znam da je želja dovoljna da se sve svlada i da se trud uvijek na kraju isplati.

Hvala mojoj obitelji na bezuvjetnoj i dugogodišnjoj podršci, te strpljenju tijekom svih ovih godina (strpljen → spašen).

Hvala i svim mojim prijateljima koji su sa mnom proživjeli sve uspjehe i padove i uvijek znali pronaći prave riječi.

“I was taught that the way of progress was neither swift nor easy.”

Marie Curie

Hvala svima! ♥

Sadržaj

SAŽETAK	X
ABSTRACT	XII
§ 1. UVOD	1
§ 2. LITERATURNI PREGLED	3
2.1. Nanomaterijali	3
2.1.1. Podjela nanomaterijala.....	3
2.1.2. Svojstva nanomaterijala.....	5
2.1.3. Sinteza nanomaterijala.....	5
2.1.4. Primjena nanomaterijala	7
2.2. Nanodijamanti.....	8
2.2.1. Struktura i svojstva	9
2.2.2. Dobivanje ND-a.....	11
2.2.3. Površinska funkcionalizacija.....	15
2.2.4. Primjena ND-a	18
2.3. Dinamičko raspršenje svjetlosti.....	22
2.3.1. Povijesni pregled	22
2.3.2. Princip mjerenja	23
2.3.3. Faktori koji utječu na hidrodinamički radijus.....	24
2.3.4. Interpretacija rezultata	25
2.3.5. Prednosti i nedostaci u primjeni DLS tehnike	26
2.4. Zeta potencijal.....	27
2.4.1. Definicija i teorijski pregled.....	27
2.4.3. Faktori koji utječu na zeta potencijal.....	31
2.4.4. Interpretacija rezultata mjerenja zeta potencijala.....	32
§ 3. EKSPERIMENTALNI DIO.....	34
3.1. Popis kemikalija.....	34
3.2. Instrumentacija.....	34
3.3. Priprema otopina	35
3.3.1. Priprema otopina odgovarajućih koncentracija.....	35
3.3.2. Priprema otopina promijenjene pH vrijednosti.....	37
3.4. Opis korištene metode.....	37

3.4.1. Mjerenje zeta potencijala i veličine čestica modelne otopine nanodijamanata u vodi (ND_MQ ($\gamma = 15$ mg/L)).....	37
3.4.2. Mjerenje zeta potencijala i veličine čestica modelne otopine nanodijamanata u vodenoj otopini natrijevog klorida (ND_NaCl ($\gamma = 15$ mg/L)).....	38
3.4.3. Mjerenje zeta potencijala i veličine čestica suspenzije nanodijamanata u vodi/vodenoj otopini natrijevog klorida (ND_MQ ($\gamma = 15$ mg/L)/ ND_NaCl ($\gamma = 15$ mg/L)) uz dodatak odgovarajućeg aditiva.....	39
§ 4. REZULTATI I RASPRAVA.....	40
4.1. Modelni sustav	40
4.2. ND-i uz dodatak aditiva	42
4.2.1. ND + albumin goveđeg seruma (BSA).....	42
4.2.2. ND + Dekstran sulfat natrijeva sol (DSS).....	44
4.2.3. ND + Fulvinska kiselina (FA)	46
4.2.4. ND + Prirodna organska tvar (NOM).....	49
4.3. Promjena pH otopina.....	51
§ 5. ZAKLJUČAK.....	55
§ 6. POPIS OZNAKA, KRATICA I SIMBOLA.....	57
§ 7. LITERATURNI IZVORI.....	59
§ 8. ŽIVOTOPIS	LXIII



Sveučilište u Zagrebu
Prirodoslovno-matematički fakultet
Kemijski odsjek

Diplomski rad

SAŽETAK

ISTRAŽIVANJE MOBILNOSTI NANODIJAMANATA U VODENOM OKOLIŠU

Darija Gal

Nanodijamanti (ND-i) posjeduju izvanredna svojstva dijamanta ali na nanoskali. Njihova jedinstvena površinska struktura omogućava funkcionalizaciju površine različitim skupinama, što ih čini prikladnim za raznovrsnu upotrebu. Opasnost se javlja zbog nedovoljne istraženosti sudbine ND-a nakon što dospiju u okoliš, stoga je u ovom radu proučavano ponašanje ND-a u vodenom okolišu. Stabilnost nanodijamanata ispitana je mjerenjem zeta potencijala suspenzija nanodijamanata i različitih aditiva (albumin goveđeg seruma, dekstran sulfat natrijeva sol, fulvinska kiselina, prirodna organska tvar) u vodi i vodenoj otopini natrijevog klorida. Metoda dinamičkog raspršenja svjetlosti korištena je za određivanje veličine čestica, što je bio pokazatelj aglomeracije ili disperzije čestica. Promjenom pH ispitani su optimalni uvjeti stabilnosti suspenzije. Rezultati su pokazali stabilne otopine ND-a uz dodatak aditiva u vodi kao otapalu, u kiselim uvjetima, dok je u slučaju vodene otopine NaCl-a došlo do brze aglomeracije. Stabilnost ND-a u vodenoj otopini NaCl-a je porasla promjenom pH iz kiselog u lužnato područje.

(62 + XIV stranica, 40 slika, 3 tablice, 54 literaturnih navoda, jezik izvornika: hrvatski)

Rad je pohranjen u Središnjoj kemijskoj knjižnici Prirodoslovno-matematičkog fakulteta Sveučilišta u Zagrebu, Horvatovac 102a, Zagreb i Repozitoriju Prirodoslovno-matematičkog fakulteta Sveučilišta u Zagrebu

Ključne riječi: DLS, nanodijamanti, pH, vodeni okoliš, zeta potencijal

Mentor: dr. sc. Željka Fiket

Nastavnik (imenovan od strane Kemijskog odsjeka): prof. dr. sc. Tomica Hrenar

Ocjenitelji:

1. prof. dr. sc. Tomica Hrenar
 2. prof. dr. sc. Sanda Rončević
 3. prof. dr. sc. Željka Soldin
- Zamjena: izv. prof. dr. sc. Josip Požar

Datum diplomskog ispita: 20. rujna 2022.



University of Zagreb
Faculty of Science
Department of Chemistry

Diploma Thesis

ABSTRACT

INVESTIGATION OF NANODIAMOND MOBILITY IN THE AQUATIC ENVIRONMENT

Darija Gal

Nanodiamonds possess exceptional properties of bulk diamond but on a nanoscale. Their unique surface structure enables us to tailor their surface with various functional groups which opens up opportunities for many applications. Still, fate of NDs in the environment is largely unknown, which poses an issue of safety risk and therefore the ND behaviour in aqueous environment was explored here. ND stability in water and aqueous solution of sodium chloride with various additives (i.e. bovine albumin serum, dextran sulphate sodium salt, fulvic acid, natural organic matter) was examined through zeta potential measurements. Dynamic light scattering measurements were performed to determine the particles' size, which indicated agglomeration or dispersion of particles. Also, pH dependence on stability of solutions was determined. Results showed stable suspensions of NDs with additives when in water and acidic conditions, but rapid agglomeration in aqueous solution of NaCl. ND stability in aqueous solution of NaCl increased as pH changed from acidic to alkaline.

(62 + XIV pages, 40 figures, 3 tables, 54 references, original in croatian)

Thesis deposited in Central Chemical Library, Faculty of Science, University of Zagreb, Horvatovac 102a, Zagreb, Croatia and in Repository of the Faculty of Science, University of Zagreb

Keywords: aqueous environment, DLS, nanodiamonds, pH, zeta potential

Mentor: Dr. Željka Fiket

Supervisor (appointed by the Department of Chemistry): Dr. Tomica Hrenar, Full Prof.

Reviewers:

1. Dr. Tomica Hrenar, Professor
 2. Dr. Sanda Rončević, Professor
 3. Dr. Željka Soldin, Professor
- Substitute: Dr. Josip Požar, Associate Professor

Date of exam: September 20, 2022

§ 1. UVOD

Nanomaterijali su kemijske tvari koje, prema definiciji, u svom sastavu imaju čestice veličine 1-100 nm u barem jednoj dimenziji. Iako poznati još u 19. stoljeću (Michael Faraday, 1857. godine opisao sintezu koloidnih nanočestica zlata), u današnje vrijeme nanomaterijali privlače sve veću pozornost te su predmeti brojnih istraživanja.¹ Iznimno velika specifična površina po volumenu posebna je karakteristika nanočestica, stoga se fizikalno-kemijska svojstva nanomaterijala mogu znatno razlikovati od svojstava tih istih tvari kada su u makro obliku.² Najveći interes za detaljna istraživanja pobudile su nanočestice dijamanta.

Nanodijamanti, uz iznimna svojstva dijamanta (tvrdoća, toplinska vodljivost, elastičnost, kemijski inertna jezgra), posjeduju i jedinstvena svojstva nanočestica (velika površina, adsorpcija, funkcionalizacija površine, biokompatibilnost).^{3,4} Površinska funkcionalizacija uključuje modificiranje površine nanodijamanta dodavanjem različitih funkcijskih skupina (hidroksilna –OH, karbonilna –C=O, karboksilna –COOH dr.). Prisutnost funkcijskih skupina direktno utječe na stabilnost nanodijamanata u raznim medijima, stoga odgovarajuća modifikacija površine omogućava široku primjenu nanodijamanata.^{3,5} Nanodijamanti su svoju ulogu pronašli u medicini, farmaciji, kemijskom inženjerstvu, katalizi, kemiji materijala i drugdje.⁶ Upravo zbog sve veće primjene, potrebno je istražiti sudbinu nanodijamanata nakon što dospiju u okoliš.

Tema ovog rada je proučavanje nanodijamanata u vodenom okolišu. Struktura molekula otapala oko nanomaterijala u koloidnim disperzijama do danas je ostala nedovoljno istražena. Razumijevanje organizacije molekula otapala u okolini nanočestica od presudne je važnosti za procjenu reaktivnosti nanočestica i njihove interakcije s biološkim vrstama u vodenom okolišu.⁷ Dobar pokazatelj stupnja interakcije među koloidnim česticama je poznavanje vrijednosti zeta potencijala.

Zeta potencijal je fizikalno svojstvo koje posjeduju čestice u suspenziji. Ne možemo ga mjeriti direktno, već se dobiva mjerenjem elektroforetske mobilnosti (elektroforeza je proces u kojem nabijene čestice putuju kroz otopinu zbog djelovanja električnog polja).⁸

Cilj ovog rada bio je ispitati ponašanje i procijeniti stabilnost nanodijamanata u vodenom okolišu, za bolju i sigurniju daljnju primjenu nanodijamanata. U tu svrhu određen je zeta potencijal otopina nanodijamanata s različitim aditivima (albumin goveđeg seruma,

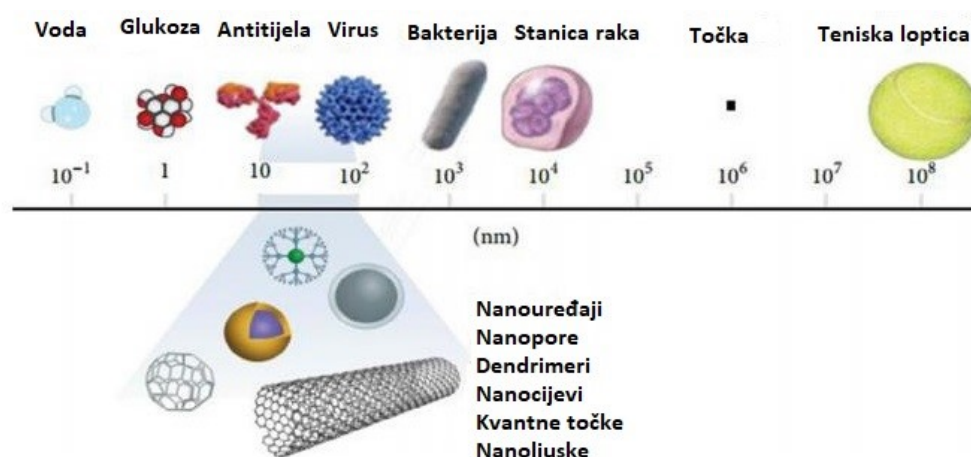
dekstran sulfat natrijeva sol, referentne tvari; fulvinska kiselina i prirodna organska tvar iz rijeke Suwannee) u različitim otapalima (voda i vodena otopina natrijevog klorida). Promjenom pH-vrijednosti, kao glavnog faktora koji utječe na zeta potencijal, ispitani su optimalni uvjeti stabilnosti suspenzije. Također je korištena i metoda dinamičkog raspršenja svjetlosti za određivanje veličine čestica. Promatrana je promjena veličine čestica u vremenu što je bio pokazatelj agregacije ili disperzije čestica, a samim time i stabilnosti suspenzije.

§ 2. LITERATURNI PREGLED

2.1. Nanomaterijali

Izraz “nano” dolazi od latinske riječi “nanus”, što znači “patuljak”. Prema SI (International system unit) sustavu, prefix nano označava red veličine od 10^{-9} za neku veličinu definiranu tim sustavom.¹ ISO (International Organization for Standardization) je nanoskalu definirao u rasponu veličina 1-100 nm (ISO/TS 80004-1:2015). Upravo u tom rasponu možemo uočiti pojavu novih svojstava čestica koja će se bitno razlikovati od njihovih svojstava u agregiranom ili makro obliku.

Prema IUPAC-u, nanomaterijali su definirani kao materijali s dužinom 1-1000 nm u najmanje jednoj dimenziji,⁹ odnosno kao materijali s bilo kojom vanjskom dimenzijom u nanoskali ili s unutrašnjom strukturom ili površinom u nanoskali (ISO/TS 80004-1:2015). Na slici 1 prikazana je usporedba nanočestica s većim materijalima na nanoskali.



Slika 1: Usporedba nanočestica s materijalima makro veličine (preuzeto i prilagođeno prema 10)

2.1.1. Podjela nanomaterijala

Možemo ih podijeliti prema raznim kriterijima, kao npr. prema porijeklu materijala od kojeg su izgrađeni, vrsti izvora od kojeg su nastali, veličini, obliku ili prema svojstvima.¹¹

a) Porijeklo materijala od kojeg su izgrađeni

1. nanomaterijali na bazi ugljika,
2. nanomaterijali na bazi anorganske tvari,
3. nanomaterijali na bazi organskog porijekla,
4. kompozitni nanomaterijali.

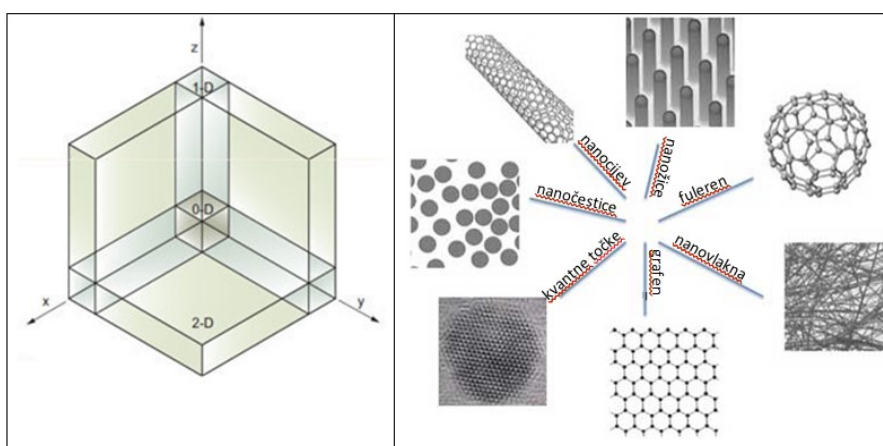
b) Izvor nastanka

1. slučajni nanomaterijali: nastaju kao nusprodukt industrijskih procesa (npr. iz ispušnih motora, od dima nastalog zavarivanjem, pri procesu sagorijevanja) ili kao nusprodukt prirodnih procesa (npr. uslijed šumskih požara)
2. projektirani nanomaterijali: proizvedeni s određenom svrhom (imaju svojstva potrebna za željenu primjenu)
3. nanomaterijali koji se prirodno proizvode: iz biljaka i organizama kukaca, životinja i ljudi¹²

c) Veličina, tj. dimenzije

Nanomaterijali su razvrstani s obzirom na to koliko dimenzija im izlazi iz raspona nanoskale (dimenzije veće od 100 nm)

1. 0D nanomaterijali (nula-dimenzijski nanomaterijali): sve dimenzije su unutar raspona nanoskale, tj. veličine do 100 nm. Ovoj skupini pripadaju nanočestice.
2. 1D nanomaterijali: jedna dimenzija izlazi iz okvira nanoskale, tj. veća je od 100 nm. U ovu skupinu pripadaju nanocijevi, nanožice i nanoštapiće
3. 2D nanomaterijali: dvije dimenzije veće od 100 nm. Ovoj skupini pripadaju grafen, nanofilmovi, nanoslojevi i nanopremazi, a svi imaju pločasti oblik
4. 3D nanomaterijali: u ovoj skupini ni jedna dimenzija ne mora odgovarati nanoskali, a u nju spadaju disperzije nanočestica, nakupine nanožica ili nanocijevi kao i višeslojni nanoslojevi¹³



Slika 2: Podjela nanomaterijala prema veličini, tj. dimenziji (preuzeto i prilagođeno prema 13)

Najbrojniji dosad poznati nanomaterijali su nanočestice, koje su i predmet ovog istraživanja.

2.1.2. Svojstva nanomaterijala

Kao tri glavna fizikalna svojstva nanočestica mogu se izdvojiti njihova velika pokretljivost (u slobodnom stanju), velika površina (u odnosu na njihov volumen), te činjenica da se kod njih mogu primijetiti kvantni efekti.¹¹

Velika površina materijala u obliku nanočestica omogućava toplini, molekulama i ionima da difundiraju velikom brzinom, dok mali radijus nanočestica pogoduje brzom postizanju homogenosti i ravnoteže nakon difuzije. Navedeno za rezultat ima kraće trajanje difuzijom kontroliranih procesa i odvijanje tih procesa pri nižim temperaturama. Nanomaterijali mogu imati niže talište od onog u svom većem obliku.^{14,15}

Posebna mehanička svojstva nanomaterijala izučavaju se promatranjem mehaničkih parametara kao što su elastični moduli, tvrdoća, napetost, trenje i dr. Osim ovih parametara, površinsko premazivanje, koagulacija i lubrikacija također doprinose mehaničkim svojstvima nanomaterijala koja se razlikuju od onih koje pokazuju isti materijali u mikro i makro oblicima.^{14,15}

Kada su nanočestice dispergirane u nekom mediju stvara se međupovršinski sloj koji može prikriti ili potpuno promijeniti kemijska i fizikalna svojstva nanočestica. Nanočestice se mogu nalaziti u suspenziji, budući da su interakcije između površine čestica i otapala dovoljno jake da mogu svladati razliku u gustoći (u suprotnom bi čestice potonule na dno ili bi plutale po površini tekućine).^{14,15}

Nejednaka raspodjela elektrona kod materijala u obliku nanočestica uzrok je njihovim magnetskim svojstvima.^{14,15}

Kvantno mehaničke efekte uočavamo tek na nanoskali. Takvi efekti uključuju kvantno ograničenje prisutno kod čestica s poluvodičkim svojstvima. Kod metalnih čestica vidljiv je nastanak lokaliziranih površinskih plazmona (čestica nastalih uslijed oscilacije plazme). Možemo uočiti i pojavu svojstva superparamagnetizma kod magnetskih čestica.^{14,16}

Ovisno o svrsi i konačnom produktu, iskorištavat će se željena svojstva nanočestica kako bi se dobio široki raspon nanokompozitnih materijala.¹¹

2.1.3. Sinteza nanomaterijala

Za sintezu nanočestica moguće je primijeniti razne metode, no sve one se mogu podijeliti u dva glavna razreda: „*Top-down*“ pristup ili sinteza prema dolje i „*Bottom-up*“ pristup, odnosno sinteza prema gore. Ta dva pristupa se dalje dijele u mnoge podrazrede ovisno o vrsti sinteze, reakcijskim uvjetima i zadanim protokolima.^{15,17}

a) „Top-down“ – sinteza prema dolje

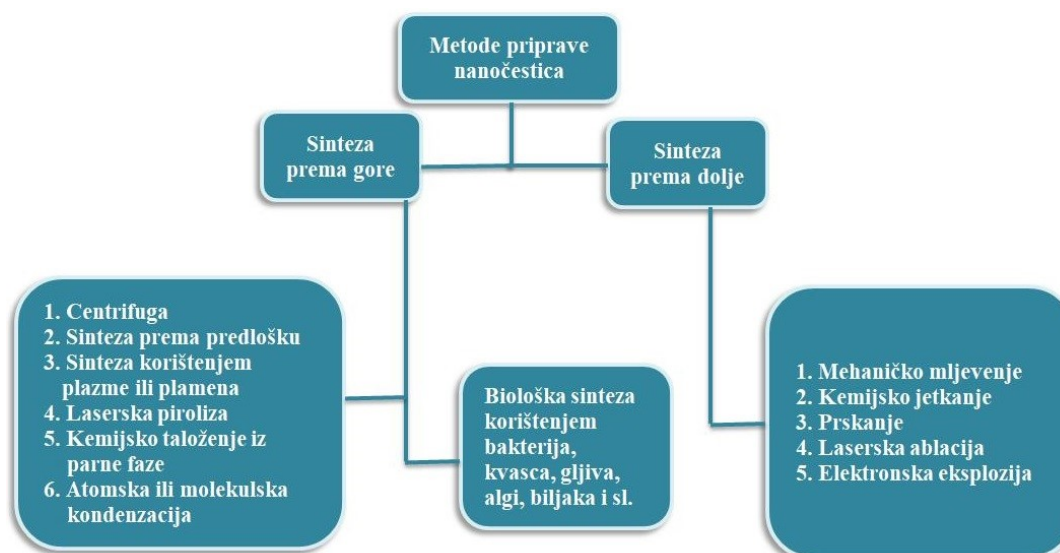
Ova metoda koristi destruktivni pristup. Polazni materijal je velika molekula koja se najprije mora raspasti na manje jedinice a one su potom pretvorene u željene nanočestice. Primjer metoda koje se zasnivaju na ovakvom pristupu su usitnjavanje-mljevenje, kondenzacija u plinovitoj fazi (CVD/PVD) i slične tehnike raspadanja.^{15,17}

b) „Bottom-up“ – sinteza prema gore

U ovom slučaju imamo obrnuti pristup, tj. nanočestice nastaju iz relativno jednostavnijih tvari. Primjer metoda koje se zasnivaju na ovakvom pristupu su sedimentacijske metode i redukcijske tehnike, a neke od njih su sol-gel tehnika, zelena sinteza, centrifuga i biokemijske sinteze.^{15,17}

Metoda izmjene otapala primjer je korištenja oba gore navedena pristupa. U ovoj metodi najprije se odvija nukleacija, što odgovara sintezi prema dolje, nakon čega slijedi rast što spada u sintezu prema gore.

Zelene sinteze prema gore od velikog su interesa za mnoge znanstvenike prvenstveno zbog jednostavnosti procesa ali i činjenice da su značajno manje toksične za okoliš. Ovakve sinteze iskorištavaju biološke sustave kao što su bakterije, gljive, biljke poput Aloe vere pa čak i ljudske stanice kako bi sintetizirali nanočestice, što je vrlo ekonomično i dobro za okoliš.^{15,17}



Slika 3: Metode sinteze nanočestica (preuzeto i prilagođeno prema 15)

Trenutno najčešće korištene metode za sintezu nanočestice su kondenzacija u parnoj fazi, mokro kemijsko taloženje, prskanje, sol-gel tehnike, hidrotermalna sinteza, različite

katalize, mehanokemijska sinteza te manipulacija atoma i/ili molekula. Glavne karakteristike navedenih sinteza su jednostavnost, ušteda energije te dobivanje boljih svojstava nanomaterijala.^{15,17}

2.1.4. Primjena nanomaterijala

Nanomaterijali su već pronašli svoju primjenu u raznim područjima kao što su medicina, farmacija, elektronika, kataliza, optika, kemija materijala, filtracija, petrokemija, nanotehnologija, kozmetika i druge, no mnogo je još neistraženih područja koja kriju njihov pravi potencijal.¹⁸

U industriji hrane, nanočestice se koriste u pakiranju prehrambenih proizvoda. Njihova svojstva omogućavaju im kontrolu atmosferu u kojoj se nalazi hrana, te ju na taj način održavaju svježom i sigurnom od utjecaja mikroba.^{11,14,15,18}

Mnoga jedinstvena svojstva nanomaterijala rezultat su prvenstveno veličine čestica, te su jasni napori uloženi u sinteze nanokompozitnih materijala koji bi posjedovali takva svojstva. Razne nanočestice, kao što su nanogline, dodavane su u sastav polimera kako bi im poboljšali čvrstoću i otpornost.^{11,14,15,18}

Velika unutrašnja površina nanočestica omogućila je veću pohranu električnog naboja u obliku malih iona ili elektrona što je od velike koristi u razvoju novih baterija i superkondenzatora.^{11,14,15,18}

U industriji materijala glavni je cilj pronaći najbolju kombinaciju materijala koja bi onda dala kao produkt novi materijal poboljšanih fizikalnih i kemijskih svojstava. Tako su razvijeni novi keramički materijali u kojima su izostavljena loša svojstva keramike (krhkost, lako pucanje) i zamijenjena kombinacijom jedinstvenih funkcionalnih svojstava nanokompozitnih materijala (električnim, magnetskim ili mehaničkim) i osnovnih svojstava keramičkih materijala.^{11,14,15,18}

Iskorištavanje veličine i svojstva kvantnog efekta malih poluvodičkih čestica našlo je primjenu u poljoprivredi. Nanokompozitni polimeri imaju sposobnost pretvaranja cijelog spektra valnih duljina koji dolazi od sunčevog svjetla u valne duljine crvene i plave svjetlosti koje sudjeluju u procesu fotosinteze i na taj način optimiziraju rast biljaka u staklenicima.^{14,15}

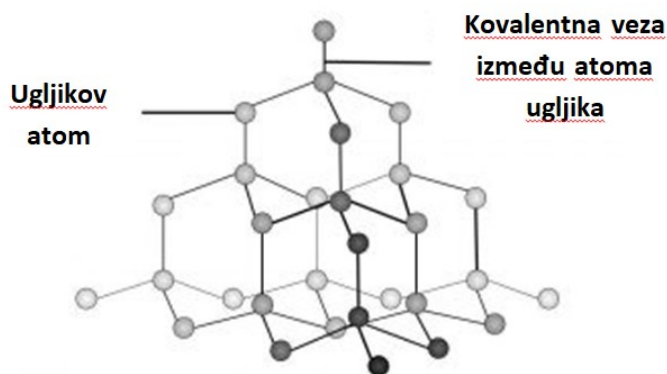
Primjena nanomaterijala od posebne je koristi u medicini. Nanočestice se zbog svoje male veličine bez teškoća kreću kroz ljudsko tijelo. Mogu ulaziti u stanice i izravno „dostaviti“ lijek ili se vezati na specifične stanice, npr. tumorske i usporavati njihov rast ili ih uništiti. Nanočestice s magnetskim svojstvima zamijenile su radioaktivni tehnecij pri

snimanju MRI (*engl. Magnetic field imaging*) tehnikom. Razvijaju se nanočestice sposobne prenositi lijekove izravno u mozak, koje bi mogle značajno pridonijeti u liječenju Parkinsonove bolesti, Alzheimerove bolesti i multipleskleroze.^{11,14,15,18}

Mnogobrojne prednosti daljnjih ispitivanja i korištenja nanomaterijala su očite, no važno je uzeti u obzir i potencijalne izazove koje takva istraživanja donose. Posebnu pažnju treba posvetiti otkrivanju svih učinaka koje nanomaterijali mogu imati izravno na čovjeka, ali i na okoliš kad nakon svoje primjene dospiju u njega.

2.2. Nanodijamanti

Dijamant je jedna od alotropskih modifikacija ugljika. Ugljikovi atomi su u dijamantu raspoređeni u plošno centriranoj kubičnoj rešetki. Svaki atom ugljika je kovalentno vezan za četiri druga ugljikova atoma u obliku tetraedra. Takvi tetraedri su spojeni zajedno u trodimenzionalnu mrežu šesteročlanih ugljikovih prstena u konformaciji stolca i upravo je takav raspored zaslužan za izostanak naprezanja između kutova. Jake kovalentne veze među atomima odgovorne su za izuzetna fizikalna svojstva dijamanta. Ovakav raspored kovalentnih veza i heksagonskih prstena uzrok je izuzetne čvrstoće koju posjeduje dijamant. Kao rezultat svega toga dijamant pokazuje najveću tvrdoću i toplinsku vodljivost od svih materijala na makro skali. Nadalje, krutost kristalne rešetke onemogućava onečišćenje raznim elementima. Površina dijamanta je lipofilna i hidrofobna, što znači da se ne može smočiti u vodi ali može u ulju. Uglavnom ne reagira s drugim kemikalijama pa tako ni s jakim kiselinama i bazama. Dijamanti se upotrebljavaju pri rezanju, bušenju, mljevenju, u industriji kao poluvodiči a najpoznatiji su kao drago kamenje u nakitu.¹⁹

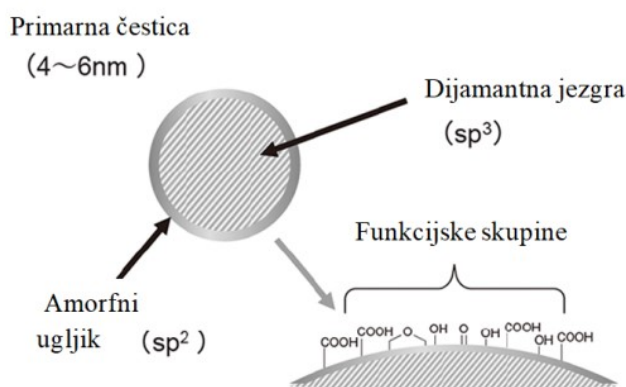


Slika 4. Struktura dijamanta (preuzeto i prilagođeno prema 20)

Nanodijamanti su nanočestice dijamanta; imaju jedinstvena svojstva dijamanta ali na nanoskali. Upravo zato nanodijamanti (ND-i) privlače veliki interes a time i aktivno istraživanje. Neka od tih svojstava su velika tvrdoća, visoka toplinska vodljivost i električna otpornost, kemijska stabilnost, biokompatibilnost, promjenjiva površinska struktura i otpornost na razne vanjske utjecaje. Ta fizikalna svojstva čine ND-e prikladne za aplikaciju u raznim područjima, kao što su tribologija, kataliza, biomedicina i farmacija.⁴

2.2.1. Struktura i svojstva

Struktura dijamanta se sastoji od tetraedarskih sp^3 ugljikovih atoma koji se vežu u jedinstvene velike kristale. Nanodijamanti bi trebali imati strukturu s jezgrom i ljuskom: dijamantna jezgra (sp^3 ugljikovi atomi) i grafitna vanjska ljuska (sp^2 ugljikovi atomi) na koju se vežu funkcijske skupine.²¹



Slika 5. Struktura nanodijamanta (preuzeto i prilagođeno prema 21)

Točna priroda vanjske ljuske nije potpuno razjašnjena, no razvijena su dva općenita modela kojima se ona opisuje. Prvi model pretpostavlja amorfnu ljusku s velikim udjelom sp^2 ugljika, dok se drugi model bazira na sp^2 grafenskom sloju povezanom u fullerensku strukturu, poznatu kao „bucky-dijamant“. Vanjska strana ljuske sadrži puno visećih završetaka koji omogućuju različitim skupinama da se kovalentno vežu za površinu. Površina se sastoji od ugljika, fenola, pirena i sulfatne kiseline, te u manjem omjeru od karboksilnih skupina, anhidrida, te hidroksi- i epoksi- skupina. Upravo će zbog nesavršenosti u strukturi nanodijamanti pokazivati veliku sposobnost površinske funkcionalizacije a time i posjedovati razna svojstva. Jedinstvena svojstva nanodijamanta pripisuju se kombinaciji izvanrednih svojstava dijamanta i nanočestica što pokazuje i slika 6.³

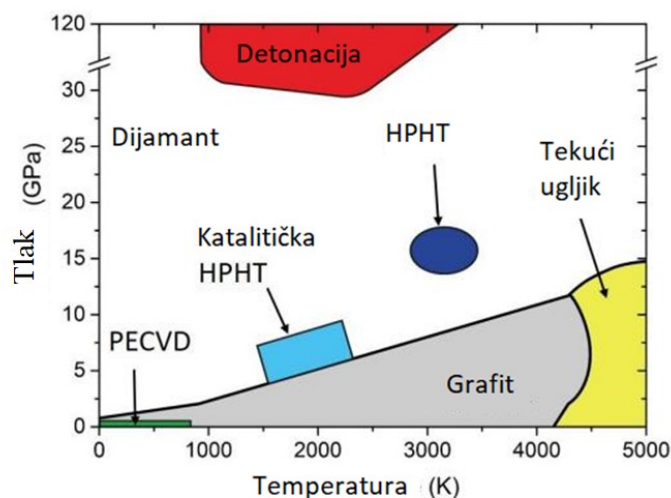


Slika 6. Jedinstvena svojstva nanodijamanata nastala kombinacijom svojstava nanočestica i dijamanata (preuzeto i prilagođeno prema 3)

Zahvaljujući prisutnosti karboksilnih skupina, suspenzije nanodijamanata su stabilne u vodi i imaju sposobnost stvaranja kompleksa sa spojevima topljivim u vodi, kao npr. purvanolom A (lijek koji se koristi pri liječenju raka jetre), 4-hidroksitamoksifenom (lijek za liječenje raka dojke) i deksametazonom (protuupalno djelovanje). Ako se pravilno pročiste, nanodijamanti mogu imati gotovo savršenu kristalnu strukturu, sa zanemarivim udjelom ugljika koji nije u formi dijamanta. Nadalje, ND-i sadrže prirodno nastale centre dušik-šupljina (N-V centri, *engl. nitrogen-vacancy centers*) znane još i kao dušikove nečistoće. Zahvaljujući tim šupljinama ND čestice mogu stvarati komplekse. ND koji sadrže takve dušik-šupljina centre, također pokazuju i sposobnost fluorescencije te dobra optička svojstva. Imaju najveći razmak između optičkih vrpca te zato postaju poluvodiči. Također pokazuju izvanredna električna i mehanička svojstva. Istraživanja agregiranih nanodijamanata pokazala su da imaju dobra dielektrična svojstva, a gledano s područja mehanike nanodijamanti posjeduju visoki Young-ov modul, tj. modul elastičnosti što ih čini čvrstim materijalom, s visokim indeksom refrakcije, velikom električnom otpornošću i visokoj toplinskoj vodljivosti. Zbog svih ovih navedenih svojstava nanodijamante svrstavamo u visoko funkcionalne materijale u raznim disciplinama. Zanimljivo svojstvo nanodijamanata je da su najčešće hidrofilni, zahvaljujući velikom omjeru površine i volumena te činjenici da im je površinski naboj različit od nule, dok su s druge strane, prirodni dijamanti hidrofobni. Najznačajnije svojstvo nanodijamanata je postojanje raznih kisikovih funkcijskih skupina na površini, zbog čega nanodijamanti pokazuju zeta (ζ) potencijal u vodi. Upravo na tom svojstvu je baziran ovaj rad, te će se na temelju njega proučavati ponašanje nanodijamanata.^{3,21-23}

2.2.2. Dobivanje ND-a

Dobro je poznato da je stabilna alotropska modifikacija ugljika pri atmosferskom tlaku i sobnoj temperaturi grafit. Kao što je vidljivo iz faznog dijagrama ugljika na slici 7, da bi nastao, dijamant zahtijeva ekstremne uvjete temperature i tlaka. Na primjer, prirodni dijamant može nastati u Zemljinoj kori, 140-200 km ispod površine, gdje su temperatura i tlak u rasponu od 900 do 1400 °C i 4.5 do 6 GPa. Jednom kada je nastao dijamant, prijelaz nazad u grafitni oblik je izbjegnut zbog velike energijske barijere. Iako je grafit termodinamički povoljniji (energijska razlika od 0.02 eV po atomu između dijamanta i grafita), energijska barijera od 0.4 eV mora biti savladana da bi se prešlo iz sp^2 u sp^3 hibridizaciju ugljika. Ovo čini dijamant metastabilnom fazom, budući da je termodinamički nestabilan ali je kinetički zabranjen prijelaz u grafit. Trenutno su dostupne mnoge različite metode dobivanja umjetno sintetiziranih nanodijamanata. U sljedećem dijelu su opisane četiri glavne tehnike dobivanja ND-a koje su komercijalno dostupne: detonacija, kemijsko taloženje iz parne faze (CVD), mljevenje mikro-dijamanata pri visokom tlaku i visokoj temperaturi (HPHT) i pulsna laserska ablacija.^{4,5}

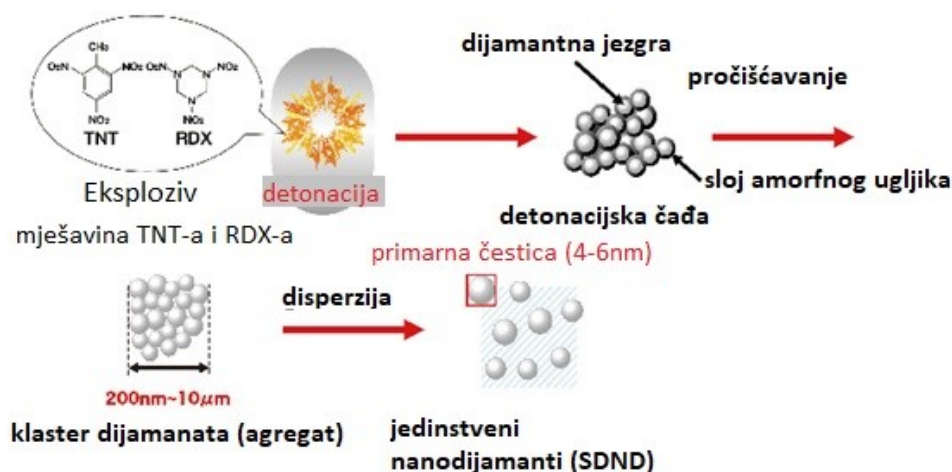


Slika 7: Fazni dijagram ugljika s označenim uvjetima potrebnim za različite tehnike sinteze dijamanta: HPHT- visoki tlak/visoka temperatura, PECVD-plazmom potpomognuto kemijsko taloženje iz parne faze (preuzeto i prilagođeno prema 4)

- Sinteza detonacijom (*engl. Detonation synthesis*)

Pri sintezi detonacijom, za formiranje dijamantne faze koristi se energija eksplozije. U zatvorenoj metalnoj komori detonira se eksploziv s negativno nabijenim kisikom, najčešće je to mješavina 60% TNT-a ($C_6H_2(NO_2)CH_3$) i 40% RDX-a, tj. heksogena ($C_3H_6N_6O_6$). Atomi

ugljika koji u konačnici tvore ND-e dolaze ili od molekula eksploziva ili od grafita stavljenog u detonacijsku komoru koji služi kao prekursor u reakciji. Sinteza se naziva "mokra" kada je komora ispunjena vodom (ledom) ili "suha" kada je ispunjena plinom (N_2 , Ar, CO_2), a uloga plina i vode je hlađenje komore. Uloga medija za hlađenje važna je i zbog prinosa reakcije, koji uglavnom iznosi oko 10% ukupne mase korištenog eksploziva. Proces koji dovodi do formiranja ND-a je shematski prikazan na slici 8. Nakon detonacije, ugljikovi atomi oslobođeni tijekom disocijacije molekule eksploziva kondenziraju se i kristaliziraju u nanoklastere. Povećanje tlaka i temperature koja se postigne u komori tijekom detonacije dovodi do kristalizacije nanoklastera ugljika u dijamantnu fazu. Konačno, nastali nanodijamanti rastu i stvaraju aglomerate, što rezultira dobivanjem nanodijamanata veličine 4-5 nm. Glavni nedostatak ove tehnike, je što dobiveni uzorak, koji zovemo detonacijska čađa, mora biti pročišćen kako bi se uklonila onečišćenja. Detonacijska čađa se ne sastoji samo od dijamantne faze, nego i od ne-dijamantnog ugljika i raznih metala koji dolaze od zidova komore. Kako bi se uklonile nečistoće, potrebno je osigurati jako kisele uvjete, što je opasan i skup proces. Još jedan nedostatak je činjenica da se ND-i odmah aglomeriraju tijekom sinteze i tako dolazi do nastanka klastera velikih nekoliko stotina nanometara. Da bi se izolirali jedinstveni nanodijamanti veličine 4-5 nm, potrebno je provesti dodatne postupke. Standardne metode koje se provode su mljevenje s keramičkim granulama; što opet uvodi nečistoće, ili postupak ultrasonične dezintegracije, odnosno raspadanja.^{4,5,24}

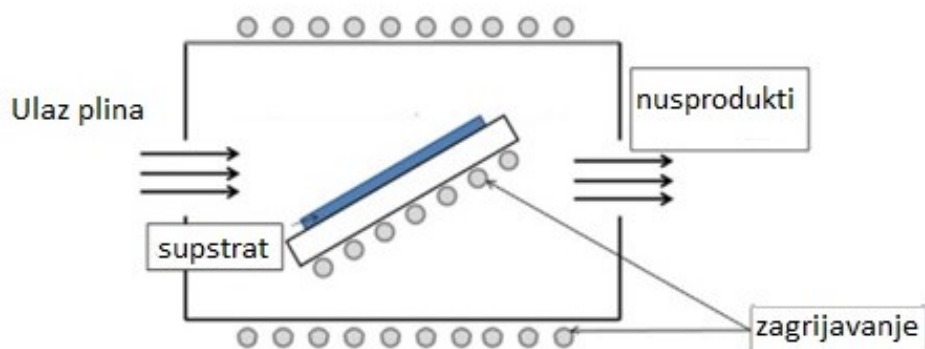


Slika 8: Shema detonacijske sinteze nanodijamanata (preuzeto i prilagođeno prema 21)

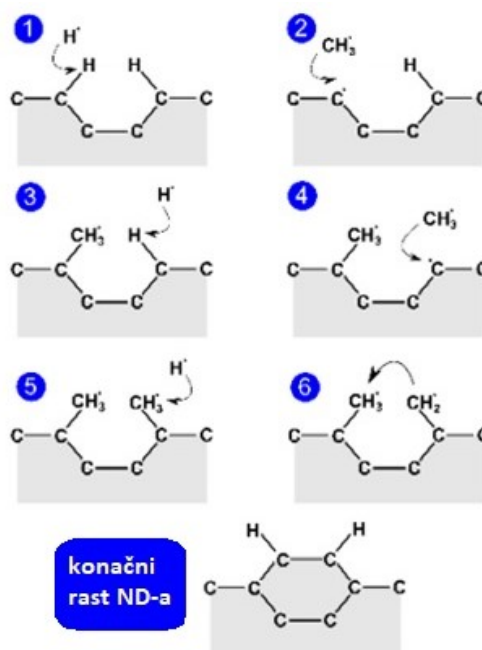
- Kemijsko taloženje iz parne faze (*engl. Chemical Vapor Deposition, CVD*)

Kemijsko taloženje iz parne faze jedna je od najpopularnijih metoda za taloženje tankih filmova i koristi se pri sintezi nanokristalnih dijamantata. Do taloženja atoma ugljika dolazi

tijekom raspada smjese plinova koja sadrži ugljik, najčešće u obliku metana, uz prisutnost vodika u suvišku. Raspad parne faze postiže se korištenjem žarne niti ili mikrovalno inducirane plazme tijekom kojih nastaju radikali; vodik ($H\bullet$) i metilni radikal ($CH_3\bullet$). Oni su neophodni za rast dijamanta. ND-ni film nastaje na supstratu koji je najčešće silikonska pločica. Ona je premazana slojem praha dijamanta veličine mikrometara koji ima ulogu sjemena u procesu nukleacije ND-a i na kojoj u konačnici nastaje kontinuirani ND film. Veličina zrnaca koji čine film razlikuje se od nekoliko desetaka mikrona do par nanometara, ovisno o omjeru koncentracija $CH_4:H_2$. Mala koncentracija CH_4 dovodi do nastanka mikrokristaličnih nanodijamanata, dok velika vrijednost omjera $CH_4:H_2$ smanjuje veličinu zrnaca do reda veličine desetaka nanometara. Atomi ugljika na površini dijamantnog sjemena posjeduju razgranate viseće veze koje su ostale slobodne nakon što su vodikovi radikali sebi privukli vodik. Na te veze dolaze slobodne molekule metilnog radikala, a kad se to dogodi na dva susjedna atoma, dva radikala se vežu jedan za drugog i dolazi do nastanka dijamantne rešetke (slika 10).^{4,5,25,26}



Slika 9: Shematski prikaz aparature za kemijsko taloženje iz parne faze (preuzeto i prilagođeno prema 25)



Slika 10: Shematski prikaz mehanizma rasta ND-a (preuzeto i prilagođeno prema 4)

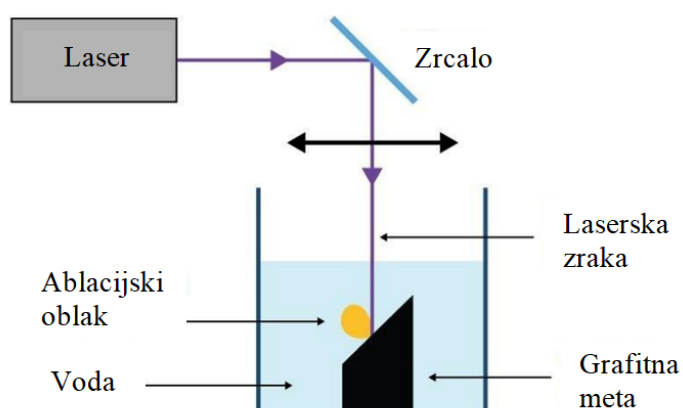
- Mljevenje mikrodijamanata pod visokim tlakom i pri visokoj temperaturi (*engl. High Pressure, High Temperature, HPHT*)

Sinteza ND-a HPHT tehnikom nalikuje prirodnom procesu nastajanja dijamanata, u kojem se ugljikov prekursor, najčešće grafit, izloži visokom tlaku i visokoj temperaturi. Unutar komore, temperatura se namjesti na oko 2000 °C i postigne se tlak od nekoliko GPa. Ovom tehnikom postiže se formiranje većih nakupina ili mikrodijamanata koji se onda dalje moraju samljeti kako bi se dobili željeni nanodijamanti. Procesom mljevenja ne može se kontrolirati ni veličina ni oblik nanodijamanata, te je potreban dodatni tretman. Npr. tretiranje kiselinom kako bi se uklonile nečistoće nastale tijekom procesa mljevenja ili centrifugiranje i filtriranje kako bi se izolirali nanodijamanti slične veličine.^{4,5}

- Pulsna laserska ablacija (*engl. Pulsed Laser Ablation, PLA*)

Pri standardnom PLA eksperimentu, laserska zraka se usmjeri na površinu grafitu (mete) koji je uronjen u tekućinu. Tekućina je najčešće voda, ali može biti i neki drugi medij kao npr. cikloheksan. Pulsni laser se koristi za otpuštanje impulsa ekstremno velike snage na metu; najčešće su to impulsi u regiji ns s energijom od 100 mJ ukupne snage i do nekoliko GWcm⁻². Kod pulsne laserske ablacije voda ima dvostruku ulogu, medij je u kojem su suspenzirane nanočestice i u kojem se one sakupljaju u procesu ablacije, te ima ulogu zarobljavanja oblaka pare koji nastaje u procesu ablacije a koji favorizira nastanak dijamantne faze. Štoviše,

prisutnost tog ograničavajućeg sloja ispred mete je ključan korak u prijelazu iz sp^2 ugljikovog atoma u grafitu, u sp^3 hibridizaciju u dijamantnoj fazi.^{4,5,27}



Slika 11: Shematski prikaz aparature za pulsnu lasersku ablaciju (preuzeto i prilagođeno prema 27)

2.2.3. Površinska funkcionalizacija

Ovisno o načinu i metodi sinteze, čestice nanodijamanata posjeduju različita svojstva. Većina komercijalno dostupnih nanodijamanata ima jako oksidiranu površinu te na njoj sadrži mnoge funkcijske skupine. Prisutnost funkcijskih skupina i sp^2 ugljika direktno utječe na stabilnost ND-a u raznim medijima i dovodi do aglomeracije. Također, ND-i su termodinamički nestabilni zbog svoje velike energije površine, te im je potrebno izmijeniti funkcijske skupine prisutne na površini.^{3,5}

Površinska funkcionalizacija uključuje modificiranje površine nekog spoja (ND-a) dodavanjem raznih funkcijskih skupina kao što su hidroksilna, karbonilna, karboksilna, anhidridna ili laktonska. Površinska funkcionalizacija također povećava topljivost u raznim polarnim, organskim otapalima i utječe na stabilnost sprječavajući aglomeraciju. Znanstvenici su na ovom području otkrili razne mehaničke i kemijske načine za smanjivanje aglomeracije i mijenjanje funkcijskih skupina na površini ND-a. Mehaničke tehnike koje se koriste su ultrazvučne tehnike i mljevenje. Kemijske tehnike uključuju zagrijavanje praha nanodijamanata na zraku pri temperaturi oko 400 °C kako bi se uklonile nečistoće sa sp^2 ugljika i na taj način smanjila mogućnost aglomeracije. U literaturi je zabilježena važnost provođenja postupka pri malom rasponu temperature (400 – 430 °C) kako bi se postigla maksimalna oksidacija sp^2 ugljika s minimalnim rasipanjem dijamantata. Važno je da su nanodijamanti dovoljno stabilni kad su namijenjeni za biološku aplikaciju. Kemijska

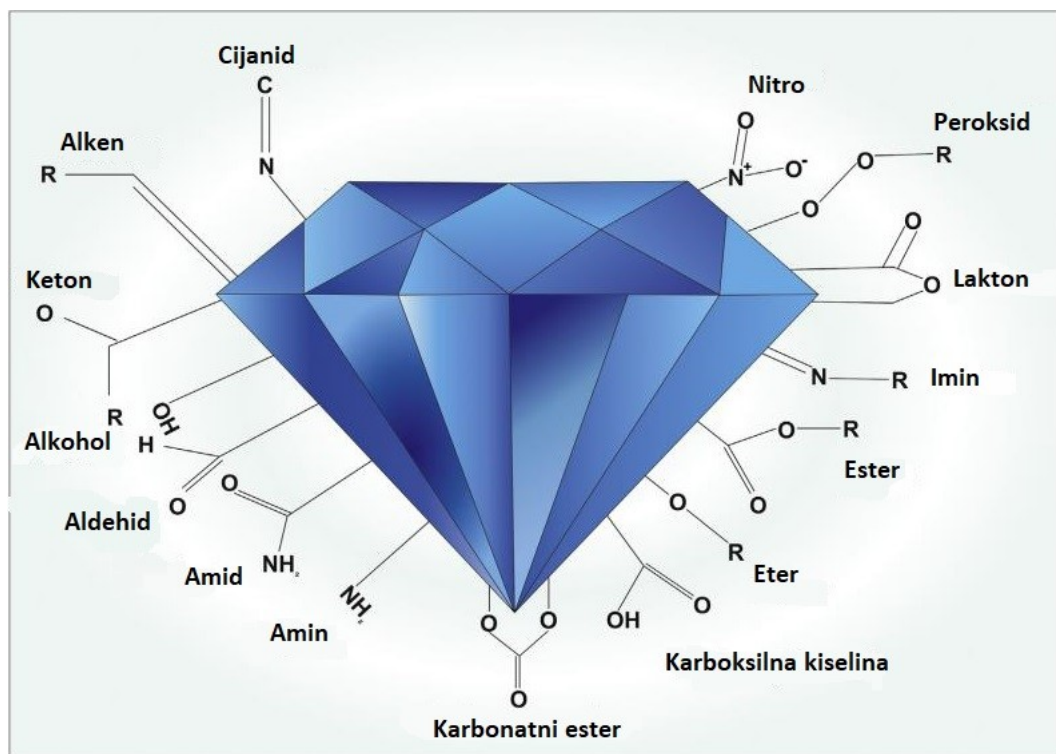
modifikacija je presudna za aplikaciju dijamanta kao potencijalne biosenzore i biočipove ili kao supstrate za imobilizaciju bioloških molekula.^{3,28}

Kod nanodijamanata nastalih detonacijom (*engl. Detonation Nanodiamond, DND*), sp^2 ugljik se može ukloniti tretiranjem s oksidirajućim kiselinama, budući da je reaktivnost neuređenog sp^2 ugljika veća nego onog u dijamantu. Dobiveni DND-i su prekriveni raznim funkcijskim skupinama, no mali udio grafitnog materijala i dalje ostaje prisutan u dobivenom uzorku što je uzrok snažne aglomeracije primarnih čestica. Uz to, čestice su kovalentno povezane međumolekulskim vezama s esterskim i anhidridnim skupinama. Zbog toga je važno postići deaglomeraciju takvih većih nakupina. Kod nekoliko metoda za smanjenje aglomeracije koristi se kemijska modifikacija i deterdženti. Drugi način je mehaničko razbijanje aglomerata usitnjavanjem kugličnim mlinom ili kuglično potpomognutim soničnim raspadanjem. Obje metode kao rezultat daju potpuno deaglomerirane primarne dijamantne čestice koje formiraju stabilne koloidne otopine u raznim polarnim, protičnim otapalima. Međudjelovanje tih otapala s hidrofilnim površinskim skupinama nanodijamanata odgovorno je za stabilnost ND-a u takvim medijima. Uz to, postojeće površinske skupine otvaraju dodatne mogućnosti za površinsku modifikaciju ND-a. Slično interakcijama s otapalima, vodikove veze, a i druge elektrostatske sile su također odgovorne za snažne interakcije detonacijskih nanodijamanata (DND-a) s raznim polarnim biološkim spojevima kao što su peptidi i enzimi.^{5,29}

Kovalentna funkcionalizacija dijamanta je također predmet istraživanja. Glavna zapreka ovakvom postupku je nehomogenost početne površine nanodijamanta. Rješenje tog problema je u kemijskoj modifikaciji, kako bi se postigla homogenizirana površinska struktura. To je moguće postići na više načina. Jedan od njih je oksidacija površine pri veoma oštrim uvjetima: koncentrirane kiseline, visoka temperatura i tlak. Kao rezultat se dobiju uglavnom karboksilne skupine koje zatim mogu dalje reagirati s npr. aminima. Drugi način se bazira na redukciji površinskih skupina koje sadrže kisik i nastajanju hidroksilnih funkcijskih skupina.^{5,29}

Površinu dijamanta također je moguće modificirati različitim radikalima, npr. benzilnim ili perfluoralkilnim radikalom. Takvi reagensi su sposobni dalje reagirati s različitim vrstama na površini dijamanta, a ne samo onima koji sadrže kisik, te se zato koriste i za hidrogenizirane dijamantne čestice. U literaturi se navodi kako fluoriranje te potom alkiliranje DND-a dovodi do nastanka čestica veće disperzivnosti u organskim otapalima.^{5,30}

Provode se daljnja istraživanja ovakvih i sličnih načina modifikacije površine nanodijamanata. Rad na hidrogenaciji nanodijamanata, kao i kovalentna funkcionalizacija C-C veza direktno u kristalnoj rešetki mnogo obećavaju i put su nastanka spojeva stabilnih pri hidrolizi; svojstvo ključno za razne aplikacije u npr. biološkim sustavima.^{5,29}



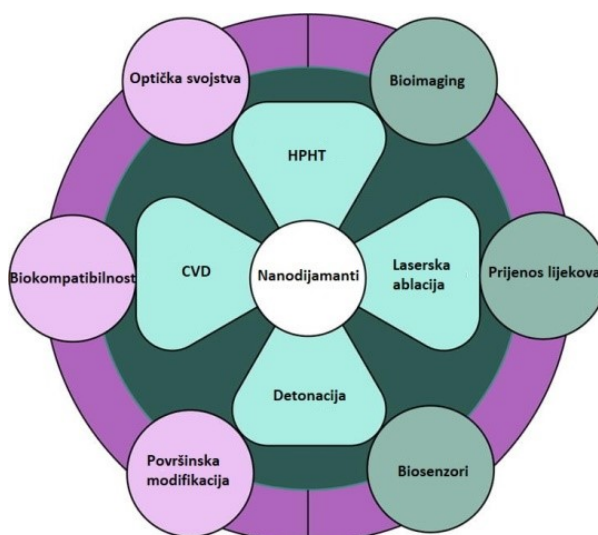
Slika 12: Površinska modifikacija ND-a raznim funkcijskim skupinama (preuzeto i prilagođeno prema 31)

Općenito, površine koje sadrže više oksidiranih skupina pokazuju veću hidrofilnost, bolju stabilnost u otopinama i bolju električnu provodnost. Granica dijamant-voda je modelni sustav za pojave koje se događaju na granici s vodom jer je moguće podesiti hidrofilnost dijamanta površinskom modifikacijom. Negativni elektronski afinitet hidrogeniranih dijamanta čini ovaj materijal jedinstvenim za istraživanje fenomena prijenosa i gomilanja naboja u vodenom mediju. Granica nanočestica-voda ima glavnu ulogu u reaktivnosti nanočestica u vodenom okolišu. Organizacija molekula vode oko disperziranih nanočestica utječe na stabilnost koloida, interakcije u staničnom okruženju, kemijsku i katalitičku reaktivnost te na optička svojstva nanočestica. Problem koji se javlja u raznim aplikacijama (npr. elektrokemijskim i katalitičkim reakcijama), je kontrola granice između površine ND-a i vode, odnosno vodenih otopina. Upravo zbog toga, dobro razumijevanje površinske kemije, od presudne je važnosti kako bi se objasnile interakcije koje se događaju na toj granici; adsorpcija vlage iz okoliša, ili ponašanje u otopinama. Kada su adsorbirane iz okoliša,

interakcija molekula vode događa se na tzv. „primarnim adsorpcijskim centrima“, kao što su funkcijske skupine koje sadrže kisik, budući da je tamo moguće formiranje vodikovih veza. Posljedično, adsorbirane molekule vode zatim djeluju kao sekundarni adsorpcijski centri, što dovodi do stvaranja kontinuiranog sloja vode koji ispunjava mikropore između nanočestica. Kontrola terminacije površine najvažnija je u kontekstu interakcija molekula vode s ND-ima u otopinama i vodenom okolišu. Štoviše, niska hidrofilnost je u korelaciji s visokim stupnjem agregacije. Budući da je odgovarajuća disperzibilnost od presudne važnosti u razvoju nanomedicine, različite modifikacije i protokoli za funkcionalizaciju ND-a su razvijeni kako bi se pozabavili tim problemima. Također, nanočestice mogu izmijeniti svojstva otapala, što je od velike koristi u pripravi efikasnijih materijala, npr. boljih lubrikanata.³²⁻³⁴

2.2.4. Primjena ND-a

Budući da svojstva nanodijamanata ovise o načinu kojim su nastali, tako će i njihova primjena također ovisiti o metodi sinteze kojom su dobiveni.



Slika 13: Prikaz različitih metoda sinteze ND-a i njihova primjena (preuzeto i prilagođeno prema 35)

Čestice nanodijamanata privlače pozornost zbog svoje biokompatibilnosti, ograničene toksičnosti i izvanrednih kemijskih svojstava dijamantne jezgre. Jezgra je posebno prilagodljiva a na površini, različite funkcijske skupine omogućuju modifikaciju površine te tako i najraznovrsniju primjenu.

- Mehanička aplikacija i kompozitni materijali

Dijamant je materijal ekstremno velike mehaničke tvrdoće i velike kemijske stabilnosti a ista svojstva zadržao je i na nano skali. Zbog tih svojstava nanodijamanti su široku upotrebu pronašli kao abrazivna sredstva, u raznim materijalima za laštenje gdje osiguravaju izrazito glatku površinu. Također se koriste u mazivima za npr. motorna ulja, gdje pospješuju podmazivanje te kao aditivi u galvanskim kromiranim prevlakama gdje produžuju trajanje i poboljšavaju jačinu premazane površine. Zahvaljujući svojim izvrsnim mehaničkim svojstvima primjenu su pronašli i u sastavu kompozitnih materijala. Dva načina kojima je to moguće postići su miješanje ND čestica u matricu polimera ili kovalentnim spajanjem ND čestica. Tako dobiveni nanokompozitni materijali posjeduju poboljšana mehanička svojstva. Važna stavka pri proizvodnji takvih spojeva je odgovarajuća površinska funkcionalizacija i disperzija nanočestica u matrici. Savršena kombinacija svojstava dobivena primjenom ND-a još se opširnije istražuje u primjeni kompozitnih materijala za područja elektronike, pakiranja, membrana i biomedicine.^{5,6,36}

- Biomedicinska primjena

Zahvaljujući biokompatibilnosti i niskoj citotoksičnosti ND-i su prikladni za različite biološke aplikacije. Koriste se pri raznim tehnikama za snimanje jer su fotostabilni pri dužim vremenskim razdobljima što je korisno kada je potrebno dugotrajnije praćenje u stanicama. Za prijenos lijekova ND-i se mogu koristiti u svom izvornom obliku, bez potrebe za dodatnom modifikacijom površine. Razlog tomu je dobra topljivost u vodi. ND-i imaju veliki afinitet prema proteinima i antitijelima, zbog čega tvore stabilne konjugate. Nedostatak korištenja ND-a za prijenos lijekova je nemogućnost praćenja njihove distribucije konvencionalnim metodama kao što je mikroskopija, već se moraju koristiti tehnike koje uključuju radionuklide za praćenje. Takve tehnike mogu dovesti do toksičnosti budući da uključuju korištenje radioaktivnog materijala a uz to su i jako skupe. ND-i se mogu ponašati kao svestrani nanonosaci koji dostavljaju gene u biološke sustave i čine to s povećanom učinkovitosti i biokompatibilnosti. Genska terapija se koristi u raznim tretmanima za liječenje po život opasnih bolesti kao što su rak, srčane bolesti i dijabetes. Potrebna su dodatna istraživanja kako bi se poboljšala interakcija s matičnim stanicama i otkrio puni potencijal korištenja ND-a. ND-i su primjenu pronašli i kao antibakterijski agensi, čija je uloga ometanje i zaustavljanje rasta i razmnožavanja bakterija. Dokazano je da ND-i ubijaju gram-pozitivne i gram-negativne bakterije. ND-i imaju potencijal za vezanje s nekoliko različitih vrsta virusa kao što

su hepatitis B i hepatitis C. Loša strana ove primjene je što konstantna interakcija s polupropusnim membranama može dovesti do gubitka reaktivnih kisikovih skupina i naboja. Još jedva važna primjena u biomedicini je u inženjeringu koštanog tkiva. Ovom tehnikom se stvaraju biološke kopije za popravak i zamjenu zaraženog tkiva. Svojstva kao što su velika poroznost, odgovarajuća veličina pora, biokompatibilnost sa susjednim tkivom, biorazgradivost, sposobnost prijanjanja i rast čine ND-e savršene za tu ulogu. ND-i su primjenu pronašli i u kozmetičkoj industriji. Jako dobro apsorbiraju aktivne sastojke iz proizvoda za njegu, a budući da se dobro upijaju u ljudsku kožu, na taj način prenose više korisnih sastojaka u dublje slojeve kože. Uz to, tvore jake veze s vodom, te tako potpomažu hidrataciji kože.^{3,5,6,35,36}

- Elektronička aplikacija

Osim u medicini, ND-i su raznovrsnu i široku primjenu pronašli i u elektronici. Dijamant je potpuno dielektričan i posjeduje najviši stupanj toplinske vodljivosti do sad zabilježen. Ta svojstva čine ga jedinstvenim u odnosu na druge materijale nađene u prirodi. Budući da ND-i posjeduju ista svojstva normalno je nadati se da su oni najbolje rješenje za probleme kao što su pregrijavanje aktivnih elemenata u mikroelektronici. Zbog prilagodljivih električnih svojstava, dobivenih npr. dopiranjem s borom ili drugim elementima, nastaju ND materijali poluvodičkih ili kvazi-metalnih karakteristika. Izolirani defekti kristalne rešetke mogu se koristiti za primjenu u kvantnom inženjeringu. U zadnje vrijeme raširila se upotreba ND premaza na elektrodama, gdje su se pokazala značajno poboljšana mehanička svojstva i veća toplinska otpornost. ND-i privlače veliku pozornost u fotonaponskim uređajima. Korištenjem ND kompozitnih materijala dobije se veća gustoća struje, poboljšava se električna provodnost te se postiže efikasnija pretvorba energije. U polju pohrane električne energije ND-i su preferirana opcija. Za to su zaslužni velika površina i omjer stranica, široki raspon elektrokemijskog potencijala, te dobra stabilnost i provodnost ND-a. Raste i razvoj ND materijala za pripremu elektroda, a kod superkondenzatora ND-i se koriste za poboljšanje učinka elektrokemijski aktivnih polimera kao što je polianilin (PANI). Zbog velikog kapaciteta za adsorpciju litija, ND-i se počinju dodavati u litij-ionske baterije gdje pospješuju stabilnost i povećavaju kapacitet pohrane energije. Osim elektrokemijskih uređaja za pohranu energije, nedavna istraživanja su obuhvatila i dijamantne baterije napravljene od nuklearnog otpada. U radu, nuklearne baterije koriste energiju raspada radioaktivnog izotopa i na temelju toga generiraju struju. Dijamanti posjeduju veliki razmak između vrpci što ih čini idealnima

za ovu upotrebu. Poboljšavaju pretvorbu energije, a zahvaljujući velikoj otpornosti na zračenje uslijed gustog toka visoko-energijskih čestica pokazali su se korisnima u produživanju trajanja života baterije, smanjujući efekt raspadanja koji je uobičajen uslijed djelovanja zračenja. Najčešća upotreba nuklearnih baterija je u medicini kod srčanih elektrostimulatora (*engl. pacemaker*). Prirodno prisutni defekti kod ND-a, dušikove šupljive, tj. N-V centri, koriste se za mjerenje promjena u slabim magnetskim poljima, slično kao što funkcionira kompas i Zemljino magnetsko polje. Takvi senzori se mogu koristiti na sobnim temperaturama. Isti takvi ND-i koriste kombinaciju zelenog i infracrvenog svjetla za omogućavanje ili prekid prijenosa svjetlosti, što se upotrebljava pri konstrukciji tranzistora. ND-i s N-V centrima također se mogu koristiti kao alternativa za kvantno računanje pri sobnoj temperaturi.^{5,36,37}

- Primjena u katalizi

U zadnje vrijeme ND-i pozornost privlače i na području katalize gdje mogu imati različitu ulogu. Može djelovati kao pomoćni materijal koji se onda funkcionalizira dodatkom katalizatora, dok u drugom slučaju sam ima ulogu katalizatora. U prvom slučaju zahvaljujući svojoj mehaničkoj stabilnosti i laganoj površinskoj funkcionalizaciji, mogu služiti za prihvaćanje raznih katalizatora na čiju funkciju gotovo uopće neće imati utjecaja. Kada su u ulozi samih katalizatora pokazali su obećavajuće rezultate u reakcijama oksidativne dehidrogenacije, dekloriranja, a u zadnje vrijeme provode se i reakcije elektrokatalize za redukciju CO₂. ND-i imaju visoko zakrivljenu jezgru, a ljuska s defektima koja se sastoji od grafitnog sloja pokazuje visoku katalitičku aktivnost i selektivnost kroz duži vremenski period. Smanjivanjem veličine čestica i funkcionalizacijom površine moguće je stvoriti takve modificirane ND čestice za prijenos proteina koje bi predstavljale pravu alternativu tradicionalnoj katalizi.^{4,36}

Još neke od mnogobrojnih primjena ND-a su u nanofluidima gdje pospješuju toplinsku vodljivost. Koriste se pri izradi membrana za tretiranje vode gdje poboljšavaju fizikalna i kemijska svojstva membrane, omogućuju bolju električnu provodnost te produžuju stabilnost i pružaju veću otpornost na prljanje i koroziju. Također se primjenjuju kod neutronske reflektora, pri pretvorbi solarne energije, u keramici i općenito analitičkoj kemiji.^{36,37}

Raznovrsna primjena ND-a jasno pokazuje njihov pozitivan učinak na poboljšanje svojstava materijala i sposobnosti izvođenja raznih zadataka, ali manjak do sad napravljenih istraživanja sudbine ND-a ograničava pravi potencijal njihovog iskorištavanja. Mnogo nepoznanica predstavlja opasnost za ljudsko zdravlje i okoliš. Potrebno je dodatno istražiti prirodu ND čestica i njihovo ponašanje u okolišu što je upravo i svrha ovog rada. Budućnost korištenja ND-a ovisit će o razvoju za okoliš prihvatljivih i ne štetnih tehnika sinteze, kojima će se moći dostići potrebna kontrola nad čistoćom ND-a. Zbog raznovrsne primjene potrebno je kontrolirati i različite parametre. Tako će biti važno postići kontrolu nad površinom za upotrebu u optici, užu raspodjelu veličine čestica za bolju toplinsku vodljivost, te visoku homogenost površine i veću disperzivnost za mehaničku primjenu. Uz povećan oprez i daljnjim istraživanjima, ND-i će zasigurno pronaći još veću primjenu u budućnosti.^{4-6,35-37}

2.3. Dinamičko raspršenje svjetlosti

2.3.1. Povijesni pregled

Veza između difuzijskog ponašanja čestica i dinamičkog raspršenja svjetlosti dokazana je nizom temeljnih otkrića. Teoriju Brown-ovog gibanja (nasumično kretanje čestica uslijed sudara s molekulama otapala koje ih okružuju) objasnio je Smoluchowski pretpostavljajući kinetički model sfera koje se sudaraju. Ova teorija je pokazala da iako je efekt pojedinačnih sudara čestica zanemariv, promatranjem njihovog ukupnog gibanja mogu se objasniti razni efekti koji se pojavljuju. Na drugačiji način, do sličnog otkrića je došao i Einstein koji je pretpostavio probabilističku prirodu sudara čestica umjesto kinetičkog modela. On je pokazao ovisnost između gibanja molekula i difuzije u otopini, za čestice koje se gibaju neovisno jedna o drugoj. Ta ovisnost poznata je kao Einsteinova relacija u kinetičkoj teoriji i pokazuje da je kvadrat standardnog odstupanja čestica direktno proporcionalan vremenu (jednadžba 1).

$$D = \frac{\bar{\Delta}^2}{2t} \quad (1)$$

gdje su D – difuzijski koeficijent, $\bar{\Delta}^2$ – kvadrat standardnog odstupanja i t – vrijeme.

Langevin-ova teorija i njen generalizirani oblik koji su predstavili Fokker i Planck postavili su difuzijsku jednadžbu na osnovu Brown-ovog gibanja. Einstein je također povezo Brown-ovo gibanje s difuzijom. Veza između difuzijskog koeficijenta čestica i njihovog trenja izazvanog translacijskim gibanjem, zajedno s otkrićem Sir Georga Stokes-a (pokazao da su za kretanje fluida odgovorne i sile koje djeluju na površini i sile koje djeluju unutar fluida) ukazali su da

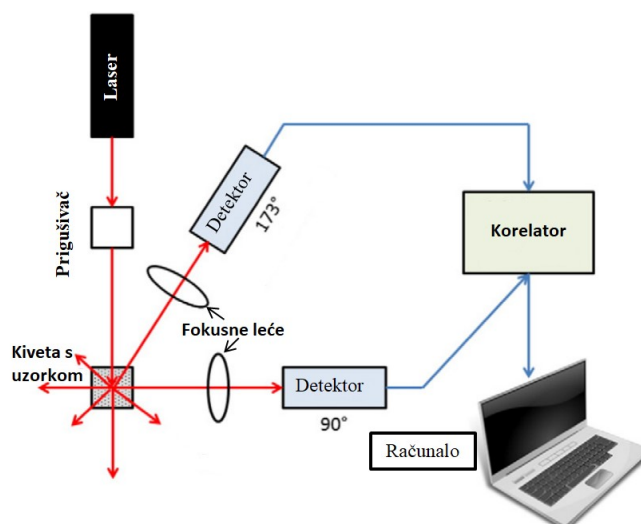
je trenje izazvano kretanjem čestice proporcionalno radijusu čestice i koeficijentu viskoznosti tekućine koja okružuje česticu. Ta relacija poznata je kao Stokes – Einstein-ova jednadžba i ona je temeljna jednadžba za računanje veličine čestica korištenjem DLS tehnike (jednadžba 2).

$$D_H = \frac{k_B \times T}{3\pi \times \eta \times D} \quad (2)$$

gdje su D_H - hidrodinamički promjer čestice, k_B – Boltzmann-ova konstanta ($k_B = 1.38064852 \times 10^{-23}$ J/K), T – termodinamička temperatura u kelvinima, η – dinamička viskoznost i D – koeficijent translacijske difuzije.³⁸⁻⁴⁰

2.3.2. Princip mjerenja

Dinamičko raspršenje svjetlosti (*engl. Dynamic Light Scattering, DLS*), važan je alat za karakterizaciju veličine nanočestica u otopini. Princip DLS tehnike se bazira na vremenski razlučenom mjerenju intenziteta raspršene svjetlosti. Do raspršenja svjetlosti dolazi pri prolasku laserske zrake kroz kivetu u kojoj je uzorak koloidne otopine. Svjetlost raspršena zbog gibanja čestica uslijed Brown-ovog gibanja uzrokuje promjene broja fotona koje bilježi detektor. Intenzitet raspršenja oscilira oko neke srednje vrijednosti, a frekvencija tih oscilacija sadrži informacije o difuzijskom koeficijentu čestica, koji je direktno ovisan o veličini. Vremenska ovisnost tih promjena se koristi za određivanje korelacijske funkcije iz koje se zatim može odrediti translacijski difuzijski koeficijent, D . Analiziranjem promjene intenziteta svjetlosti kao funkcije vremena, može se izračunati hidrodinamički radijus čestica i odrediti agregiraju li čestice. Veće čestice će sporije difundirati od manjih čestica, a DLS uređaj mjeri vremensku ovisnost raspršene svjetlosti da generira korelacijsku funkciju što se onda može matematički povezati s veličinom čestica. Ovakav princip mjerenja ograničen je difuzijom, tj. zahtjeva da je difuzija jedini uzrok kretanja čestica u uzorku. Nužno je izbjeći efekte sedimentacije, toplinskog strujanja i protoka tekućine. Ovo ograničava gornju granicu veličine čestice koju DLS instrument može izmjeriti na nekoliko mikrometara. Interpretacija DLS podataka mora se provesti uz oprez, budući da se nedvosmisleni odnos između mjerenog difuzijskog koeficijenta i veličine čestice može dobiti samo za razrijeđene otopine i sferične čestice. Dakle postoje ograničenja vezana uz koncentraciju uzorka i oblik čestice. Kada je koncentracija previsoka, raspršena svjetlost s jedne čestice može naići na drugu česticu prije nego što ju registrira detektor (dolazi do tzv. višestrukog raspršenja), i tada je informacija o veličini za taj signal izgubljena. DLS je koristan alat za određivanje i mjerenje stupnja aglomeracije nanočestica kao funkcije vremena.⁴⁰⁻⁴³



Slika 14: Shematski prikaz instrumenta za DLS (preuzeto i prilagođeno prema 43)

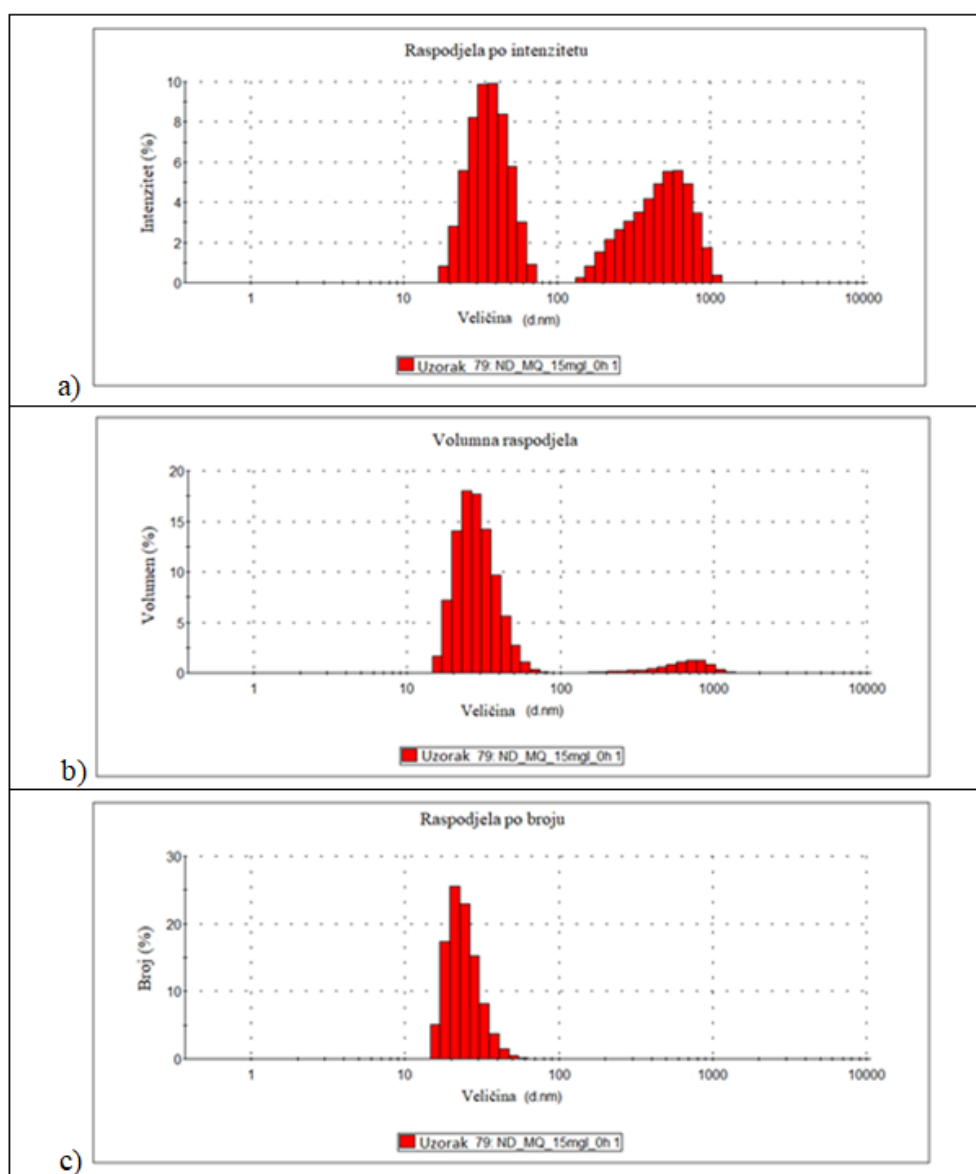
2.3.3. Faktori koji utječu na hidrodinamički radijus

Faktori koji utječu na Brown-ovo gibanje ili translacijsku difuziju svakako će utjecati i na hidrodinamički radijus. Najznačajniji utjecaj ima temperatura, stoga je neophodno da bude konstantna tijekom provođenja eksperimenta. Bilo kakav temperaturni gradijent će dovesti do konveksijskog toka i na taj način naštetiti točnoj interpretaciji podataka o raspodjeli veličina. Sljedeći bitan parametar je viskoznost, koja će također utjecati na brzinu translacijske difuzije te tako i na veličinu čestica. Značajan utjecaj temperature i koeficijenta viskoznosti razlog je zašto se oba parametra pojavljuju u Stokes – Einstein-ovoj jednadžbi. Također, na promjenu hidrodinamičkog radijusa utjecaja imaju i ionska jakost medija, oblik čestica i površinska struktura čestice. Površinska struktura može utjecati na sloj fluida oko čestice, pa tako i na brzinu difuzije a samim time i na hidrodinamički radijus. Veliku ulogu pri interpretaciji podataka o distribuciji veličina ima polidisperznost. Polidisperznost je mjera disperzije ili standardne devijacije kod raspodjele po veličini. Kvantitativan opis polidisperznosti, tzv. indeks polidisperznosti, pokazuje stupanj polidisperznosti. U kontekstu DLS mjerenja, širina odnosno raspon raspodjele veličina je mjera indeksa polidisperznosti.^{38,43,44}

2.3.4. Interpretacija rezultata

Kod interpretacije DLS rezultata, važno je zapamtiti da se rezultati ne temelje na brojanju čestica, već na intenzitetu gibanja zrake svjetlosti koja je raspršena na disperziranim česticama. Raspodjela prema intenzitetu i dobivena srednja vrijednost, *Z-Ave*, upravo je ono što se točno mjeri, stoga je i to najpreciznija raspodjela. Ostale raspodjele, volumna i brojčana, također su veoma korisne iako nešto manje precizne, a izračunavaju se iz izmjerenih podataka o intenzitetu i optičkih svojstava materijala, koja nam nisu uvijek poznata.

- A. **Raspodjela po intenzitetu:** intervali različite veličine pokazuju koliko svjetlosti je raspršeno na česticama. Velika ovisnost intenziteta raspršene svjetlosti i radijusa čestice (intenzitet ovisi o veličini 10^6). To znači da će jednaki intenzitet pokazivati npr. čestica veličine 100 nm i 10 nm, tj. signal većih čestica će dominirati na detektoru što je važno za zapamtiti.
- B. **Volumna raspodjela:** intervali različite veličine pokazuju koliki volumen zauzimaju čestice određene veličine. Ova raspodjela se izračunava iz raspodjele po intenzitetu, optičkih svojstava materijala (indeksa refrakcije i adsorpcije pri 632 nm) i formule za volumen kugle $V = 4/3 \cdot \pi \cdot r^3$. Iz formule je vidljiva ovisnost veličine 10^3 između radijusa čestice i volumena. To znači da će, kao i kod raspodjele po intenzitetu, raspodjela čestica biti usmjerena prema većim česticama i česticama većeg volumena.
- C. **Raspodjela po broju:** intervali različite veličine pokazuju broj čestica zastupljenih za svaku veličinu. Ova je raspodjela koja bi se dobila i korištenjem neke od tehnika brojanja čestica, kao npr. TEM. Izračunava se iz raspodjele po intenzitetu i optičkih svojstava materijala.



Slika 15: Prikaz različitih raspodjela za isti uzorak otopine ND-a (a) Raspodjela po intenzitetu, b) Volumna raspodjela, c) Raspodjela po broju)

Kvalitetni rezultati DLS mjerenja pokazuju smanjenje u promjeru čestica idući od srednje vrijednosti raspodjele po intenzitetu, volumenu i broju. Dakle, pri interpretaciji rezultata uvijek je važno poznavati širi kontekst.^{41,42}

2.3.5. Prednosti i nedostaci u primjeni DLS tehnike

Prednosti korištenja DLS tehnike jasni su iz samog principa rada instrumenta. To je brza i ne destruktivna metoda, a priprema uzoraka je jednostavna. DLS mjerenja su dovoljno dobra za razne biomedicinske aplikacije kao što su detektiranje agregacije rekombinantnih proteina, proučavanje reakcija između dva proteina, između proteina i RNA ili proteina i nekih manjih molekula. Također se koristi i za karakterizaciju nano – formulacija za ciljanu dostavu

farmaceutskih aktivnih tvari. Primjenjuje se i u reakcijskom inženjerstvu pri karakterizaciji hidrodinamičkog radijusa nano- i mikro- čestica katalizatora te nosača katalizatora. Zatim se primjenjuje u formulacijskom inženjerstvu za karakterizaciju koloidnih suspenzija te u inženjerstvu polimernih materijala i prehrambenoj tehnologiji.^{38,40-44}

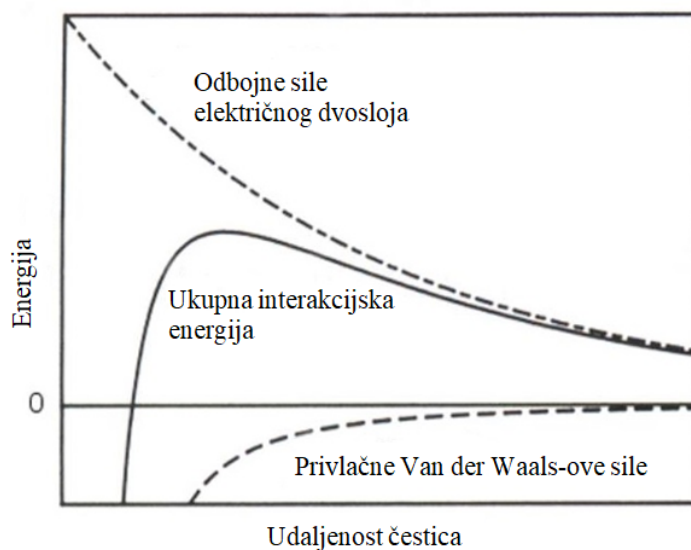
Nedostatak korištenja DLS tehnike je što suspenzija mora biti razrijeđena a to može rezultirati fizikalnom promjenom u uzorku (npr. može doći do disocijacije kompleksnih čestica). Glavni nedostatak kod DLS mjerenja, je raspodjela veličina za ne sferične čestice, budući da Einstein-Stoke-ova relacija pretpostavlja hidrodinamički radijus samo za sferične čestice. Zato DLS mjeri ekvivalentne sferične čestice, koje imaju jednaku vrijednost srednje translacijske difuzije kao ne sferične čestice. Važno je zapamtiti da DLS nikada ne daje podatke o stvarnoj veličini čestice, budući da mjeri hidrodinamički radijus povezan s česticom. Za preciznija mjerenja potrebno je koristiti neku drugu metodu, kao npr. transmisijsku elektronsku mikroskopiju.^{38,40-44}

2.4. Zeta potencijal

2.4.1. Definicija i teorijski pregled

Zeta potencijal je fizikalno svojstvo svake čestice u suspenziji. Može služiti za optimizaciju formuliranja suspenzija, emulzija ili otopina proteina, za predviđanje interakcija s površinom kao i za optimizaciju dobivanja filmova i premaza. Poznavanje zeta potencijala može znatno smanjiti vrijeme potrebno za izvođenje testnih formuliranja. Također se može koristiti kao pomoć u predviđanju dugotrajne stabilnosti suspenzija.⁸

Tri temeljna stanja u kojima se nalazi materija su čvrsto, tekuće i plinovito. Kada je jedno od ovih stanja raspršeno u drugom kažemo da smo dobili koloidni sustav. DLVO teorija (prema Derjaguin-u, Landau-u, Verwey-u i Overbeek-u) pretpostavlja da je stabilnost koloidnog sustava određena sumom Van der Waals-ovih (privlačnih) sila i odbojnih sila u električnom dvosloju, nastalih približavanjem čestica (jednih drugima) uslijed Brown-ovog gibanja.^{8,45,46}



Slika 16: DLVO teorija djelovanja sila u koloidnom sustavu (preuzeto i prilagođeno prema 8)

Slika pokazuje pojedinačna djelovanja sila (crtkana linija) i njihov zbroj (puna linija). DLVO teorija tvrdi da se čestice, koje su na početku udaljene jedne od drugih, neće susresti zbog djelovanja odbojne sile. Ako se na čestice primijeni dovoljna sila za prevladavanje energijske barijere (npr. povišenjem temperature), privlačna sila će privući čestice i one će se ireverzibilno vezati jedne za drugu.^{8,45,46}

Prostorno nejednolika raspodjela iona dovodi do nabijanja površine koloidnih čestica. Većina tvari koje se nađu u polarnom mediju razviju električni naboj na površini. Mogući mehanizmi nastanka naboja su ionizacija, adsorpcija iona i otapanje iona u otopini. Nastanak ukupnog naboja na površini čestice utječe na raspodjelu iona u međupovršinskom sloju što dovodi do povećanja koncentracije protuiona u blizini površine čestice. Zbog toga nastaje električni dvosloj oko svake čestice. Teorija električnog dvosloja proučava raspodjelu iona a time i jačinu električnih potencijala koji se stvaraju u blizini nabijene površine. Poznavanje ove teorije je neophodno za daljnje shvaćanje raznih eksperimentalnih pojava vezanih uz elektrokinetička svojstva i stabilnost nabijenih koloidnih sustava.^{8,45,46}

Električni dvosloj se sastoji od dva dijela; unutarnje regije u kojoj su ioni vezani na površinu čestice i vanjske regije, odnosno difuznog sloja u kojem su ioni statistički raspoređeni zbog utjecaja elektrostatskih sila i nasumičnog (Brown-ovog) gibanja. Mnogi znanstvenici (Helmholtz, Gouy, Chapman, Stern) su se bavili proučavanjem takvih međupovršinskih slojeva i tijekom godina su razvijeni razni modeli za opis električnog dvosloja. Gouy i Chapman su za svoj model donijeli sljedeće pretpostavke:

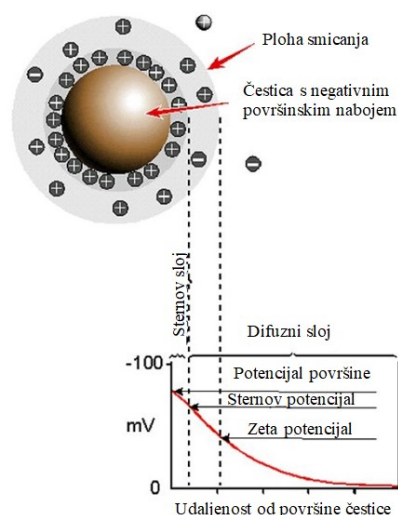
1. Površina čestice je ravna, beskonačnih dimenzija i uniformno raspoređenog naboja

2. Ioni u difuznom sloju su točkasti naboji koji slijede Boltzmann-ovu distribuciju
3. Otapalo ima utjecaj na dvosloj samo preko svoje dielektrične konstante
4. Postoji simetrični elektrolit nabojnog broja z

Stern je u Gouy-Chapmanov model električnog međupovršinskog sloja uveo dodatni, tzv. adsorpcijski sloj (sloj iona asociranih uz samu površinu koji svojim nabojem tek djelomično kompenziraju naboj površine). Sternov se pristup zasniva na dvjema pretpostavkama:

1. ioni imaju konačne dimenzije (središte iona ne može biti na površini, postoji neka najmanja udaljenost iona od površine, a ona odgovara efektivnom radijusu iona)
2. postoji djelovanje adsorpcijskih i elektrostatskih sila kojim je dio protuiona privučen na površinu i adsorbira se na aktivna mjesta.

Takav model naziva se Gouy-Chapman-Stern-ov (GCS) model i osnova je većine modela kojima se danas koristimo za opis strukture električnog međupovršinskog sloja. Može se razlikovati po broju slojeva koji se razmatraju (modeli dvosloja, trosloja ili četverosloja).^{8,45,46}



Slika 17: Shematski prikaz zeta potencijala (preuzeto i prilagođeno prema 41)

Stern-ov sloj i dio vezanih molekula otapala gibaju se zajedno s nabijenom česticom, pri čemu se kreću plohom smicanja u odnosu na ostale molekule otapala. Potencijal koji se nalazi na udaljenosti plohe smicanja naziva se elektrokinetički ili zeta potencijal. On se može jednostavno odrediti iz elektroforetske mobilnosti čestica.^{8,45,46}

2.4.2. Princip mjerenja

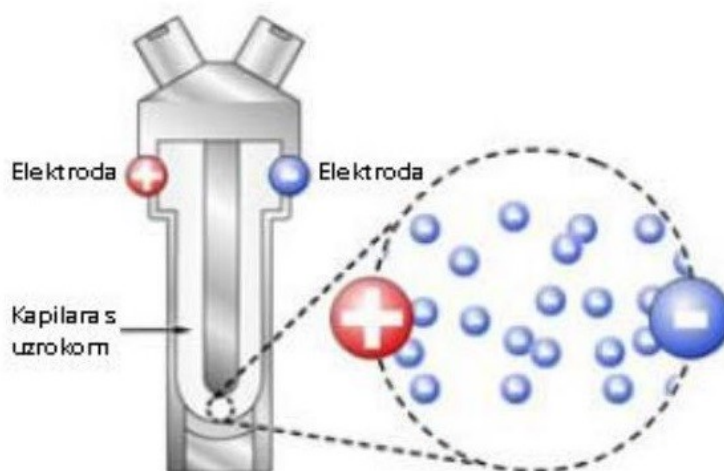
Zeta potencijal nije moguće izmjeriti direktno, već se dobiva mjerenjem elektroforetske mobilnosti. Kada se primijeni električno polje na elektrolit u otopini, doći će do gibanja nabijenih čestica suspendiranih u toj otopini. Nabijene čestice kretat će se prema suprotno nabijenoj elektrodi a taj proces se naziva elektroforeza. Čestice koje imaju veći naboj, odnosno zeta potencijal koji se razlikuje na različitim dijelovima čestice, brže će se kretati pod utjecajem električnog polja. Brzina čestice u jedinici električnog polja se naziva elektroforetska mobilnost (μ_e). Elektroforetsku mobilnost izračunamo prema jednadžbi

$$\mu_e = \frac{V}{E} \quad (3)$$

gdje su V – brzina čestice izražena u $\mu\text{m/s}$ i E – jakost električnog polja izražena u V/cm , obje veličine koje su nam poznate. Iz elektroforetske mobilnosti zatim dobijemo vrijednost zeta potencijala preko Henry-jeve jednadžbe (jednadžba 4)

$$\mu_e = \frac{2 \times \varepsilon_r \times \varepsilon_0 \times \zeta \times f(Ka)}{3 \times \eta} \quad (4)$$

gdje su ε_r - relativna permitivnost, ε_0 - permitivnost vakuuma, ζ - zeta potencijal, $f(Ka)$ – Henry-jeva funkcija i η - viskoznost pri određenoj temperaturi.^{8,38,42,43}

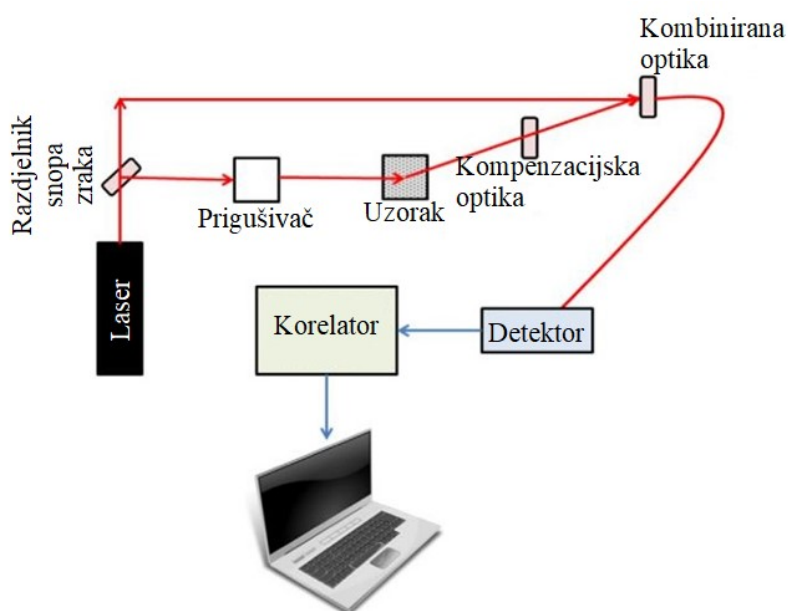


Slika 18: Kiveta za mjerenje zeta potencijala metodom elektroforetskog raspršenja svjetlosti (preuzeto i prilagođeno prema 44)

2.4.2.1. Zetasizer Nano ZS

Instrument Zetasizer Nano ZS određuje zeta potencijal čestica mjerenjem brzine njihova kretanja između elektroda pod utjecajem električnog polja. Brzina kojom se čestice kreću proporcionalna je jačini električnog polja, odnosno vrijednosti zeta potencijala. Zetasizer

Nano ZS također služi za mjerenje veličine nanočestica. Instrument mjeri veličine čestica od 5 nm do 10 μm . Princip rada instrumenta bazira se na dinamičkom raspršenju svjetlosti objašnjenom u ranijem poglavlju. Veličina čestica se izražava kao promjer sfere koja difundira jednakom brzinom kao i mjerena čestica. Čestice i molekule koje su u konstantnom termičkom gibanju (Brown-ovom gibanju), difundiraju brzinom osnovanom na njihovoj veličini. Manje čestice će se u odnosu na veće gibati brže. Za dobivanje pouzdanih rezultata potrebno je kontrolirati temperaturu o kojoj ovisi Brownovo gibanje. Kod određivanja brzine difuzije koriste se mrlje koje nastaju nakon laserskog osvjetljivanja čestica. Raspršena svjetlost promatra se pod specifičnim kutem, a intenzitet se određuje putem fotodiodnog detektora.⁴³



Slika 19: Shematski prikaz instrumenta za mjerenje Zeta potencijala metodom elektroforetskog raspršenja svjetlosti (preuzeto i prilagođeno prema 43)

2.4.3. Faktori koji utječu na zeta potencijal

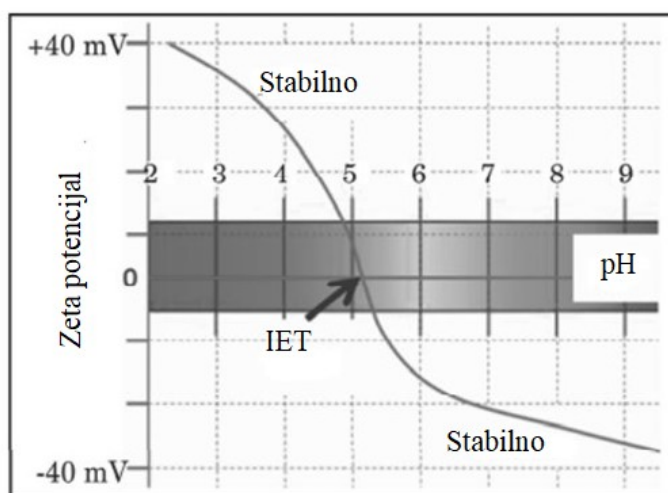
Nekoliko je faktora koji izravno utječu na zeta potencijal:

1. pH

pH je jedan od najvažnijih faktora a posebno važnu ulogu ima u vodenom mediju.

Ukoliko se u otopinu dodaje lužina, čestici s negativnim zeta potencijalom i naboj i zeta potencijal će se povećati, odnosno postat će više negativni. Dodatkom kiseline u otopinu, dostići će se točka u kojoj će se naboj koloidne čestice neutralizirati. Daljnjim

dodavanjem kiseline povećavat će se pozitivni naboj čestice koloida i one će pokazivati veću vrijednost zeta potencijala. To znači da će krivulja ovisnosti zeta potencijala o pH (slika 20), biti u pozitivnom dijelu pri niskom pH, a u negativnom pri visokom pH. U određenom trenutku će krivulja proći kroz točku gdje je vrijednost zeta potencijala nula. Ta točka se naziva izoelektrična točka i u njoj blizini je koloidni sustav najnestabilniji (ima naboj 0) te se tada koloidne čestice počinju aglomerirati i taložiti.^{8,38,43}



Slika 20: Ovisnost zeta potencijala o pH otopine. Mjesto označeno strjelicom predstavlja izoelektričnu točku (preuzeto i prilagođeno prema 38)

2. Ionska jakost

Povećanjem ionske jakosti, stanjuje se električni dvosloj i zeta potencijal se smanjuje. Valentnost iona također ima važnu ulogu, viševalentni ioni (npr. Ca^{2+} , Al^{3+}) znače kompaktniji električni dvosloj pa tako i manju vrijednost zeta potencijala

3. Koncentracija

Utjecaj koncentracije na zeta potencijal nije tako jednostavan. U razrijeđenim uvjetima dominira efekt adsorpcije iona na površinu te tada zeta potencijal raste s povećanjem koncentracije. S druge strane, pri visokim koncentracijama dominira efekt debljine električnog dvosloja i uočava se suprotan efekt, povećanjem koncentracije smanjuje se vrijednost zeta potencijala.^{8,38,43}

2.4.4. Interpretacija rezultata mjerenja zeta potencijala

Poznato je da je zeta potencijal jako dobar pokazatelj stupnja interakcije među koloidnim česticama, te se mjerenje zeta potencijala najčešće koristi za proučavanje stabilnosti koloida. Stabilnost se u literaturi dijeli od izrazito nestabilnih disperzija, preko relativno stabilnih, umjereno stabilnih do izrazito stabilnih disperzija. Prema tim smjernicama, disperzije

nanočestica dijele se u te četiri skupine ovisno o vrijednosti zeta potencijala, redom: od ± 0 do 10 mV je izrazito nestabilna disperzija, od ± 10 do 20 mV relativno stabilna, od ± 20 do 30 mV umjereno stabilna i od ± 30 na više izrazito stabilna. Ipak, u realnim slučajevima situacija nije tako jasna. Prema spomenutoj DLVO teoriji, jasno je da stabilnost koloidnih sustava ovisi kako o odbojnim silama nastalih u električnom dvosloju, tako i o privlačnim, Van der Waals-ovim silama, o kojima nam poznavanje zeta potencijala ne daje nikakve informacije. Zbog toga, nije neuobičajeno imati stabilnu koloidnu otopinu s malom vrijednosti zeta potencijala ili obrnuto.^{8,43,47}

Još jedna raširena uloga mjerenja zeta potencijala je predviđanje površinskog naboja nanočestica. Pozitivna ili negativna vrijednost zeta potencijala mogu se utvrditi praćenjem kretanja čestica prema negativnoj (pozitivne čestice) ili pozitivnoj (negativne čestice) elektrodi u procesu elektroforeze. I ovdje je potreban oprez, budući da zeta potencijal nikada ne mjeri naboj niti gustoću naboja, već samo odražava površinski potencijal. Kod dobivenih rezultata mjerenja zeta potencijala treba uzimati u obzir samo iznos, dok se predznak u praksi ne može točno povezati s površinskim nabojem nanočestica. Praktični način za određivanje stvarne prirode zeta potencijala, a samim time i određivanja naboja nanočestica je da se provede titracija s poznatom količinom iona.^{8,43,47}

Površinski naboj uglavnom potječe ili od kiselinsko – baznih reakcija između površinskih skupina i vodene otopine ili od adsorpcije iona vode, zbog čega je ukupni naboj u većini slučajeva negativan (dolazi do deprotonacije površinskih oksida, karboksilnih ili hidroksilnih skupina, koji prevladavaju na površini čestica). Pozitivni naboji su rjeđi i uglavnom su posljedica protoniranja površinskih amino skupina. Oko porijekla pozitivnog zeta potencijala, te stoga i površinskog naboja, na ND česticama vode se brojne rasprave. Predloženo je više modela koji bi mogli objasniti nastanak pozitivnog zeta potencijala. Unatoč tome, dijamant se i dalje uzima kao model pri izučavanju zeta potencijala, zbog raznolikosti u površinskim skupinama koje je lako modificirati, te stabilnosti u širokom rasponu pH vrijednosti. Ranije je rečeno da površinske skupine na ND-ima ovise o načinu dobivanja i prisutnosti ne-dijamantnih regija (sp^2 ili amorfnog ugljika). U većini primjena posebna se pozornost posvećuje kontroli sp^3/sp^2 omjera ugljika, te se pokušava što više ukloniti sav sp^2 ugljik. S druge strane, sp^2 ugljik je jako reaktivan, te može dovesti do rekonstrukcije površine dijamanta. Štoviše pokazano je da nije moguće uočiti pozitivan zeta potencijal kod dijamanta bez prisutnosti sp^2 veza.^{8,43,47}

§ 3. EKSPERIMENTALNI DIO

3.1. Popis kemikalija

Kemikalije korištene u ovom radu su:

- Albumin goveđeg seruma, (eng. *Bovine Serum Albumin*, BSA), Sigma-Aldrich, Njemačka
- Dekstran sulfat natrijeva sol, (eng. *Dextran Sulfate Sodium Salt*, DSS), Sigma-Aldrich, Njemačka
- Destilirana deionizirana voda, Milli-Q
- Monodisperzne nanočestice dijamanta, (prosječne veličine čestica 5 nm (DLS), 10 mg/mL u H₂O, karboksilirane), Sigma-Aldrich, Njemačka
- Natrijev klorid, (NaCl), Kemika, Hrvatska
- Referentni materijal 2S101F, IHSS, fulvinska kiselina iz rijeke Suwannee (eng. *Suwannee river fulvic acid*, FA), Georgia, SAD
- Referentni materijal 2R101N, IHSS, prirodna organska tvar iz rijeke Suwannee (eng. *Natural organic matter from an aquatic system*, NOM), Georgia, SAD

3.2. Instrumentacija

Mjerenje ζ potencijala i veličine čestica provedeno je pomoću uređaja Zetasizer Nano-ZS, Malvern, UK (slika 21). Uređaj kao izvor svjetlosti koristi laser (monokromatsku svjetlost) a svjetlost je detektirana pod kutom od 173 ° (izbjegava se utjecaj prašine). Mjereni uzorci moraju biti u rasponu veličina od 6 nm do 6 μ m (hidrodinamički promjer) i minimalnog volumena 2 mL. Uređaj je spojen na računalo a rezultati su obrađeni u programu Zetasizer Software.



Slika 21: Zetasizer Nano-ZS, Malvern, UK

Kemikalije korištene u eksperimentu su vagane na analitičkoj vagi (Mettler Toledo). Za homogenizaciju suspenzija, prije samih mjerenja, korištena je ultrazvučna kupelj. pH vrijednosti otopina određene su pomoću pH-metra (Hanna).

3.3. Priprema otopina

3.3.1. Priprema otopina odgovarajućih koncentracija

Otopine korištene za ispitivanja priređene su iz temeljne standardne otopine nanodijamanata u vodi, (engl. *stock solution*), gdje je masena koncentracija ND-a iznosila 10 mg/mL. Otopine su priređene u Milli-Q vodi i u vodenoj otopini natrijevog klorida ($\gamma=10$ mg/mL), koja je pripremljena odvagom 50 g kristala NaCl otopljenih u 50 dL Milli-Q vode. Točni volumeni i koncentracije pripremljenih otopina prikazani su u tablicama 1-3.

Tablica 1. Priprava modelnih otopina nanodijamanata

Uzorak	$V(\text{ND}_{\text{stand. otopina}}, \gamma = 10 \text{ mg/mL})$ / mL	$V(\text{H}_2\text{O}, (\text{MQ}))$ / mL	$V(\text{NaCl}_{(\text{aq})}, \gamma = 10 \text{ mg/mL})$ / mL
ND_MQ ($\gamma = 15 \text{ mg/L}$)	$1,8 \times 10^{-2}$	11,982	/
ND_NaCl ($\gamma = 15 \text{ mg/L}$)	$1,8 \times 10^{-2}$	/	11,982

ND_MQ – otopina ND-a u vodi koncentracije, $\gamma = 15 \text{ mg/L}$, ND_NaCl – otopina ND-a u vodenoj otopini NaCl koncentracije, $\gamma = 15 \text{ mg/L}$

Tablica 2. Priprava standardnih otopina koncentracija ($\gamma = 10 \text{ mg/mL}$), u odgovarajućem otapalu

Uzorak	$V(\text{H}_2\text{O}, (\text{MQ}))$ / mL	$V(\text{NaCl}_{(\text{aq})},$ $\gamma = 10 \text{ mg/mL})$ / mL	$m(\text{BSA})$ / mg	$m(\text{DSS})$ / mg	$m(\text{FA})$ / mg	$m(\text{NOM})$ / mg
BSA_MQ ($\gamma = 10 \text{ mg/mL}$)	25	/	250	/	/	/
BSA_NaCl ($\gamma = 10 \text{ mg/mL}$)	/	10	100	/	/	/
DSS_MQ ($\gamma = 10 \text{ mg/mL}$)	25	/	/	250	/	/
DSS_NaCl ($\gamma = 10 \text{ mg/mL}$)	/	10	/	100	/	/
FA_MQ ($\gamma = 10 \text{ mg/mL}$)	25	/	/	/	250	/
FA_NaCl ($\gamma = 10 \text{ mg/mL}$)	/	10	/	/	100	/
NOM_MQ ($\gamma = 10 \text{ mg/mL}$)	25	/	/	/	/	250
NOM_NaCl ($\gamma = 10 \text{ mg/mL}$)	/	10	/	/	/	100

BSA_MQ – otopina albumina goveđeg seruma u vodi, BSA_NaCl – otopina albumina goveđeg seruma u vodenoj otopini NaCl-a, DSS_MQ – otopina dekstran sulfat natrijeve soli u vodi, DSS_NaCl – otopina dekstran sulfat natrijeve soli u vodenoj otopini NaCl-a, FA_MQ – otopina fulvinske kiseline u vodi, FA_NaCl – otopina fulvinske kiseline u vodenoj otopini NaCl-a, NOM_MQ – otopina prirodne organske tvari u vodi, NOM_NaCl – otopina prirodne organske tvari u vodenoj otopini NaCl-a

Tablica 3. Priprema otopina za mjerenje zeta potencijala i veličine čestica određenih koncentracija ($\gamma(\text{ND_otapalo}) = 15 \text{ mg/L}$ i $\gamma(\text{aditiv_otapalo}) = 50 \text{ mg/L}$) u odgovarajućem otapalu;

Uzorak	V (ND-stand. otopina, $\gamma = 10$ mg/mL) / mL	V ($\text{H}_2\text{O},$ (MQ)) / mL	V ($\text{NaCl}_{(\text{aq})},$ $\gamma = 10$ mg/mL) / mL	V (BSA, $\gamma = 10$ mg/mL) / mL	V (DSS, $\gamma = 10$ mg/mL) / mL	V (FA, $\gamma = 10$ mg/mL) / mL	V (NOM, $\gamma = 10$ mg/mL) / mL
ND_BSA_MQ ($\gamma = 50 \text{ mg/L}$)	0,03	19,87	/	0,1	/	/	/
ND_BSA_NaCl ($\gamma = 50 \text{ mg/L}$)	0,03	/	19,87	0,1	/	/	/
ND_DSS_MQ ($\gamma = 50 \text{ mg/L}$)	0,03	19,87	/	/	0,1	/	/
ND_DSS_NaCl ($\gamma = 50 \text{ mg/L}$)	0,03	/	19,87	/	0,1	/	/
ND_FA_MQ ($\gamma = 50 \text{ mg/L}$)	0,03	19,87	/	/	/	0,1	/
ND_FA_NaCl ($\gamma = 50 \text{ mg/L}$)	0,03	/	19,87	/	/	0,1	/

Tablica 3. (nastavak) Priprema otopina za mjerenje zeta potencijala i veličine čestica određenih koncentracija ($\gamma(\text{ND_otapalo}) = 15 \text{ mg/L}$ i $\gamma(\text{aditiv_otapalo}) = 50 \text{ mg/L}$) u odgovarajućem otapalu;

Uzorak	V (ND- stand. otopina, $\gamma = 10$ mg/mL) / mL	V (H ₂ O, (MQ)) / mL	V (NaCl _(aq) , $\gamma = 10$ mg/mL) / mL	V (BSA, $\gamma = 10$ mg/mL) / mL	V (DSS, $\gamma = 10$ mg/mL) / mL	V (FA, $\gamma = 10$ mg/mL) / mL	V (NOM, $\gamma = 10$ mg/mL) / mL
ND_NOM_MQ ($\gamma = 50 \text{ mg/L}$)	0,03	19,87	/	/	/	/	0,1
ND_NOM_NaCl ($\gamma = 50 \text{ mg/L}$)	0,03	/	19,87	/	/	/	0,1

ND_BSA_MQ / ND_BSA_NaCl – otopina ND-a i albumina goveđeg seruma u vodi / vodenoj otopini NaCl-a, ND_DSS_MQ / ND_DSS_NaCl – otopina ND-a i dekstran sulfat natrijeve soli u vodi / vodenoj otopini NaCl-a, ND_FA_MQ / ND_FA_NaCl – otopina ND-a i fulvinske kiseline u vodi / vodenoj otopini NaCl-a, ND_NOM_MQ / ND_NOM_NaCl – otopina ND-a i prirodne organske tvari u vodi / vodenoj otopini NaCl-a

3.3.2. Priprema otopina promijenjene pH vrijednosti

U svrhu promatranja utjecaja pH na stabilnost ND-a u otopini, suspenziji ND-a u vodenoj otopini NaCl-a koncentracije, $\gamma(\text{ND_NaCl}) = 15 \text{ mg/L}$ i suspenziji ND-a i prirodne organske tvari u vodenoj otopini NaCl-a koncentracije, $\gamma(\text{ND_NOM_NaCl}) = 50 \text{ mg/L}$ promijenjena je vrijednost pH. Dodatkom 1 kapi 0,1 molarne otopine NaOH u otopinu ND_NaCl, odnosno 2 kapi u otopinu ND_NOM_NaCl vrijednosti pH su promijenjene s 3,6 na 10 za otopinu ND_NaCl, odnosno s 3,2 na 9 za otopinu ND_NOM_NaCl. Vrijednosti pH su izmjerene pH-metrom.

3.4. Opis korištene metode

3.4.1. Mjerenje zeta potencijala i veličine čestica modelne otopine nanodijamanata u vodi (ND_MQ ($\gamma = 15 \text{ mg/L}$))

Otopina nanodijamanata u vodi (masene koncentracije ND-a 10 mg/mL), stavljena je u ultrazvučnu kupelj na 10 minuta. Nakon toga je otopina razrijeđena s destiliranom deioniziranom vodom do odgovarajuće koncentracije (ND_MQ ($\gamma = 15 \text{ mg/L}$)) i ponovno stavljena na ultrazvuk, na 5 minuta. Nakon homogenizacije, otopina je špricom prebačena u posebnu kivetu za mjerenje zeta potencijala (slika 22a). Prilikom punjenja kivete posebna pozornost je posvećena pravilnom punjenju kako ne bi ostao mjehurić zraka u kiveti koji bi

smetao mjernom instrumentu. Napunjena kiveta začepljena je odgovarajućim čepićima a višak tekućine obrisan je filter-papirom. Kiveta je zatim stavljena u uređaj Zetasizer Nano-ZS (Malvern, UK), namješteni su odgovarajući parametri i pokrenut je program za mjerenje zeta potencijala. U međuvremenu, 1 mL ranije pripremljene, homogenizirane otopine nanodijamanata stavljen je u kivetu za mjerenje veličine čestica (slika 22b), te je po završetku mjerenja zeta potencijala ova kiveta stavljena u isti uređaj, ponovno su namješteni odgovarajući parametri te je pokrenut program za mjerenje veličine čestica.



Slika 22: Kiveta za mjerenje zeta potencijala (a) i kiveta za mjerenje veličine čestica (b) (preuzeto i prilagođeno prema 48)

3.4.2. Mjerenje zeta potencijala i veličine čestica modelne otopine nanodijamanata u vodenoj otopini natrijevog klorida (ND_NaCl ($\gamma = 15$ mg/L))

Za mjerenje suspenzije nanodijamanata u vodenoj otopini natrijevog klorida, standardna otopina nanodijamanata stavljena je na ultrazvuk na 5 minuta. Vodena otopina NaCl ($\gamma = 10$ mg/mL), profiltrirana je kroz filter veličine pora $0,22 \mu\text{m}$. Te dvije otopine su pomiješane u odgovarajućem omjeru, a nastala suspenzija ND_NaCl ($\gamma = 15$ mg/L) stavljena je na ultrazvuk dodatnih 5 minuta. Nakon homogenizacije ponovljen je ranije opisani postupak mjerenja zeta potencijala i veličine čestica.

3.4.3. *Mjerenje zeta potencijala i veličine čestica suspenzije nanodijamanata u vodi/vodenoj otopini natrijevog klorida (ND_MQ ($\gamma = 15$ mg/L)/ ND_NaCl ($\gamma = 15$ mg/L)) uz dodatak odgovarajućeg aditiva*

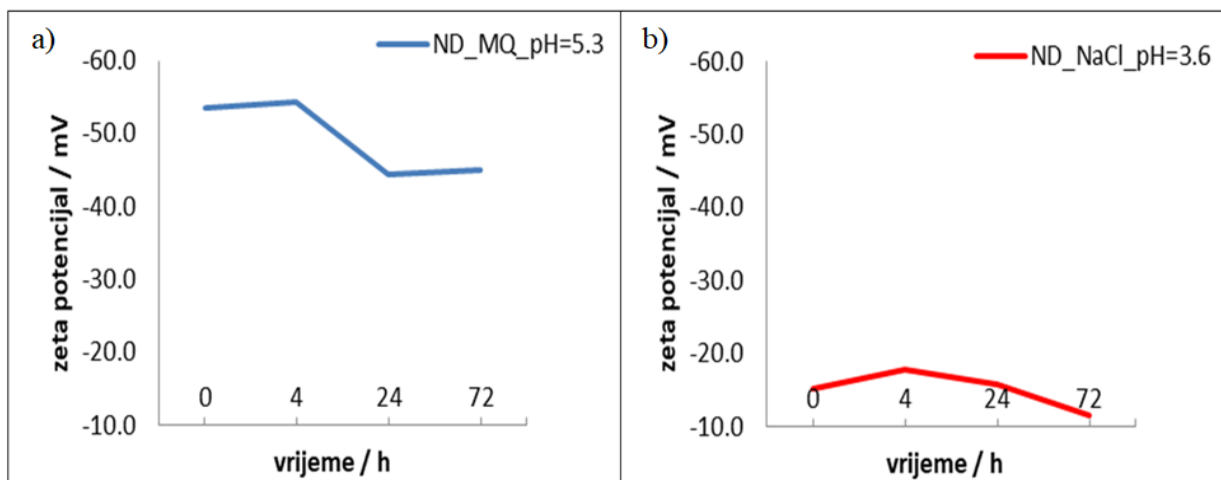
Postupak mjerenja zeta potencijala i veličine čestica suspenzija ND_aditiv (BSA/DSS/FA/NOM) u odgovarajućem otapalu (voda ili vodena otopina NaCl) započeo je jednako kao prethodno opisani postupci mjerenja čiste otopine nanodijamanata u otapalu. Najprije je standardna otopina ND-a stavljena na ultrazvuk 10 minuta. Nakon toga su mikropipetom odmjereni odgovarajući volumeni otopina ND (standardna otopina) : aditiv : MQ/NaCl_(aq) čiji su omjeri pokazani u cjelini 3.3 Priprava otopina. Tako pripremljene otopine stavljene su na ultrazvuk na dodatnih 5 minuta te su potom prebačene u odgovarajuće kivete i obavljena su mjerenja.

§ 4. REZULTATI I RASPRAVA

Kako bi se odredilo ponašanje nanodijamanata (ND-a) u vodenom mediju, suspenzijama nanodijamanata određeni su zeta potencijal i veličina čestica, u modelnim otopinama te u otopinama uz dodatak aditiva. Mjerenja su napravljena u vremenskim razmacima od 0 (nulto vrijeme, mjereno direktno po pripremanju otopina), 4, 24 i 72 sata.

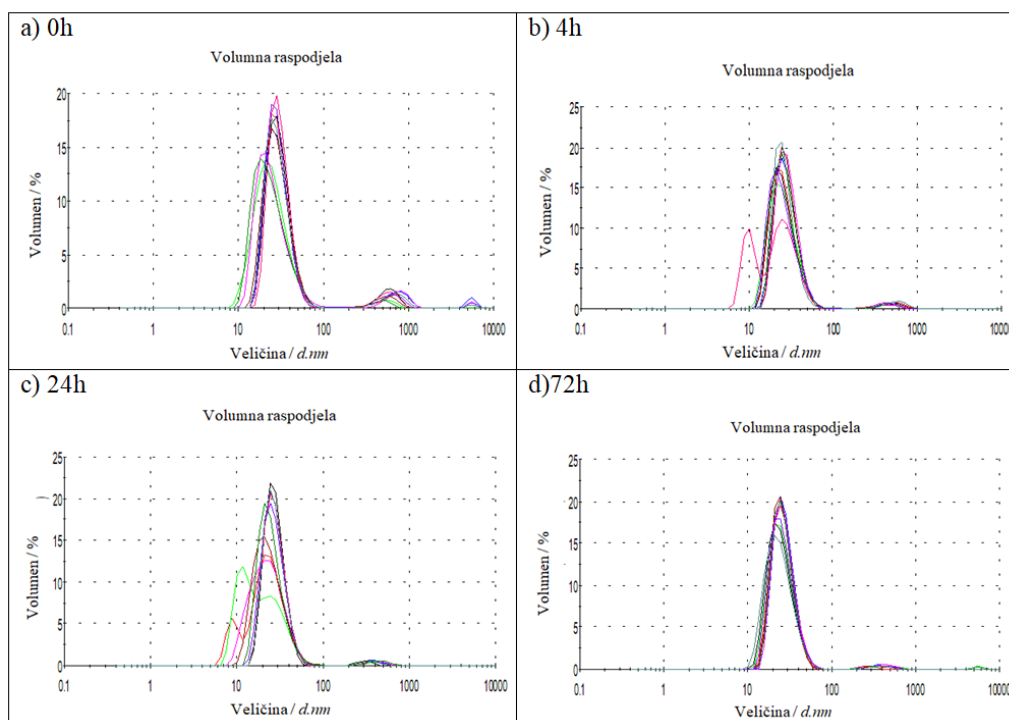
4.1. Modelni sustav

Kao modelni sustav promatrane su suspenzije nanodijamanata u vodi i u vodenoj otopini natrijevog klorida. Slika 23 prikazuje promjenu zeta potencijala suspenzije nanodijamanata u vodi (23a) i vodenoj otopini NaCl-a (23b) pri koncentraciji, $\gamma = 15$ mg/L za obje otopine te pH vrijednosti 5,3 za vodu kao otapalo, tj. 3,6 u slučaju vodene otopine NaCl-a.

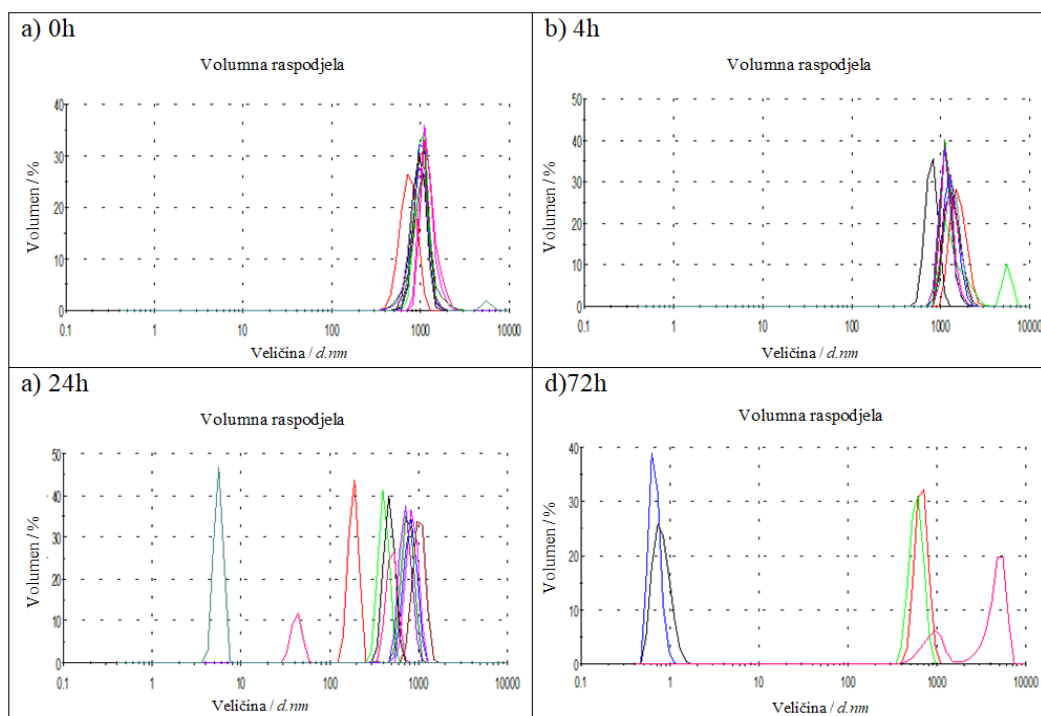


Slika 23: Promjena zeta potencijala u vremenu za suspenzije ND-a u a) vodi i b) vodenoj otopini NaCl

Na slici 23a je vidljiva velika (apsolutna) vrijednost zeta potencijala što ukazuje na stabilnu suspenziju, razlog tome je prisutnost ne polarnih skupina na površini ND-a koje stabiliziraju suspenziju u vodi. Dodatkom soli (NaCl) dolazi do naglog pada u vrijednosti zeta potencijala čemu je uzrok aglomeracija.⁴⁹



Slika 24: Volumna raspodjela veličine čestica ND-a u vodi dobivena nakon a) 0 h, b) 4 h, c) 24 h i d) 72 h



Slika 25: Volumna raspodjela veličine čestica ND-a u vodenoj otopini NaCl dobivena nakon a) 0 h, b) 4 h, c) 24 h i d) 72 h

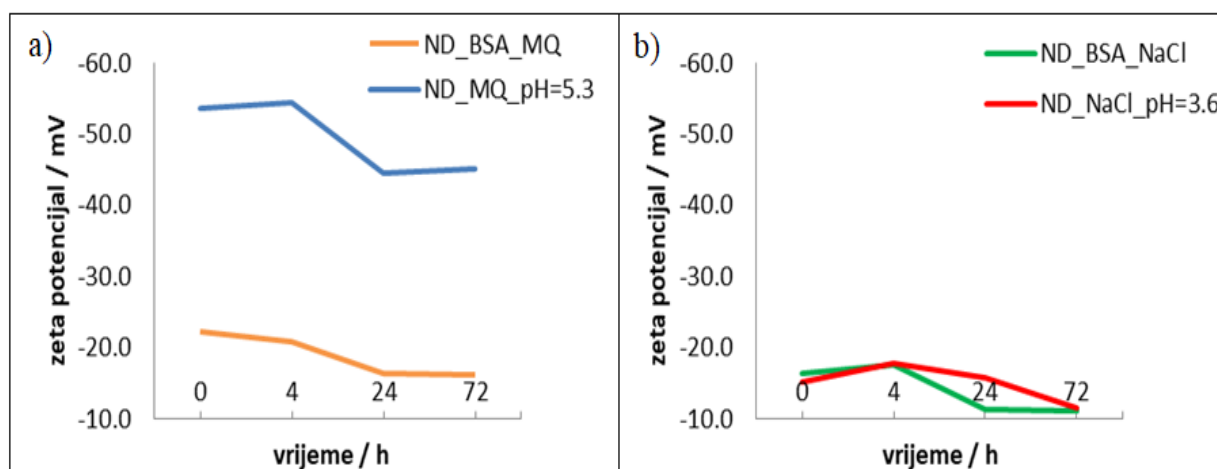
Slike 24 i 25 prikazuju volumnu raspodjelu veličine čestica suspenzije ND-a u vodi (24) i vodenoj otopini NaCl-a (25) u vremenskim intervalima od 0, 4, 24 i 72 sata. Karboksilne

skupine vezane na površinu ND-a reagiraju s vodom što dovodi do stvaranja električnog dvosloja oko površine ND čestica. Ovaj sloj je odgovoran za elektrostatsko odbijanje između čestica ND-a zbog čega dolazi do smanjenja Coulomb-ovih interakcija između čestica. Manja veličina čestica dopušta veći razmak između čestica, veće je elektrostatsko odbijanje te su čestice dispergirane što je slučaj ND-a u vodi (slika 24). Dodatkom soli u koloidnu otopinu dolazi do smanjenja električnog dvosloja. Čestice su bliže, nema dovoljno elektrostatskog odbijanja te čestice aglomeriraju. To je vidljivo u porastu veličine čestica što je slučaj ND-a u vodenoj otopini NaCl-a (slika 25).^{49,50} U slučaju ND-a u vodi, čestice su stabilne i raspodjela veličina čestica ne mijenja se znatno u vremenu (slika 24). Raspodjela veličina čestica ND-a u vodenoj otopini NaCl-a znatno varira u vremenu; u prva 4 sata prevladavaju čestice veličine oko 1000 nm, što ukazuje na aglomeraciju, dok je u vremenskom intervalu od 24 do 72 sata raspodjela veličina pomaknuta prema manjim vrijednostima te se pretpostavlja da je došlo do sedimentacije aglomerata.

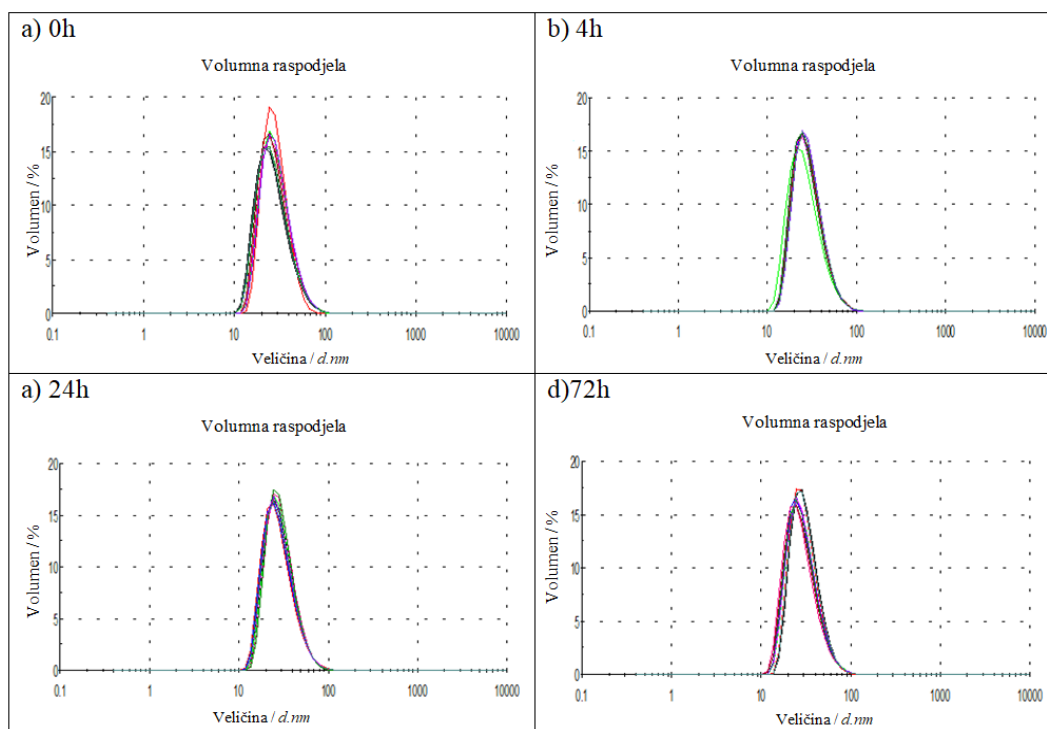
4.2. ND-i uz dodatak aditiva

4.2.1. ND + albumin goveđeg seruma (BSA)

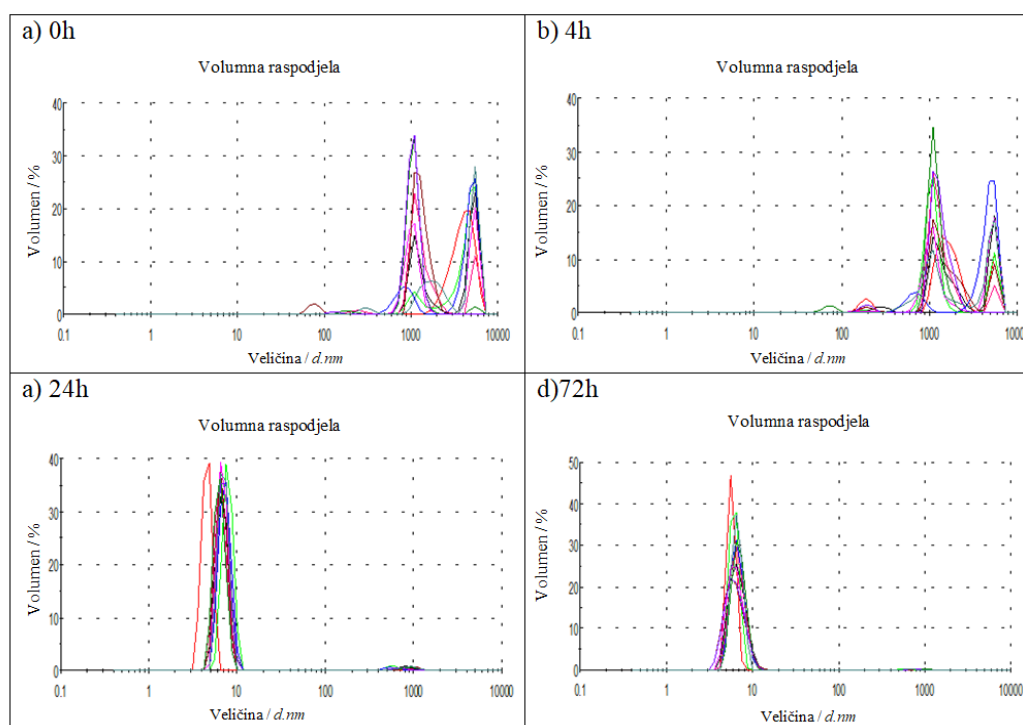
Slika 26 prikazuje promjenu zeta potencijala suspenzije nanodijamanata i BSA u vodi (26a) i vodenoj otopini NaCl-a (26b) pri koncentraciji $\gamma = 50$ mg/L BSA, u usporedbi s modelnom otopinom ND-a ($\gamma = 15$ mg/L). pH vrijednosti otopina BSA nisu izmjerene zbog male količine dostupnog uzorka, no iz podataka u literaturi procijenjene su na vrijednosti između 3 i 4.⁵¹



Slika 26: Promjena zeta potencijala u vremenu za suspenzije ND_BSA u a) vodi i b) vodenoj otopini NaCl



Slika 27: Volumna raspodjela veličine čestica suspenzije ND_BSA u vodi dobivena nakon a) 0 h, b) 4 h, c) 24 h i d) 72 h

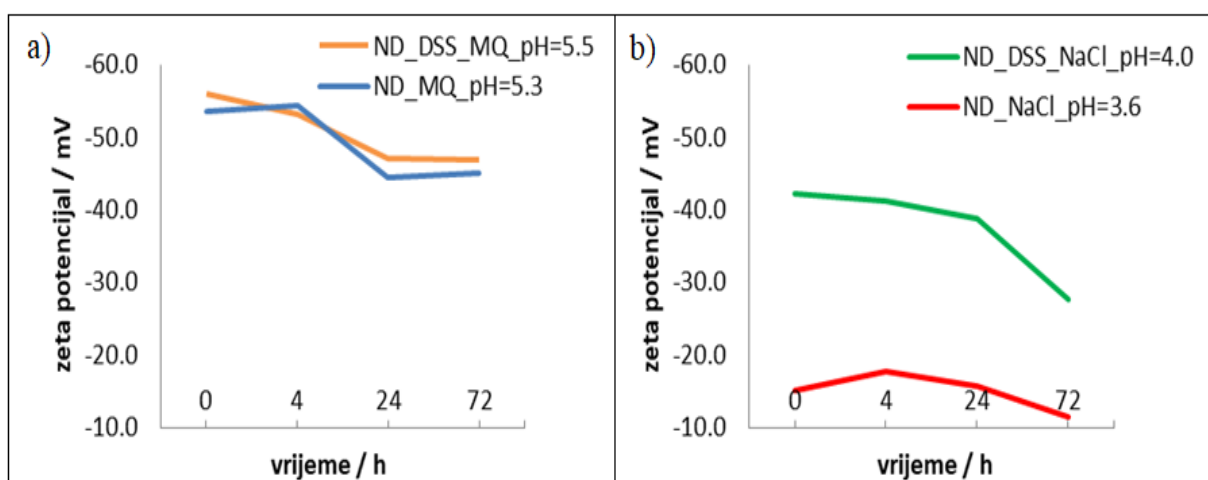


Slika 28: Volumna raspodjela veličine čestica suspenzije ND_BSA u vodenoj otopini NaCl dobivena nakon a) 0 h, b) 4 h, c) 24 h i d) 72 h

Slike 27 i 28 prikazuju volumnu raspodjelu veličine čestica suspenzije ND_BSA u vodi (27) i vodenoj otopini NaCl-a (28) u vremenskim intervalima od 0, 4, 24 i 72 sata. Na slici 26a može se uočiti velika razlika u vrijednostima zeta potencijala ND-a u vodi bez dodatka aditiva i uz dodatak BSA proteina, što ukazuje da je došlo do adsorpcije BSA na površinu ND čestica.⁵² Suprotan učinak primijećen je u slučaju ND_BSA u vodenoj otopini NaCl-a (slika 26b). Unatoč smanjenju zeta potencijala u suspenziji ND_BSA u vodi, iz slike 27 je vidljivo da nema promjene u veličini čestica iz čega se može zaključiti da su čestice ostale dispergirane. To je u skladu s literaturom u kojoj se spominje povoljan učinak BSA na stabilizaciju suspenzije.⁵¹ Rezultati DLS mjerenja dobiveni za suspenziju ND_BSA u vodenoj otopini NaCl (slika 28), pokazuju raspodjelu koja se znatno mijenja kroz vrijeme a to predstavlja nestabilnu suspenziju. U prva 4 sata mjerenja prisutne su čestice raspona veličina 1000-10000 nm, što ukazuje na aglomerirane čestice dok su nakon 24 i 72 sata vidljive čestice veličine 5-10 nm. Takvi rezultati ukazuju na sedimentaciju aglomerata nakon 24 sata. U literaturi je zabilježena stabilnost suspenzija ND_BSA kako u vodi tako i u vodenoj otopini NaCl, što u ovdje prikazanim mjerenjima nije bio slučaj. Razlog takvoj stabilnosti može biti prethodno miješanje otopina BSA i ND-a te kemijska imobilizacija BSA na čistu površinu ND-a kako je opisano u literaturi.^{51,52}

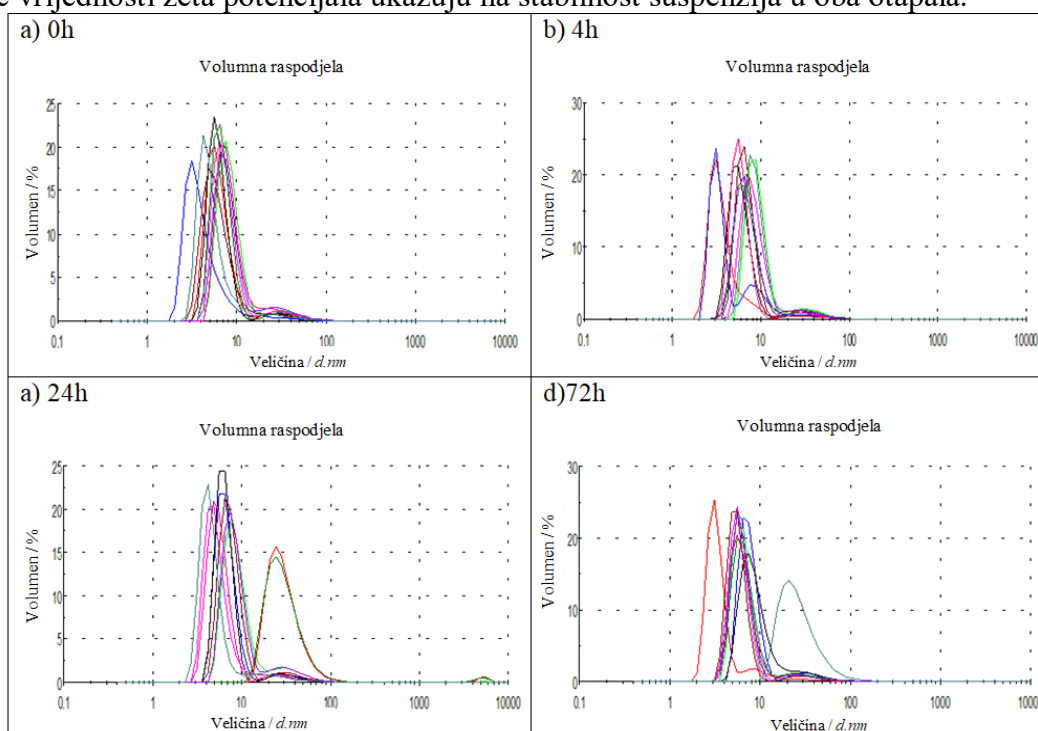
4.2.2. ND + Dekstran sulfat natrijeva sol (DSS)

Slika 29 prikazuje promjenu zeta potencijala suspenzije ND-a i DSS-a u vodi (29a) i vodenoj otopini NaCl-a (29b) pri koncentraciji $\gamma = 50$ mg/L DSS, u usporedbi s modelnom otopinom ND-a ($\gamma = 15$ mg/L). pH vrijednosti DSS-a iznose 5,5 u vodi i 4,0 u vodenoj otopini NaCl-a.

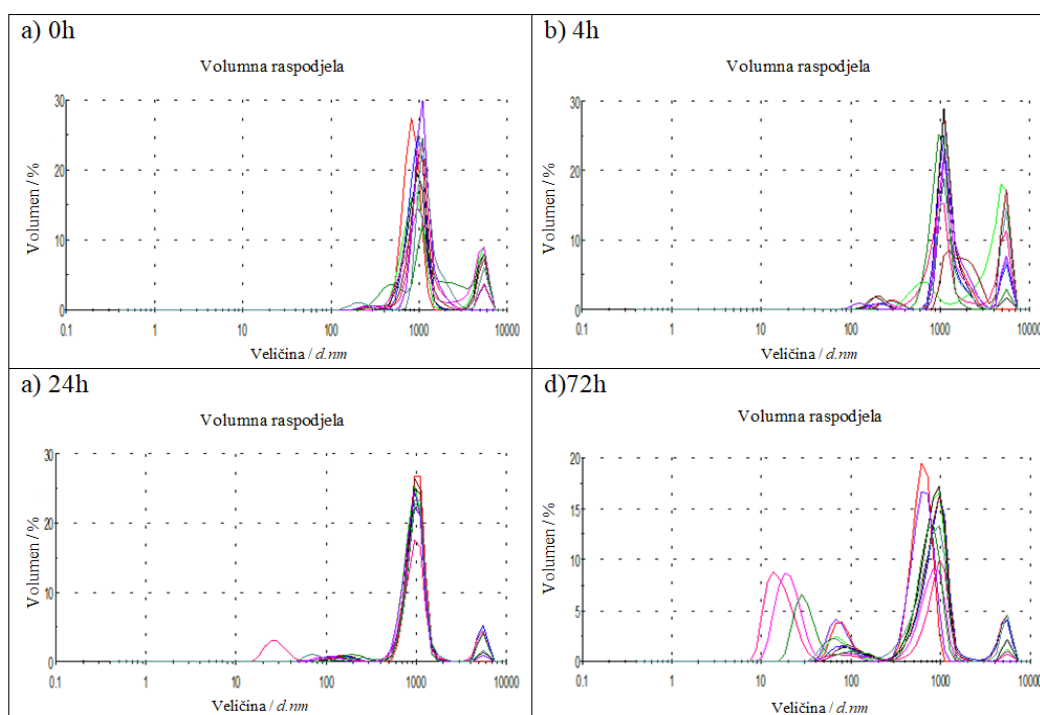


Slika 29: Promjena zeta potencijala u vremenu za suspenzije ND_DSS u a) vodi i b) vodenoj otopini NaCl

Velike vrijednosti zeta potencijala ukazuju na stabilnost suspenzija u oba otapala.⁵³



Slika 30: Volumna raspodjela veličine čestica suspenzije ND_DSS u vodi dobivena nakon a)0 h, b)4 h, c)24 h i d)72 h

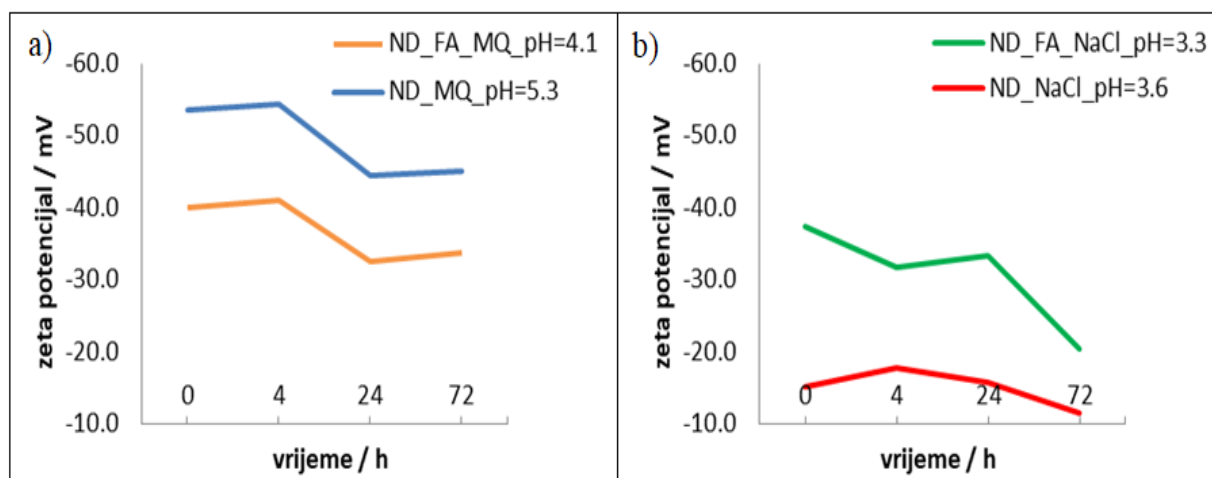


Slika 31: Volumna raspodjela veličine čestica suspenzije ND_DSS u vodenoj otopini NaCl dobivena nakon a)0 h, b)4 h, c)24 h i d)72 h

Slike 30 i 31 prikazuju volumnu raspodjelu veličine čestica suspenzije ND_DSS u vodi (30) i vodenoj otopini NaCl-a (31) u vremenskim intervalima od 0, 4, 24 i 72 sata. Raspodjela veličina čestica suspenzije ND_DSS u oba otapala je prilično ujednačena kroz vrijeme, što također ukazuje na stabilnost otopina. Iz slike 30 je vidljivo smanjenje veličine čestica u odnosu na ND bez dodatka aditiva, što odgovara dodatnom elektrostatskom odbijanju i ukazuje na prisutnost dispergiranih čestica. Mogući razlog tomu je prisutnost karboksilnih funkcijskih skupina na površini ND-a. DSS je polianion te njegov negativan naboj dodatno odbija negativno nabijene ND-e. Slika 31 pokazuje porast veličine čestica što ukazuje na nedovoljno elektrostatsko odbijanje i pojavu aglomerata.

4.2.3. ND + Fulvinska kiselina (FA)

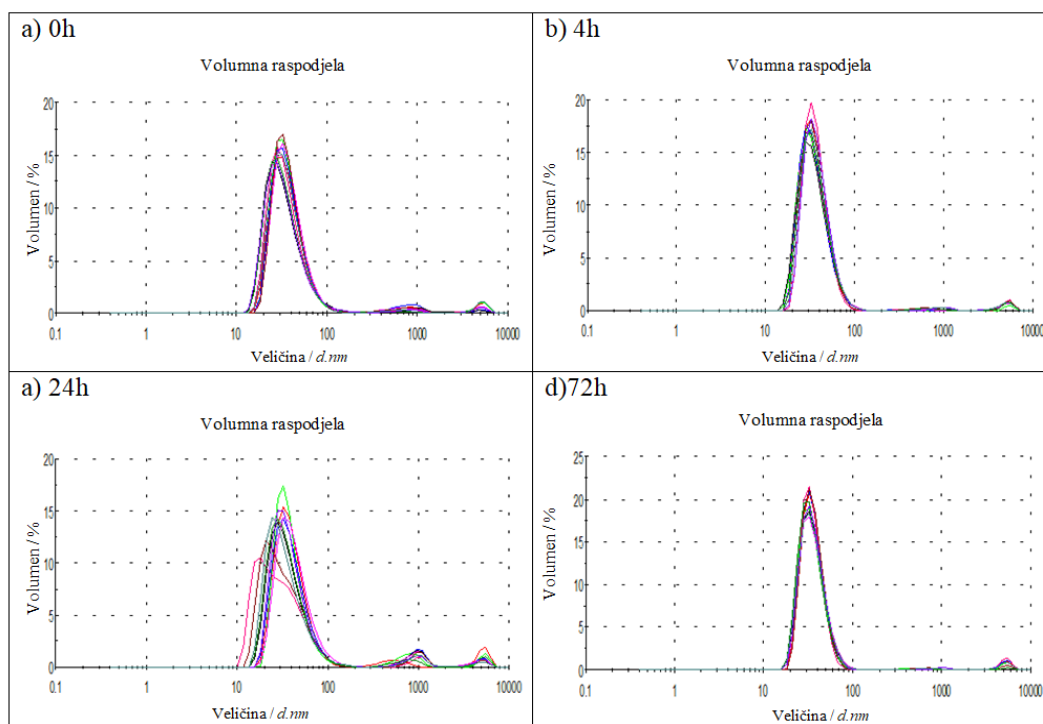
Slika 32 prikazuje promjenu zeta potencijala suspenzije nanodijamanata i FA u vodi (32a) i vodenoj otopini NaCl-a (32b) pri koncentraciji $\gamma = 50$ mg/L FA, u usporedbi s modelnom otopinom ND-a ($\gamma = 15$ mg/L). pH vrijednosti FA-a iznose 4,1 u vodi, odnosno 3,3 u vodenoj otopini NaCl-a.



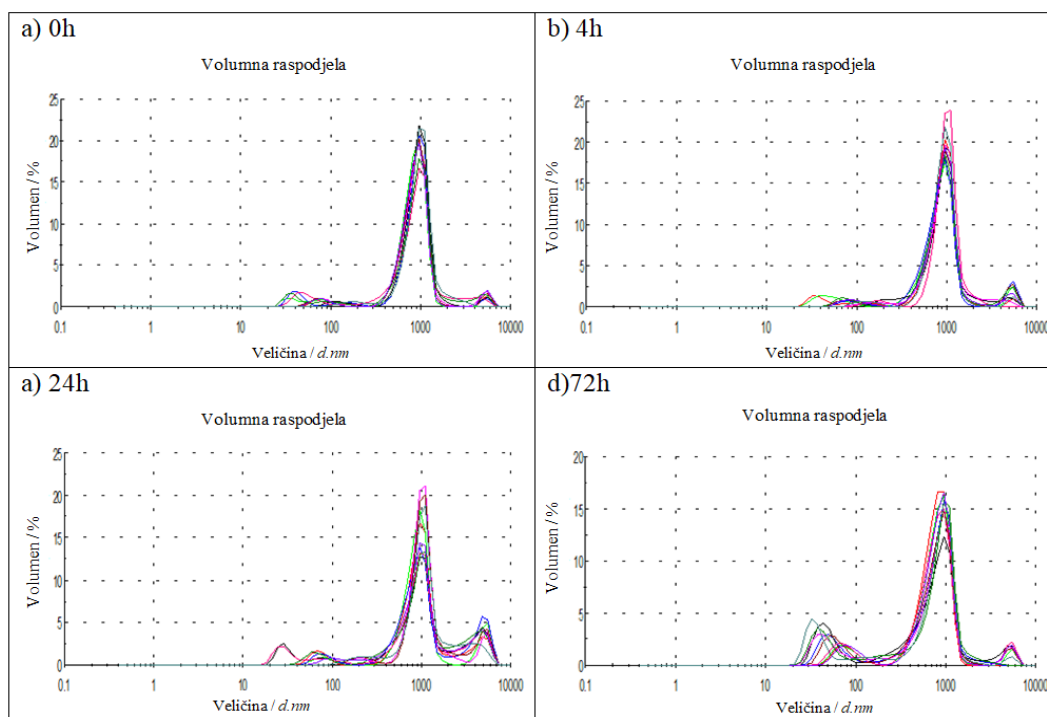
Slika 32: Promjena zeta potencijala u vremenu za suspenzije ND_FA u a) vodi i b) vodenoj otopini NaCl

Slika 32a pokazuje smanjenje (apsolutne) vrijednosti zeta potencijala za suspenziju s dodatkom FA. Slike 33 i 34 prikazuju volumnu raspodjelu veličine čestica suspenzije ND_FA u vodi (33) i vodenoj otopini NaCl-a (34) u vremenskim intervalima od 0, 4, 24 i 72 sata. Iako vrijednost zeta potencijala pada, što ukazuje na smanjenje koloidne stabilnosti, ona je po iznosu i dalje u rasponu za koji se pretpostavlja stabilna suspenzija. U skladu s time su i rezultati DLS mjerenja prikazani na slici 33 koji pokazuju da nema značajnih odstupanja u veličini čestica što bi bio slučaj kod nestabilnih otopina. S druge strane, slika 32b pokazuje porast apsolutne vrijednosti zeta potencijala u odnosu na mjerenje bez dodatka aditiva. Unatoč

tome, po padu krivulje i krajnjoj vrijednosti koju postigne kod mjerenja nakon 72 sata može se zaključiti nestabilnosti suspenzije u vodenoj otopini NaCl. Slika 34 pokazuje porast veličine čestica što odgovara nastanku agregata.⁵⁴



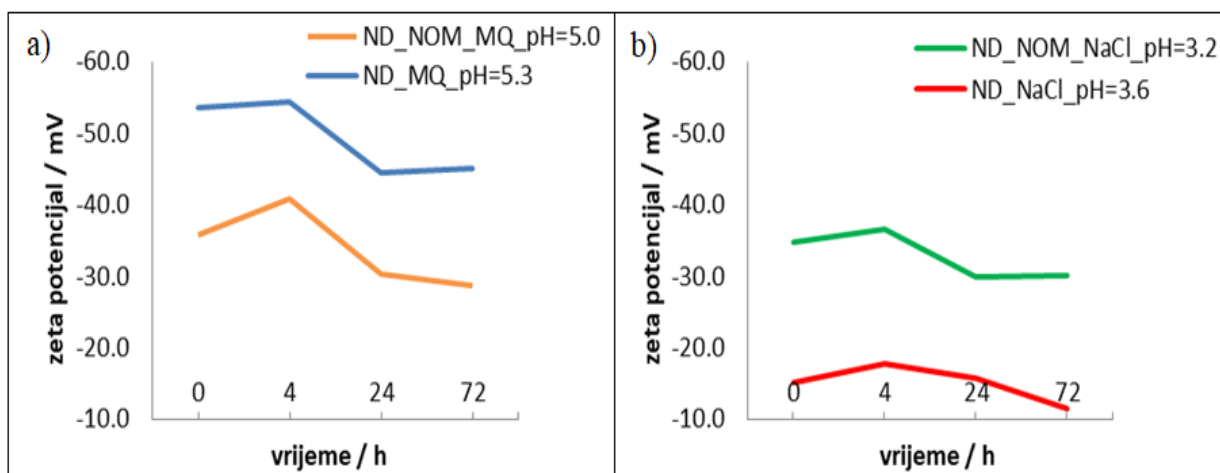
Slika 33: Volumna raspodjela veličine čestica suspenzije ND_FA u vodi dobivena nakon a)0 h, b)4 h, c)24 h i d)72 h



Slika 34: Volumna raspodjela veličine čestica suspenzije ND_FA u vodenoj otopini NaCl dobivena nakon a)0 h, b)4 h, c)24 h i d)72 h

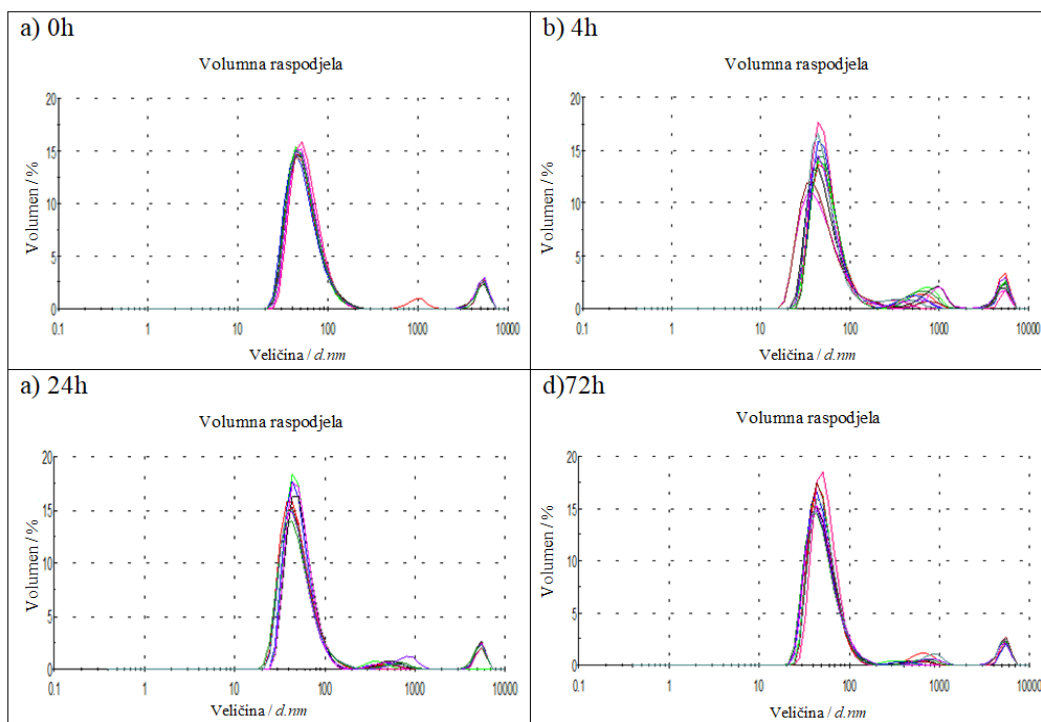
4.2.4. ND + Prirodna organska tvar (NOM)

Slika 35 prikazuje promjenu zeta potencijala suspenzije nanodijamanata i NOM-a u vodi (35a) i vodenoj otopini NaCl-a (35b) pri koncentraciji $\gamma = 50$ mg/L NOM, u usporedbi s modelnom otopinom ND-a ($\gamma = 15$ mg/L). pH vrijednosti NOM-a iznose 5.0 u vodi, odnosno 43.2 u vodenoj otopini NaCl-a.

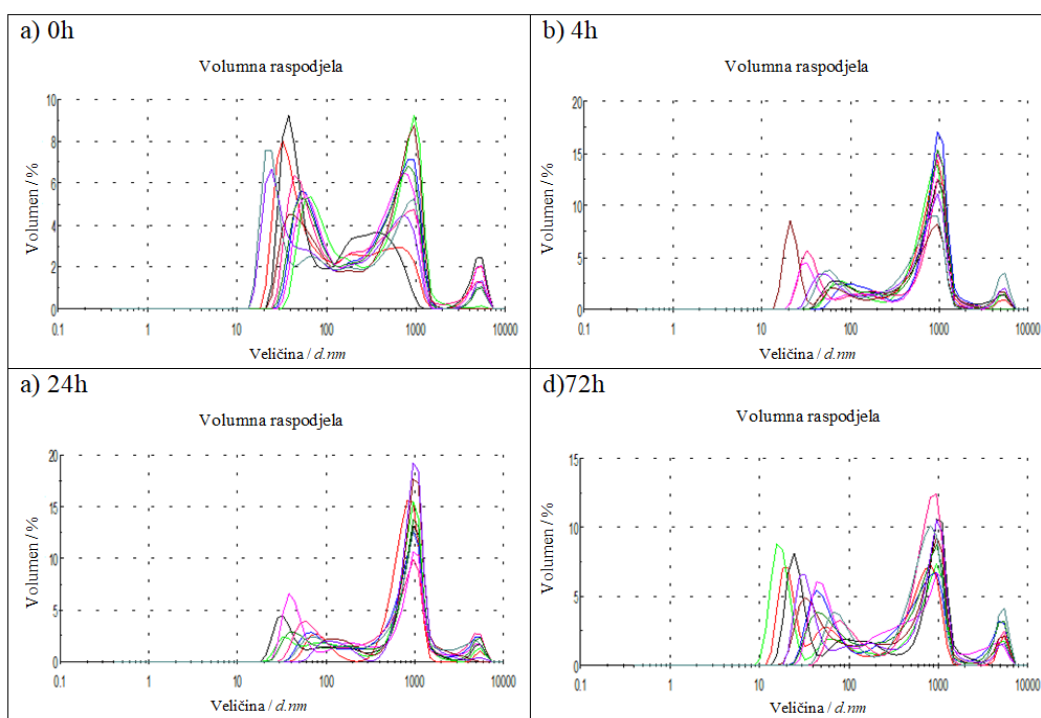


Slika 35: Promjena zeta potencijala u vremenu za suspenzije ND_NOM u a) vodi i b) vodenoj otopini NaCl

Suspenzija ND_NOM pokazuje suprotne rezultate od ranije opisanih za suspenziju ND_FA. Na slici 35 je vidljivo smanjenje apsolutne vrijednosti zeta potencijala u oba otapala (35a vodi i 35b vodenoj otopini NaCl) nakon 72 sata, no u ovom slučaju je uočljiva veća stabilnost suspenzije u vodenoj otopini NaCl. U skladu s time su i rezultati mjerenja veličine čestice. Slike 36 i 37 prikazuju volumnu raspodjelu veličine čestica suspenzije ND_NOM u vodi (36) i vodenoj otopini NaCl-a (37) u vremenskim intervalima od 0, 4, 24 i 72 sata. Na slici 36 je vidljivo da su rezultati blago pomaknuti u desno (prema većim vrijednostima), dok slika 37 prikazuje širu raspodjelu veličine čestica i veću zastupljenost manjih čestica u raspodjeli, nego što je to bio slučaj uz dodatak FA. Raspodjela veličina čestica suspenzija ND_NOM ujednačena je u vremenskom intervalu od 72 sata za oba otapala što ukazuje na stabilne suspenzije. Rezultati mjerenja suspenzija ND-a uz dodatak FA i NOM-a, razlikuju se od onih iz literature, no u literaturi su opisane suspenzije s pozitivno nabijenom površinom i pozitivnim zeta potencijalom, dok je ovdje bio suprotan slučaj (negativan zeta potencijal i negativno nabijena površina što je posljedica funkcionalizacije $-\text{COOH}$ skupinama).⁵⁴



Slika 36: Volumna raspodjela veličine čestica suspenzije ND_NOM u vodi dobivena nakon a) 0 h, b) 4 h, c) 24 h i d) 72 h

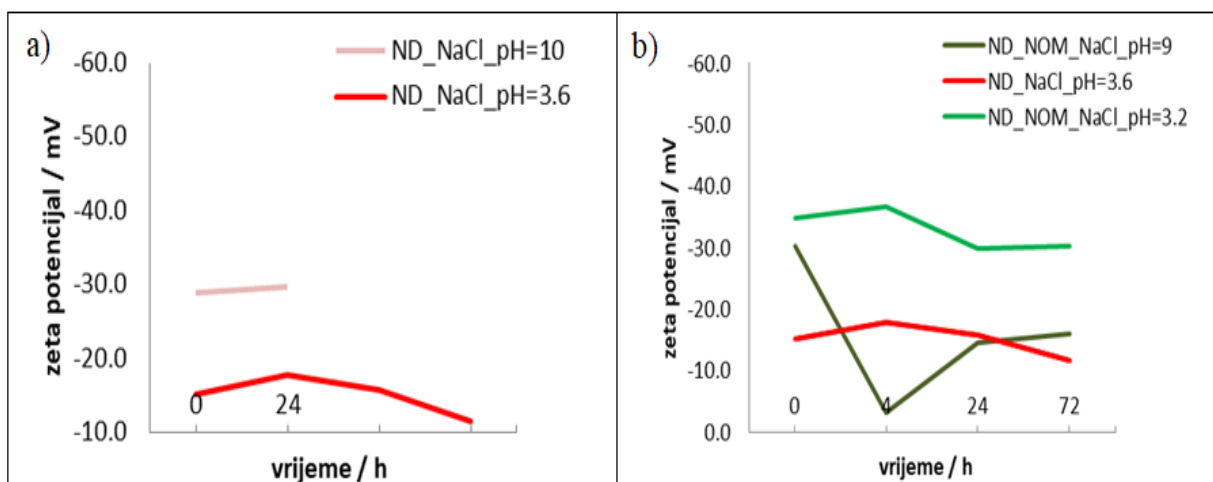


Slika 37: Volumna raspodjela veličine čestica suspenzije ND_NOM u vodenoj otopini NaCl dobivena nakon a) 0 h, b) 4 h, c) 24 h i d) 72 h

Najveći utjecaj na smanjenje zeta potencijala u vodi imao je dodatak albumina goveđeg seruma (BSA) što je pripisano adsorpciji proteina na površinu ND-a. Fulvinska kiselina (FA) i prirodna organska tvar (NOM) pokazuju sličan učinak i iako snižavaju apsolutnu vrijednost zeta potencijala, njihovim dodatkom suspenzije ND-a su ostale stabilne. Dekstran sulfat natrijeva sol (DSS) pokazala je najbolji utjecaj na zeta potencijal zbog dodatnog elektrostatskog odbijanja negativnih naboja ND-a i DSS-a. U slučaju vodene otopine NaCl-a svi aditivi su povećali apsolutnu vrijednost zeta potencijala, uz izuzetak albumin goveđeg seruma koji nije značajno promijenio zeta potencijal u odnosu na suspenziju ND-a bez dodatka aditiva. Raspodjela veličina čestica svih suspenzija u vodi bila je postojana kroz vrijeme od 72 sata te je ukazivala na dispergirane čestice. Raspodjela veličina čestica suspenzija uz dodatak DSS-a, FA-a i NOM-a u vodenoj otopini NaCl-a također je bila postojana kroz vrijeme od 72 sata ali je ukazivala na aglomerate prosječne veličine oko 1000 nm. Suspenzije ND-a i ND_BSA u vodenoj otopini NaCl-a pokazale su se nestabilnima kroz vrijeme te im je raspodjela veličina značajno varirala u vremenu od 4. do 24. sata, što je ukazivalo na intenzivnu aglomeraciju te brzu sedimentaciju aglomerata.

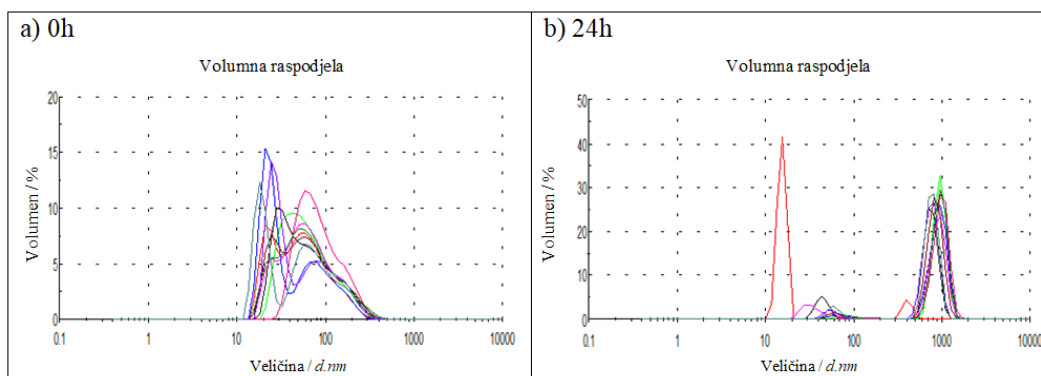
4.3. Promjena pH otopina

U vodenom okruženju, pH ima najveći utjecaj na vrijednosti zeta potencijala. Slika 38a prikazuje promjenu zeta potencijala u vremenu za suspenziju ND-a u vodenoj otopini NaCl-a pri koncentraciji, $\gamma = 15$ mg/L i pH-vrijednosti 10 u usporedbi s modelnom otopinom ND-a ($\gamma = 15$ mg/L i pH = 3,6). Slika 38b prikazuje promjenu zeta potencijala u vremenu za suspenziju ND_NOM-a u vodenoj otopini NaCl-a pri koncentraciji, $\gamma = 50$ mg/L NOM i pH-vrijednosti 9 u usporedbi s modelnom otopinom ND-a ($\gamma = 15$ mg/L) i suspenzijom ND_NOM_NaCl ($\gamma = 50$ mg/L NOM i pH = 3,2).

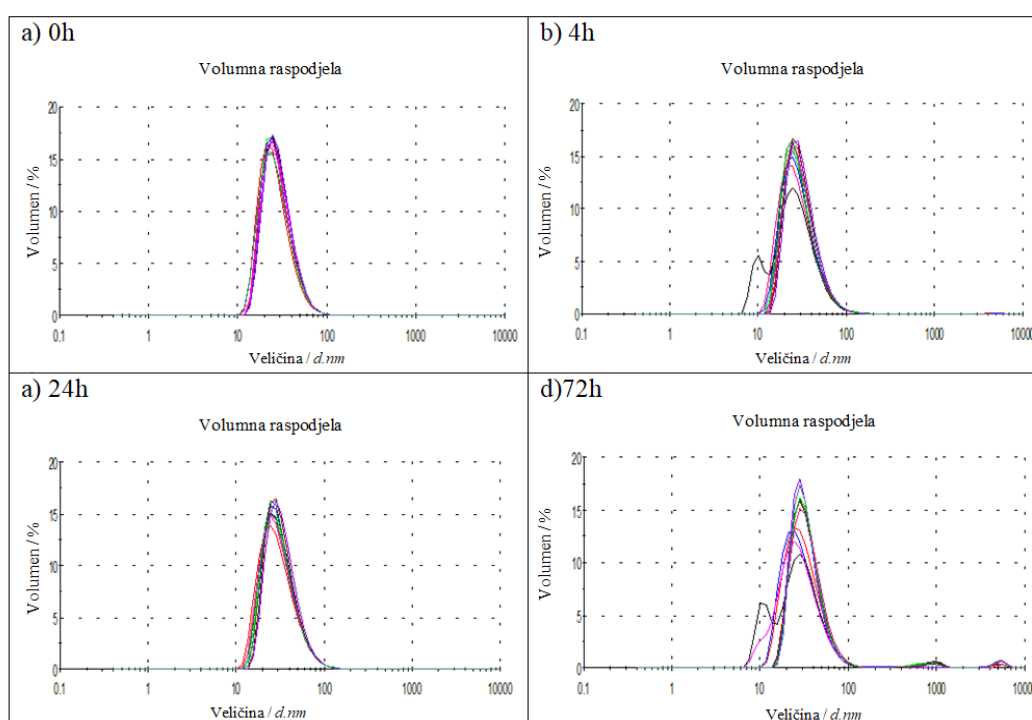


Slika 38: Promjena zeta potencijala u vremenu za suspenzije a) ND_NaCl i b) ND_NOM_NaCl pri različitim pH-vrijednostima

Iz slike 38a je vidljivo povećanje vrijednosti zeta potencijala za pH = 10 (u odnosu na istu suspenziju pri pH = 3.6) u otopini ND_NaCl. Promjena iz kiselog u lužnato područje pH omogućuje karboksilnim skupinama na površini ND čestica da postanu električno nabijene. Električni naboj na površini čestice dovodi do međusobnog odbijanja čestica što zatim uzrokuje dispergiranje.⁵⁰ Slika 39 prikazuje volumnu raspodjelu veličine čestica suspenzije ND-a u vodenoj otopini NaCl-a u vremenskim intervalima od 0 i 24 sata. Uočeno je početno smanjenje veličine čestica (39a), što odgovara elektrostatskom odbijanju. Nakon 24 sata (39b) vidljivo je povećanje veličine čestica što odgovara aglomeraciji. U slučaju suspenzije ND_NOM u vodenoj otopini NaCl, pri većim pH-vrijednostima uočeno je naglo smanjenje vrijednosti zeta potencijala (slika 38b). Slika 40 prikazuje volumnu raspodjelu veličine čestica suspenzije ND_NOM u vodenoj otopini NaCl-a u vremenskim intervalima od 0, 4, 24 i 72 sata. Vidljivo je značajno smanjenje veličine čestica što odgovara elektrostatskom odbijanju i dispergiranju čestica.⁵⁴



Slika 39: Volumna raspodjela veličine čestica ND-a u vodenoj otopini NaCl, pri pH = 10, dobivena nakon a) 0 h i b) 24 h



Slika 40: Volumna raspodjela veličine čestica suspenzije ND_NOM u vodenoj otopini NaCl, pri pH = 9, dobivena nakon a) 0 h, b) 4 h, c) 24 h i d) 72 h

Promjena pH suspenzije ND-a u vodenoj otopini NaCl-a imala je značajan utjecaj na zeta potencijal. U odnosu na istu suspenziju pri vrijednosti pH 3,6, zeta potencijal je narastao što ukazuje na veću stabilnost ND-a pri višim vrijednostima pH u vodenoj otopini NaCl. Volumna raspodjela veličina suspenzije ND_NaCl pri pH 10 pokazala je da iako dolazi do početne disperzije čestica, nakon 24 sata je vidljiv porast veličine čestica što ukazuje na aglomeraciju. Vrijednosti zeta potencijala za suspenziju ND_NOM_NaCl pri pH 9 znatno su smanjene u odnosu na istu suspenziju pri pH 3,2 što ukazuje da je suspenzija stabilnija u kiselim uvjetima odnosno pri nižim pH-vrijednostima. Unatoč tome, raspodjela veličina

čestica za suspenziju ND_NOM_NaCl pri pH 9 ujednačena je u vremenu od 72 sata i pokazuje raspon veličina 10-100 nm što ukazuje na dispergirane čestice i stabilnu suspenziju.

§ 5. ZAKLJUČAK

Ispitivana je stabilnost suspenzija nanodijamanata u vodi i vodenoj otopini natrijevog klorida. Kako bi se odredila stabilnost nanodijamanata, korištenjem metode dinamičkog raspršenja svjetlosti, mjereni su zeta potencijal (ζ) i veličina čestica navedenih (modelnih) suspenzija, te istih suspenzija uz dodatak aditiva (albumin goveđi serum (BSA), dekstran sulfat natrijeva sol (DSS) i referentne tvari, fulvinska kiselina (FA) i prirodna organska tvar (NOM), obje iz rijeke Suwannee).

- Modelne otopine ND-a u vodi i vodenoj otopini NaCl

Vrijednosti ζ modelne otopine ND-a u vodi, u vremenskim razmacima od 0, 4, 24 i 72 sata, iznosile su od -54,3 mV do -44,5 mV, dok su za modelnu otopinu ND-a u vodenoj otopini NaCl-a iznosile od -17,8 mV do -11,5 mV. Dobiveni rezultati ukazuju da su čestice ND-a u vodi dispergirane i tvore stabilnu suspenziju, dok iste čestice u vodenoj otopini NaCl-a aglomeriraju.

Dobivena raspodjela veličina čestica u slučaju ND-a u vodi bila je ujednačena tijekom cijelog vremenskog perioda (0-72 sata) što je još jedan pokazatelj stabilnosti otopine. Veličina čestica suspenzije ND-a u vodenoj otopini NaCl varirala je u vremenu što ukazuje na nestabilnost, aglomeraciju i sedimentaciju čestica.

- Dodatak BSA

Iz velike razlike u ζ vrijednostima za ND_MQ i ND_BSA_MQ može se zaključiti da je došlo do adsorpcije proteina na površinu ND-a, u slučaju ND_NaCl i ND_BSA_NaCl vrijednosti ζ su slične i ukazuju na relativno stabilnu suspenziju.

Veličina čestica ND_BSA_MQ je u rasponu 10-100 nm i nepromijenjena u vremenu što ukazuje na dispergirane čestice i stabilnu otopinu. Raspodjela veličina suspenzije ND_BSA_NaCl znatno se razlikuje kroz vrijeme te u prva 4 sata iznosi 1000-10000 nm a u vremenu od 24 do 72 sata iznosi 5-10 nm. Navedeno ukazuje na početnu aglomeraciju čestica te sedimentaciju aglomerata nakon 24 sata.

- Dodatak DSS / FA / NOM

ζ vrijednosti suspenzija nakon dodatka DSS-a, FA-a, i NOM-a, u oba otapala u rasponu su od -56,0 mV do -30 mV ukazuju na izrazito stabilne suspenzije, jedino je vrijednost nakon 72 sata za suspenzije ND_DSS_NaCl, ND_FA_NaCl, ND_NOM_MQ i ND_NOM_NaCl malo

niža (između -20 mV i -30 mV) te ukazuje na umjereno stabilne suspenzije. Sve suspenzije su u kiselim uvjetima a pH vrijednosti su im 5,5, 4,1 i 5,0 za redom DSS, FA i NOM u vodi, te 4,0, 3,3 i 3,2 za DSS, FA i NOM u vodenoj otopini NaCl-a.

Raspodjela veličina čestica za suspenzije ND_DSS, ND_FA, ND_NOM u oba otapala, postojana je u vremenu što govori u korist stabilnosti suspenzija. Vrijednosti veličina u vodi kao otapalu u rasponu su od 10 do 100 nm za sva tri aditiva te ukazuju na dispergirane čestice u otopini, dok su za suspenzije u vodenoj otopini NaCl-a vrijednosti uglavnom oko 1000 nm što ukazuje na aglomerirane čestice.

- Promjena pH

Otopinama ND_NaCl i ND_NOM_NaCl promijenjena je vrijednost pH dodatkom 0,1 molarne otopine NaOH.

Usporedba ζ vrijednosti suspenzija ND_NaCl pri pH 3,6 i 10 ukazuje da je suspenzija stabilnija višim pH-vrijednostima, tj. u lužnatom području. ζ vrijednosti suspenzije ND_NaCl pri pH 10 iznosile su oko -30 mV što se klasificira kao umjereno stabilna suspenzija (za razliku od prosječnih -15 mV pri pH 3,6 koji su označavali relativno stabilnu suspenziju).

Veličina čestica suspenzije ND_NaCl mjerena je u vremenskom razdoblju od 0 do 24 sata. Iako je početno vrijeme pokazalo raspodjelu veličine čestica u rasponu od 10 do 100 nm što ukazuje na dispergirane čestice, nakon 24 sata izmjerena je veličina oko 1000 nm iz čega se može zaključiti da je došlo do aglomeracije.

Vrijednosti ζ za otopinu ND_NOM_NaCl pri pH 9 ukazuju na relativno stabilnu otopinu iz čega zaključujemo da je suspenzija ND_NOM_NaCl stabilnija pri nižim vrijednostima pH, odnosno u kiselom području.

Raspodjela veličine čestica suspenzije ND_NOM_NaCl je postojana u vremenu te je u rasponu 10-100 nm što ukazuje na dispergirane čestice u otopini.

Iz dobivenih rezultata može se zaključiti da su suspenzije ND_DSS, ND_FA i ND_NOM u vodi i vodenoj otopini NaCl-a izrazito stabilne u kiselim uvjetima pH. Čestice su u navedenim suspenzijama dispergirane kada je otapalo voda, a aglomerirane kada je otapalo vodena otopina natrijevog klorida.

§ 6. POPIS OZNAKA, KRATICA I SIMBOLA

BSA	albumin goveđeg seruma (<i>engl. Bovine Serum Albumin</i>)
CVD	kemijsko taloženje iz parne faze (<i>engl. Chemical Vapor Deposition</i>)
DLS	dinamičko raspršenje svjetlosti (<i>engl. Dinamic Light Scattering</i>)
DND	detonacijski nanodijamant
DSS	dekstran sulfat natrijeva sol (<i>engl. Dextran Sulfate Sodium Salt</i>)
FA	fulvinska kiselina (<i>engl. Fulvic Acid</i>)
HPHT	mljevenje pod visokim tlakom i pri visokoj temperaturi (<i>engl. High pressure, high temperature</i>)
MRI	magnetska rezonancija (<i>engl. magnetic resonance imaging</i>)
ND	nanodijamant
NOM	prirodna organska tvar (<i>engl. Natural Organic Matter</i>)
PANI	polianilin
PECVD	plazmom potpomognuto kemijsko taloženje iz parne faze (<i>engl. Plasma Enhanced Chemical Vapor Deposition</i>)
PLA	pulsna laserska ablacija (<i>engl. Pulsed Laser Ablation</i>)
RDX	heksogen (<i>engl. Research Department eXplosive</i>)
TNT	trinitrotoluen
$\bar{\Delta}^2$	kvadrat standardnog odstupanja
μ_e	elektroforetska mobilnost, m^2/Vs
D	difuzijski koeficijent, m^2/s
D_H	hidrodinamički promjer, nm
E	jakost električnog polja, V/cm
$f(K_a)$	Henry-jeva funkcija
k_B	Boltzmann-ova konstanta, J/K
T	termodinamička temperatura, K
t	vrijeme, s
V	brzina, $\mu m/s$

$Z-Ave$	prosječna veličina čestice raspodjele prema intenzitetu, nm
ε_0	permitivnost vakuuma, F/m
ε_r	relativna permitivnost
ζ	zeta potencijal, mV
η	viskoznost, Pa · s

§ 7. LITERATURNI IZVORI

- 1) S. K. Ray, A. Banerjee, S. Choudhury, D. Pyne, T. Sabu (ur.), G. C. Soney (ur.), J. Thomasujutty (ur.), *Micro and Nano Technologies, Polymer Nanocomposite Membranes for Pervaporation*, pogl. 10, Elsevier Inc., 2020, str. 231-262.
- 2) <https://echa.europa.eu/hr/regulations/nanomaterials> (datum pristupa 19. ožujka 2021.)
- 3) S. Chauhan, N. Jain, U. Nagich, *J. Pharm. Anal.* **10** (2020) 1-12.
- 4) L. Basso, M. Cazzanelli, M. Orlandi, A. Miotello, *Appl. Sci.* **10** (2020) 4094-4121
- 5) A. Krueger, *Adv. Mater.* **20** (2008) 2445–2449.
- 6) R. Mishra, A. K. Chhalodia, S. K. Tiwari, *Veruscript Funct. Nanomater.* **2** (2018) 1-23
- 7) T. Petit, H. Yuzawa, M. Nagasaka, R. Yamanoi, E. Osawa, N. Kosugi, E. F. Aziz, J. *Phys. Chem. Lett.* **6** (2015) 2909-2912.
- 8) Zeta Potential – An Introduction in 30 minutes, 1.ožujka 2005., Malvern Instruments, https://www.researchgate.net/publication/202580218_Tech_Note_Zeta_potential_-_An_introduction_in_30_minutes (datum pristupa 2. kolovoza 2022.)
- 9) J. Aleman, A. V. Chadwick, J. He, M. Hess, K. Horie, R. G. Jones, P. Kratochvil, I. Meisel, I. Mita, G. Muced, S. Penczek, R. F. T. Stepto, *Pure Appl. Chem.* **79** (2007) 1801-1829.
- 10) M. T. Amin, A. A. Alazba, U. Manzoor, *Adv. Mater. Sci. Eng.* **2014** (2014) 825910
- 11) Nanoparticles in the environment, 14. Svibnja 2019., Encyclopedia Britannica, <https://www.britannica.com/science/nanoparticle> (datum pristupa 19. Ožujka 2021.)
- 12) V. Vojvodić, *Kem. Ind.* **69** (2020) 423-424.
- 13) <https://www.nanowerk.com/nanomaterial-database.php> (datum pristupa 22. ožujka 2021.)
- 14) D. Guo, G. Xie, J. Luo, *J. Phys. D: Appl. Phys.* **47** (2014) 013001
- 15) I. Khan, K. Saeed, I. Khan, *Arabia J. Chem.* **12** (2019) 908-931.
- 16) S. Maier, *Localized Surface Plasmons, Plasmonics: Fundamentals and Applications*, Springer, New York, 2017, str. 65-88.
- 17) S. Iravani, *Green Chem.* **13** (2011) 2638-2650.
- 18) C. Buzea, I. I. Pacheco, K. Robbie, *Biointerphases* **2** (2007) 17-71.

- 19) <https://www.coursehero.com/study-guides/introchem/allotropes-of-carbon> (datum pristupa 20. ožujka 2022.)
- 20) <https://www.tutormyself.com/edexcel-igcse-2017chem-150> (datum pristupa 20. ožujka 2022.)
- 21) <https://www.daicel.com/en/business/new-solution/dinnovare/> (datum pristupa 20. ožujka 2022.)
- 22) A. Y. Jee, M. Lee, *Curr. Appl. Phys.* **9** (2009) 144-147.
- 23) V. A. Plotnikov, S. V. Makarov, D. G. Bogdanov, A. Bogdanov, *AIP Conf. Proc.* **1785** (2016) 040045-1 -040045-4.
- 24) A. Aleksenskiy, M. Baidakova, V. Osipov, A. Vul, D. Ho (ur.), *Nanodiamonds: Applications in Biology and Nanoscale Medicine*, pogl. 3, Springer, New York, 2010, str. 55-77.
- 25) M. Benelmekki, A. Erbe, *Front. Nanosci.* **14** (2019) 1-34.
- 26) <https://www.sigmaaldrich.com/HR/en/applications/materials-science-and-engineering/chemical-vapor-deposition> (datum pristupa 17. svibnja 2022.)
- 27) L. Basso, F. Gorrini, N. Bazzonella, M. Cazzanelli, C. Dorigoni, A. Bifone, A. Miotelli, *Appl. Phys. A* **124** (2018) 72-78.
- 28) S. Osswald, M. Hovel, V. Mochalin, G. Yushin, Y. Gogotsi, *Diamond Relat. Mater.* **17** (2008) 1122-1126.
- 29) D. Jariwala, D. Patel, S. Wairkar, *Mater. Sci. Eng. C* **113** (2020) 110996
- 30) V. N. Khabashesku, J. L. Margrave, E. V. Barrera, *Diamond Relat. Mater.* **14** (2005) 859-866.
- 31) H. Tinwala, S. Wairkar, *Mater. Sci. Eng. C* **97** (2019) 913-931.
- 32) P. Apra, L. Mino, A. Battiato, P. Olivero, S. Sturari, M. C. Valsania, V. Varzi, F. Picollo, *Nanomater.* **11** (2021) 2740-2755.
- 33) S. L. Y. Chang, P. Reineck, D. Williams, G. Bryant, G. Opletal, S. A. El-Demrardash, P.-L. Chiu, E. Osawa, A. S. Barnard, C. Dwyer, *Nanoscale* **12** (2020) 5363-5367.
- 34) T. Petit, Lj. Puskar, T. Dolenko, S. Choudhury, E. Ritter, S. Burikov, K. Loptinskiy, Q. Brzustowski, U. Schade, H. Yuzawa, M. Nagasaka, N. Kosugi, M. Kurzyp, A. Venerosy, H. Girard, J.-C. Arnault, E. Osawa, N. Nunn, O. Shenderova, E. F. Aziz, *J. Phys. Chem. C* **121** (2017) 5185-5194.

- 35) J.-X. Qin, X.-G. Yang, C.-F. Lv, Y.-Z. Li, K.-K. Liu, J.-H. Zang, X. Yang, L. Dong, C.-X. Shan, *Mater. Des.* **210** (2021) 11091-11112.
- 36) <https://www.nanodiamond.co.il/nanodiamond-applications> (datum pristupa 3. lipnja 2022.)
- 37) S. Kumar, M. Nehra, D. Kedia, N. Dilbaghi, K. Tankeshwar, K.-H. Kim, *Carbon* **143** (2019) 678-699.
- 38) S. Karmakar, U. K. Sur (ur.), *Recent Trends in Materials: Physics and Chemistry*, pogl. 5, Studium Press (India) Pvt Ltd, 2019, str. 117-153.
- 39) C. C. Miller, *Proc. R. Soc. Lond. A* **106** (1924) 724-749.
- 40) U. Katzel, *Dynamic Light Scattering for the Characterization of Polydisperse Fractal Systems by the Example of Pyrogenic Silica*, Doktorski rad, Faculty of Mechanical Engineering, Dresden University of Technology, 2007, str. 12-30.
- 41) J. Stetefeld, S. A. McKenna, T. R. Patel, *Biophys. Rev.* **8** (2016) 409-427.
- 42) DLS Dana Interpretation, 20. kolovoza 2019., Entegris, <https://www.entegris.com> › nicompanodszlssystem (datum pristupa 1. kolovoza 2022.)
- 43) S. Bhattacharjee, *J. Control. Release* **235** (2016) 337-351.
- 44) <http://departments.agri.huji.ac.il/zabam/zetasizer.html> (datum pristupa 10. kolovoza 2022.)
- 45) N. Kallay, *Koloidna i međupovršinska kemija*, Zagreb, 2007, str. 57-73.
- 46) D. J. Shaw, *Introduction to Colloid & Surface Chemistry*, Butterworth Heinemann, Oxford, 1992, str. 21-46., 174-210.
- 47) L. Gines, S. Mandal, A. I. Ahmed, C.-L. Cheng, M. Sow, O. A. Williams, *Nanoscale* **9** (2017) 12549-12555.
- 48) <https://www.atascientific.com.au/products/zetasizer-ultra> (datum pristupa 18. kolovoza 2022.)
- 49) C. Desai, K. Chen, S. Mitra, *Environ. Sci.: Processes Impacts* **16** (2014) 518-523.
- 50) S. Pedrosso-Santana, A. Sarabia-Sainz, N. Flitas-Salazar, K. Santacruz-Gomez, M. Acosta-Elias, M. Pedroza-Montero, R. Riera, *J. Appl. Biomed.* **107** (2016) 15-21.
- 51) H.-D. Wang, Q. Yang, C. H. Niu, I. Badea, *Diamond Relat. Mater.* **20** (2011) 1193-1198.

- 52) H. Kato, A. Nakamura, M. Horie, S. Endoh, K. Fujito, H. Iwahashi, S. Kinguasa, *Carbon* **49** (2011) 3989-3997.
- 53) O. A. Madkhali, S. S. Moni, M. H. Sultan, H. A. Bukhary, M. Ghazwani, N. A. Alhakamy, A. M. Meraya, S. Alshahrani, S. S. Alqahtani, M. A. Bakkari, M. I. Alam, M. E. Elmobark, *Sci. Rep.* **11** (2021) 9914-9925.
- 54) M. G. Chernysheva, I. Y. Myasnikov, G. A. Badun, D. N. Matorin, D. T. Gabbasova, A. I. Konstantinov, V. I. Korobkov, N. A. Kulikova, *J. Soils Sediments* **18** (2018) 1335-1346.

§ 8. ŽIVOTOPIS

Osobni podatci

Ime i prezime: Darija Gal

Datum rođenja: 20. svibnja 1993.

Mjesto rođenja: Osijek

Obrazovanje

2000.–2008. Osnovna škola „Dobriša Cesarić“, Osijek

2008.–2012. Srednja škola 3. gimnazija, Osijek

2012.–2018. Preddiplomski studij Odjel za kemiju, Sveučilište Josipa Jurja Strossmayera u Osijeku

2018. –2022. Diplomski studij kemije, istraživački smjer, grane: fizikalna i organska kemija, Prirodoslovno-matematički fakultet, Sveučilište u Zagrebu

Sudjelovanja u popularizaciji znanosti

2016./2017. Dani otvorenih vrata Odjela za kemiju, Osijek