

Određivanje brzine agregacije koloidnih čestica SiO₂ i TiO₂ metodom statičkog raspršenja svjetlosti

Kuzmić, Ana Marija

Master's thesis / Diplomski rad

2023

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:217:239833>

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

Download date / Datum preuzimanja: **2024-07-23**



Repository / Repozitorij:

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





Sveučilište u Zagrebu
PRIRODOSLOVNO-MATEMATIČKI FAKULTET
Kemijски odsjek

Ana Marija Kuzmić

**ODREĐIVANJE BRZINE AGREGACIJE
KOLOIDNIH ČESTICA SiO_2 I TiO_2
METODOM STATIČKOG RASPRŠENJA
SVJETLOSTI**

Diplomski rad

predložen Kemijском odsjeku

Prirodoslovno-matematičkog fakulteta Sveučilišta u Zagrebu

radi stjecanja akademskog zvanja

magistre kemije

Zagreb, 2023.

Ovaj diplomski rad izrađen je u Zavodu za fizikalnu kemiju Kemijskog odsjeka Prirodoslovno-matematičkog fakulteta Sveučilišta u Zagrebu pod mentorstvom prof. dr. sc. Tajane Begović.

Diplomski rad izrađen je u okviru projekta Hrvatske zaklade za znanost pod nazivom *Fizikalna kemija procesa na međupovršini mineral/otopina (poli)elektrolita*, voditeljica: prof. dr. sc. Tajana Begović (IP2020-02-9571).

Zahvale

Veliko hvala mentorici prof. dr. sc. Tajani Begović na ustupljenoj temi za izradu rada, kao i povjerenju, strpljenju, prenesenom znanju i pomoći tokom izrade i pisanja rada. Također bi se zahvalila i na svim savjetima i raspravama, a ponajviše na uvijek ugodnoj radnoj atmosferi koja mi je na poseban način uljepšala kraj studiranja.

Zahvalila bi se i prijateljima i kolegama na divnim trenucima tokom svih godina koji su dane provedene na faksu učinili zabavnima, a posebno pojedincima koji su bili uz mene, pružali veliku podršku, davali mi motivaciju i uvijek vjerovali u mene kada mi je najviše trebalo.

Posebno bih zahvalila najdražoj Nikolini koja je pored mojih roditelja i obitelji bila najveća podrška i imala najviše razumijevanja za sve probleme i prepreke na koje sam naišla tokom studiranja. Također hvala i na svim skriptama, brizi i slušanju o ispitima i rokovima, iskrenosti, svim kavama i shopping terapijama, razgovorima, savjetima i velikoj motivaciji.

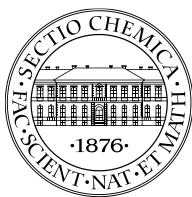
Hvala cijeloj mojoj obitelji što su godinama vjerovali u mene, gurali me dalje i bili mi najveća podrška. Posebno baki koja je uvijek bila spremna saslušati me, bodriti i vratiti mi vjeru da kad tad mogu doći do svog cilja. Hvala i na svakoj molitvi za mene, a bilo ih je puno ne samo tokom studiranja nego cijelog života. Također hvala mojoj više i ne tako maloj Giti na svakom osmijehu i našem zajedničkom glupiranju koje je bilo odmor od studiranja, ali i tome što pokazuje veliki trud koji me uvijek motivirao da dam još više.

Na kraju najveće hvala mojim roditeljima na neopisivom strpljenju, podršci, ljubavi i odricanju bez kojih ne bih bila tu gdje jesam i postigla u životu sve što jesam. Hvala im što su uvijek vjerovali u mene i davali mi snagu tokom cijelog života pa tako i studiranja. I za kraj hvala i mom bratu koji mi je davao podršku tokom studiranja i uvelike pomogao da prebrodim prve kolokvije i ispite.

Sadržaj

SAŽETAK.....	IX
ABSTRACT	XI
§ 1. UVOD.....	1
§ 2. LITERATURNI PREGLED	4
2.1. Koloidne čestice.....	4
2.2. Interakcije između koloidnih čestica	5
2.2.1. <i>Van der Waalsove interakcije između molekula</i>	<i>5</i>
2.2.2. <i>Van der Waalsove interakcije između čestica.....</i>	<i>7</i>
2.2.3. <i>Elektrostatske interakcije.....</i>	<i>8</i>
2.3. Električni dvosloj	9
2.3.1. <i>Mehanizmi nabijanja površina koloidnih čestica.....</i>	<i>10</i>
2.3.2. <i>Modeli električnog dvosloja.....</i>	<i>11</i>
2.3.3. <i>Elektroforeza.....</i>	<i>15</i>
2.4. Stabilnost koloidnih sustava.....	17
2.4.1. <i>Elektrostatska stabilizacija koloidnih sustava</i>	<i>18</i>
2.4.2. <i>Derjaguin-Landau-Verwey-Overbeek (DLVO) teorija</i>	<i>18</i>
2.5. Agregacija koloidnih čestica	21
2.5.1. <i>Brza agregacija koloidnih čestica.....</i>	<i>21</i>
2.5.2. <i>Spora agregacija koloidnih čestica.....</i>	<i>23</i>
2.5.3. <i>Koeficijent stabilnosti</i>	<i>23</i>
2.6. Raspršenje svjetlosti na koloidnim česticama	24
2.6.1. <i>Mieva teoija i Rayleighova teorija.....</i>	<i>26</i>
2.6.2. <i>Statičko raspršenje svjetlosti.....</i>	<i>28</i>
2.6.3. <i>Dinamičko raspršenje svjetlosti</i>	<i>31</i>
2.7. Koloidne čestice SiO₂ i TiO₂.....	33
§ 3. EKSPERIMENTALNI DIO	35
3.1. Materijali	35
3.2. Metode.....	40
3.2.1. <i>Ovisnost zamućenja o masenoj koncentraciji čestica metodom statičkog raspršenja svjetlosti ..</i>	<i>41</i>
3.2.2. <i>Ovisnost zamućenja o ionskoj jakosti metodom statičkog raspršenja svjetlosti</i>	<i>42</i>
3.2.3. <i>Statičko raspršenje svjetlosti na česticama SiO₂ veličine 1 μm</i>	<i>42</i>

3.2.4. Određivanje konstante brzine agregacije čestica SiO_2 i TiO_2 metodom statičkog raspršenja svjetlosti	43
3.2.5. Određivanje kritične koagulacijske koncentracije čestica SiO_2 metodom statičkog raspršenja svjetlosti	45
3.2.6. Određivanje veličine čestica i izoelektrične točke metodom dinamičkog raspršenja svjetlosti ...	45
§ 4. REZULTATI I RASPRAVA	47
4.1. Ovisnost zamućenja o masenoj koncentraciji metodom statičkog raspršenja svjetlosti	47
4.2. Ovisnost zamućenja o ionskoj jakosti metodom statičkog raspršenja svjetlosti	48
4.3. Statičko raspršenje svjetlosti na česticama SiO_2 veličine 1 μm	50
4.4. Određivanje brojne koncentracije iz raspodjele veličine čestica po volumenu i konstante brzine agregacije	55
4.5. Agregacija čestica SiO_2 i TiO_2 metodom statičkog raspršenja svjetlosti	58
4.6. Određivanje kritične koagulacijske koncentracije čestica SiO_2 metodom statičkog raspršenja svjetlosti	65
4.7. Određivanje i ovisnosti veličine čestica SiO_2 i TiO_2 o pH metodom dinamičkog raspršenja svjetlosti.....	69
4.8. Usporedba veličine čestica SiO_2 i TiO_2 dobivenih različitim eksperimentalnim metodama	73
§ 5. ZAKLJUČAK	77
§ 6. LITERATURNI IZVORI.....	81
§ 7. ŽIVOTOPIS	LXXXIV



Sveučilište u Zagrebu
Prirodoslovno-matematički fakultet
Kemijski odsjek

Diplomski rad

SAŽETAK

ODREĐIVANJE BRZINE AGREGACIJE KOLOIDNIH ČESTICA SiO_2 I TiO_2 METODOM STATIČKOG RASPRŠENJA SVJETLOSTI

Ana Marija Kuzmić

Uređajem za statičko raspršenje svjetlosti Mastersizer3000 određivane su brzine agregacije čestica SiO_2 (S-1000, S-200 i S-80) i TiO_2 (T-250, T-50-70 i T-15). Mjerenja su provedena za dvije pH vrijednosti pH ($\text{pH} = 3$ i $\text{pH} = 7$) i pri dvije ionske jakosti ($I_c = 0,1 \text{ mol dm}^{-3}$ i $I_c = 0,001 \text{ mol dm}^{-3}$). Ispitano je kako pH i ionska jakost utječu na brzinu agregacije navedenih čestica. Iz raspodjele veličine čestica po volumenu izračunate su ovisnosti brojčane koncentracije čestica o vremenu i određene konstante brzine agregacije. Za čestice SiO_2 (S-200) izmjereno je statičko raspršenje svjetlosti pri $\text{pH} = 4,5$ za niz ionskih jakosti te je određena kritična koagulacijska koncentracija koja iznosi $c_{ccc} = 0,0326 \text{ mol dm}^{-3}$. Uređajem ZetasizerPro metodom dinamičkog raspršenja svjetlosti za čestice SiO_2 (S-1000, S-200 i S-80) i TiO_2 (T-250, T-50-70 i T-15) određene su ovisnosti veličine čestica o pH, a metodom elektroforeze određene su izoelektrične točke.

(83 stranica, 43 slika, 17 tablica, 43 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: agregacija, dinamičko raspršenje svjetlosti, izoelektrična točka, kritična koagulacijska koncentracija, silicijev dioksid, statičko raspršenje svjetlosti, titanijev dioksid

Mentor: prof. dr. sc. Tajana Begović

Ocjenitelji:

1. Prof. dr. sc. Tajana Begović.
 2. Doc. dr. sc. Adriana Kendel
 3. Doc. dr. sc. Đani Škalamera
- Zamjena: prof. dr. sc. Davor Kovačević

Datum diplomskog ispita: 17. veljače 2023.



University of Zagreb
Faculty of Science
Department of Chemistry

Diploma Thesis

ABSTRACT

DETERMINATION OF AGGREGATION RATE OF SiO₂ AND TiO₂ COLLOID PARTICLES BY STATIC LIGHT SCATTERING

Ana Marija Kuzmić

Aggregation rates of SiO₂ (S-1000, S-200 and S-80) and TiO₂ (T-250, T-50-70 and T-15) particles were determined using static light scattering device Mastersizer3000. Measurements were performed for two pH values (pH = 3 and pH = 7) and at two ionic strengths ($I_c = 0,1 \text{ mol dm}^{-3}$ and $I_c = 0,001 \text{ mol dm}^{-3}$). It was investigated how pH and ionic strength affect the speed of aggregation of the mentioned particles. The numerical concentration of particles in time are calculated from the particle size distribution by volume and used to determine aggregation rate constant. Static light scattering was measured for SiO₂ (S-200) particles at pH = 4,5 for a range of ionic strengths and the critical coagulation concentration was determined, which is $c_{ccc} = 0,0326 \text{ mol dm}^{-3}$. The ZetasizerPro device was used to determine the dependence of particle size on pH using the dynamic light scattering method and isoelectric points using the electrophoresis method for SiO₂ (S-1000, S-200 and S-80) and TiO₂ (T-250, T-50-70 and T-15) particles.

(83 pages, 43 figures, 17 tables, 43 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: aggregation, critical coagulation concentration, dynamic light scattering, isoelectric point, silicon dioxide, static light scattering, titanium dioxide

Mentor: Prof. dr. sc. Tajana Begović

Reviewers:

1. Prof. dr. sc. Tajana Begović
 2. Doc. dr. sc. Adriana Kendel
 3. Doc. dr. sc. Đani Škalamera
- Substitute: Prof. dr. sc. Davor Kovačević

Date of exam: February 17, 2023.

Ana Marija Kuzmić

§ 1. UVOD

Koloidne čestice i nanočestice u suvremenoj znanosti i tehnologiji igraju veliku ulogu zbog svojih specifičnih svojstava koja su posljedica njihovih dimenzija (od nekoliko nanometara do nekoliko mikrometara), sastava, ali i površinskih svojstava poput površinskog naboja.¹ Kontroliranjem navedenih karakteristika moguće je vrlo precizno kontrolirati svojstva koloidnih čestica zbog čega koloidne čestice imaju široku primjenu. U većini slučajeva kod primjene koloidnih sustava potrebno je da su oni stabilni u vremenu što zahtjeva da ne dolazi do agregacije čestica. Stabilnost koloidnih sustava ovisi o interakcijama koje su prisutne između koloidnih čestica, a kvantitativni opis međudjelovanja čestica prvi su opisali Derjugin, Landau, Verwey i Overbeek (DLVO teorija).¹ Sila koja je najzaslužnija za stabilizaciju koloidnih sustava je elektrostatska odbojna sila koja je posljedica površinskog naboja čestica. Naboj čestica ovisi o sastavu površine i otopine u kojoj se čestice nalaze, odnosno o ionskoj jakosti i pH elektrolita. Prema DLVO teoriji povećanjem ionske jakosti smanjuje se debljina električnog dvosloja, a time su i elektrostatske interakcije između čestica slabije. Uslijed navedenih efekata čestice se lakše sudaraju, a brzina agregacije je veća. S druge strane prisustvo naboja na površini čestice smanjuje učestalost uspješnih sudara, a time i brzinu agregacije.¹ Pri uvjetima koji odgovaraju izoelektričnoj točki (pH_{iep}) čestice su nenabijene, a suspenzija nestabilna. U tom području pH prevladavaju privlačne van der Waalsove sile koje potiču agregaciju čestica. Izoelektrična točka određuje se elektrokinetičkim metodama poput elektroforeze. Tokom procesa agregacije dolazi do smanjenja broja čestica u sustavu. Za određivanje konstante brzine agregacije potrebna je ovisnost recipročne vrijednosti brojčane koncentracije čestica u sustavu o vremenu za što je potrebno poznavati ukupan broj čestica. Metode kojima je moguće odrediti broj čestica u sustavu u određenom vremenu su statičko i dinamičko raspršenje svjetlosti. Kod statičkog i dinamičkog raspršenja svjetlosti intenzitet raspršene svjetlosti proporcionalan je broju čestica u sustavu. Osim broja čestica navedenim metodama moguće je mjeriti i veličinu čestica. Metodom dinamičkog raspršenja svjetlosti određuje se difuzijski koeficijent za čestice iz kojeg se pomoću Stokes-Einsteinove jednadžbe može odrediti hidrodinamički radijus čestica.² Praćenjem veličine čestica u vremenu također se može odrediti dolazi li do agregacije.

Predmet proučavanja ovog rada bio je dvofazni sustav kruto tekuće, a koloidne čestice bile su čestice SiO_2 i TiO_2 različitih veličina. Površina čestica SiO_2 u vodenoj otopini sastoji se od silanolnih Si-OH skupina koje ovisno o pH matičnice mogu biti u protoniranom ili deprotoniranom obliku.³ Izoelektrična točka za čestice SiO_2 iznosi $\text{pH}_{\text{iep}} = 1,8 - 3,5$.⁴ Pri niskim vrijednostima pH ($\text{pH} < \text{pH}_{\text{iep}}$) silanolne skupine su protonirane, a pri visokim vrijednostima pH ($\text{pH} > \text{pH}_{\text{iep}}$) silanolne skupine su deprotonirane. Na površini čestica TiO_2 također se nalaze $-\text{OH}$ skupine, izoelektrična točka TiO_2 iznosi $\text{pH}_{\text{iep}} = 5,5 - 7,3$.⁴ Pri pH manjem od izoelektrične točke površina čestica je pozitivno nabijena, a pri pH većem od izoelektrične točke površina čestica je negativno nabijena i u tim uvjetima ne dolazi do agregacije. Pri pH jednakom izoelektričnoj točki čestice su nenabijene, među njima nisu prisutne elektrostatske interakcije i dolazi do agregacije.

Cilj ovog rada bio je ispitati mogućnosti mjerenja novim uređajem za statičko raspršenje svjetlosti Mastersizer3000 nabavljenim u sklopu infrastrukturnog projekta Centar izvrsnosti u kemiji (CIuK). Uređaj mjeri intenzitet raspršenog svjetla pod raznim kutovima i analizom prikupljenog spektra prikazuje vrijednosti raspodjele veličina čestica u sustavu po volumenu ili broju. Uz ove rezultate instrument daje i podatke o udjelu čestica pojedinih veličina ($D_x(10)$; $D_x(50)$ i $D_x(90)$) i zamućenju. Mogućnosti instrumenta ispitane su mjerenjem raspršenog svjetla na česticama silicijeva dioksida (S-1000) pri dvije ionske jakosti ($I_c = 10^{-3} \text{ mol dm}^{-3}$ i $I_c = 10^{-1} \text{ mol dm}^{-3}$) i dvije pH vrijednosti ($\text{pH} = 3$ i $\text{pH} = 7$).

Ispitana je ovisnost zamućenja o masenoj koncentraciji čestica i ionskoj jakosti otopine. Za sve ispitivane čestice određena je optimalna masena koncentracija koja se koristila u ostalim mjerenjima.

Izvedene su jednadžbe za izračunavanje brojčane koncentracije čestica iz izmjerenih raspodjela čestica po volumenu.

Mjerenjem statičkog raspršenja svjetlosti istražena je agregacija čestica SiO_2 (S-1000, S-200 i S-80) i TiO_2 (T-250, T-50-70 i T-15). Mjerenja su napravljena pri dvije ionske jakosti ($I_c = 10^{-3} \text{ mol dm}^{-3}$ i $I_c = 10^{-1} \text{ mol dm}^{-3}$) i pri dvije pH – vrijednosti ($\text{pH} = 3$ i $\text{pH} = 7$), te je izabrana jedna vrsta čestica (S-200) za koju je određena kritična koagulacijska koncentracija.

Za sve čestice metodom dinamičkog raspršenja svjetlosti i elektroforeze izmjerena je i ovisnost hidrodinamičkog radijusa i elektrokinetičkog potencijala o pH, te su određene izoelektrične točke.

Na kraju ovog rada su uspoređene veličine čestica određene različitim metodama i analizirani rezultati kinetike agregacije s obzirom na vrstu površine, izoelektričnu točku i sastav otopine (za čestice SiO_2 $I_c = 10^{-3} \text{ mol dm}^{-3}$ i $\text{pH} = 7$, a za čestice TiO_2 $I_c = 10^{-3} \text{ mol dm}^{-3}$ i $\text{pH} = 3$)

§ 2. LITERATURNI PREGLED

2.1. Koloidne čestice

Koloidne čestice veličine su od 10^{-6} do 10^{-9} m.⁵ Među koloidne čestice spadaju neke makromolekule, kao i kristalici koloidnih dimenzija. Takve čestice nisu vidljive niti golim okom niti svjetlosnim mikroskopom, no propusti li se laserska zraka kroz sustav koji sadrži koloidne čestice na njima dolazi do raspršenja svjetlosti i uočava se zamućenje. Taj fenomen raspršenja zračenja na koloidnim česticama naziva se Tyndallov fenomen. Kod čestica koloidnih dimenzija sile poput gravitacijske sile i sile uzgona postaju zanemarive zbog čega ne dolazi do njihovog taloženja.⁶ Koloidne čestice nasumično se gibaju, a to gibanje nazivamo Brownovo gibanje i ono dodatno stabilizira koloidni sustav.

Koloidni sustavi sastoje se od najmanje dvije faze, gdje je jedna faza disperzno sredstvo u kojem je raspršena dispergirana faza.⁷ Kada promatramo površinu u geometrijskom smislu ona nema debljinu, no u koloidnoj kemiji površina se odnosi na područje u kojem se fizikalna i kemijska svojstva razlikuju od svojstava u dispergiranoj fazi i disperznom sredstvu. Površina dijeli dvije faze i naziva se međupovršina ili međufazni prostor.⁸ Koloidne čestice imaju veliki omjer površine i mase, a taj omjer se naziva specifična površina s :

$$s = \frac{A}{m} \quad (1)$$

Za sferne čestice radijusa r i gustoće ρ specifična površina iznosi:

$$s = \frac{3}{\rho r} \quad (2)$$

Iz jednadžbe (2) vidljivo je da se smanjenjem radijusa povećava specifična površina za sferne čestice. Zbog velike specifične površine veliki se udio molekula ili iona kod koloidnih čestica nalazi upravo u međufaznom prostoru i u direktnom je kontaktu sa disperznim sredstvom. Interakcije između molekula ili iona čestice i molekula otapala u međufaznom prostoru rezultat su specifičnih svojstava koloidnih sustava.⁹ Jedno od svojstava koloidnih sustava je njihova velika stabilnost, koja se odnosi na činjenicu da se koloidni sustav opire agregaciji. Osim dimenzije na svojstva koloidnih sustava utječu površinski naboj čestica kao i kemijski afinitet čestica prema molekulama i ionima u otopini.

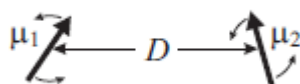
2.2. Interakcije između koloidnih čestica

Interakcije između koloidnih čestica ne spadaju u kemijske već fizikalne interakcije koje su slabije, ali dužeg dosega od kemijskih i mogu se podijeliti u dvije osnovne kategorije: disperzijske i elektrostatske interakcije.¹⁰ Elektrostatske interakcije nazivaju se još i Coulombove sile, a prisutne su između nabijenih čestica. Ovisno o naboju čestica one mogu biti privlačne ili odbojne. Između istovrsnih naboja prisutne su odbojne sile dok su između raznovrsnih naboja prisutne privlačne sile. Disperzijske ili van der Waalove sile spadaju u privlačne sile i posljedica su neravnomjerne raspodjele naboja uslijed gibanja elektrona unutar molekule ili čestice. Za razliku od elektrostatskih interakcija van der Waalove sile prisutne su i među nenabijenim česticama neovisno o njihovom sastavu. Prisutnost disperzijskih sila između čestica potvrđuje činjenica da je svaki koloidni sustav sklon nastajanju većih agregata. Interakcije između čestica utječu na stabilnost koloidnih sustava. Ukoliko prevladavaju privlačne interakcije sustav je nestabilan i dolazi do agregacije, a ukoliko prevladavaju odbojne interakcije sustav je stabilan i ne dolazi do agregacije.

2.2.1. Van der Waalove interakcije između molekula

Disperzijske ili van der Waalove sile prisutne su između polarnih i nepolarnih molekula i za razliku od elektrostatskih interakcije ne uključuju formalne naboje. Mogu se podijeliti na tri tipa: dipol-dipol interakcije, dipol-inducirani dipol interakcije i Londonove sile. Van der Waalove interakcije rezultat su djelovanja električnog polja jednog dipola na drugi.⁸

Dipol-dipol ili Keesomove interakcije značajne su samo u sustavima u kojima su prisutne polarne molekule. Takve polarne molekule posjeduju dipol i mobilne su, odnosno mogu se rotirati. Stoga ukoliko imamo prisutne dvije molekule ili čestice koje posjeduju dipol one će se rotirati sve dok im se suprotno nabijeni krajevi dipola ne orijentiraju jedni prema drugome, kako je prikazano na slici 1.¹¹



Slika 1. Prikaz orijentacije dvaju dipola u Keesomovim interakcijama (preuzeto i prilagođeno iz izvora 11)

Potencijalna energija Keesomovih interakcija iznosi¹¹:

$$W_K = -\frac{\mu_1^2 \mu_2^2}{3(4\pi\epsilon_0)^2 k_B T D^6} \quad (3)$$

gdje je μ_1 dipolni moment prve molekule, μ_2 dipolni moment druge molekule, ϵ_0 je permitivnost vakuumu, k_B Boltzmanova konstanta, T termodinamička temperatura i D udaljenost između molekula. Iz jednadžbe (3) vidljivo je da su Keesomove interakcije obrnuto proporcionalne šestoj potenciji udaljenosti između molekula.

Dipol može uzrokovati pomak naboja u nepolarnoj molekuli što rezultira nastankom inducirano dipola. Između dipola i inducirano dipola prisutne su privlačne sile koje se nazivaju Debyeve interakcije.¹¹ Kao i Keesomove interakcije, Debyeve interakcije također ovise o recipročnoj vrijednosti šeste potencije udaljenosti između molekula.

Inducirani dipol-inducirani dipol interakcije još se nazivaju i Londonove sile, a njihovo podrijetlo može se objasniti pomoću kvantne mehanike proučavanjem pozitivno nabijene jezgre koju okružuje negativno nabijeni elektronski omotač.¹² Elektroni se u elektronskom omotaču kreću oko jezgre velikom frekvencijom i može doći do neravnomjerne raspodjele naboja čime atom postaje polaran. Smjer nastale polarnosti mijenja se jednakom frekvencijom kojom elektroni kruže oko jezgre. Među takvim polarnim atomima prisutne su privlačne i odbojne interakcije, no kako privlačne interakcije imaju veću vjerojatnost od odbojnih privlačne interakcije prevladaju.¹² Londonove sile stoga uključuju interakcije između brzo fluktuirajućih dipola. Jakost Londonovih sila ovisi o polarnosti i ionizacijskoj energiji molekule, ali i broju elektrona u vanjskoj ljusci, a potencijalna energija između dviju molekula iznosi¹¹:

$$W_L = -\frac{3}{2} \frac{\alpha_1 \alpha_2}{(4\pi\epsilon_0)^2 D^6} \frac{h\nu_1 \nu_2}{(\nu_1 + \nu_2)} \quad (4)$$

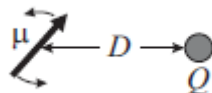
gdje su α_1 i α_2 električne polarizabilnosti molekule 1 i 2. Londonove sile važne su u velikom broju fenomena kao što su: točka vrelišta, površinska napetost, fizikalna svojstva kondenziranih faza, adhezija, agregacija.¹⁰

Van der Waalsove interakcije zbroj su Keesomovih, Londonovih i Debyeovih interakcija, no najveći doprinos imaju Londonove interakcije.

$$W_{UK} = W_K + W_D + W_L = \frac{\beta}{D^6} \quad (5)$$

Pošto sva tri tipa interakcija na isti način ovise o udaljenosti jednadžbu (5) možemo napisati pomoću faktora proporcionalnosti β .

Van der Waalsove interakcije uključuju i interakcije između iona i dipola. Ukoliko je ion pozitivno nabijen dipol će se rotirati sve dok negativni kraj dipola ne bude orijentiran prema pozitivnom ionu, kako je prikazano na slici 2.¹¹



Slika 2. Prikaz orijentacije dipola u interakciji dipol-ion (preuzeto i prilagođeno iz izvora 11)

Za razliku od prethodnih slučajeva u kojima je potencijalna energija ovisila o recipročnoj vrijednosti šeste potencije udaljenosti između molekula, u ovom slučaju potencijalna energija ovisi o recipročnoj vrijednosti četvrte potencije udaljenosti između molekula.

2.2.2. Van der Waalsove interakcije između čestica

Koloidne čestice sastoje se od više molekula ili iona. Svaki ion ili molekula prve čestice privlači se sa svakim ionom ili molekulom druge čestice. Najveći doprinos van der Waalsovih silama imaju one molekule ili oni koji se nalaze na površini. Potencijalna energija van der Waalsovih interakcija po jedinici površine za slučaj dviju čestica, gdje njihovu površinu promatramo kao ravne ploče sastavljene od molekula A i B udaljenih za D (slika 3) jednaka je¹¹:

$$W = -\frac{A_H}{12\pi D^2} \quad (6)$$

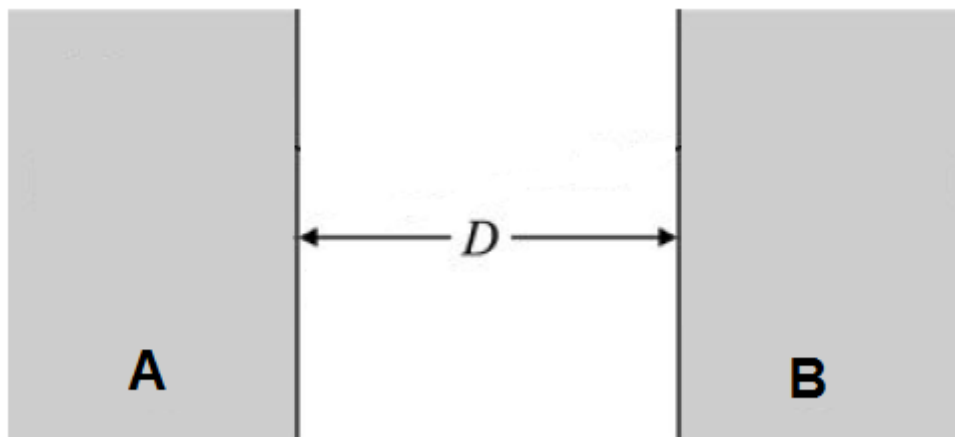
gdje je A_H Hamakerova konstanta koja opisuje utjecaj medija u kojem su raspršene koloidne čestice na iznos van der Waalsovih interakcija. Za raznovrsne čestice 1 i 2 koje se nalaze u mediju m efektivna Hamakerova konstanta iznosi:

$$A_{1,m,2} = (\sqrt{A_{1,1}} - \sqrt{A_{m,m}}) (\sqrt{A_{2,2}} - \sqrt{A_{m,m}}) \quad (7)$$

gdje su $A_{1,1}$, $A_{2,2}$ i $A_{m,m}$ Hamakerove konstante za česticu 1, česticu 2 i medij m . Prema jednadžbi (7) prisutnost medija između čestica smanjuje iznos efektivne Hamakerove konstante, a samim time prema jednadžbi (6) i iznos van der Waalsovih interakcija. Što je veća razlika u Hamakerovim konstantama za medij i česticu interakcije će biti slabije. Sila F po jedinici površine dobiva se integriranjem energije (6) po udaljenosti i iznosi:

$$F = -\frac{A_H}{6\pi D^3} \quad (8)$$

Iz jednađbi (5) i (6) može se zaključiti da energija van der Waalsovih interakcija strmije opada s udaljenošću između dviju molekula nego između dviju čestica gdje je ona proporcionalna sa recipročnom vrijednošću druge potencije udaljenosti.



Slika 3. Shematski prikaz van der Waalsovih sila između dvije površine tvari A i B (preuzeto i prilagođeno iz izvora 11)

Van der Waalsova interakcija između dviju sfera radijusa R_1 i R_2 dana je izrazom¹¹:

$$W = -\frac{A_H}{6} \left[\frac{2R_1R_2}{d^2 - (R_1 + R_2)^2} + \frac{2R_1R_2}{d^2 - (R_1 - R_2)^2} + \ln \left(\frac{d^2 - (R_1 + R_2)^2}{d^2 - (R_1 - R_2)^2} \right) \right] \quad (9)$$

gdje je d udaljenost između središta sfera. Ukoliko je radijus sfera puno veći od udaljenosti jednađba (9) poprima oblik:

$$W = -\frac{A_H}{6D} \frac{R_1R_2}{R_1 + R_2} \quad (10)$$

gdje je D udaljenost između površina čestica. A van der Waalsova sila jednaka je:

$$F = -\frac{A_H}{6D^2} \frac{R_1R_2}{R_1 + R_2} \quad (11)$$

Osim van der Waalsovih interakcija među nenabijenim česticama javljaju se još i Bornove odbojne sile koje su rezultat preklapanja elektronski oblaka na malim udaljenostima.

2.2.3. Elektrostatske interakcije

Elektrostatske interakcije po jačini približno su jednake kovalentnim interakcijama stoga spadaju među najjače interakcije, a prisutne su samo između čestica koje posjeduju naboj.¹⁰ Za

dva točkasta naboja Q_1 i Q_2 rad W potreban da se naboji dovedu na međusobnu udaljenost r (udaljenost između dva središta točkastih naboja) iznosi:

$$W(r) = \frac{Q_1 Q_2}{4\pi\epsilon_0\epsilon_r r} = \frac{z_1 z_2 e^2}{4\pi\epsilon_0\epsilon_r r} \quad (12)$$

gdje je ϵ_0 permitivnost vakuumu, ϵ_r relativna permitivnost ili dielektrična konstanta medija, z nabojni broj i e elementarni naboj ($e = 1,602 \times 10^{-19}$ C). Za suprotno nabijene čestice potencijalna energija elektrostatskih interakcija prema jednadžbi (12) ima negativni predznak, a interakcije su privlačne, dok za istovrsno nabijene čestice potencijalna energija ima pozitivan predznak, a interakcije su odbojne. Sila elektrostatske interakcije F_{el} dobiva se deriviranjem energije, koja je u ovom slučaju jednaka radu (12), po udaljenosti:

$$F_c = \frac{dW(r)}{dr} = \frac{Q_1 Q_2}{4\pi\epsilon_0\epsilon_r r^2} = \frac{z_1 z_2 e^2}{4\pi\epsilon_0\epsilon_r r^2} \quad (13)$$

Prema jednadžbi (13) elektrostatska sila obrnuto je proporcionalna kvadratu udaljenosti između čestica, odnosno porastom udaljenosti iznos sile će se smanjivati. Kako čestice ne mogu zauzimati isti prostor, najmanja moguća udaljenost među česticama jednaka je zbroju njihovih radijusa i na toj udaljenosti elektrostatska sila imat će najveći iznos. Osim o udaljenosti elektrostatske interakcije znatno ovise i o mediju u kojem se čestice nalaze, ta ovisnost krije se u vrijednosti dielektrične konstante medija. Nedostatak jednadžbe (13) je da ona pretpostavlja da su naboji Q_1 i Q_2 neovisni što u koloidnim sustavima nije slučaj.¹² Oba naboja u nekoj mjeri međudjeluju sa svim nabijenim česticama koje se nalaze u njihovoj blizini što smanjuje iznos i raspon elektrostatske sile. Zbog tog efekta dolazi do odstupanja između teorijskih vrijednosti koje predviđa jednadžba (13) i eksperimentalno dobivenih vrijednosti elektrostatske sile koje su obrnuto proporcionalne s četvrtom potencijom udaljenosti.¹²

2.3. Električni dvosloj

U makroskopskim sustavima prisutnost ili odsutnost površinskog naboja često je zanemariva, no u svijetu koloidnih čestica može imati značajne posljedice na stabilnost, elektrokinetička i ostala svojstva. Oko koloidne čestice koja posjeduje nabijenu površinu stvara se električno polje koje privlači ione iz otopine. Nastaje sloj jednoliko raspodijeljenih suprotno nabijenih iona koji kompenziraju naboj čestica. Nabijena površina i oblak protuiona iz otopine čine električni

dvosloj koji se proteže od nabijene površine do udaljenosti na kojoj se postiže elektroneutralnost.

Nastajanje električnog dvosloja može se opisati u dva koraka.¹¹ Prvi korak uključuje dovođenje nenabijene koloidne čestice u otopinu beskonačno velikog volumena. Na površini čestice dolazi do disocijacije iona sa površine ili asocijacije iona iz otopine što rezultira nastankom površinskog naboja. Proces asocijacije ili disocijacije ne traje beskonačno, što se više iona veže ili otpusti s površine to je veći površinski naboj ili površinski potencijal koji sprječava daljnju disocijaciju ili asocijaciju. Drugi korak nastajanja električnog dvosloja uključuje uspostavljanje ravnotežnog stanja na površini. Određeni dio protuiona veže se direktno na nabijenu površinu i time smanjuje efektivni površinski potencijal, a ostatak protuiona formira difuzni dio električnog dvosloja. Gibbsova energija za proces nastajanja električnog dvosloja je negativna što znači da se radi o spontanom procesu.¹¹

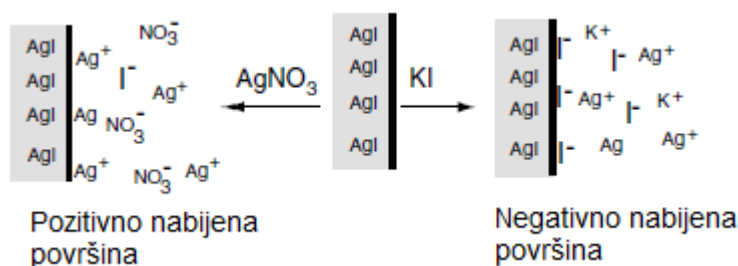
2.3.1. Mehanizmi nabijanja površina koloidnih čestica

Površina koloidne čestice koja se nalazi u tekućem mediju može se električki nabiti pomoću jednog od navedenih mehanizama⁸:

1. Adsorpcija iona iz otopine na nenabijenu površinu koloidne čestice
2. Ionizacija ili disocijacija površinskih grupa na koloidnim česticama
3. Supstitucija iona na površini čestice

Površinski naboj također može biti posljedica specifične kristalne strukture.¹⁰

Ioni koji se nalaze na površini ne moraju uvijek imati jednaku topljivost u otopini u kojoj se nalaze. Kao posljedica toga može doći do jačeg otapanja jednog iona u odnosu na drugi i pojave površinskog naboja. Primjer takvog mehanizma nabijanja površine prikazan je na slici 4.¹⁰



Slika 4. Nabijanje površine čestica AgI mehanizmom otapanja (preuzeto i prilagođeno iz izvora 10)

Osim otapanja na površini može doći i do adsorpcije iona iz otopine. Većom adsorpcijom pozitivnih iona iz otopine površina će biti pozitivno nabijena, a većom adsorpcijom negativno nabijenih iona iz otopine površina će biti negativno nabijena.

Na površini se mogu nalaziti skupine, poput amino, karboksilnih ili sulfonskih, koje će u otopinama ovisno o pH disocirati ili asociirati. Kod funkcionalnih skupina koje se ponašaju kao slabe kiseline ili baze (poput karboksilnih i amino skupina), te u vodenim otopinama nisu potpuno disocirane, naboj na površini ovisi o pH vrijednosti otopine. Na primjer u slabo kiseloj sredini na amino skupini doći će do asocijacije H^+ iona iz otopine, a na karboksilnoj skupini doći će do disocijacije H^+ iona. U prvom slučaju površina će biti pozitivno nabijena, a u drugom negativno nabijena. Slučaj sa karboksilnom kiselinom prikazan je na slici 5.



Slika 5. Shematski prikaz nabijanja površine koloidne čestice mehanizmom disocijacije (preuzeto i prilagođeno iz izvora 10)

Jake kiseline i baze u vodenim otopinama za razliku od slabih potpuno su disocirane osim u slučajevima jako velikih ili malih pH vrijednosti ili pri velikim vrijednostima ionske jakosti.¹⁰ Disocijacijom jake kiseline na površini poput sulfonske ili sumporne površina će biti negativno nabijena, a u slučaju jakih baza poput kvarternih amonijevih soli, disocijacijom nastaje pozitivno nabijena površina.

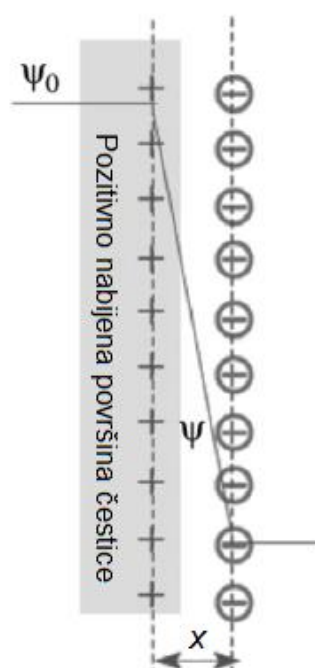
2.3.2. Modeli električnog dvosloja

Električni dvosloj u vodenoj otopini elektroita uz površinu metalne elektrode prvi je opisao Helmholtz.¹³ Kasnije je ovaj i ostali modeli prilagođeni za površine električki nabijenih koloidnih čestica u vodenim otopinama elektrolita. Helmholtzov model sastojao se od pozitivno ili negativno nabijene površine oko koje se nalazio paralelan sloj suprotno nabijenih iona iz otopine koji neutraliziraju površinski naboj. Shematski prikaz Helmholtzovog modela prikazan

je na slici 6. U tom modelu električni dvosloj promatramo kao paralelne ploče kondenzatora u kojem su dvije nabijene površine odvojene dielektrikom i između njih se javlja razlika potencijala $\Delta\psi$:⁸

$$\Delta\psi = \frac{q}{A\varepsilon_0\varepsilon_r}x \quad (14)$$

Iz jednadžbe (14) vidi se da razlika potencijala unutar dvosloja linearno ovisi o udaljenosti x od nabijene površine što je prikazano i na slici 6 grafičkim prikazom ovisnosti potencijala o udaljenosti od pozitivno nabijene površine čestice.



Slika 6. Shematski prikaz Helmholtzovog modela električnog dvosloja (preuzeto i prilagođeno iz izvora 14)

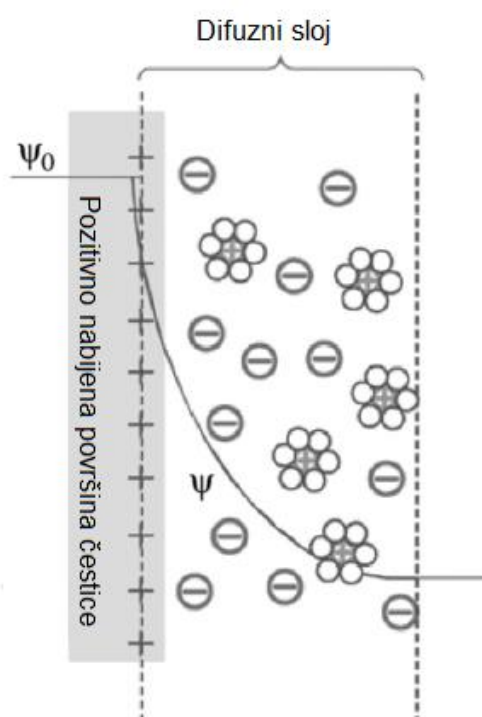
Kada je jedna faza kondenzatora otopina elektrolita Helmholtzov model postaje neadekvatan. Problem je riješen Gouy-Champanovim modelom i uvođenjem difuznog sloja. U svojem modelu Gouy¹⁵ i Champman¹⁶ otapalo tretiraju kao kontinuirani medij točno određene dielektrične konstanta ε , ali ignoriraju molekularnu prirodu otapala.¹¹ Shematski prikaz Gouy-Chapmanovog modela prikazan je na slici 7. Do izraza za ovisnost potencijala ψ o udaljenosti x dolazi se pomoću Poisson-Boltzmannove jednadžbe, a on je jednak:

$$\psi(x) = \psi_0 e^{-\kappa x} \quad (15)$$

gdje je κ jednako:

$$\kappa = \sqrt{\frac{2I_c e^2}{\varepsilon \varepsilon_0 k_B T}} \quad (16)$$

Prema jednadžbi (15) u difuznom sloju potencijal eksponencijalno opada sa udaljenošću od nabijene površine što je prikazano i na slici 7 grafičkim prikazom ovisnosti potencijala o udaljenosti. Za negativne vrijednosti ψ u tom području nalazimo više pozitivno nabijenih iona, a za pozitivne vrijednosti ψ u tom području nalazimo više negativno nabijenih iona.



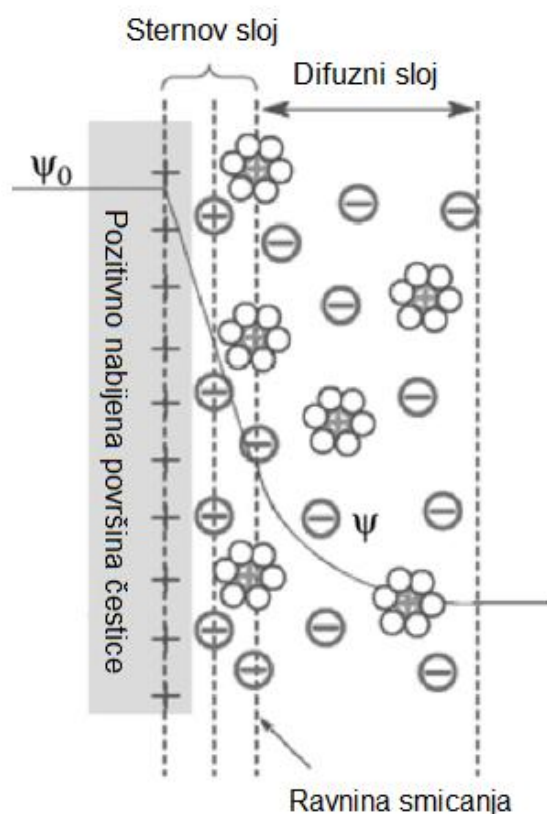
Slika 7. Shematski prikaz Gouy-Chapmanovog modela električnog dvosloja (preuzeto i prilagođeno iz izvora 14)

Jednadžba (16) vrijedi samo za 1:1 elektrolite, ukoliko su u otopini prisutni ioni većeg naboja, ona postaje¹¹:

$$\kappa = \sqrt{\frac{e^2}{\varepsilon \varepsilon_0 k_B T} \sum_i I_{c,i} z_i^2} \quad (17)$$

gdje je z_i naboj i -tog iona. Parametar κ kako se vidi iz jednadžbi (16) i (17) ovisi o ionskoj jakosti elektrolita i nabojnim brojevima iona koji su prisutni u elektrolitu. Recipročna vrijednost κ jednaka je Debyevoj udaljenosti odnosno debljini električnog dvosloja.

Osim termalnog gibanja iona koje treba uzeti u obzir, pretpostavka da ione u otopini gledamo kao točkaste naboje ne vrijedi već oni zauzimaju određeni volumen. Problem je riješio Stern¹⁷ koji je u svojoj teoriji spojio Helmholtzovu teoriju i teoriju difuznog sloja. Električni dvosloj podijelio je na dva djela kako je prikazano na slici 8.



Slika 8. Shematski prikaz Sternovog modela električnog dvosloja (preuzeto i prilagođeno iz izvora 14)

Sternov sloj sastoji se od protuiona direktno vezanih na površinu čestice i u tom sloju porastom koncentracije suprotno nabijenih iona potencijal linearno opada sa udaljenošću prema jednadžbi (14). Pošto ione ne promatramo kao točkaste naboje, nakupljanjem iona u Sternovom sloju dolazi do zasićenja i potencijal postiže konstantnu vrijednost. Ioni u Sternovom sloju adsorbirani su na površinu i na njih ne utječe Brownovo gibanje već se oni gibaju zajedno sa nabijenom česticom.⁸ Ravnina koja prolazi središtem iona vezanih na površinu naziva se Sternova površina i nalazi se na udaljenosti δ . Nakon Sternovog sloja nalazi se difuzni ili Gouy-Chapmanov sloj u kojem potencijal eksponencijalno opada sa udaljenošću sukladno jednadžbi

(15). Za razliku od iona u Sternovom sloju, ioni u difuznom sloju nisu fiksni i ne gibaju se zajedno sa česticom. Ravnina koja odvaja Sternov sloj i difuzni sloj naziva se ravnina smicanja i na toj udaljenosti od čestice potencijal koji se naziva elektrokinetički ili zeta potencijal (ζ) i karakteristična je vrijednost za određeni sustav.⁷

2.3.3. Elektroforeza

Elektrokinetički fenomeni, posljedica su djelovanja električnog polja na nabijene čestice. Među njih spadaju elektroosmoza, elektroforeza i drugi. Elektroforeza se odnosi na gibanje nabijene čestice i njenog električnog dvosloja u odnosu na nepokretnu tekućinu pod utjecajem vanjskog električnog polja.¹⁰ Metoda se može koristiti za procjenu električne prirode površine, njenog naboja, gustoće naboja, ali ovisnosti navedenih svojstava o ionskoj jakosti i pH elektrolita što je vrlo važno za razumijevanje i kontroliranje stabilnosti koloidnog sustava. Elektrokinetičkim mjerenjima može se odrediti zeta potencijal koji odgovara potencijalu na ravnini smicanja i predstavlja otpor kidanju nabijenih slojeva oko čestice.⁷ Koncentracija potencijal odredbenih iona na kojoj je zeta potencijal jednak nula naziva se izoelektrična točka.¹¹

Nabijene koloidne čestice mogu se promatrati kao ioni velikih dimenzija. Kada se takav ion nađe u električnom polju E , električna sila koju ion osjeća i daje mu ubrzanje prema suprotno nabijenoj elektrodi iznosi⁸:

$$F_{el} = qE \quad (18)$$

gdje je q naboj iona (čestice). Tom gibanju medij se opire silom trenja:

$$F_{tr} = fv \quad (19)$$

gdje je f koeficijent trenja. Kada su električna sila (18) i sila trenja (19) jednakog iznosa, ali suprotnog predznaka ukupna sila na ion (česticu) iznosi $F_{uk} = 0$ i brzina gibanja iona (čestice) postaje stalna, odnosno postiže se stacionarno stanje:

$$v = \frac{qE}{f} = \frac{zeE}{f} \quad (20)$$

Za naboj makroiona (čestice) vrijedi $q = ze$, gdje je z nabojni broj iona, a e elementarni naboj. Prisutnost električnog dvosloja kod koloidnih čestica zasjenjuje i smanjuje iznos električnog polja koje čestica osjeća zbog čega je polje potrebno modificirati za potencijal električnog dvosloja.⁸ Mobilnost u nabijenih čestica jednaka je omjeru brzine i električnog polja:

$$u = \frac{v}{E} = \frac{ze}{f} = \frac{zeD}{k_B T} \quad (21)$$

Prema Einsteinovom zakonu difuzije koeficijent trenja iznosi $f = k_B T/D$. Jednadžba (21) vrijedi kada je ion koji se giba izoliran od utjecaja drugih iona što u slučaju koloidnih sustava nije tako.

Proučavanjem elementa volumena oko čestice površine A i debljine dx , pri čemu površinu čestice promatramo kao planarnu, sila trenja koja je posljedica viskoznosti medija u kojem se čestica nalazi jednaka je¹⁸:

$$F_{\text{tr}} = \eta A \frac{d^2 v}{dx^2} dx \quad (22)$$

gdje je η koeficijent viskoznosti. Na ione (čestice) u opisanom volumenu u suprotnom smjeru djeluje sila koja je posljedica električnog polja:

$$F_{\text{el}} = qE = E\rho A dx \quad (23)$$

gdje je ρ gustoća naboja i iznosi $\rho = -\varepsilon(d^2\psi/dx^2)$. Jednadžbe (22) i (23) zbog uvjeta stacionarnog stanja možemo izjednačiti:

$$\eta \frac{d^2 v}{dx^2} = -\varepsilon E \frac{d^2 \psi}{dx^2} \quad (24)$$

Jačina električnog polja E koje je potrebno primijeniti za postizanje stacionarnog stanja povezana je sa razlikom potencijala između fiksnog i mobilnog djela električnog dvosloja. Integriranjem jednadžbe (24) uz uvjet da su η i ε konstante, $\psi = \zeta$ za $v = 0$ i v jednak brzini gibanja čestice kada je $\psi = 0$ dobiva se izraz¹⁸:

$$\eta v = \varepsilon E \zeta \quad (25)$$

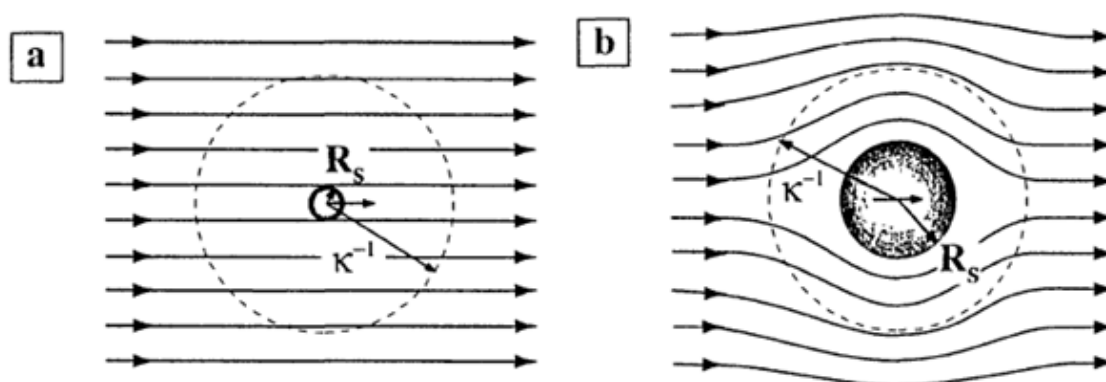
Pokretljivost čestica definirana je kao omjer brzine i električnog polja, prema jednadžbi (25) iznosi:

$$u = \frac{v}{E} = \frac{\varepsilon \zeta}{\eta} \quad (26)$$

Jednadžba (26) naziva se Helmholtz-Smoluchowski jednadžba i vrijedi za velike vrijednosti $\kappa R_s > 100$. Za male vrijednosti $\kappa R_s < 0,01$ jednadžba (26) postaje¹⁸:

$$u = \frac{2\varepsilon \zeta}{3\eta} \quad (27)$$

Jednadžba (27) zove se Hückelova jednadžba. Posljedica različitih pokretljivosti velikih i malih čestica krije se u obliku strujnica toka, slika 9. Za male radijuse R_s strujnice toka ostaju skoro nepromijenjene (slika 9.a), a za slučaj velikog radijusa R_s strujnice tangencijalno slijede konture čestice (slika 9.b).



Slika 9. Strujnice oko sfernih čestica radijusa R_s , debljine električnog dvosloja κ^{-1} za slučaj malih vrijednosti κR_s (a) i za slučaj velikih vrijednosti κR_s (b) (preuzeto i prilagođeno iz izvora 8)

2.4. Stabilnost koloidnih sustava

Kada se govori o koloidnim česticama, njihovim svojstvima i stabilnosti bitno je razmatrati parametre poput: veličine, oblika, površine i površinske gustoće naboja. Stabilnost koloidnih sustava određena je njihovom slobodnom energijom i međumolekulskim interakcijama, a odnosi se na sposobnost koloidnog sustava da se opire procesu agregacije. Svi koloidni sustavi zapravo su metastabilni, sve dok ne pređu određenu energijsku barijeru i postanu stabilni. Stabilnost koloidnog sustava može se podijeliti na termodinamičku ili kinetičku. Kinetička stabilnost posljedica je barijere sila koja je vezana uz sudare između čestica.⁸ Na iznos energijske barijere utječu čimbenici poput: temperature, tlaka, prirode i elektrolitnog sastava otapala. Kod termodinamičke stabilnosti dolazi do porasta slobodne energije što sprječava agregaciju. Ukupna slobodna energija koloidnog sustava posljedica je odbojnih i privlačnih sila koje se javljaju između čestica¹⁹:

$$\Delta G_{\text{uk}} = \Delta G_{\text{odb}} + \Delta G_{\text{priv}} \quad (28)$$

Privlačna sila između dviju sfernih čestica radijusa r , na međusobnoj udaljenosti d iznosi¹⁹:

$$\Delta G_{\text{priv}} = -\frac{A_H r}{12d} \quad (29)$$

Prema jednadžbi (29) privlačna sila ovisi o Hamakerovoj konstanti A_H i obrnuto je proporcionalna udaljenosti između čestica.

2.4.1. Elektrostatska stabilizacija koloidnih sustava

Ukoliko su površine koloidnih čestica nabijene i naboji jednakog predznaka, prilikom približavanja čestica i preklapanja električnih dvosloja dolazi do elektrostatskih odbojnih interakcija. Jedna aproksimacija za slučaj preklapanja električnih dvosloja je da su potencijali aditivni što rezultira povećanjem odbojnih doprinosa ukupnoj energiji sustava. Član koji odgovara elektrostatskom doprinosu između sfernih čestica radijusa r na međusobnoj udaljenosti d iznosi¹⁹:

$$\Delta G_{\text{odb}} = \left(\frac{64\pi r I_0 k T \gamma^2}{\kappa^2} \right) \exp(-\kappa d) \quad (30)$$

gdje je I_0 ionska jakost elektrolita, k Boltzmannova konstanta, T termodinamička temperatura, γ funkcija koja ovisi o površinskom potencijalu čestica, κ recipročna vrijednost Debyeve udaljenosti. Ukupna energija takvog sustava dobiva se uvrštavanjem jednadžbi (29) i (30) u jednadžbu (28) i glasi:

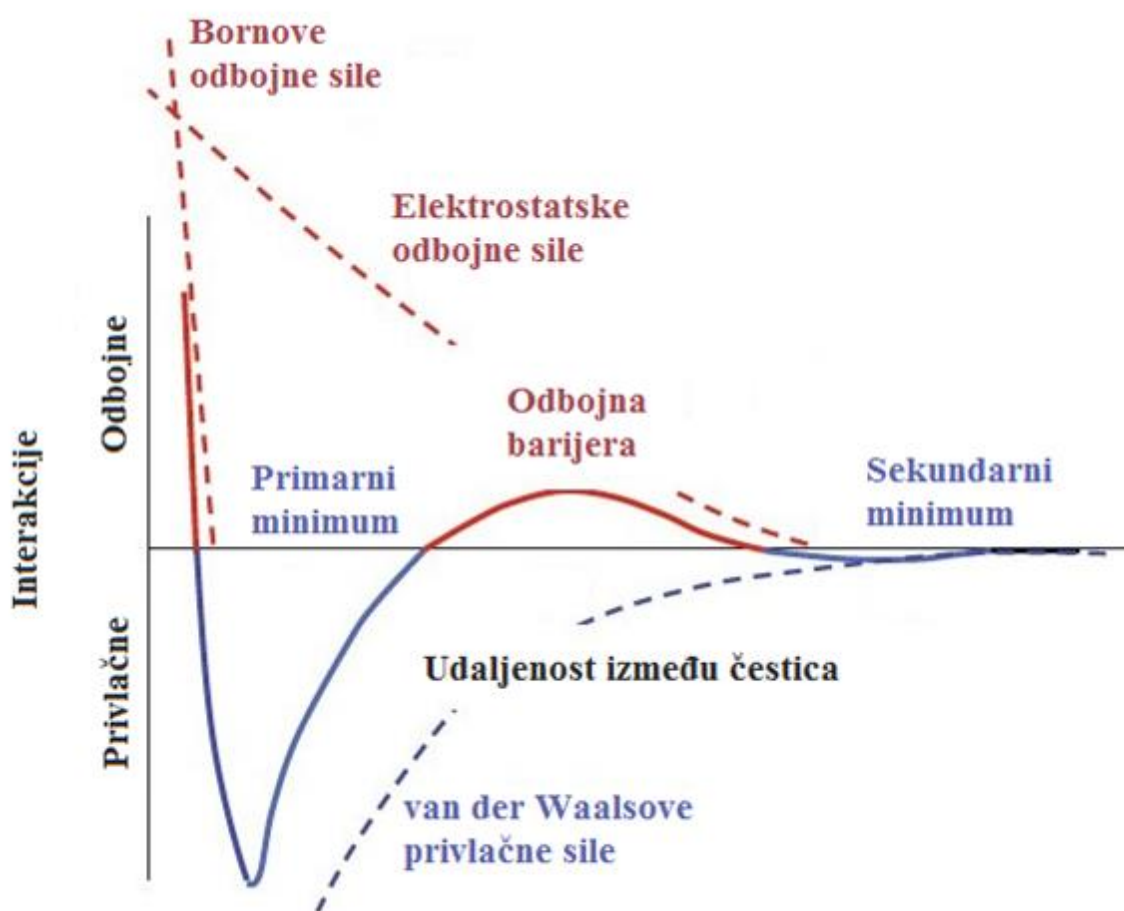
$$\Delta G_{\text{uk}} = \left[\left(\frac{64\pi r I_0 k T \gamma^2}{\kappa^2} \right) \exp(-\kappa d) \right] - \frac{A_H r}{12d} \quad (31)$$

Pozicije minimuma i maksimuma na krivulji ovisnosti ukupne energije o udaljenosti dobivaju se izjednačavanjem prve derivacije izraza (31) sa nulom. Visina maksimuma i minimuma odgovara potencijalu na udaljenostima na kojima se ti maksimumi i minimumi nalaze.¹⁹ Ključan element u određivanju ukupne interakcije je koncentracija i nabojni broj iona u elektrolitu. Prema jednadžbama (16) i (17) parametar κ ovisi o naboju broju i ionskoj jakosti elektrolita. Stvarna ovisnost ukupne energije interakcije između čestica o koncentraciji krije se u parametru κ i eksponencijalna je. Povećanjem koncentracije elektrolita, smanjuju se elektrostatske interakcije, a samim time prema jednadžbi (31) i energetska barijera. Smanjenjem energetske barijere, čestice lakše agregiraju i smanjuje se stabilnost koloidnog sustava. Smanjenjem koncentracije elektrolita, elektrostatske interakcije među česticama su sve jače, čestice se teže sudaraju i agregiraju zbog čega dolazi do stabilizacije koloidnog sustava.

2.4.2. Derjaguin-Landau-Verwey-Overbeek (DLVO) teorija

Derjaguin, Landau²⁰, Verwey i Overbeek²¹ razvili su teoriju koloidne stabilnosti koja predstavlja temelj za razumijevanje interakcija i procesa agregacije između koloidnih čestica. Prema njihovoj teoriji slobodna energija između čestica jednaka je izrazu (31), a parametri o

kojima ovisi stabilnost koloidnih sustava su: Hamakerova konstanta, površinski potencijal i sastav elektrolita. Na iznos Hamakerove konstante za određeni koloidni sustav možemo najmanje utjecati, taj iznos određuje kemijska priroda disperzne i kontinuirane faze koloidnog sustava. Odbojne sile posljedica su elektrostatskih interakcija i preklapanja električnih dvosloja, a privlačne sile posljedica su privlačnih van der Waalsovih interakcija. Puna linija na slici 10 odgovara ukupnoj energiji interakcije i prema jednadžbi (31) jednaka je zbroju doprinosa odbojnih interakcija (crvena isprekidana linija) i privlačnih interakcija (plava isprekidana linija), a naziva se DLVO krivulja.²²



Slika 10. Shematski prikaz energetske interakcije između koloidnih čestica (preuzeto i prilagođeno iz izvora 23)

Ukupnu interakciju na jako malim i jako velikim udaljenostima kako se uočava na slici 10 kontroliraju privlačne sile, a na srednjim udaljenostima dominiraju odbojne interakcije.²⁴ Na određenoj udaljenosti r_{\max} nalazi se energetska barijera ΔG_{\max} ili maksimum potencijalne

energije koja određuje oblik DLVO krivulje, a ovisi o površinskom potencijalu, debljini električnog dvosloja $1/\kappa$ i nabojnom broju elektrolita. Kada je $\Delta G_{\max} \gg k_B T$, čestice koje se nalaze na udaljenostima većim od r_{\max} neće agregirati, a koloidni sustav je kinetički stabilan, no pri udaljenostima manjima od r_{\max} čestice se nalaze u primarnom minimumu i dolazi do agregacije, a sustav je nestabilan.²⁴ Maksimum potencijalne energije ΔG_{\max} određuje stabilnost koloidnog sustava, ako je on dovoljno velik sustav je stabilan, ako nije sustav je nestabilan i dolazi do agregacije. Povećanjem koncentracije elektrolita smanjuje se površinski potencijal i debljina električnog dvosloja, a time i odbojne elektrostatske interakcije između čestica. Ukoliko u sustavu nema elektrostatskih odbojnih interakcija, energijska barijera na DLVO krivulji se smanjuje, a suspenzija je nestabilna i dolazi do agregacije. Kod nabijenih čestica u sustav se mogu dodati prikladni polimeri koji će se vezati na površinu koloidnih čestica i stabilizirati koloidni sustav. Na malim udaljenostima zbog vezanja polimera na površinu čestica dolazi do pojave dodatnih odbojnih sila. Takav oblik stabilizacije naziva se sterička stabilizacija ili polimerom inducirana stabilizacija.²⁴

Točka u kojoj sustav počinje brzo agregirati je ona u kojoj je $\Delta G_{\text{uk}} = 0$, a koncentracija elektrolita koja odgovara toj točki naziva se kritična koagulacijska koncentracija. Kritična koagulacijska koncentracije prema Schulze-Hardyevom pravilu iznosi^{25,26}:

$$c_0(ccc) \propto \frac{1}{A_H^2 z^6} \quad (32)$$

gdje je z nabojni broj protuiona u elektrolitu. Jednadžba (32) ukazuje na to da se povećanjem Hamakerove konstante smanjuje stabilnost koloidnog sustava, a samim time i vrijednost kritične koagulacijske koncentracije. Na stabilnost koloidnih sustava prema Schulze-Hardyevom pravilu utječe i nabojni broj protuiona z . Što je valentni broj protuiona veći potrebna je manja koncentracija elektrolita za postizanje brze agregacije. Izvod Schulze-Hardyevе jednadžbe glavno je postignuće DLVO teorije. Stabilnost koloidnih sustava može se opisati i veličinom koja se zove faktor stabilnosti W . Velika vrijednost faktora stabilnosti odgovara sustavima koji sporo agregiraju i stabilni su.

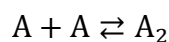
Kako se vidi i na slici 10, na većim udaljenostima na DLVO krivuljama nalazi se sekundarni minimum u kojem nastaju flokule. Sekundarni minimum često je veoma plitak, a nastale flokule nestabilne. Za njihovo razbijanje u sustav je potrebno uvesti prilično malu količinu energije poput laganog miješanja koloidnog sustava. Za jako malene čestice ($r < 100$ nm) sekundarni minimum je toliko plitak da Brownovo gibanje sprječava nastanak flokula.¹⁰

2.5. Agregacija koloidnih čestica

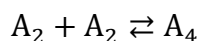
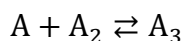
Koloidne čestice u suspenzijama imaju tendenciju stvaranja većih struktura.¹⁰ Agregacija je proces u kojem se male čestice skupljaju i tvore klastere koji se nazivaju agregatima. Proces agregacije posljedica je Brownovog gibanja i rezultira nastankom čestica različitih veličina, odnosno uvodi polidisperznost u koloidni sustav. Prilikom sudara dviju čestica ovisno o vrsti interakcija koje dominiraju može doći do agregacije čestica i njihovog spajanja ili se one odbiju jedna od druge i koloidni sustav ostane stabilan. Kada prevladavaju privlačne sile među česticama one se lijepe jedna za drugu i dolazi od agregacije i tada kažemo da je koloidni sustav nestabilan. Prema tome u kontekstu kinetike koloidni sustav je stabilan sve dok pojedinačne čestice održavaju svoj identitet, odnosno sve dok ne dolazi do njihove agregacije.¹⁰ Agregacija može biti brza ili spora ovisno o tome da li je elektrostatska barijera čestica veća ili manja od $k_B T$.⁵ Stabilnost koloidnih sustava onda ovisi o frekvenciji i efikasnosti sudara. Veći agregati mogu nastati spajanjem manjeg agregata i monomera ili spajanjem dvaju manjih agregata, a nakon što dosegnu određenu veličinu počinju se taložiti na dno.

2.5.1. Brza agregacija koloidnih čestica

Agregacija se sastoji od dva koraka: transport čestica jedne prema drugoj i vezanje čestica. Čestice od kojih nastaju agregati nazivaju se primarnim česticama. Proces je uvjetovan razlikom slobodne Gibbsove energije sustava primarnih čestica i slobodne Gibbsove energije agregata.⁹ Proces agregacije primarnih čestica može se opisati sljedećom jednačinom:



Nastali agregat od dvije čestice A_2 može se sudariti ili sa primarnom česticom A ili sa agregatom A_2 :



Novonastali agregati sa tri ili četiri čestice ponovo se mogu sudariti ili sa primarnim česticama ili sa bilo kojom vrstom agregata koja je prisutna u sustavu. Ono što je vidljivo iz navedenih jednačina je da se prilikom agregacije svakim uspješnim sudarom broj čestica u sustavu smanjuje.⁹ Brzina agregacije se definira kao broj agregacija ili uspješnih sudara u jedinici vremena što je jednako smanjenju broja čestica u jedinici vremena.

$$v = -\frac{dC}{dt} = kC^2 \quad (33)$$

Gdje je C broj koloidnih čestica u jedinici volumena, t vrijeme, a k konstanta agregacije. Stabilnost koloidnog sustava prema jednadžbi (33) karakterizirana je upravo konstantom agregacije. Integriranjem jednadžbe (33) dobiva se:

$$\frac{1}{C} = \frac{1}{C_0} + kt \quad (34)$$

Gdje je C_0 početni broj čestica u vremenu $t = 0$. Za određivanje konstante brzine agregacije prema jednadžbi (34) prati se ovisnost recipročne vrijednosti broja čestica o vremenu. Poluvrijeme reakcije jednako je vremenu nakon kojeg se broj čestica u sustavu smanji za pola te iznosi:

$$t_{1/2} = \frac{1}{C_0 k} \quad (35)$$

Broj čestica u suspenziji može se pratiti metodama koje se baziraju na mjerenju intenziteta raspršene svjetlosti. Prema Rayleighovoj teoriji intenzitet raspršene svjetlosti povezan je sa brojem čestica na sljedeći način:

$$I_\alpha = I_0 AV^2 \left(\frac{1}{C} + kt \right) = I_0 Ac^2 \left(\frac{1}{C_0} + kt \right) \quad (36)$$

gdje su V ukupni volumen čestica u jedinici volumena sustava i c koncentracija čestica u jedinici volumena.⁹ Pretpostavlja se da je ukupni volumen čestica tokom procesa konstantan, odnosno da je udio praznog prostora kod agregata malen. Rayleighova teorija je primjenjiva kada su čestice malene i u području u kojem konstanta brzine agregacije ne ovisi o veličini, odnosno kada je taj proces kontroliran difuzijom.

Kinetičku teoriju za brzu agregaciju razvio je Smoluchowski.²⁷ Ukoliko među česticama koje se približavaju nisu prisutne električne odbojne sile radi se o difuzijski kontroliranom procesu agregacije. U takvom procesu svaki sudar je uspješan i rezultira nastankom agregata. Uvjet da su odbojne sile jednake nuli može se postići velikom koncentracijom protuiona u otopini. Konstanta brzine agregacije prema Smoluchovskom tada je jednaka:

$$k = 4(D_A + D_B)(r_A + r_B) \quad (37)$$

gdje su D_A i D_B difuzijski koeficijenti čestica A i B, a r_A i r_B radijusi čestica A i B.²⁷ Ukoliko su čestice sferne za difuzijske koeficijente vrijedi Stokes-Einsteinova jednadžba:

$$D = \frac{k_B T}{6\pi\eta r} \quad (38)$$

Uvrštavanjem jednadžbe (38) u jednadžbu (37) dobiva se:

$$k = \frac{3k_B T}{3n} \left(\frac{1}{r_A} + \frac{1}{r_B} \right) (r_A + r_B) \quad (39)$$

U jednadžbi (39) umnožak dviju zagrada pokazuje ovisnost konstante brzine reakcije na polidisperznost čestica u uzorku. Konstanta brzine agregacije biti će najveća ukoliko su radijusi jednaki.

2.5.2. Spora agregacija koloidnih čestica

Teorija koja opisuje sporu agregaciju naziva se Fuchsova²⁸ teorija. U slučaju nabijenih čestica da bi došlo do agregacije čestice moraju preći energetska barijeru koja je definirana elektrostatskim interakcijama između čestica. Energijsku barijeru mogu prijeći one čestice koje imaju dovoljnu kinetičku energiju. Kinetička energija na određenoj temperaturi opisana je pomoću Maxwell-Boltzmannove distribucije. Konstante brzine agregacije električki nabijenih čestica manje su od konstanti brzine difuzijom kontrolirane agregacije.

2.5.3. Koeficijent stabilnosti

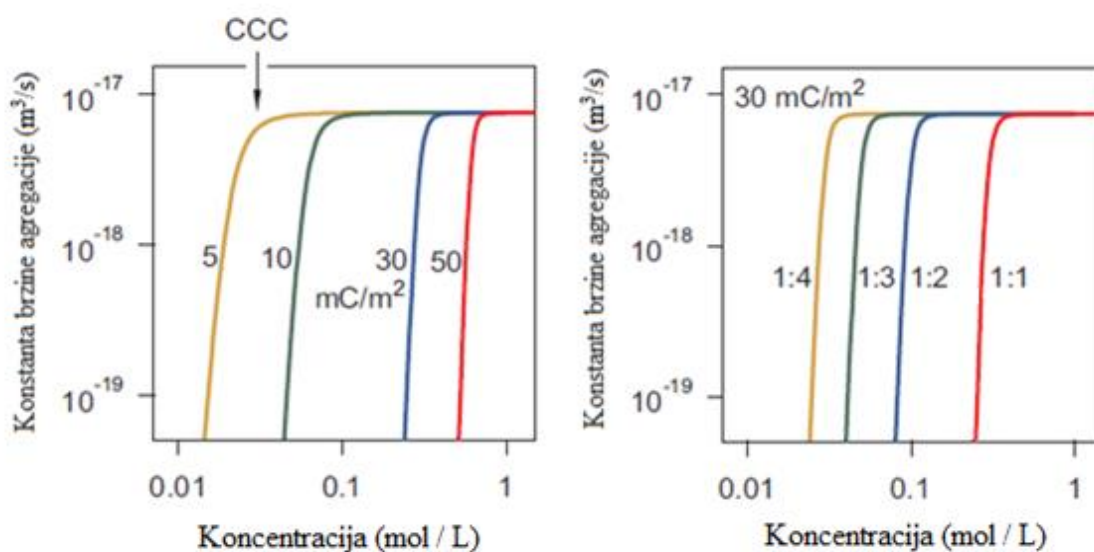
Koeficijent stabilnosti jednak je omjeru konstante brzine reakcije za sporu (k_s) i brzu (k_b) agregaciju (difuzijski kontroliranu):

$$W = \frac{k_b}{k_s} \quad (40)$$

Vrijednost koeficijenta stabilnosti ovisi o površinskom potencijalu, Hamakerovoj konstanti, pH, koncentraciji elektrolita, energiji aktivacije i temperaturi. Maksimalna vrijednost iznosi 1 iz čega proizlazi da je maksimalna vrijednost za konstantu brzine agregacije jednaka k_b . Za stabilne sustave koeficijent stabilnosti je puno manji od 1.

Koncentracija elektrolita značajno utječe na brzinu kemijske reakcije. Pri velikim koncentracijama elektrolita odbojne elektrostatske interakcije nisu prisutne i sustav je nestabilan, a agregacija čestica brza. Smanjenjem koncentracije elektrolita brzina agregacije opada i sustav postaje stabilan. Kako je prikazano na slici 11 prelazak sa brze na sporu agregaciju je oštar, a koncentracija (c_{ccc}) koja odgovara tom prelasku naziva se kritična koagulacijska koncentracija. Prema tome kritična koagulacijska koncentracija je minimalna koncentracija elektrolita potrebna za postizanje brze agregacije čestica u suspenziji.²² Kako je prikazano na slici 11 porastom površinske gustoće naboja kritična koagulacijska koncentracije

raste, a povećanjem nabojnog broja protuiona kritična koagulacijska koncentracija opada što je u skladu sa Schulze-Hardyevim^{25,26} pravilom (32).

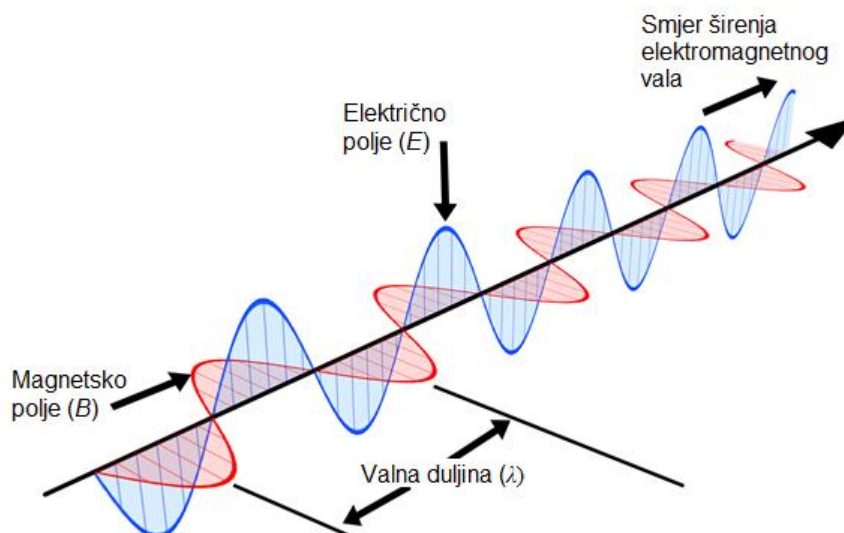


Slika 11. Ovisnost konstante brzine agregacije o koncentraciji elektrolita za čestice različite površinske gustoće naboja (lijevo) i različite nabojne brojeve elektrolita (desno) (preuzeto i prilagođeno iz 22)

2.6. Raspršenje svjetlosti na koloidnim česticama

Elektromagnetski val sastoji se od električnog i magnetnog vala koji se prostorom šire brzinom svjetlosti i međusobno su okomiti jedan na drugi, ali i na smjer širenja vala, slika 12. Svjetlost je elektromagnetsko zračenje frekvencije u rasponu od 10^{13} do 10^{17} Hz i valnih duljina od 3 nm do 30 000 nm, ponekad se može promatrati kao čestica, a ponekad kao elektromagnetski val. Vidljiva svjetlost dio je elektromagnetskog zračenja koje je vidljivo golim okom. Svakoju boju vidljivog dijela zračenja odgovara određeni raspon valnih duljina. Kada svjetlost pada na česticu koja ima drugačiju dielektričnu konstantu od medija u kojem se nalazi ovisno o optičkim svojstvima materijala od kojeg je čestica napravljena može doći do raspršenja ili adsorpcije svjetlosti.²⁹ Adsorbirana svjetlosna energija postaje energija pobude čestice koje će se raspršiti većinom u obliku termalnog zračenja ili dolazi do radioaktivnog raspada i pojave fosforescencije ili fluorescencije. Reemitirano zračenje kod adsorpcije ima drugačiju valnu duljinu od upadnog zračenja. Kada dolazi do raspršenja svjetlosti postoje dva oblika: elastično i neelastično. Ukoliko upadno i izlazno zračenje ima jednaku valnu duljinu i energiju raspršenje

je elastično. Ako upadno i raspršeno zračenje imaju različite valne duljine, a time i energije raspršenje je neelastično.³⁰



Slika 12. Shematski prikaz elektromagnetnog zračenja (preuzeto i prilagođeno iz izvora 31)

Metode raspršenja svjetlosti mogu se klasificirati u dvije skupine: dinamičko raspršenje svjetlosti i statičko raspršenje svjetlosti. Prednosti metoda koje se baziraju na raspršenju svjetlosti su to da su one nedestruktivne, primjenjive na vrlo male i nestabilne čestice, a pogodne su za karakterizaciju veličine i oblika čestica i određivanje međumolekulskih interakcija.⁵ U većini metoda koje se baziraju na raspršenju svjetlosti monokromatski izvor polariziranog ili nepolariziranog zračenja postavlja se na udaljenost koja je puno veća od dimenzije samih čestica i mjeri se intenzitet raspršene svjetlosti pri kutu θ . Intenzitet koji detektor izmjeri proporcionalan je površini detektora i obrnuto proporcionalan kvadratu udaljenosti od čestice na kojoj dolazi do raspršenja. Kao detektori najčešće se koriste fotomultiplikatori ili fotodiode.³⁰

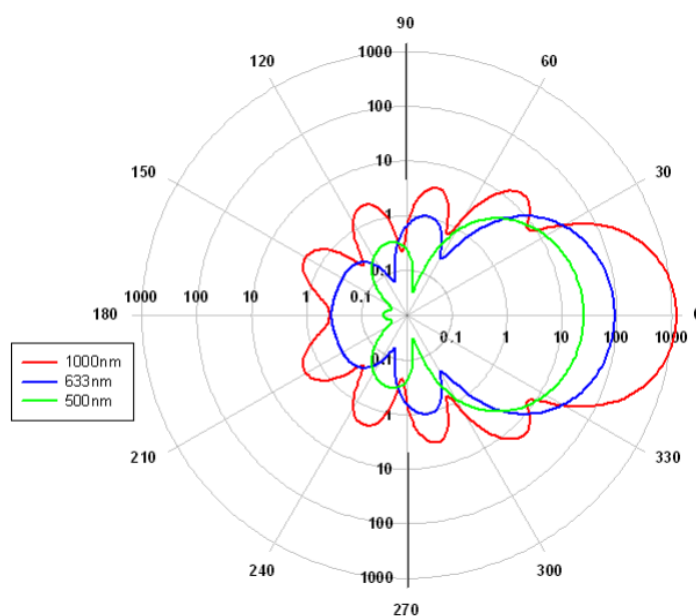
Kada se u volumenu u kojem pratimo raspršenje čestica nalazi više od jedne čestice, intenzitet raspršene svjetlosti je kombinacija raspršenja sa svih čestica prisutnih u tom volumenu. S obzirom na broj čestica razlikujemo dva slučaja. U prvom slučaju u volumenu se nalazi mali broj čestica, a udaljenost među česticama je velika i višestruko raspršenje se može zanemariti. Ukupno raspršenje čestica tada je jednako sumi raspršenja na pojedinačnim česticama. U drugom slučaju je broj čestica u promatranom volumenu velik, a udaljenost među

česticama mala i efekt višestrukog raspršenja se ne može zanemariti. Zračenje koje se raspršilo na jednoj čestici biti će upadno zračenje na drugoj čestici, raspršeno zračenje na drugoj čestici može ponovo postati upadno zračenje na trećoj i tako dalje. U takvom slučaju može doći do interferencije i međusobne polarizacije raspršenog zračenja.²⁹

2.6.1. Mieva teorija i Rayleighova teorija

Interakcijom elektromagnetskog zračenja i čestice, unutar čestice dolazi do separacije naboja i nastanka induciranog dipola, ali i raspršenja elektromagnetskog zračenja.³² Raspršenje svjetlosti može se opisati pomoću Rayleighove i Mieove teorije.

Mieva teorija³³ opisuje raspršenje svjetlosti na sfernim, izotropnim i nemagnetskim česticama promjera d koje se nalaze u mediju koji ne adsorbira svjetlost. Prema teoriji kutno raspršenje svjetlosti na čestici simetrično je u odnosu na smjer upadne zrake koji odgovara kutu od 0° . Ovisno o svojstvima čestice minimumi i maksimumi raspršene svjetlosti nalaze se na različitim kutevima.²⁹ Prvi maksimum nalazi se pri kutu od 0° kako je prikazano na slici 13, a visina tog maksimuma ovisi o dimenziji čestice. Što je čestica veća to je i maksimum viši. Uzorak raspršenja sfernih čestica je simetričan, stoga su intenziteti raspršene svjetlosti na istim iznosima pozitivnih i negativnih kutova jednaki.

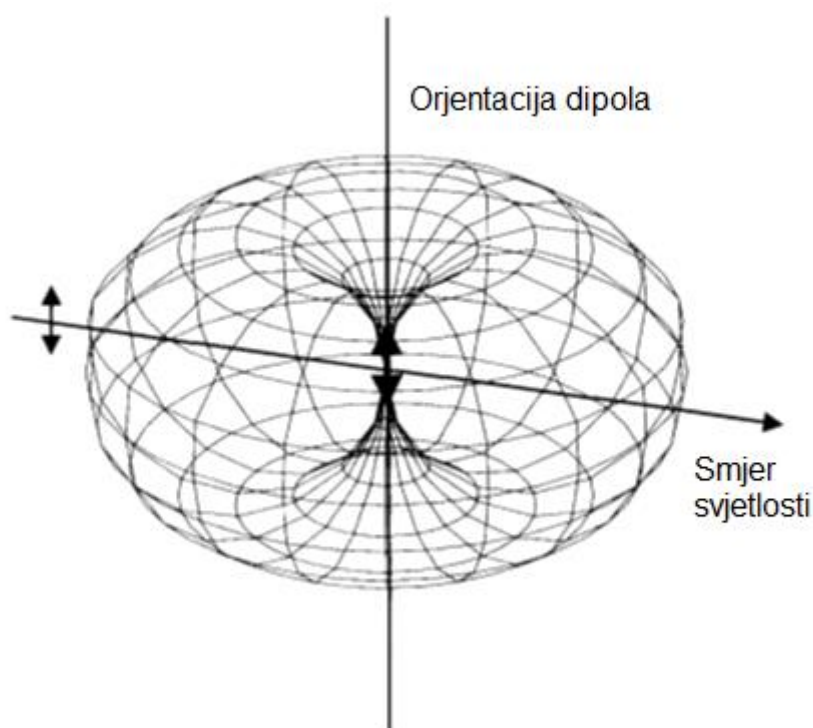


Slika 13. Shematski prikaz uzorka raspršenja prema Mieovoj teoriji, ovisnost intenziteta raspršene svjetlosti o kutu raspršenja (preuzeto i prilagođeno iz izvora 34)

Ako je dimenzija čestice puno manja od valne duljine svjetlosti govorimo o Rayleighovom raspršenju³⁵. Svaki dio takve čestice osjeća homogeno električno polje upadnog zračenja, a raspršeno zračenje jednako je zračenju koje se raspršilo na oscilirajućem dipolu koji zrači u svim smjerovima.²⁹ Intenzitet raspršene svjetlosti ovisi o polarizabilnosti čestice α koja je funkcija oblika i volumena čestice, a prema Rayleighovoj formuli iznosi²⁹:

$$I = (1 + \cos^2\theta) \frac{k_0^4 |\alpha|^2 I_0}{2r^2} \quad (41)$$

3D prikaz uzorka raspršenog zračenja prikazan je na slici 14 i odgovara obliku „krafne“ koja u središtu ima beskonačno malenu rupicu. Za razliku od Mieovog raspršenja, Rayleighovo raspršenje ne ovisi o kutu raspršenja već je jednako u svim smjerovima kako je i prikazano na slici 14.



Slika 14. Shematski prikaz raspršenja svjetlosti na dipolu prema Rayleighovoj teoriji (preuzeto i prilagođeno prema izvoru 29)

2.6.2. Statičko raspršenje svjetlosti

Statičko raspršenje svjetlosti temelji se na mjerenju vremenski uprosječenog intenziteta raspršene svjetlosti uz pretpostavku da se čestice na kojima se svjetlost raspršuje ne kreću i da je intenzitet upadnog zračenja konstantan i iz stabilnog izvora.²⁹ Mjerenja se izvode u širokom rasponu kutova pri čemu se manja pozornost obraća na manje kutove, a kao rezultat dobivaju se informacije poput: molekularne težine, interakcija među česticama, veličina i oblik čestica.³⁰ Ukoliko je dimenzija čestica puno manja od valne duljine svjetlosti, odnosno manja od $\lambda/20$, a omjer m indeksa loma čestice i indeksa loma medija u kojem se čestice nalaze je oko 1 za raspršenje svjetlosti koristiti se Rayleigh-Debyeova teorija. Metoda se tada naziva statičko raspršenje svjetlosti za male čestice. Problem za čestice čije su dimenzije veća od valne duljine svjetlosti riješili su Mie i Lorenz. U tom slučaju metoda se zove statičko raspršenje svjetlosti na velikim česticama.³⁶ Raspršena svjetlost za ovu metodu mora zadovoljiti dva uvjeta: mora biti monokromatska i zrake moraju biti paralelne, odnosno raspršena svjetlost mora biti kolimirana.³⁰ Primjer izvora svjetlosti koji zadovoljava navedene uvjete je laser.

Za elektromagnetski val kao na slici 12, električno polje iznosi:

$$E(x, t) = E_0 \cos(\omega t - kx + \phi) \quad (42)$$

gdje je E_0 amplituda komponente električnog polja, ϕ konstanta koja opisuje fazu funkcije kosinus u $x = 0$ i $t = 0$, k valni broj i ω ciklička frekvencija.³⁰ Intenzitet svjetlosti za tako definiran val ovisi o vremenskom prosjeku kvadrata električnog polja:

$$I_0 = \varepsilon_0 c \langle E^2(x, t) \rangle \quad (43)$$

gdje je ε_0 permitivnost vakuumu. Uvrštavanjem jednadžbe (42) u jednadžbu (43) dobiva se izraz:

$$I_0 = \varepsilon_0 c E_0^2 \langle \cos^2(\omega t - kx) \rangle \quad (44)$$

Srednja vrijednost $\cos^2(\omega t - kx)$ za jedan ciklus iznosi $1/2$ pa za intenzitet vrijedi:

$$I_0 = \frac{1}{2} \varepsilon_0 c E_0^2 \quad (45)$$

Kada čestica međudjeluje sa zračenjem zbog električnog polja dolazi do nastajanja inducirano dipola μ čija jakost ovisi o razlici polarizabilnosti čestice i medija i jakosti vanjskog električnog polja. Polarizabilnost je veličina koja opisuje koliko lako vanjsko električno polje može pomicati naboj unutar čestice. Nastali dipol oscilira frekvencijom koja je jednaka frekvenciji vala.³⁰ Za čestice čija je dimenzija puno manja od valne duljine svjetlosti jakost električnog polja $E_{s,1}$ zračenja raspršenog na jednoj čestici iznosi:

$$E_{s,1} = E_0 \left(\frac{\pi \alpha \sin \phi}{r \lambda^2} \right) \cos(\omega t - kr) \quad (46)$$

gdje je udaljenost r jednaka udaljenosti čestice od detektora. Intenzitet raspršene svjetlosti dobiva se uvrštavanjem jednadžbe (46) u jednadžbu (43):

$$I_{s,1}(r) = \langle \varepsilon_0 E_{s,1}^2(r) \rangle = \frac{1}{2} \varepsilon_0 c E_0^2 \frac{\pi^2 \alpha^2 \sin^2 \phi}{r^2 \lambda^4} \quad (47)$$

ili

$$I_{s,1} = I_0 \frac{\pi^2 \alpha^2 \sin^2 \phi}{r^2 \lambda^4} = I_0 \frac{\pi^2 \alpha^2}{r^2 \lambda^4} \quad (48)$$

Pošto većina uređaja ima detektore smještene u xy -ravnini kut ϕ iznosi 90° . Za Rayleighovo raspršenje karakteristično je da je raspršeno zračenje izotropno (ima jednak intenzitet u svim smjerovima, što se vidi iz jednadžbe (48) gdje intenzitet ne ovisi o kutu θ) i ima istu valnu duljinu λ kao i upadno zračenje. Za slučaj u kojem se svjetlost raspršuje na N čestica u volumenu raspršenja V , pri čemu su sve čestice jednake, intenzitet raspršene svjetlosti je jednak:

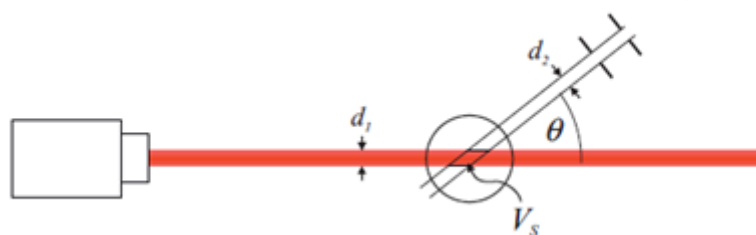
$$\langle I_{s,\text{total}} \rangle = I_{s,n} N = I_{s,1} \left(\frac{M^2}{M_1^2} \right) N_A c V = \left(\frac{I_{s,1} N_A V}{M_1^2} \right) M^2 c \quad (49)$$

gdje je M molarna masa čestice u volumenu V , M_1 molarna masa podjedinice od koje su izgrađene čestice, N_A Avogardova konstanta ($N_A = 6,022 \times 10^{23} \text{ mol}^{-1}$).

Kako bi dobili vrijednost koja ovisi samo o svojstvima sustava, a ne i o svojstvima mjernog uređaja potrebno je definirati Rayleighov omjer:

$$R_\theta = \frac{I_s(\theta) r^2}{I_0 V_s(\theta)} \quad (50)$$

Rayleighov omjer je funkcija kuta raspršenja θ , $I_s(\theta)$ je intenzitet raspršene svjetlosti izmjeren na kutu θ , I_0 je intenzitet upadne svjetlosti, a r udaljenost između volumena raspršenja i detektora.²⁴ $V_s(\theta)$ u jednadžbi (50) je volumen raspršenja odnosno volumen koji je osvjetljen laserskom zrakom i ujedno vidljiv za detektor kako je prikazano na slici 15. Rayleighov omjer može se zapisati i kao funkciju vektora raspršenja q .



Slika 15. Shematski prikaz uređaja za mjerenje statičkog raspršenja svjetlosti (preuzeto i prilagođeno iz izvora 30)

Rayleighov omjer može se izraziti i na slijedeći način³⁰:

$$R(q) = KCM \quad (51)$$

gdje je K konstanta proporcionalnosti povezana sa indeksom loma otapala i otopljenih čestica, C brojčana koncentracija i M molarna masa čestica. Prema jednadžbi (51) Rayleighov omjer je konstantna i mjerljiva veličina. Brojevenu koncentraciju za određeni sustav moguće je izmjeriti, a pošto je K konstanta i tabelirana vrijednost, mjerenjem Rayleighovog omjera možemo doći do molarne mase čestica, M . Ukoliko čestice nisu puno manje od valne duljine svjetlosti, u jednadžbi (51) pojavljuje se dodatni član koji se naziva faktor oblika ili funkcija raspršenja koji sadrži informacije o veličini i obliku čestica³⁰:

$$P(q) = \frac{I_s(q)}{I_s(0)} = e^{-\frac{1}{3}q^2 R_g^2} \quad (52)$$

gdje je R_g radijus giracije i jednak je:

$$R_g = \frac{1}{2n^2} \sum_{j=1}^n \sum_{k=1}^n r_{jk}^2 \quad (53)$$

gdje je n broj čestica (podjedinica) u agregatu, a r_{jk} udaljenost između čestice k i čestice j . Funkcija raspršenja može se shvatiti i kao omjer intenziteta raspršene svjetlosti na proučavanoj čestici i intenziteta raspršene svjetlosti hipotetske čestice jednake mase, ali beskonačno malene dimenzije.³⁰ Za slučaj malenih čestica $P(q) = 1$. Uvođenjem faktora raspršenja u jednadžbu (51) ona poprima oblik:

$$R(q) = KCMP(q) \quad (54)$$

Jednadžba (52) naziva se Guinieova aproksimacija. Logaritmiranjem jednadžbe (52) dobiva se izraz:

$$\ln I_s(q) = \ln I_s(0) - \frac{1}{3} q^2 R_g^2 \quad (55)$$

gdje q predstavlja vektor raspršenja. Ovisnost $\ln I_s(q)$ o q^2 je linearna, iz odsječka se dobiva molekularna težina M , a iz nagiba se dolazi do radijusa giracije bez računanja Rayleighovog omjera. Jedino o čemu se mora voditi računa je da je Guinierova aproksimacija valjana kada je zadovoljen uvjet: $q_{\max} \cdot R_g < 1$.³⁰

2.6.3. Dinamičko raspršenje svjetlosti

Dinamičkim raspršenjem svjetlosti mjere se vremenske fluktuacije svjetlosti raspršene na česticama u koloidnoj suspenziji i kao rezultat se dobiju informacije o difuzijskim koeficijentima čestica ili relaksacijskom vremenu.³⁰ Mjerenjem difuzijskog koeficijenta neposredno je moguće odrediti veličinu čestica u sustavu ili hidrodinamički promjer d_H .³⁷ Uslijed Brownovog gibanja, djelovanja električnog polja ili sila koje su prisutne među česticama, čestice se konstantno gibaju. Kretanje čestica na kojima dolazi do raspršenja uzrokuje fluktuacije i skokove u intenzitetu raspršene svjetlosti.³⁶ Intenzitet raspršene svjetlosti za N čestica iznosi:

$$I_{\text{total}}(t) = I_{s,n} \sum_{j=1}^N \sum_{k=1}^N \cos(\phi_j(t) - \phi_k(t)) \quad (56)$$

Vremenska ovisnost intenziteta raspršene svjetlosti iz jednadžbe (56) posljedica je razlike u fazi ϕ_j i ϕ_k koja je uzrokovana nasumičnim ili Brownovim gibanjem čestica. Fluktuacije intenziteta raspršene svjetlosti u korelaciji su sa kratkim vremenskim intervalom τ , a autokorelacijska funkcija za raspršeno svjetlo jednaka je:

$$G_2(\tau) = \lim_{T \rightarrow \infty} \frac{1}{T} \int_0^T I_{s,\text{total}}(t) \cdot I_{s,\text{total}}(t + \tau) dt \quad (57)$$

Ili

$$G_1(\tau) = \lim_{T \rightarrow \infty} \frac{1}{T} \int_0^T E_{s,\text{total}}(t) \cdot E_{s,\text{total}}(t + \tau) dt \quad (58)$$

Funkcija (57) je autokorelacijska funkcija intenziteta raspršene svjetlosti, a funkcija (58) je funkcija autokorelacije električnog polja raspršene svjetlosti. Vrijednosti ϕ_j i ϕ_k odnose se na faze električnog polja koje je raspršeno na česticama j i k u točki detektora.³⁰ Pošto detektor nije točka, već ima svoju površinu i zbog nasumičnog gibanja čestica uočavaju se područja konstruktivne interferencije električnih polja koja se izmjenjuju s područjima destruktivne interferencije. Svijetla područja zovu se mrlje i nasumično se kreću na zaslonu detektora.³⁰ Normaliziranjem funkcija iz jednadžbi (57) i (58) dobivaju se sljedeće funkcije:

$$g_1(\tau) = G_1(\tau)/G_1(0) \quad (59)$$

$$g_2(\tau) = G_2(\tau)/G_2(\infty) \quad (60)$$

Između tih dviju funkcija postoji povezanost koja je opisana Siegertovom jednažbom:

$$g_2(\tau) = \beta[g_1(\tau)]^2 + 1 \quad (61)$$

gdje je β faktor prostorne koherencije. Za slučaj u kojem je prisutno n različitih čestica od kojih svaka ima drugačiji difuzijski koeficijent jednažba (61) poprima oblik:

$$g_2(\tau) = \beta \left(\int_0^\infty A(D)e^{-Dq^2\tau} dD \right)^2 + 1 \quad (62)$$

gdje je normalizirana autokorelacijske funkcije intenziteta:

$$g_1(\tau) = \int_0^\infty A(D)e^{-Dq^2\tau} dD \quad (63)$$

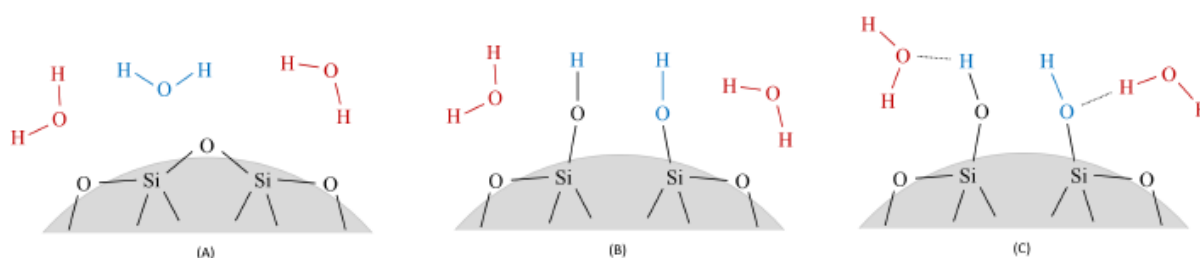
Funkcija $A(D)$ određuje se indirektnim metodama. Pretpostavlja se da je matematički oblik autokorelacijske funkcije poznat i mijenjaju se parametri funkcije $A(D)$ sve dok se ne dobije najbolje slaganje sa autokorelacijskom funkcijom.³⁷ Određivanjem funkcije $A(D)$ može se doći do difuzijskog koeficijenta koji je povezan sa hidrodinamičkim radijusom čestica Stokes-Einsteinovom jednažbom.

2.7. Koloidne čestice SiO₂ i TiO₂

Koloidne čestice SiO₂ su amorfne, neprozirne, a mogu se proizvesti Stoberovim postupkom³⁸ iz tetraetil ortosilikata. Na atomskoj razini svaki atom silicija povezan je sa četiri susjedna atoma kisika vezama Si–O–Si. U prirodi se najčešće nalazi u kristalnom obliku kao kvarcni pijesak.³⁹ Neka od svojstava koloidnih čestica SiO₂ su: relativno velika površina, niska toksičnost, biokompatibilnost, optička transparentnost, toplinska i koloidna stabilnost. Kada čestice SiO₂ dođu u kontakt s vodom, Si–O–Si veze na površini čestica pretvaraju se u silanolne skupine, kako je prikazano na slici 16.a i 16.b.

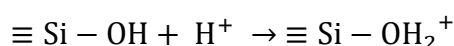
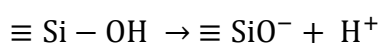


gdje \equiv označava površinski atom.



Slika 16. Shematski prikaz nabijanja površine SiO₂ čestica (preuzeto i prilagođeno iz izvora 6)

Čestice SiO₂ su veoma hidrofilne, voda se osim na površinu čestice može vezati i vodikovim vezama na već postojeće silanolne skupine, slika 16.c. Nastala silanolna skupina može ili adsorbirati proton ili otpustiti proton⁶:



Koja od ovih reakcija će se događati i kakav će biti površinski naboj čestica ovisi o pH otopine u kojoj se čestice nalaze. Izoelektrična točka SiO₂ iznosi $\text{pH}_{\text{iep}} = 1,8 - 3,5$.⁴ Pri $\text{pH} > \text{pH}_{\text{iep}}$ dominira prva reakcija i površina čestice je negativno nabijena, pri $\text{pH} < \text{pH}_{\text{iep}}$ dominira druga reakcija, a površina čestica je pozitivno nabijena. Pri tim uvjetima pH ne dolazi do agregacije čestica uslijed prisutnosti elektrostatskih odbojnih sila. Pri pH blizu izoelektrične točke, smanjuju se elektrostatske interakcije i prevladavaju van der Waalsove privlačne sile i dolazi do agregacije čestica.

Koloidne čestice TiO₂ pojavljuju se u tri različite kristalne forme: rutil, anatas i brukit. TiO₂ netopljiv je u vodi, nije toksičan i pokazuje fotokatalitičku aktivnost pod ultraljubičastim

zračenjem, a svoju primjenu nalazi u industriji boja, kao katalizator i UV filter. Čestice TiO_2 generiraju parove elektron/šupljina zbog apsorpcije zračenja valnih duljina manjih od 390 nm. Takve nastale šupljine stvaraju visoko reaktivne radikale poput $\text{OH}\cdot$ koji mogu oksidirati molekule zagađivača u vodama.⁴⁰ Čestice TiO_2 u suspenzijama pokazuju tendenciju agregacije i taloženja, što dovodi do promjene svojstava. Na pokretljivost TiO_2 čestica utječu kemijska svojstva otopine kao što su: ionska jakost, pH, brzina protoka i stabilizirajući agens. Povećanje pH povećava i mobilnost čestica, dok se povećanjem ionske jakosti mobilnost čestica smanjuje. Izoelektrična točka za čestice TiO_2 nalazi se pri $\text{pH}_{\text{iep}} = 5,5 - 7,3$.⁴ Pri $\text{pH} < \text{pH}_{\text{iep}}$ površina je pozitivno nabijena uslijed protoniranja površinskih $-\text{OH}$ skupina i prevladavaju odbojne interakcije među česticama zbog čega ne dolazi do agregacije, dok u neutralnim uvjetima tih interakcija nema i prevladavaju privlačne sile među česticama i one agregiraju.⁴¹ Suprotno tome pri $\text{pH} > \text{pH}_{\text{iep}}$ uslijed deprotoniranja površinskih $-\text{OH}$ skupina površina čestica je negativno nabijena i također prevladavaju odbojne interakcije. Na $\text{pH} = \text{pH}_{\text{iep}}$ čestice su neutralne i agregacija je brza. Također pri velikim ionskim jakostima čestice lakše agregiraju nego pri niskim ionskim jakostima. Na agregaciju čestica TiO_2 utječe i adsorpcija organskih tvari na površini čestica, dolazi do stabilizacije čestica i smanjenja brzine agregacije.⁴¹ Iako obje forme i rutil i anatas imaju oktaedarske strukture $[\text{TiO}_6]$ raspored atoma i njihova povezanost su različite. Udaljenost između dva kisikova atoma manja je kod anatasa nego kod rutila zbog čega je anatas fotoaktivniji od rutila.⁴¹ To znači da hidroksidne skupine anatasa ozračene UV zračenjem lakše stvaraju OH^- ione i $\text{OH}\cdot$ radikale.

§ 3. EKSPERIMENTALNI DIO

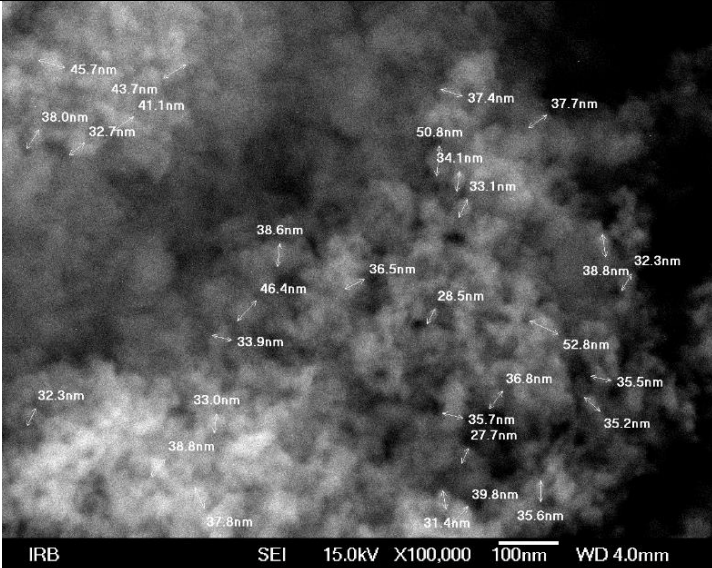
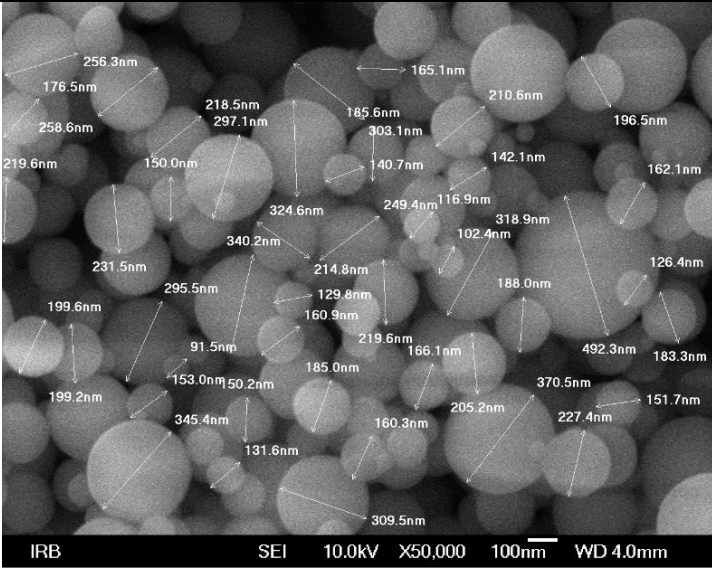
3.1. Materijali

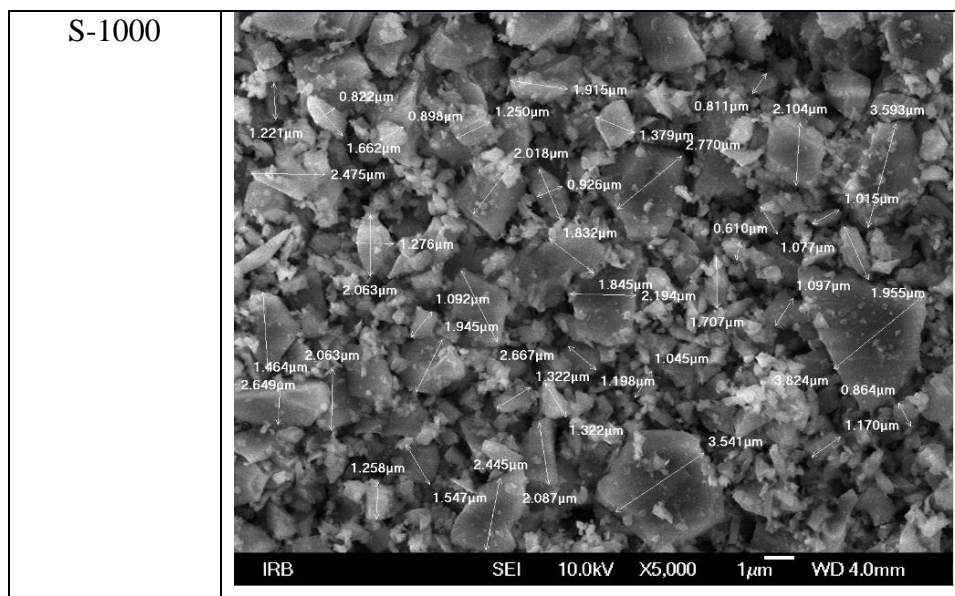
Za izradu diplomskog rada korištene su sljedeće čestice:

- Titanijev dioksid, TiO_2 15 nm (T-15, 99% TiO_2 + Zn + Al + Si + Cl, anatas, *GetNanoMaterials*)
- Titanijev dioksid, TiO_2 50-70 nm (T-50-70, 99.9% anatas, *GetNanoMaterials*)
- Titanijev dioksid, TiO_2 250 nm (T-250, 99% anatas *Degussa*)
- Silicijev dioksid, SiO_2 80 nm (S-80, 99% SiO_2 , amorfni, *GetNanoMaterials*)
- Silicijev dioksid, SiO_2 200 nm (S-200, 99,9% SiO_2 , amorfni, hidrofilni, *GetNanoMaterials*)
- Silicijev dioksid, SiO_2 1–3,5 μm (S-1000, 99,9% SiO_2 , kvarc, *GetNanoMaterials*)

Navedene čestice okarakterizirane su metodama: skenirajuće elektronske mikroskopije (eng. *scanning electron microscopy, SEM*). SEM mjerenja provedena su na Institutu Ruđer Bošković uređajem *JSM 7000F*. BET analiza provedena je također na Institutu Ruđer Bošković na uređajem *Micromeritics Instrument Corporation, Gemini V series Surface Area Analyzer*. XRPD mjerenje provedeno je na Prirodoslovno-matematičkom fakultetu u Zagrebu uređajem *Philips X'Change*. Rezultati su prikazani u tablicama 1 – 4.

Tablica 1. Slike čestica SiO₂ (S-80, S-200 i S-1000) dobiveni SEM analizom

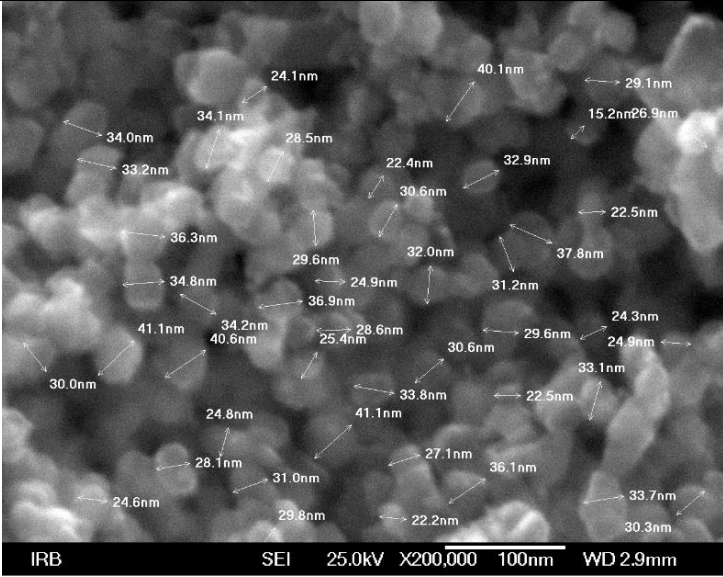
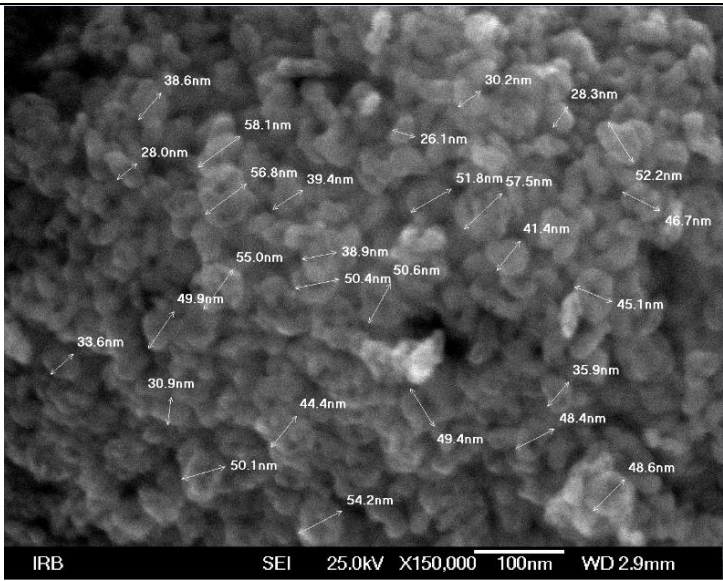
Uzorak	
S-80	
S-200	

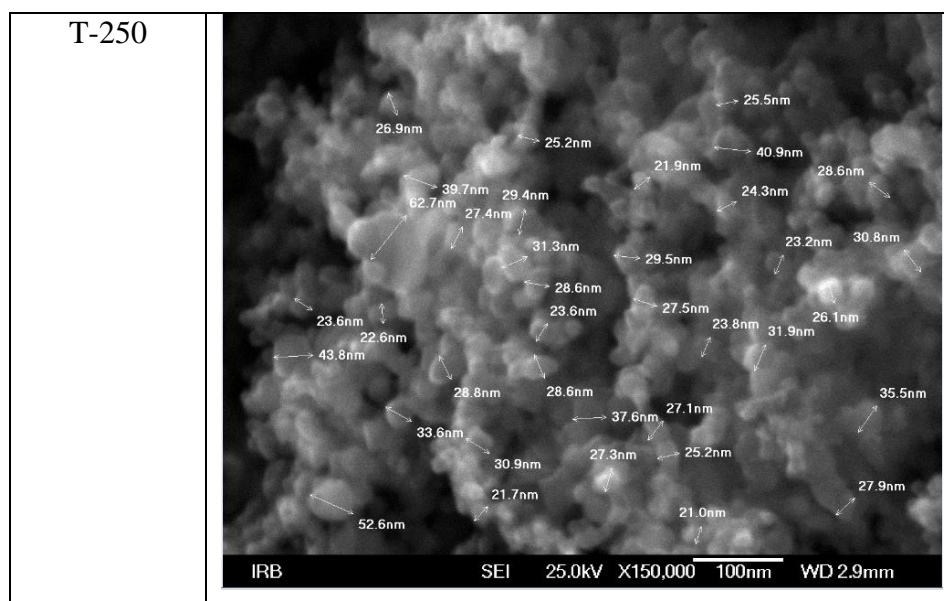


Tablica 2. Podaci o česticama SiO₂ (S-80, S-200 i S-1000) dobiveni SEM analizom (dimenzija vidljivih čestica), BET analizom (specifična površina čestica) i XRPD analizom (promjer primarnih čestica koji je moguće odrediti ako uzorak nije amorfno)

Uzorak	SEM d / nm	BET $s / \text{m}^2 \text{g}^{-1}$	XRPD d / nm
S-1000	800 – 3000		Amorfno
S-200	100 – 500	$12,0 \pm 0,2$	Amorfno
S-80	30 – 50	$109,2 \pm 1,6$	

Tablica 3. Slike čestica TiO₂ (T-15, T-50-70, T-250) dobiveni SEM analizom

Uzorak	
T-15	 <p>IRB SEI 25.0kV X200,000 100nm WD 2.9mm</p>
T-50-70	 <p>IRB SEI 25.0kV X150,000 100nm WD 2.9mm</p>



Tablica 4. Podaci o česticama TiO_2 (T-15, T-50-70, T-250) dobiveni SEM analizom (dimenzija vidljivih čestica), BET analizom (specifična površina čestica) i XRPD analizom (promjer primarnih čestica koji je moguće odrediti ako uzorak nije amorfan)

Uzorak	SEM d / nm	BET $s / \text{m}^2 \text{g}^{-1}$	XRPD d / nm
T-250	20 – 60	50	19
T-50-70	20 – 70		17
T-15	20 – 40	$42,3 \pm 0,5$	21

Od kemikalija korišteni su:

- kruti natrijev klorid, $\text{NaCl} \geq 99,5\%$ (*Fluka*)
- klorovodična kiselina, HCl , $c(\text{HCl}) = 0,1 \text{ mol dm}^{-3}$ (*VWR Chemicals*)
- natrijev hidroksid, NaOH , $c(\text{NaOH}) = 0,1 \text{ mol dm}^{-3}$ (*Sigma – Aldrich*)
- standardni puferi, $\text{pH} = 3,0$; $\text{pH} = 5,0$; $\text{pH} = 7,0$; $\text{pH} = 9,0$ (*Fluka*)
- destilirana voda
- deionizirana voda

Od instrumenata i pribora korišteni su:

- analitička vaga, XS 205 DU/A (*Mettler Toledo*)
- automatska pipeta (*LLG*)
- magnetska miješalica

- ultrazvučna sonda
- uređaj za dinamičko raspršenje svjetlosti i određivanje elektrokinetičkog potencijala, ZetasizerPro (*Malvern Panalytical*)
- titrator, MPT-3 Multi-Purpose Titrator (*Malvern Panalytical*)
- uređaj za statičko raspršenje svjetlosti, Mastersizer3000 (*Malvern Panalytical*)
- osnovni analitički pribor (čaše, odmjerne tikvice,...)

3.2. Metode

Uređaj Mastersizer3000 (Malvern) mjeri statičko raspršenje svjetlosti, a kao rezultat daje vrijednosti zamućenja (eng. *obscuration*), gustoće raspodjele veličine čestica po volumenu ili broju te udio čestica određenih veličina u uzorku. Uređaj ZetasizerPro (Malvern) mjeri dinamičko raspršenje svjetlosti, a kao rezultat daje raspodjelu veličine čestica po broju ili udio čestica određene veličine u uzorku, ali i elektrokinetički zeta-potencijal čestica. Uređaj ZetasizerPro opremljen je i automatskim titratorom, pH-metrom i kombiniranim elektrodom, te se može odrediti veličina čestica i zeta-potencijal tijekom kiselinsko-bazne titracije.

U sklopu ovog diplomskog rada ispitane su mogućnosti mjerenja uređajem za statičko raspršenje svjetlosti Mastersizer3000 u svrhu određivanja brzine agregacije koloidnih čestica. Određene su ovisnosti zamućenja suspenzije o masenoj koncentraciji za čestice SiO₂ (S-1000) kako bi se odredila optimalna masena koncentracija za mjerenje (3.2.1.). Također je ispitana ovisnost zamućenja o ionskoj jakosti suspenzije (3.2.2.). Povećanjem ionske jakosti dolazi do agregacije, a time se smanjuje brojčana koncentracija čestica u suspenziji.

Nakon što je određena optimalna masena koncentracija ispitano je statičko raspršenje svjetlosti na česticama SiO₂ (S-1000) i analizirani rezultati dobiveni mjerenjem: ovisnosti raspodjele veličine čestica po broju i volumenu, udjela čestica određene veličine i zamućenja o vremenu, ali i ovisnosti raspodjele veličine čestica po broju i volumenu i udjela čestica određene veličine o ionskoj jakosti (3.2.3). Povećanjem ionske jakosti uslijed agregacije povećava se veličina čestica. Što agregacija duže traje više je monomera reagiralo zbog čega se s vremenom smanjuje broj, ali i povećava veličina čestica u suspenziji.

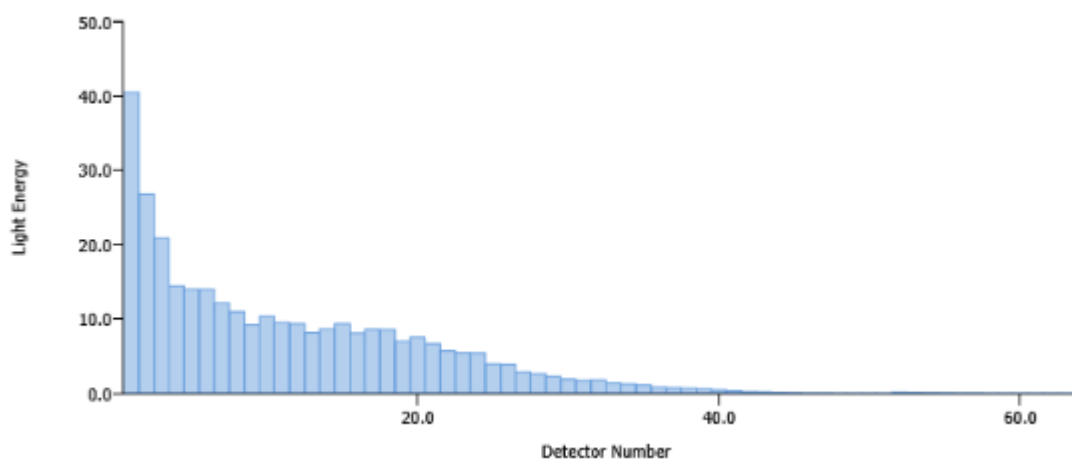
Za čestice SiO₂ (S-1000, S-200 i S-80) i TiO₂ (T-250, T-50-70 i T-15) izmjereno je statičko raspršenje svjetlosti pri dvije ionske jakosti ($I_c = 10^{-3} \text{ mol dm}^{-3}$ i $I_c = 10^{-1} \text{ mol dm}^{-3}$) i dvije pH vrijednosti (pH = 3 i pH = 7), analizirani su i rezultati dobiveni mjerenjem zamućenja u vremenu

te su iz ovisnosti brojčane koncentracije čestica o vremenu određene konstante brzine agregacije (3.2.4).

Za čestice SiO₂ (S-200) izmjereno je statičko raspršenje svjetlosti pri pH = 4,5 za niz ionskih jakosti (u intervalu od $I_c = 3.16 \times 10^{-3} \text{ mol dm}^{-3}$ do $I_c = 10^{-1} \text{ mol dm}^{-3}$) te je određena kritična koagulacijska koncentracija. Uređajem za dinamičko raspršenje svjetlosti Zetasizer Pro izmjerene su ovisnosti elektrokinetičkog potencijala i veličine čestica o pH te su određene izoelektrične točke za čestice SiO₂ (S-1000, S-200 i S-80) i TiO₂ (T-250, T-50-70 i T-15).

3.2.1. Ovisnost zamućenja o masenoj koncentraciji čestica metodom statičkog raspršenja svjetlosti

Proveden je eksperiment u kojem je praćena ovisnost zamućenja suspenzije o masenoj koncentraciji čestica SiO₂ (S-1000) u destiliranoj vodi. Prije samog početka rada uređaj Mastersizer3000 (Malvern) je očišćen tako da je staklo na kiveti u kojoj se tokom mjerenja nalazi uzorak prebrisano sa papirom i uređaj ispran destiliranom vodom sve dok se vrijednosti ovisnosti svjetlosne energije o broju detektora nisu pale ispod 100 kao na slici 17.



Slika 17. Ovisnost energije svjetlosti o broju detektora na uređaju Mastersizer3000 (Malvern) (prikaz rezultata na ekranu tijekom mjerenja).

Nakon ispiranja uređaja prije pokretanja mjerenja u svrhu baždarenja mjernog uređaja snimljena je pozadina (eng. *background*) mjerenjem statičkog raspršenja svjetlosti u 500 ml destilirane vode. U čašu su potom dodavane odvage čestica SiO₂ poznate mase prema podacima u tablici 5 tako da se zamućenje svakim dodatkom povećavalo za od prilike 5%. Nakon svakog

dodatka čestica u suspenziju ona je tretirana ultrazvukom sa 100% snage u trajanju od 3 min te je pokrenuto mjerenje. Brzina miješalice je tokom izvođenja eksperimenta bila postavljena na 1800 rpm.

Tablica 5. Odvage čestica SiO₂ za mjerenje ovisnosti zamućenja (O) o masenoj koncentraciji SiO₂ u destiliranoj vodi.

$m(\text{SiO}_2) / \text{mg}$	$m(\text{SiO}_2) / \text{mg}$	$\gamma / \text{g dm}^{-3}$
8,3	0	0,0166
26,7	18,4	0,0534
45,9	19,2	0,0918
79,4	33,5	0,1588
98,1	18,7	0,1962

3.2.2. Ovisnost zamućenja o ionskoj jakosti metodom statičkog raspršenja svjetlosti

Povećanjem ionske jakosti u suspenziji dolazi do agregacije čestica. U tu svrhu mjerena je ovisnost zamućenja čestica SiO₂ (S-1000) o ionskoj jakosti. Ionska jakost povećavana je dodavanjem krutog natrijevog klorida. S obzirom da zamućenje ovisi o brojčanoj koncentraciji i veličini čestica u suspenziji očekuje se da će porastom ionske jakosti postotak zamućenja opadati jer dolazi do agregacije čestica.

Uređaj je prije početka mjerenja očišćen na isti način kao i u prethodnom pokusu. Pokus je ponovljen sa česticama SiO₂ (S-1000) gdje je ovaj put masa čestica bila konstantna i iznosila je 30,2 mg u 500 mL destilirane vode ($\gamma(\text{SiO}_2) = 0,0604 \text{ g dm}^{-3}$), a mijenjana je ionska jakost dodavanjem različitih obroka krutog natrijevog klorida u čašu s destiliranom vodom i česticama za postizanje ionske jakosti u rasponu od 0 mol dm⁻³ do 0,50 mol dm⁻³ prema podacima iz tablice 6. Baždarenje mjernog uređaja provedeno je na isti način kao i u prethodnom eksperimentu. Prije svakog novog mjerenja (dodatka novog obroka natrijeva klorida) suspenzije su tretirane ultrazvukom sa 100% snage u trajanju od 3 min. Brzina miješalice prilikom mjerenja podešena je na 1800 rpm.

3.2.3. Statičko raspršenje svjetlosti na česticama SiO₂ veličine 1 μm

U svrhu upoznavanja sa mogućnostima uređaja Mastersizer3000 mjerena je agregacija čestica SiO₂ veličine 1 μm metodom statičkog raspršenja svjetlosti. Proveden je eksperiment u kojem

se u pratilo statičko raspršenje svjetlosti u suspenziji čestica SiO_2 (S-1000) tijekom vremena. Mjerenja su izvedena pri $\text{pH} = 7$ i $\text{pH} = 3$, pri čemu je pH podešen dodatkom klorovodične kiseline $c(\text{HCl}) = 0,1 \text{ mol dm}^{-3}$ i nije dodatno dodavan natrijev klorid.

Potom je mjereno statičko raspršenje svjetlosti na česticama SiO_2 (S-1000) na način da je u čistu vodu ($\text{pH} \approx 7$) dodavan natrijev klorid i podešena je ionska jakost od $I_c = 0 \text{ mol dm}^{-3}$ i $I_c = 0,5 \text{ mol dm}^{-3}$. U jednom nizu pokusa je dodavana vodena otopina natrijeva klorida $c(\text{NaCl})=1,0 \text{ mol dm}^{-3}$, a u drugom kruti natrijev klorid. Vodena otopina natrijeva klorida koncentracije $c(\text{NaCl})=1,0 \text{ mol dm}^{-3}$ pripremljena je otapanjem 58,44 g krutog natrijevog klorida u odmjernoj tikvici od 1 L u deioniziranoj vodi. Podaci o pripremi otopina nalaze se u tablicama 6. Prije izvođenja mjerenja, ali i kod svake izmjene ionske jakosti i pH otopine, odnosno svake nove suspenzije uređaj je očišćen kako je opisano u prethodnim eksperimentima i baždaren otopinama istog sastava, ali bez čestica. Volumen svih suspenzija iznosio je 500 ml.

Tablica 6. Alikvoti otopina natrijeva klorida $c(\text{NaCl}) = 1,0 \text{ mol dm}^{-3}$ i odvage krutog natrijevog klorida za pripremu 500 ml suspenzija čestica SiO_2 (S-1000).

	Alikvoti vodene otopine NaCl	Odvage krutog NaCl
$c(\text{NaCl})/\text{mol dm}^{-3}$	$V(\text{NaCl})/\text{ml}$	$m(\text{NaCl})/\text{g}$
0	0	0,000
0,001	0,5	0,0297
0,01	5	0,2930
0,1	50	2,9231
0,5	250	14,6114

Nakon snimanja pozadine u otopine su dodavane čestice SiO_2 (S-1000) pri čemu je u svakom pokusu masa čestica iznosila $m(\text{SiO}_2) \approx 30 \text{ mg}$, ($\gamma(\text{SiO}_2) = 0,06 \text{ g dm}^{-3}$). Prije pokretanja mjerenja suspenzije su tretirane ultrazvukom sa 100% snage u trajanju od 3 min, brzina miješalice za svako mjerenje je podešena na 1800 rpm.

3.2.4. Određivanje konstante brzine agregacije čestica SiO_2 i TiO_2 metodom statičkog raspršenja svjetlosti

U svrhu određivanja konstante brzine agregacije čestica SiO_2 (S-1000, S-200 i S-80) i TiO_2 (T-250, T-50-70 i T-15) mjereno je statičko raspršenje svjetlosti. Pratila se raspodjela veličine

čestica po volumenu i zamućenje tijekom vremena za sljedeće kombinacije ionske jakosti i vrijednosti pH:

- pH \approx 7; $I_c = 10^{-3}$ mol dm $^{-3}$
- pH \approx 7; $I_c = 10^{-1}$ mol dm $^{-3}$
- pH \approx 3; $I_c = 10^{-3}$ mol dm $^{-3}$
- pH \approx 3; $I_c = 10^{-1}$ mol dm $^{-3}$

Prije i tokom eksperimenta uređaj je čišćen na isti način kao u prethodnom eksperimentu. Suspenzije čestica SiO $_2$ i TiO $_2$ pri pH \approx 7 pripremljene su u destiliranoj vodi, a suspenzije pri pH \approx 3 u vodenoj otopini klorovodične kiseline. Ionska jakost i vrijednosti pH podešene su dodavanjem različitih alikvota klorovodične kiseline, $c(\text{HCl})=0,1$ mol dm $^{-3}$ i otopine natrijevog klorida $c(\text{NaCl})=1,0$ mol dm $^{-3}$ prema tablici 7.

Tablica 7. Alikvoti otopina klorovodične kiseline $c(\text{HCl})=0,1$ mol dm $^{-3}$ i otopine natrijevog klorida $c(\text{NaCl})=1,0$ mol dm $^{-3}$ za pripremu 500 mL suspenzija čestica SiO $_2$ (S-1000, S-200 i S-80) i čestica TiO $_2$ (T-250, T-50-70 i T-15)

pH	$I_c/\text{mol dm}^{-3}$	$V(\text{HCl})/\text{mL}$	$V(\text{NaCl})/\text{mL}$
7	0,001	0,0	0,5
7	0,100	0,0	50,0
3	0,001	5,0	0,0
3	0,100	5,0	49,5

Svaka suspenzija pripremana je zasebno, a ukupni volumen svake suspenzije iznosio je 500 ml. Prije dodatka čestica mjerni uređaj baždaren je na isti način kao i u prethodnom eksperimentu. Masena koncentracija čestica SiO $_2$ i TiO $_2$ držana je konstantnom u svakom mjerenju tako da zamućenje iznosi oko 5%, a odvagane mase čestica iznosile su $m(\text{SiO}_2) \approx 30$ mg, odnosno $\gamma(\text{SiO}_2) = 0,06$ g dm $^{-3}$ i $m(\text{TiO}_2) \approx 10$ mg, odnosno $\gamma(\text{TiO}_2) = 0,02$ g dm $^{-3}$. Nakon što su u suspenzije dodane odvage čestica SiO $_2$ ili TiO $_2$ prije pokretanja mjerenja suspenzija je tretirana ultrazvukom sa 100% snage u trajanju od 3 min. Brzina miješalice tokom izvođenja eksperimenta bila je podešena na 1800 rpm.

3.2.5. Određivanje kritične koagulacijske koncentracije čestica SiO_2 metodom statičkog raspršenja svjetlosti

Metodom statičkog raspršenja svjetlosti određivana je kritična koagulacijska koncentracija za čestice SiO_2 . Mjerila se raspodjela veličine čestica S-200 pri stalnom $\text{pH} = 4,5$ i različitim vrijednostima ionske jakosti. Čišćenje i baždarenje uređaja provedeno je na isti način kao u prethodnim eksperimentima. Volumen svake suspenzije iznosio je 500 ml, a za pripremu otopine $\text{pH} = 4,5$ otpipetirano je 159 μl vodene otopine klorovodične kiseline $c(\text{HCl})=0,1 \text{ mol dm}^{-3}$. Alikvoti dodavane otopine natrijeva klorida $c(\text{NaCl}) = 1,0 \text{ mol dm}^{-3}$ za postizanje ionske jakosti suspenzija u rasponu od $3,16 \times 10^{-5} \text{ mol dm}^{-3}$ do $0,1 \text{ mol dm}^{-3}$ prikazani su u tablici 8. Svaka suspenzija pripravljena je zasebno. Masena koncentracija čestica SiO_2 (S-200) tokom izvođenja eksperimenta bila je konstantna i iznosila je $\gamma(\text{SiO}_2) = 0,06 \text{ g dm}^{-3}$. Nakon dodatka čestica prije pokretanja svakog mjerenja suspenzija je tretirana ultrazvukom snage 100% u trajanju od 3 min. Brzina miješalice tokom eksperimenta iznosila je 1800 rpm.

Tablica 8. Alikvoti otopine natrijevog klorida $c(\text{NaCl}) = 1,0 \text{ mol dm}^{-3}$ za pripremu 500 ml suspenzije čestica SiO_2 (S-200) odgovarajućih ionskih jakosti

$I_c/\text{mol dm}^{-3}$	$V(\text{NaCl})/\text{mL}$
0,0000316	0
0,0001	0,0342
0,005	2,48
0,01	4,98
0,02	9,98
0,04	19,98
0,06	29,98
0,08	39,98
0,1	49,98

3.2.6. Određivanje veličine čestica i izoelektrične točke metodom dinamičkog raspršenja svjetlosti

Uređaj ZetasizerPro mjeri intenzitet raspršene svjetlosti i pokretljivost čestica u električnom polju, a daje informacije o zeta potencijalu i hidrodinamički promjer čestica. Uređaj ZetasizerPro opremljen je i automatskim titratorom, pH -metrom i kombiniranom elektrodom, te se može odrediti veličina čestica i zeta-potencijal tijekom kiselinsko-bazne titracije. Izoelektrična točka i ovisnost veličine promjera o pH određeni su za čestice SiO_2 (S-1000, S-

200 i S-80) i čestice TiO_2 (T-250, T-50-70 i T-15). Izoelektrična točka⁴ za čestice SiO_2 iznosi $\text{pH}_{\text{iep}} = 1,8 - 3,5$, stoga su one titrirane iz lužnatog u kiselo, a za čestice TiO_2 $\text{pH}_{\text{iep}} = 5,5 - 7,3$ te su one titrirane iz kiselog u lužnato. Na ovaj se način bolje može pratiti povećanje čestica promjenom pH.

Za čestice SiO_2 eksperiment je proveden tako da je pripravljena suspenzija masene koncentracije $\gamma(\text{SiO}_2) = 0,1 \text{ g dm}^{-3}$ i $\text{pH} \approx 2$. Za pripremu suspenzije u odmjernu tikvicu od 50 mL prebačena je odvaga SiO_2 (S-1000, S-200, S-80), $m(\text{SiO}_2) \approx 5 \text{ mg}$ i otpipetirano 5 mL vodene otopine klorovodične kiseline, $c(\text{HCl}) = 0,1 \text{ mol dm}^{-3}$. Pripravljena suspenzija prebačena je u staklenu bočicu i tretirana ultrazvučnom sondom u trajanju od 15 minuta uz konstantno miješanje magnetskom miješalicom. Prije pokretanja mjerenja kombinirana elektroda na uređaju izbaždarena je pomoću pufera pH vrijednosti 3, 5, 7 i 9. Pripravljena suspenzija prebačena je u posudicu za mjerenje i u nju je uronjena izbaždarena elektroda s kojom se mjerio pH suspenzije tokom titracije. Kiveta je napunjena suspenzijom, a za eksperiment je korištena DTS1070 kapilarna ćelija. Suspenzija je titrirana sa vodenom otopinom natrijeva hidroksida koncentracije, $c(\text{NaOH}) = 0,1 \text{ mol dm}^{-3}$, a mjerenje je provedeno u području od $\text{pH} \approx 2$ do $\text{pH} \approx 10$. Tokom mjerenja praćena je ovisnost zeta potencijala i veličine čestica o pH.

Za određivanje izoelektrične točke i ovisnosti veličine čestica TiO_2 (T-250, T-50-70 i T-15) o pH postupak je bio identičan onom za čestice SiO_2 , jedino je titracije provedena u suprotnom smjeru, odnosno u području od $\text{pH} \approx 10$ do $\text{pH} \approx 2$. Pripravljena je suspenzija masene koncentracije $\gamma(\text{TiO}_2) = 0,1 \text{ g dm}^{-3}$ i $\text{pH} \approx 10$. U odmjernu tikvicu od 50 mL odvagano je $m(\text{TiO}_2) \approx 5 \text{ mg}$ i 50 μL vodene otopine natrijevog hidroksida koncentracije $c(\text{NaOH}) = 0,1 \text{ mol dm}^{-3}$. Suspenzija je titrirana vodenom otopinom klorovodične kiseline koncentracije $c(\text{HCl}) = 0,1 \text{ mol dm}^{-3}$.

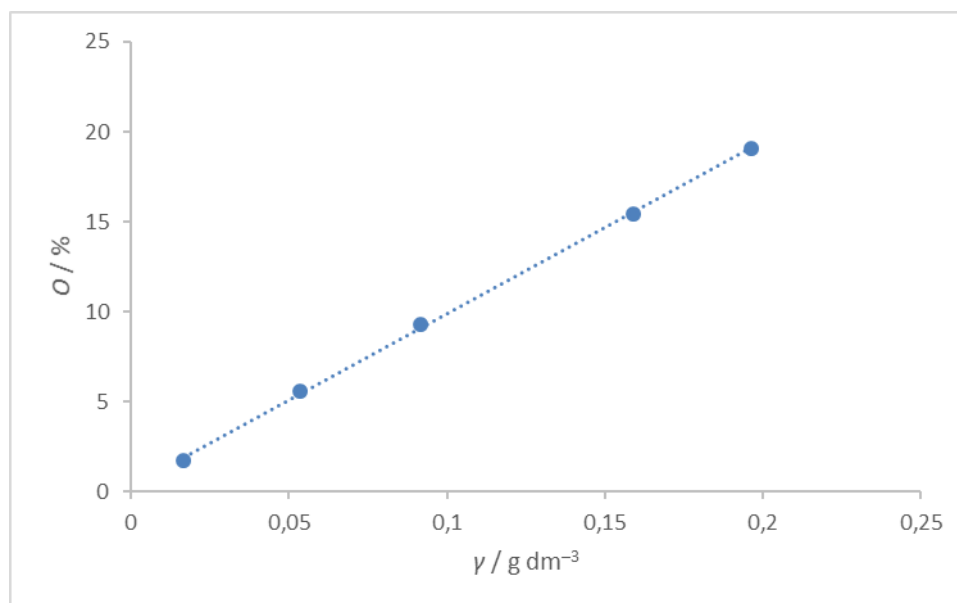
§ 4. REZULTATI I RASPRAVA

4.1. Ovisnost zamućenja o masenoj koncentraciji metodom statičkog raspršenja svjetlosti

Zamućenje suspenzije (engl. *obscuration*) je posljedica raspršenja svjetlosti u koloidnom sustavu, a predstavlja količinu laserskog svjetla koje je zagušeno i/ili raspršeno na česticama. Pretpostavka je da zamućenje linearno ovisi o brojčanoj koncentraciji suspendiranih čestica i njihovoj veličini, odnosno masenoj koncentraciji čestica. Ukoliko je masena koncentracija čestica mala ne dolazi do višestrukog raspršenja na česticama u suspenziji. U slučaju da dolazi do višestrukog raspršenja zbog prevelike koncentracije čestica u suspenziji očekuje se da ta ovisnost više nije linearna. U tu svrhu pripremljeni su eksperimenti u kojima je mjereno zamućenje za suspenzije različite masene koncentracije čestica SiO₂ (S-1000). Rezultati mjerenja prikazani su u tablici 9 i na slici 18.

Tablica 9. Ovisnost zamućenja (O) tijekom mjerenja statičkog raspršenja svjetlosti o masenoj koncentraciji čestica SiO₂ (S-1000) u destiliranoj vodi.

$m(\text{SiO}_2) / \text{mg}$	$\gamma / \text{g dm}^{-3}$	$O / \%$
8,3	0,0166	1,73
26,7	0,0534	5,55
45,9	0,0918	9,28
79,4	0,1588	15,40
98,1	0,1962	19,05



Slika 18. Ovisnost zamućenja (O) tijekom mjerenja statičkog raspršenja svjetlosti o masenoj koncentraciji čestica SiO_2 (S-1000) u destiliranoj vodi pri $\theta = 25 \text{ }^\circ\text{C}$

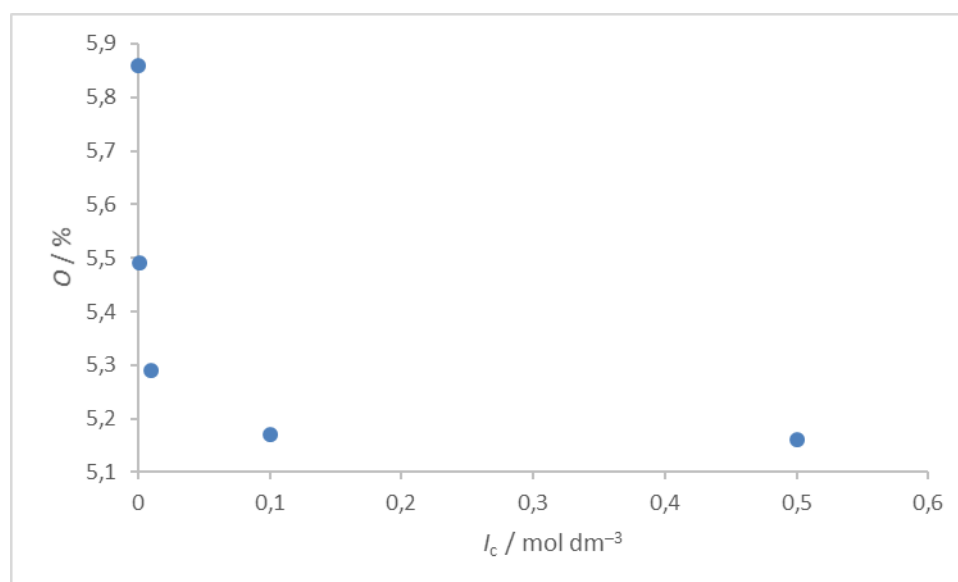
Prema rezultatima prikazanim na slici 18 potvrđeno je da je ovisnost zamućenja tijekom mjerenja statičkog raspršenja svjetlosti o masnoj koncentraciji čestica u suspenziji linearna do $0,2 \text{ g dm}^{-3}$ za čestice SiO_2 , S-1000. Iz linearne ovisnosti i izmjerene zamućenje mogla bi se odrediti nepoznata masena koncentracija čestica u suspenziji. Za sve vrste čestica određena je masena koncentracija koja daje zadovoljavajuće zamućenje ($O \approx 5\%$)

4.2. Ovisnost zamućenja o ionskoj jakosti metodom statičkog raspršenja svjetlosti

Zamućenje tijekom mjerenja statičkog raspršenja svjetlosti, osim o masenoj koncentraciji, ovisi i o veličini čestica koja pak ovisi o ionskoj jakosti suspenzije. Povećanjem ionske jakosti dolazi do agregacije čestica što utječe na veličinu čestica, a samim time i na zamućenje. Mjerena je ovisnost zamućenje suspenzije čestica SiO_2 (S-1000) o ionskoj jakosti u rasponu od $I_c = 0 \text{ mol dm}^{-3}$ do $I_c = 0,5 \text{ mol dm}^{-3}$, a rezultati su prikazani u tablici 10 i na slici 19.

Tablica 10. Ovisnost zamućenja (O) o ionskoj jakosti za čestice SiO_2 (S-1000) u vodenim otopinama natrijevog klorida

$m_{\text{dod}}(\text{NaCl}) / \text{g}$	$m_{\text{uk}}(\text{NaCl}) / \text{g}$	$I_c / \text{mol dm}^{-3}$	$O / \%$
0,0000	0,0000	0,000	5,86
0,0297	0,0297	0,001	5,49
0,2633	0,2930	0,010	5,29
2,6301	2,9231	0,100	5,17
11,6883	14,6114	0,500	5,16



Slika 19. Ovisnost zamućenja (O) o ionskoj jakosti za čestice SiO_2 (S-1000) u vodenim otopinama natrijevog klorida pri $\theta = 25 \text{ }^\circ\text{C}$

Iz rezultata mjerenja prikazanih na slici 19 uočava se da zamućenje opada porastom ionske jakosti u suspenziji, što je bilo i očekivano jer i veličina agregata i brzina agregacije čestica ovise o ionskoj jakosti (porastom ionske jakosti brzina agregacije je veća). Također nakon postizanja ionske jakosti od $0,1 \text{ mol dm}^{-3}$ daljnjim porastom ionske jakosti ne dolazi do značajnog opadanja vrijednosti zamućenja. To se može objasniti činjenicom da u oba slučaja dolazi do brze agregacije i da daljnje povećanje ionske jakosti više ne utječe na brzinu agregacije. U odlomku 4.3 na slikama 22 – 25 prikazane su raspodjele veličine čestica po

volumenu i broju u ovisnosti o ionskoj jakosti kao i ovisnosti zamućenja i udjela čestica određene veličine o vremenu za različite vrijednosti pH (pH = 3 i pH = 7) i ionske jakosti ($I_c = 10^{-3} \text{ mol dm}^{-3}$ i $I_c = 10^{-1} \text{ mol dm}^{-3}$), te su ovi rezultati uspoređeni.

4.3. Statičko raspršenje svjetlosti na česticama SiO₂ veličine 1 μm

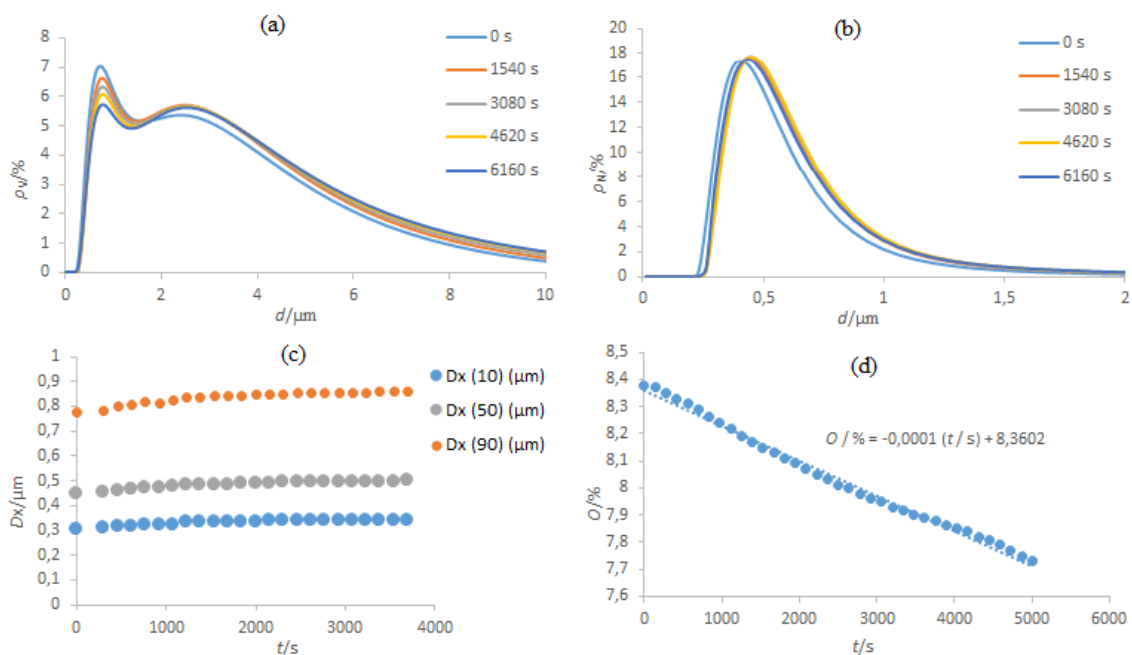
Instrument Mastersizer3000 kao rezultat daje različite podatke koji opisuju veličinu čestica u koloidnoj suspenziji. U tu svrhu u ovom poglavlju prikazani su rezultati dobiveni za čestice SiO₂ veličine oko 1 μm (S-1000) i međusobno su uspoređeni.

Udio čestica određene veličine, na primjer $D_x(N)$ govori da je $N\%$ čestica manje od nekog promjera. Primjerice ako je $D_x(90) = 200 \text{ nm}$, 90 % čestica u suspenzije ima promjer manji od 200 nm. Pretpostavlja se da ta veličina s vremenom raste ako u suspenziji dolazi do agregacije čestica.

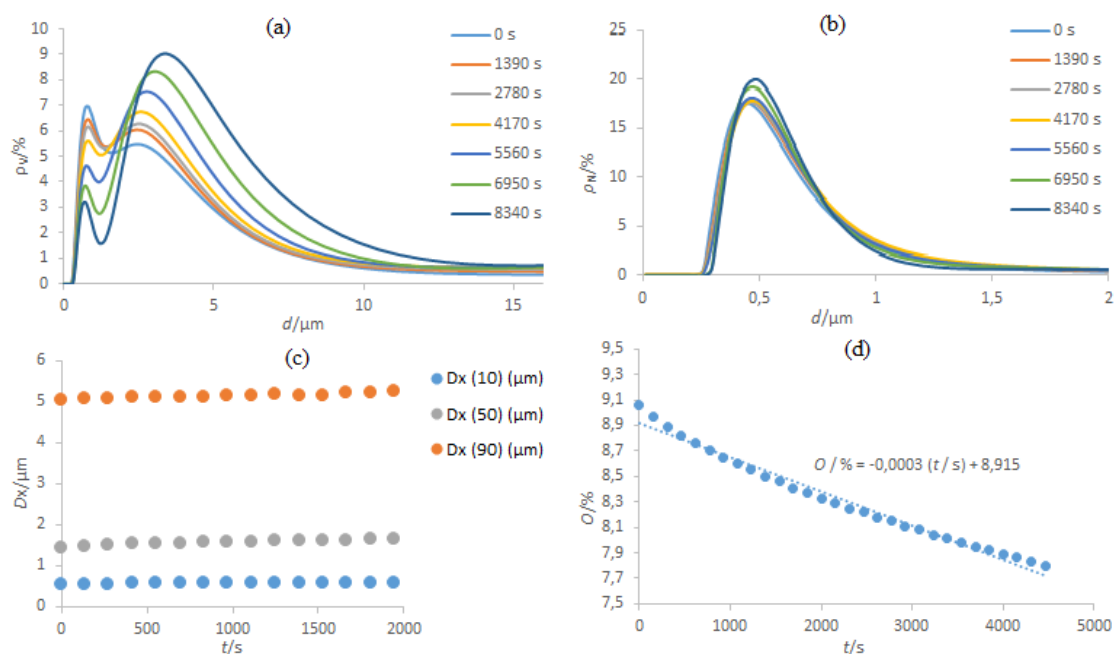
Raspodjela veličine čestica po broju ili volumenu daje podatak koliki je udio čestica od ukupnog volumena ili broja čestica određenog promjera ili veličine. S vremenom se očekuje da čestice zbog agregacije rastu te da se raspodjele veličine čestica po broju ili volumenu pomiču prema većim vrijednostima promjera čestica.

Zamućenje (opisano u poglavljima 4.1 i 4.2) ovisi o masi čestica u uzorku, ali i broju i veličini čestica. Uslijed agregacije s vremenom dolazi do smanjenja broja čestica i rasta čestica koji imaju suprotan učinak na zamućenje.

Iz rezultata mjerenja statičkog raspršenja svjetlosti na česticama SiO₂ (S-1000) pri pH = 7 i pH = 3 dobivene su raspodjele veličine čestica po broju i volumenu, ovisnost zamućenja suspenzije i udio čestica određene veličine o vremenu. Na slici 20 prikazane su ovisnosti dobivene za suspenziju SiO₂ (S-1000) pri pH = 7, a na slici 21 za suspenziju SiO₂ (S-1000) pri pH = 3.



Slika 20. Ovisnost raspodjele veličine čestica po volumenu (a), raspodjele veličine čestica po broju (b), udjela čestica određene veličine (c) i zamućenja (d) o vremenu za čestice SiO₂ (S-1000) pri pH = 7 i $\theta = 25$ °C



Slika 21. Ovisnost raspodjele veličine čestica po volumenu (a), raspodjele veličine čestica po broju (b), udjela čestica određene veličine (c) i zamućenja (d) o vremenu za čestice SiO₂ (S-1000) pri pH = 3 i $\theta = 25$ °C

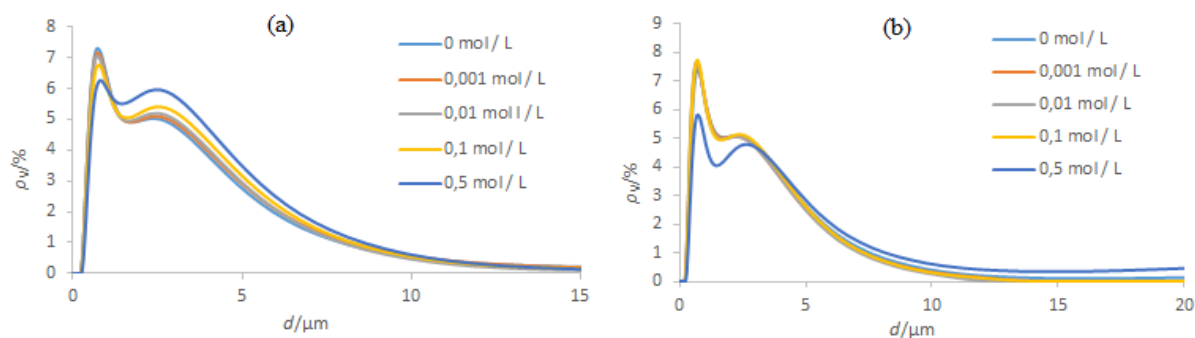
Na slikama 20.a i 21.a. koje prikazuju raspodjele veličine čestica po volumenu, gdje svaka krivulja predstavlja drugo vrijeme od početka mjerenja, uočavaju se dva maksimuma (pri $d \approx 0,8 \mu\text{m}$ i $d \approx 2,6 \mu\text{m}$) koji se s vremenom pomiču prema većim vrijednostima promjera čestica. Istovremeno dolazi i do snižavanja prvog maksimuma i povišenja drugog što ukazuje na smanjenje broja malih čestica u odnosu na veće, odnosno na agregaciju čestica. Manji pomak maksimuma je pri $\text{pH} = 7$ (slika 20.a) kada su čestice silike negativno nabijene, nego pri $\text{pH} = 3$ (slika 21.a) u blizini izoelektrične točke. Može se zaključiti da je pri $\text{pH} = 3$ agregacija nenabijenih čestica silike brža.

Na slikama 20.b i 21.b koje prikazuju ovisnost raspodjele veličine čestica po broju čestica s vremenom, uočava se samo jedan maksimum (pri $d \approx 0,4 \mu\text{m}$). Ovaj rezultat sugerira da manjih čestica ima daleko više, a velike jače doprinose intenzitetu raspršenog svjetla što rezultira s pojavom dva maksimuma na prikazu raspodjele veličine čestica po volumenu. Uočeni maksimum se također s vremenom pomiče prema većim vrijednostima promjera. Usporedbom slika 20.b i 21.b uočava se da je pomak maksimuma raspodjele veličine čestica po broju veći pri $\text{pH} = 3$ što potvrđuje da je pri tim uvjetima agregacija brža.

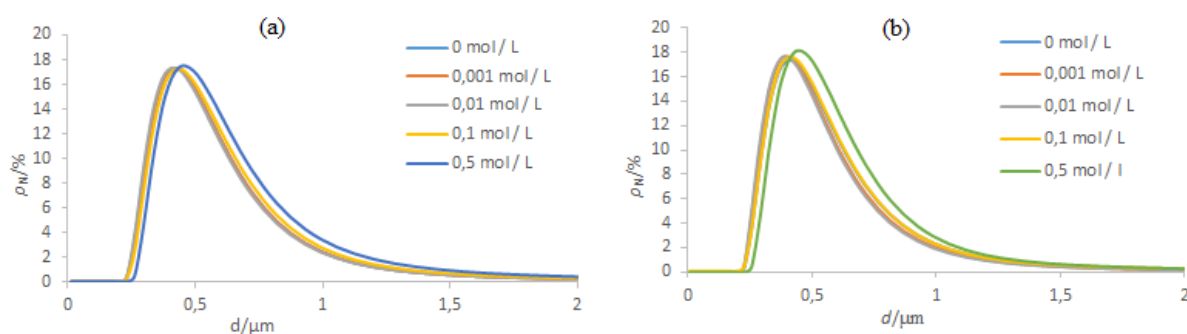
Na slikama 20.c i 21.c, koje prikazuju ovisnost udjela čestica određene veličine o vremenu, dolazi do porasta vrijednosti udjela čestica određene veličine pri čemu je ta ovisnost linearna, što ukazuje na agregaciju čestica u suspenziji. Usporedbom slika 20.c i 21.c vrijednosti promjera D_x veće su pri $\text{pH} = 3$ ($0,3 \mu\text{m}$, $0,43 \mu\text{m}$ i $0,78 \mu\text{m}$) nego pri $\text{pH} = 7$ ($0,5 \mu\text{m}$, $1,3 \mu\text{m}$ i $5,0 \mu\text{m}$) što ukazuje da su čestice veće pri $\text{pH} = 3$ odnosno da brže agregiraju.

Na slikama 20.d i 21.d koje prikazuju ovisnost zamućenja o vremenu primjećuje se smanjenje zamućenja. Vrijednosti zamućenja otprilike su jednake pri obje pH vrijednosti, no na slici 20.d pri $\text{pH} = 7$ nagib pravca iznosi $-1 \times 10^{-4} \text{ s}^{-1}$, dok je na slici 21.d pri $\text{pH} = 3$ nagib pravca tri puta veći i iznosi $-3 \times 10^{-4} \text{ s}^{-1}$, što ukazuje na bržu agregaciju pri $\text{pH} = 3$.

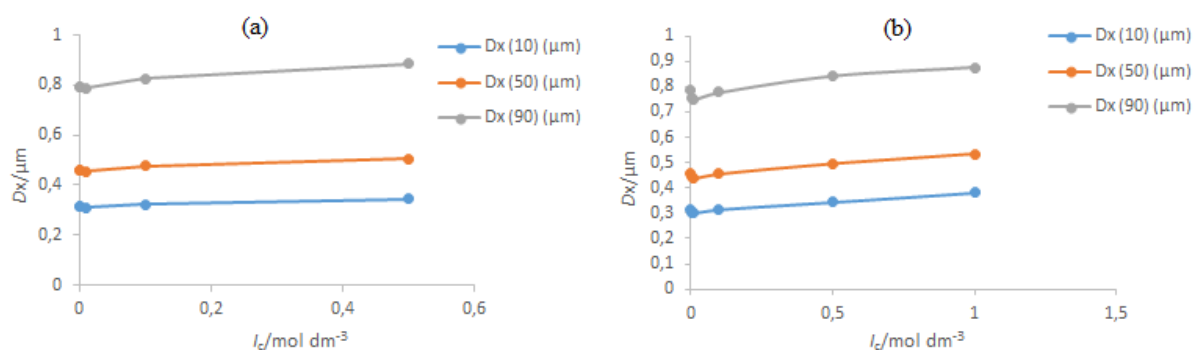
U drugom dijelu mjerena je statičko raspršenje svjetlosti čestica određene veličine za čestice SiO_2 (S-1000) u suspenzijama različitih ionskih jakosti pri $\text{pH} = 7$. Ionska jakost mijenjana je na dva načina, dodavanjem otopine natrijeva klorida, $c(\text{NaCl}) = 1,0 \text{ mol dm}^{-3}$ i dodavanjem krutog natrijevog klorida. Rezultati su prikazani na slikama 22 – 25.



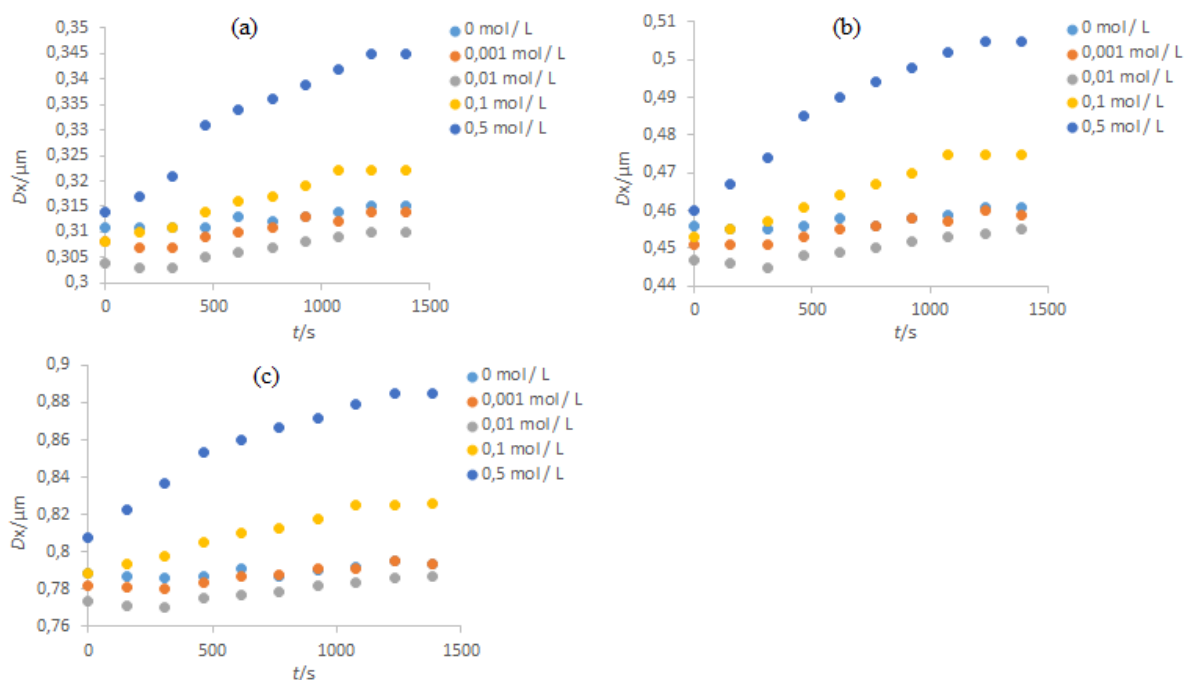
Slika 22. Raspodjele veličine čestica SiO₂ (S-1000) po volumenu za različite ionske jakosti dodavanjem vodene otopine natrijeva klorida (a) i dodavanjem krutog natrijevog klorida (b) pri $\text{pH} = 7$ i $\theta = 25$ °C



Slika 23. Raspodjele veličine čestica SiO₂ (S-1000) po broju za različite ionske jakosti dodavanjem vodene otopine natrijeva klorida (a) i dodavanjem krutog natrijevog klorida (b) pri $\text{pH} = 7$ i $\theta = 25$ °C



Slika 24. Ovisnost udjela čestica SiO₂ (S-1000) određene veličine za različite ionske jakosti dodavanjem vodene otopine natrijeva klorida (a) i dodavanjem krutog natrijevog klorida (b) pri $\text{pH} = 7$ i $\theta = 25$ °C



Slika 25. Ovisnost udjela čestica SiO₂ (S-1000) (a) $D_x(10)$, (b) $D_x(50)$ i (c) $D_x(90)$ o vremenu za različite ionske jakosti dodavanjem vodene otopine natrijeva klorida pri pH = 7 i $\theta = 25$ °C

Tablica 11. Vrijednosti nagiba pravaca dobivenih iz ovisnosti udjela čestica određene veličine o vremenu za čestice SiO₂ (S-1000) i različite ionske jakosti pri pH = 7 i $\theta = 25$ °C

I_c (mol / dm ⁻³)	Nagib $\mu\text{m} / \text{s}$		
	$D_x(10) \times 10^{-6}$	$D_x(50) \times 10^{-6}$	$D_x(90) \times 10^{-6}$
0	3,31	4,37	5,35
0,001	5,55	7,12	11,1
0,01	5,63	7,12	12,4
0,1	11,1	18,0	28,6
0,5	23,8	33,6	55,1

Na slikama 22.a i 22.b prikazane su raspodjele veličine čestica S-1000 po volumenu za različite ionske jakosti gdje je na slici (a) ionska jakost mijenjana dodatkom vodene otopine natrijeva klorida, a na slici (b) dodatkom krutog natrijevog klorida. Na obje slike uočavaju se dva maksimuma (pri $d = 0,817$ μm i $d = 2,580$ μm). Porastom ionske jakosti dolazi do pomaka maksimuma prema većim vrijednostima promjera čestica što ukazuje na to da su čestice veće pri većim vrijednostima ionske jakosti.

Na slikama 23.a i 23.b prikazane su raspodjele veličine čestica po broju za različite ionske jakosti gdje na slici (a) ionska jakost mijenjana dodatkom vodene otopine natrijeva klorida, a

na slici (b) dodatkom krutog natrijevog klorida. Na obje slike uočava se jedan maksimum (pri $d = 0,432 \mu\text{m}$), a povećanjem ionske jakosti dolazi do pomaka maksimuma na veće vrijednosti promjera čestica. Najveći pomak maksimuma uočava se između $I_c = 0,1 \text{ mol dm}^{-3}$ i $I_c = 0,5 \text{ mol dm}^{-3}$.

Na slikama 24.a i 24.b prikazane su ovisnosti udjela čestica određene veličine za različite ionske jakosti. Povećanjem ionske jakosti ponovo se povećava vrijednost promjera čestica. Ovi rezultati slažu se sa rezultatima izmjerenih vrijednosti zamućenja suspenzije čestica S-1000 u ovisnosti o ionskoj jakosti (slika 19).

Usporedbom slika 22, 23 i 24 nema velike razlike između ovisnosti koje se odnose na dodatak vodene otopine natrijevog klorida (a) i ovisnosti koje se odnose na dodatak krutog natrijevog klorida (b). Prema tome zaključeno je da način na koji se postiže ionska jakost ne igra veliku ulogu na veličinu čestica. Na slikama 22 maksimumi se nalaze pri istim vrijednostima promjera, dok su na slikama 23 maksimumi nešto veći za slučaj dodavanja krutog natrijevog klorida, a povećanje promjera čestica u odnosu na dodatak vodene otopine natrijevog klorida iznosi oko 12%.

Na slici 25.a – 25.c prikazane su ovisnosti udjela čestica određene veličine o vremenu za različite ionske jakosti u rasponu od $I_c = 0 \text{ mol dm}^{-3}$ do $I_c = 0,5 \text{ mol dm}^{-3}$. Povećanjem ionske jakosti povećava se promjer čestica kao i na slikama 24.a i 24.b. Nagibi pravaca za pojedine ionske jakosti i udjele čestica određene veličine nalaze se u tablici 11. Za svaki udio čestica određene veličine ($Dx(10)$, $Dx(50)$ i $Dx(90)$) nagib pravca raste povećanjem ionske jakosti što ukazuje da dolazi do brže agregacije čestica u suspenziji. Nagibi se prema tome mogu koristiti kao aproksimacija konstanti brzine agregacije definirane jednadžbom (34).

4.4. Određivanje brojevnog koncentracije iz raspodjele veličine čestica po volumenu i konstante brzine agregacije

Uređaj Mastersizer3000 kao rezultat daje raspodjelu veličine čestica po volumenu, odnosno postotak čestica u suspenziji koje imaju određeni radijus r . Softver automatski preračunava raspodjelu po volumenu u raspodjelu po broju, ali sam postupak nije opisan i nije poznato koje je parametre za taj preračun koristio. Za praćenje kinetike agregacije nužno je poznavati ukupan broj čestica. U tu svrhu izvedene su jednadžbe za preračunavanje iz izmjerenih raspodjela po volumenu u ukupan broj čestica u sustavu, odnosno brojčanu koncentraciju.

Zbrajanjem vrijednosti svih volumnih gustoća ρ_V određenih pri jednom mjerenju metodom statičkog raspršenja svjetlosti dobivena je vrijednost 119,9%, odnosno da je udio svih čestica u sustavu 119,9 %, što ukazuje da vrijednosti koje instrument prikazuje nisu normirane. Gustoće raspodjela, stoga su normirane na slijedeći način:

$$\rho_{V,\text{novi}} = \frac{\rho_V \cdot 100\%}{\sum \rho_V} \quad (64)$$

Gustoća raspodjele po volumenu za određeni radijus ili promjer jednaka je udjelu volumena koji zauzimaju čestice radijusa r u ukupnom volumenu svih čestica u sustavu. Ukupni volumen čestica računa se iz poznate mase čestica (odvaga) i gustoće čestica. Gustoća SiO_2 iznosi $\rho(\text{SiO}_2, \text{kvarc}) = 2,65 \text{ g cm}^{-3}$ i $\rho(\text{SiO}_2, \text{amorfna}) = 2,20 \text{ g cm}^{-3}$, a gustoća TiO_2 iznosi $\rho(\text{TiO}_2, \text{anatas}) = 4,23 \text{ g cm}^{-3}$.^{42,43}

Volumen koji zauzimaju čestice radijusa r izračunat je kao umnožak volumne gustoće $\rho_{V,\text{novi}}$ (vrijednost dobivena iz rezultata mjerenja, odnosno prikaza raspodjele veličine čestica po volumenu) i ukupnog volumena svih čestica u sustavu:

$$V_r = \rho_{V,\text{novi}} \cdot V_{\text{uk}} \quad (65)$$

Pošto su čestice SiO_2 (S-200) okrugle što se može vidjeti iz SEM slika (Tablica 1) volumen jedne čestice jednak je:

$$V = \frac{4}{3} r^3 \pi \quad (66)$$

Dijeljenjem volumena čestica određenog polumjera i volumena jedne čestice (66) dobiva se broj čestica radijusa r u uzorku:

$$N_r = \frac{V_r}{V_{r,1}} = \frac{3 \rho_{V,\text{novi}} \cdot V_{\text{uk}}}{4 r^3 \pi} \quad (67)$$

Zbrajanjem svih vrijednosti N_r dobiva se ukupni broj čestica u sustavu:

$$N_{\text{uk}} = \sum_r N_r \quad (68)$$

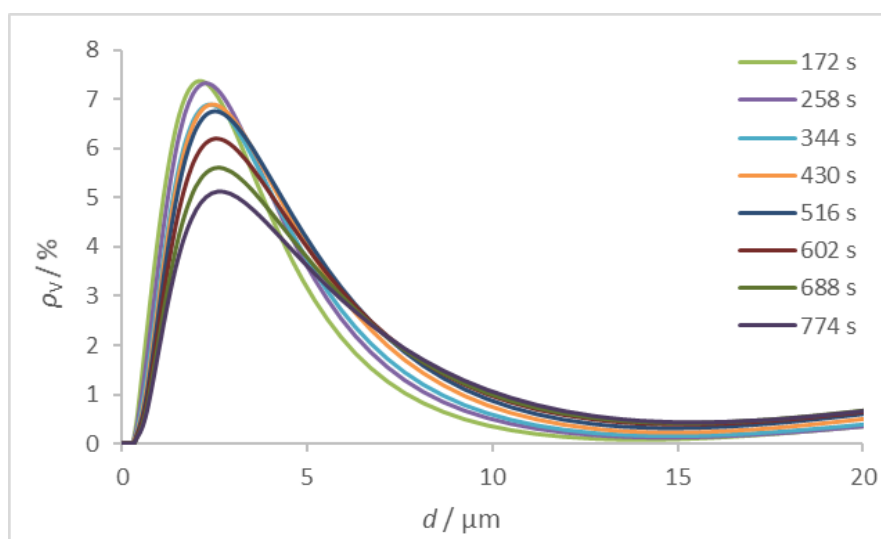
Iz ukupnog broja čestica dijeljenjem sa volumenom suspenzije (koji je u svakom eksperimentu iznosio 500 ml) dobiva se brojčana koncentracija.

Razmatranje brojčane koncentracije čestica tijekom agregacije omogućava određivanje konstante brzine agregacije kako je opisano u poglavlju 2.5, jednadžbom (34).

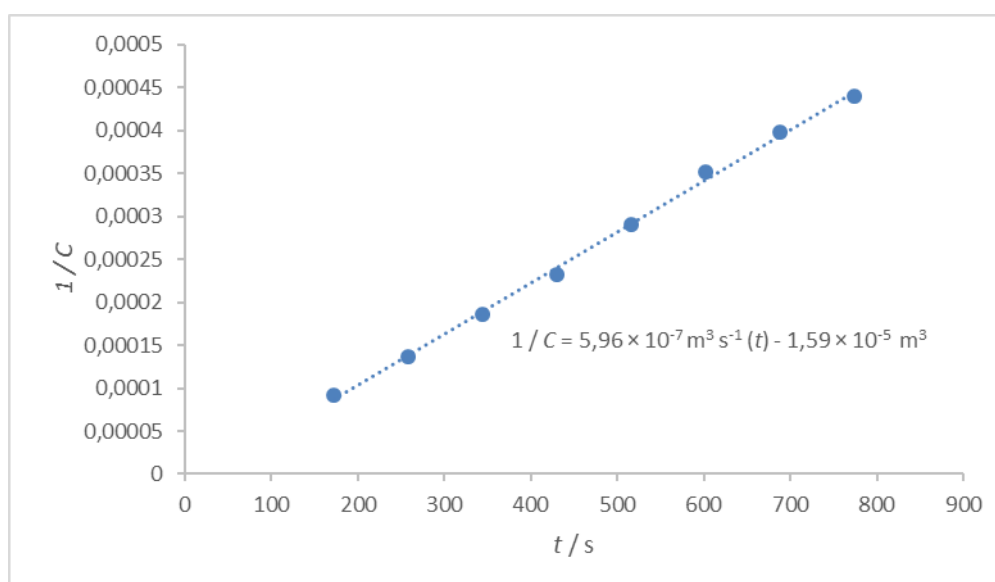
Postupak određivanja konstante brzine agregacije je u ovom poglavlju objašnjen na primjeru čestica TiO_2 (T-50-70). Na slici 26 prikazane su izmjerene raspodjele veličine čestica

TiO₂ (T-50-70) po volumenu, iz kojih su izračunate brojčane koncentracije čestica pomoću jednadžbi (64 – 4.5).

Na slici 26 uočava se jedan maksimum koji se tokom agregacije pomiče sa $d = 2,8 \mu\text{m}$ na $d = 2,9 \mu\text{m}$. Uočava se pomak maksimuma raspodjele veličine čestica po volumenu prema većim vrijednostima promjera. Također je vidljivo da se udio malih čestica smanjuje s vremenom.



Slika 26. Raspodjela veličine čestica TiO₂ (T-50-70) po volumenu pri pH = 7 i $I_c = 10^{-1} \text{ mol dm}^{-3}$ i $\theta = 25 \text{ }^\circ\text{C}$.



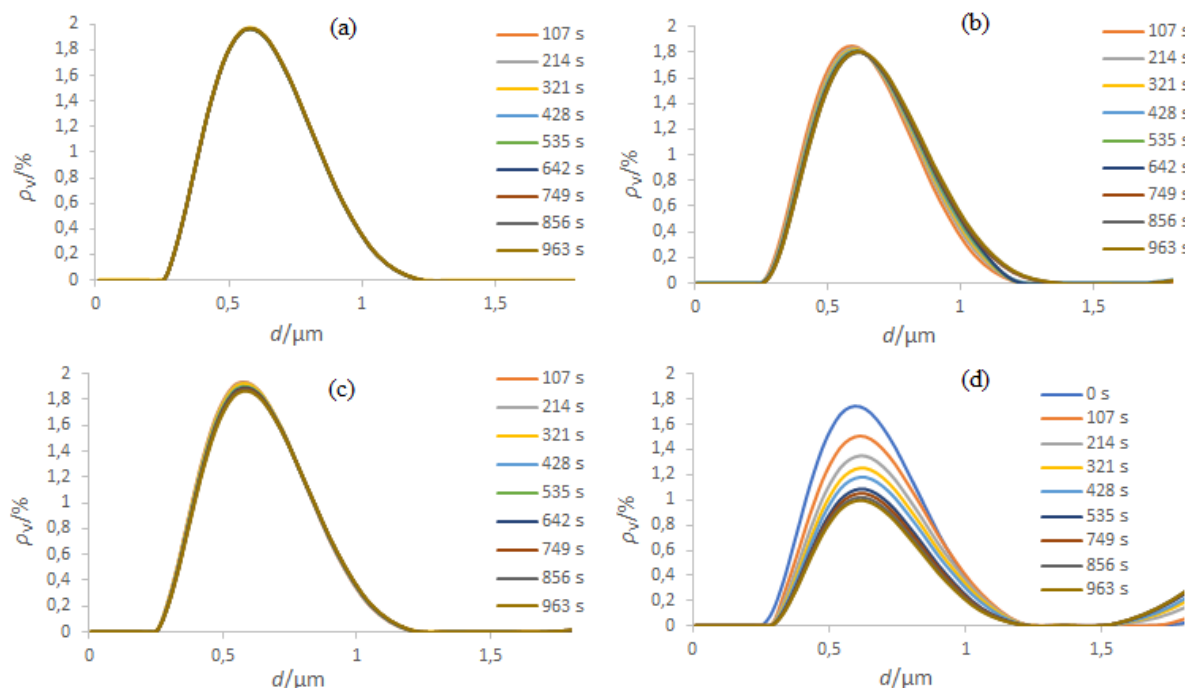
Slika 27. Ovisnost recipročne vrijednosti brojčane koncentracije o vremenu za čestice TiO₂ (T-50-70) pri pH = 7 i $I_c = 10^{-1} \text{ mol dm}^{-3}$ i $\theta = 25 \text{ }^\circ\text{C}$ izračunate iz rezultata prikazanih na slici 26.

Na slici 27 prikazane su izračunate vrijednosti brojčanih koncentracija pri $\text{pH} = 3$ i ionskoj jakosti $I_c = 10^{-1} \text{ mol dm}^{-3}$. Tijekom vremena brojčana se koncentracija čestica smanjuje što ukazuje na agregaciju. Ovisnost recipročne brojčane koncentracije o vremenu je linearna te se agregacija može promatrati kao reakcija drugog reda (poglavlje 2.5). Konstanta brzine agregacije određena je linearnom regresijom te za čestice TiO_2 (T-50-70) konstanta brzine agregacije pri $\text{pH} = 7$ i $I_c = 10^{-1} \text{ mol dm}^{-3}$ iznosi $k = 5,96 \times 10^{-7} \text{ m}^3 \text{ s}^{-1}$.

4.5. Agregacija čestica SiO_2 i TiO_2 metodom statičkog raspršenja svjetlosti

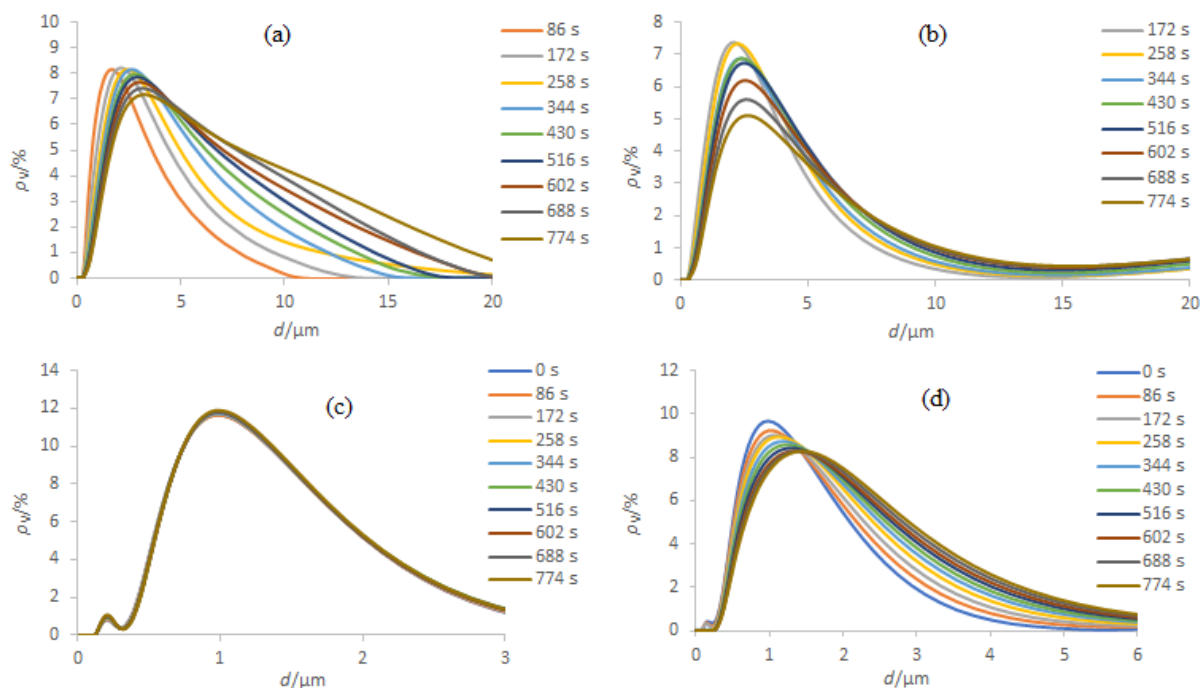
Uređaj Mastersizer3000 mjeri intenzitet raspršenog svjetla i kao rezultat daje raspodjelu gustoće veličina čestica po volumenu ili broju (poglavlje 4.3). U svrhu praćenja brzine agregacije potrebno je poznavati vrijednost brojčane koncentracije čestica u suspenziji te su izvedeni pokusi i jednadžbe za izračunavanje brojčane koncentracije iz izmjerenih raspodjela veličina čestica po volumenu metodom statičkog raspršenja svjetlosti (poglavlje 4.4). Mjerenje statičkog raspršenja svjetlosti provedeno je za čestice SiO_2 (S-1000, S-200 i S-80) i TiO_2 (T-250, T-50-70 i T-15) pri ionskim jakostima $I_c = 10^{-3} \text{ mol dm}^{-3}$ i $I_c = 10^{-1} \text{ mol dm}^{-3}$ te pri pH vrijednostima $\text{pH} = 3$ i $\text{pH} = 7$. Vrijednosti pH odabrane su tako da budu blizu izoelektričnih točaka čestica SiO_2 ($\text{pH}_{\text{iep}} \approx 2$) i TiO_2 ($\text{pH}_{\text{iep}} \approx 6$) te kako bi se pratila ovisnost brzine agregacije o pH . Vrijednost ionske jakosti mijenjana je kako bi se proučio utjecaj ionske jakosti na konstantu brzine agregacije. Pretpostavka je da pri većim ionskim jakostima i u blizini izoelektrične točke dolazi do brže agregacije. Rezultati mjerenja prikazani su na slikama 28 – 31.

Ovisnosti brzine agregacije o pH i ionskoj jakosti prikazane su samo za čestice SiO_2 (S-200) i čestice TiO_2 (T-50-70). Na slikama 28.a – 28.d prikazane su raspodjele veličine čestica SiO_2 (S-200) po volumenu s vremenom, dok su na slikama 29.a – 29.d prikazane su raspodjele veličine čestica TiO_2 (T-50-70) po volumenu s vremenom za različite vrijednosti pH i ionske jakosti.



Slika 28. Raspodjela veličine čestica SiO_2 (S-200) po volumenu za $\text{pH} = 7$ i $I_c = 0,001 \text{ mol dm}^{-3}$ (a), $\text{pH} = 7$ i $I_c = 0,1 \text{ mol dm}^{-3}$ (b), $\text{pH} = 3$ i $I_c = 0,001 \text{ mol dm}^{-3}$ (c) i $\text{pH} = 3$ i $I_c = 0,1 \text{ mol dm}^{-3}$ (d) pri $\theta = 25 \text{ }^\circ\text{C}$

Prema rezultatima na slici 28 za čestice SiO_2 (S-200) pri svim uvjetima ($\text{pH} = 3$ i $\text{pH} = 7$ i $I_c = 0,001 \text{ mol dm}^{-3}$ i $I_c = 0,1 \text{ mol dm}^{-3}$) uočava se jedan maksimum (za (a) $d = 0,56 \text{ } \mu\text{m}$, a za (b), (c) i (d) $d = 0,63 \text{ } \mu\text{m}$) koji se s vremenom pomiče prema većim vrijednostima promjera čestica. Veći pomak maksimuma raspodjela veličine čestica po volumenu uočava se pri $I_c = 0,1 \text{ mol dm}^{-3}$ nego pri $I_c = 0,001 \text{ mol dm}^{-3}$ što ukazuje da povećanjem ionske jakosti dolazi do brže agregacije čestica u sustavu. Također veći pomak maksimuma u oba slučaja (pri $I_c = 0,1 \text{ mol dm}^{-3}$ i $I_c = 0,001 \text{ mol dm}^{-3}$) uočava se pri $\text{pH} = 3$. Prema tome agregacija je najbrža za čestice SiO_2 (S-200) pri $\text{pH} = 3$, i $I_c = 0,1 \text{ mol dm}^{-3}$.

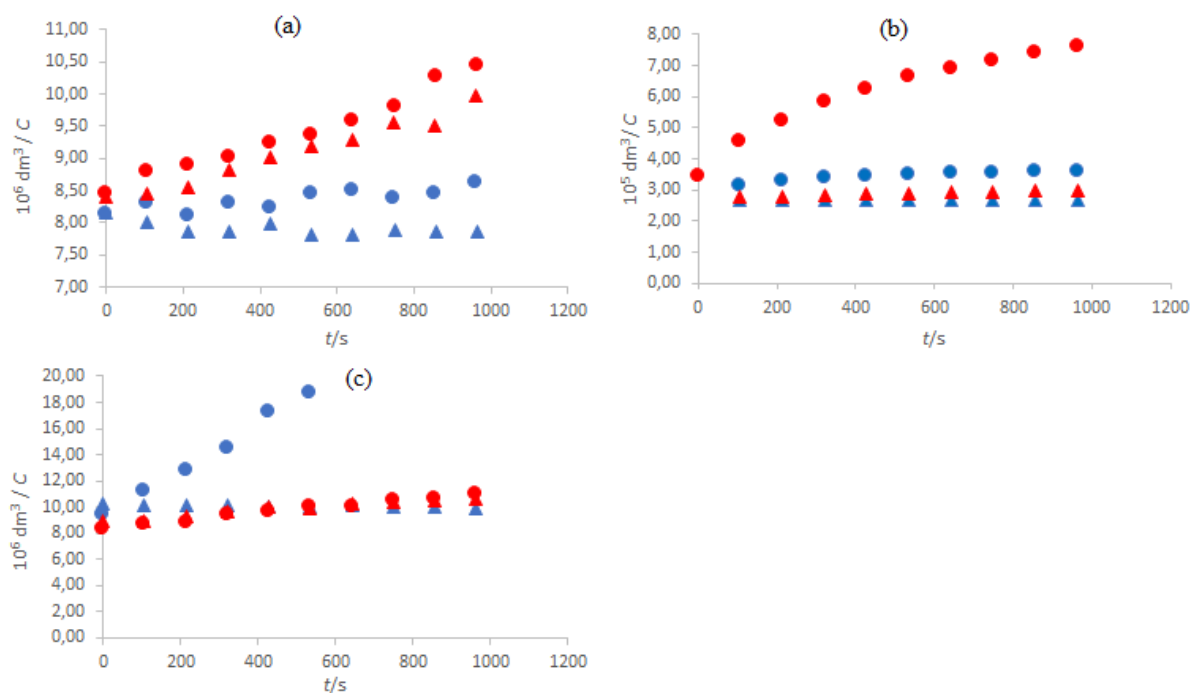


Slika 29. Raspodjela veličine čestica TiO_2 (T-50-70) po volumenu za $\text{pH} = 7$ i $I_c = 0,001 \text{ mol dm}^{-3}$ (a), $\text{pH} = 7$ i $I_c = 0,1 \text{ mol dm}^{-3}$ (b), $\text{pH} = 3$ i $I_c = 0,001 \text{ mol dm}^{-3}$ (c) i $\text{pH} = 3$ i $I_c = 0,1 \text{ mol dm}^{-3}$ (d) pri $\theta = 25 \text{ }^\circ\text{C}$

Prema rezultatima na slici 29.a i 29.b (pri uvjetima $\text{pH} = 7$ te $I_c = 0,001 \text{ mol dm}^{-3}$ i $I_c = 0,1 \text{ mol dm}^{-3}$) za čestice TiO_2 (T-50-70) uočava se jedan maksimum (pri $d = 2,27 \text{ }\mu\text{m}$) koji se s vremenom pomiče prema većim vrijednostima promjera čestica. Na slikama 29.c i 29.d (pri uvjetima $\text{pH} = 3$ te $I_c = 0,001 \text{ mol dm}^{-3}$ i $I_c = 0,1 \text{ mol dm}^{-3}$) za čestice TiO_2 (T-50-70) uočavaju se dva maksimuma (pri $d = 0,23 \text{ }\mu\text{m}$ i $d = 1,05 \text{ }\mu\text{m}$) koji se s vremenom također pomiču prema većim vrijednostima promjera čestica. Veći pomak maksimuma raspodjele veličine čestica po volumenu (za $\text{pH} = 3$ i $\text{pH} = 7$) uočava se pri $I_c = 0,1 \text{ mol dm}^{-3}$ nego pri $I_c = 0,001 \text{ mol dm}^{-3}$ što ukazuje da povećanjem ionske jakosti dolazi do brže agregacije čestica u sustavu. Također veći pomak maksimuma u oba slučaja (pri $I_c = 0,001 \text{ mol dm}^{-3}$ i $I_c = 0,1 \text{ mol dm}^{-3}$) uočava se pri $\text{pH} = 3$ nego pri $\text{pH} = 7$ što ponovo ukazuje na bržu agregaciju. Prema tome agregacija je najbrža za čestice TiO_2 (T-50-70) pri $\text{pH} = 3$ i $I_c = 0,1 \text{ mol dm}^{-3}$.

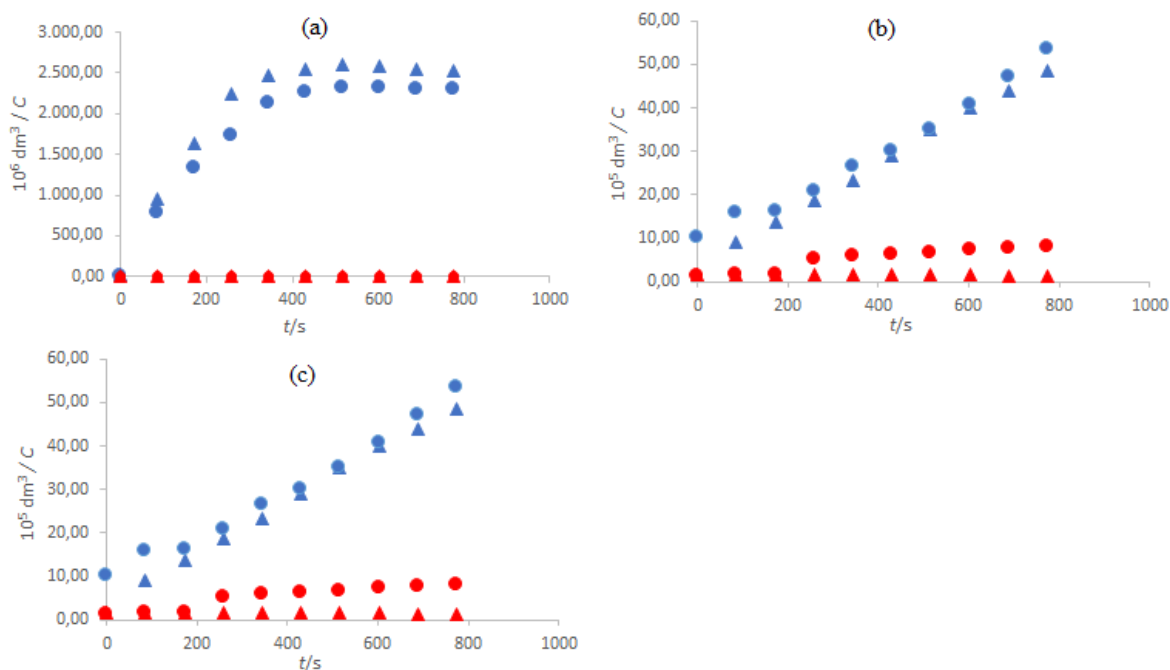
Ovisnost recipročne vrijednosti brojčane koncentracije o vremenu na slici 30 prikazana je za čestice SiO_2 (S-1000, S-200 i S-80), a na slici 31 za čestice TiO_2 (T-250, T-50-70 i T-15). Nagib pravca ovisnosti recipročne vrijednosti brojčane koncentracije o vremenu jednak je konstanti brzine agregacije, veći nagib odgovara većoj vrijednosti konstante i bržoj agregaciji.

U tablici 12 navedene su konstante brzine agregacije za pojedine čestice određene postupkom opisanim u poglavlju 4.4 pri pH = 7 i pH = 3 i ionskim jakostima $I_c = 10^{-3} \text{ mol dm}^{-3}$ i $I_c = 10^{-1} \text{ mol dm}^{-3}$.



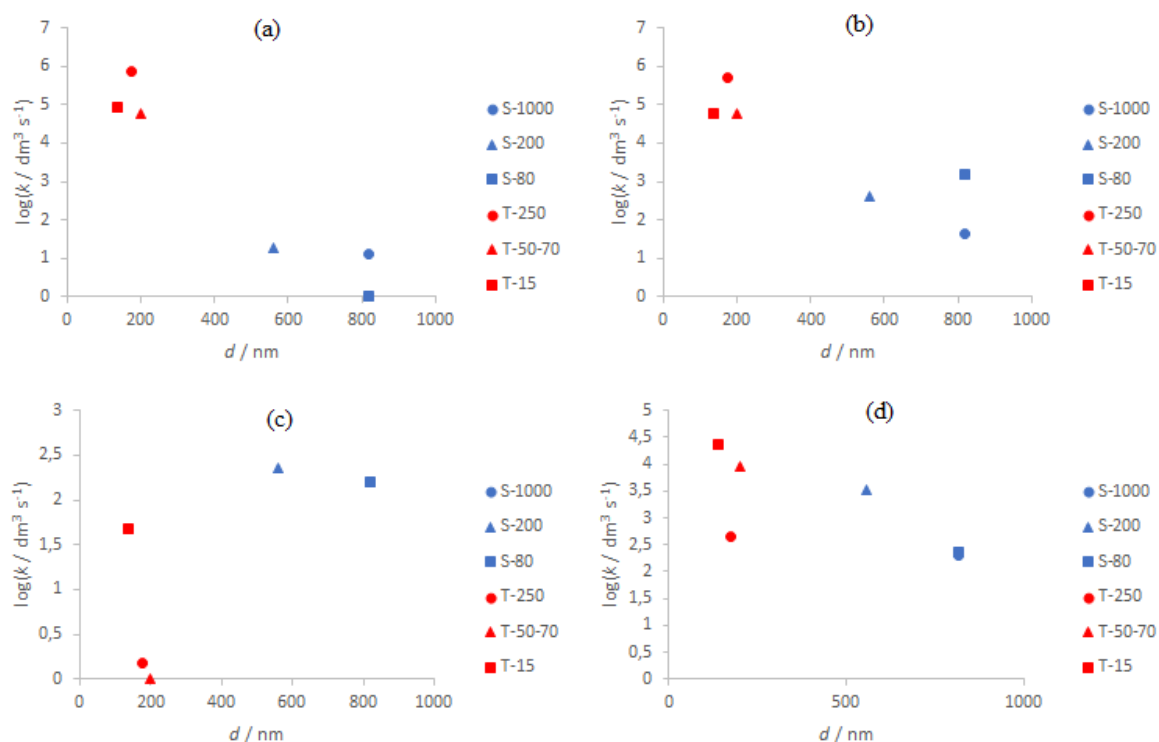
Slika 30. Ovisnosti recipročne vrijednosti brojčane koncentracije o vremenu pri uvjetima pH = 7 (plavi simboli) i pH = 3 (crveni simboli) i $I_c = 0,1 \text{ mol dm}^{-3}$ (●) i $I_c = 0,001 \text{ mol dm}^{-3}$ (▲) i $\theta = 25 \text{ }^\circ\text{C}$ za čestice S-1000 (a), S-200 (b) i S-80 (c).

Iz rezultata sa slika 30.a-c i tablice 12 uočava se da je agregacija za čestice SiO_2 (S-1000, S-200 i S-80) pri stalnoj ionskoj jakosti ($I_c = 0,1 \text{ mol dm}^{-3}$ ili $I_c = 0,001 \text{ mol dm}^{-3}$) brža pri pH = 3, a pri konstantnom pH (pH = 3 ili pH = 7) brža pri većoj ionskoj jakosti od $I_c = 0,1 \text{ mol dm}^{-3}$. Do odstupanja dolazi kod čestica SiO_2 (S-80), gdje je nagib pravca (slika 30.c), ali i vrijednost konstante brzine agregacije (tablica 12) najveća pri pH = 7 i $I_c = 0,1 \text{ mol dm}^{-3}$. Prema tome može se zaključiti da za čestice SiO_2 ionska jakost ima veći doprinos od pH na iznos konstante brzine agregacije. Iz tablice 12 uočava se da je konstanta brzine agregacije za čestice SiO_2 (S-80) pri pH = 7 i $I_c = 0,001 \text{ mol dm}^{-3}$ negativna. Pri ovim uvjetima ne dolazi do agregacije pa se ovaj rezultat može smatrati unutar granica eksperimentalne greške



Slika 31. Ovisnosti recipročne vrijednosti brojne koncentracije o vremenu pri uvjetima pH = 7 (plavi simboli) i pH = 3 (crveni simboli) i $I_c = 0,1 \text{ mol dm}^{-3}$ (●) i $I_c = 0,001 \text{ mol dm}^{-3}$ (▲) i $\theta = 25 \text{ }^\circ\text{C}$ za čestice T-250 (a), T-50-70 (b) i T-15 (c).

Iz rezultata sa slika 31.a–c i tablice 12 uočava se da je agregacija za čestice TiO_2 (T-250, T-50-70 i T-15) pri stalnoj ionskoj jakosti ($I_c = 0,1 \text{ mol dm}^{-3}$ ili $I_c = 0,001 \text{ mol dm}^{-3}$) brža pri pH = 7, a pri konstantnom pH (pH = 3 ili pH = 7) brža pri većoj ionskoj jakosti od $I_c = 0,1 \text{ mol dm}^{-3}$. Odstupanje se uočava kod čestica T-50-70 (slika 31.b) i T-15 (slika 31.c) gdje nagib pravca kao i iznos konstante brzine agregacije (tablica 12) veći pri pH = 7 i manjoj ionskoj jakosti $I_c = 0,001 \text{ mol dm}^{-3}$, nego većoj ionskoj jakosti $I_c = 0,1 \text{ mol dm}^{-3}$. Prema tome pri pH = 7 ionska jakost za čestice T-50-70 i T-15 ne igra veliku ulogu na brzinu agregacije. Još jedno odstupanje uočava se kod čestica T-50-70 (slika 31.b i tablica 12) za pH = 3 i jakosti $I_c = 0,001 \text{ mol dm}^{-3}$ gdje nagib pravca i konstanta brzine agregacije imaju negativnu vrijednost što se može objasniti kao eksperimentalna pogreška.



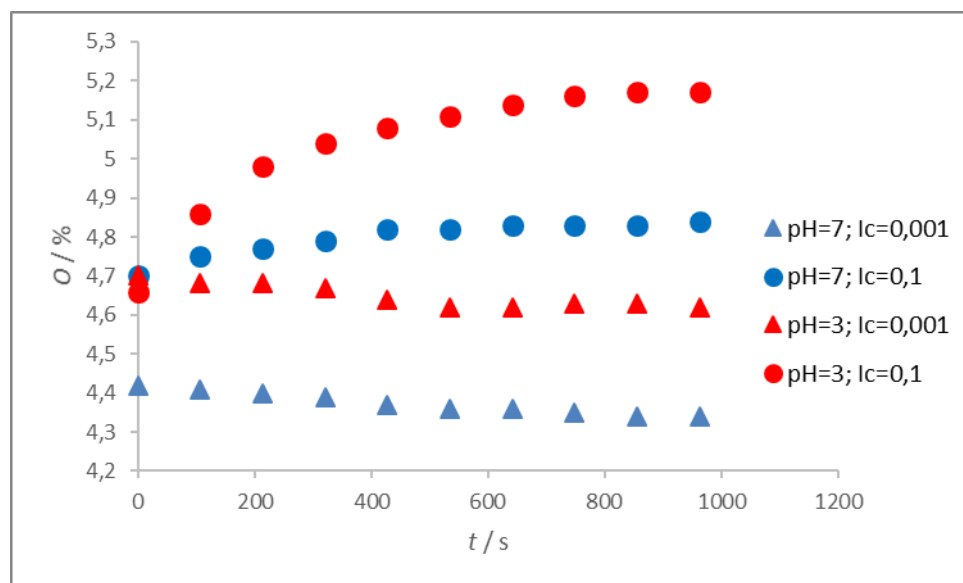
Slika 32. Ovisnost konstante brzine agregacije o veličini za čestice SiO₂ (S-1000, S-200, S-80) i TiO₂ (T-250, T-250 i T-15) pri (a) pH = 7 i $I_c = 0,001 \text{ mol dm}^{-3}$, (b) pH = 7 i $I_c = 0,1 \text{ mol dm}^{-3}$, (c) pH = 3 i $I_c = 0,001 \text{ mol dm}^{-3}$ i (d) pH = 3 i $I_c = 0,1 \text{ mol dm}^{-3}$

Na slici 32a pri uvjetima pH = 7 i $I_c = 0,001 \text{ mol dm}^{-3}$, ali slici 32.b pri uvjetima pH = 7 i $I_c = 0,1 \text{ mol dm}^{-3}$ najbrže agregiraju čestice T-250, te da sve čestice TiO₂ imaju veće iznose konstanti brzine agregacije od čestica SiO₂. Pri uvjetima pH = 3 i $I_c = 0,001 \text{ mol dm}^{-3}$, slika 32.c sve čestice SiO₂ imaju konstante brzine agregacije veće od čestica TiO₂, a za česticu T-50-70 konstanta brzine agregacije ima negativan predznak (što je eksperimentalna greška jer su čestice agregirale prije početka mjerenja). Najveća odstupanja od predviđanja uočavaju se na slici 32.d gdje pri uvjetima pH = 3 i $I_c = 0,1 \text{ mol dm}^{-3}$ najbrže agregiraju čestice T-15 i T-50-70, dok je za čestice T-250 konstanta brzine agregacije približnih vrijednosti kao i konstante brzine agregacije za čestice SiO₂, prema tome pri uvjetima pH = 3 ionska jakost igra veliku ulogu u brzini agregacije čestica TiO₂.

Tablica 12. Vrijednosti konstanti brzina agregacije za čestice S-1000, S-200, S-80, T-250, T-50-70 i T-15 za vrijednosti $\text{pH} = 7$ i $\text{pH} = 3$ i $I_c = 0,1 \text{ mol dm}^{-3}$ i $I_c = 0,001 \text{ mol dm}^{-3}$

Čestica	pH	$I_c / \text{mol dm}^{-3}$	$k \times 10^{11} / \text{dm}^3 \text{ s}^{-1}$
S-1000	7	0,001	12,4
		0,1	44,1
	3	0,001	161,0
		0,1	197,0
S-200	7	0,001	18,9
		0,1	417,0
	3	0,001	225,0
		0,1	3330,0
S-80	7	0,001	20,3
		0,1	1480,0
	3	0,001	159,0
		0,1	229,0
T-250	7	0,001	719000,0
		0,1	523000,0
	3	0,001	1,51
		0,1	447,0
T0-50-70	7	0,001	58700,0
		0,1	59600,0
	3	0,001	275,0
		0,1	9330,0
T-15	7	0,001	85200,0
		0,1	61300,0
	3	0,001	48,4
		0,1	23200,0

Ovisnosti zamućenja o vremenu pri različitim pH ($\text{pH} = 3$ i $\text{pH} = 7$) i vrijednostima ionske jakosti ($I_c = 0,1 \text{ mol dm}^{-3}$ i $I_c = 0,001 \text{ mol dm}^{-3}$) prikazane su samo za čestice SiO_2 (S-200) kako bi se odredilo može li se brzina agregacije pratiti pomoću zamućenja. Rezultati su prikazani na slici 4. 16.



Slika 33. Ovisnost zamućenja za čestice SiO_2 (S-200) pri različitim uvjetima pH = 7 (plavi simboli) i pH = 3 (crveni simboli) i $I_c = 0,1 \text{ mol dm}^{-3}$ (●) i $I_c = 0,001 \text{ mol dm}^{-3}$ (▲) i $\theta = 25 \text{ }^\circ\text{C}$

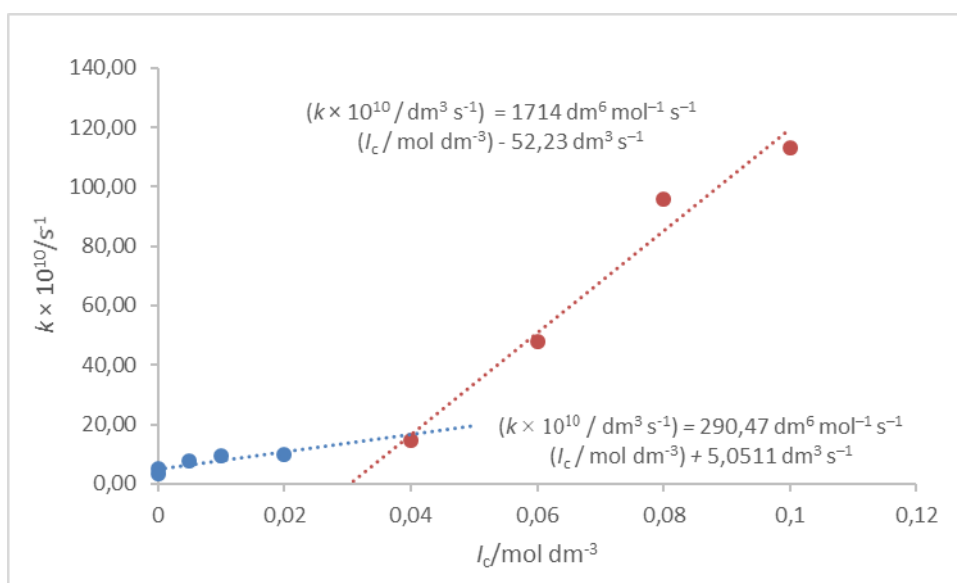
Prema rezultatima na slici 33 za čestice SiO_2 povećanjem ionske jakosti dolazi do smanjenja nagiba ovisnosti zamućenja o vremenu, a prema podacima sa slike 30 i tablice 12 za veće ionske jakosti agregacija je brža. Pri pH = 3 dolazi do povećanja nagiba ovisnosti zamućenja o vremenu u odnosu na pH = 7 dok je prema podacima sa slike 30 i tablice 12 agregacija brža pri pH = 3. Iz rezultata sa slike 33 može se dobiti uvid u brzinu agregacije, ali samo na kvalitativnom nivou, ne i kvantitativnom.

4.6. Određivanje kritične koagulacijske koncentracije čestica SiO_2 metodom statičkog raspršenja svjetlosti

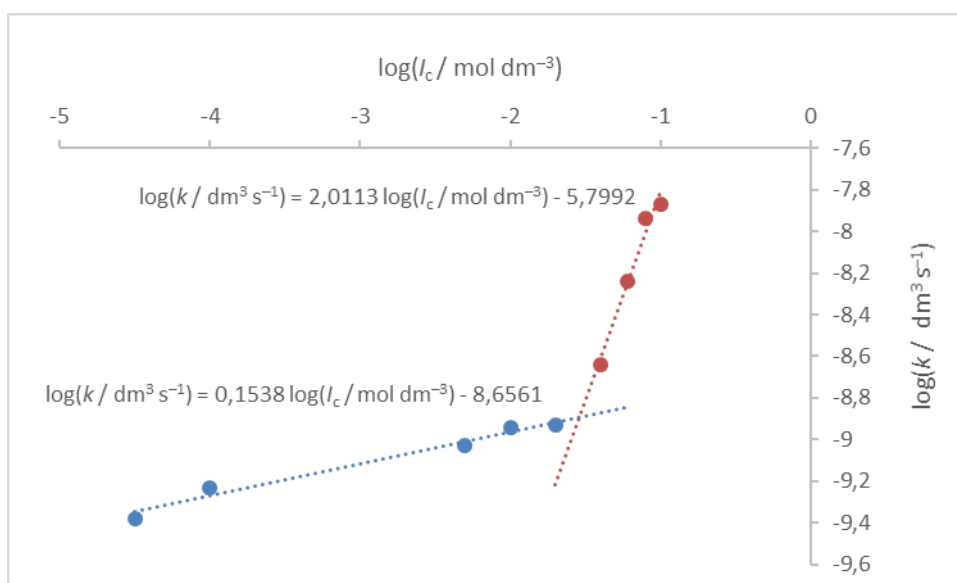
Pri pH = 3 najveću razliku konstante brzine agregacije za ionske jakosti $I_c = 0,1 \text{ mol dm}^{-3}$ i $I_c = 0,001 \text{ mol dm}^{-3}$ imale su čestice SiO_2 (S-200), slika 30.b, tablica 12. Stoga su ove čestice odabrane za određivanje kritične koagulacijske koncentracije. Vrijednost pH podešena je na pH = 4,5 što je u blizini izoelektrične točke, ali površinski potencijal i naboj još nisu preveliki. Ta vrijednost pH odabrana je tako da bude između izoelektrične točke i pH = 7 pri kojem elektrostatske interakcije sprječavaju brzu agregaciju.

Kritična koagulacijska koncentracija određena je iz ovisnosti logaritma konstante brzine agregacije o logaritmu ionske jakosti kao sjecište dvaju pravaca. Prvi pravac odnosio se na sporu agregaciju (od $I_c = 3,16 \times 10^{-5} \text{ mol dm}^{-3}$ do $I_c = 2 \times 10^{-2} \text{ mol dm}^{-3}$) dok se drugi pravac

($I_c = 4 \times 10^{-2} \text{ mol dm}^{-3}$ do $I_c = 1 \times 10^{-1} \text{ mol dm}^{-3}$) odnosio na brzu agregaciju. Rezultati su prikazani na slikama 34 i 35 te u tablici 13.



Slika 34. Ovisnost konstante brzine agregacije o ionskoj jakosti suspenzije za čestice SiO_2 pri $\text{pH} = 4,5$ i $\theta = 25 \text{ }^\circ\text{C}$



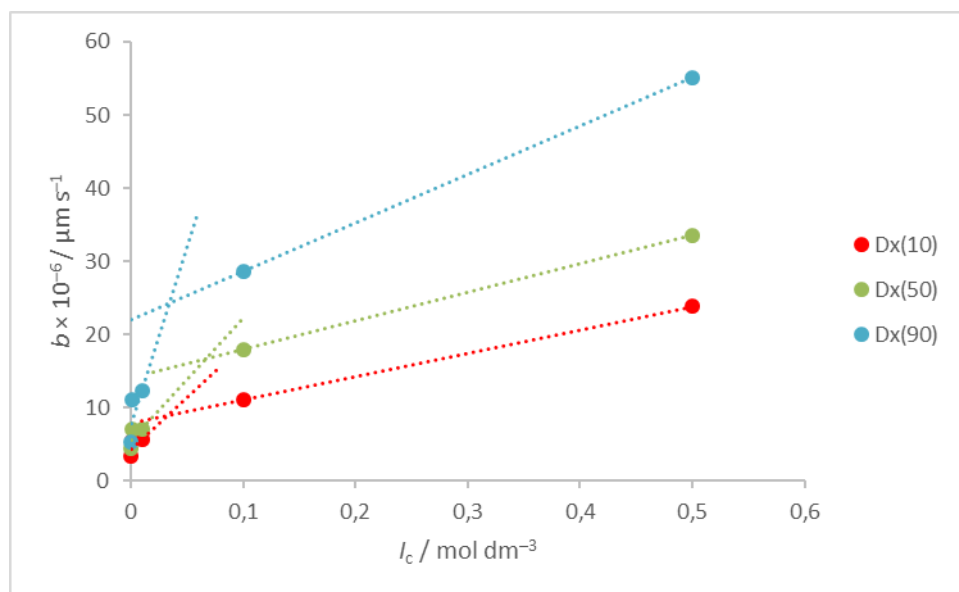
Slika 35. Ovisnost logaritma konstante brzine agregacije o logaritmu ionske jakosti suspenzije za čestice SiO_2 pri $\text{pH} = 4,5$ i $\theta = 25 \text{ }^\circ\text{C}$

Tablica 13. Konstante brzine agregacije za čestice SiO₂ (S-200) pri različitim vrijednostima ionske jakosti za pH = 4,5 i $\theta = 25$ °C

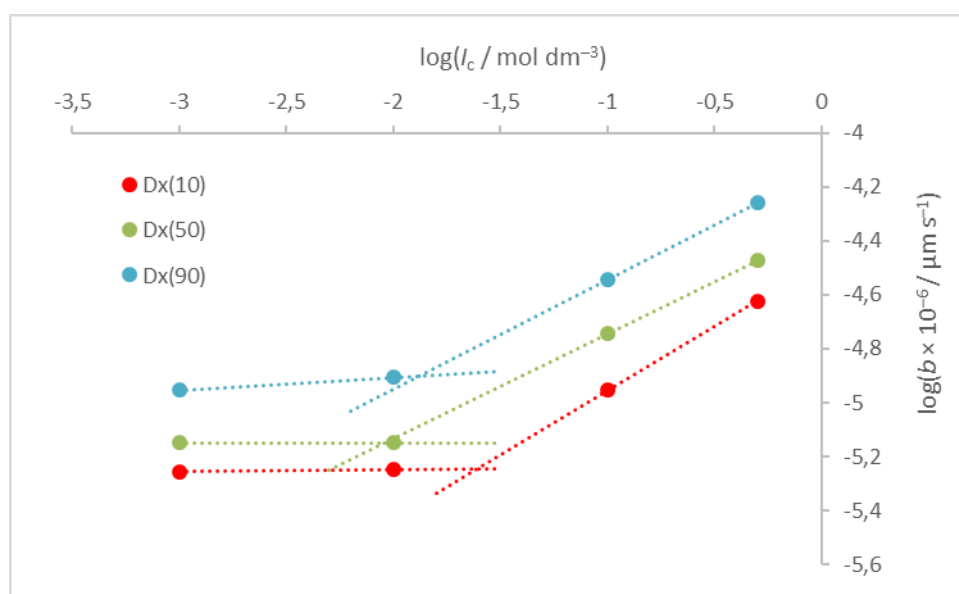
$k / \text{dm}^3 \text{s}^{-1}$	$I_c / \text{mol dm}^{-3}$	$-\log(k / \text{dm}^3 \text{s}^{-1})$	$-\log(I_c / \text{mol dm}^{-3})$
3,50E-10	0,0000316	9,38	4,50
4,90E-10	0,0001	9,23	4,00
7,81E-10	0,005	9,03	2,30
9,47E-10	0,01	8,94	2,00
9,78E-10	0,02	8,93	1,70
1,47E-09	0,04	8,64	1,40
4,77E-09	0,06	8,24	1,22
9,56E-09	0,08	7,94	1,10
1,13E-08	0,1	7,87	1,00

Na slici 34 prikazana je ovisnost konstante brzine agregacije o ionskoj jakosti elektrolita, dok je na slici 35 prikazana ovisnost logaritma konstante brzine agregacije o logaritmu ionske jakosti elektrolita iz kojih se uočava da je logaritamska ovisnost prikladnija za određivanje kritične koagulacijske koncentracije. Pri ionskim jakostima kojima odgovara manji nagib pravca možemo reći da dolazi do spore agregacije dok pri ionskim jakostima kojima odgovara veći nagib pravca dolazi do brze agregacije. Ionska jakost na kojoj se nalazi sjecište dvaju pravaca odgovara kritičnoj koagulacijskoj koncentraciji i prema rezultatima sa slike 35 ona za čestice SiO₂ (S-200) pri pH = 4,5 iznosi $c_{ccc} = 0,0326 \text{ mol dm}^{-3}$. J. Depasse i A. Watillon³ određivali su kritičnu koagulacijsku koncentraciju za čestice SiO₂ promjera 120 nm, kao elektrolit koristili su otopinu KCl. Kritična koagulacijska koncentracija koju su odredili iznosila je $c_{ccc} = 0,015 \text{ mol dm}^{-3}$ što se zadovoljavajuće slaže sa kritičnom koagulacijskom koncentracijom dobivenom u ovom radu.

U odlomku 4.3 pretpostavljeno je da se nagibi pravaca iz tablice 11 mogu koristiti kao aproksimacija konstanti brzine agregacije. Na slici 36 prikazana je ovisnost nagiba pravca ovisnosti $Dx(t)$ iz tablice 11 o ionskoj jakosti, a na slici 37 logaritamska ovisnost nagiba pravaca ovisnosti $Dx(t)$ iz tablice 11 o ionskoj jakosti.



Slika 36. Ovisnost nagiba pravca ovisnosti $Dx(t)$ iz tablice 11 o ionskoj jakosti za čestice SiO_2 S-1000



Slika 37. Logaritamska ovisnost nagiba pravca ovisnosti $Dx(t)$ iz tablice 11 o ionskoj jakosti za čestice SiO_2 S-1000

Na slikama 36 i 37 uočavaju se dva pravca, jedan pri manjim vrijednostima ionske jakosti (spora agregacija čestica u suspenziji), a drugi pri većim (brza agregacija čestica u suspenziji). Ionske jakosti na kojima se nalaze sjecišta pravca trebala bi odgovarati kritičnoj koagulacijskoj koncentraciji. Za čestice SiO_2 (S-1000) pri $\text{pH} = 7$ te koncentracije nalaze se u tablici 14.

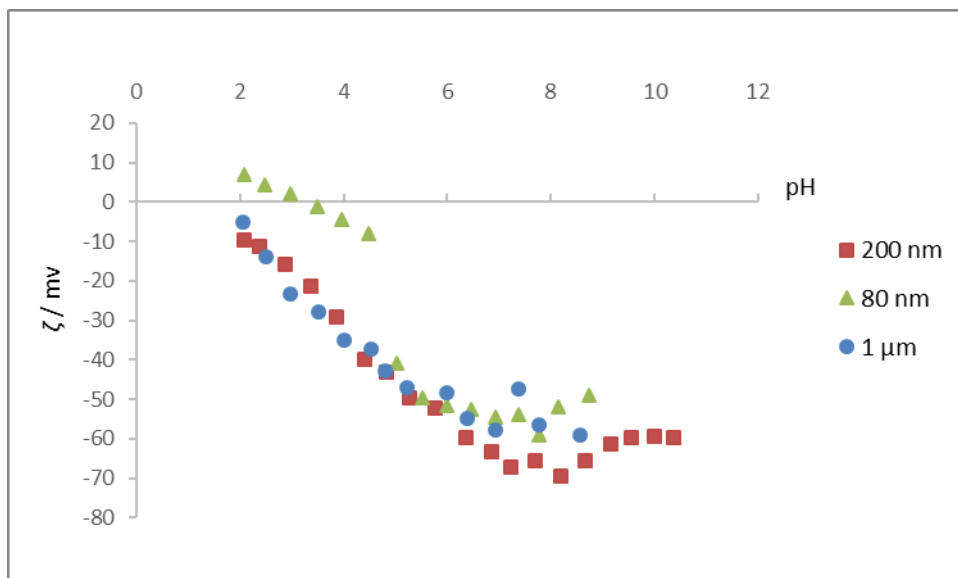
Tablica 14. Kritične koagulacijske koncentracija za čestice SiO₂ S-1000 dobivene iz udjela čestica određene veličine pri pH = 7 i $\theta = 25$ °C

	$c_{ccc} / \text{mol dm}^{-3}$
$Dx(10)$	0,0241
$Dx(50)$	0,0091
$Dx(90)$	0,0133

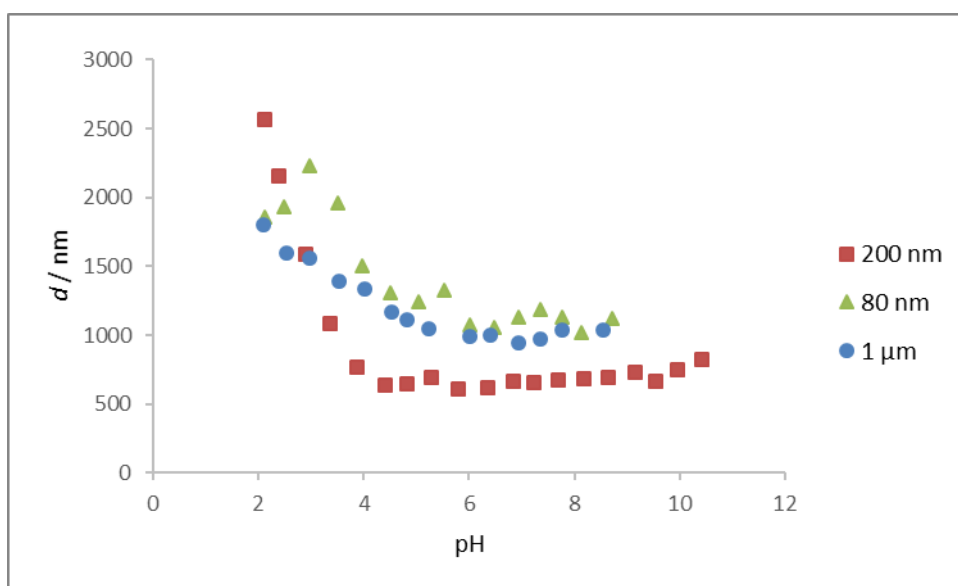
Vrijednost kritične koagulacijske koncentracije ne bi trebala ovisiti o veličini iz koje se određuje te se može zaključiti da ova metoda nije najpreciznija i da se kritična koagulacijska koncentracija nalazi u intervalu koncentracija od 0,009 mol dm⁻³ do 0,024 mol dm⁻³.

4.7. Određivanje i ovisnosti veličine čestica SiO₂ i TiO₂ o pH metodom dinamičkog raspršenja svjetlosti

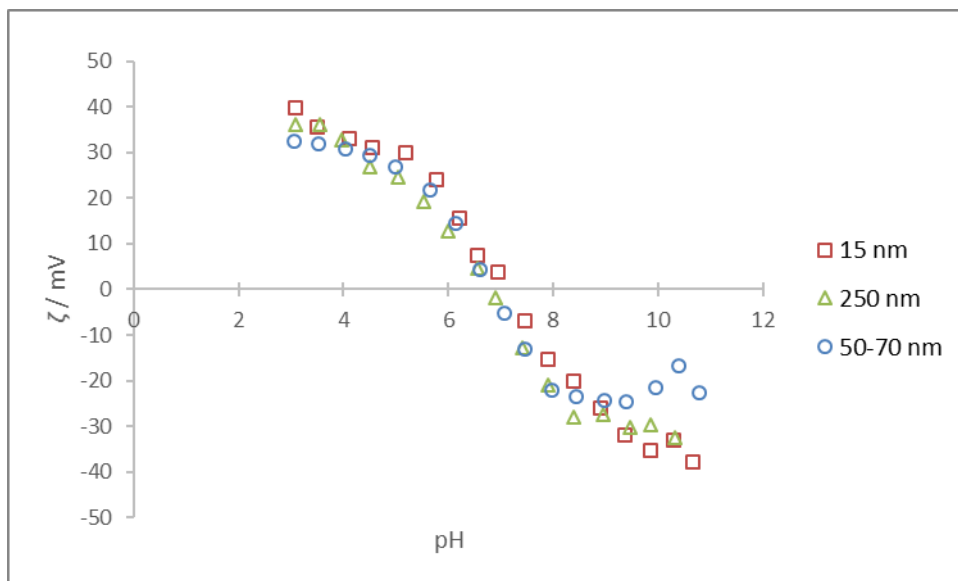
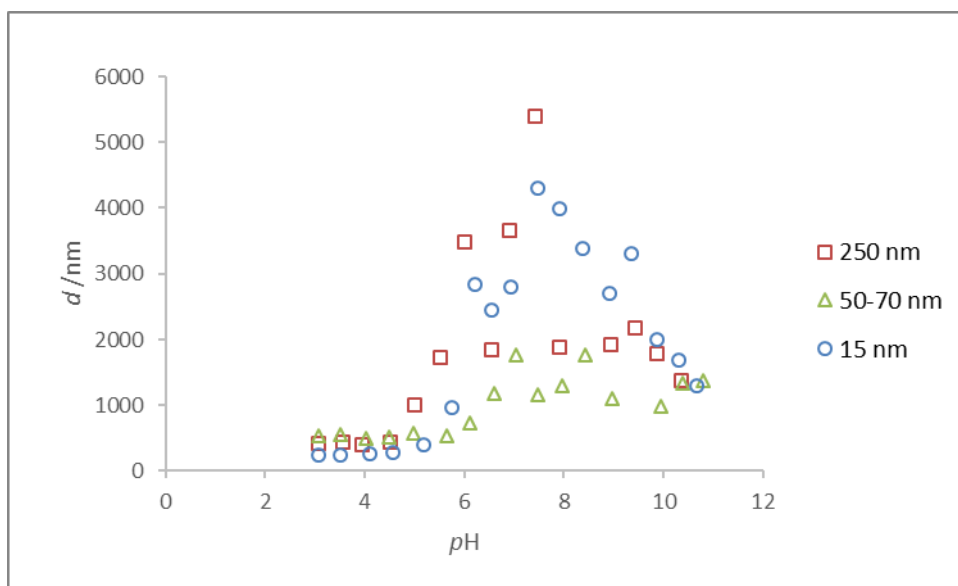
Metoda dinamičkog raspršenja svjetlosti daje ovisnost hidrodinamičkog radijusa i zeta potencijala o pH. Iz ovisnosti zeta potencijala o pH moguće je odrediti izoelektričnu točku kao pH pri kojem zeta potencijal iznosi $\zeta = 0$. Mjerenja su provedena na česticama SiO₂ (S-1000, S-200 i S-80) i česticama TiO₂ (T-250, T-50-70 i T-15) pri ionskoj jakosti od $I_c = 0,01 \text{ mol dm}^{-3}$. Smjer titracije za čestice SiO₂ bio je iz lužnatog u kiselo, a za čestice TiO₂ od kiselog prema lužnatom, odnosno u oba slučaja prema izoelektričnoj točki kako bi se lakše pratila ovisnost veličine čestica o pH. Raspon pH u kojem su provedene titracije bio je od pH = 2 do pH = 10. Rezultati su prikazani na slikama 38 – 41 i u tablici 14.



Slika 38. Ovisnost zeta potencijala o pH za čestice SiO₂ (S-1000, S-200 i S-80) pri $\theta = 25$ °C



Slika 39. Ovisnost veličine čestica SiO₂ (S-1000, S-200 i S-80) o pH pri $\theta = 25$ °C

Slika 40. Ovisnost zeta potencijala o pH za čestice TiO_2 (T-250, T-50-70 i T-15) pri $\theta = 25^\circ\text{C}$ Slika 41. Ovisnost veličine čestica TiO_2 (T-250, T-50-70 i T-15) o pH pri $\theta = 25^\circ\text{C}$

Tablica 15. Vrijednosti izoelektričnih točaka za čestice SiO₂ (S-1000, S-200 i S-80) i čestice TiO₂ (P-25, T-50-70 i T-15) određene elektrokinetičkim mjerenjima pri $\theta = 25$ °C i NaCl kao elektrolit, $c(\text{NaOH}) = 0,1 \text{ mol dm}^{-3}$

Čestice	pH _{iep}
S-1000	< 2
S-200	< 2
S-80	3,3
T-250	6,8
T-50-70	6,8
T-15	7,1

Na slici 38 prikazana je ovisnost zeta potencijala o pH za čestice SiO₂ (S-1000, S-200 i S-80). Izoelektrična točka za čestice S-1000 i S-200 nije određena jer iznosi pH_{iep} < 2 (tablica 15) i ne nalazi se u rasponu pH u kojem je provedena titracija, no prema slici 38 nalazi se blizu pH = 2 što se podudara sa literaturnom vrijednosti⁴ pH_{iep} = 1,8 – 3,5. Za čestice S-80 kako se uočava na slici 33 izoelektrična točka je uspješno određena i iznosi pH_{iep} = 3,3 i također se podudara sa literaturnom vrijednošću⁴. Prema dobivenim izoelektričnim točkama za čestice SiO₂ (S-21slici 40 prikazana je ovisnost zeta potencijala o pH za čestice TiO₂ (T-250, T-50-70 i T-15). Prema slici 40 i podacima iz tablice 15 za sve proučavane čestice izoelektrične točke uspješno su određene. Za čestice T-250 i T-50-70 izoelektrična točka iznosi pH_{iep} = 6,8, a za čestice T-15 pH_{iep} = 7,1 i nalazi se u rasponu literaturnih vrijednosti⁴ pH_{iep} = 5,5 – 7,3. Iz navedenih podataka uočava se da izoelektrična točka ne ovisi znatno o veličini čestica. Na slici 39 prikazana je veličina čestica SiO₂ (S-1000, S-200 i S-80) tijekom pH titracije. Prema rezultatima sa slike 39 veličina čestica S-1000 i S-200 raste smanjenjem pH vrijednosti, dok za čestice S-80 raste do pH ≈ 3 (što se podudara sa pH_{iep}), a nakon pH ≈ 3 opada. Na slici 41 prikazana je veličina čestica TiO₂ (T-250, T-50-70 i T-15) tijekom pH titracije. Prema rezultatima prikazanih na slici 41, za čestice T-250 i T-50-70 veličina hidrodinamičkog promjera raste do pH ≈ 7,5 (približno jednako izoelektričnoj točki) i nakon toga opada daljnjim povećanjem pH, dok za čestice T-15 veličina raste do pH ≈ 8, a daljnjim povećanjem pH opada. Kao i kod čestica SiO₂ najveće čestice dobivene su u blizini izoelektrične točke.

4.8. Usporedba veličine čestica SiO₂ i TiO₂ dobivenih različitim eksperimentalnim metodama

Veličina čestica SiO₂ (S-1000, S-200 i S-80) i čestica TiO₂ (T-250, T-50-70 i T-15) određene su metodama: skenirajuće elektronske mikroskopije (SEM) na uređaju *Micromeritics Instrument Corporation, Gemini V series Surface Area Analyzer* (na Institutu Ruđer Bošković), difrakcijom rendgenskog zračenja na praškastim uzorcima (XRPD) uređajem *Philips X'Change* (mjerila dr. sc. Mateja Pisačić na Zavodu za opću i anorgansku kemiju, Kemijski Odsjek, PMF) i metodom statičkog raspršenja svjetlosti (SLS) uređajem *Mastersizer3000*. Rezultati su prikazani u tablicama 16 i 17. Ove četiri različite eksperimentalne metode daju različite informacije o veličinama čestica i mjerene su na različito pripremljenim uzorcima. SEM i XRPD snimke mjerene su za suhe uzorke, SLS i DLS za suspenzije pri niskoj ionskoj jakosti ($I_c = 0,001 \text{ mol dm}^{-3}$) i u blizini izoelektrične točke.

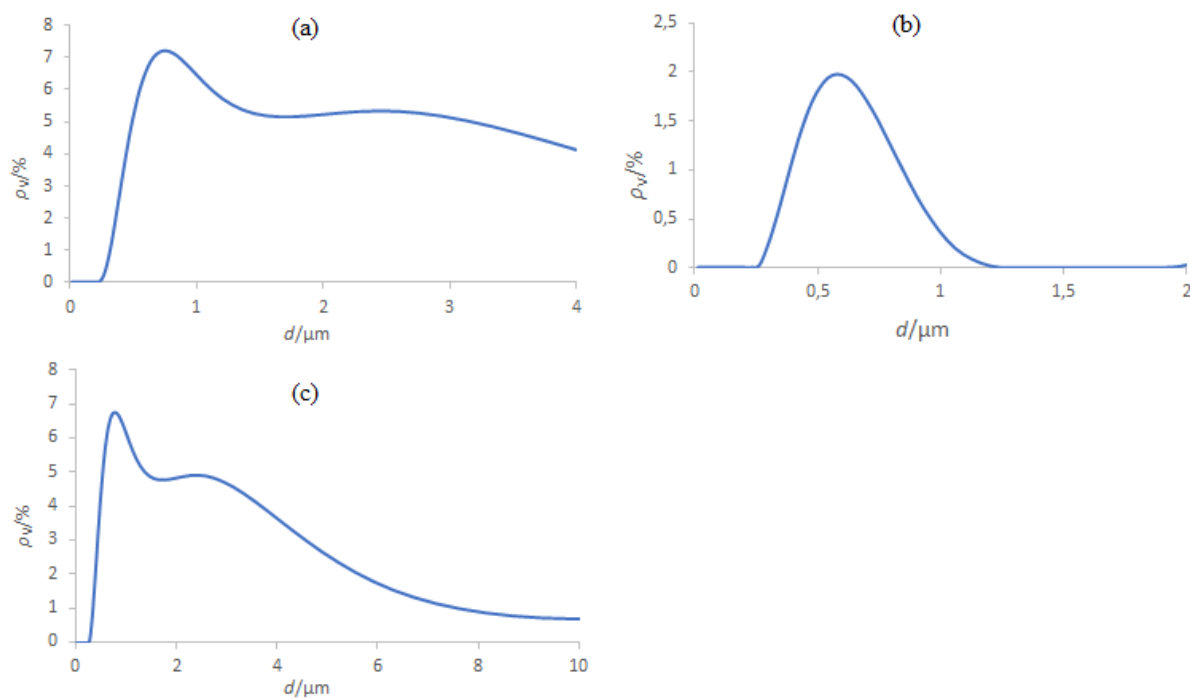
Analizom SEM fotografija odredila se veličina čestica mjerenjem najmanjih vidljivih agregata na najvećem uvećanju (tablica 1 i tablica 2). Ova veličina odgovara promjeru čestice, odnosno promjeru najmanjih vidljivih agregata.

Analizom XRPD rengenograma dobiva se podatak o veličini primarnih čestica koje nakupljanjem čine veće agregate (Tablice 16 i 17). Za čestice SiO₂ veličina primarnih čestica nije određena jer su čestice amorfne.

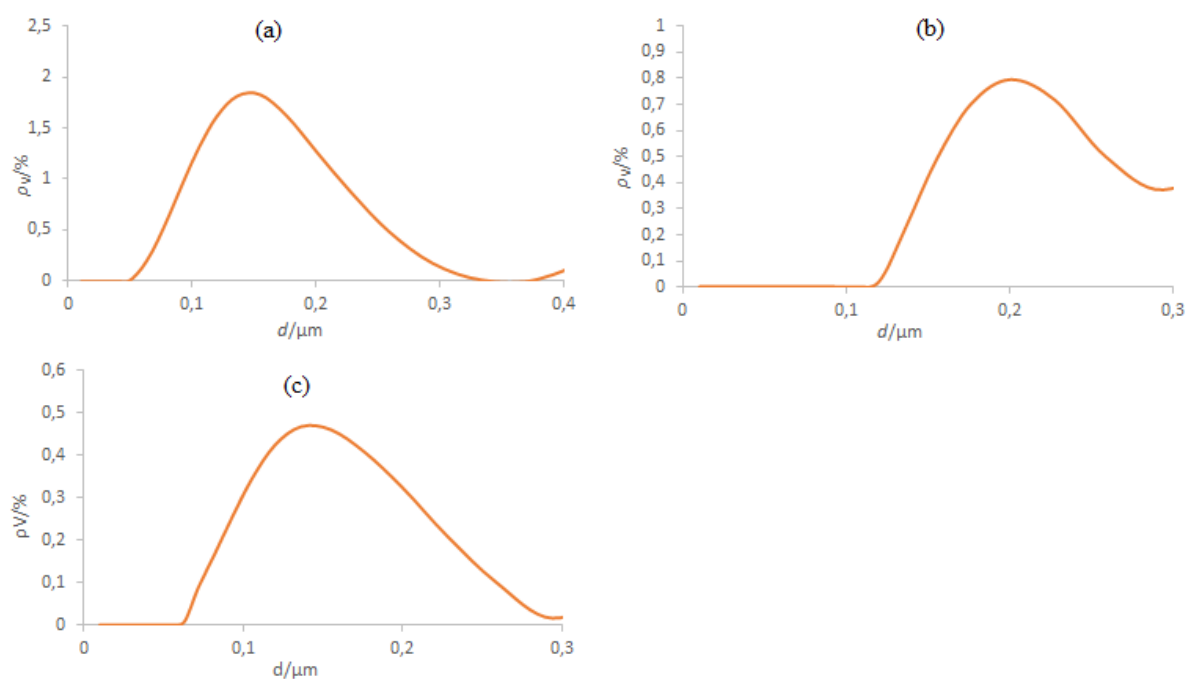
Metodom statičkog raspršenja određuje se radijus giracije. Promjer čestica dobiven metodom statičkog raspršenja svjetlosti, koji su navedeni u tablici 16 i 17, odgovara maksimumu manjih čestica koji se pojavljuje na funkcijama raspodjele veličine čestica po volumenu (slike 42 i 43 gdje su navedene raspodjele veličine čestica po volumenu pri $t = 0$ za čestice SiO₂ (S-1000, S-200 i S-80) i čestice TiO₂ (T-250, T-50-70 i T-15)). Za čestice SiO₂ (S-1000, S-200 i S-80) veličina čestica mjerena je pri pH = 7 i $I_c = 0,001 \text{ mol dm}^{-3}$ dok je za čestice TiO₂ (T-250, T-50-70 i T-15) veličina mjerena pri pH = 3 i $I_c = 0,001 \text{ mol dm}^{-3}$, odnosno za uvjete pri kojima ne dolazi do brze agregacije čestica.

Metodom dinamičkog raspršenja svjetlosti određuje se hidrodinamički radijus. Za čestice SiO₂ (S-1000, S-200 i S-80) veličina čestica mjerena je pri pH = 7 i $I_c = 0,001 \text{ mol dm}^{-3}$ dok je za čestice TiO₂ (T-250, T-50-70 i T-15) veličina mjerena pri pH = 3 i $I_c = 0,001 \text{ mol dm}^{-3}$.

Veličine koje je deklarirao proizvođač navedene su uz ime uzorka. Nije poznato radi li se o polumjeru ili promjeru i kojom metodom je veličina određena.



Slika 42. Raspodjela veličine čestica SiO₂ po volumenu za pH = 7 i $I_c = 0,001 \text{ mol dm}^{-3}$, (a) S-1000, (b) S-200 i (c) S-80



Slika 43. Raspodjela veličine čestica TiO₂ po volumenu za pH = 3 i $I_c = 0,001 \text{ mol dm}^{-3}$, (a) T-250, (b) T-50-70 i (c) T-15

Tablica 16. Veličine čestica SiO₂ (S-80, S-200 i S-1000) određene različitim metodama

	SEM	XRPD	SLS	DLS	Deklaracija proizvođača
Uzorak	<i>d</i> / nm	<i>d</i> / nm	<i>d</i> / nm	<i>d</i> / nm	<i>d</i> / nm
S-1000	800 – 3000	amorfno	818	941	1000-3500
S-200	100 – 500	amorfno	559	670	200
S-80	30 – 50		818	1128	80

Tablica 17. Veličine čestica TiO₂ (T-250, T-50-70 i T-15) određene različitim metodama

	SEM	XRPD	SLS	DLS	Deklaracija proizvođača
Uzorak	<i>d</i> / nm	<i>d</i> / nm	<i>d</i> / nm	<i>d</i> / nm	<i>d</i> / nm
T-250	20 – 60	19	176	424	250
T-50-70	20 – 70	17	200	540	50-70
T-15	20 – 40	21	137	250	15

Usporedbom rezultata iz tablica 16 i 17 uočavaju se razlike između veličina koje je deklarirao proizvođač i veličina dobivenih SEM analizom za čestice TiO₂ (T-250) dok se za ostale čestice SiO₂ (S-1000, S-200 i S-80) kao i čestice TiO₂ (T-50-70 i T-15) vrijednosti dobivene SEM analizom poklapaju sa vrijednostima koje je deklarirao proizvođač. Za čestice SiO₂ (S-1000, S-200 i S-80) veličine nije bilo moguće odrediti metodom XRPD jer se radi o amorfnim česticama, a za čestice TiO₂ (T-250 i T-50-70) su veličine znatno manje nego one koje je deklarirao proizvođač, ali se poklapaju sa najmanjim veličinama čestica koje su određene SEM metodom. Veličine čestica dobivene SLS metodom za čestice SiO₂ (S-80) i TiO₂ (T-250, T-50-70 i T-15) ne slažu se sa veličinama dobivenim SEM metodom. Razlog tih razlika je u samoj metodi i načinu snimanja čestica, gdje se kod SEM metode veličina određuje na suhim česticama, a kod SLS metode mjeri se radijus giracije u otopini gdje dolazi do agregacije. Za čestice SiO₂ (S-1000 i S-200) veličine dobivene SEM i SLS metodom su približno jednake. Vrijednosti dobivene SLS i DLS metodom približno su jednake za sve čestice osim T-250 i T-

50-70 pri čemu se DLS metodom dobiva hidrodinamički radijus stoga su promjeri veći od onih dobivenih SLS metodom koja mjeri radijus/promjer giracije.

§ 5. ZAKLJUČAK

U sklopu ovog rada ispitne su mogućnosti mjerenja uređajem Mastersizer3000. Mjereno je statičko raspršenje čestica SiO_2 (S-1000, S-200 i S-80) i TiO_2 (T-250, T-50-70 i T-15) iz čega je određena brzina agregacije, odnosno konstante brzine agregacije. Za čestice SiO_2 (S-200) također mjerenjem statičkog raspršenja svjetlosti za niz ionskih jakosti pri $\text{pH} = 4,5$ određena je kritična koagulacijska koncentracija. Uređajem Zetasizer Pro izmjereno je dinamičko raspršenje svjetlosti, odnosno ovisnost veličine čestica o pH i metodom elektroforeze izoelektrične točke za čestice SiO_2 (S-1000, S-200 i S-80) i TiO_2 (T-250, T-50-70 i T-15).

Metodom statičkog raspršenja svjetlosti mjerena je ovisnost zamućenja o masenoj koncentraciji i ionskoj jakosti za čestice SiO_2 (S-1000). Ovisnost zamućenja o masenoj koncentraciji linearna je do $\gamma = 0,2 \text{ g dm}^{-3}$ te se može zaključiti da u tom rasponu ne dolazi do višestrukog raspršenja na česticama u suspenziji. Porastom masene koncentracije raste i broj čestica u sustavu zbog čega dolazi i do povećanja zamućenja. Ovisnost zamućenja o ionskoj jakosti u rasponu od $I_c = 0 \text{ mol dm}^{-3}$ do $I_c = 0,5 \text{ mol dm}^{-3}$ nije linearna, povećanjem ionske jakosti raste veličina čestica u suspenziji kao i brzina agregacije čestice sedimentiraju zbog čega zamućenje opada.

Mjerenjem statičkog raspršenja svjetlosti za čestice SiO_2 (S-1000) pri $\text{pH} = 7$ i $\text{pH} = 3$ ispitan je utjecaj pH na brzinu agregacije. Na vremenskim ovisnostima raspodjele veličine čestica po volumenu za obje pH vrijednosti dobivena su dva maksimuma koja se s vremenom pomiču prema većim vrijednostima promjera čestica pri čemu također dolazi do snižavanja prvog maksimuma i povišenja drugog maksimuma, odnosno smanjenja udjela čestica manjeg promjera i povećanja udjela čestica većeg promjera. Na ovisnostima raspodjele veličine čestica o vremenu za obje pH vrijednosti nalazi se jedan maksimum koji se s vremenom pomiče prema većim vrijednostima promjera čestica. Pomaci maksimuma prema većim vrijednostima veći su pri $\text{pH} = 3$ nego pri $\text{pH} = 7$, odnosno agregacija čestica S-1000 je brža pri $\text{pH} = 3$. S vremenom se udio čestica većeg promjera povećava, a zamućenje smanjuje. Smanjenje zamućenja ukazuje na smanjenje broja čestica u suspenziji s vremenom, ta ovisnost je linearna, a nagib pravca je tri puta veći pri $\text{pH} = 3$ nego pri $\text{pH} = 7$. Nagibi pravaca ovisnosti udjela čestica određene veličine o vremenu za različite ionske jakosti i pH vrijednosti također ukazuju na to da je agregacija brža pri $\text{pH} = 3$ i većim vrijednostima ionske jakosti. Agregacijom dolazi do spajanja

manjih čestica što rezultira nastankom većih agregata, a brzina agregacije ovisi o pH vrijednosti suspenzije i brža je pri onom pH koji je bliži izoelektričnoj točki ($\text{pH}_{\text{iep}} = 1,8 - 3,5$). Pri tim uvjetima površinski naboj čestica S-1000 je manji, a elektrostatske odbojne interakcije koje sprječavaju agregaciju i stabiliziraju sustav su slabije.

Metodom statičkog raspršenja svjetlosti pri konstantnom $\text{pH} = 7$ u rasponu od $I_c = 0$ do $I_c = 0,5 \text{ mol dm}^{-3}$ za čestice SiO_2 (S-1000) ispitan je utjecaj ionske jakosti na veličinu čestica. Povećanjem ionske jakosti dolazi do pomaka maksimuma raspodjele veličine čestica po broju (jedan maksimum) i raspodjele veličine čestica po volumenu (dva maksimuma) prema većim vrijednostima promjera čestica, ali i porasta promjera čestica na ovisnosti udjela čestica određene veličine o ionskoj jakosti. Ionske jakosti mijenjane su dodatkom vodene otopine natrijeva klorida $c(\text{NaCl}) = 1,0 \text{ mol dm}^{-3}$ i dodavanjem krutog natrijevog klorida. Povećanjem ionske jakosti prema tome raste i veličina čestica u suspenziji. Način na koji se postiže ionska jakost ne igra veliku ulogu na veličinu čestica u suspenziji.

Metodom statičkog raspršenja za čestice SiO_2 (S-1000, S-200 i S-80) i TiO_2 (T-250, T-50-70 i T-15) određene su konstante brzine agregacije uvjetima $\text{pH} = 3$ i $\text{pH} = 7$ te ionskim jakostima od $I_c = 10^{-3} \text{ mol dm}^{-3}$ i $I_c = 10^{-1} \text{ mol dm}^{-3}$. Iz podataka o raspodjeli veličine čestica po volumenu izračunat je broj čestica. Ovisnosti recipročne vrijednosti brojčane koncentracije o vremenu konstanta su linearne što ukazuje da se radi o reakcijama drugog reda, a konstante brzine agregacije jednake su nagibu pravca. Za čestice SiO_2 (S-1000, S-200 i S-80) i TiO_2 (T-250, T-50-70 i T-15) pri uvjetima konstantnog pH pomaci maksimuma prema većim vrijednostima promjera čestica i konstante brzine agregacije veće su pri većim ionskim jakostima. Povećanjem ionske jakosti smanjuju se odbojne interakcije između čestica i agregacija je brža. Kod ovisnosti pH o brzini agregacije pri uvjetima konstantne ionske jakosti čestice SiO_2 (S-1000, S-200 i S-80) iznosi konstante brzine agregacije kao pomaci maksimuma prema većim vrijednostima promjera čestica veći su pri $\text{pH} = 3$ dok su čestice TiO_2 (T-250, T-50-70 i T-15) veći pri $\text{pH} = 7$, odnosno agregacije su brže. Pri uvjetima pH koji su bliži izoelektričnoj točki ($\text{pH}_{\text{iep}}(\text{SiO}_2) = 1,8 - 3,5$ i $\text{pH}_{\text{iep}}(\text{TiO}_2) = 5,5 - 7,3$) površinski naboj čestica je manji, a time su slabije i elektrostatske odbojne interakcije zbog čega dolazi do destabilizacije koloidnog sustava, prevladavaju privlačne van der Waalove sile i čestice brže agregiraju. Povećanjem ionske jakosti i pri pH vrijednostima koje su bliže izoelektričnoj točki dolazi do pomaka nagiba ovisnosti zamućenja o vremenu prema pozitivnijim vrijednostima. Prema tome

praćenjem zamućenja može se dobiti uvid u brzinu agregacije na brzina agregacije može . Iz kvalitativnom nivou, ne i kvantitativnom.

Metodom statičkog raspršenja svjetlosti pri $\text{pH} = 4,5$ i različitim ionskim jakostima u rasponu od $I_c = 3,16 \times 10^{-5} \text{ mol dm}^{-3}$ do $I_c = 2 \times 10^{-2} \text{ mol dm}^{-3}$ uspješno je određena kritična koagulacijska koncentracija. Iz podataka o raspodjeli veličine čestica po volumenu određene su konstante brzine agregacije za pojedinu ionsku jakosti. Logaritamska ovisnost konstante brzine agregacije o ionskoj jakosti prikladnija je za određivanje kritične koagulacijske koncentracije. Izmjerena kritična koagulacijska koncentracija za čestice SiO_2 (S-200) i natrijev klorid kao elektrolit pri $\text{pH} = 4,5$ iznosi $c_{\text{ccc}} = 0,0326 \text{ mol dm}^{-3}$. Pri ionskoj jakosti manjoj od kritične koagulacijske koncentracije nagib pravca je manji što odgovara sporij agregaciji, dok je pri ionskim jakostima većima od kritične koagulacijske koncentracije nagib pravca veći i u tom području ionskih jakosti dolazi do brze agregacije čestica u suspenziji. Kritična koagulacijska koncentracija za čestice SiO_2 (S-1000) dobivena iz ovisnosti nagiba pravca $Dx(t)$ o ionskoj jakosti nalazi u intervalu koncentracija od $0,009 \text{ mol dm}^{-3}$ do $0,024 \text{ mol dm}^{-3}$. Udio čestica određene veličine nije dobra metoda za kvantiziranje kritične koagulacijske koncentracije jer vrijednost kritične koagulacijske koncentracije nebi trebala ovisiti o veličini iz koje se određuje, ali je dobra metoda za procjenu kritične koagulacijske koncentracije.

Metodom elektroforeze na uređaju Zetasizer Pro provedene su kiselinsko bazne titracije iz kojih su određene izoelektrične točke za čestice SiO_2 i TiO_2 : $\text{pH}_{\text{iep}}(\text{S-1000}) < 2$, $\text{pH}_{\text{iep}}(\text{S-200}) < 2$, $\text{pH}_{\text{iep}}(\text{S-80}) = 3,3$, $\text{pH}_{\text{iep}}(\text{T-250}) = 6,8$, $\text{pH}_{\text{iep}}(\text{T-50-70}) = 6,8$ i $\text{pH}_{\text{iep}}(\text{T-15}) = 7,1$. Dobivene vrijednosti izoelektričnih točaka slažu se s literaturnim vrijednostima. Smanjenjem veličine čestica izoelektrična točka se pomiče prema većim vrijednostima. Metodom dinamičkog raspršenja svjetlosti na uređaju Zetasizer Pro provedene su kiselinsko bazne titracije iz kojih je određena ovisnost veličine čestica o pH . Veličina čestica SiO_2 (S-1000, S-200 i S-80) bila je najveća u blizini izmjerenih vrijednosti pH_{iep} . Najveći promjeri za čestice S-1000 i S-200 izmjeren je pri $\text{pH} = 2$, a za čestice S-80 pri $\text{pH} \approx 3$ što odgovara izoelektričnim točkama dobivenima metodom elektroforeze. Čestice TiO_2 (T-250, T-50-70 i T-15) imaju najveći promjer pri $\text{pH} \approx 7,5$ što se također nalazi u blizini izoelektričnih točaka izmjerenih metodom elektroforeze. Pri pH vrijednostima koje odgovaraju izoelektričnim točkama čestice nisu nabijene i elektrostatske odbojne sile koje sprječavaju agregaciju čestica nisu prisutne zbog čega dolazi do destabilizacije koloidnog sustava. Destabilizacijom koloidnog sustava dolazi do agregacije čestica jer prevladavaju van der Waalove privlačne sile i promjer čestica raste.

Metoda statičkog raspršenja svjetlosti dobra je metoda za mjerenje brzine agregacije i određivanje veličine čestica. Mjerenjem zamućenja i udjela čestica određene veličine mogu se uspoređivati veličine čestica u sustavu, dok se raspodjelom veličine čestica po volumenu i broju veličine čestica mogu kvantizirati. Udjelom čestica određene veličine i zamućenjem može se dobiti okvirna slika brzine agregacije, usporediti agregacija pri različitim uvjetima te procijeniti iznos kritične koagulacijske koncentracije. Raspodjelom veličine čestica po volumenu brzinu agregacije moguće je i kvantizirati i odrediti konstante brzine agregacije, ali i kritične koagulacijske koncentracije.

§ 6. LITERATURNI IZVORI

1. C. Felix, A. Yaroshchuk, S. Pasupathi, B. G. Pollet, M. P. Bondarenko, V. I. Kovalchuk, E. K. Zholkovskiy, *Advances in Colloid and Interface Science* **211** (2014) 77–92
2. H. Holthoff, S. U. Egelhaaf, M. Borkovec, P. Schurtenberger, H. Sticher, *Langmuir* **12** (1996) 5541–5549
3. J. Depasse, A. Watillon, *Journal of Colloid and Interface Science* **33** (1970) 430–438
4. M. Kosmulski, *Surface Charging and Points of Zero Charge*, CRC Press Taylor & Francis Group, Lublin, 2009, str. 374–431, 445–502
5. K. S. Birdi, *Handbook of Surface and Colloid Chemistry*, 2 izdanje, CRC Press, London, 2003, str. 11–14, 195–220, 393–403, 622–635.
6. A. L. Hoang, *Structural and mechaical properties of dried silica layers*, Doktorski rad, University Paris-Sud, 2015, str. 5–22.
7. T. Begović, N. Kallay, T. Klačić, *Koloidna i međupovršinska kemija*, Sveučilišteu Zagrebu, 2021
8. P. C. Hiemenz, *Principles of Colloid and Surface Chemistry*, 3 izdanje, MarcwI Dekker, Inc. Pamaona, California, str. 1–38, 78–94, 193–248.
9. N. Kallay, *Kinetička interpretacija koagunacionog procesa*, Doktorski rad, Sveučilište u Zagrebu, 1973, str. 1–48.
10. D. Mayers, *Surfaces, Inerfaces and Colloids Principles and Applications*, 2 izdanje, JohnWiley & Sons, Inc., New York, 1999, str. 1–8, 40–97, 214–253.
11. H. J. Butt, K. Graf, M. Kappl, *Physics and Chemistry of Interfaces*, Wiley-VCH, Mainz, 2003, str. 42–57, 80–116, 246–280.
12. J. C. Israelachvili, *Intermolecular and Surface Forces*, Elsevier, California, 2011, str. 53–133
13. H. Helmholtz, *Annalen der Physik und Chemie* **165** (1853) 211–233.
14. https://www.researchgate.net/figure/Models-of-the-electrical-double-layer-at-a-positively-charged-surface-a-the-Helmholtz_fig2_302584410 (datum pristupa 7. listopada 2022.)
15. D. L. Chapman, *Philos Mag* **25** (1913) 475–481.
16. M. Gouy, *J Phys* **9** (1910) 457–468

17. O. Stern, *Zeitschrift fur Elektrochemie* **30** (1924) 508
18. P. Sennet, J. P. Oliver, *Ing. Eng. Chem.* **57** (1965) 32–50
19. H. Ohshima, *Colloid and Interface Science in Pharmaceutical Research and Development*, Elsevier, Yamazaki, 2014, str 2–27.
20. B. Derjaguin, L. Landau, *Acta Physico Chimica URSS* **14** (1941) 633
21. E. J. Verwey, J. Th. G. Overbeek, *The Journal of Physical and Colloid Chemistry* **51** (1948) 631-633
22. G. Trefalt, M. Borkovec, *Overview of DLVO Theory*, archive ouverte UNIGE, 2014.
23. R. J. Hut, W. P. Johnson, *Hydrogeology Journal* **25** (2016)
24. R. Lopez-Esparza, M. A. Balderas Altamirano, E. Perez, A. Gama Goicochea, *Advances in Condensed Matter* **8** (2015)
25. H. Schulze, *J Prakt Chem* **25** (1882) 431–452.
26. W. B. Hardy, *Proc Roy Soc London* **66** (1900) 100–125.
27. M. Smoluchowski, *Phys Z.* **17** (1916) 557-571, 585–599
28. N. A. Fuchs, A. G. Sutugin, *J. Colloid Interface Sci.* **20** (1965) 492
29. R. Xu, *Particle Characterization: Light Scattering Methods*, Kluwer Academic Publishers, Miami, 2002, str. 56–105.
30. L. Øgøndal, *Light Scattering Demystified Theory and Practice*, University of Copenhagen, 2019, str. 1–99.
31. <https://www.toppr.com/guides/physics/communication-systems/propagation-of-electromagnetic-waves/> (datum pristupa 22. listopad 2022.)
32. D. Hahn, *Light Scattering Theory*, University of Flodira, 2009, str. 1–13.
33. G. Mie, *Annalen der Physik.* **330** (1908) 377–445
34. <https://www.chem.uci.edu/~dmitryf/manuals/Fundamentals/DLS%20concept.pdf> (datum pristupa 31. siječnja 2023.)
35. L. Rayleigh, *The London, Edinburgh and Dublin Pgilosophical Magazine of Science* **47** (1899) 375–384
36. O. Glatter, *Scattering Methods and Their Application in Colloid and Interface Science*, Elsevier, Graz, 2018, str. 175–185, 187–221, 223–263.
37. S. Bhattacharjee, *DLS and Zeta Potential – What They Are and What They Are Not?*, Elseviere, Dublin, 2016, str. 7–10.
38. W. Stöber, A. Fink, E. Bohn, *Journal of Colloid and Interface Science* **26** (1968) 62–69

39. <https://www.nouryon.com/products/colloidal-silica/what-is-silica/> (datum pristupa 3. studeni 2022.)
40. P. Fernandez-Ibanez, J. Blanco, S. Malato, F. J. de las Nieves, *Water Research* **37** (2003) 3180–3188.
41. C. E. McNamee, Y. Tsujii, M. Matsumoto, *Langmuir* **21** (2005) 11283–11288
42. <https://pubchem.ncbi.nlm.nih.gov/compound/Silicon-Dioxide#section=Density> (datum pristupa 30. siječnja 2023.)
43. <https://www.americanelements.com/titanium-iv-oxide-anatase-nanoparticles-nanopowder-1317-70-0> (datum pristupa 30. siječnja 2023.)

§ 7. ŽIVOTOPIS

Osobni podatci

Ime i prezime: Ana Marija Kuzmić

Datum rođenja: 5. srpnja 1995.

Mjesto rođenja: Zagreb

Obrazovanje

2002–2010 Osnovna škola Brestje, Sesvete

2010–2014 Prirodoslovna škola Vladimira Preloga, Zagreb

2014–2020 Preddiplomski studij kemije, Prirodoslovno-matematički fakultet,
Sveučilište u Zagrebu, Zagreb

2020-danas Diplomski studij kemije, Prirodoslovno-matematički fakultet,
Sveučilište u Zagrebu, Zagreb

Sudjelovanja u popularizaciji znanosti

2019. Otvoreni dan Kemijskog odsjeka PMF-a