

# Spektrometrija masa uz induktivno spregnutu plazmu (ICP-MS) u analizi sorpcije iona lantanoida na nanočestice željeza inkapsuliranih u alginatnom hidrogelu

---

**Bogdan, Karla**

**Master's thesis / Diplomski rad**

**2024**

*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://urn.nsk.hr/urn:nbn:hr:217:580252>

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

*Download date / Datum preuzimanja:* **2025-04-01**



*Repository / Repozitorij:*

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





Sveučilište u Zagrebu

PRIRODOSLOVNO-MATEMATIČKI FAKULTET

Kemijski odsjek

Karla Bogdan

**Spektrometrija masa uz induktivno spregnutu  
plazmu (ICP–MS) u analizi sorpcije iona  
lantanoida na nanočestice željeza  
inkapsuliranih u alginatnom hidrogelu**

**Diplomski rad**

predložen Kemijskom odsjeku

Prirodoslovno-matematičkog fakulteta Sveučilišta u Zagrebu

radi stjecanja akademskog zvanja

magistre kemije

Zagreb, 2024.



Ovaj diplomski rad izrađen je u Zavodu za analitičku kemiju Kemijskog odsjeka Prirodoslovno-matematičkog fakulteta Sveučilišta u Zagrebu pod mentorstvom doc. dr. sc. Ivana Nemeta i neposrednim voditeljstvom Nikoline Ilić, mag. chem.



## Zahvale

*Iz sveg srca hvala mom mentoru doc. dr. sc. Ivanu Nemetu na povjerenju, konstantnom ohrabrenju i svakoj lijepoj riječi uz čokoladicu. Zahvaljujem se neposrednoj voditeljici mag. chem. Nikolini Ilić na divnoj suradnji i svojoj pomoći i savjetima.*

*Hvala svim mojim prijateljima, a posebno hvala mom šegrtu Ivi na pomoći u laboratoriju.*

*Najveće hvala mojoj mami Danijeli koja je oduvijek vjerovala u mene i podupirala me u svim mojim pothvatima. Uz mamu, hvala baki, djedi, teti i tetku koji su uvijek bili i ostali moja najveća podrška u životu.*



# Sadržaj

<b>SAŽETAK.....</b>	<b>IX</b>
<b>ABSTRACT .....</b>	<b>XI</b>
<b>§ 1. UVOD.....</b>	<b>1</b>
<b>§ 2. LITERATURNI PREGLED .....</b>	<b>2</b>
<b>2.1. Nanočestice željeza.....</b>	<b>2</b>
2.1.1. Metode sinteze nanočestica željeza.....	3
2.1.2. Struktura i mehanizmi djelovanja nanočestica željeza .....	5
2.1.3. Modificiranje površine nanočestica.....	7
2.1.4. Vrste imobilizacije čestica nZVI.....	11
<b>2.2. Lantanoidi.....</b>	<b>15</b>
2.2.1. Lantan .....	17
2.2.2. Europij .....	17
2.2.3. Gadolinij.....	18
2.2.4. Disprozij.....	19
2.2.5. Metode uklanjanja lantanoida iz okoliša .....	20
<b>2.3. Metode karakterizacije.....</b>	<b>23</b>
2.3.1. Spektrometrija masa uz induktivno spregnutu plazmu.....	23
2.3.2. Infracrvena spektroskopija.....	24
<b>§ 3. EKSPERIMENTALNI DIO .....</b>	<b>26</b>
<b>3.1. Kemikalije.....</b>	<b>26</b>
<b>3.2. Instrumentacija .....</b>	<b>26</b>
<b>3.3. Sinteza nanočestica .....</b>	<b>27</b>
3.3.1. Sinteza nanočestica željeza .....	27
3.3.2. Sinteza nanočestica željeza modificiranih piridin-2,6-dikarboksilnom kiselinom.....	28
<b>3.4. Inkapsulacija nanočestica.....</b>	<b>28</b>
<b>3.5. Priprava otopina .....</b>	<b>30</b>
3.5.1. Priprava standardnih otopina lantanoida .....	30
3.5.2. Sorpcija lantanoida na inkapsuliranim nanočesticama željeza .....	30
<b>3.6. Mjerni postupci .....</b>	<b>30</b>
3.6.1. Spektrometrija masa uz induktivno spregnutu plazmu.....	30
3.6.2. Infracrvena spektroskopija.....	31



---

<b>§ 4. REZULTATI I RASPRAVA .....</b>	<b>32</b>
<b>4.1. Karakterizacija nanočestica .....</b>	<b>32</b>
<b>4.2. Učinkovitost sorpcije lantanoida .....</b>	<b>35</b>
<i>4.2.1. Sorpcija lantanoida neutralnim česticama nZVI inkapsuliranim u alginatni hidrogel .....</i>	<i>35</i>
<b>4.3. Učinkovitost sorpcije lantanoida na inkapsuliranim česticama nZVI funkcionaliziranim piridin-2,6-dikarboksilnom kiselinom .....</b>	<b>39</b>
<b>§ 5. ZAKLJUČAK .....</b>	<b>43</b>
<b>§ 6. POPIS OZNAKA, KRATICA I SIMBOLA (PREMA POTREBI) .....</b>	<b>44</b>
<b>§ 7. LITERATURNI IZVORI.....</b>	<b>45</b>
<b>§ 8. DODATAK .....</b>	<b>XV</b>
<b>§ 9. ŽIVOTOPIS .....</b>	<b>XVII</b>



Sveučilište u Zagrebu  
Prirodoslovno-matematički fakultet  
**Kemijski odsjek**

Diplomski rad

## SAŽETAK

### Spektrometrija masa uz induktivno spregnutu plazmu (ICP-MS) u analizi sorpcije iona lantanoida na nanočestice željeza inkapsuliranih u alginatnom hidrogelu

Karla Bogdan

Elementi skupine lantanoida koriste se za razvoj napredne tehnologije i obnovljivih izvora energije. Zbog manjka prirodnih resursa i mogućnosti zagađenja okoliša, potreban je razvoj inovativnih metoda remedijacije lantanoida iz vodenih medija. Nanočestice željeza često je korišten nanomaterijal za tretiranje otpadnih voda zahvaljujući svojoj reaktivnosti i niskoj cijeni. Cilj ovog rada je istraživanje i usporedba učinkovitosti sorpcije odabranih lakih i srednje teških iona lantanoida ( $\text{La}^{3+}$ ,  $\text{Dy}^{3+}$ ,  $\text{Eu}^{3+}$ ,  $\text{Gd}^{3+}$ ) neutralnim i funkcionaliziranim nanočesticama željeza inkapsuliranih u kalcijevom alginatu. Neutralne nanočestice željeza funkcionalizirane su piridin-2,6-dikarboksilnom kiselinom. Učinkovitost sorpcije testirana je spektrometrijom masa uz induktivno spregnutu plazmu. Neutralne nanočestice željeza pokazuju veću učinkovitost sorpcije prilikom sorpcije pojedinačnih elemenata, dok funkcionalizirane nanočestice željeza pokazuju do 12% veću učinkovitost prilikom sorpcije elemenata u smjesi.

(47 stranica, 24 slika, 5 tablica, 38 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: inkapsulacija, ICP-MS, nanočestice željeza, lantanoidi, sorpcija

Mentor: doc. dr. sc. Ivan Nemet  
Neposredni voditelj: Nikolina Ilić, mag. chem.

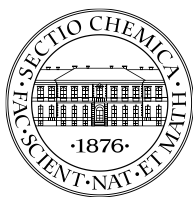
Ocjenitelji:

1. Doc. dr. sc. Ivan Nemet
2. Izv. prof. dr. sc. Jana Pisk
3. Doc. dr. sc. Nikola Cindro

Zamjena: Izv. prof. dr. sc. Tomislav Jednačak

Datum diplomskog ispita: 25. rujna 2024.





University of Zagreb  
Faculty of Science  
**Department of Chemistry**

Diploma Thesis

## ABSTRACT

### INDUCTIVELY COUPLED PLASMA–MASS SPECTROMETRY (ICP–MS) IN THE ANALYSIS OF LANTHANIDE IONS SORPTION ON CALCIUM ALGINATE ENCAPSULATED IRON NANOPARTICLES

Karla Bogdan

Elements from the lanthanoid group are used to develop modern technology and reusable energy sources. As a result of reduced natural resources and the possibility of environment pollution, development of innovative methods for removal of lanthanoids from water media is needed. Iron nanoparticles are widely used nanomaterial for treating wastewater because of their reactivity and low cost. The aim of this thesis is to research and compare the efficiency of sorption of selected light and heavy lanthanoid ions ( $\text{La}^{3+}$ ,  $\text{Dy}^{3+}$ ,  $\text{Eu}^{3+}$ ,  $\text{Gd}^{3+}$ ) by neutral and functionalised iron nanoparticles encapsulated in calcium alginate. The nanoparticles were functionalised by pyridin-2,6-dicarboxylic acid (PDCA). The efficiency of sorption is tested by inductively coupled plasma mass spectrometry (ICP-MS). Neutral iron nanoparticles show greater efficiency in sorption of individual elements, while functionalised iron nanoparticles show 12% greater efficiency in sorption of a mixture of elements.

(47 pages, 24 figures, 5 tables, 38 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: encapsulation, ICP-MS, iron nanoparticles, lanthanoids, sorption

Mentor: Dr. Ivan Nemet

Assistant mentor: Nikolina Ilić, mag.chem.

Reviewers:

1. Dr. Ivan Nemet, Assistant Professor
2. Dr. Jana Pisk, Associate Professor
3. Dr. Nikola Cindro, Assistant Professor

Substitute: Dr. Tomislav Jednačak, Associate Professor

Date of exam: September 25, 2024



## § 1. UVOD

Nanočestice željeza jedne su od najčešće korištenih nanomaterijala za remedijaciju okoliša zahvaljujući jedinstvenim fizikalno-kemijskim svojstvima, jednostavnosti pripreme i niskoj cijeni. Kako bi se poboljšala svojstva nanočestica, često se modificiraju raznim organskim i anorganskim molekulama, nanose na čvrsti nosač ili vežu u matricu. Na taj način smanjuje se oksidacija i aglomeracija te omogućuje dugotrajnija i efikasnija upotreba.<sup>1</sup>

Elementi skupine lantanoida iznimno su važni za razvoj tehnologije i obnovljivih izvora energije. Povećana potrošnja lantanoida u 20. stoljeću smješta ih na popis kritično važnih sirovina. Porastom potrošnje raste i količina nepravilno zbrinutog otpada, a zabrinjavajuća je i činjenica da se u svijetu reciklira samo 1% otpada koji sadrži lantanoide.<sup>2</sup> Sorpcijom na nanočestice željeza lantanoidi se uklanjaju iz okoliša i povećava se mogućnost recikliranja.

U okviru ovog diplomskog rada ispituje se učinkovitost sorpcije elemenata iz skupine lantanoida (lantan, europij, gadolinij i disprozij) na nanočestice željeza nZVI inkapsulirane u alginatnom hidrogelu. Uspoređuje se učinkovitost neutralnih čestica nZVI i čestica nZVI funkcionaliziranih piridin-2,6-dikarboksilnom kiselinom. Sinteza je provedena redukcijom željezovog (III) klorida heksahidrata natrijevim borhidridom, pri čemu je jedan dio čestica nZVI funkcionaliziran takozvanom „one-pot“ sintezom pri kojoj se u reakcijsku smjesu prilikom sinteze dodaje i PDCA. Nanočestice su inkapsulirane u alginatni hidrogel procesom sferifikacije upotrebom natrijevog alginata i kalcijevog klorida. Učinkovitost sorpcije ispitana je metodom masene spektrometrije uz induktivno spregnutu plazmu (ICP-MS), a karakterizacija metodom infracrvene spektroskopije korištenjem tehnike prigušene totalne refleksije (ATR).

## § 2. LITERATURNI PREGLED

### 2.1. Nanočestice željeza

Zahvaljujući razvoju i popularizaciji nanotehnologije u 20. stoljeću, interes znanstvene zajednice raste prema primjeni nanočestica. Nanočestice su čestice s promjerom do 100 nm, a najčešće korištene nanočestice metala sastoje se od željeza, magnezija, paladija, srebra i zlata.<sup>3</sup> Zahvaljujući svojim specifičnim fizikalno-kemijskim svojstvima svoju primjenu pronalaze u širokom rasponu industrija poput strojarstva, kozmetike, elektronike, farmacije, medicinske dijagnostike i mnogim drugima.

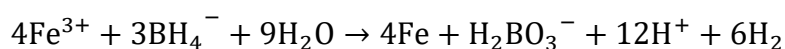
Nanočestice željeza (nZVI, engl. *Nanoscale Zero-Valent Iron*), u usporedbi sa elementarnim željezom makro dimenzija, pokazuju 10-1000 puta veću reaktivnost kao posljedica velike specifične površine, visokog kapaciteta sorpcije i snažne redukcijske moći.<sup>1</sup> Smanjenjem promjera čestice na nano skalu značajno se povećava specifična površina što omogućuje ostvarivanje većeg broja interakcija. Dodatne prednosti su jednostavna i ekonomična sinteza, neškodljivost okolišu i mogućnost izdvajanja iz smjese pomoću magneta. Međutim, kada su izložene zraku podložne su oksidaciji pri čemu se na površini čestica nZVI stvara sloj oksida ili hidroksida koji može umanjiti reaktivnost. Osim toga, sklone su aglomeraciji u obliku dugih lančanih agregata i brzom sedimentaciji kao posljedica visoke površinske energije i magnetičnosti. Pojava aglomeracije značajno smanjuje koloidnu stabilnost, pokretljivost, reaktivnost i ubrzava starenje nanočestica. Iz navedenih razloga, često se stabiliziraju modificiranjem površine, imobilizacijom na čvrsti nosač ili vezanjem u matricu.<sup>4,5</sup>

Zahvaljujući ekonomičnosti, visokoj redukcijskoj i adsorpcijskoj moći te netoksičnosti, čestice nZVI su jedan od najčešće korištenih nanomaterijala za remedijaciju okoliša. Reakcijama redukcije, oksidacije, taloženja i sutaloženja pokazuju učinkovito uklanjanje velikog broja organskih i anorganskih onečišćenja poput halogeniranih ugljikovodika, organskih boja, antibiotika, teških metala i mnogih drugih.<sup>5</sup>

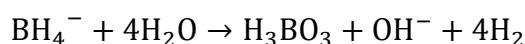
### 2.1.1. Metode sinteze nanočestica željeza

Sinteza nanočestica slijedi dva glavna pristupa, „*top-down*“ i „*bottoms-up*“. „*Top-down*“ pristup je destruktivna metoda sinteze koja podrazumijeva usitnjavanje početnog materijala na manje jedinice do odgovarajuće veličine. Najčešće korištena metoda koja primjenjuje ovaj pristup je upotreba preciznih mlinova koji željezo usitnjavaju pomoću čeličnih kuglica. Mljevenje u inertnoj atmosferi proizvodi vrlo reaktivne i piroforne čestice željeza koje se mogu spontano zapaliti u kontaktu sa zrakom. Iz tog razloga, u sustav se dodaju mediji za mljevenje, organska otapala i razni aditivi poput inhibitora korozije. Prednosti ove metode su što može usitniti velike količine željeza bez upotrebe skupih i toksičnih kemikalija te se može provoditi na velikoj skali u industriji. Nedostatak metode je ograničena mogućnost dobivanja nanočestica kompleksnih oblika. Ostale metode koje koriste „*top-down*“ pristup su pulsna laserska ablacija te fizikalna depozicija iz parne faze (PVD).<sup>5,6</sup>

„*Bottoms-up*“ pristup temelji se na sintezi nanočestica iz jednostavnijih kemijskih spojeva redukcijom i sedimentacijom čestica nZVI iz otopina željeznih soli, nanočestica željezovog oksida i drugih kemijskih spojeva koje u svom sastavu sadrže željezo. Najčešće korištena metoda za sintezu manjih količina čestica nZVI u laboratoriju je redukcija klorida željeza natrijevim borhidridom u vodenoj otopini pod inertnom atmosferom:

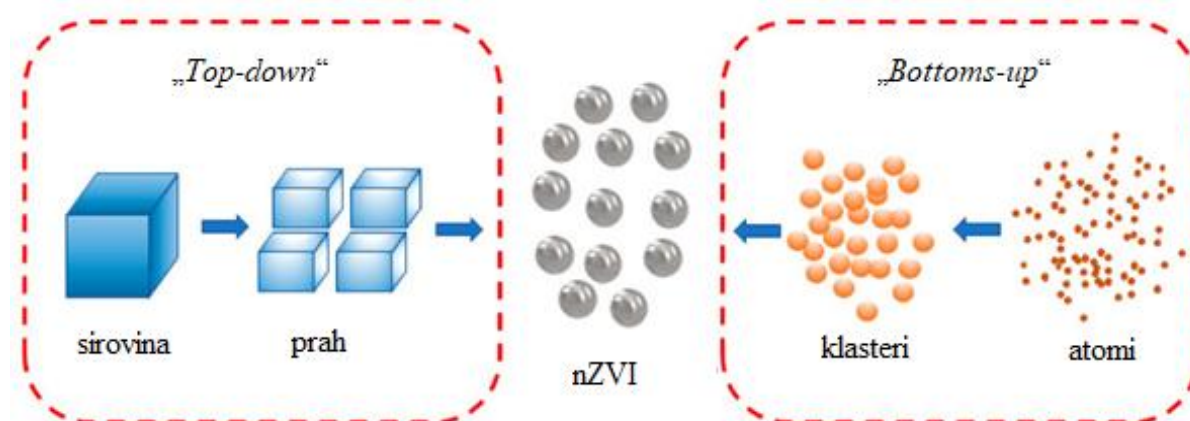


Pomoću ove metode moguće je modificirati fizikalna svojstva čestica nZVI dodatkom različitih tvari tako da se dobiju površinski stabilizirane nanočestice točno određene veličine i morfologije.<sup>7</sup> Nedostatak ove metode je što se mora koristiti znatan suvišak natrijevog borhidrida, toksičnog i skupog reagensa, kako bi se inhibirala nepoželjna reakcija hidrolize prema jednadžbi:



Nanočestice dobivene na ovaj način dimenzija su manjih od 100 nm, sfernog oblika te se javljaju u obliku lančanih agregata. Proces je dugotrajan i kompleksan, stoga se često kao posljedica javlja tanak sloj željeznog oksida na površini nanočestice.<sup>5</sup>



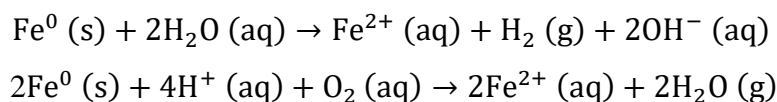


Slika 1. Shematski prikaz metoda sinteze nanočestica željeza (prevedeno i prilagođeno prema ref. 8)

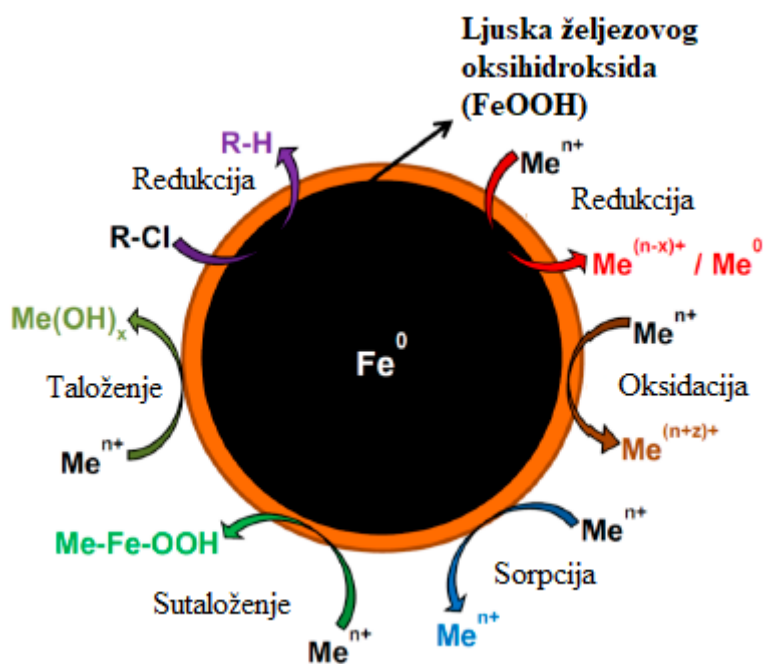
Kao posljedica ograničenja klasičnih metoda sinteze nanočestica i njihovog negativnog utjecaja na okoliš, istraživanja se okreću prema metodama koja prate načela zelene kemije. Najveći problem klasičnih metoda predstavljaju velika potrošnja energije, upotreba toksičnih i skupih kemikalija te stvaranje opasnih međuprodukata. Predlaže se upotreba biljnih ekstrakata kao reducensa i površinskih stabilizatora nanočestica. Mnoge biljke u svom sastavu sadrže kemijske spojeve poput aminokiselina, polifenola, dušičnih baza i reducirajućih šećera koji imaju jako antioksidativno djelovanje. Dosad istraženi ekstrakti su ekstrakt Oolong i zelenog čaja, kurkume, amaranta, špinata, jasmina, eukaliptusa i mnogih drugih. Najuspješnija metoda sinteze čestica nZVI temelji se na upotrebi ekstrakta čaja, gdje polifenoli i kafein služe kao reducirajuće sredstvo i sredstvo za prekrivanje površine nanočestica. Ekstrakt zelenog čaja dobiva se zagrijavanjem u vrućoj vodi, a nakon filtracije koristi u reakciji sa željezovim(II) kloridom tetrahidratom,  $\text{FeCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ . Nanočestice su testirane na primjeru razgradnje boja, metilnog crvenila i metilnog modrila pri čemu su uočene poboljšane sposobnosti u vidu brže kinetike i višeg postotka uklanjanja u odnosu na nanočestice dobivene upotrebom natrijevog borhidrida. Shodno tome, možemo reći da su zelene metode sinteze jednostavne, sigurne, ekonomične i ekološki prihvatljive, a nanočestice dobivene takvim metodama su vrlo učinkovite i sigurne za okoliš.<sup>9</sup>

### 2.1.2. Struktura i mehanizmi djelovanja nanočestica željeza

Nanočestice željeza sastoje se od jezgre koju čini neutralno anorgansko željezo Fe(0) i ljuske oksida i hidroksida koja se stvara spontano u kontaktu sa kisikom i vodom iz zraka kao posljedica oksidacijsko-redukcijske reakcije prema sljedećim kemijskim jednadžbama:



Prilikom reakcije dolazi do adsorpcije vode na površinu pri čemu nastaju nova koordinacijska mjesta za vezanje onečišćenja, površinski vezane hidroksilne skupine.<sup>3,7</sup> Nastaje tanka ljuska nepravilnog oblika koja se sastoji od miješanih oksida željeza u blizini metalne jezgre, dok je na površini ljuske većinom željezov(III) oksihidroksid kemijske formule FeOOH.<sup>5,7</sup> Jezgra zadržava svojstva metalnog željeza te služi kao reducens, dok oksidi željeza snažno adsorbiraju onečišćenja.<sup>7</sup>

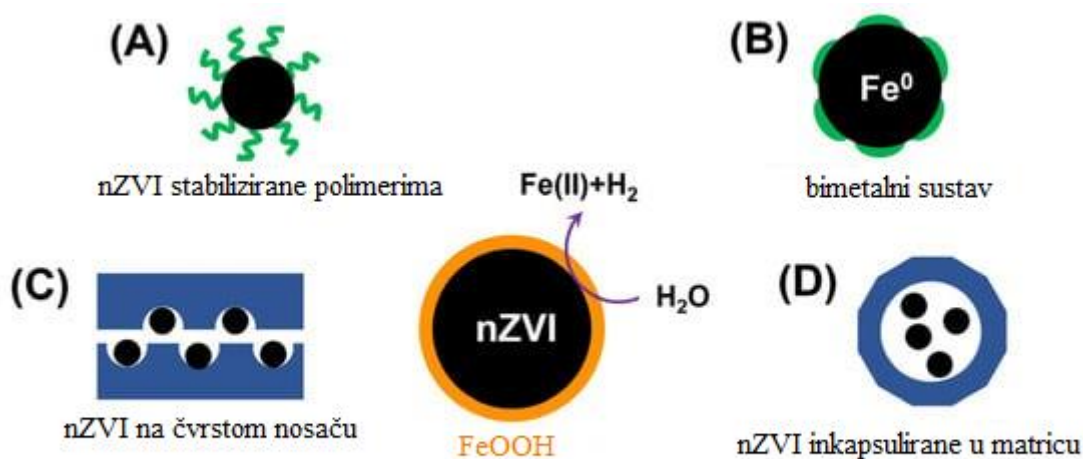


Slika 2. Shematski prikaz mehanizama uklonjanja metalnih kationa i kloriranih organskih spojeva iz vodenih otopina (prevedeno i prilagođeno prema ref. 1)

Čestice nZVI pogodno su remedijacijsko sredstvo za velik broj anorganskih polutanata poput spojeva s klorom, nitrata, šesterovalentnog kroma, arsena, teških metala, radionuklida i drugih. Mehanizmi uklanjanja zagađivača iz vodenih medija kompleksne su prirode, a temelje se na reakcijama redukcije, oksidacije, sorpcije i taloženja ili njihovoj kombinaciji. Redukcija će biti glavni mehanizam kada standardni redukcijski potencijal metala ima veću vrijednost od standardnog redukcijskog potencijala željeza ( $E^\circ$ ) koji iznosi  $-0,440$  V. Sorpcija će prevladavati kada standardni redukcijski potencijal metala ima nižu vrijednost od  $-0,440$  V. Za one metale čiji je standardni redukcijski potencijal manji od 0, mehanizam uklanjanja temeljit će se na kombinaciji redukcije i sorpcije. Do taloženja i sutaloženja dolazi kada prilikom oksidacijsko-redukcijske reakcije nastaju spojevi koji su teško topljivi u vodi.<sup>7,10</sup> Zanimljivo je da čestice nZVI na zraku imaju mogućnost stvaranja reaktivnih vrsta kisika (engl. *Reactive Oxygen Species*, ROS) koje su izvrsno sredstvo za oksidaciju štetnih organskih spojeva.<sup>10</sup>

## 2.1.3. Modificiranje površine nanočestica

Kao posljedica veličine, visoke površinske energije, unutarnje magnetske privlačnosti i visoke moći reduciranja, čestice nZVI su podložne agregiranju i oksidaciji što im smanjuje pokretljivost i mogućnost regeneracije. Kako bi se smanjile ove negativne značajke i povećala mogućnost primjene na realne sustave, često se primjenjuju metode modificiranja površine. Osim povećanja stabilnosti sustava, modificiranjem površine mogu se proizvesti reaktivne nanočestice poboljšanih svojstava.<sup>11,12</sup> Metode modificiranja površine nanočestica su funkcionalizacija prekrivanjem površine, stvaranje bimetalnog sustava, a dodatna stabilizacija postiže se imobilizacijom na čvrsti nosač i vezanjem u matricu (Slika 3.).

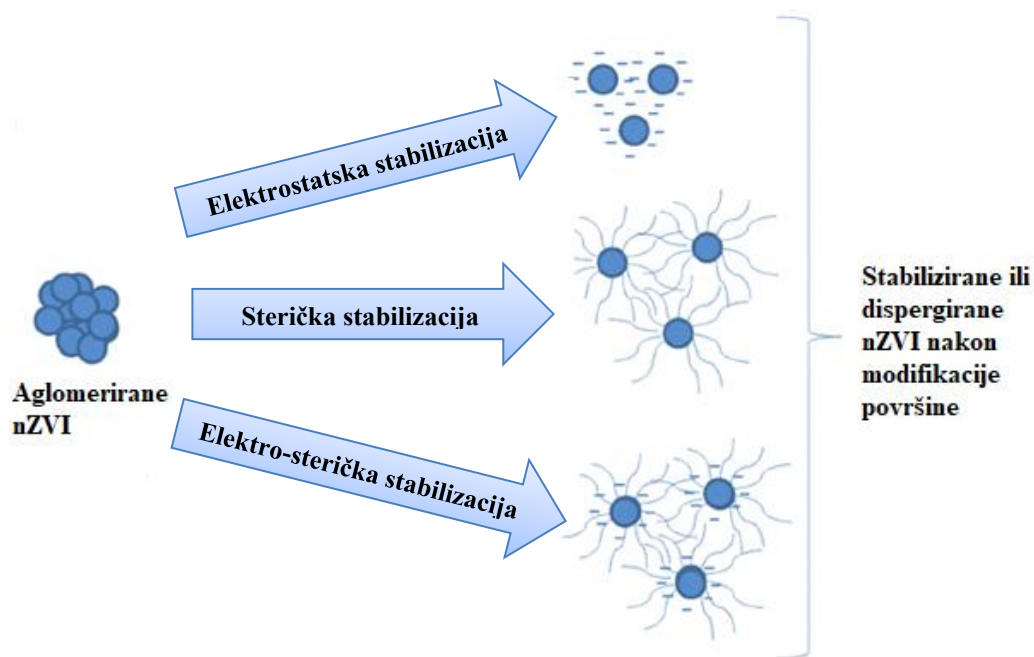


Slika 3. Shematski prikaz metoda modificiranja površine i imobilizacije nanočestica željeza (prevedeno i prilagođeno prema ref. 11)

Bimetalne nanočestice željeza (engl. *Bimetallic Nanoparticles*, BNP) sastoje se od neutralnog željeza i plemenitih metala poput nikla, paladija, platine, srebra ili bakra koji imaju ulogu katalizatora, odnosno pospješuju redukciju.<sup>1</sup> Navedeni plemeniti metali vežu se na površinu čestica nZVI redukcijom, čime utječu na sporiji rast debljine oksidne ljuske koja može inhibirati reakciju redukcije.<sup>13</sup> Dodatkom plemenitog metala smanjuje se aktivacijska energija reakcije što omogućuje ostvarivanje većeg broja interakcija između čestica nZVI i onečišćenja te posljedično povećava brzinu kemijske reakcije. Bimetalne nanočestice željeza najčešće se koriste za tretiranje vode onečišćene metalima (krom, bakar) i halogeniranim organskim tvarima (klorobenzeni, poliklorirani bifenili, klorirani alifatski spojevi, tetraciklini, triklozan).<sup>1</sup>

U najvećoj mjeri koriste se paladij i nikal kao posljedica komercijalne dostupnosti i dobrih rezultata. Nedostatak ove vrste nanočestica željeza jest kratak vijek trajanja kao posljedica pasivizacije površine, moguće strukturne promjene koje smanjuju reaktivnost i povećani rizik za okoliš.<sup>11</sup>

Najčešće korištena metoda modifikacije površine je funkcionalizacija prekrivanjem površine koja se vrši dodatkom organskih ili anorganskih molekula. Prekrivanjem se mijenja raspodjela naboja na površini nanočestice pri čemu dolazi do snažnog elektrostatskog odbijanja, koje nadvladava unutarnje magnetske i van der Waalove sile te smanjuje agregiranje.<sup>3,12,35</sup> Sterička stabilnost, posljedica je međusobnog prostornog udaljavanja nanočestica adsorpcijom dugolančanih organskih molekula na površinu. Kako bi se postigla kombinirana elektrosterička stabilizacija koriste se polielektroliti, polimeri čije ponavljajuće jedinice nose ionsku i/ili ionizabilnu skupinu. Površinska modifikacija nedvojbeno smanjuje agregiranje čestica i poboljšava koloidnu stabilnost, pokretljivost, disperziju i reaktivnost nanočestica.<sup>15</sup>



Slika 4. Shematski prikaz stabilizacije čestica nZVI (preuzeto i prilagođeno prema ref. 12)

Organski spojevi koji se najčešće koriste u ove svrhe su surfaktanti i polimeri, a anorganski spojevi silicijev dioksid i ugljik. Njihovim vezanjem za nanočestice sprječava se aglomeracija, ali i obogaćuje površina različitim funkcionalnim skupinama poput hidroksilne, aldehidne, karboksilne, amino skupine i slično. Uz elektrostatsku stabilizaciju koloidnog sustava, dodatne funkcionalne skupine mogu poslužiti kao nova koordinacijska mjesta za vezanje onečišćenja.

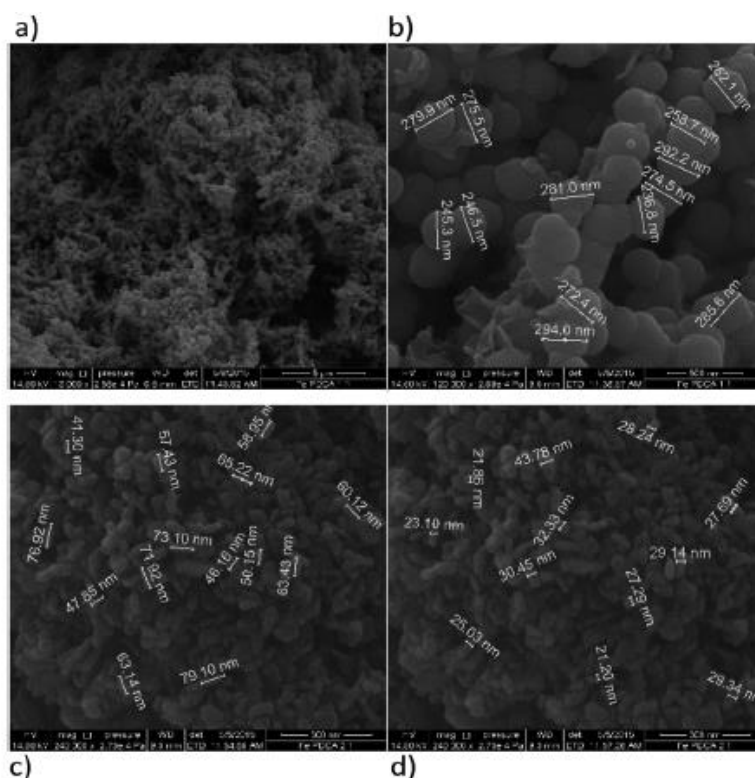
Surfaktanti su amfifilne molekule koje se sastoje od hidrofilne glave koja sadrži polarnu skupinu i hidrofobnog kraja koji sadrži dugi alifatski lanac. Iako su često korišteni za stabilizaciju nanočestica, u slučaju primjene čestica nZVI za remedijaciju tla i podzemnih voda nisu dobar izbor. Razlog tomu je ograničena mobilnost i mogućnost desorpcije surfaktanta u vodenom mediju, pri čemu dolazi do destabilizacije sustava.

Upravo zbog dvojne funkcije stabilizacije i elektrostatskim i steričkim odbijanjem, za funkcionalizaciju čestica nZVI iz skupine polimera, najčešće se koriste polielektroliti koje u svojoj strukturi sadrže ionske i/ili ionizabilne skupine poput karboksilne, sulfatne i fosfatne skupine. Neki od primjera polielektrolita koji se koriste u tu svrhu su karboksimetil celuloza, guar guma, poliakrilatna kiselina, poliakrilamid, polistirensulfonat, polivinilpirolidon i brojni drugi.<sup>15</sup>

Primjena biopolimera posebno je zanimljiva zbog lake dostupnosti, niskih cijena i sigurnosti za okoliš. U ovu svrhu najčešće su korišteni karboksimetil celuloza (CMC), škrob, i guar guma. Čestice nZVI funkcionalizirane škrobom i CMC učinkovito uklanjaju perklorate iz vodenih medija, 1,8 odnosno 3,3 puta brže od nefunkcionaliziranih čestica nZVI. Sustav čestica nZVI sa škrobom pokazuje manju mjeru aglomeracije i veću koloidnu stabilnost sustava. Sustav ostaje suspendiran u vodi nekoliko dana, dok sustav bez škroba aglomerira i taloži unutar nekoliko minuta.<sup>16</sup>

Često se za funkcionalizaciju čestica nZVI koriste organski spojevi koji posjeduju sposobnost keliranja. Čestice nZVI funkcionalizirane takvim spojevima imaju poboljšanu mogućnost uklanjanja metala. Za uklanjanje teških metala koriste se etilendiamintetraoctena kiselina (EDTA), a za uklanjanje metala koji pripadaju skupini lantanoida istražuje se upotreba piridin-2,6-dikarboksilna kiselina (PDCA). Glavna prednost upotrebe kelirajućeg sredstva je sterička stabilizacija i poboljšanje prijenosa elektrona između jezgre i površine čestica nZVI, odnosno veće reaktivnosti nanočestica. Funkcionalizacija se provodi „*one-pot*“ sintezom koja podrazumijeva istovremenu redukciju željeza natrijevim borhidridom i funkcionalizaciju s PDCA u istoj reakcijskoj posudi. Uočeno je da se funkcionalizacijom s PDCA mijenja oblik i

veličina čestica nZVI. Nefunkcionalizirane čestice nZVI sfernog su oblika s prosječnim promjerom od 115 nm, a javljaju se kao dugi lančani agregati. Pri omjeru Fe:PDCA = 1:1 dobivene su sferne čestice prosječnog promjera 267 nm, a pri Fe:PDCA = 2:1 zapažene su elipsoidalne čestice prosječne duljine 61 nm i širine od 28 nm.<sup>4</sup>



Slika 5. SEM snimke čestica nZVI funkcionaliziranih s PDCA: a) kratki lanci neutralnih nZVI, b) PDCA funkcionalizirane nZVI s omjerom Fe:PDCA = 1:1, c) i d) PDCA funkcionalizirane nZVI s omjerom Fe:PDCA = 2:1 (prevedeno i prilagođeno prema ref. 4)

Dobivene čestice nZVI korištene su za sorpciju V, Cr, Mn, Co, Ni, Cd, Zn, Fe i Cu. Adsorpcija metala učinkovitija je kod sfernih funkcionaliziranih u odnosu na elipsoidalne čestice nZVI kao posljedica manje veličine i veće aktivne površine. U usporedbi s nefunkcionaliziranim, uočeno je da čestice nZVI imaju veću moć adsorpcije navedenog višemetalnog sustava, dok čestice PDCA-nZVI pokazuju selektivnu adsorpciju Cu, Cr i V.<sup>4</sup> Smanjenjem veličine, smanjena je i aglomeracija sustava te se PDCA pokazuje se kao obećavajuće stabilizirajuće sredstvo za čestice nZVI. Poznato je i da stvara stabilne komplekse s lantanoidima, stoga je potrebno proučiti mogućnost razvoja ovakvog sustava za pročišćavanje voda zagađenih lantanoidima.

#### 2.1.4. Vrste imobilizacije čestica nZVI

Zbog male veličine nanočestica značajan problem prilikom primjene u remedijaciji okoliša, predstavlja uklanjanje čestica nZVI iz pročišćenog sustava. Kao rješenje koristi se imobilizacija na čvrsti nosač poput silicijevog dioksida, nosača na bazi škroba ili zeolita te vezanje u matricu polimernih hidrogela poput kitozana i kalcijevog alginata.<sup>3,12</sup>

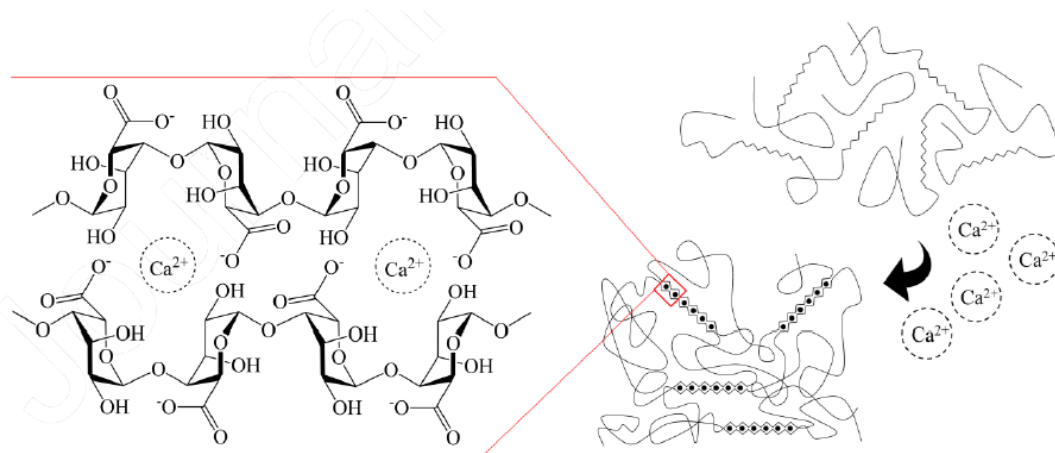
Imobilizacija na čvrsti nosač postiže se vezanjem nZVI na površinu i zarobljavanjem unutar pora nosača. Imobilizirane čestice nZVI često pokazuju učinkovitiju adsorpciju i redukciju onečišćenja kao posljedica sporije pasivizacije površine te veće specifične površine i broja aktivnih mjesta. Primjerice, čestice nZVI imobilizirane na nosač od škroba korištene su za redukciju šesterovalentnog kroma pri čemu je uočeno povećanje od 15% u odnosu na slobodne čestice nZVI. Šesterovalentni krom difundira u pore čvrstog nosača gdje se reducira pomoću čestica nZVI. Prilikom difuzije nastaje razlika u koncentraciji na površini i unutar pora što dovodi do stvaranja koncentracijskog gradijenta. Također je uočeno da imobilizirane čestice nZVI imaju mogućnost ponovne upotrebe, za razliku od nemodificiranih čestica nZVI. Čestice nZVI na nosaču od silicijevog oksida korištene su u šest uzastopnih ciklusa, pri čemu su između svakog, izdvojene iz otopine magnetom te isprane vodom. Rezultat pokazuje prosječno smanjenje učinkovitosti od 3% po ciklusu kroz prvih 5 ciklusa i smanjenje za 8% u posljednjem ciklusu.<sup>17</sup>

Vezanje u matricu podrazumijeva imobilizaciju nanočestica stvaranjem emulzije i vezanjem u alginatni ili kitozanski hidrogel inkapsulacijom. Stvaranje emulzije nanočestica željeza (engl. *Emulsified Nanoscale Zero Valent Iron*, EZVI) omogućuje olakšani prijenos do zagađenih zona tla i produljuje vijek trajanja čestica nZVI. Nanočestice željeza obložene su uljno-vodenom membranom koja osigurava dostatnu reaktivnost čestica nZVI sprječavanjem korozije i umanjivanjem agregiranja elektrostatskim i steričkim odbijanjem.<sup>1</sup> Dodatna stabilizacija sustava postiže se dodatkom prirodnih polimera poput ksantan gume. Ksantan guma sadrži hidroksilne, karbonilne i karboksilne skupine koje dodaju hidrofilnosti sustava što smanjuje brzinu pasivizacije površine oksidacijom.<sup>14</sup> Ovakav način imobilizacije nZVI nije štetan za okoliš i ne zahtijeva upotrebu toksičnih kemikalija te se u velikoj mjeri koristi za pročišćavanje tla zagađenog organskim onečišćenjima.<sup>1</sup>

Alginati su prirodni anionski heteropolisaharidi koji se sastoje od linearnih ponavljajućih jedinica  $\alpha$ -l-gulonata i  $\beta$ -d-manuronata povezanih 1-4 glikozidnom vezom.<sup>18</sup> Čest su izbor kao sredstvo za imobilizaciju nanočestica zbog lake dostupnosti,



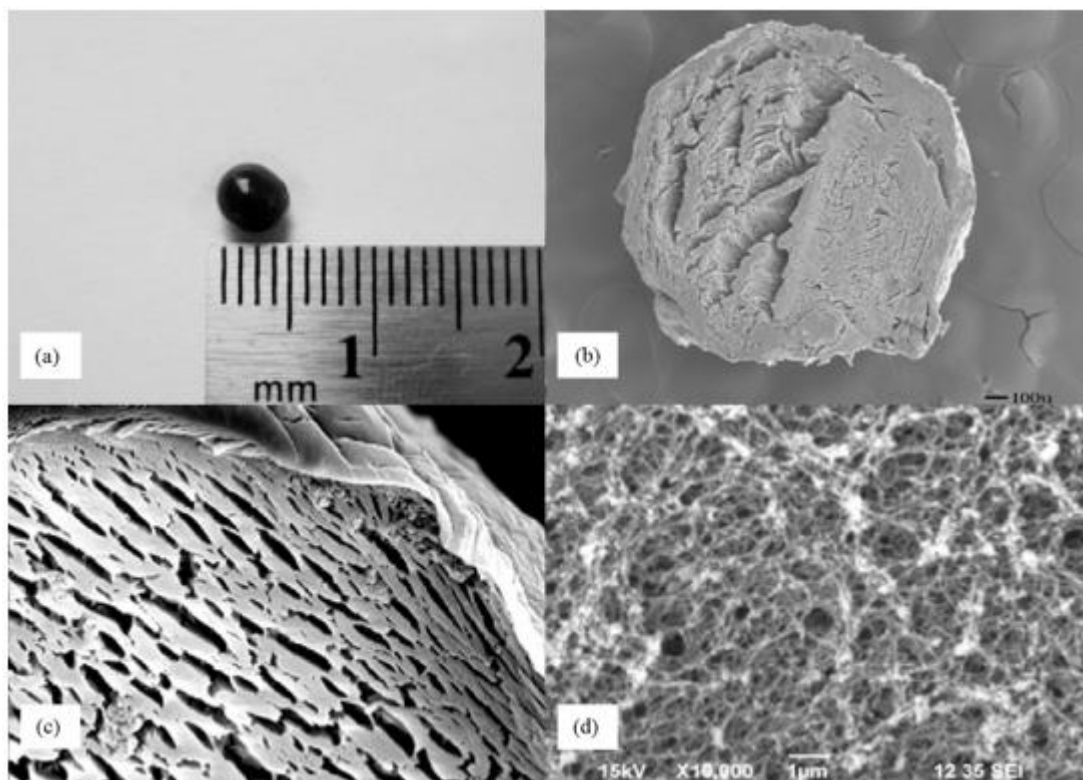
biokompatibilnosti i biorazgradivosti, ali i mogućnosti kemijske modifikacije te kelirajuće sposobnosti. Alginatni hidrogel nastaje kao posljedica elektrostatskog privlačenja divalentnih kationa poput  $\text{Ca}^{2+}$  i dva negativno nabijena lanca alginata pri čemu unutar strukture zaostaje voda (Slika 6).



Slika 6. Shematski prikaz nastajanja alginatnog hidrogela<sup>19</sup>

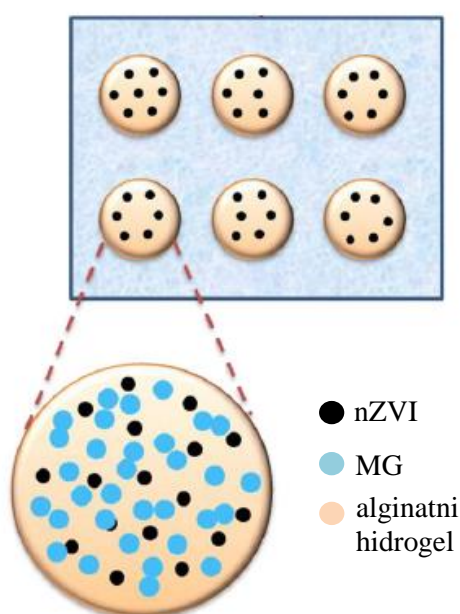
Kontroliranim procesom nastajanja moguće je umetnuti, odnosno inkapsulirati, različite tvari poput nanočestica, lijekova i bioanalitičkih markera, a zanimljivo je i da se ova tehnika često koristi u molekularnoj gastronomiji. Inkapsuliranje lijekova u alginatni hidrogel ima vrlo bitnu ulogu pri kontroliranom prijenosu lijekova do ciljnih tkiva, primjerice u kemoterapiji. Često se uz lijekove, u alginatni hidrogel inkapsuliraju i nanočestice koje dodatno poboljšavaju svojstva sustava za precizniji i učinkovitiji prijenos. Takav primjer su magnetične  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  nanočestice inkapsulirane u hidrogel koji se sastoji od alternirajućih slojeva kitozana i alginata. Ovaj sustav omogućuje kontrolirani prijenos i povećanu učinkovitost lijekova protiv raka u ciljana tkiva tumora. Alternirajući slojevi polielektrolita dobiveni su „*layer-by-layer*“ sintezom, a njihov broj i redosljed nanošenja omogućuje kontrolirano otpuštanje lijeka. Osim toga, primjenom vanjskog magnetnog polja visoke frekvencije nastaju oscilacije magnetičnih nanočestica pri čemu se oslobađa toplina koja dodatno pospješuje razaranje malignih tumora takozvanim hipertermičkim djelovanjem.<sup>19,20</sup>

Čestice nZVI inkapsulirane u alginatnom hidrogelu prvi put su uspješno pripravljene 2009. godine u svrhu optimizacije primjene čestica nZVI u pročišćavanju zagađenih voda. Pretražnom elektronskom mikroskopijom (SEM) dobivene su slike koje pokazuju morfologiju vezanih nZVI u poroznu matricu alginatnog hidrogela.<sup>21</sup>



Slika 7. a) čestice nZVI inkapsulirane u alginatni hidrogel, b) SEM snimka presjeka kuglice alginatnog hidrogela, c) SEM snimka površine alginatne kuglice nakon inkapsuliranja čestica nZVI d) SEM snimka presjeka kuglice alginatnog hidrogela pod b) uz veće uvećanje (prilagođeno prema ref. 21.)

Uočeno je da kalcijev alginat sudjeluje u procesu pročišćavanja vode na temelju istraživanja koje je testiralo učinkovitost čestica nZVI inkapsuliranih u alginatni hidrogel u ovisnosti o vrsti naboja organskog onečišćenja. Provedeno istraživanje uključivalo je pozitivno nabijeno malahitno zeleno (MG), neutralni *p*-klorofenol i negativno nabijeno metil crveno (MO). Uočena je povišena učinkovitost razgradnje pozitivno nabijenog MG, dok su za ostala dva onečišćenja rezultati bili usporedivi sa slobodnim česticama nZVI. Potvrđeno je da kalcijev alginat, pomoću karboksilne skupine koja je u neutralnim i lužnatim okruženjima negativno nabijena, pospješuje adsorpciju i omogućuje bolji kontakt pozitivno nabijenih onečišćenja i aktivnih mjesta čestica nZVI.<sup>9</sup> Ako se radi o neutralnim i negativno nabijenim onečišćenjima, reaktivnost inkapsuliranih je usporediva s reaktivnosti nefunkcionaliziranih čestica nZVI.<sup>22</sup>



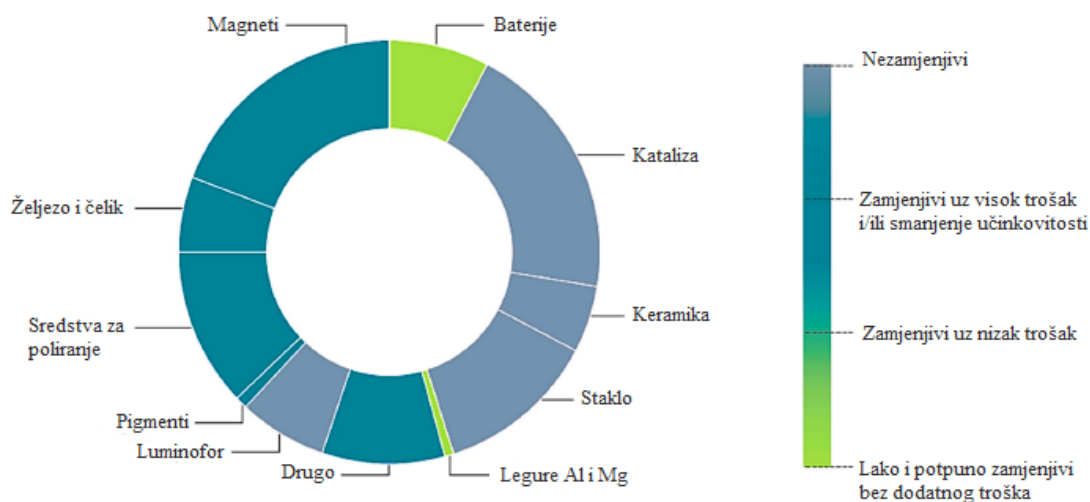
Slika 8. Shematski prikaz mehanizma adsorpcije i razgradnje malahitno zelenog (MG) pomoću čestica nZVI inkapsuliranih u alginatnom hidrogelu (prevedeno i prilagođeno prema ref. 22)

## 2.2. Lantanoidi

Lantanoidi su niz metala f-bloka atomskih brojeva od 57 do 71 koji se mogu podijeliti u lake (lantan, cerij, praseodimij, neodimij, prometij i samarij) i teške (europij, gadolinij, terbij, disprozij, holmij, erbij, tulij, iterbij i lutecij) lantanoidne. Zajedno sa skandijem i itrijem pripadaju metalima rijetkih zemalja (engl. *Rare Earth Element*, REE). Ime metali rijetkih zemalja potječe iz 1794. godine kada je finski kemičar Johan Gadolin otkrio neobičan crni kamen u blizini rudnika u Ytterbyju u Švedskoj. U 18. stoljeću se za rudu koristila riječ zemlja, a pridjev rijetki ne opisuje njihovu pojavnost u prirodi već činjenicu da nisu viđeni ranije.<sup>23</sup> Osim prometija, lantanoidi su relativno česti sastojak Zemljine kore koncentracije između 130 i 240 µg/g gdje čak i najrjeđi metal, tulij, ima zastupljenost sličnu jodu. Najčešće su zastupljeni u fosfatnoj rudi monacit kao smjesa svih lantanoida (osim prometija) i torija, ksenotimu, rudi sličnog sastava koja je izvor teških lantanoida<sup>24</sup> i bastnasitu koja je izvor lakih lantanoida.<sup>25,26</sup>

Elektronska konfiguracija valentne ljuske jednaka je svim lantanoidima, dok se f-ljuska postupno puni povećanjem atomskog broja. Kao posljedica malih razlika elektronske konfiguracije, lantanoidi imaju vrlo slična fizikalna i kemijska svojstva, a ističu se svojim magnetskim i spektroskopskim svojstvima.<sup>23,27</sup> Većina lantanoida je paramagnetična i u kombinaciji s prijelaznim metalima poput željeza i kobalta pokazuju izražena magnetska svojstva. Jedno od najvažnijih svojstava koje određuje kemijsko ponašanje je veličina kationa, koja se u slučaju lantanoida, smanjuje niz periodu kao posljedica lantanoidne kontrakcije. Elektroni f-ljuske ne zasjenjuju ostale elektrone što rezultira jačim privlačenjem od strane jezgre i manjim ionskim radijusom. Najčešće oksidacijsko stanje lantanoida je +3, što čini njihovo odvajanje vrlo zahtjevnim, uz iznimku cerija koji se može oksidirati do +4 i europija koji se može reducirati u +2. Luminescencija lantanoida posljedica je elektronskih prijelaza u f-ljusci. Ima mnogobrojne praktične primjene budući da pokriva širok spektralni prozor ovisno o elementu, od UV ( $Gd^{3+}$ ), plave ( $Tm^{3+}$ ), zelene ( $Tb^{3+}$ ), narančaste ( $Sm^{3+}$ ), crvene ( $Eu^{3+}$ ) do bliskog infracrvenog područja ( $Pr^{3+}$ ,  $Nd^{3+}$ ,  $Er^{3+}$  i  $Yb^{3+}$ ).<sup>2</sup>

Lantanoidi su postali iznimno važni u svijetu moderne tehnologije zahvaljujući jedinstvenim svojstvima koji omogućuju smanjenje upotrebe energije, veću efikasnost, brzinu i izdržljivost.<sup>23</sup> Svoju primjenu pronalaze u katalizi, metalurgiji, proizvodnji baterija, keramike i stakla, elektronike, permanentnih magneta i mnogim drugim industrijama. U budućnosti se očekuje rastuća primjena lantanoida u proizvodnji solarnih panela, električnih motora i turbina na vjetar kao odgovor na povećanu sklonost održivim izvorima energije.<sup>26</sup>



Slika 9. Grafički prikaz primjene lantanoida i mogućnosti zamjene drugim elementima (prevedeno i prilagođeno prema ref. 2)

Kao posljedica povećane primjene u industriji, modernoj tehnologiji i zelenim tehnikama dobivanja energije, lantanoidi se od 2011. godine svrstavaju u skupinu kritičnih sirovina (engl. *Critical Raw Materials*, CRM). Popis CRM definira se na temelju važnosti materijala za ekonomiju Europske unije i rizičnost njihove nabave, a od 2023. godine broji 34 materijala pri čemu lantanoide navodi kao lake i teške metale rijetkih zemalja.<sup>28</sup> U ovom diplomskom radu proučavaju se lantan, europij, disprozij i gadolinij, stoga će se поближе opisati njihove karakteristike i doprinos tehnologiji.

### 2.2.1. Lantan

Lantan je metal atomskog broja 57. Prvi je u nizu lantanoida, a otkrio ga je Carl Gustaf Mosander 1839. godine kao nečistoću u cerijevom nitratu te mu je dao prikladno ime lantan što u prijevodu s grčkog znači skriven (grč. *lanthanein*). Izoliran je 1923. zahvaljujući razvoju metoda ionske izmjene i ekstrakcije otapalom. Elektronska konfiguracija lantana je  $[\text{Xe}]5d^16s^2$  i pripada elementima d-bloka, a svrstava se u f-blok na temelju fizikalnih i kemijskih svojstava koji odgovaraju elementima koji sadrže elektrone u f-ljusci. Lantan ima najveći ionski radijus kao što ga čini drugim najreaktivnijim lantanoidom nakon europija. Na zraku pri sobnoj temperaturi lako oksidira pri čemu nastaje lantanov oksid  $\text{La}_2\text{O}_3$ , a kako bi se spriječila oksidacija čuva se u mineralnom ulju. Svi spojevi lantana javljaju se u oksidacijskom stanju +3. Ima drugu najnižu temperaturu tališta od 920 °C nakon europija čije je talište 826 °C, a izdvaja se od ostalih lantanoida po tome što ne sadrži elektrone u 4f ljusci, te je zbog toga vrlo slabo paramagnetičan. Sam po sebi ne pokazuje svojstvo luminescencije, ali se često dodaje kao stabilizator zahvaljujući dobrim optičkim svojstvima.<sup>29,30</sup>

Najvažnija primjena lantana je u petrokemijskoj industriji gdje se koristi kao aditiv katalizatorima na bazi zeolita pri katalitičkom krekiranju nafte. Osim u petrokemijskoj industriji, lantan i spojevi lantana pronalaze široku primjenu u svakodnevnom životu. Primjerice, dodavanje lantana staklu poboljšava njegovu refrakciju i smanjuje disperziju svjetlosti, čineći ga idealnim za izradu optičkih leća visoke kvalitete koje se koriste u kamerama, teleskopima i mikroskopima. Koristi se i u proizvodnji optičkih vlakana koje se koriste u telekomunikaciji, NiMH baterija koje se koriste u automobilima s hibridnim pogonom i mnogim drugim industrijama.<sup>26</sup>

### 2.2.2. Europij

Europij je metal atomskog broja 63, otkriven od strane Lecoq de Boisbaudrana 1890. godine. Boisbaudran je proučavajući samarij i gadolinij uočio spektralne linije koje pripadaju europiju, a pripisuju mu se i otkrića gadolinija 1880. i disprozija 1886. Otkriće europija 1901. godine potvrdio je Eugene Anatole Demarcay izdvajanjem od ostalih REE u relativno čistom obliku, dajući mu ime prema Europi. Radi se od najreaktivnijem elementu skupine lantanoida koji lako oksidira na zraku i zapaljiv je pri temperaturama između 150 i 180 °C te se mora čuvati u inertnim uvjetima. Također, europij ima najniže talište i gustoću kao i mogućnost stvaranja

spojeva u oksidacijskom stanju +2 kao posljedica stabilne polupopunjene 4f ljuske u  $[\text{Xe}]4f^7 6s^2$  elektronskoj konfiguraciji.<sup>29,31</sup>

Pokazuje svojstva paramagnetičnosti i luminescencije koja mu omogućuju primjenu u laserima, televizijskim ekranima i monitorima gdje stvara crvenu i plavu boju, fluorescentnim svjetilkama, nuklearnim elektranama za apsorpciju neutrona u kontrolnim šipkama nuklearnih reaktora i mnogim drugim. Zanimljivo je i da se koristi za zaštitu protiv krivotvorenja novčanica eura. Dodaje se sigurnosnim tintama za provjeru autentičnosti novčanicama koje izložene UV zračenju pokazuju luminescenciju europija karakteristične crvene boje, značajke koju je vrlo teško replicirati.<sup>26,31</sup>

### 2.2.3. Gadolinij

Gadolinij je metal atomskog broja 64 kojeg je 1880. otkrio Jean Charles de Marignac, a 1886. godine izolirao Lecoq de Boisbaudran. Ime je dobio prema rudi gadolinit koju nosi ime Johana Gadolina. Gadolinij je relativno stabilan na suhom zraku, a u prisutnosti vlage prekriven je površinskim slojem oksida. Ispod Curie temperature od 20 °C posjeduje svojstvo feromagnetičnosti, dok je iznad te temperature paramagnetičan. Zahvaljujući svojstvu paramagnetičnosti, najvažniju primjenu pronalazi u medicini kao kontrastno sredstvo za oslikavanje magnetskom rezonancijom (MRI). Gadolinij ima najveću moć apsorpcije elektrona od svih elemenata u periodnom sustavu elemenata stoga se nerijetko koristi u nuklearnim reaktorima. Primjenjuje se i u metalurgiji, gdje čak i pri vrlo niskim koncentracijama, znatno poboljšava svojstva otpornosti na oksidaciju željeza, kroma i sličnih metala pri visokim temperaturama. Smatra se da će u budućnosti upravo gadolinij revolucionirati sustave za hlađenje kao posljedica magnetokalorijskog učinka. Smješten u snažno magnetsko polje metal se zagrije, a uklanjanjem magnetskog polja gadolinij se hladi na temperaturu nižu od početne što povećava energetske učinkovitost.<sup>26,29,32</sup>

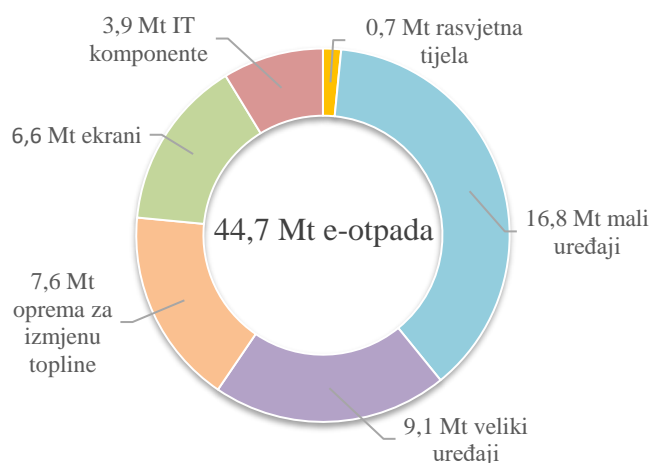
#### 2.2.4. Disprozij

Disprozij je metal atomskog broja 66 otkriven 1886. godine odvajanjem od holmijevog oksida nakon 30 pokušaja Boisbaudrana koji mu je nakon zahtjevnog zadatka ime dao prema grčkoj riječi *dysprositos* koja znači teško dobiven. U prirodi se ne javlja samostalno te je u čistom obliku izoliran pomoću ionske izmjene tek 1950. godine. Relativno je stabilan na suhom zraku pri sobnoj temperaturi. Primjenjuje se u proizvodnji lasera, komercijalnih rasvjetnih tijela, sustava za pohranu podataka, a često se primjenjuje i u nuklearnim reaktorima kao posljedica svojstva apsorpcije neutrona. Jedan je od elemenata s najizraženijim magnetskim svojstvima koji posjeduje svojstvo feromagnetičnosti pri Curie temperaturi od  $-182,7\text{ }^{\circ}\text{C}$ .<sup>33</sup> Primjenjuje se u proizvodnji permanentnih NdFeB magneta kojima se dodatkom disprozija poboljšavaju svojstva otpornosti na visoke temperature i mogućnost demagnetizacije, a koriste se pri proizvodnji električnih vozila. Očekuje se povećana potražnja disprozija budući da se koristi za proizvodnju komponenti električnih auta, turbina na vjetar i solarnih panela.<sup>26</sup> Zbog važnosti disprozija u proizvodnji obnovljivih izvora energije, nalazi se na vrhu piramide elemenata s potencijalnim rizikom nabave te je nužno razviti inovativne metode za njegovu remedijaciju i očuvanje.<sup>2</sup>



### 2.2.5. Metode uklanjanja lantanoida iz okoliša

Porast upotrebe lantanoida u industriji negativno djeluju na okoliš kao posljedica nepravilnog zbrinjavanja elektroničkog otpada. Elektronički otpad podrazumijeva staru elektroniku poput pametnih telefona, kompjutera, LCD ekrana, velikih kućanskih uređaja poput hladnjaka, perilica, sušilica i sličnih uređaja. 2016. godine zabilježeno je ukupno 44,7 megatona elektroničkog otpada što odgovara 6,1 kilogramu otpada po stanovniku. Zabilježeno je da je moguće reciklirati do 99% REE iz fluorescentnih svjetiljki, magnetna, NiMH baterija i mobilnih telefona. Iako se recikliranje snažno potiče, u svijetu je zastupljeno manje od 1% kao posljedica nedovoljno razvijenih metoda i zahtjevnog razdvajanja.



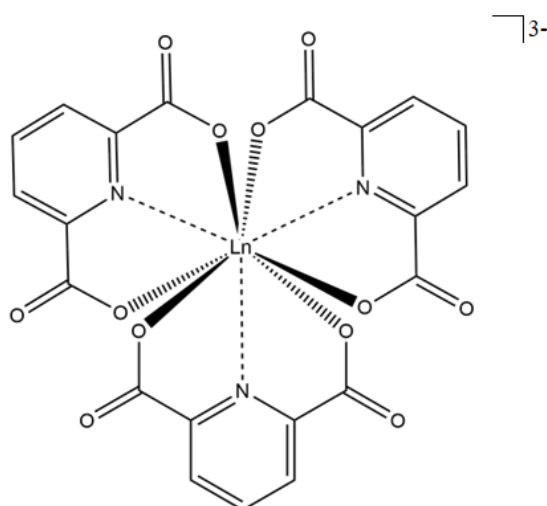
Slika 10. Grafički prikaz sastava i količine elektroničkog otpada u svijetu (prevedeno i prilagođeno prema ref. 2)

Negativan utjecaj na okoliš i ograničene zalihe u Europi zahtijevaju razvoj inovativnih metoda za remedijaciju lantanoida iz elektroničkog otpada i otpadnih voda. Metode koje su pokazale zadovoljavajuću učinkovitost u ove svrhe su metoda ekstrakcije tekuće-tekuće (LLE) i ekstrakcija na čvrstoj fazi (SPE). U ekstrakciji tekuće-tekuće dolazi do raspodjele tvari između dvije tekuće faze (vodena ili organska otapala) koje se ne miješaju. Ova vrsta ekstrakcije češće se koristi u industriji, međutim ima značajan broj nedostataka poput nemogućnosti ekstrakcije polarnih tvari, sklonost stvaranju emulzija, prisutnosti onečišćenja u konačnom produktu, i mnogih drugih. Učinkovitost ekstrakcije, selektivnosti i čistoća produkta viša je za ekstrakciju na čvrstoj fazi kao posljedica velike specifične površine i boljeg kontakte REE s vodenom

fazom. Upotrebom sorbensa prilikom ekstrakcije na čvrstoj fazi dodatno se povećava učinkovitosti ekstrakcije. U tu svrhu testirani su razni nanomaterijali poput polimernih nosača, ugljikovih nanokompozita i nanočestica s naglaskom na one koje posjeduju magnetska svojstva.<sup>2</sup>

Sorpcija lantanoida na čvrsti nosač metoda je visoke učinkovitosti uklanjanja koja je jednostavna za postavljanje i upravljanje i ne zahtijeva velike troškove održavanja. Učinkovitost uklanjanja ovisi o vrsti sorbensa i metalnog iona kao i o sljedećim eksperimentalnim parametrima: pH sustava, temperatura, količina sorbensa, početna koncentracija lantanoida, brzina miješanja i prisutnost drugih metalnih iona. Jedan od najuspješnijih nanomaterijala za remedijaciju lantanoida su nanočestice s magnetskim svojstvima budući da se mogu primjenom vanjskog magnetskog polja usmjeriti i izdvojiti iz vodenog medija. Najjednostavniji sustavi te vrste sastoje se od nanočestica željeza funkcionaliziranih s kelirajućim sredstvima za teške metale poput poliakrilne i humične kiseline.

U ovom radu predlaže se upotreba piridin-2,6-dikarboksilne kiseline (dipikolinska kiselina, PDCA) kao svojstvo za funkcionalizaciju čestica nZVI prekrivanjem površine. Dipikolinska kiselina stvara stabilne komplekse s elementima iz skupine lantanoida. PDCA je tridentatni ligand koji kation lantanoida koordinira preko šest atoma kisika i tri atoma ugljika tako da nastaje stabilni  $[\text{Ln}(\text{PDCA})_3]^{3-}$  kompleks (Slika 11.).



Slika 11. Struktura kompleksa lantanoida i piridin-2,6-dikarboksilne kiseline kemijske formule  $[\text{Ln}(\text{PDCA})_3]^{3-}$

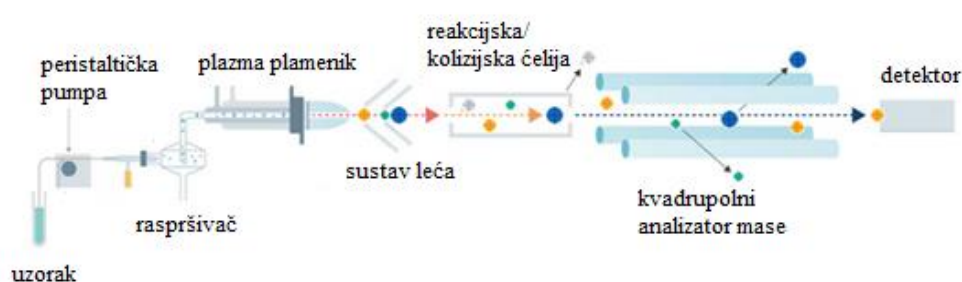
Dipikolinska kiselina najčešće se koristi za uklanjanje teških i radioaktivnih metala, a istražuje se mogućnost primjene za remedijaciju lantanoida.<sup>4</sup> Najčešće su zabilježene nanočestice zlata funkcionalizirane s PDCA. Primjerice, Lai i suradnici razvili su osjetljivu i selektivnu kolorimetrijsku metodu za detekciju iona žive funkcionalizacijom zlatnih nanočestica papainom i dipikolinskom kiselinom.<sup>34</sup> Funkcionalizacija čestica nZVI dipikolinskom kiselinom u procesu je istraživanja. Rončević i suradnici bilježe selektivnu sorpciju Cu, Cr i V iona u vodenom mediju koristeći čestice nZVI funkcionalizirane s PDCA pri razvoju metode za uklanjanje teških metala (Cd, Cr, Co, Cu, Ni, V i Zn). Špoljarić i suradnici bilježe veću koloidnu stabilnost i dulje vrijeme sedimentacije, ali manju učinkovitost uklanjanja metil crvenog pri upotrebi nZVI sustava čestica modificiranog s PDCA i vezanog u poroznu biopolimernu matricu polilaktične kiseline.<sup>35</sup>

## 2.3. Metode karakterizacije

### 2.3.1. Spektrometrija masa uz induktivno spregnutu plazmu

Spektrometrija masa uz induktivno spregnutu plazmu (ICP-MS) analitička je metoda visoke preciznosti koja ima mogućnost detekcije elemenata u tragovima pri vrlo niskim koncentracijama. Detekcijske granice nalaze se u ppb području, a moguće je detektirati koncentracije i do nekoliko ppt. Metoda je brza, jednostavna, precizna i selektivna te nudi mogućnost multikomponentne analize. Više od 90% elemenata u periodnom sustavu može se odrediti pomoću ICP-MS uz iznimku vodika i helija čija je masa premala za detekciju, argona, dušika i kisika koji se javljaju kao pozadinske smetnje zbog visoke koncentracije u zraku i plazmi, te fluora i neona koji nemaju mogućnost ionizacije u plazmi.<sup>36</sup>

Metoda se koristi za kvantitativnu analizu otopina uzoraka, a moguća je analiza i čvrstih i plinovitih uzoraka. Otopina uzorka unosi se u raspršivač kapilaram pomoću peristaltičke pumpe pri čemu nastaje aerosol. Kapljice prevelikog promjera otječu u spremnik za otpad, dok se fini aerosol unosi u plazmu. Plazma je vodljiva plinovita smjesa koja sadrži relativno visoke koncentracije kationa i elektrona, temperature između 6000 i 10 000 K. Za emisijske analize najčešće se koristi plazma argona koja postiže temperature do 10 000 K. Pri unosu uzorka u plazmu dolazi do desolvatacije, atomizacije i ionizacije uzorka pri čemu nastaje smjesa atoma, iona i molekula. Sustav leća fokusira snop pozitivno nabijenih iona koje uvodi u kolizijsku odnosno reakcijsku ćeliju. Reakcijska ćelija koristi reaktivne plinove poput vodika, amonijaka i kisika koji selektivno reagiraju s interferencijama, a kolizijska nereaktivne plinove poput helija koji osiguravaju veći broj sudara s poliatomnim vrstama koje kao posljedica sudara gube kinetičku energiju. Jednostruko nabijeni ioni ulaze u kvadrupolni analizator masa gdje dolazi do odvajanja iona na temelju omjera mase i naboja  $m/z$ . Ionima s  $m/z$  različitim od analita destabilizira se putanja, dok ioni analita održavaju stabilnu putanju i padaju na točno određeno mjesto na detektoru koji daje podatak o koncentraciji određenog izotopa atoma na temelju podataka dobivenih kalibracijom.<sup>22,36</sup>



Slika 12. Shematski prikaz masenog spektrometra uz induktivno spregnutu plazmu (prevedeno i prilagođeno prema ref. 31)

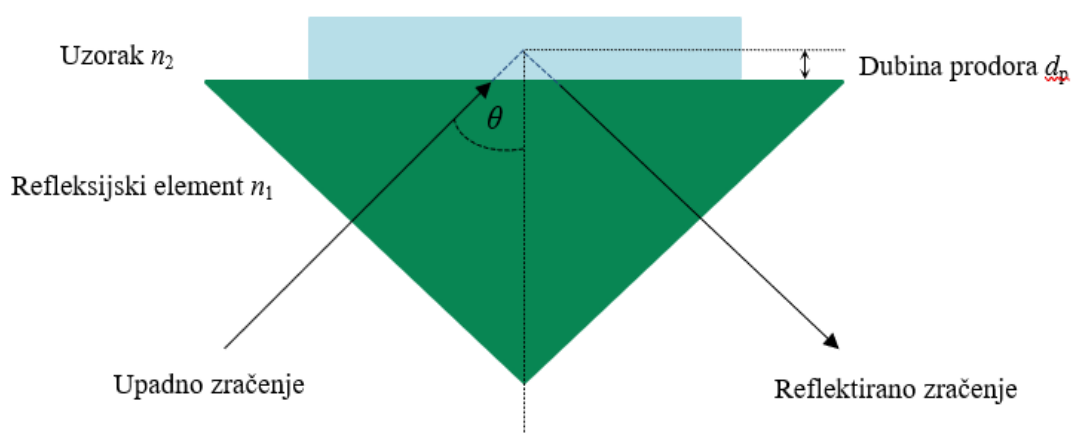
Spektrometrijom masa uz induktivno spregnutu plazmu moguća je i kvalitativna analiza sprezanjem sustava s kromatografskim tehnikama poput tekućinske kromatografije visoke djelotvornosti i plinske kromatografije. Moguća je i direktna analiza tvari u čvrstom stanju sprezanjem sustava s laserskom ablacijom. Značajnu prednost ICP-MS nad optičkim metodama predstavljaju jednostavniji spektri što je posebno važno pri analizi uzoraka koji sadrže metale rijetkih zemalja i druge teške metale poput željeza koji imaju velik broj emisijskih linija i time vrlo kompleksan emisijski spektar. Razlog tomu je velika moć razlučivanja ( $10^4$ ) i manji utjecaj interferencija. Također, ICP-MS ima niske detekcijske granice koje u nekim slučajevima postižu osjetljiviju analizu i od elektrotermalne atomske apsorpcijske spektrometrije (ETAAS).<sup>32</sup>

### 2.3.2. Infracrvena spektroskopija

Infracrvena spektroskopija (IR) jedna je od najvažnijih analitičkih metoda današnjice zbog svoje sposobnosti da daje informacije o vrstama funkcionalnih skupina u molekuli. Radi se o široko je primjenjivoj eksperimentalnoj metodi koja se može koristiti za kvalitativnu analizu tekućina, krutina, pasti, praha, filmova i mnogih drugih oblika uzoraka. Proučava interakciju tvari s elektromagnetskim zračenjem u IR području koje obuhvaća valne brojeve između 14000 i  $40\text{ cm}^{-1}$ . Molekula će apsorbirati IR zračenje ako tijekom vibracije dolazi do promjene dipolnog momenta. U tom slučaju dolazi do pojave karakterističnih vibracijskih vrpca u IR spektru koje karakteriziraju intenzitet, položaj i širina. Vibracije se dijele na vibracije istezanja i deformacijske vibracije. Vibracije istezanja podrazumijevaju promjenu duljine veze, a mogu biti simetrične i asimetrične. Deformacijske vibracije podrazumijevaju promjenu kuta između

veza što uključuje striženje, zibanje, klaćenje i uvijanje za jednostavne skupine i deformacije izvan i u ravnini za složenije skupine.

Tehnike spektroskopije IR dijele se prema mjerenom signalu na transmisijsku, prigušenu totalnu, zrcalnu i difuznu refleksiju, te emisijsku i fotoakustičnu spektroskopiju. Tehnika se odabire prema svrsi istraživanja i svojstvima uzorka. U ovom diplomskom radu korištena je tehnika prigušene totalne refleksije (eng. *attenuated total reflectance*, ATR) koja se temelji na fenomenu totalne unutarnje refleksije. Metoda ne zahtjeva pripremu uzorka, moguća je direktna analiza uzoraka u tekućem, čvrstom i plinovitom agregatnom stanju i pogodna je za mjerenje debljih slojeva i uzoraka koji jako apsorbiraju zračenje. Uzorak se smješta na refleksijski element sa svojstvima niske topljivosti u vodi i visokog indeksa loma, a to su najčešće cinkov selenid, germanij ili talijev jodid. Zraka upadnog zračenja prodire iza reflektirajuće površine u uzorak u direktnom dodiru s refleksijskim elementom. Kada je kut upada zrake na granici između uzorka i refleksijskog elementa veći od kritičnog kuta, javlja se fenomen totalne unutarnje refleksije koja omogućuje prodiranje upadnog zračenja u uzorak. Dolazi do apsorpcije odgovarajućih valnih duljina pri kojima intenzitet zračenja slabi, reflektirano zračenje je prigušeno i dobiva se karakteristični IR apsorpcijski spektar uzorka.<sup>37</sup>



Slika 13. Shematski prikaz prigušene totalne refleksije

## § 3. EKSPERIMENTALNI DIO

### 3.1. Kemikalije

- Željezov(III) klorid heksahidrat,  $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$
- Natrijev borhidrid,  $\text{NaBH}_4$
- Piridin-2,6-dikarboksilna kiselina (dipikolinska kiselina, PDCA)
- Natrijev hidroksid,  $\text{NaOH}$
- Etanol,  $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$
- Natrijev alginat
- Kalcijev klorid,  $\text{CaCl}_2$
- Dušična kiselina,  $\text{HNO}_3$ , 65%-tna
- Standardna monoelementna otopina lantana  $\gamma = 1000 \mu\text{g L}^{-1}$
- Standardna monoelementna otopina disprozija  $\gamma = 1000 \mu\text{g L}^{-1}$
- Standardna monoelementna otopina europija  $\gamma = 1000 \mu\text{g L}^{-1}$
- Standardna monoelementna otopina gadolinija  $\gamma = 1000 \mu\text{g L}^{-1}$
- Destilirana deionizirana voda

### 3.2. Instrumentacija

- Analitička vaga (Mettler-Toledo)
- Termostatirana kupelj (Lauda)
- Ultrazvučna kupelj
- Magnetska miješalica
- pH metar (Mettler-Toledo)
- Orbitalna tresilica
- Spektrometar mase uz induktivno spregnutu plazmu Agilent 7900
- Spektrometar FT-IR Nicolet iS50
- Automatske pipete

### 3.3. Sinteza nanočestica

#### 3.3.1. Sinteza nanočestica željeza

Neutralne nanočestice željeza dobivene su redukcijom željeza(III) u vodenoj otopini željezova(III) klorida heksahidrata natrijevim borhidridom pri 5, 25 i 35 °C i atmosferskom tlaku.

Vodena otopina željeza(III) pripravljena je otapanjem 6,8 g željezova(III) klorida heksahidrata u 680 mL deionizirane destilirane vode. Vodena otopina natrijeva borhidrida pripravljena je otapanjem 5,4 g u 680 mL deionizirane destilirane vode. Čaša s vodenom otopinom željeza(III) stavljena je u termostatiranu kupelj. Uz stalno miješanje pri konstantnoj temperaturi dodana je vodena otopina  $\text{NaBH}_4$  kap po kap do pojave tamnosivog taloga. Nakon pojave taloga dodan je ostatak vodene otopine  $\text{NaBH}_4$ , a reakcijska smjesa se nastavila miješati 30 minuta. Reakcijska posuda stavljena je na magnet pri čemu su se istaložile nanočestice željeza na dno posude. Matičnica je dekantirana, a nanočestice ispirane malim obrocima etanola nekoliko puta te pohranjene u zatvorene plastične spremnike do vrha napunjene etanolom.



Slika 14. Reakcijska posuda s istaloženim nanočesticama željeza (lijevo) i nanočestice željeza pohranjene u spremnike do vrha napunjene etanolom (desno)



### 3.3.2. *Sinteza nanočestica željeza modificiranih piridin-2,6-dikarboksilnom kiselinom*

Neutralne nanočestice željeza dobivene su redukcijom željeza(III) u lužnatoj vodenoj otopini željezova(III) klorida heksahidrata natrijevim borhidridom uz dodatak vodene otopine piridin-2,6-dikarboksilne kiseline tako da je omjer Fe:PDCA jednak molarnom omjeru 2:1. Reakcija je provedena pri 5, 25 i 35 °C i atmosferskom tlaku.

Vodena otopina željeza(III) pripravljena je otapanjem 4 g željezova(III) klorida heksahidrata u 400 mL deionizirane destilirane vode. Otopina natrijeva borhidrida pripravljena je otapanjem 2,8 g u 360 mL deionizirane destilirane vode. Otopini NaBH<sub>4</sub> dodana je 10%-tna vodena otopina natrijeva hidroksida pripravljena otapanjem 4 g NaOH u 40 mL destilirane deionizirane vode. Vodena otopina piridin-2,6-dikarboksilne kiseline pripravljena je otapanjem 1,6 g u 600 mL deionizirane destilirane vode. Čaša s vodenom otopinom željeza(III) stavljena je u termostatiranu kupelj. Uz stalno miješanje pri konstantnoj temperaturi dodana je vodena otopina NaBH<sub>4</sub> kap po kap do pojave tamnosivog taloga. Nakon pojave taloga istovremeno je dodan ostatak lužnate vodene otopine NaBH<sub>4</sub> i vodena otopina PDCA. Reakcijska smjesa se nastavila miješati 10 minuta. Modificirane nanočestice željeza talože na dno reakcijske posude pomoću magneta. Matičnica je dekantirana, a nanočestice ispirane etanolom nekoliko puta te pohranjene na 24 sata u zatvorene plastične cilindre do vrha napunjene etanolom.

### 3.4. **Inkapsulacija nanočestica**

Nanočestice željeza dobivene pri 25 °C i atmosferskom tlaku inkapsulirane su u alginatni hidrogel kapanjem smjese nanočestica i vodene otopine natrijeva alginata u vodenu otopinu kalcijeva klorida.

Vodena otopina natrijeva alginata pripravljena je otapanjem 3 g u 150 mL deionizirane destilirane vode uz upotrebu ultrazvučne kupelji 90 minuta pri 30 °C. Nanočestice dobivene pri 25 °C sušene su na zraku. Vodenoj otopini natrijeva alginata dodano je 600 mg osušenih nanočestica koja je zatim stavljena na ultrazvučnu kupelj na nekoliko minuta pri čemu je nastala suspenzija. Vodena otopina kalcijeva klorida pripravljena je otapanjem 14,4 g krutine u 480 mL deionizirane destilirane vode te je podijeljena u 24 čaše tako da je u svakoj 20 g vodene otopine. Čaše su stavljene na magnetsku miješalicu, te im je automatskom pipetom kap po kap dodano 5 mL prethodno dobivene suspenzije nanočestica u natrijevom alginatu. Pri kontaktu suspenzije s otopinom kalcijevog klorida nastaju crne kuglice nanočestica inkapsuliranih u

kalciјevom alginatu. Dobivene kuglice više puta su ispirane deioniziranom destiliranom vodom, zatim etanolom te pohranjene na 24 sata u plastičnim cilindrima do vrha napunjenih etanolom (Slika 15.).



Slika 15. Inkapsulirane nanočestice željeza neposredno nakon inkapsulacije (lijevo) i nakon 24h pohrane u plastičnom spremniku s etanolom (desno)

### 3.5. Priprava otopina

#### 3.5.1. Priprava standardnih otopina lantanoida

Standardne otopine za ispitivanje sorpcije lantanoida na neutralne i funkcionalizirane inkapsulirane nanočestice željeza pripremljene su razrjeđivanjem standardnih otopina lantanoida (La, Dy, Eu, Gd) za ICP-MS ( $\gamma = 1000$  ppm). Za svaki element pripremljeno je šest monoelementnih standardnih otopina sljedećih koncentracija: 1,0, 5,0, 10,0, 20,0, 50,0 i 100,0 ppm. Pripremljene su i standardne otopine smjese lantanoida sljedećih koncentracija: 10,0, 20,0, 50,0 i 100,0 ppm. Otopine su pripremljene u odmjernim tikvicama od 50,0 mL pipetiranjem odgovarajućih alikvota standardnih otopina lantanoida za ICP-MS. Odmjerne tikvice nadopunjene su deioniziranom destiliranom vodom do oznake nakon umjeravanja pH otopine u rasponu od 7 do 9 dodatkom vodene otopine NaOH ( $c = 1 \text{ mol dm}^{-3}$ ).

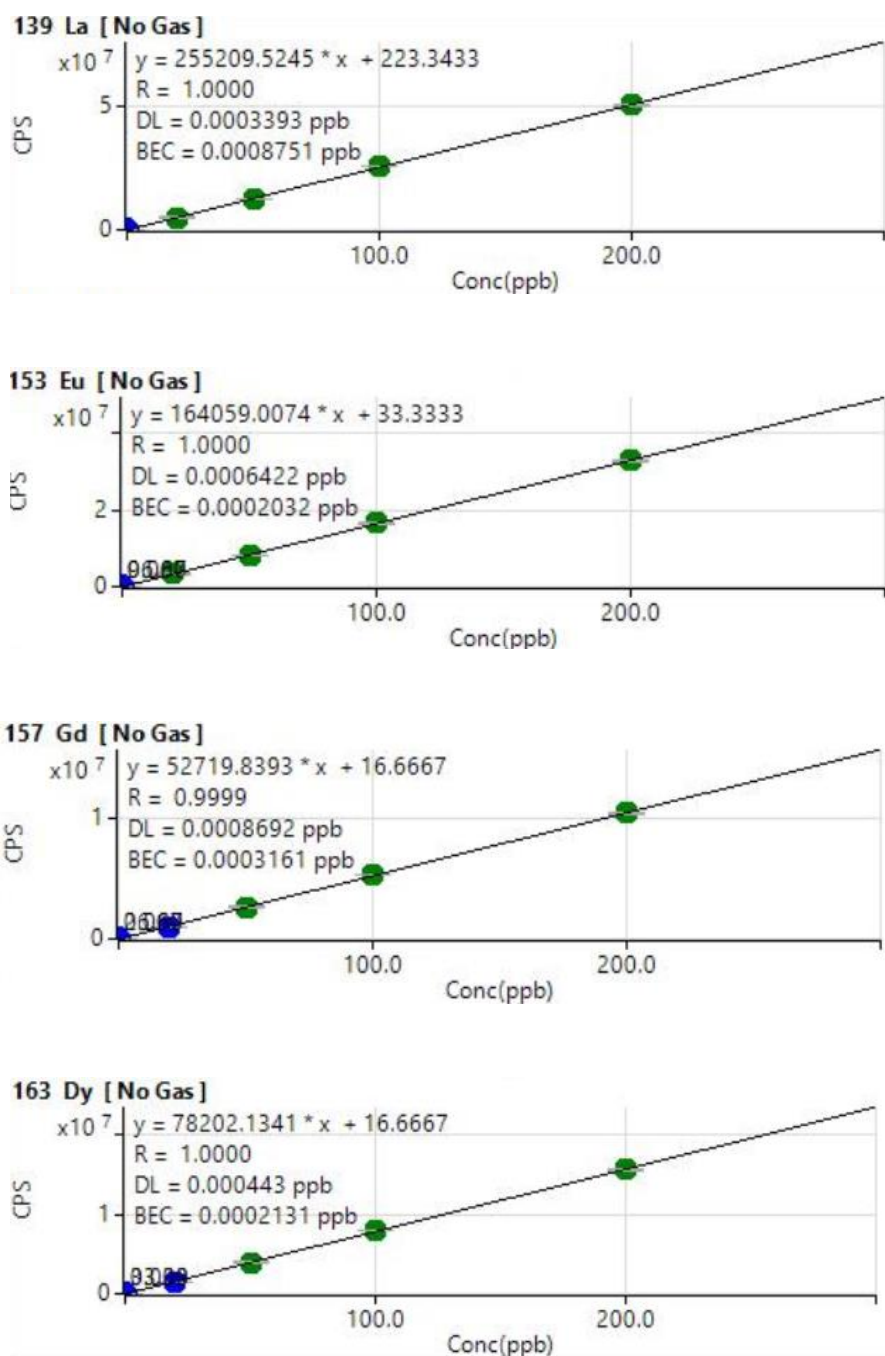
#### 3.5.2. Sorpcija lantanoida na inkapsuliranim nanočesticama željeza

Inkapsulirane nanočestice željeza odvojene su od etanola filtracijom preko Buchnerovog lijevka i stavljene u suhi plastični cilindar. Nanočesticama su dodane standardne otopine lantanoida, a zatvoreni plastični cilindar stavljen je u orbitalnu tresilicu na sat vremena. Po završetku sorpcije, otpipetiran je 1 mL matičnice u epruvetu uz dodatak 9 mL spektralno čiste 1%-tne otopine dušične kiseline.

### 3.6. Mjerni postupci

#### 3.6.1. Spektrometrija masa uz induktivno spregnutu plazmu

Linearnost odziva instrumenta određena je pomoću četiri kalibracijske otopine analitičkih koncentracija 20,0, 50,0, 100,0 i 200,0 ppm koje su dobivene razrjeđivanjem standardnih vodenih otopina za ICP-MS. Mjereni su intenziteti signala za izotope  $^{139}\text{La}$ ,  $^{153}\text{Eu}$ ,  $^{157}\text{Gd}$  i  $^{163}\text{Dy}$  u ovisnosti o koncentraciji kalibracijskih otopina za svaki element. Na Slici 16 prikazane su dobivene jednadžbe pravca i odgovarajući koeficijent korelacije  $R$ .



Slika 16. Kalibracijske krivulje intenziteta signala izotopa  $^{139}\text{La}$ ,  $^{153}\text{Eu}$ ,  $^{157}\text{Gd}$  i  $^{163}\text{Dy}$  u ovisnosti o koncentraciji kalibracijskih otopina

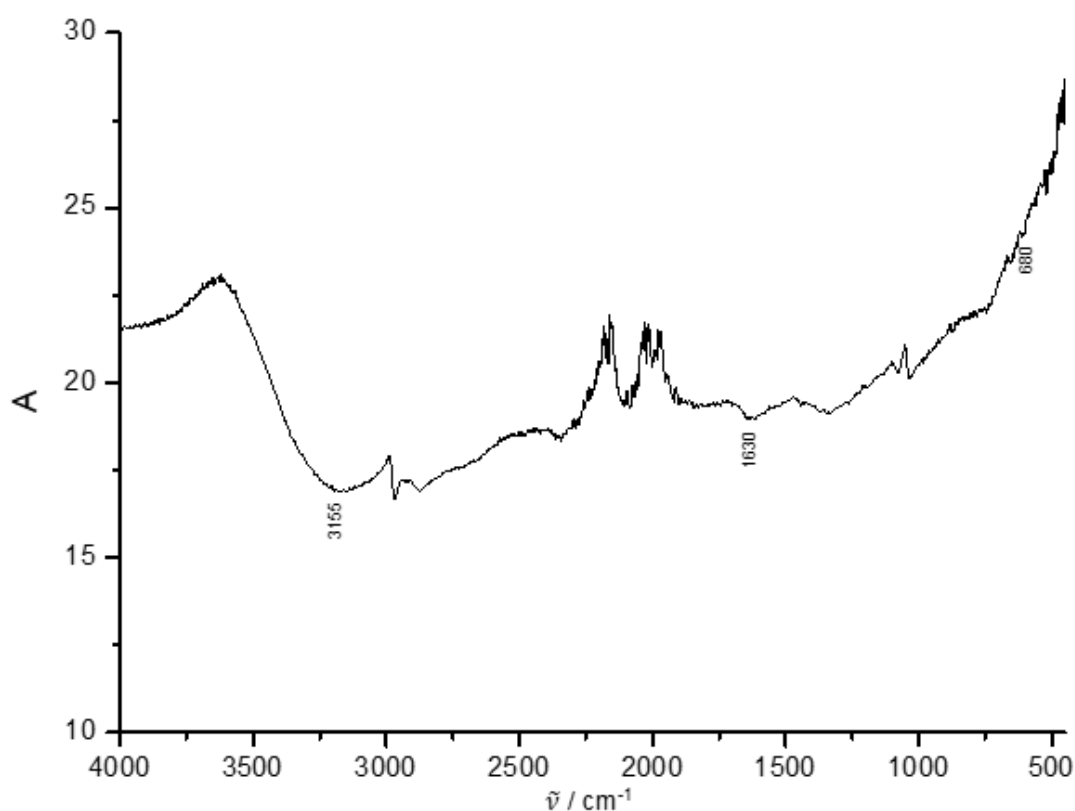
### 3.6.2. Infracrvena spektroskopija

Strukturalna karakterizacija provedena je metodom spektroskopije FT-IR. Uzorak nije bilo potrebno prethodno pripravljeti, već su nanočestice neposredno prije mjerenja osušene te postavljene na površinu ATR kristala.

## § 4. REZULTATI I RASPRAVA

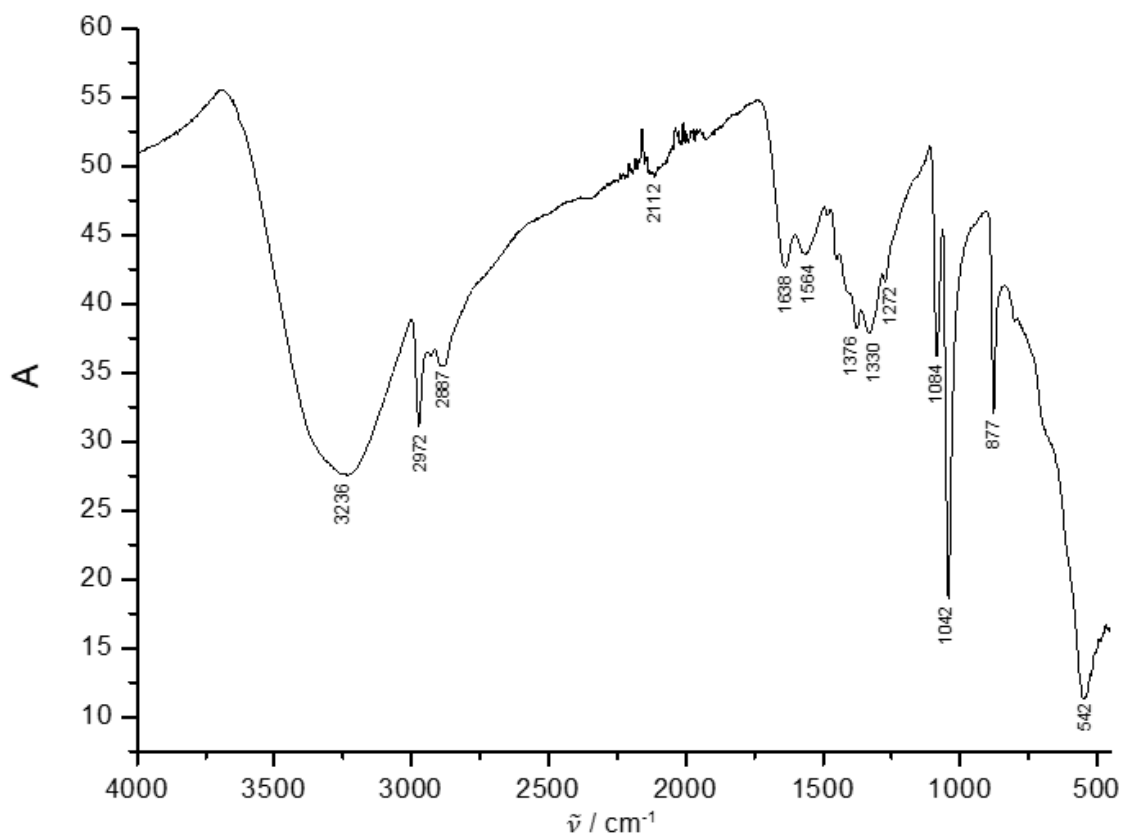
### 4.1. Karakterizacija nanočestica

Tehnikom prigušene totalne refleksije (ATR) dobiveni su spektri neutralnih nanočestica željeza i nanočestica željeza funkcionaliziranih dipikolinskom kiselinom.



Slika 17. FT-IR spektar neutralnih nanočestica željeza

IR-FT spektar neutralnih nanočestica željeza pokazuje tri karakteristične vrpce: vrpcu pri 3155  $\text{cm}^{-1}$  koja odgovara istezanju OH skupine u  $\text{FeOOH}$ , vrpcu pri 1630  $\text{cm}^{-1}$  koja odgovara istezanju  $\text{C}=\text{O}$  veze ugljikovog dioksida i vrpcu pri 680  $\text{cm}^{-1}$  koja odgovara istezanju  $\text{Fe}-\text{O}$  veze.



Slika 18. FT-IR spektar nanočestica željeza modificiranih dipikolinskom kiselinom

Spektar FT-IR nanočestica željeza modificiranih dipikolinskom kiselinom sadrži karakteristične vrpce koje su asignirane u Tablici 1 u usporedbi s odgovarajućom literaturom.<sup>38</sup> Na temelju asigniranih vrpce uočava se intenzivnija vrpca istezanja karbonilne skupine i vrpce deformacije hidroksilne skupine koje odgovara karboksilnoj skupini dipikolinske kiseline. Prisutan je i velik broj vrpce koji odgovara istezanju i deformaciji aromatskog prstena koje nisu prisutne u IR spektru neutralnih nanočestica. Na temelju IR spektara neutralnih i modificiranih nanočestica moguće je utvrditi prisutnost dipikolinske kiseline i uspješnu funkcionalizaciju neutralnih nanočestica željeza.

Tablica 1. Asignacija FT-IR spektra čestica modificiranih dipikolinskom kiselinom

$\tilde{\nu} / \text{cm}^{-1}$	Asignacija
3236	$\nu(\text{OH})$ (FeOOH)
2971 2887	$\nu(\text{CH})$ (aromatski)
1638	$\nu(\text{C}=\text{O})$
1564	$\nu(\text{C}-\text{C}), \nu(\text{C}=\text{N})$
1376 1330	istezanje prstena
1272	$\delta(\text{C}-\text{C}), \delta(\text{CH})$
1084	$\delta(\text{C}-\text{O}), \delta(\text{C}-\text{C})$ (aromatski)
1042	$\nu(\text{C}-\text{C})$ (aromatski)
877	$\delta(\text{CH})$
542	$\delta(\text{OH})$

## 4.2. Učinkovitost sorpcije lantanoida

Sorpcija lantana, europija, gadolinija i disprozija provedena je neutralnim i funkcionaliziranim nanočesticama željeza inkapsuliranim u alginatni hidrogel. Učinkovitost sorpcije ispitana je metodom spektrometrije masa uz induktivno spregnutu plazmu (ICP-MS). Analizom standardne otopine nakon sorpcije određena je koncentracija zaostalog elementa u otopini. Učinkovitost sorpcije dobiva se kao omjer masene koncentracije zaostalih elemenata i početne masene koncentracije, a izražava u obliku postotka gdje 100% označuje potpunu sorpciju elementa.

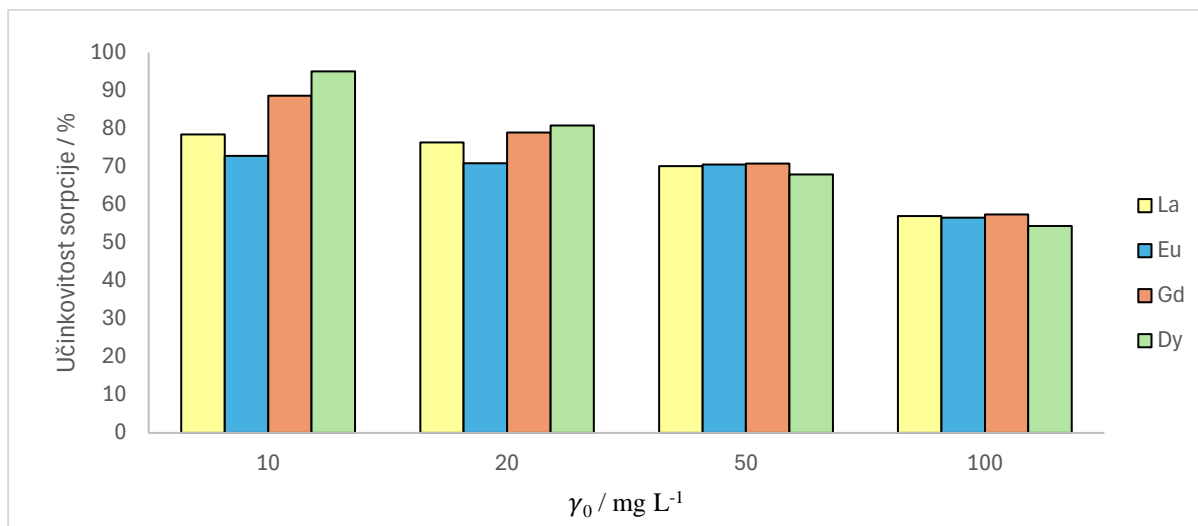
### 4.2.1. Sorpcija lantanoida neutralnim česticama nZVI inkapsuliranim u alginatni hidrogel

Sorpcija lantanoida neutralnim česticama nZVI inkapsuliranim u alginatni hidrogel provedena je analizom zasebnih standardnih otopina elemenata i analizom smjese standardnih otopina elemenata. Rezultati se prikazuju u tablici koja prikazuje početne vrijednosti masene koncentracije elementa  $\gamma_0$ , masene koncentracije elemenata nakon sorpcije  $\gamma$  i učinkovitost sorpcije pojedinačnih standardnih otopina elemenata. Tablica 2 prikazuje vrijednosti početne masene koncentracije  $\gamma_0$  i masene koncentracije elemenata  $\gamma$  otopina nakon 60 minuta sorpcije. Na Slici 19 grafički su prikazani podatci učinkovitosti sorpcije. Tablice koje sadržavaju podatke o vrijednostima učinkovitosti sorpcije nalaze se u Dodatku.

Tablica 2. Masene koncentracije elemenata nakon sorpcije inkapsuliranim neutralnim česticama nZVI nakon 60 minuta

$\gamma_0 / \text{mg L}^{-1}$	$\gamma(\text{La}) / \text{mg L}^{-1}$	$\gamma(\text{Eu}) / \text{mg L}^{-1}$	$\gamma(\text{Gd}) / \text{mg L}^{-1}$	$\gamma(\text{Dy}) / \text{mg L}^{-1}$
10,0	2,157	2,715	1,135	0,496
20,0	4,734	5,818	4,202	3,838
50,0	14,925	14,710	14,615	16,010
100,0	42,950	43,450	42,610	41,640





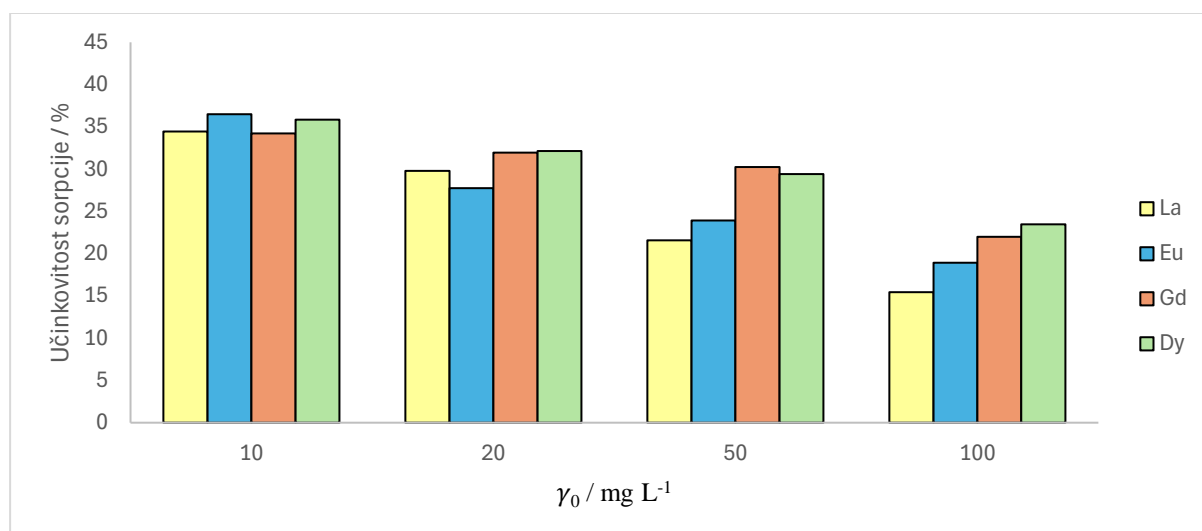
Slika 19. Grafički prikaz učinkovitosti sorpcije pojedinačnih otopina elemenata neutralnim česticama nZVI nakon 60 minuta

Neutralne nanočestice inkapsulirane u alginatnom hidrogelu pokazuju visoku učinkovitost sorpcije pojedinačnih elemenata iz skupine lantanoida pri koncentracijama od 1,0 i 5,0 mg L<sup>-1</sup> gdje dostiže vrijednosti između 98 i 100%, što znači da su elementi gotovo u potpunosti uklonjeni iz otopine. Pri koncentraciji od 10 mg L<sup>-1</sup> najveću učinkovitost sorpcije od 95%, sustav postiže pri sorpciji disprozija. Porastom koncentracije elemenata vidljiv je pad učinkovitosti sorpcije koja je i dalje relativno visoka te u svim slučajevima prelazi vrijednost od 56%. Najučinkovitija je sorpcija disprozija, zatim gadolinija, lantana i naposljetku europija. Učinkovitost sorpcije lantanoida neutralnim česticama nZVI inkapsuliranim u kalcijevom alginatu u monoelementnoj otopini postižu vrijednosti između 57 i 79% za sorpciju lantana, 57 i 73% za sorpciju europija, 57 i 89% za sorpciju gadolinija i između 58 i 95% za sorpciju disprozija

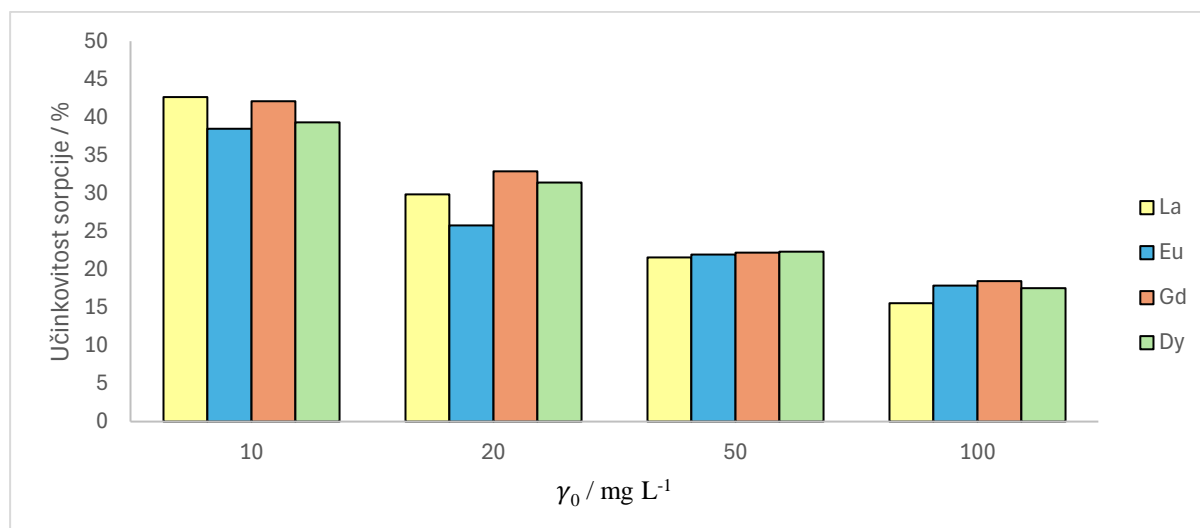
Ispitana je i učinkovitost sorpcije elemenata u smjesi standardne otopine elemenata pri četiri masene koncentracije. Uzorci standardne otopine elemenata uzeti su nakon 30 i 60 minuta. Tablica 3 prikazuje vrijednosti početne masene koncentracije  $\gamma_0$  i masene koncentracije elemenata  $\gamma$  u smjesi pri određenom vremenu  $t$ . Na Slici 20 grafički su prikazani podatci učinkovitosti sorpcije nakon 30 minuta, a na Slici 21 nakon 60 minuta. Tablice koje sadržavaju podatke o vrijednostima učinkovitosti sorpcije nalaze se u Dodatku.

Tablica 3. Masene koncentracije elemenata nakon sorpcije smjese inkapsuliranim neutralnim česticama nZVI nakon 30 i 60 minuta

		$\gamma / \text{mg L}^{-1}$			
$\gamma_0 / \text{mg L}^{-1}$		La	Eu	Gd	Dy
$t = 30 \text{ min}$	10,0	6,555	6,349	6,577	6,416
	20,0	14,042	14,450	13,610	13,570
	50,0	39,210	38,030	34,880	35,295
	100,0	84,560	81,060	78,020	76,550
$t = 60 \text{ min}$	10,0	5,736	6,150	5,788	6,066
	20,0	14,026	14,840	13,418	13,716
	50,0	39,210	39,030	38,890	38,830
	100,0	84,460	82,120	81,540	82,460



Slika 20. Grafički prikaz učinkovitosti sorpcije elemenata u smjesi neutralnim česticama nZVI nakon 30 minuta



Slika 21. Grafički prikaz učinkovitosti sorpcije elemenata u smjesi neutralnim česticama nZVI nakon 60 minuta

Analiza otopine nakon sorpcije smjese elemenata pokazuje niže vrijednosti učinkovitosti sorpcije u usporedbi s pojedinačnim otopinama. Nakon 30 minuta sorpcije, najviša učinkovitost sorpcije odgovara europiju pri vrijednosti od 36% pri 10,0 mg L<sup>-1</sup>. Porastom koncentracije otopine primjetan je pad u učinkovitosti sorpcije. Prosječni interval učinkovitosti sorpcije nakon 30 minuta iznosi 35 do 20%. Učinkovitost sorpcije lantanoida neutralnim česticama nZVI inkapsuliranim u kalcijevom alginatu nakon 30 minuta sorpcije u otopini smjese elemenata postižu vrijednosti između 15 i 35% za sorpciju lantana, 18 i 37% za sorpciju europija, 21 i 35% za sorpciju gadolinija i između 23 i 36% za sorpciju disprozija.

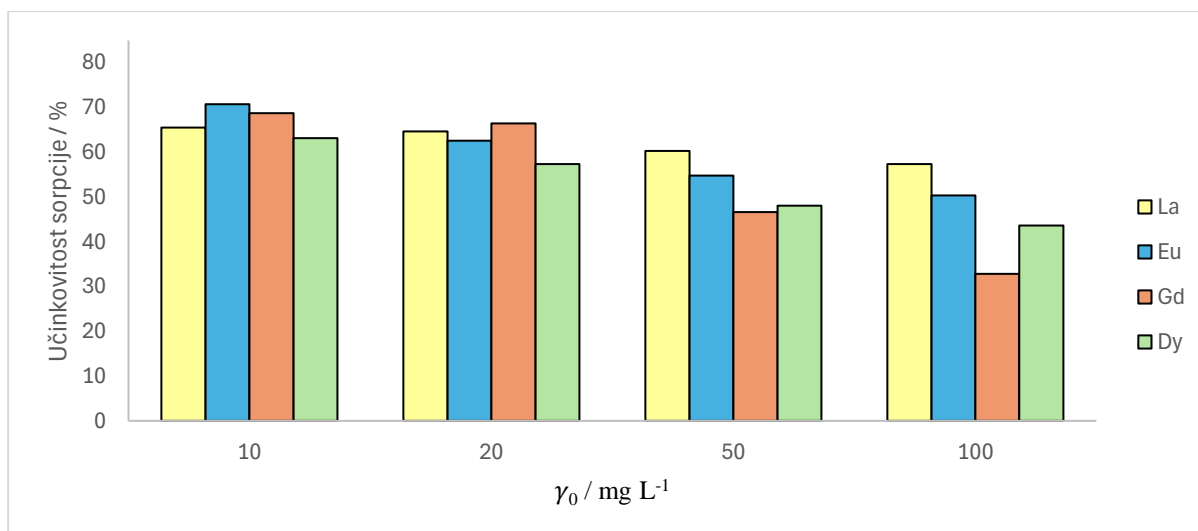
Analizom otopine nakon 60 minuta uočava se porast učinkovitosti sorpcije u odnosu na rezultate nakon 30 minuta. Najviša učinkovitost sorpcije za sve elemente javlja se pri masenoj koncentraciji 10,0 mg L<sup>-1</sup>, a postiže vrijednosti između 38 i 43%. Učinkovitost sorpcije lantanoida neutralnim česticama nZVI inkapsuliranim u kalcijevom alginatu nakon 60 minuta sorpcije u otopini smjese elemenata postižu vrijednosti između 15 i 43% za sorpciju lantana, 18 i 39% za sorpciju europija, 18 i 43% za sorpciju gadolinija i između 17 i 40% za sorpciju disprozija.

### 4.3. Učinkovitost sorpcije lantanoida na inkapsuliranim česticama nZVI funkcionaliziranim piridin-2,6-dikarboksilnom kiselinom

Sorpcija lantana, europija, gadolinija i disprozija provedena je nanočesticama željeza koje su funkcionalizirane piridin-2,6-dikarboksilnom kiselinom u omjeru Fe:PDCA = 2:1 i inkapsulirane u alginatni hidrogel. Učinkovitost sorpcije funkcionaliziranim česticama nZVI ispitana je na isti način kao i neutralnim česticama nZVI. Tablica 4 prikazuje vrijednosti početne masene koncentracije  $\gamma_0$  i masene koncentracije elemenata  $\gamma$  nakon sorpcije. Učinkovitost sorpcije elemenata nakon 60 minuta prikazana je grafički na Slici 22.

Tablica 4. Masene koncentracije elemenata nakon sorpcije inkapsuliranim PDCA modificiranim česticama nZVI nakon 60 minuta

$\gamma_0 / \text{mg L}^{-1}$	$\gamma(\text{La}) / \text{mg L}^{-1}$	$\gamma(\text{Eu}) / \text{mg L}^{-1}$	$\gamma(\text{Gd}) / \text{mg L}^{-1}$	$\gamma(\text{Dy}) / \text{mg L}^{-1}$
10,0	3,449	2,924	3,126	3,682
20,0	7,064	7,474	6,710	8,520
50,0	19,855	22,590	26,690	25,965
100,0	42,600	49,660	67,130	56,360



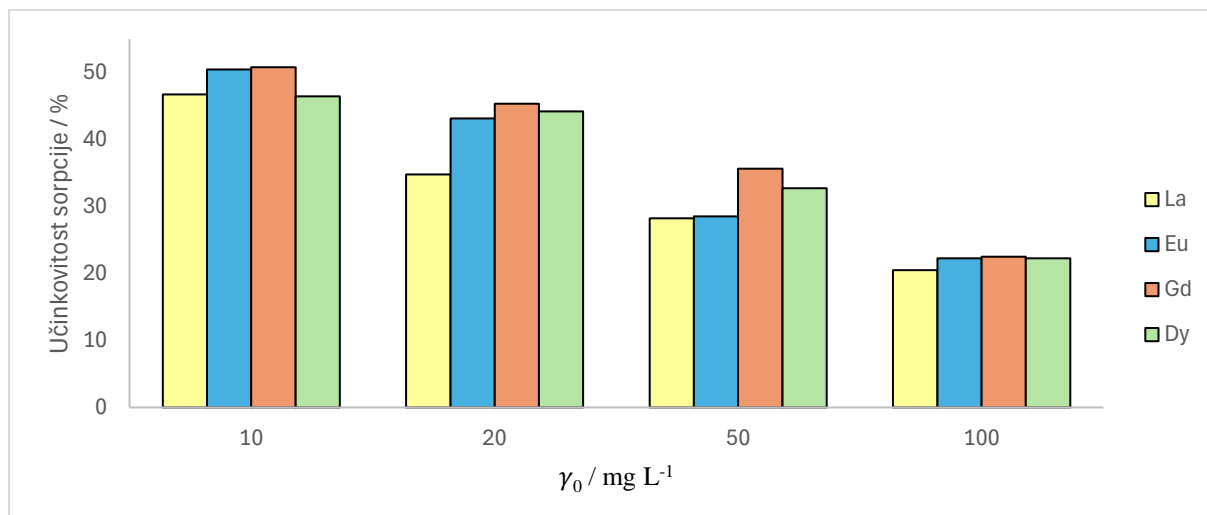
Slika 22. Grafički prikaz učinkovitosti sorpcije elemenata funkcionaliziranim česticama nZVI nakon 60 minuta

Nanočestice funkcionalizirane piridin-2,6-dikarboksilnom kiselinom i inkapsulirane u alginatnom hidrogelu pokazuju visoku učinkovitost sorpcije lantana, europija, gadolinija i disprozija pri koncentracijama 1,0 i 5,0 mg L<sup>-1</sup> gdje postiže vrijednosti između 98 i 100%. Porastom masene koncentracije dolazi smanjenja učinkovitosti sorpcije. Najveća učinkovitost, uočava se pri sorpciji otopine europija koncentracije 10 mg L<sup>-1</sup> gdje postiže vrijednost od 71%. Učinkovitost sorpcije lantanoida modificiranim česticama nZVI inkapsuliranim u kalcijevom alginatu u monoelementnoj otopini postižu vrijednosti između 57 i 66% za sorpciju lantana, 22 i 51% za sorpciju europija, 22 i 51% za sorpciju gadolinija i između 22 i 47% za sorpciju disprozija.

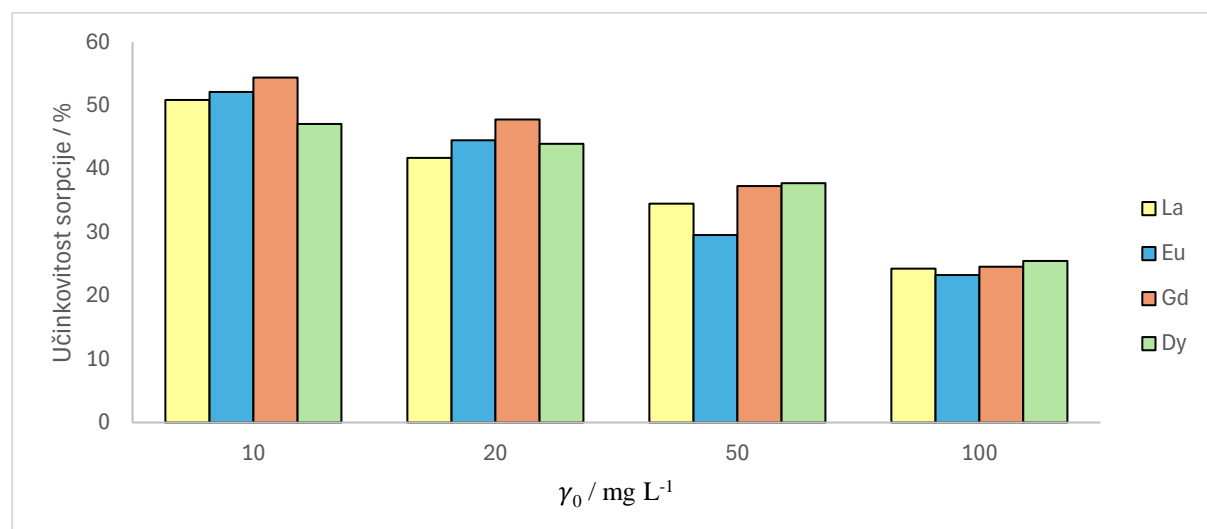
U Tablici 5 prikazane su vrijednosti početne masene koncentracije  $\gamma_0$  i masene koncentracije elemenata  $\gamma$  u smjesi pri određenom vremenu  $t$ . Na Slici 23 grafički su prikazani podatci učinkovitosti sorpcije nakon 30 minuta, a na Slici 24 nakon 60 minuta. Tablice koje sadržavaju podatke o vrijednostima učinkovitosti sorpcije nalaze se u Dodatku.

Tablica 5. Masene koncentracije elemenata nakon sorpcije smjese inkapsuliranim PDCA modificiranim česticama nZVI nakon 30 i 60 minuta

		$\gamma / \text{mg L}^{-1}$			
	$\gamma_0 / \text{mg L}^{-1}$	La	Eu	Gd	Dy
$t = 30 \text{ min}$	10,0	5,325	4,952	4,921	5,355
	20,0	13,038	11,368	10,930	11,154
	50,0	35,870	35,720	32,175	33,635
	100,0	79,480	77,720	77,470	77,750
$t = 60 \text{ min}$	10,0	4,91	4,784	4,56	5,29
	20,0	11,65	11,10	10,44	11,21
	50,0	32,74	35,22	31,36	31,13
	100,0	75,74	76,72	75,44	74,51



Slika 23. Grafički prikaz učinkovitosti sorpcije elemenata funkcionaliziranim česticama nZVI nakon 30 minuta



Slika 24. Grafički prikaz učinkovitosti sorpcije elemenata funkcionaliziranim česticama nZVI nakon 60 minuta

Sorpcijom smjese elemenata pomoću sustava nanočestica željeza funkcionaliziranih PDCA inkapsuliranih u alginatnom gelu nakon 30 minuta vidljiva je povećana učinkovitost sorpcije u odnosu na neutralne nanočestice željeza. U ovom slučaju učinkovitost postiže vrijednosti sorpcije u rasponu od 46 i 51%, dok je s neutralnim nanočesticama najviša vrijednost iznosila 36%. Učinkovitost sorpcije lantanoida neutralnim česticama nZVI inkapsuliranim u kalcijevom alginatu nakon 30 minuta sorpcije u otopini smjese elemenata postižu vrijednosti između 20 i 47% za sorpciju lantana, 22 i 51% za sorpciju europija, 22 i 51% za sorpciju gadolinija i između 22 i 47% za sorpciju disprozija.

Nakon 60 minuta sorpcije funkcionaliziranim česticama nZVI učinkovitost je i dalje najviša pri  $10,0 \text{ mg L}^{-1}$  gdje postiže vrijednosti između 47 i 55%. Učinkovitost sorpcije lantanoida neutralnim česticama nZVI inkapsuliranim u kalcijevom alginatu nakon 60 minuta sorpcije u otopini smjese elemenata postižu vrijednosti između 24 i 51% za sorpciju lantana, 23 i 53% za sorpciju europija, 24 i 55% za sorpciju gadolinija i između 25 i 48% za sorpciju disprozija.

Za razliku od neutralnih nanočestica željeza koje nakon 60 minuta sorpcije otopine smjese lantanoida postižu vrijednosti između 38 i 43%, uočen je značajan porast učinkovitosti prilikom upotrebe funkcionaliziranih čestica nZVI. Funkcionalizirane inkapsulirane nanočestice efikasnije su pri sorpciji smjese lantanoida za prosječnu vrijednost od 12%, dok neutralne inkapsulirane nanočestice pokazuju veću učinkovitost prilikom sorpcije pojedinačnih elemenata za prosječnu vrijednost od 15%.

## § 5. ZAKLJUČAK

Neutralne nanočestice željeza (nZVI) i piridin-2,6-dikarboksilnom kiselinom funkcionalizirane nanočestice željeza u omjeru Fe:PDCA = 2:1 sintetizirane su metodom redukcije s natrijevim borhidridom i zatim karakterizirane FT-IR metodom pomoću tehnike prigušene totalne refleksije. Uspješnost funkcionalizacije neutralnih nanočestica piridin-2,6-dikarboksilnom kiselinom potvrđena je asignacijom spektara dobivenih spektroskopijom FT-IR. Obje vrste nanočestica korištene su za sorpciju iona iz pojedinačnih otopina i otopina smjese iona lantana, europija, gadolinija i disprozija pri različitim početnim koncentracijama. Učinkovitost sorpcije analizirana je spektrometrijom masa uz induktivno spregnutu plazmu (ICP-MS). Obje vrste nanočestica pokazuju visoku učinkovitost sorpcije pri niskim koncentracijama (97-100%). Uočen je pad učinkovitosti sorpcije porastom masene koncentracije. Neutralne čestice nZVI pokazuju veću učinkovitost sorpcije iona iz pojedinačnih otopina (>57%), a funkcionalizirane čestice nZVI pokazuju veću učinkovitost sorpcije iona iz smjese (47-55%).



---

## § 6. POPIS OZNAKA, KATICA I SIMBOLA (prema potrebi)

ATR – attenuated total reflectance

CRM – critical raw materials

EZVI – emulsified nanoscale zero valent iron

ICP-MS – inductively coupled plasma – mass spectrometry

MRI – magnetic resonance imaging

nZVI – nano zero valent iron

REE – rare earth element

SEM – scanning electron microscopy

## § 7. LITERATURNI IZVORI

1. A. Galdames, L. Ruiz-Rubio, M. Orueta, M. Sánchez-Arzalluz, J.L. Vilas-Vilela, *Int. J. Environ. Res. Public Health*, **17** (2020), 5817-5839.
2. C. E. D. Cardoso, J. C. Almeida, C. B. Lopes, T. Trindade, C. Vale, and E. Pereira, *Nanomaterials*, **9**, (2019), 814-849.
3. J. Adusei-Gyamfi, Victor Acha, *RSC Adv.*, **6** (2016) 91025-91044.
4. S. Rončević, I. Nemet, V. Zagorec, A. Selmani, *New J. Chem.*, **44** (2020), 17840-17848.
5. T. Paszinski, M. Krebsz, *Nanomaterials*, **10** (2020), 917-954.
6. Y. Khan, H. Sadia, S.Z.A. Shah, M.N. Khan, A.A. Shah, N. Ullah, M. F. Ullah, H. Bibi, O.T. Bafakeeh, N.B. Khader, S.M. Eldin, B.M. Fahdi, M.I. Khan, *Catalysts*, **12** (2022), 1386-1413.
7. W. Yan, H. Lien, B.E. Koel, W. Zhang, *Environ. Sci.: Processes Impacts*, **15** (2013), 63-77.
8. H. Lu, S. Tang, G. Yun, H. Li, Y. Zhang, R. Qiao, W. Li, *Biosensors* (2020), *10*(11), 165-199.
9. H.M. Fahmy, F.M. Mohamed, M.H. Marqouz, A.B. El-Din Mustafa, A.M. Alsoudi, O.A. Ali, M.A. Mohamed, F.A. Mahmoud, *BioNanoScience*, **8** (2018), 491-503.
10. P. Wang, F. Fu, T Liu, *Chemosphere*, **285** (2021), 131435-131450.
11. M. Liu, Y. Ye, L. Xu, T. Gao, A. Zhong, Z. Song, *Nanomaterials*, **12** (2023), 2830-2863.
12. D.S. Ken, A. Sinha, *Environ. Nanotechnol. Monit. Manage.*, **14** (2020), 100344-100364.
13. D. O'Carroll, B. Sleep, M. Krol, H. Boparai, C. Kocur, *Adv. Water Resour.*, **51** (2013), 104-122.
14. M. Zhang, Y. Dong, S. Gao, P. Cai, J. Dong, *Chemosphere*, **223**, (2019), 375-382.
15. W. Ming Ng, J. Kang Lim, *Colloids Interface Sci. Commun.*, **46** (2022)
16. M. Stefaniuk, P. Oleszczuk, Y. Sik Ok, *Chem. Eng. J.*, **287** (2016), 618-632
17. E. Salama, M. Samy, H. Shokry, G. El-Subruiti, A. El-Sharkawy, H. Hamad, M. Elkady, **12**, (2022), 22443-22462.
18. M. S. Ruiz-Mora, R. Alfaro-Cuevas-Villanueva, V. Martínez-Miranda, O. Hernández-Cristóbal, and R. Cortés-Martínez, *Water Supply*, **22** (2022). 2896-2914.

19. I. P. S. Fernando, W. Lee, E. J. Han, G. Ahn, *Chem. Eng. J.* **391** (2020), 123823-123878.
20. W. Song, X. Su, D. A. Gregory, W. Li, Z. Cai, and X. Zhao, *Nanomaterials*, **8** (2018), 907-920.
21. A.N. Bezbaruah, S. Krajangpan, B.J. Chisholm, E. Khan, J.J. Elorza Bermudez, *J. Hazard. Mater.*, **166**, (2009), 1339-1343.
22. K. Yi, Z. Fan, J. Tang, A. Chen, J. Shao, L. Peng, Q. Zeng, S. Luo, *Colloids Surf. B Biointerfaces*, **171** (2018), 233-240.
23. W. Ming Ng, J. Kang Lim, *Colloids Interface Sci. Commun.*, **46** (2022)
24. P.W. Atkins, T.L. Overton, J.P. Rourke, M.T. Weller, F.A. Armstrong, *Shriver and Atkins' Inorganic Chemistry*, Oxford University Press, 2010.
25. C.E. Housecroft, A.G. Sharpe, *Inorganic Chemistry*, Pearson Education Limited, 2008.
26. W. Leal Filho, R. Kotter, P. G. Özuyar, I. R. Abubakar, J. H. Pires Eustachio, and N. R. Matandirotya, *Sustainability*, **15**, (2023), 1919-1937.
27. G. Gunn, *Critical Metals Handbook*, John Wiley&Sons, Ltd, 2014.
28. [https://single-market-economy.ec.europa.eu/sectors/raw-materials/areas-specific-interest/critical-raw-materials\\_en](https://single-market-economy.ec.europa.eu/sectors/raw-materials/areas-specific-interest/critical-raw-materials_en) (pristupljeno 6.8.2024.)
29. W.M. Haynes, D.R. Lide, T.J. Bruno, *CRC Handbook of Chemistry and Physics*, CRC Press, 2014.
30. <https://en.wikipedia.org/wiki/Lanthanum> (pristupljeno 11.8.2024.)
31. <https://en.wikipedia.org/wiki/Europium> (pristupljeno 11.8.2024.)
32. <https://hr.wikipedia.org/wiki/Gadolinij> (pristupljeno 11.8.2024.)
33. <https://en.wikipedia.org/wiki/Dysprosium> (pristupljeno 11.8.2024.)
34. C. Lai, L. Qin, G. Zeng, Y. Liu, D. Huang, C. Zhang, P. Xu, M. Cheng, X. Qin, and M. Wang, *RSC Adv.*, **6**, (2016), 3259-3267.
35. A. Špoljarić, A. Bafti, E. Vidović, *J. Environ. Chem. Eng.*, **12**, (2024), 113537-113552.
36. <https://www.shimadzu.com/an/service-support/technical-support/inductively-coupled-plasma-mass-spectrometry/overview/what-is-icp-ms.html> (pristupljeno 5.8.2024.)
37. B. Stuart, *Infrared spectroscopy: Fundamentals and applications*, John Wiley&Sons, Ltd, 2004.
38. K. McCann, J. Laane, *J. Mol. Struc.*, **890**, (2008), 346-358.

## § 8. DODATAK

D1. Učinkovitost sorpcije elemenata neutralnim inkapsuliranim česticama nZVI nakon 60 minuta pri odgovarajućim početnim masenim koncentracijama

$\gamma_0 / \text{mg L}^{-1}$	Učinkovitost sorpcije / %			
	La	Eu	Gd	Dy
10,0	78,43	72,85	88,66	95,04
20,0	76,33	70,91	78,99	80,81
50,0	70,15	67,58	70,77	67,98
100,0	57,05	56,55	57,39	58,36

D2. Učinkovitost sorpcije smjese elemenata inkapsuliranim neutralnim česticama nZVI nakon 30 i 60 minuta pri odgovarajućim početnim masenim koncentracijama

	$\gamma_0 / \text{mg L}^{-1}$	Učinkovitost sorpcije / %			
		La	Eu	Gd	Dy
$t = 30 \text{ min}$	10,0	34,45	36,51	34,23	35,84
	20,0	29,79	27,75	31,95	32,15
	50,0	21,58	23,94	30,24	29,41
	100,0	15,44	18,94	21,98	23,45
$t = 60 \text{ min}$	10,0	42,64	38,5	42,12	39,34
	20,0	29,87	25,8	32,91	31,42
	50,0	21,58	21,94	22,22	22,34
	100,0	15,54	17,88	18,46	17,54

D3. Učinkovitost sorpcije elemenata inkapsuliranim PDCA funkcionaliziranim česticama nZVI nakon 60 minuta pri odgovarajućim masenim koncentracijama

$\gamma_0 / \text{mg L}^{-1}$	Učinkovitost sorpcije / %			
	La	Eu	Gd	Dy
10,0	65,51	70,76	68,74	63,18
20,0	64,68	62,63	66,45	57,4
50,0	60,29	54,82	46,62	48,07
100,0	57,4	50,34	32,87	43,64

D4. Učinkovitost sorpcije smjese elemenata inkapsuliranim PDCA funkcionaliziranim česticama nZVI nakon 30 minuta pri odgovarajućim masenim koncentracijama

	$\gamma_0 / \text{mg L}^{-1}$	Učinkovitost sorpcije / %			
		La	Eu	Gd	Dy
$t = 30 \text{ min}$	10,0	46,75	50,48	50,79	46,45
	20,0	34,81	43,16	45,35	44,23
	50,0	28,26	28,56	35,65	32,73
	100,0	20,52	22,28	22,53	22,25
$t = 60 \text{ min}$	10,0	50,91	52,16	54,40	47,10
	20,0	41,75	44,50	47,81	43,95
	50,0	34,52	29,56	37,28	37,74
	100,0	24,26	23,28	24,56	25,49

## § 9. ŽIVOTOPIS

### Osobni podatci

Ime i prezime: Karla Bogdan

Datum rođenja: 10.10.1999.

Mjesto rođenja: Osijek

### Obrazovanje

2006.–2014. Osnovna škola Frana Krste Frankopana, Osijek

2014.–2018. Srednja škola II. gimnazija Osijek

2018.–2022. Preddiplomski studij kemije, Prirodoslovno-matematički fakultet Zagreb

2022.–2024. Diplomski studij kemije, Prirodoslovno-matematički fakultet Zagreb

2024. Erasmus+ stručna praksa, LCC-CNRS Toulouse

### Sudjelovanja u popularizaciji znanosti

2022. Women in Science

2022. Znanstvene Čarolije

2023. Smotra Sveučilišta

2019. i 2023. Dan i noć na PMF-u

### Sudjelovanje na znanstvenim skupovima

1. K. Bogdan, I. Nemet, N. Ilić, ICP-MS in the analysis of lanthanide ions sorption on calcium alginate encapsulated iron nanoparticles, 2. Symposium on analytical atomic spectrometry: Book of abstracts / Rončević, Sanda; Nemet, Ivan; Marcuš, Bernardo, Zagreb: Croatian Chemical Society, 2024. str. 17, Zagreb, 2024.