

# Određivanje odabranih fizikalno-kemijskih značajki vodenih suspenzija Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>

---

Jagić, Karla

Master's thesis / Diplomski rad

2018

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:217:142303>

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

Download date / Datum preuzimanja: **2024-07-19**



Repository / Repozitorij:

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





Sveučilište u Zagrebu  
PRIRODOSLOVNO-MATEMATIČKI FAKULTET  
Kemijski odsjek

Karla Jagić

# **Određivanje odabranih fizikalno-kemijskih značajki vodenih suspenzija $\text{Al}_2\text{O}_3$**

## **Diplomski rad**

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

Zagreb, 2018.



Ovaj diplomski rad izrađen je u Zavodu za analitičku kemiju Kemijskog odsjeka  
Prirodoslovno-matematičkog fakulteta Sveučilišta u Zagrebu pod mentorstvom  
izv. prof. dr. sc. Sande Rončević.

Diplomski rad izrađen je u okviru projekta Hrvatske zaklade za znanost pod nazivom  
Napredna monolitna i kompozitna keramika za zaštitu od trošenja i korozije - WECOR  
(IP-2016-06-6000).



## **Zahvale**

Zahvaljujem se mentorici izv. prof. dr. sc. Sandi Rončević na susretljivosti, znanstvenim i stručnim savjetima, strpljenu i razumijevanju tijekom izrade ovog diplomskog rada.

Veliku zahvalu iskazujem svojoj obitelji i prijateljima na bezuvjetnoj podršci za vrijeme studiranja i izrade ovog diplomskog rada.



# Sadržaj

|   |                |
|---|----------------|
| SAŽETAK.....  | IX             |
| ABSTRACT .....  | XI             |
| <b>§ 1. UVOD.....</b>   | <b>1</b>       |
| <b>§ 2. LITERATURNI PREGLED .....</b>   | <b>2</b>       |
| <b>2.1. Keramika .....</b>  | <b>2</b>       |
| 2.1.1. Keramika izvedena iz aluminijevog oksida.....  | 2              |
| 2.1.2. Određivanje rijetkih elemenata u prahu aluminijeva oksida.....                         | 3              |
| <b>2.2. Priprema stabilne suspenzije .....</b>  | <b>4</b>       |
| 2.2.1. Elektrostatska stabilizacija suspenzija.....   | 7              |
| 2.2.2. Sterička stabilizacija suspenzija .....  | 9              |
| <b>2.3. Zeta potencijal.....</b>  | <b>11</b>      |
| <b>2.4. Dinamičko raspršenje svjetlosti (DLS).....</b>  | <b>12</b>      |
| 2.4.1. Faktori koji utječu na dinamičko raspršenje svjetlosti .....                           | 13             |
| <b>2.5. Atomska emisijska spektrometrija uz induktivno spregnutu plazmu .....</b>             | <b>13</b>      |
| <b>§ 3. EKSPERIMENTALNI DIO .....</b>   | <b>17</b>      |
| <b>3.1. Popis kemikalija .....</b>  | <b>17</b>      |
| <b>3.2. Instrumentacija .....</b>   | <b>18</b>      |
| <b>3.3. Postupci i mjerenja .....</b>   | <b>20</b>      |
| 3.3.1. Priprava otopina za mjerenje zeta potencijala i veličine čestica.....                  | 20             |
| 3.3.2. Priprava otopina za ICP mjerenja.....  | 23             |
| 3.3.3. Priprava multielementnih standardnih otopina i izrada kalibracijskog pravca.....       | 23             |
| 3.3.4. Parametri metode AES-ICP .....   | 24             |
| <b>§ 4. REZULTATI I RASPRAVA .....</b>  | <b>25</b>      |
| <b>4.1. Rezultati mjerenja zeta potencijala suspenzija Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.....</b>   | <b>25</b>      |
| <b>4.2. Rezultati mjerenja veličine čestica u suspenziji Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.....</b> | <b>28</b>      |
| <b>4.3. Analiza elementnog sastava suspenzija Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> .....</b>           | <b>30</b>      |
| <b>§ 5. ZAKLJUČAK .....</b>   | <b>34</b>      |
| <b>§ 6. LITERATURNI IZVORI.....</b>   | <b>36</b>      |
| <b>§ 7. ŽIVOTOPIS .....</b>   | <b>XXXVIII</b> |







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

Diplomski rad

## SAŽETAK

Određivanje odabranih fizikalno-kemijskih značajki vodenih suspenzija  $\text{Al}_2\text{O}_3$

Karla Jagić

Stabilnost suspenzije aluminijevog oksida je jedan od temeljnih zahtjeva u optimizaciji fizikalno-kemijskih svojstava sustava za dobivanje naprednih keramika. Za dobivanje stabilne suspenzije koriste se razna dispergirajuća sredstva. Mjerenjem zeta potencijala ispitana je stabilnost vodene suspenzije aluminijevog oksida uz prisutnost limunske kiseline, te tirona kao dispergirajućih sredstava. Na temelju dobivenih rezultata mjerenja  $\zeta$  potencijala 0,01 %-tne w/v  $\text{Al}_2\text{O}_3$  suspenzije uz dodatak različitog udjela limunske kiseline utvrđena je najveća stabilnost uz dodatak 0,3 %-tne limunske kiseline. U ispitivanom nizu različitih udjela dodatka tirona, najveća stabilnost suspenzije  $\text{Al}_2\text{O}_3$  bila je uz dodatak 0,5 %-tnog tirona. Određena je veličina čestica u svakom od ispitivanih sustava koja korelira s rezultatima mjerenja zeta potencijala. Čistoća suspenzija analizirana je metodom atomske emisijske spektrometrije uz induktivno spregnutu plazmu (ICP-AES). Određivanjem sastava suspenzija aluminijevog oksida dobiven je uvid u sadržaj elemenata: Al, B, Ba, Ca, Cd, Co, Cr, Cu, Fe, Mg, Mn, Na, Ni, Pb, Sr, Zn, Ag i K. Iz sastava otopina nakon filtriranja suspenzije utvrđeno je da su otopine visoke čistoće te da uz oba ispitivana disperzanta ne dolazi do kemijskih reakcija koje bi znatno utjecale na otpuštanje aluminijevih iona u otopinu.

(37 stranica, 15 slika, 8 tablica, 34 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:  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , ICP-AES, limunska kiselina, tiron, veličina čestica, zeta potencijal

Mentor: Izv. prof. dr. sc. Sanda Rončević

Ocjenitelji:

1. Izv. prof. dr. sc. Sanda Rončević
  2. Prof. dr. sc. Davor Kovačević
  3. Prof. dr. sc. Biserka Prugovečki
- Zamjena: Izv. prof. dr. sc. Iva Juranović Cindrić

Datum diplomskog ispita: 12. srpnja 2018.





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

Diploma Thesis

## ABSTRACT

Determination of selected physicochemical characteristics of aqueous alumina suspensions

Karla Jagić

Stability of alumina suspension is one of the fundamental requirements in optimizing the physicochemical properties during production of advanced ceramic materials. Various dispersing agents are used for stabilization of suspension. Stability of aqueous solutions of  $\text{Al}_2\text{O}_3$  using citric acid and tiron as dispersants was tested by determination of zeta-potential. The suspension of 0.01 % *w/v*  $\text{Al}_2\text{O}_3$  with 0.3 % of citric acid showed greatest stability comparing to whole set of examined additions. Among the set of suspensions with different addition of tiron, the suspension with 0.5% added dispersant showed the greatest stability. Determination of particle size and distribution showed results that correlate to zeta-potential measurements. Purity of prepared suspension was analysed by inductively coupled plasma emission spectrometry (ICP-AES). The element content of Al, B, Ba, Ca, Cd, Co, Cr, Cu, Fe, Mg, Mn, Na, Ni, Pb, Sr, Zn, Ag and K was determined. From obtained results is visible that all suspensions are of high purity and that are no reactions that might affect the release of aluminium into solutions.

(37 pages, 15 figures, 8 tables, 34 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:  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , citric acid, ICP-AES, particle size, tiron, zeta-potential

Mentor: Dr. Sanda Rončević, Associate Professor

Reviewers:

1. Dr. Sanda Rončević, Associate Professor
2. Dr. Davor Kovačević, Full Professor
3. Dr. Biserka Prugovečki, Full Professor

Substitute: Dr. Iva Juranović Cindrić, Associate Professor

Date of exam: 12. July 2018.



## § 1. UVOD

Keramike su materijali koje možemo razmatrati kao monolitne keramike koje se sastoje od jednog kemijskog spoja ili kompozitne keramike koje su sastavljene od više kemijskih spojeva. Obzirom na strukturne značajke mogu se podijeliti na kristalne krutine ili amorfne keramičke materijale.<sup>1</sup>

Suspenzije pripravljene miješanjem praškastog materijala s vodom se široko koriste u proizvodnim procesima keramike, kao što su lijevanje stabilne suspenzije u gipsane kalupe (engl. *slip casting*) ili sušenje plinom pri visokoj temperaturi (engl. *spray drying*). Keramike izvedene iz aluminijevog oksida su veoma bitne u području razvoja novih materijala. Fizikalno-kemijska svojstva keramike, kao što su tvrdoća, termička stabilnost, otpornost na koroziju, optimiraju se različitim procesima pripreme.<sup>2</sup> Homogena raspodjela čestica u suspenziji je jedan od temeljnih zahtjeva za dobivanje stabilne suspenzije, a time i stabilnog konačnog produkta. U tu svrhu se koriste dispergirajuća sredstva kao sterički stabilizatori, a najčešće su to polielektroliti. U pripravi suspenzija aluminijevog oksida najčešće se kao disperzanti koriste limunska kiselina, askorbinska kiselina i dušična kiselina.<sup>3</sup>

Čistoća ishodnih tvari koje se koriste u pripravi suspenzija također utječe na stabilnost te se za njeno određivanje koriste instrumentne tehnike atomske spektrometrije kao što su AAS, ICP-AES ili ICP-MS.<sup>4</sup>

Svrha ovog rada je ispitivanje stabilnosti koloidne otopine aluminijevog oksida pripravljene uz dodatak dispergirajućih sredstava kao što su limunska kiselina i tiron, tj. dinatrijeva sol 4,5-dihidroksi-1,3-benzendisulfonske kiseline. Za utvrđivanje stabilnosti najprije je određen  $\zeta$  (zeta) potencijal ispitivanih sustava. Pri tome je određena i veličina čestica u suspenziji kao parametar koji opisuje moguću agregaciju čestica. Utjecaj kontaminanata ispitan je praćenjem čistoće pripremljenih suspenzija, a analiziran je metodom ICP-AES.

Temeljem mjerenih podataka moguće je usporediti utjecaj svakog od disperzanta na stabilnost koloidne suspenzije. Stoga je cilj ovog istraživanja bio određivanje optimalnih uvjeta vrijednosti pH i koncentracije dispergirajućeg sredstva za dobivanje stabilne suspenzije.

## § 2. LITERATURNI PREGLED

### 2.1. Keramika

Keramički materijali su anorganski materijali kristalne ili amorfne građe i sastoje se od atoma metala ili nemetala međusobno povezanih kovalentnim ili ionskim vezama. Temeljne karakteristike keramičkih materijala su: kristalna ili amorfna građa, slaba provodnost topline, tvrdi su i krhki, većinom su izolatori te imaju dobra mehanička svojstva na visokoj temperaturi.<sup>1</sup>

Keramički materijali imaju širok raspon fizikalnih i mehaničkih svojstava. Keramički materijali i proizvodi namijenjeni za tehničku primjenu spadaju u tehničku keramiku. Prema kemijskom sastavu tehnička keramika se dijeli na silikatnu keramiku, oksidnu keramiku i neoksidnu keramiku ovisno o kemijskom elementu koji je nosilac istoimene skupine.

Oksidna keramika predstavlja materijal koji se sastoji od jednokomponentnih metalnih oksida (< 90 %). Sirovine za dobivanje oksidne keramike uglavnom su dobivene sintetičkim putem i imaju veliki stupanj čistoće. Oksidna keramika se dijeli na:

- jednokomponentne sustave: aluminijev oksid ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ), magnezijev oksid ( $\text{MgO}$ ), cirkonijev oksid ( $\text{ZrO}_2$ ) i titanijev oksid ( $\text{TiO}_2$ )
- višekomponentne sustave: miješana oksidna keramika (npr. aluminijev titanat ili olovo cirkonijev titanat) i kompozitna keramika (npr. aluminijev oksid ojačan cirkonijevim oksidom)<sup>5,6</sup>

Fizikalno-kemijska svojstva monolitnih ili kompozitnih keramika, kao što su tvrdoća, otpornost na koroziju i trošenje te termička stabilnost, optimiraju se različitim procesima pripreme. Temeljni zahtjev u procesu pripreme keramike je disperzija čvrstog keramičkog praha u vodenoj otopini i dobivanje stabilne suspenzije što se postiže dodatkom dispergirajućeg sredstva.<sup>2,3</sup>

#### 2.1.1. Keramika izvedena iz aluminijevog oksida

Napredne keramike izvedene iz aluminijevog oksida zauzimaju istaknutu ulogu u području razvoja novih materijala uzimajući u obzir izuzetno široku primjenu. Najvažnija svojstva keramike izvedene iz aluminijevog oksida su: velika tvrdoća, otpornost na koroziju pri

povišenim temperaturama, termička stabilnost, dobar električni izolator, otpornost prema djelovanju agresivne okoline, osim ograničene otpornosti prema lužinama te niska cijena sirovine. Zahvaljujući svojim svojstvima keramika izvedena iz aluminijevog oksida se primjenjuje u sljedećim područjima: kemijskoj industriji za dijelove otporne na koroziju, medicini za implatante, elektrotehnici za supstrate, strojogradnji i izgradnji postrojenja za dijelove otporne na trošenje, mjernoj tehnici za zaštitne cijevi termoelementa za mjerenja pri visokim temperaturama, industriji sanitarija za brtvene elemente.<sup>2,7</sup>

Aluminijev oksid javlja se u više kristalnih struktura ( $\alpha, \beta, \gamma$ ) koje pripadaju različitim kristalnim sustavima. Najvažniji i najstabilniji je  $\alpha$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  (korund), koji pripada heksagonskom kristalnom sustavu. Dobiva se taljenjem hidroksida ili  $\gamma$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  na temperaturi višoj od  $1100^\circ\text{C}$ .<sup>8</sup>

Naboj površine aluminijevog oksida je pozitivan pri niskim pH vrijednostima, nula pri vrijednosti pH oko 8 i negativan pri višim vrijednostima pH. Stabilnost suspenzije aluminijevog oksida se može poboljšati općenito pri bazičnim pH vrijednostima u prisustvu anionskog polielektrolita jer se na taj način pomiče izoelektrična točka ( $\text{pH}_{\text{iep}}$ ) na niže vrijednosti pH, a također dolazi i do smanjenja zeta potencijala.<sup>9</sup>

### 2.1.2. Određivanje rijetkih elemenata u prahu aluminijeva oksida

Povećanjem svijesti o štetnim učincima nečistoća u tragovima na specifična svojstva aluminijevog oksida visoke čistoće koji se koristi u različitim granama moderne tehnologije dovela je do potrebe za visoko osjetljivom i točnom instrumentalnom analitičkom metodom sa niskim detekcijskim granicama. Kemijska analiza praha aluminijeva oksida može biti direktna ili se može temeljiti na analizi otopine. Nekoliko je problema u direktnoj analizi aluminijeva oksida visoke čistoće: sublimacija aluminijevog oksida, nedostupnost referentnog materijala u čvrstom stanju za kalibraciju, ograničenja za veličinu zrna i visoka razina detekcije. U metodama temeljenim na otopinama aluminijevog oksida kao što su ICP-AES-MS ili AES glavni problemi su u razgradnji, ukocentriravanju i/ili koraci u razdvajanju matrice koji rezultiraju višim detekcijskim granicama i nižom preciznošću zbog razrjeđenja i kontaminacije uzorka. Također, zbog visoke točke tališta, tvrdoće i kemijske inertnosti aluminijevog oksida, otapanje je težak i dugotrajan proces. Koncentracija većine elemenata u tragovima u aluminijevom oksidu visoke čistoće je u području tragova ili ultra-tragova redova veličine od



ppm (engl. *parts per million*) do ppb (engl. *parts per billion*), tako da je njihova analiza veoma teška i problematična.<sup>10</sup>

## 2.2. Priprema stabilne suspenzije

Stabilizacija koncentriranih suspenzija nanopraha je presudna za veliki broj industrijskih primjena.<sup>11</sup> Tehnike obrade koloidnih sustava su široko korištene u formiranju keramike različitih oblika i u različitim primjenama zbog nedostatka kontrole mikrostrukture obradom taline.<sup>12</sup> Postupak lijevanja stabilne suspenzije u porozne upijajuće gipsane kalupe (engl. *slip casting*) se koristi za proizvodnju različitih keramičkih proizvoda, svedjedno je da li se radi o prototipovima, geometrijski kompliciranim dijelovima ili dijelovima većih dimenzija. Svojstva keramičkih proizvoda proizvedenih na ovakav način će ovisiti o veličini čestica samog keramičkog praha. Što su čestice keramičkog praha manje, postiže se veći stupanj sinteriranja, što vodi ka boljim svojstvima konačnog proizvoda.<sup>6</sup>

Dodatak većeg udjela praha je važno za obradu koloidnih sustava kako bi se postigla visoka gustoća pakiranja minimalnim sušenjem i sinteriranjem, što na kraju smanjuje deformaciju krajnjih komponenti. Međutim, veliko nanošenje praha teško je postići za fine prahove zbog velike sklonosti aglomeraciji. Tijekom procesiranja koloidnih sustava temeljenog na suspenziji, sredstvo za dispergiranje ima važnu ulogu u pripremi keramike s jednolikom gustoćom i homogenom distribucijom čestica. Stabilna i dobro raspršena koloidna suspenzija olakšava visoku gustoću pakiranja, a jednolika gustoća olakšava dobivanje homogene mikrostrukture keramičke komponente tijekom sinteriranja i time se poboljšavaju mehanička svojstva.<sup>12</sup>

Kako bi se omogućio dodatak većeg udjela praha, a viskoznost da ostane niska, tijekom stvaranja keramike polielektroliti se obično dodaju u suspenzije kao dispergirajuća sredstva. Polielektroliti djeluju i elektrostatskim i steričkim mehanizmom, a sastoje se od lanca ugljikovodika i polarnog ionskog dijela ( $\text{COO}^-$ ,  $\text{SO}_3^-$ ). Različiti disperzanti su korišteni za stabilizaciju suspenzija izvedenih iz oksidnih prahova (aluminijev, titanijev, cirkonijev, itd. ), ali soli polimetilakrilata, koje se obično zovu trgovačkim imenima kao što je Darvan, Dolapix, itd. su najčešće korišteni.<sup>2</sup>

Znanstvenici J. J. Gulicovski, Lj. S. Čerović, S. K. Milonjić su istraživali stabilnost suspenzije  $\text{Al}_2\text{O}_3$  uz prisutnost tirona. Pokazalo se da se tiron specifično adsorbira na površinu

aluminijevog oksida u ispitivanom području vrijednosti pH od 4 do 10, ali samo pri vrijednostima  $\text{pH} \geq 6$  doprinosi stabilnosti suspenzije.<sup>13</sup>

Korelacija između disperzije i konačne kvalitete produkta je veoma dobro utvrđena za koloidne sustave suspenzija oksida. Iako je stabilizacijski sustav mikro- i submikro-veličine praha dobro razjašnjen, isto znanje se ne može prenijeti direktno na sustave nano-veličine praha zato što je broj parametara koji se trebaju kontrolirati puno veći. Glavni izazov sa sustavima nanopraha je taj da udaljenosti separacije između čestica, naročito u koncentriranim suspenzijama, su mnogo manje nego u sustavima mikro-veličine praha. Ta činjenica zahtjeva bolju kontrolu međučestičnih interakcija i ograničuje maksimalni doseg sadržaja praha. Tijekom Brownovog gibanja veće su mogućnosti agregacije čestica zato što su privlačne Van der Waalsove sile učinkovitije pri manjim separacijama. Osim ako se stvore elektrostatske ili steričke barijere na površini, agregacija je neizbježna. Sterička stabilizacija je povoljna za suspenzije nanopraha zbog njihove robustnosti.

Dakle, priroda i količina disperzanta važni su za postizanje stabilnog i ujednačeno raspršenog sustava. Dobro raspršena suspenzija s dobrom protočnosti postiže se optimalnom koncentracijom disperzanta. Optimalna količina sredstva za dispergiranje daje najveći površinski naboj što rezultira homogenom i dobro stabiliziranom suspenzijom. Keramičke suspenzije koje sadrže nedovoljne ili prevelike količine disperzanta od onih s optimalnim pokazuju relativno veću viskoznost. Kada je koncentracija disperzanta manja od optimalne dolazi do povećanja viskoznosti što je uzrokovano nedovoljnim površinskim prekrivanjem čestica te se na taj način olakšava stvaranje aglomerata u suspenziji premošćujućom flokulacijom. Ako je količina disperzanta iznad optimalne koncentracije, višak neadsorbiranih molekula disperzanta olakšava redukciju  $\zeta$  potencijala suspendiranih čestica kroz sabijanje dvostrukih slojeva pomoću viška protuiona prisutnih u otopini.

Na djelovanje polielektrolitnih disperzanata uglavnom utječu nekoliko faktora, uključujući gustoću naboja, tip monomera, funkcionalne skupine, molekulsku masu,  $\text{p}K_A$  vrijednosti. Pokazalo se da su polielektroliti koji sadrže karboksilnu skupinu učinkoviti disperzanti za stabiliziranje suspenzija sa velikim udjelom otopine aluminija. Duljina lanca i broj karboksilnih skupina po jedinici duljine polianionskog disperzanta imaju utjecaj na učinkovitost disperzije tijekom pripreme suspenzija. Karboksilne skupine kiseline vezane na polimerni lanac se deprotoniraju pri pH iznad  $\text{p}K_A$  vrijednosti, što rezultira povećanjem naboja na površini aluminija u suspenziji zbog adsorpcije negativno nabijenog disperzanta. Pri

optimalnoj koncentraciji disperzanta ove molekule se adsorbiraju na suspendiranu površinu praha i stvaraju monosloj, a ostatak lanca ostaje u otopini i olakšava elektrosteričku stabilizaciju. Također, produženi lanac u otopini sprječava nastajanje bilo kojeg aglomerata praha i time stabilizira suspenziju keramike.<sup>11,12</sup>

Hidber i sur. uspješno su koristili limunsku kiselinu kao disperzant za deflokulaciju koncentriranih suspenzija aluminijskih. Interakcija limunske kiseline s česticama praha aluminijskih dovodi do adsorpcije citratnih iona na površinu praškastog hidroksiliranog aluminijskog oksida rezultirajući stvaranjem negativnog naboja.<sup>14</sup> Tri karboksilne skupine vezane na svaki ion citrata daju dovoljnu količinu negativnog naboja na površini praha. Također adsorbirani citratni ioni stvaraju steričke barijere tako da dolazi do odbijanja između pojedinih čestica.

Općenito, adsorpcija molekula se događa između ionskih funkcionalnih skupina molekula disperzanta i nabijene površine oksida procesom izmjene liganada. Niža viskoznost je dobar pokazatelj dobro dispergiranih sustava. Najniža viskoznost oksidnih prahova uočena je kada je pH otopine niži od izoelektrične točke ( $pH_{iep}$ ) praha oksida i iznad vrijednosti konstante disocijacije kiseline ( $pK_A$ ). Stoga, elektrostatske interakcije između pozitivno nabijene površine oksida i negativno nabijenih funkcionalnih skupina su povoljne. Broj, pozicija i tip funkcionalnih skupina utječu na ponašanje adsorpcije.<sup>11,12</sup>

Znanstvenici L. Wu, Y. Huang, L. Liu i L. Meng su istraživali stabilnost suspenzije  $Al_2O_3$  u N,N-dimetilformamidu (DMF) uz dodatak limunske kiseline kao disperzanta. Utvrdili su da suspenzija  $Al_2O_3$  u DMF-u pokazuje visoku stabilnost zbog adsorpcije limunske kiseline na površinu čestica aluminijskog oksida pri vrijednosti pH 2,6.<sup>15</sup>

Čistoća ishodnih tvari koje se koriste u pripravi suspenzija također utječe na stabilnost. Znanstvenici Y. Islam, S. Waheed, N. Siddique, M. Mansha Chaudhry su koristili instrumentalnu neutronska aktivacijsku analizu za određivanje nečistoća u aluminijskom oksidu visoke čistoće. Općenito su detekcijske granice bile niske za većinu elemenata, tj. koncentracije od 0,003 do 1,50  $\mu g / g$ . Izmjereno je da je Na glavni element s koncentracijom 159  $\mu g / g$ , dok za Ba, Cr, Fe, K i Sr su vrijednosti koncentracija bile u rasponu od 9 do 27  $\mu g / g$ .<sup>10</sup>

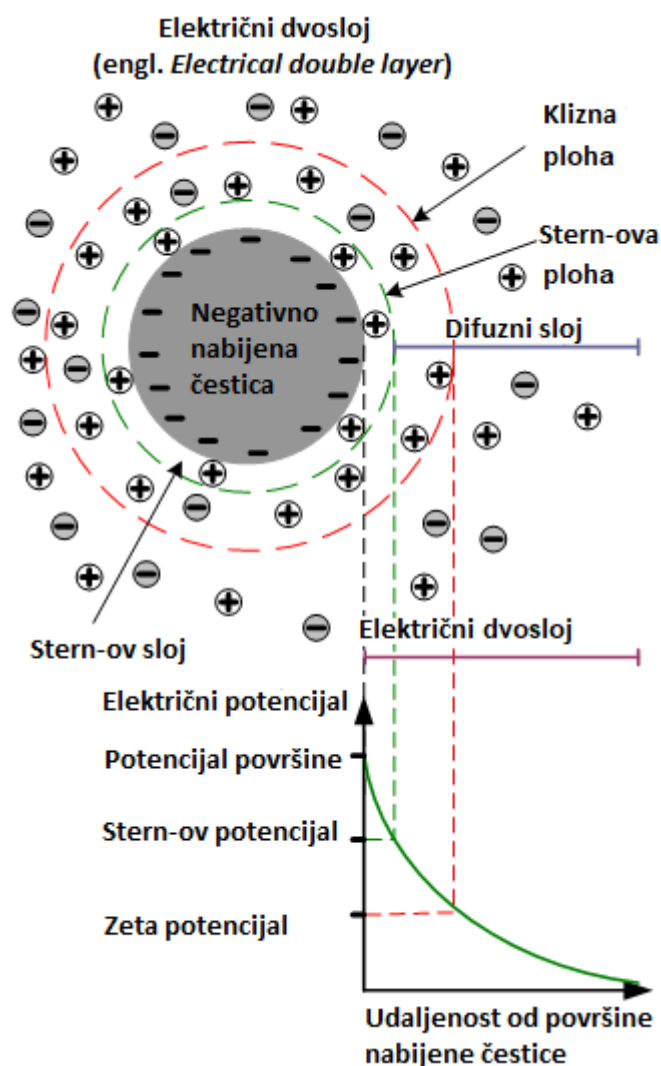
S obzirom na činjenicu da su intermolekulske Van der Waalove privlačne sile prisutne u koloidnim sustavima potrebno je nadmašiti ih odbojnim silama među molekulama, a to se postiže elektrostatskom stabilizacijom i steričkom stabilizacijom suspenzija.<sup>2</sup>

### 2.2.1. Elektrostatska stabilizacija suspenzija

Elektrostatska stabilizacija suspenzija je mehanizam gdje su privlačne Van der Waalsove sile brojčano izjednačene odbojnim Coulombovim silama koje djeluju između negativno nabijenih koloidnih čestica. Električni dvosloj je fenomen koji ima temeljnu ulogu u mehanizmu elektrostatske stabilizacije koloidnih suspenzija. Koloidne čestice poprime negativno nabijeni naboj kada negativno nabijeni ioni disperznog medija adsorbiraju na površinu čestica. Negativno nabijena čestica privlači ione suprotnog naboja koji ju okružuju. Električni dvosloj je električki neutralan, a sastoji se od tri dijela:

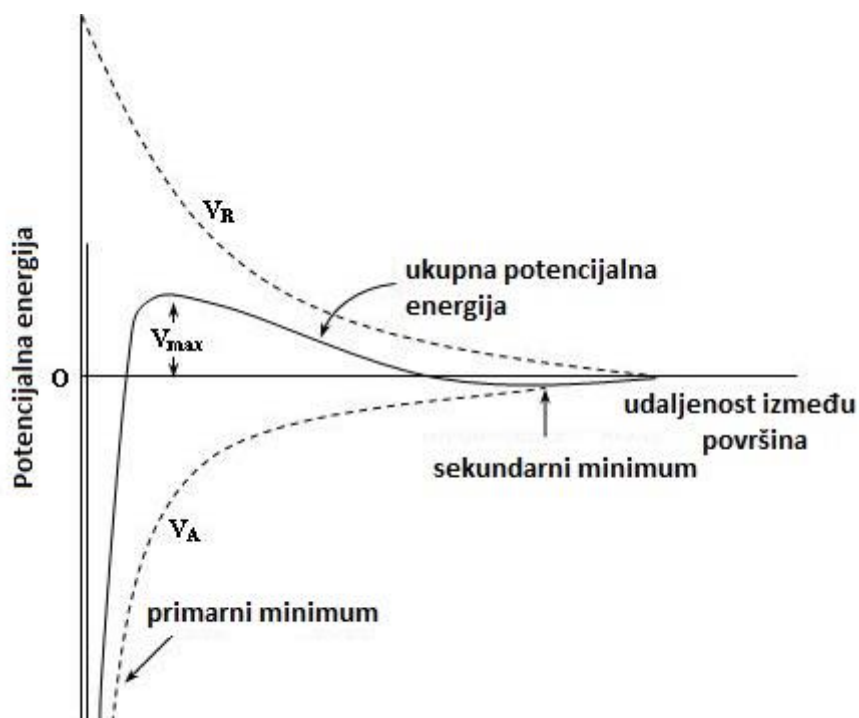
1. Površinski naboj – nabijeni ioni (najčešće negativni) adsorbirani na površinu čestice
2. Stern-ov sloj – ioni suprotnog naboja od naboja na površini čestice privučeni površini čestice elektrostatskom silom
3. Difuzni sloj – film disperznog medija pored čestice, a sadrži slobodne ione s većom koncentracijom iona protuiona i na njih djeluje elektrostatska sila nabijene čestice

Električni potencijal unutar električnog dvosloja ima najveću vrijednost na površini čestica (Stern-ov sloj), a smanjuje se povećanjem udaljenosti od površine i doseže vrijednost 0 na granici električnog dvosloja. Kada se koloidna čestica kreće u disperznom mediju, sloj okolne tekućine ostaje pričvršćen na česticu. Granica tog sloja, odnosno granica Stern-ovog i difuznog sloja naziva se klizna ploha (ili ploha posmaka). Vrijednost električnog potencijala na kliznoj plohi zove se elektrokinetički ili  $\zeta$  (zeta) potencijal, što je vrlo važan parametar u teoriji interakcije koloidnih čestica (slika 1).<sup>16,17</sup>



Slika 1. Shematski prikaz promjene potencijala s promjenom udaljenosti od površine čestice

Teorija DLVO, nazvana prema znanstvenicima Boris Derjaguin, Lev Landau, Evert Verwey i Theodor Overbeek, objašnjava kvantitativno stabilnost koloidnih sustava. Opisuje ukupnu interakciju između dviju čestica koje nose naboj na svojoj površini u tekućem mediju. Teorija kombinira utjecaj Van der Waalsovih privlačnih sila i elektrostatskih odbojnih sila. Stabilnost koloidnog sustava je određena potencijalnom energijom čestica, sumom potencijalne energije privlačnih Van der Waalsovih sila i potencijalne energije odbojnih elektrostatskih interakcija.



Slika 2. Shematski prikaz potencijala Van der Waalsovih privlačnih sila, potencijala elektrostatskih odbojnih sila, i njihova kombinacija kao funkcija udaljenosti od površine sferične čestice

Potencijalna energija Van der Waalsovih privlačnih sila:

$$V_A = -A_r \times (12 \times x) \quad (1)$$

gdje je  $A$  Hamakerova konstanta,  $r$  radijus čestica, a  $x$  je udaljenost između površina čestica.

Potencijalna energija elektrostatskih odbojnih sila:

$$V_R = 2 \pi \epsilon \epsilon_0 \zeta^2 e^{-kx} \quad (2)$$

gdje je  $\epsilon$  dielektrična konstanta otapala,  $\epsilon_0$  permitivnost vakuumu,  $\zeta$  zeta potencijal, a  $k$  je funkcija koncentracije iona ( $k^{-1}$  je karakteristična duljina električnog dvosloja).

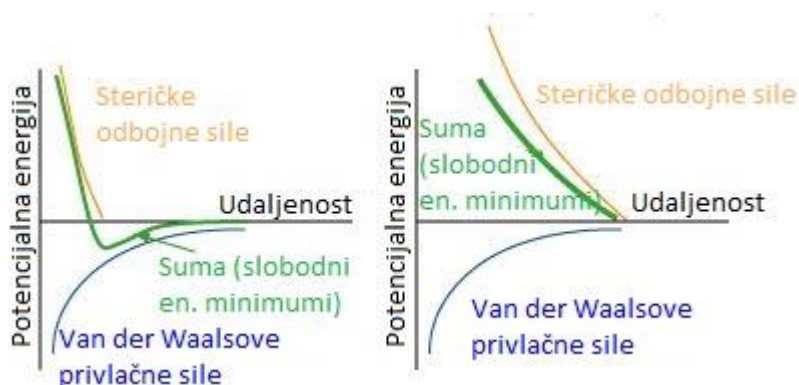
Minimalna potencijalna energija određuje udaljenost između dviju čestica koja odgovara njihovoj stabilnoj ravnoteži.<sup>18,19</sup>

### 2.2.2. Sterička stabilizacija suspenzija

Sterička stabilizacija je metoda koja je široko korištena u stabilizaciji koloidnih suspenzija. U mediju koji ima nisku dielektričnu konstantu (većina organskih otapala) stabilizacija

električnim dvoslojem nije učinkovita. Stoga se dodaju polimerne molekule u otopinu kao dispergirajuće sredstvo kako bi se spriječila agregacija koloidnih čestica. Polimerna stabilizacija postiže se vezanjem polimernih molekula na površinu čestica i formiranjem omotača koji zatim stvara odbojnu silu i razdvaja čestice jedne od drugih. Također i nevezene polimerne molekule stvaraju odbojne sile između čestica koje se približavaju. U usporedbi sa elektrostatskom stabilizacijom, sterička stabilizacija daje dodatnu prednost u sintezi nanočestica jer polimerni sloj služi kao difuzijska barijera za rast čestica.

Otapala se mogu svrstati u vodena otapala, što je voda,  $H_2O$  koja je korištena u ovom radu, i organska otapala. Svi polimeri nisu topljivi u otapalima i oni se ne mogu biti koristiti za steričku stabilizaciju. Kada se polimer otopi u otapalu, on reagira s otapalom i navedena interakcija je ovisna o temperaturi. Pri visokim temperaturama se polimer širi, a pri niskim se polako raspada. Dakle, temeljni zahtjev za steričku stabilizaciju je taj da se lanci polimera dobro otapaju u okolnom mediju. Dodatkom polimernih disperzanata nastaju veće steričke odbojne sile i pomiče se vrijednost minimuma potencijalne energije, čime se smanjuje ukupna viskoznost koloidnog sustava što je prikazano na slici 3.



Slika 3. Prikaz pomaka minimuma potencijalne energije uz dodatak polimernog disperzanta. Bez polimernog disperzanta (lijevo); uz dodatak polimernog disperzanta (desno)

Polimerni disperzanti imaju veliku molekulsku masu. Zbog svojih strukturnih značajki se vežu na brojna mjesta u isto vrijeme. Optimalna sterička stabilizacija se postiže kada su polimerni lanci dobro solvatirani i pravilno razgranati, stoga moraju biti vrlo kompatibilni s okolnim otapalom. Kako bi bili učinkoviti, adsorpcija na površinu čestica mora biti trajna. Također,

količina polimernog disperzanta je vrlo važna, jer učinkovitost ovisi o optimalnoj količini zasićenja površine čestica polimernim disperzantom.<sup>16,18</sup>

Znanstvenici S. Mohanty, B. Das, S. Dhara su ispitivali stabilnost vodene suspenzije aluminijevog oksida uz dodatak polimalatne kiseline kao disperzanta. Stabilnost 1 % w/w suspenzije Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> u prisutnosti različitih koncentracija polimalatne kiseline (2,3 – 5,3 mg PMA / g Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) pri vrijednosti pH 9 se značajno povećala uslijed porasta ζ potencijala.<sup>12</sup>

### 2.3. Zeta potencijal

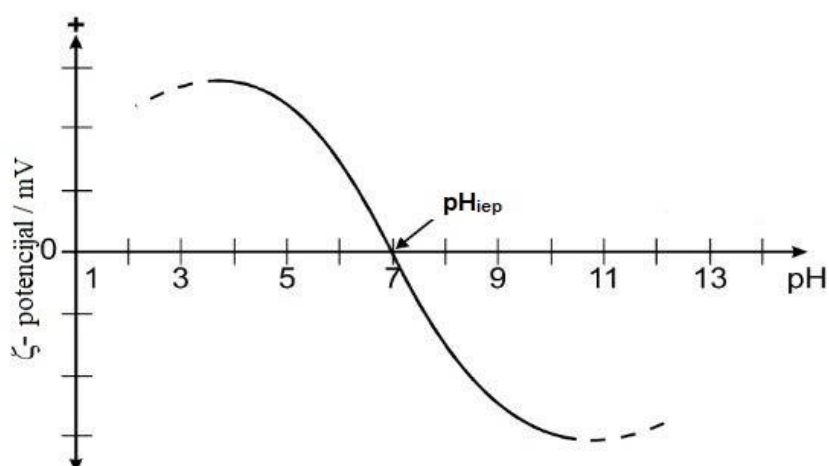
Zeta potencijal (ζ) je oznaka za elektrokinetički potencijal u koloidnim sustavima, a definira se kao razlika potencijala između potencijala klizne plohe (slika 1). Dakle dvosloj sastoji se od dva dijela: unutarnje regije koja uključuje ione koji su relativno čvrsto vezani na površinu i vanjski prostor gdje ravnoteža elektrostatskih sila i slučajna termička gibanja određuju ionsku raspodjelu. Zeta potencijal se može izračunati prema sljedećoj jednadžbi:

$$\zeta = \frac{f_H \eta v_e}{\epsilon_r \epsilon_0 E} \quad (3)$$

gdje je  $\eta$  viskozitet elektrolita,  $v_e$  je elektroforetska brzina za primijenjeno električno polje,  $v_e / E$  elektroforetska pokretljivost, a  $f_H$  je Henry-eva konstanta.

Drugim riječima, ζ potencijal koji se mjeri u milivoltima (mV) je razlika potencijala između disperzijskog medija u tekućoj fazi i stacionarnog sloja disperzijskog medija vezanog na raspršenu česticu. Najvažniji faktor koji utječe na ζ potencijal je pH. Vrijednost pH gdje je iznos ζ potencijala jednak 0 naziva se izoelektrična točka (pI ili pH<sub>iep</sub>). Ionska jakost, koncentracija bilo kojeg analita koji se dodaje u suspenziju i temperatura također utječu na ζ potencijal.



Slika 4.  $\zeta$  potencijal u ovisnosti o pH

Važnost  $\zeta$  potencijala je da se njegova vrijednost može povezati s kratkotrajnom i dugotrajnom stabilnošću suspenzija. Suspenzije s visokim  $\zeta$  potencijalom (negativne ili pozitivne) su električki stabilizirane, dok suspenzije s niskim  $\zeta$  potencijalima sklone su koagulaciji ili flokulaciji, što može dovesti do slabe fizikalne stabilnosti. Empirijska vrijednost  $\zeta$  potencijala u stabilnim suspenzijama kreće se iznad  $\pm 30$  mV. Općenito, kada je  $\zeta$  potencijal suspenzije visok, odbojne sile prevladavaju nad privlačnim silama, što rezultira relativno stabilnim sustavom. Dodatkom određene količine kiseline ili lužine naboj na površini čestice će se postupno mijenjati i ako padne ispod vrijednosti  $\pm 30$  mV čestice počinju aglomerirati.<sup>20-23</sup>

#### 2.4. Dinamičko raspršenje svjetlosti (DLS)

Dinamičko raspršenje svjetlosti (DLS- engl. *Dynamic light scattering*) je često korištena metoda za određivanje veličine čestica u suspenzijama. Do raspršenja dolazi u heterogenim sustavima djelovanjem monokromatskog zračenja, lasera, zbog razlike u optičkim svojstvima između dispergiranih čestica i medija u kojem se one nalaze. Dinamičkim raspršenjem svjetlosti mjeri se brzina Brownovog gibanja, a zatim se brzina preračunava u veličinu čestica u suspenziji. Kod većih čestica brzina Brownovog gibanja je manja. Brzina Brownovog gibanja definirana je translacijskim koeficijentom difuzije ( $D$ ) koji se može izračunati pomoću Einstein-Stokesove jednadžbe:

$$D = \frac{k_B T}{3\pi\eta d} \quad (4)$$

gdje je  $D$  translacijski koeficijent difuzije,  $k_B$  Boltzmannova konstanta,  $T$  apsolutna temperatura,  $\eta$  viskoznost i  $d$  hidrodinamički promjer čestice.

#### 2.4.1. Faktori koji utječu na dinamičko raspršenje svjetlosti

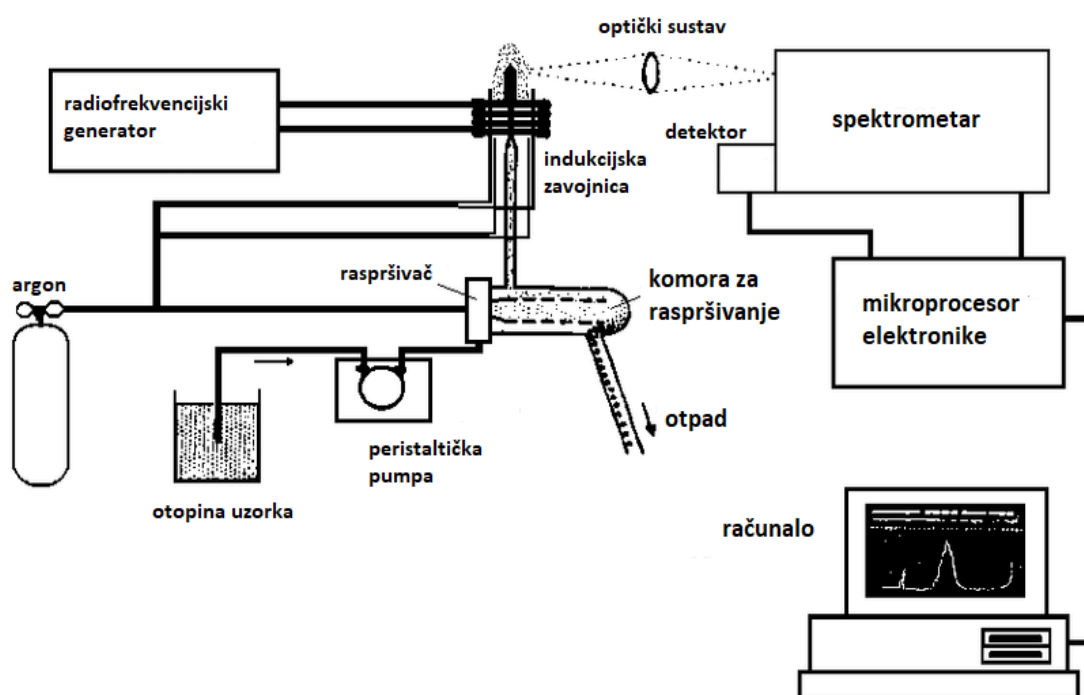
Hidrodinamički promjer je vrijednost koja se odnosi na to kako čestica difundira unutar tekućine. Kod nesferičnih čestica, hidrodinamički promjer određen dinamičkim raspršenjem svjetlosti je promjer sferične čestice čiji je difuzijski koeficijent jednak izmjerenom difuzijskom koeficijentu nesferične čestice. Vrijednosti difuzijskog koeficijenta ovise o ionskoj jakosti medija, strukturi površine, obliku čestice i veličini čestice (bez solvacijskog medija). Ionska jakost medija i vrsta iona mijenjaju debljinu međupovršinskog sloja i tako utječu na brzinu difuzije čestice. Zbog niske ionske jakosti medija dolazi do povećanja debljine površinskog sloja što uzrokuje smanjenu brzinu difuzije, a samim time je i hidrodinamički promjer veći. Velika ionska jakost medija uzrokuje smanjenje debljine površinskog sloja i hidrodinamički promjer. Svaka promjena na površini čestice, koja utječe na brzinu difuzije, rezultirati će promjenom hidrodinamičkog promjera.<sup>24</sup>

## 2.5. Atomska emisijska spektrometrija uz induktivno spregnutu plazmu

Atomska emisijska spektrometrija uz induktivno spregnutu plazmu (ICP-AES) je analitička metoda za određivanje sadržaja metala i nekih nemetala u različitim uzorcima. Pomoću induktivno spregnute plazme se pobuđuju atomi i ioni koji prelaskom u niže elektronsko stanje emitiraju elektromagnetsko zračenje određene frekvencije, a broj frekvencija ovisi o broju dozvoljenih prijelaza elektrona i o temperaturi ekscitacije te elektronskoj gustoći. Skup svih frekvencija čini atomski spektar na temelju kojeg se dobije informacija o kemijskom sastavu uzoraka. Prema valnim duljinama emitiranih fotona može se zaključiti o kojem se elementu radi, a s obzirom da intenzitet zračenja je proporcionalan broju pobuđenih atoma može se odrediti i koncentracija elementa u uzorku. Prema tome, atomska emisijska spektrometrija prvenstveno ima ulogu u kvantitativnoj analizi određivanja sadržaja elemenata u uzorku.<sup>25</sup>

Dakle, najbitniji procesi u metodi ICP-AES su stvaranje atoma i/ili iona, zatim njihovo pobuđivanje u visokotemperaturnom izvoru i detekcija emitiranog zračenja.

Plazma je ionizirani plin koji se sastoji od smjese neutralnih, pozitivno nabijenih čestica i elektrona. Temperatura plazme je u rasponu od 6000 do 10000 K. Plazma nastaje ionizacijom inertnih plinova, najčešće argona ili helija. Optički emisijski spektrometar sastoji se od plazma plamenika sa tri koncentrične kvarcne cijevi, te kada argon prolazi kroz njega, indukcijska zavojnica smještena pri vrhu plamenika se priključuje na radiofrekvencijski generator i stvara se izmjenično elektromagnetsko polje. Iskrenjem se potiče stvaranje slobodnih elektrona u argonu, a oni se zatim ubrzavaju u magnetskom polju te uzrokuju daljnju ionizaciju argona i generira se plazma. Argonova plazma se najčešće koristi jer linijski spektar argona ima svega nekoliko prepoznatljivih intenzivnih linija, a ioni argona koji se stvore u plazmi imaju sposobnost apsorpcije dovoljne količine snage iz vanjskog izvora koja održava temperaturu dovoljno visokom za pobuđivanje i ioniziranje većine elemenata periodnog sustava. Argon ne stvara stabilne adukte s analitom tako da se emitira jednostavan spektar.<sup>26,27</sup>



Slika 5. Shematski prikaz instrumenta AES-ICP

Također, optički emisijski spektrometar se sastoji od peristaltičke pumpe i sustava kapilara pomoću kojih se uvode otopine uzoraka i dovode do komore za raspršivanje gdje se otopina

prevodi u aerosol, i disperzijskog elementa (ešeletna rešetka ili prizma) za razdvajanje zračenja po valnim duljinama što se može vidjeti na slici 5.<sup>27,28</sup>

Moguća su dva položaja plamenika. Jedan položaj je radijalni gdje se zračenje plazme promatra ortogonalno kroz središnji kanal ICP-a i drugi aksijalni kod kojeg se promatranje plazme poklapa sa središnjim kanalom ICP-a. U radijalnom položaju zračenje se sakuplja najčešće u položaju od 12 do 16 mm iznad ruba zavojnice gdje većina elemenata postiže svoj maksimum emisije i sakuplja se signal iz čitave normalne analitičke zone. Bolje su detekcijske granice u složenim matricama (alkalijske i organske) naspram aksijalnog položaja plamenika. Kod radijalnog položaja plamenika optika instrumenta se jednostavno može zaštititi od pregrijavanja, tako da dio razgrađenog analita koji može dospjeti do ulaznog proreza i optike neće dovesti do ozbiljnijih problema prilikom jedne analize. Općenito je duže trajanje plamenika i manja potrošnja argona.

U aksijalnom položaju plamenika zračenje prolazi duž inicijalne zone zračenja, normalne analitičke zone i vrha plazme nakon čega ulazi u optički dio instrumenta. U ovom slučaju interferencije između plazme i optike mogu dovesti do ozbiljnijih poteškoća prilikom određivanja analita stoga se vrh plazme mora ukloniti. Veće su vrijednosti intenziteta, bolje su detekcijske granice u jednostavnim matricama te je potreban dodatan dovod plina (desno u odnosu na plazmu ili u suprotnom smjeru od plazme) za uklanjanje vrha plazme.<sup>26,29</sup>

Metoda ICP-AES pruža mogućnost sekvencijalnog ili simultanog određivanja velikog broja metala i nekih nemetala u kratkom vremenu. Istovremeno se mogu određivati glavni elementi i elementi u tragovima, a također je moguće odrediti optimalne uvjete za svaki ispitivani element. Za različita koncentracijska područja se može napraviti isti kalibracijski pravac, čak do 6 redova veličine. Za većinu elemenata su detekcijske granice između 1 – 10 ppb (engl. *parts per billion*), a određuju se prema osjetljivosti mjerenja i količini šuma. Ukoliko se određeni elementi ne mogu odrediti pri niskim koncentracijama jer imaju preniske detekcijske granice, oni se podvrgnu postupku ukoncentriravanja. Najveće probleme u kvantitativnim mjerenjima pri niskim koncentracijama elemenata predstavljaju spektralne interferencije. Karakterizira ih ukupno zračenje, osim karakterističnog za ispitivani analit, koje pada na detektor. Najvažnije spektralne interferencije je široka pozadinska emisija iz plazme i emisijske vrpce iz molekularnih vrsta. No, budući da je temperatura plazme visoka, pozadinska interferencija zbog emisije molekularnih vrsta manji su problem. No, iako je emisija iz jezgre plazme jaka, na visini od 10 – 30 mm iznad jezgre gdje se obično prikuplja signal minimiziraju se navedeni efekti.

Visoka temperatura plazme dovodi do pobuđivanja velikog broja elemenata pa su spektri bogati linijama te dolazi do preklapanja koje može biti bočno ili izravno. Ovakve interferencije klanjaju se uvođenjem korekcijskih faktora ili odabirom najpogodnijih emisijskih linija za svaki element.<sup>30,32</sup>

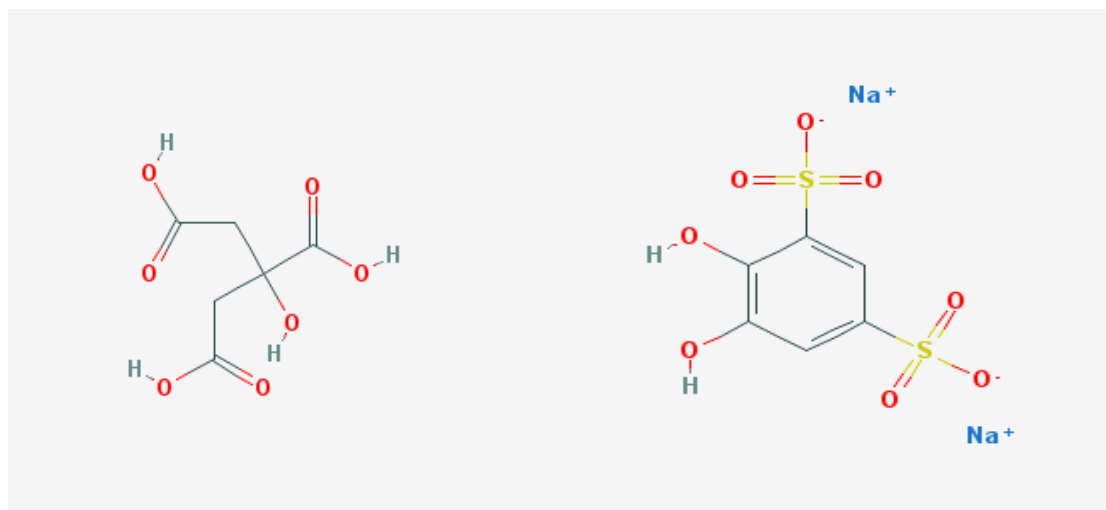
## § 3. EKSPERIMENTALNI DIO

### 3.1. Popis kemikalija

Za provedbu eksperimenta korištene su sljedeće kemikalije:

- Aluminijev oksid,  $\alpha$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  prah (Alcan Chemicals) prosječne veličine čestica 800 nm
- Limunska kiselina,  $\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7$  (Sigma, Njemačka)
- Dinatrijev 4,5-dihidroksi-1,3-benzendisulfonat, tiron (Sigma, Njemačka)
- Klorovodična kiselina,  $\text{HCl}$ , (Kemika, Hrvatska)
- Natrijev hidroksid,  $\text{NaOH}$  (Kemika, Hrvatska)
- Dušična kiselina,  $\text{HNO}_3$  (Fluka, Njemačka)
- ICP multielementna standardna otopina IV (Ag, Al, B, Ba, Bi, Ca, Cd, Co, Cr, Cu, Fe, Ga, In, K, Li, Mg, Mn, Na, Pb, Sr, Tl, Zn), (Merck, Darmstadt, Njemačka)
- Destilirana deionizirana voda, Millipore®, 18  $\text{M}\Omega$  cm
- Destilirana voda

Eksperimentalni dio rada podijeljen je u dva dijela. Prvi dio sastoji se od dva niza eksperimenata. U prvom nizu eksperimenata mjeren je  $\zeta$  potencijal i veličina čestica 0,01 %-tne suspenzije  $\text{Al}_2\text{O}_3$  pri različitim vrijednostima pH uz različite udjele limunske kiseline kao disperzanta. U drugom nizu eksperimenata mjeren je  $\zeta$  potencijal i veličina čestica 0,1 %-tne suspenzije  $\text{Al}_2\text{O}_3$  pri različitim vrijednostima pH uz različite udjele tirona kao disperzanta. Drugi dio eksperimentalnog rada se temeljio na određivanju kemijskog sastava 0,1 %-tne suspenzije  $\text{Al}_2\text{O}_3$  uz 0,5 i 1 % limunske kiseline i 0,5 i 1 % tirona u kiselom području pH. Strukture limunske kiseline i tirona prikazane su na slici 6.<sup>33,34</sup>



Slika 6. Strukturne formule limunske kiseline i dinatrijeva 4,5-dihidroksi-1,3-benzendisulfonata (tiron)

### 3.2. Instrumentacija

Mjerenje  $\zeta$  potencijala i veličine čestica provedno je pomoću *Zeta Plus, Particle Size Analyzer, Brookhaven Instrument Corporation* (slika 6). Pomicanje tekućine u kiveti s optičkim putem 1 cm pri temperaturi 25 °C izazvano je vanjskim električnim poljem pri čemu se koristi nisko frekventno polje izmjenične struje ( $v < 10$  KHz) ili polje istosmjerne struje.



Slika 6. *Zeta Plus, Particle Size Analyzer, Brookhaven Instrument Corporation*

Sve kemikalije korištene u eksperimentu su vagane na analitičkoj vagi s analitičkom točnošću od 10  $\mu\text{g}$  (Mettler Toledo; slika7).



Slika 7. Analitička vaga (Mettler Toledo)

Za homogenizaciju suspenzija, a prije samog ugađanja vrijednosti pH korištena je ultrazvučna kupelj. Suspenzije  $\text{Al}_2\text{O}_3$  uz dodatak disperzanta su miješane pomoću magnetne miješalice. Vrijednosti pH suspenzija mjerene su pomoću pH-metra (Mettler Toledo).

Određivanje kemijskog sastava suspenzija provedeno je atomskom emisijskom spektroskopijom uz induktivno spregnutu plazmu pomoću optičkog emisijskog spektrometra *Prodigy High Dispersion ICP* (Teledyne Leeman Labs., Hudson, NH, USA; slika 8). Instrument je opremljen radiofrekvencijskim generatorom (40 MHz, tip “free-running”) i spektrometrom koji sadrži ešeletnu rešetku, te L-PAD detektor (engl. *large-format programmable array detector*). Sustav za uvođenje uzorka u instrumentu sastoji se od peristaltičke pumpe i sustava kapilara te protočne staklene komore za raspršivanje i staklenog koncentričnog raspršivača.





Slika 8. Optički emisijski spektrometar *Prodigy High Dispersion ICP*  
(Teledyne Leeman Labs, Hudson, NH, USA)

### 3.3. Postupci i mjerenja

Za mjerenje  $\zeta$  potencijala i veličine čestica pripremljene su suspenzije aluminijskoga oksida i odgovarajućeg disperzanta. U eksperimentalnom radu korištena su dva disperzanta, limunska kiselina i tiron. Nakon pripreme suspenzije su se uronile u ultrazvučnu kupelj. Suspenzije su se ohladile na sobnu temperaturu. Zatim su se pripremile otopine različitih vrijednosti pH u rasponu od 2 do 12. Točne vrijednosti pH otopina izmjerene su kombiniranom elektrodom s referentnom Ag/AgCl elektrodom. Elektroda je prije mjerenja vrijednosti pH baždarena s dva standardna pufera.

Istovremeno prilikom mjerenja vrijednosti pH, otopine su miješane na magnetnoj miješalici. Od svake otopine određene vrijednosti pH automatskom pipetom je odvojen alikvot od 1,5 mL u kivetu te je izmjerena  $\zeta$  potencijal i veličina čestica.

#### 3.3.1. Priprava otopina za mjerenje zeta potencijala i veličine čestica

Za mjerenje  $\zeta$  potencijala i veličine čestica priređene su 0,01 %-tne suspenzije  $\text{Al}_2\text{O}_3$  i limunske kiseline (tablica 1) i 0,1 %-tne suspenzije  $\text{Al}_2\text{O}_3$  i tirona (tablica 2).

Tablica 1. Sastav 0,01 %-tnih suspenzija  $\text{Al}_2\text{O}_3$  s različitim udjelima limunske kiseline

| $w$ (limunska kiselina), % | $m$ ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ), g | $m$ (limunska kiselina), g | $V$ ( $\text{H}_2\text{O}$ ), mL |
|----------------------------|------------------------------------|----------------------------|----------------------------------|
| 0,1                        | 0,1                                | 0,0001                     | 1000                             |
| 0,2                        | 0,1                                | 0,0002                     | 1000                             |
| 0,3                        | 0,1                                | 0,0003                     | 1000                             |
| 0,4                        | 0,1                                | 0,0004                     | 1000                             |
| 0,5                        | 0,1                                | 0,0005                     | 1000                             |

Tablica 2. Sastav 0,1 %-tnih suspenzija  $\text{Al}_2\text{O}_3$  s različitim udjelima tirona

| $w$ (tiron), % | $m$ ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ), g | $m$ (tiron), g | $V$ ( $\text{H}_2\text{O}$ ), mL |
|----------------|------------------------------------|----------------|----------------------------------|
| 0,1            | 1                                  | 0,001          | 1000                             |
| 0,2            | 1                                  | 0,002          | 1000                             |
| 0,3            | 1                                  | 0,003          | 1000                             |
| 0,4            | 1                                  | 0,004          | 1000                             |
| 0,5            | 1                                  | 0,005          | 1000                             |

U čaši se otopi disperzant u destiliranoj vodi, te se postepeno dodaje prah  $\text{Al}_2\text{O}_3$  uz miješanje sa staklenim štapićem. Otopina se prebaci u odmjernu tikvicu od 1 L i nadopuni destiliranom vodom do oznake. Ručno se promiješa i zatim stavi u ultrazvučnu kupelj 45 minuta kako bi se homogenizirala suspenzija (slika 9).



Slika 9. Homogenizacija 0,1 %-tne suspenzije  $\text{Al}_2\text{O}_3$  i tirona

Nakon procesa homogenizacije slijedi hlađenje suspenzija na sobnu temperaturu. Određena količina suspenzije se prebaci u čašu od 250 mL i stavi na magnetnu miješalicu uz dodatak magneta. Nakon otprilike 3 minute se stavi elektroda pH-metra u otopinu uz konstantno miješanje na magnetnoj miješalici (slika 10).



Slika 10. Magnetna miješalica i pH-metar

Kiselost suspenzije se ugađa dodavanjem klorovodične kiseline koncentracije  $0,1 \text{ mol / dm}^3$  ili dodavanjem natrijevog hidroksida koncentracije  $0,1 \text{ mol / dm}^3$  uz mjerenje vrijednosti pH. Za svaku ugođenu vrijednost pH se odlije mala količina suspenzije u novu čašu, a zatim se uzmu alikvoti od 1,5 mL automatskom pipetom i dodaju u kivete za mjerenje  $\zeta$  potencijala i veličine čestica.

### 3.3.2. Priprava otopina za ICP mjerenja

Za određivanje kemijskog sastava emisijskom plazma spektrometrijom priređene su 0,05 %-tna i 1 %-tna suspenzija  $\text{Al}_2\text{O}_3$  s limunskom kiselinom (tablica 1) te 0,05 %-tna i 1 %-tna suspenzija  $\text{Al}_2\text{O}_3$  s tironom (tablica 2).

U čaši od 250 mL se otopi disperzant u destiliranoj vodi, te se postepeno dodaje  $\text{Al}_2\text{O}_3$  prah uz miješanje sa staklenim štapićem. Nadopuni se destiliranom vodom do oznake. Ručno se promiješa i zatim stavi u ultrazvučnu kupelj 45 minuta kako bi se homogenizirala suspenzija. Nakon procesa homogenizacije slijedi hlađenje suspenzija na sobnu temperaturu. Zatim se suspenzija stavi na magnetnu miješalicu uz dodatak magneta. Nakon otprilike 3 minute se stavi elektroda pH-metra u otopinu uz konstantno miješanje na magnetnoj miješalici. Vrijednosti pH suspenzija su ugođene na kiselo područje, otprilike 2 uz dodatak klorovodične kiseline koncentracije  $0,1 \text{ mol / dm}^3$ . Suspenzije su se prekrile satnim staklom i ostavile dva dana da se istalože. Uzete su gornje otopine i profiltrirane kroz mikrofiltere veličine pora  $20 \mu\text{m}$ . Od svake pripremljene suspenzije uzeto je 10 mL za daljnja mjerenja metodom ICP-AES.

### 3.3.3. Priprava multielementnih standardnih otopina i izrada kalibracijskog pravca

Multielementna standardna otopina IV korištena je za pripravu radne otopine  $\gamma = 10 \text{ mg L}^{-1}$  tako što je otpipetirano  $100 \mu\text{L}$  ishodne otopine u odmjernu tikvicu volumena 10 mL koja je nadopunjena s  $\text{HNO}_3$  (2 % v/v) do oznake.  $\text{HNO}_3$  (2 % v/v) je pripremljena na način da se 10 mL koncentrirane otopine razrijedilo do 500 mL s deioniziranom vodom. Pripremljeno je pet kalibracijskih otopina masenih koncentracija 0, 0,1, 0,2, 0,5, 1  $\text{mg L}^{-1}$ . Volumen kalibracijskih otopina bio je 10 mL i pripremljene su u odmjernim tikvicima (slika 11). Otopina  $0 \text{ mg L}^{-1}$  je  $\text{HNO}_3$  (2 % v/v), a za pripravu 0,1, 0,2, 0,5 i 1  $\text{mg L}^{-1}$  kalibracijskih otopina redom su dodani ovi volumeni radne otopine  $\gamma = 10 \text{ mg L}^{-1}$ : 100, 200, 500 i 1000  $\mu\text{L}$  i nadopunjene su s  $\text{HNO}_3$  (2 % v/v) do oznake.



Slika 11. Multielementne standardne otopine

### 3.3.4. Parametri metode AES-ICP

Radni parametri optički emisijskog spektrometra *Prodigy High Dispersion ICP* navedeni su u tablici 3. Vrijeme integracije je postavljeno na 2 sekunde.

Tablica 3. Radni parametri instrumenta AES-ICP

| Spektrometar           | Ešeletni spektrometar visoke rezolucije<br>L-PAD detektor   |
|------------------------|---|
| Raspršivač             | Pneumatski (stakleni)   |
| Komora za raspršivanje | Ciklonska (staklena)  |
| Položaj snimanja       | Aksijalni   |
| RF generator           | 40 MHz  |
| Snaga generatora       | 1,3 kW  |
| Protok Argona          | Glavni: 18 L min <sup>-1</sup><br>Pomoćni: 0.8 L min <sup>-1</sup><br>Raspršivanje: 1 L min <sup>-1</sup> |
| Peristaltička pumpa    | 0,9 ml min <sup>-1</sup>  |
| Odgoda unosa uzorka    | 40 s  |

## § 4. REZULTATI I RASPRAVA

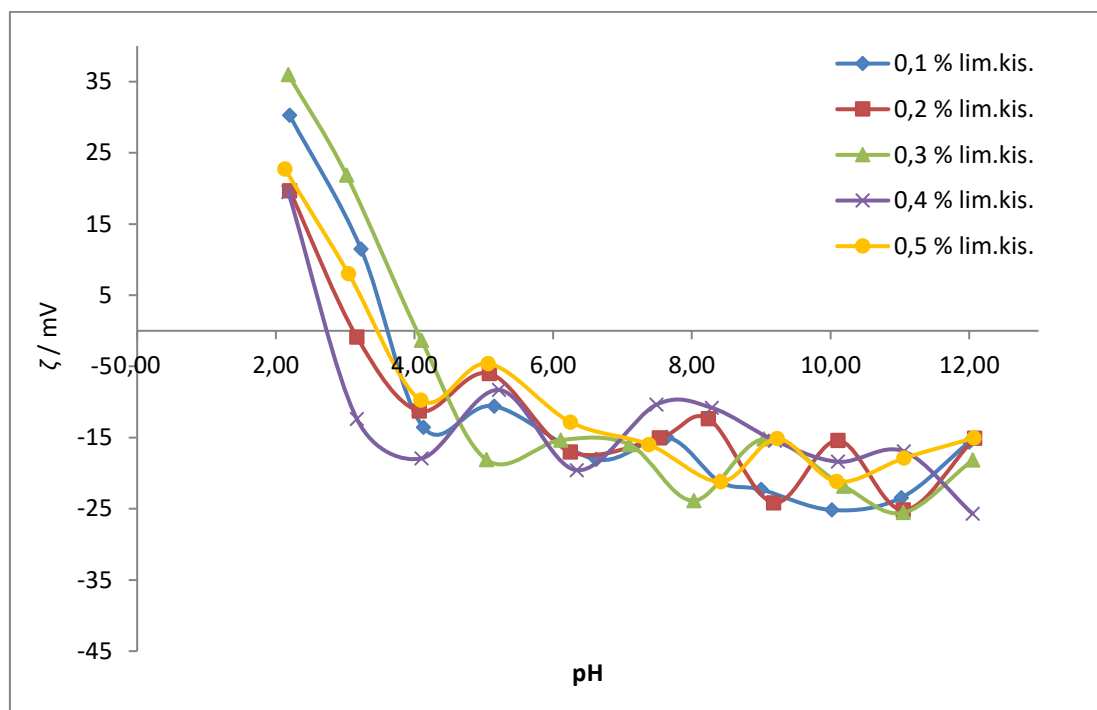
### 4.1. Rezultati mjerenja zeta potencijala suspenzija Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>

Za određivanje zeta potencijala pripremljene su 0,01 %-tne w/v Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> suspenzije pri različitim pH vrijednostima uz dodatak 0,1, 0,2, 0,3, 0,4 i 0,5 % w/w limunske kiseline kao disperzanta. Drugi niz otopina pripravljen je iz 0,1 %-tne w/v Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> suspenzije pri različitim vrijednostima pH uz dodatak 0,1, 0,2, 0,3, 0,4 i 0,5 % w/w tirona kao disperzanta.

Tablica 4. Vrijednosti zeta potencijala ( $\zeta$ ) za 0,01 % w/v suspenziju Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> uz dodatak različitih udjela limunske kiseline pri 25 °C

| 0,1 % w/w |              | 0,2 % w/w |              | 0,3 % w/w |              | 0,4 % w/w |              | 0,5 % w/w |              |
|-----------|--------------|-----------|--------------|-----------|--------------|-----------|--------------|-----------|--------------|
| pH        | $\zeta$ / mV | pH        | $\zeta$ / mV | pH        | $\zeta$ / mV | pH        | $\zeta$ / mV | pH        | $\zeta$ / mV |
| 2,20      | 30,25        | 2,20      | 19,68        | 2,18      | 35,98        | 2,18      | 19,46        | 2,13      | 22,73        |
| 3,23      | 11,46        | 3,17      | -0,90        | 3,02      | 21,85        | 3,17      | -12,41       | 3,05      | 8,02         |
| 4,13      | -13,59       | 4,07      | -11,26       | 4,10      | -1,32        | 4,10      | -17,93       | 4,09      | -9,76        |
| 5,15      | -10,59       | 5,08      | -6,00        | 5,04      | -18,13       | 5,22      | -8,30        | 5,06      | -4,61        |
| 6,62      | -18,08       | 6,25      | -17,01       | 6,11      | -15,35       | 6,34      | -19,59       | 6,25      | -12,83       |
| 7,64      | -14,95       | 7,53      | -15,04       | 7,10      | -15,99       | 7,49      | -10,37       | 7,38      | -15,98       |
| 8,40      | -21,18       | 8,24      | -12,36       | 8,03      | -23,86       | 8,29      | -10,82       | 8,42      | -21,19       |
| 9,00      | -22,30       | 9,18      | -24,17       | 9,04      | -15,20       | 9,20      | -15,44       | 9,23      | -15,16       |
| 10,02     | -25,18       | 10,11     | -15,42       | 10,19     | -21,83       | 10,11     | -18,40       | 10,09     | -21,17       |
| 11,02     | -23,44       | 11,05     | -25,18       | 11,05     | -25,55       | 11,06     | -16,94       | 11,06     | -17,89       |
| 12,00     | -15,62       | 12,08     | -15,10       | 12,05     | -18,16       | 12,05     | -25,71       | 12,07     | -15,05       |

U svrhu bolje preglednosti mjerenih rezultata priređen je grafički prikaz i dan na slici 12.



Slika 12. Ovisnost zeta potencijala ( $\zeta$ ) o pH vrijednostima 0,01 % w/v suspenzije  $\text{Al}_2\text{O}_3$  uz dodatak različitih udjela limunske kiseline pri 25 °C

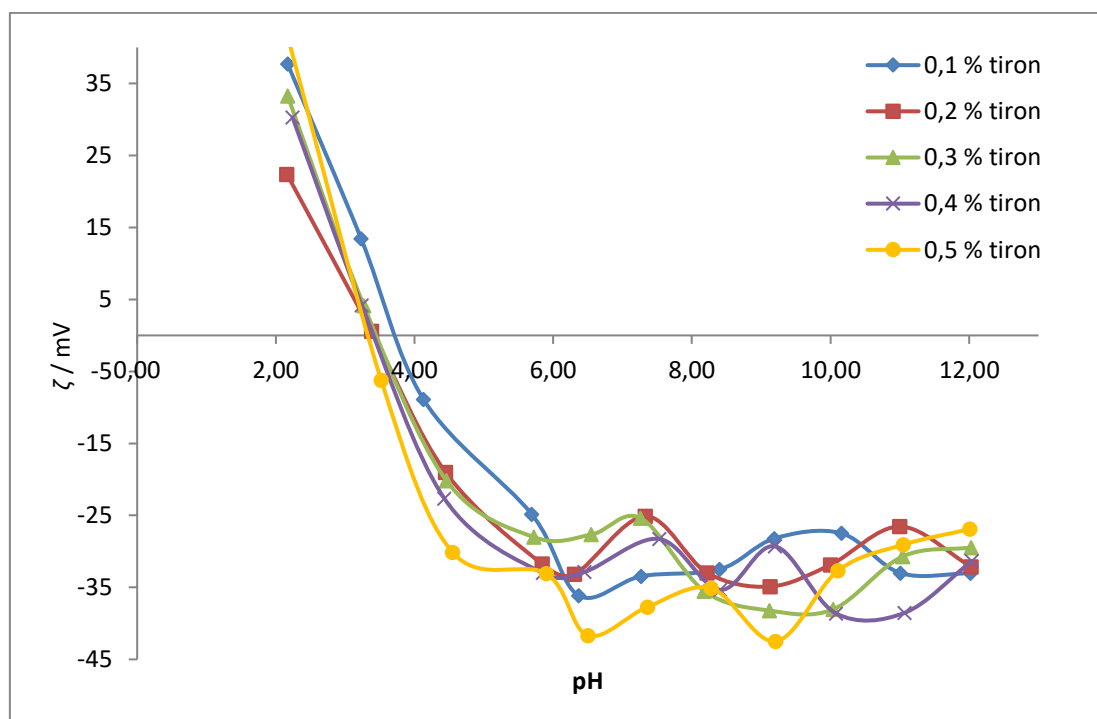
Izoelektrična točka suspenzije  $\text{Al}_2\text{O}_3$  je oko vrijednosti pH 8. Naboj na površini  $\text{Al}_2\text{O}_3$  je negativan pri vrijednostima pH većim od vrijednosti izoelektrične točke, a pozitivan ispod navedene vrijednosti.<sup>9</sup> Na slici 12 se može uočiti pomak izoelektrične točke u kiselije područje (< 4 pH) dodatkom limunske kiseline. Taj pomak se dogodio iz razloga što negativno nabijene karboksilne skupine disocirane sa disperzanta su adsorbirane na površinu  $\text{Al}_2\text{O}_3$  i posljedično je površina negativno nabijena.

Dodatkom limunske kiseline u udjelima 0,1, 0,2, 0,3, 0,4 i 0,5 %, prema slici 12 se može uočiti da pri pH 2 su suspenzije  $\text{Al}_2\text{O}_3$  stabilne s obzirom na vrijednosti  $\zeta$  potencijala. Vrijednosti su pozitivne i što upućuje da je naboj na površini  $\text{Al}_2\text{O}_3$  pozitivan. Uz dodatak 0,2 i 0,4 %-tne limunske kiseline oko pH 3 dolazi do pada vrijednosti  $\zeta$  potencijala na negativnu vrijednost, a za ostale udjele limunske kiseline tek oko pH 4. Također se može zaključiti da su suspenzije  $\text{Al}_2\text{O}_3$  uz dodatak 0,1 % i 0,3 %-tne limunske kiseline stabilnije oko pH 2 naspram ostalih. Općenito, povećanjem vrijednosti pH mjerena vrijednost  $\zeta$  potencijala se smanjuje. Pri vrijednostima pH oko 11 prevladava negativan naboj na površini  $\text{Al}_2\text{O}_3$  i vrijednosti potencijala ukazuju da je suspenzija uz dodatak 0,1 %, 0,2 % i 0,3 %-tne limunske kiseline relativno stabilna.

Tablica 5. Vrijednosti zeta potencijala ( $\zeta$ ) za 0,1 % w/v suspenziju  $\text{Al}_2\text{O}_3$  uz dodatak različitih udjela tirona pri 25 °C

| 0,1% w/w |              | 0,2% w/w |              | 0,3% w/w |              | 0,4% w/w |              | 0,5% w/w |              |
|----------|--------------|----------|--------------|----------|--------------|----------|--------------|----------|--------------|
| pH       | $\zeta$ / mV | pH       | $\zeta$ / mV | pH       | $\zeta$ / mV | pH       | $\zeta$ / mV | pH       | $\zeta$ / mV |
| 2,17     | 37,70        | 2,16     | 22,38        | 2,17     | 33,28        | 2,24     | 30,28        | 2,12     | 43,37        |
| 3,23     | 13,44        | 3,38     | 0,58         | 3,27     | 4,13         | 3,24     | 4,19         | 3,52     | -6,22        |
| 4,13     | -8,89        | 4,45     | -19,04       | 4,46     | -20,16       | 4,43     | -22,65       | 4,55     | -30,14       |
| 5,69     | -24,83       | 5,84     | -31,75       | 5,72     | -28,01       | 5,85     | -33,00       | 5,90     | -33,09       |
| 6,37     | -36,13       | 6,31     | -33,16       | 6,55     | -27,66       | 6,45     | -32,86       | 6,50     | -41,68       |
| 7,27     | -33,45       | 7,33     | -25,11       | 7,26     | -25,37       | 7,53     | -28,27       | 7,36     | -37,72       |
| 8,40     | -32,50       | 8,22     | -32,97       | 8,18     | -35,51       | 8,41     | -35,35       | 8,28     | -35,13       |
| 9,19     | -28,21       | 9,13     | -34,88       | 9,12     | -38,22       | 9,20     | -29,29       | 9,21     | -42,49       |
| 10,16    | -27,49       | 10,00    | -31,86       | 10,04    | -38,04       | 10,08    | -38,62       | 10,11    | -32,66       |
| 11,01    | -33,01       | 11,00    | -26,55       | 11,04    | -30,70       | 11,07    | -38,52       | 11,05    | -29,06       |
| 12,02    | -33,04       | 12,03    | -32,13       | 12,03    | -29,46       | 12,04    | -31,33       | 12,01    | -26,91       |

U svrhu bolje preglednosti mjerenih rezultata priređen je grafički prikaz i dan na slici 13.



Slika 13. Ovisnost zeta potencijala ( $\zeta$ ) o pH vrijednostima 0,01 % w/v suspenzije  $\text{Al}_2\text{O}_3$  uz dodatak različitih udjela tirona pri 25 °C



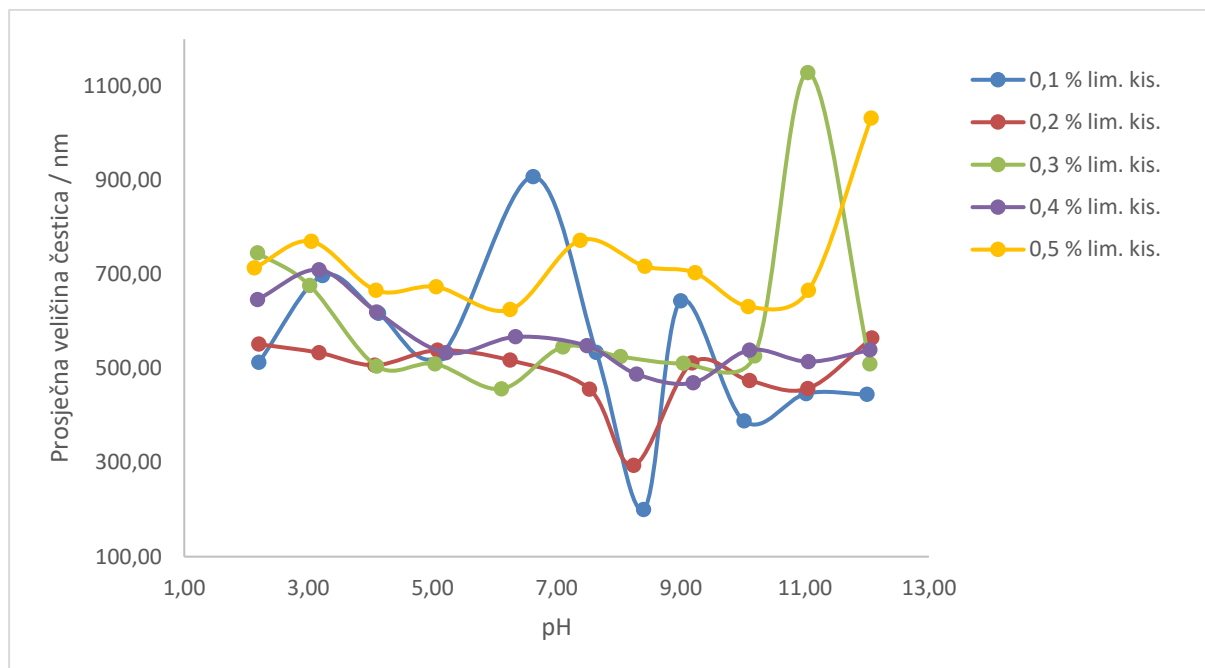
Na slici 13 se također kao i kod dodatka limunske kiseline može uočiti pomak izoelektrične točke u kiselije područje ( $< 4$  pH) dodatkom tirona. Međutim, kod tirona kao korištenog disperzanta, vrijednosti izoelektrične točke su grupirane oko vrijednosti pH od 3,5. Uz dodatak tirona udjela 0,1 % vrijednost pH doseže 4.

Dodatkom tirona u udjelima 0,1, 0,2, 0,3, 0,4 i 0,5%, sve suspenzije oko pH 2 imaju vrijednost  $\zeta$  potencijala veću od 20 mV. Povećanjem vrijednosti pH iznad 4, mjerene vrijednosti  $\zeta$  potencijala drastično padaju, čak na manje od  $-20$  mV. Ova činjenica ukazuje na to da je u području  $\text{pH} > 4$ , dispergirajuće sredstvo najučinkovitije. Također se može uočiti da je suspenzija  $\text{Al}_2\text{O}_3$  uz dodatak 0,5 % tirona najstabilnija.

#### 4.2. Rezultati mjerenja veličine čestica u suspenziji $\text{Al}_2\text{O}_3$

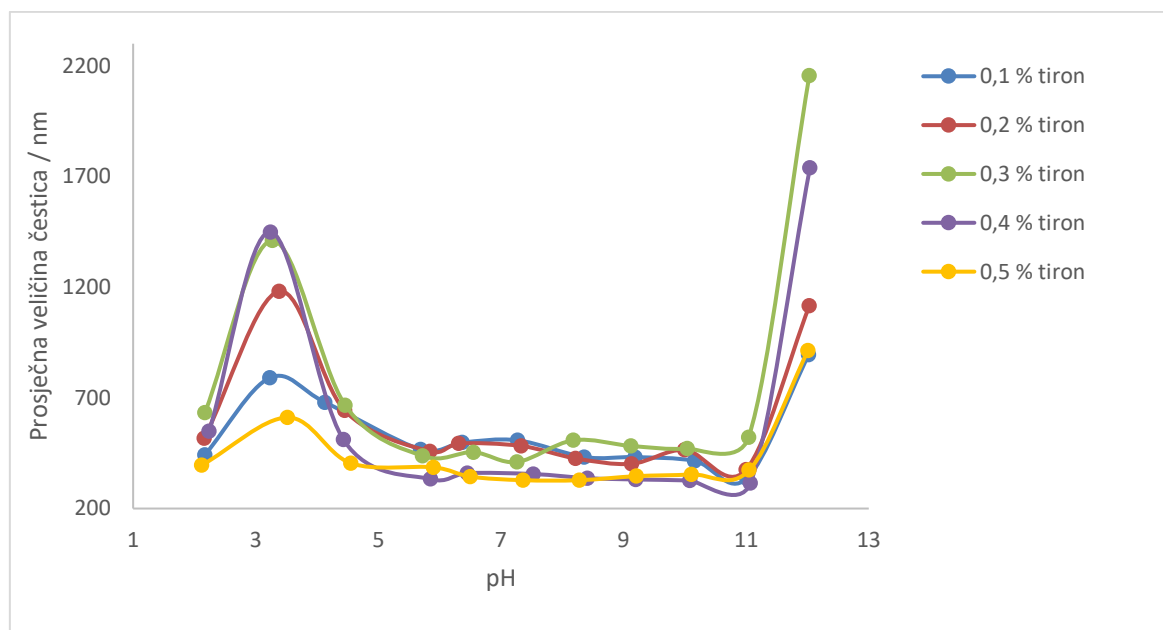
Dinamičko raspršenje svjetlosti (DLS- engl. *Dynamic light scattering*) je metoda kojom se mjeri brzina Brownovog gibanja, a zatim se brzina preračunava u veličinu čestica u suspenziji.<sup>24</sup>

Kada su čestice dispergirane u vodenom mediju, naboji na površini čestice utječu na stanje disperzije ili agregacije. Mijenjanjem vrijednosti pH, čestice podliježu ili disperziji ili agregaciji ovisno o polarnosti i opsega naboja na površini razvijenog od strane čestica. Na slici 14 se može vidjeti ovisnost veličine čestica o pH u suspenziji  $\text{Al}_2\text{O}_3$  uz dodatak različitih udjela limunske kiseline.



Slika 14. Utjecaj pH na veličinu čestica (hidrodinamički promjer) suspenzije  $\text{Al}_2\text{O}_3$  uz dodatak različitih udjela limunske kiseline

Veličina čestica pri različitim pH većinom za sve suspenzije pokazuje da su čestice dobro dispergirane. Vrijednosti su u rasponu od 500 do 750 nm. Za suspenziju  $\text{Al}_2\text{O}_3$  uz dodatak 0,1 %-tne limunske kiseline pri  $\text{pH} > 6$ , vrijednost prosječne veličine čestica raste do iznad 900 nm te se može zaključiti da dolazi do pojave aglomeracije. Zeta potencijal se smanjio i ne mjeri se elektrostatsko odbijanje. Također, kod dodatka 0,3 %-tne limunske kiseline pri pH 11 dolazi do aglomeracije. Ovo je vidljivo i uz dodatak 0,1 %-tne limunske kiseline pri pH 12. Nadalje, uz dodatak 0,1 % i 0,2 %-tne limunske kiseline pri pH 8 može se uočiti mali pad u vrijednostima prosječne veličine čestica što upućuje na to da se vjerojatno disperzant nije vezao na površinu čestica  $\text{Al}_2\text{O}_3$ .



Slika 15. Utjecaj pH na veličinu čestica (hidrodinamički promjer) suspenzije Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> uz dodatak različitih udjela tirona

Za sve suspenzije Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> dodatkom tirona dolazi do smanjenja prosječne veličine čestica, dakle nastaje povoljno elektrostatsko odbijanje i čestice se dispergiraju. Između vrijednosti pH 5 i 11 prosječna veličina čestica je u rasponu od 350 do 650 nm. Iznad vrijednosti pH 11 prosječna veličina čestica raste za sve suspenzije, nema dovoljnog elektrostatskog odbijanja i čestice aglomeriraju.

### 4.3. Analiza elementnog sastava suspenzija Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>

Za optimiranje svojstava materijala, pa tako i keramika pripremljenih iz suspenzija Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, nužno je poznavati elementni sastav radi procjene utjecaja kontaminacija ili dodatka dopirajućih elemenata. Obzirom na zahtjevne postupke otapanja naprednih materijala koji su često vezani uz uporabu korozivnih reagensa ili ekstremnih reakcijskih uvjeta, uobičajeni parametar u kontroli kakvoće ishodnih materijala je najčešće prosječna koncentracija nečistoća. Ukupni sadržaj elemenata se određuje metodama atomske spektroskopije.<sup>4</sup>

Ishodni čvrsti prah Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> za pripravu suspenzija karakteriziran je referentnim vrijednostima proizvođača prikazanim u tablici 6.

Tablica 6. Deklarirana i mjerena čistoća praha  $\text{Al}_2\text{O}_3$  za pripravu suspenzija

| $\text{Al}_2\text{O}_3$ | w / %<br>cert. | w / %<br>mjereno<br>ICP-AES |
|-------------------------|----------------|-----------------------------|
| $\text{SiO}_2$          | 0,02           | 3,5                         |
| $\text{Fe}_2\text{O}_3$ | 0,015          | < 0,015                     |
| CaO                     | 0,013          | 0,86                        |
| MgO                     | 0,066          | 0,068                       |
| $\text{Na}_2\text{O}$   | 0,05           | 0,518                       |

U tablici 6. su prikazane i vrijednosti prethodnih kontrolnih mjerenja metodom ICP-AES. Mjerni uzorak otopine dobiven je kiselinskim razaranjem uz mikrovalnu digestiju.

Za provjeru čistoće pripremljenih suspenzija metodom ICP-AES, odabrane su emisijske linije elemenata prikazanih u tablici 7. Linearni odziv pri svim mjerenim emisijskim linijama bio je u zadovoljavajućem rasponu vrijednosti koeficijenta korelacije ( $R^2$ ).

Tablica 7. Emisijske linije elemenata, vrijednosti koeficijenta korelacije ( $R^2$ ) i detekcijske granice za standardnu kalibraciju

| Element | $\lambda$ / nm | Koeficijent korelacije ( $R^2$ ) | $\gamma_L$ / $\mu\text{g L}^{-1}$ |
|---------|----------------|----------------------------------|-----------------------------------|
| Al      | 396,152        | 0,99994                          | 3,8                               |
| B       | 208,956        | 0,99998                          | 5,0                               |
| Ba      | 455,403        | 0,99995                          | 1,2                               |
| Ca      | 317,933        | 0,99880                          | 18,0                              |
| Cd      | 214,441        | 0,99999                          | 0,4                               |
| Co      | 228,615        | 0,99999                          | 1,3                               |
| Cr      | 267,716        | 0,99999                          | 2,4                               |
| Cu      | 324,754        | 0,99998                          | 1,3                               |
| Fe      | 259,940        | 0,99999                          | 0,8                               |
| Mg      | 280,271        | 0,99988                          | 0,2                               |
| Mn      | 259,372        | 0,99996                          | 0,3                               |
| Na      | 589,592        | 0,99963                          | 3,8                               |
| Ni      | 221,648        | 0,99999                          | 2,1                               |
| Pb      | 405,781        | 0,99998                          | 6,4                               |
| Sr      | 407,771        | 0,99999                          | 0,3                               |
| Zn      | 202,548        | 0,99999                          | 0,3                               |
| Ag      | 338,289        | 0,99998                          | 1,8                               |
| K       | 769,897        | 0,99351                          | 3,0                               |

Za analizu otopina suspenzija, odabrani su uzorci kojima su dodani disperzanti limunska kiselina (0,5% i 1%) i tiron (0,5% i 1%). Suspenzije su prethodno filtrirane pomoću filtra s porama od 20  $\mu\text{m}$  da se uklone veće čestice koje mogu uzrokovati nestabilnost plazme. Mjereni rezultati prikazani su u tablici 8.

Tablica 8. Konecentracije elemenata u suspenzijama Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> uz dodatak različitih udjela limunske kiseline i tirona

| Element | 0,5 % limunska kiselina | 1 % limunska kiselina | 0,5 % tiron     | 1 % tiron       |
|---------|-------------------------|-----------------------|-----------------|-----------------|
| Al      | 0,1245 ± 0,0004         | 0,1458 ± 0,0009       | 0,2201 ± 0,0009 | 0,2363 ± 0,0004 |
| B       | 0,1159 ± 0,0002         | 0,0854 ± 0,0002       | 0,1032 ± 0,0004 | 0,1353 ± 0,0005 |
| Ba      | 0,0149 ± 0,0000         | 0,0154 ± 0,0000       | 0,0154 ± 0,0000 | 0,0156 ± 0,0000 |
| Ca      | 0,1887 ± 0,0015         | 0,5134 ± 0,0018       | 0,1766 ± 0,0012 | 0,1682 ± 0,0011 |
| Cd      | 0,0036 ± 0,0000         | 0,0041 ± 0,0004       | 0,0039 ± 0,0003 | 0,0038 ± 0,0002 |
| Co      | 0,0022 ± 0,0007         | 0,0029 ± 0,0002       | 0,0026 ± 0,0002 | 0,0020 ± 0,0004 |
| Cr      | 0,0015 ± 0,0005         | 0,0009 ± 0,0007       | 0,0009 ± 0,0004 | 0,0007 ± 0,0001 |
| Cu      | 0,0024 ± 0,0001         | 0,0034 ± 0,0004       | 0,0049 ± 0,0001 | 0,0023 ± 0,0002 |
| Fe      | 0,0159 ± 0,0004         | 0,1952 ± 0,0005       | 0,0129 ± 0,0001 | 0,0021 ± 0,0002 |
| Mg      | 0,0149 ± 0,0000         | 0,0170 ± 0,0001       | 0,0149 ± 0,0001 | 0,0161 ± 0,0001 |
| Mn      | 0,0042 ± 0,0000         | 0,0166 ± 0,0001       | 0,0042 ± 0,0000 | 0,0042 ± 0,0001 |
| Na      | 0,5079 ± 0,0011         | 0,1454 ± 0,0004       | 1,1275 ± 0,0048 | 2,0926 ± 0,0133 |
| Ni      | 0,0009 ± 0,0006         | 0,0015 ± 0,0004       | 0,0007 ± 0,0004 | 0,0028 ± 0,0008 |
| Pb      | 0,0265 ± 0,0026         | 0,0288 ± 0,0096       | 0,0195 ± 0,0027 | 0,0255 ± 0,0046 |
| Sr      | 0,0103 ± 0,0000         | 0,0149 ± 0,0000       | 0,0104 ± 0,0000 | 0,0105 ± 0,0000 |
| Zn      | 0,0064 ± 0,0004         | 0,0221 ± 0,0002       | 0,0110 ± 0,0001 | 0,0011 ± 0,0001 |
| Ag      | 0,0003 ± 0,0005         | 0,0018 ± 0,0004       | 0,0032 ± 0,0003 | 0,0008 ± 0,0005 |
| K       | 0,1757 ± 0,0015         | 0,5032 ± 0,0009       | 0,1602 ± 0,0016 | 0,1574 ± 0,0013 |

Ukupni sadržaj elemenata u otopinama s dodatkom limunske kiseline je u koncentracijskom području nižem od 2 µg mL<sup>-1</sup>. Uspoređujući otopine s dodatkom od 0,5 % i 1% limunske kiseline, vidljive su manje varijacije u sadržaju Ca, Fe, Na i K. Varijacije su očekivane obzirom na otopine i reagense korištene u pripravi suspenzija. Sadržaj aluminija, također je u niskom koncentracijskom području u obje otopine.

U otopinama s dodatkom tirona mjerena je veća koncentracija Na, zbog dodanog dispergirajućeg sredstva koji je po sastavu dinatrijeva sol 4,5-dihidroksi-1,3-benzendisulfonske kiseline. Ostali kontaminanti određeni su pri granicama kvantifikacije, dok je sadržaj aluminija nešto veći nego u otopinama s limunskom kiselinom. Razlog ovome je veća ishodna masa praha Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> koji je korišten u pripravi suspenzije s dodatkom tirona.

Iz sastava otopina nakon filtriranja suspenzije može se zaključiti da su otopine visoke čistoće te da uz oba ispitivana disperzanta ne dolazi do kemijskih reakcija koje bi znatno utjecale na otpuštanje aluminijevih iona u otopinu.

## § 5. ZAKLJUČAK

Ispitivana je stabilnost koloidne otopine aluminijevog oksida pripravljene uz dodatak disperzanata limunske kiseline i tiron, tj. dinatrijeve soli 4,5-dihidroksi-1,3-benzendisulfonske kiseline. Stabilnost se utvrđivala mjerenjem  $\zeta$  (zeta) potencijala, a također se utvrdila i veličina čestica u suspenziji. Čistoća ishodnog aluminijevog oksida i pripremljenih suspenzija odredila se metodom ICP-AES.

Na temelju dobivenih rezultata mjerenja  $\zeta$  potencijala 0,01 %-tne w/v  $\text{Al}_2\text{O}_3$  suspenzije uz dodatak različitog udjela limunske kiseline može se zaključiti sljedeće:

- vrijednosti zeta potencijala svih priređenih suspenzija uz dodatak navedenog disperzanta su  $\geq + 20$  mV pri vrijednostima pH nižim od 3
- vrijednosti  $\zeta$  potencijala svih pripređenih suspenzija uz dodatak limunske kiseline su u rasponu od - 15 mV do - 25 mV pri vrijednosti pH od 9 do 11
- suspenzija  $\text{Al}_2\text{O}_3$  uz dodatak 0,3 %-tne limunske kiseline je najstabilnija prema vrijednostima  $\zeta$  potencijala u usporedbi s ostalim udjelima limunske kiseline

Na temelju dobivenih rezultata mjerenja  $\zeta$  potencijala 0,1 %-tne w/v  $\text{Al}_2\text{O}_3$  suspenzije uz dodatak različitog udjela tirona može se zaključiti sljedeće:

- vrijednost  $\zeta$  potencijala uz dodatak 0,2 %-tnog tirona je + 20 mV pri vrijednostima pH < 3, a za ostale udjele tirona vrijednosti su veće od + 30 mV
- vrijednosti  $\zeta$  potencijala suspenzija  $\text{Al}_2\text{O}_3$  uz dodatak svih udjela tirona pri pH od 5 do 12 su < - 25 mV
- suspenzija  $\text{Al}_2\text{O}_3$  uz dodatak 0,5 %-tnog tirona je najstabilnija prema vrijednostima  $\zeta$  potencijala u usporedbi s ostalim udjelima tirona

Za suspenzije  $\text{Al}_2\text{O}_3$  uz dodatak različitih udjela tirona, ali i limunske kiseline, iz porasta prosječne veličine čestica se može zaključiti da za sve suspenzije iznad vrijednosti pH 11 nema dovoljnog elektrostaskog odbijanja i čestice aglomeriraju što dokazuje i pad vrijednosti  $\zeta$  potencijala. Općenito, disperzanti limunska kiselina i tiron su dobra dispergirajuća sredstva za suspenzije  $\text{Al}_2\text{O}_3$  u području pH od 5 do 11, uz male varijacije kod limunske kiseline.

Na temelju analize elementnog sastava suspenzija  $\text{Al}_2\text{O}_3$  može se zaključiti da su otopine nakon filtriranja suspenzije visoke čistoće. Nije utvrđen značajni sadržaj kontaminanata koji bi utjecali na stabilnost suspenzije.



## § 6. LITERATURNI IZVORI

1. Y. Imanaka et. al., *Advanced Ceramic Technologies & Products*, Chapter 2, Springer, Japan, 2012.
2. A. Tsetsekou, C. Agrafiotis, A. Miliadis, *J. Eur. Ceram. Soc.*, **21** (2001) 363-373.
3. C. Billote, E. Roland Fosting, E. Ruiz, *Adv. Mater. Sci. Eng.*, (2017), doi.org/10.1155/2017/2748070.
4. A. Limbeck, M. Bonta, W. Nischkauer, *J. Anal. At. Spectrom.*, **32** (2017) 212-232.
5. R.E. Chinn, *Ceramography: Preparation and Analysis of Ceramic Microstructures*, ASM International, USA, 2002, str. 9-13.
6. J.S. Reed, *Principles of Ceramics Processing*, Wiley, New York, 1995.
7. L. Ćurković, V. Rede, P. Panjan, M. Fudurić Jelača, M. Lalić, *Kem. Ind.*, **57** (2008) 549–553.
8. Y. Shin, C. Su, Y. Shen, *Mat. Res. Bull.*, **41** (2006) 1964-1971.
9. S. Hoda, I. Zeqiri, B. Baruti, M. Sadiku, M. Kelmendi, A. Hoda, *Kem. Ind.*, **63** (2014) 397–404.
10. Y. Islam, S. Waheed, N. Siddique, M. M. Chaudhry, *J. Chem. Soc. Pak.*, **40** (2018) 233-239.
11. S. Çınar, M. Akinc, *J. Eur. Ceram. Soc.*, **34** (2014) 1997-2004.
12. S. Mohanty, B. Das, S. Dhara, *J. Asian Ceram. Soc.*, **1** (2013) 184-190.
13. J. J. Gulicovski, Lj. S. Čerović, S. K. Milonjić, *Ceramics International*, **34** (2008) 23–26.
14. P. C. Hidber, T. J. Graule, Lj. Gauckler, *J. Am. Ceram. Soc.*, **81** (1995) 1775-1780.
15. L. Wu, Y. Huang, L. Liu, L. Meng, *Powder Technology*, **203** (2010) 477–481.
16. H. Ohshima, *Electrical Phenomena at Interfaces and Biointerfaces*, Wiley, New York, 2012, str. 153-172.
17. [http://www.substech.com/dokuwiki/doku.php?id=stabilization\\_of\\_colloids#electric\\_double\\_layer](http://www.substech.com/dokuwiki/doku.php?id=stabilization_of_colloids#electric_double_layer) (datum pristupa 06. lipnja 2018.)
18. [https://depts.washington.edu/solgel/pages/courses/MSE\\_502/Electrostatic\\_Stabilization.html](https://depts.washington.edu/solgel/pages/courses/MSE_502/Electrostatic_Stabilization.html) (datum pristupa 06. lipnja 2018.)
19. <http://www.inkline.gr/inkjet/newtech/tech/dispersion/#electrostatic> (datum pristupa 07. lipnja 2018.)
20. J. G. Heinrich, C. M. Gomes, *Introduction to Ceramics Processing*, Lecture Manuscript, TU Clausthal, str. 100-118.

21. V. S. Kulkarni, *Handbook of Non-invasive Drug Delivery Systems*, Elsevier, USA, 2010.
22. <https://www.brookhaveninstruments.com/what-is-zeta-potential> (datum pristupa 17. svibnja 2018.)
23. [http://www.materials-talks.com/wp-content/uploads/2017/09/mrk654-01\\_an\\_introduction\\_to\\_zeta\\_potential\\_v3.pdf](http://www.materials-talks.com/wp-content/uploads/2017/09/mrk654-01_an_introduction_to_zeta_potential_v3.pdf) (datum pristupa 17. svibnja 2018.)
24. A. Hassan, S. Rana, G. Verma, *Langmuir*, **31** (2015) 3-12.
25. S. J. Hill, *Inductively Coupled Plasma Spectrometry and its Applications*, Blackwell Publishing Ltd., Oxford, 2007.
26. C. B. Boss, K. J. Fredeen, *Concepts, instrumentation and techniques in inductively coupled plasma optical emission spectrometry*, 2nd Edition, Perking Elmer Corporation, 1999.
27. A. Orbaek, A. R. Barron, *ICP-AES analysis of nanoparticles*, 2014.
28. [https://www.researchgate.net/figure/5-Presentation-generale-de-la-technique-dICP-AES\\_fig8\\_278630781](https://www.researchgate.net/figure/5-Presentation-generale-de-la-technique-dICP-AES_fig8_278630781) (datum pristupa 21. lipnja 2018.)
29. P. W. J. M. Boumans, *Inductively coupled plasma emission spectroscopy*, Part 1, Wiley, New York, 1987.
30. M. Thompo, J. N. Walsh, *A handbook of inductively coupled plasma spectrometry*, Blackie, New York, 1983.
31. Z. Mester, R. Sturgeon, *Sample Preparation for trace element analysis*, Vol. 41, Elsevier Science, Montreal, 2003.
32. B. P. Singh, R. Menchavez, C. Takai, M. Fuji, M. Takahashi, *Journal of Colloid and Interface Science*, **291** (2005) 181-186.
33. [https://pubchem.ncbi.nlm.nih.gov/compound/citric\\_acid#section=Top](https://pubchem.ncbi.nlm.nih.gov/compound/citric_acid#section=Top) (datum pristupa 03. srpnja 2018.)
34. <https://pubchem.ncbi.nlm.nih.gov/compound/tiron#section=Top> (datum pristupa 03. srpnja 2018.)

## § 7. ŽIVOTOPIS

### Osobni podatci

Ime i prezime: Karla Jagić

Datum rođenja: 19. srpnja 1991.

Mjesto rođenja: Zagreb

### Obrazovanje

1998–2006 Osnovna škola Dragutina Domjanića, Zagreb

2006–2010 Srednja škola Gornjogradska gimnazija, Zagreb

2010–2016 Preddiplomski studij kemije, Prirodoslovno-matematički fakultet,  
Zagreb

### Sudjelovanja u popularizaciji znanosti

2016 Otvoreni dan kemije

2017 Otvoreni dan kemije