

# Površinska svojstva i otapanje koloidnih čestica SiO<sub>2</sub>

---

Hasenay, Dragutin

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:217:118971>

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

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



Repository / Repozitorij:

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





Sveučilište u Zagrebu  
PRIRODOSLOVNO-MATEMATIČKI FAKULTET  
Kemijски odsjek

Dragutin Hasenay

**POVRŠINSKA SVOJSTVA I OTAPANJE  
KOLOIDNIH ČESTICA SiO<sub>2</sub>**

**Diplomski rad**

predložen Kemijskom odsjeku  
Prirodoslovno-matematičkog fakulteta Sveučilišta u Zagrebu  
radi stjecanja akademskog zvanja  
magistra 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 pod nazivom *Fizikalna kemija procesa na međupovršini mineral/otopina (poli)elektrolita*, voditeljica: prof. dr. sc. Tajana Begović  
(IP2020-02-9571)



## Zahvale

Zahvaljujem svojoj mentorici prof. dr. sc. Tajani Begović na trudu, strpljenju, savjetu, idejama, pomoći i na ustupljenoj temi diplomskog rada. Hvala što ste mi pokazali kako izgleda istraživački rad.

Hvala i ekipi iz 226 i 219 s drugog kata, na ugodnom društvu i poticajnoj radnoj atmosferi. Posebna zahvala ide doc. dr. sc. Ivanu Nemetu, ne samo za obavljena mjerenja, nego i lijepa pojašnjenja.

Hvala i mojim dragim prijateljima koje sam upoznao na faksu i bez kojih bi ovo studiranje bilo nemoguće. Hvala na prelijepim uspomnama!

Puno hvala mojoj strpljivoj obitelji. Hvala na podršci i razumijevanju, kako kroz studij, tako i cijeli život.

A najveće hvala mojoj prekrasnoj Lauri Ani, bez koje ništa od ovog ne bi imalo smisla!



# Sadržaj

<b>SAŽETAK.....</b>	<b>IX</b>
<b>ABSTRACT .....</b>	<b>XI</b>
<b>§ 1. UVOD.....</b>	<b>1</b>
<b>§ 2. LITERATURNI PREGLED .....</b>	<b>3</b>
<b>2.1. Silicijev dioksid.....</b>	<b>3</b>
<b>2.2. Koloidni sustavi.....</b>	<b>4</b>
2.2.1. <i>Električna nabijenost površine koloidnih čestica.....</i>	<i>5</i>
2.2.2. <i>Električni međupovršinski sloj .....</i>	<i>5</i>
<b>2.3. Kinetika otapanja koloidnih čestica silike .....</b>	<b>8</b>
<b>2.4. Raspršenje svjetlosti .....</b>	<b>14</b>
2.4.1. <i>Dinamičko raspršenje svjetlosti .....</i>	<i>15</i>
2.4.2. <i>Elektroforeza.....</i>	<i>17</i>
2.4.3. <i>Statičko raspršenje svjetlosti.....</i>	<i>18</i>
<b>2.5. Spektrometrija masa uz induktivno spregnutu plazmu (ICP-MS) .....</b>	<b>20</b>
<b>§ 3. EKSPERIMENTALNI DIO .....</b>	<b>21</b>
<b>3.1. Materijali .....</b>	<b>21</b>
<b>3.2. Određivanje točke nul-naboja .....</b>	<b>22</b>
<b>3.3. Određivanje izoelektrične točke .....</b>	<b>23</b>
<b>3.4. Otapanje čestica silike .....</b>	<b>24</b>
3.4.1. <i>pH vrijednost.....</i>	<i>26</i>
3.4.2. <i>Statičko raspršenje svjetlosti.....</i>	<i>26</i>
3.4.3. <i>Dinamičko raspršenje svjetlosti i elektroforeza .....</i>	<i>26</i>
3.4.4. <i>Spektrometrija masa uz induktivno spregnutu plazmu.....</i>	<i>27</i>
<b>§ 4. REZULTATI I RASPRAVA .....</b>	<b>28</b>
<b>4.1. Određivanje točke nul-naboja koloidnih čestica silike .....</b>	<b>28</b>
<b>4.2. Određivanje izoelektrične točke .....</b>	<b>30</b>
<b>4.3. Otapanje čestica silike .....</b>	<b>32</b>
4.3.1. <i>pH vrijednosti suspenzija .....</i>	<i>32</i>
4.3.2. <i>Statičko raspršenje svjetlosti.....</i>	<i>34</i>
4.3.3. <i>Dinamičko raspršenje svjetlosti .....</i>	<i>46</i>
4.3.4. <i>Elektroforeza.....</i>	<i>47</i>
4.3.5. <i>Određivanje množine silicija metodom ICP-MS.....</i>	<i>49</i>



---

§ 5. ZAKLJUČAK .....	57
§ 6. LITERATURNI IZVORI.....	59
§ 7. ŽIVOTOPIS .....	XV



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

Diplomski rad

## SAŽETAK

### POVRŠINSKA SVOJSTVA I OTAPANJE KOLOIDNIH ČESTICA $\text{SiO}_2$

Dragutin Hasenay

Mjerena su površinska svojstva i otapanje čestica amorfne silike veličine 200 nm. Metodom potenciometrijske masene titracije određen je interval u kojem se nalazi točka nul-naboja. Metodom elektroforeze određena je izoelektrična točka čestica silike u vodenoj otopini pri dvije ionske jakosti u prisutnosti i odsutnosti otopljene silikatne kiseline. Proces otapanja koloidnih čestica silike u vodenim otopinama različite pH vrijednosti praćen je metodama dinamičkog i statičkog raspršenja svjetlosti te spektrometrijom masa uz induktivno spregnutu plazmu. Silika se otapa otpuštanjem  $\text{SiO}(\text{OH})^+$  i  $\text{OH}^-$  iona s površine pri čemu nastaju nabijene praznine koje mijenjaju površinski naboj. Površinski naboj određuje brzinu otapanja silike. Nastanak pozitivno nabijenih praznina ubrzava otpuštanje  $\text{SiO}(\text{OH})^+$ , a nastajanje negativno nabijenih praznina ubrzava otpuštanje  $\text{OH}^-$  iona. Brzina otapanja amorfne silike povećava se od  $r_c \approx 10^{-16} \text{ mol s}^{-1} \text{ cm}^{-2}$  (pri pH = 3) do  $r_c \approx 10^{-14} \text{ mol s}^{-1} \text{ cm}^{-2}$  (pri pH = 11). Vrijednosti brzine otapanja uspoređene su s empirijskom jednadžbom za otapanje amorfne silike prethodno predloženoj u literaturi.

(60 stranica, 38 slika, 3 tablice, 27 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: električni međupovršinski sloj, koloidni sustav, otapanje, raspršenje svjetlosti, silika

Mentor: prof. dr. sc. Tajana Begović

Ocjenitelji:

1. prof. dr. sc. Tajana Begović
  2. doc. dr. sc. Đani Škalamera
  3. doc. dr. sc. Ivan Nemet
- Zamjena: izv. prof. Josip Požar

Datum diplomskog ispita: 24. veljače 2023.





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

Diploma Thesis

## ABSTRACT

### SURFACE PROPERTIES AND DISSOLUTION OF SiO<sub>2</sub> COLLOID PARTICLES

Dragutin Hasenay

Surface properties and dissolution of 200 nm amorphous silica particles were measured. The interval of point of zero charge of silica particles in aqueous solutions was determined by means of potentiometric mass titration. The isoelectric point was determined electrophoretically at two ionic strengths, and in the presence and the absence of dissolved silicic acid. Dissolution process of silica particles in aqueous solutions with different pH values was monitored by means of dynamic and static light scattering, and inductively coupled plasma - mass spectrometry. Silica dissolution occurs via removal of SiO(OH)<sup>+</sup>, and OH<sup>-</sup> from the silica surface. Surface charge regulates the rate of silica dissolution. Creation of positively charged vacancies accelerates the removal of SiO(OH)<sup>+</sup>, while creation of negatively charged vacancies accelerates the removal of OH<sup>-</sup> ions. The rate of dissolution i.e. the rate of cation removal from silica surface, increases from  $r_c \approx 10^{-16} \text{ mol s}^{-1} \text{ cm}^{-2}$  (at pH = 3) to  $r_c \approx 10^{-14} \text{ mol s}^{-1} \text{ cm}^{-2}$  (at pH = 11). The values of dissolution rate were compared with previously proposed empirical equation for amorphous silica dissolution.

(60 pages, 38 figures, 3 tables, 27 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: colloid system, dissolution, electrical interfacial layer, light scattering, silica

Mentor: Dr. Tajana Begović, Full Professor

Reviewers:

1. Dr. Tajana Begović, Full Professor
  2. Dr. Đani Škalamera, Assistant Professor
  3. Dr. Ivan Nemet, Assistant Professor
- Substitute: Dr. Josip Požar, Associate Professor

Date of exam: February 24th, 2023.



## § 1. UVOD

Silicijev dioksid,  $\text{SiO}_2$ , silika, može biti prirodna ili sintetička tvar, te može imati kristalnu ili amorfnu strukturu. Silika postoji u devet različitih polimorfa, s tri glavna, od kojih je kvarc daleko najčešći. Druga dva glavna polimorfa silike su tridimit i kristobalit. S obzirom na zastupljenost silike u okolišu, jedan od značajnijih geokemijskih procesa na Zemljinoj površini su interakcije na međupovršini silika/voda. Koloidne čestice silike nalaze mnoge primjene. Koriste se kao katalizatori, u metalurgiji, elektroničkoj industriji, industrijskoj kromatografiji, optici, industriji hrane, farmaceutici, industriji stakla, keramike te papira.<sup>1</sup>

U ovom diplomskom radu istražena su površinska svojstva koloidnih čestica silike. Koloidni sustavi su heterogene smjese koje se sastoje od najmanje dvije faze pri čemu je jedna faza disperzno sredstvo (homogeni medij) u kojem je raspršena dispergirana faza. Dispergirana faza ima barem jednu koloidnu dimenziju, reda veličine između nanometra i mikrometra. Koloidne čestice se često nazivaju nanočesticama. Koloidni se sustavi najčešće dijele prema agregacijskom stanju dispergirane faze i disperznog sredstva. Najčešće proučavani koloidni sustavi su čestice čvrste tvari dispergirane u tekućini, odnosno suspenzije.<sup>2</sup>

Koloidne čestice raspršuju svjetlost. Raspršenje svjetlosti je fizikalni fenomen u kojem elektromagnetsko zračenje mijenja svoju putanju zbog lokalizirane neujednačenosti medija kroz koji prolazi. U suspenzijama uzrok neujednačenosti medija su dispergirane čestice. Raspršena svjetlost u sebi nosi informacije o veličini, obliku i površinskom naboju koloidnih čestica. Za karakterizaciju koloidnih sustava koristi se laserska svjetlost valne duljine između 1 i 1000 nm.<sup>2,3</sup>

Otapanje silike događa se pucanjem Si-O-Si veze na površini i nastajanjem Si-O-H veza. Otapanjem nastaje hidratizirana amorfn silika ( $\text{SiO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ ), a završni produkt, silikatna kiselina,  $\text{H}_4\text{SiO}_4$ , je maksimalno hidratizirani oblik te se može zapisati kao  $\text{SiO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ . Stvarni mehanizam otapanja silike je puno složeniji. Na brzinu otapanja silike utječu dva čimbenika. Prvi je kemijski čimbenik zbog kojeg otapanje silike ovisi o koncentraciji kemijskih vrsta koje

sudjeluju u reakcijama otapanja. Drugi čimbenik je elektrokemijski, uslijed kojeg otapanje ovisi o površinskom potencijalu koloidnih čestica silike.<sup>4,5</sup>

Cilj ovog diplomskog rada je pratiti proces otapanja koloidnih čestica amorfne silike u vodenoj suspenziji pri različitim pH vrijednostima i povezati proces otapanja s površinskim svojstvima silike. Određena je točka nul-naboja i izoelektrična točka čestica koloidne silike u svrhu karakterizacije površine silike. Proces otapanja čestica silike praćen je kroz razdoblje od tri tjedna. Veličina čestica silike praćena je metodama statičkog i dinamičkog raspršenja svjetlosti. Elektrokinetički potencijal čestica silike praćen je elektroforetski. Kombiniranom staklenom elektrodom praćena je pH vrijednost suspenzija koloidne silike. Množina otopljene silike praćena je metodom ICP-MS. Dobiveni podaci uspoređeni su s prethodno postavljenim modelom koji opisuje proces otapanja silike.

## § 2. LITERATURNI PREGLED

### 2.1. Silicijev dioksid

Silicijev dioksid je najrasprostranjeniji kemijski spoj u Zemljinoj kori.<sup>1</sup> Nalazi se u obliku silikatnih stijena. Silika je sinonim za kemijski spoj silicijev dioksid. Silika i silikatne strukture karakterizirane su tetraedarskom jediničnom ćelijom  $\text{SiO}_4$ , s četiri kisikova aniona na vrhovima tetraedra i silicijevim kationom u sredini. Si-O veza je najstabilnija Si-X veza, s duljinom veze od oko 0,16 nm što je značajno manje od zbroja kovalentnog radijusa silicijeva i kisikova atoma (0,191 nm).<sup>1</sup>

Silika ima više polimorfa nego većina spojeva.<sup>1</sup> Ovisno o polimorfu može biti kristalne ili amorfne strukture. Kvarc, tridimit, kristobalit, koezit i stishovit su kristalni polimorfi, a opal i lešateljrit su amorfni polimorfi silike koje se mogu naći u prirodi. Mnogi polimorfi silike dobiveni su i sintetski, uključujući i lančane strukture te dvodimenzionalne površine debljine jednog atoma. Kristalni polimorfi silike karakterizirani su brojem  $\text{SiO}_2$  skupina po volumenu, ali i prema adsorpcijskim svojstvima u klatrate silike i zeosile. Klatrati silike imaju u strukturi pore koje pospješuju adsorpciju.<sup>1</sup>

Površina silike sastavljena je od hidrofilnih  $\equiv\text{SiOH}$  hidroksilnih skupina (simbol  $\equiv$  označava atom vezan na površinu). Silikatne površine reagiraju s vodom u dva kompetitivna procesa, procesom adsorpcije i procesom kemijskog otapanja. Hidroksilni krajevi površine vežu vodu i ione vodikovim vezama, što može rezultirati orijentacijom vodenih dipola uz površinu, odnosno stvaranjem stabilnog površinskog sloja. Proces kemijskog otapanja je posljedica napada nukleofila, bilo vode, bilo hidroksidnog iona na površinu silike, dolazi do pucanja Si-O-Si veze, a nastaje hidratizirana koloidne silike ( $\text{SiO}_2 \cdot n \text{H}_2\text{O}$ ), koja se dalje otapa do potpuno hidroliziranog produkta, silikatne kiseline  $\text{H}_4\text{SiO}_4$ . Koji će proces prevladati ovisi o poroznosti, veličini čestica, polimorfnom obliku silike te o pH vrijednosti suspenzije silike.<sup>6</sup>



Promjena pH vrijednosti mijenja naboj površinskih skupina, utječe na mehanizam i brzinu otapanja silike te mijenja brzinu asocijacije protuiona, zato što se promjenom pH vrijednosti mijenja stupanj protoniranosti površinskih  $\equiv\text{SiOH}$  hidroksilnih skupina silike.<sup>6</sup>

## 2.2. Koloidni sustavi

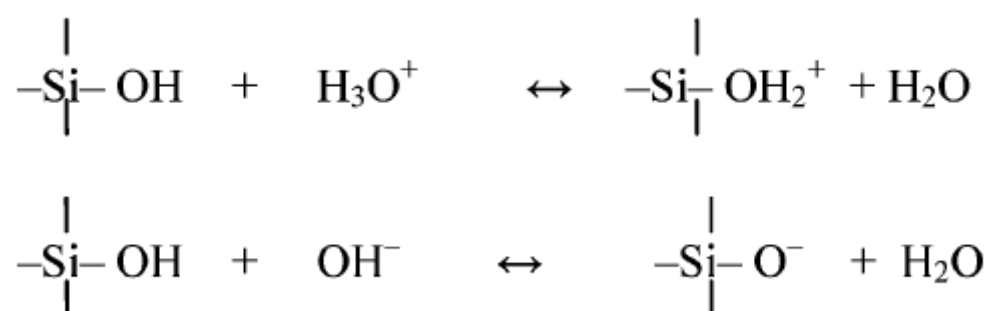
Koloidni sustavi su heterogene smjese koje se sastoje od najmanje dvije faze pri kojemu je jedna faza disperzno sredstvo (homogeni medij) u kojem je raspršena dispergirana faza. Dispergirana faza ima barem jednu koloidnu dimenziju, reda veličine između nanometra i mikrometra. Ovisno o broju koloidnih dimenzija dispergirane faze razlikujemo filmove ili međupovršine s jednom koloidnom dimenzijom, koloidne niti ili štapiće s dvije koloidne dimenzije, te koloidne čestice s tri koloidne dimenzije. Koloidne čestice se često nazivaju nanočesticama.<sup>2</sup>

Koloidni se sustavi najčešće dijele prema agregacijskom stanju dispergirane faze i disperznog sredstva. Svi plinovi se miješaju na način da nastaju homogene smjese, što znači da koloidni sustav ne može nastati ako su i dispergirana faza i disperzno sredstvo u plinovitom agregacijskom stanju. Sve ostale kombinacije agregacijskih stanja dispergirane faze i disperznog sredstva mogu dati koloidni sustav. Danas najčešće proučavani koloidni sustavi su čestice čvrste tvari dispergirane u tekućini, odnosno suspenzije.<sup>2</sup>

Koloidne sustave razlikujemo i prema disperzivnosti. Disperzivnost je mjera neuniformnosti dispergirane faze. Koloidne sustave gdje su čestice dispergirane faze istih dimenzija nazivamo monodisperznim sustavima, dok se u polidisperznim koloidnim sustavima pojavljuju čestice različitih veličina.<sup>2</sup> Ovisno o metodi karakterizacije koloidnog sustava disperzivnost se izražava na različit način. U metodi dinamičkog raspršenja svjetlosti disperzivnost je izražena kao broj između 0 i 1, u kojem 0 odgovara sustavu gdje su sve čestice jednake veličine, a 1 sustavu gdje su sve čestice različite veličine.<sup>7</sup>

### 2.2.1. Električna nabijenost površine koloidnih čestica

Kretanje nabijenih čestica u električnom polju i vezanje iona iz otopine na površinu posljedica su električne nabijenosti površine koloidnih čestica. U suspenzijama u kojima su čvrste koloidne čestice dispergirane u tekućini nosioci električnog naboja su ioni. Mehanizmi električnog nabijanja površine koloidnih čestica u suspenzijama su ionizacija (disocijacija i asocijacija iona s površine koloidne čestice), vezanje iona na površinu koloidne čestice (adsorpcija) te otapanje i kristalizacija koloidne čestice.<sup>2</sup>



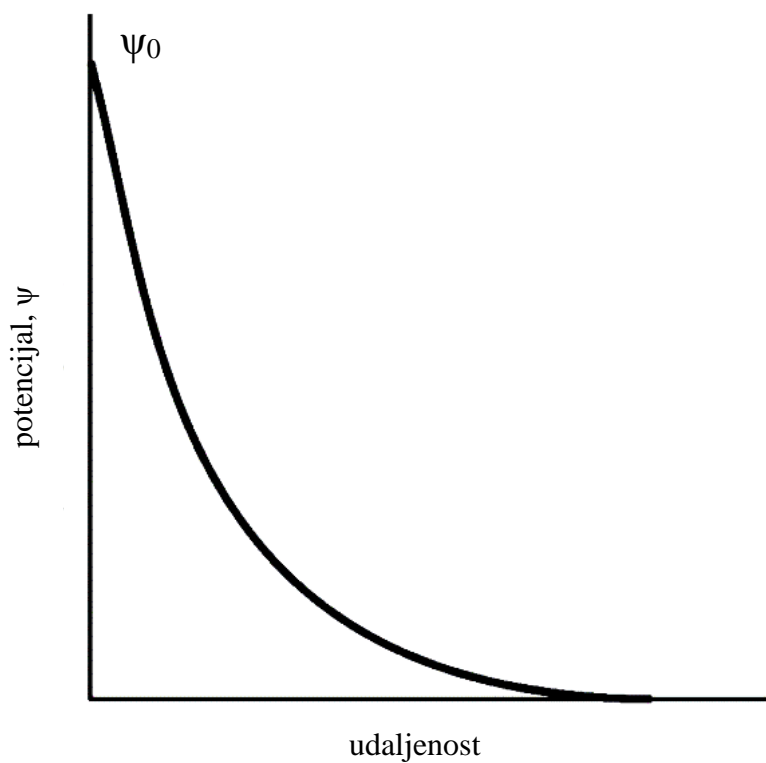
Slika 2.1. Proces ionizacije na površini čestice silike dispergirane u vodi. Preuzeto i prilagođeno prema ref. 6

Disocijacija i asocijacija iona na površinu dovode do nastajanja lokalnih naboja na površini koloidne čestice. Ionizacijske reakcije su reverzibilne, a ravnotežno stanje ovisi o pH vrijednosti otopine. Iz reakcija prikazanih na slici 2.1 vidljivo je kako će u kiseloj sredini prevladavati  $\equiv\text{SiOH}_2^+$ , a u lužnatoj sredini će prevladavati  $\equiv\text{SiO}^-$  površinska skupina na koloidnim česticama silike. Slijedi da postoji određena pH vrijednost otopine pri kojoj će broj negativnih i pozitivnih nabijenih površinskih skupina biti jednak. Ukupni električni naboj na površini čestice tada je nula, a pH vrijednost pri kojoj je postignut taj uvjet naziva se točka nul-naboja (eng. *pzc. point of zero charge*),  $\text{pH}_{\text{pzc}}$ .<sup>2</sup>

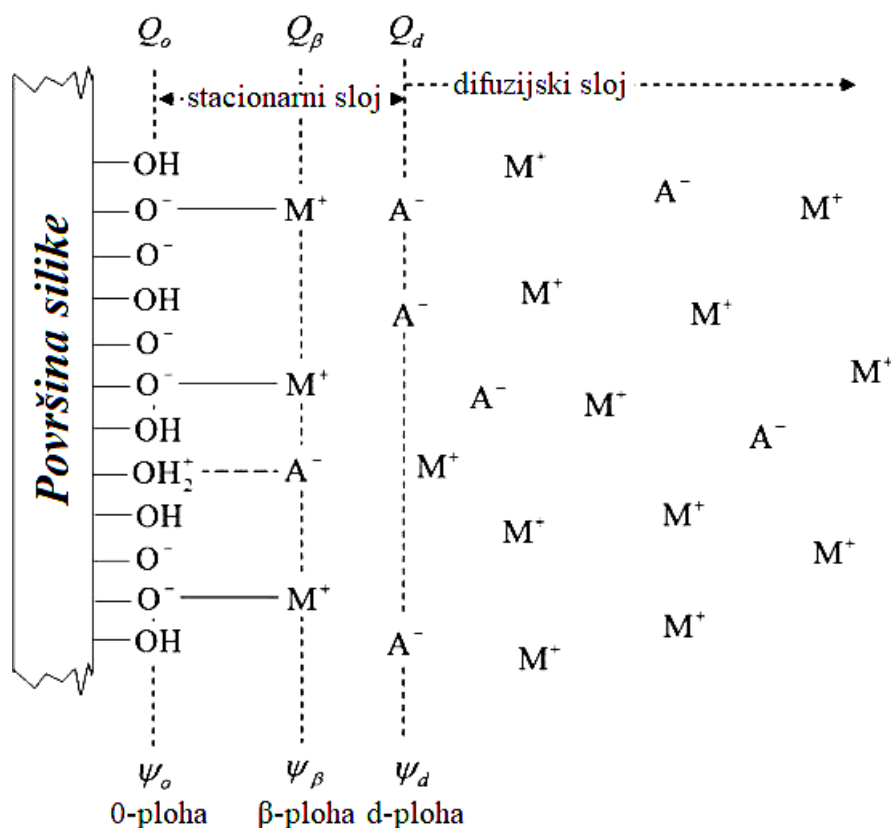
### 2.2.2. Električni međupovršinski sloj

Ako je površina koloidne čestice električki nabijena, ioni suprotnog naboja, protuioni, će pod djelovanjem elektrostatskih privlačnih sila biti raspodijeljeni u tekućoj fazi u blizini površine. Ioni u električnom međupovršinskom sloju su adsorbirani uz nabijenu površinu koloidne čestice, ali i asociirani, odnosno vezani neposredno za adsorbirane ione. Debljina električnog

međupovršinskog sloja definira se kao udaljenost od nabijene površine gdje se postiže elektroneutralnost (slika 2.2).



Slika 2.2. Ovisnost električnog potencijala o udaljenosti od nabijene površine. Preuzeto iz ref. 2



Slika 2.3. Model električnog trosloja.  $M^+$  predstavlja otopljene katione, a  $A^-$  otopljene anione.

Preuzeto i prilagođeno prema ref. 8

Za opisivanje električnog međupovršinskog sloja oksid/elektrolit najčešće se koristi model električnog trosloja (slika 2.3). Model električnog trosloja definira tri plohe:

- 0-ploha na kojoj se nalaze nabijene površinske skupine na koje se vežu potencijal-odredbeni ioni (za slučaj oksida to su  $H^+$  i  $OH^-$  ioni). Pripadni naboj 0-plohe je  $Q_0$ , a električni potencijal 0-plohe je  $\Psi_0$ .
- $\beta$ -ploha, koja nastaje asocijacijom protuiona na površinu s nabojem  $Q_\beta$  i potencijalom  $\Psi_\beta$ .
- d-ploha, koja predstavlja početak difuznog sloja s nabojem  $Q_d$  i potencijalom  $\Psi_d$ .<sup>8</sup>

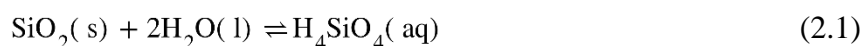
Dodatno se uvodi s-ploha (elektrokinetička klizna ploha) koja se nalazi na nekoj udaljenosti od površine čestice, ali unutar difuznog sloja. Definirana je kao granica između pokretnog i stacionarnog dijela difuznog sloja. Prilikom gibanja nabijene čestice dio otopine se giba zajedno s česticom (pokretni sloj). Potencijal na s-plohi,  $\zeta$ -potencijal (elektrokinetički

potencijal) predstavlja otpor kidanju nabijenih slojeva oko čestice, a ima karakterističnu vrijednost za neki sustav.<sup>2</sup>

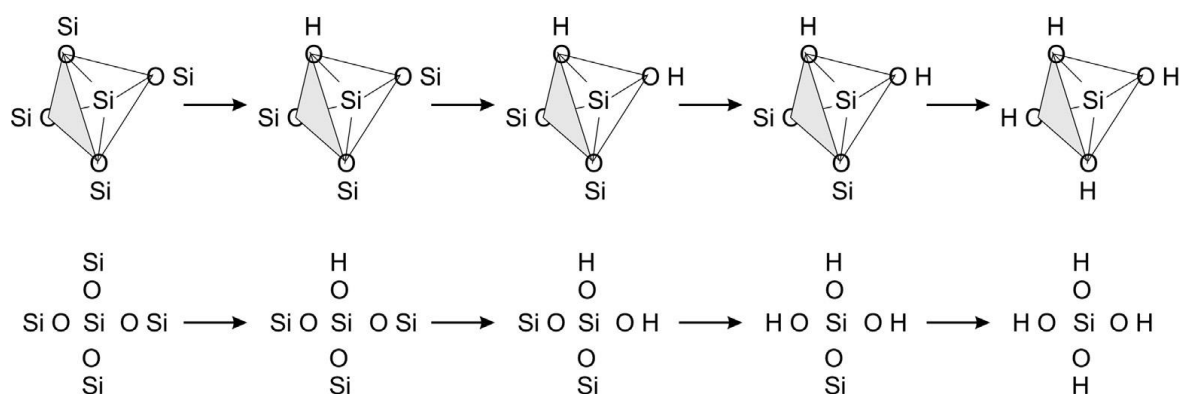
Ako se koloidna čestica ne giba u vanjskom električnom polju, slijedi da je iznos elektrokinetičkog potencijala  $\zeta = 0$ . Vrijednost pH pri kojoj je postignut taj uvjet nazivamo izoelektrična točka, (eng. *iep, isoelectric point*),  $\text{pH}_{\text{iep}}$ .<sup>2</sup> Izoelektrična točka je iste vrijednosti kao i točka nul-naboja ako nema adsorpcije iona drugih od potencijal-odredbenih iona. Ako postoje nositelji naboja u otopini, točka nul-naboja nema istu vrijednost kao i izoelektrična točka.<sup>9</sup>

### 2.3. Kinetika otapanja koloidnih čestica silike

Dva su moguća rezultata otapanja silike. Prvi rezultat otapanja silike je potpuni raspad tetraedarske silikatne strukture. Drugi rezultat je otpuštanje silikatnog kationa s površine. Za potpuni raspad tetraedarske strukture potrebni su ekstremni uvjeti, pa je razumno pretpostaviti da se otapanje silike pri uobičajenim eksperimentalnim uvjetima odvija isključivo uz očuvanje tetraedarske strukture silikata. Ukupna kemijska jednažba otapanja silike u vodi je:



Stvarni mehanizam otapanja silike je puno složeniji. Poznato je da se otapanje događa pucanjem Si-O-Si veze na površini silike pri čemu nastaje Si-O-H veza. Otapanjem nastaje hidratizirana amorfna silika ( $\text{SiO}_2 \cdot n \text{H}_2\text{O}$ ), a završni produkt, silikatna kiselina  $\text{H}_4\text{SiO}_4$ , može se prikazati kao maksimalno hidratizirani oblik,  $\text{SiO}_2 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$ .<sup>4</sup>

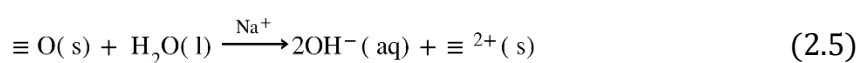
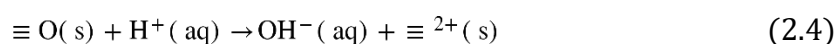
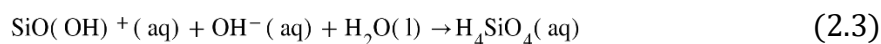
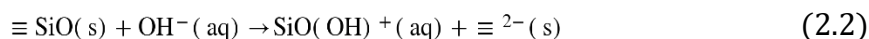


Slika 2.4. Koraci otapanja silike u vodi uz očuvanje tetraedarske strukture. Preuzeto i prilagođeno prema ref. 4

Na slici 2.4 grafički je prikazan proces otapanja kvarca preko postupne zamjene Si-O-Si veze s Si-O-H vezom. Topljivost amorfne silike u vodi pri 25 °C i atmosferskom tlaku izmjerena je kolorimetrijskim<sup>9</sup> praćenjem koncentracije silicija i iznosi  $s = 115 \text{ mg dm}^{-3}$ .<sup>11</sup> Daljnjim otapanjem silike nastaje prezasićena otopina silikatne kiseline te se višak silikatne kiseline ili adsorbira na površinu čestica silike ili kristalizira u nove koloidne čestice amorfne silike. Dosezanje uvjeta gdje se otapanje silike efektivno zaustavlja uslijed nastajanja amorfne silike je iznimno sporo pri 25 °C i atmosferskom tlaku. Razlog tomu je stohastički proces nukleacije silikatne kiseline, pa je očekivani rezultat adsorpcija silikatne kiseline na površinu koloidnih čestica silike i nastajanje prezasićene otopine silikatne kiseline, gdje je koncentracija silikatne kiseline između četiri i 50 puta veća od topljivosti silikatne kiseline u otopinama gdje ne postoje nukleacijski centri za stvaranje amorfne silike.<sup>11</sup>

Otapanje silikata se klasificira kao kongruentno i inkongruentno. Kongruentno otapanje je otapanje pri kojem ne dolazi do nastajanja dodatnih čvrstih faza na površini, dok se kod inkongruentnog otapanja stvaraju nove čvrste faze na površini. Definicija inkongruentnog otapanja implicira nastajanje „ispražnjene“ površine, odnosno nerazmjernu množinu kationskih ili anionskih praznina na nekom dijelu površine, što definira novonastalu čvrstu fazu. Drugim riječima jedini način stvaranja nove čvrste faze na površini silike dolazi u slučaju nestehiometrijskog otapanja, koje je definirano odlaskom kationa ili aniona iz kristalne rešetke u nestehiometrijskom omjeru. Takvo se otapanje događa u početnim koracima otapanja i nastavlja se do nekog trenutka kada se dolazi do stacionarnog stanja, odnosno kongruentnog otapanja. Jedini način da ne dođe do nastajanja nove faze prilikom otapanja je da se kationi i

anioni otpuštaju s površine u stehiometrijskom omjeru, zbog toga kongruentno otapanje možemo zvati i stehiometrijsko otapanje.<sup>4</sup>



Jednadžbama 2.2 – 2.5 prikazane su kemijske reakcije otapanja koloidnih čestica silike. Prilikom otapanja silike iz kristalne rešetke oslobađaju se kationi i anioni koji prolaze kroz difuzijski sloj do ostatka otopine. Otpuštanjem silicija s površine silike u obliku kationa,  $\text{SiO}(\text{OH})^{+}$ , na površini silike nastaje negativno nabijena praznina, odnosno anionska praznina,  $\equiv^{2-}$ . Otpuštanjem kisika s površine silike u obliku aniona,  $\text{OH}^{-}$ , na površini silike nastaje pozitivno nabijena praznina, odnosno kationska praznina  $\equiv^{2+}$ . Otpuštanje aniona iz kristalne rešetke događa se preko dva paralelna procesa (jednadžbe 2.4 i 2.5). Natrijevi ioni i ioni slični natrijevom (npr. kalijevi i litijevi ioni) imaju katalitički učinak na reakciju otpuštanja aniona iz kristalne rešetke.<sup>5,12</sup> Zbog nastalih nabijenih praznina dolazi do promjene površinskog potencijala, dakle mijenja se i  $\zeta$ -potencijal.<sup>4,5</sup>

Otpuštanjem kationa povećava se koncentracija otopljene silike. Brzina kemijske reakcije otapanja silike vezana je uz brzinu otpuštanja kationa s površine:

$$r_{\text{C}} = \frac{dn(\text{Si})}{dt} \frac{l}{A} \quad (2.6)$$

gdje je  $n(\text{Si})$  množina otopljenog silicija,  $t$  je vrijeme otapanja, a  $A$  je ukupna površina dispergiranih čestica silike.

Na brzinu otpuštanja kationa,  $r_C$ , i aniona,  $r_A$ , s površine silike utječu dva čimbenika. Prvi je kemijski čimbenik zbog kojeg otapanje silike ovisi o koncentraciji kemijskih vrsta koje sudjeluju u reakcijama otapanja silike. Drugi čimbenik je elektrokemijski, uslijed kojeg otapanje ovisi o površinskom potencijalu koloidnih čestica. Uzimajući u obzir i površinski potencijal, moguće je izraziti brzinu otpuštanja kationa iz kristalne rešetke (odnosno nastajanje negativno nabijenih praznina na površini silike) iz jednadžbe (2.2):

$$r_C = k_C [\text{OH}^-] e^{-\frac{F \Delta \Psi_0}{2RT}} \quad (2.7)$$

Analogno, brzina otpuštanja aniona iz kristalne rešetke (odnosno nastanak pozitivno nabijenih praznina na površini silike) može se izraziti iz jednadžbi (2.4) i (2.5):

$$r_A = k_{A,1} [\text{H}^+] e^{-\frac{F \Delta \Psi_0}{2RT}} + k_{A,2} [\text{Na}^+] e^{-\frac{F \Delta \Psi_0}{2RT}} \quad (2.8)$$

Gdje  $k$  predstavlja konstantu brzine reakcije,  $F$  je Faradayeva konstanta,  $R$  je opća plinska konstanta,  $T$  je temperatura.  $\Delta \Psi_0$  je promjena površinskog potencijala zbog nastanka nabijenih praznina.

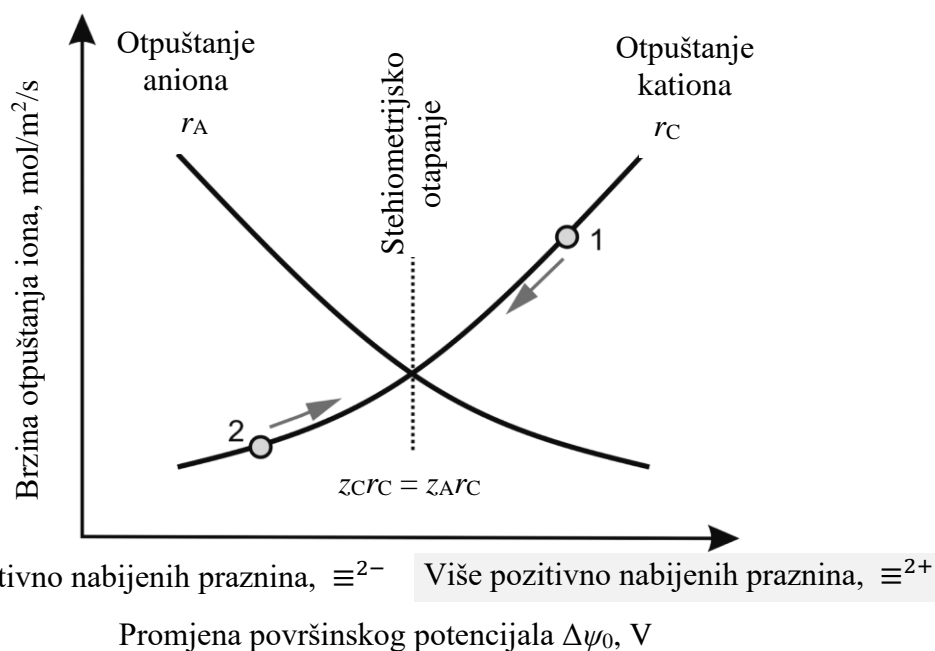
Negativno nabijena površina će odbijati anione i privlačiti katione. Pozitivno nabijena površina će odbijati katione i privlačiti anione. Ako površina postaje pozitivnije nabijena uslijed nastanka kationskih praznina ubrzati će se odlazak kationa i usporiti odlazak aniona, a ako površina postaje negativnije nabijena ubrzati će se odlazak aniona i usporiti odlazak kationa. Na ovaj način elektrokemijski se regulira otapanje. U početku dolazi do nestehiometrijskog otapanja, odnosno brzine otpuštanja kationa i aniona su različite. Vremenom sustav dolazi u stacionarno stanje, odnosno dolazi do stehiometrijskog otapanja, gdje su brzine otpuštanja kationa i aniona jednake. Brzine nastajanja nabijenih praznina prilikom stehiometrijskog otapanja su takve da ne dolazi do promjene površinskog naboja, što znači da se  $\zeta$ -potencijal prestaje mijenjati.<sup>5</sup> Promjenu površinskog potencijala s vremenom opisuje jednadžba:

$$\frac{d \Delta \Psi_0}{dt} = \frac{2F}{C_d} (r_A - r_C) \quad (2.9)$$



Gdje je  $C_d$  električni kapacitet Sternovog dvosloja, a broj dva se pojavljuje u brojniku zato što praznine nastale odlaskom iona iz kristalne rešetke nose dva jedinična naboja.<sup>5</sup> Uvrštavanjem jednadžbi (2.7) i (2.8) u jednadžbu (2.9) dobiva se:

$$\frac{d\Delta\psi_0}{dt} = \frac{2F}{C_d} e^{-\frac{F\Delta\psi_0}{2RT}} (k_{A,1}[H^+] + k_{A,2}[Na^+]) - \frac{2F}{C_d} e^{\frac{F\Delta\psi_0}{2RT}} k_C[OH^-] \quad (2.10)$$



Slika 2.5. Brzine otpuštanja kationa i aniona s površine čvrste tvari u ovisnosti o promjeni površinskog potencijala.  $z$  je nabojni broj praznina. Preuzeto i prilagođeno prema ref. 5

Sjecište krivulja brzine otpuštanja iona s površine silike u ovisnosti o promjeni površinskog potencijala zbog nastajanja nabijenih praznina na površini silike na slici 2.5 prikazuje uvjete potrebne za stehiometrijsko otapanje. Ako je površinski potencijal na početku reakcije veći od površinskog potencijala potrebnog za stehiometrijsko otapanje, brzina otpuštanja kationa biti će veća od brzine otpuštanja aniona, te će se zbog toga površinski potencijal smanjivati. Smanjenje površinskog potencijala usporava otpuštanje kationa, a ubrzava otpuštanje aniona. U slučaju gdje je površinski potencijal manji od potrebnog za stehiometrijsko otapanje, površinski potencijal će se povećavati, kao i brzina otpuštanja kationa, a brzina otpuštanja aniona će se smanjivati. U oba slučaja do promjene potencijala i promjene brzina otpuštanja iona prestaje prilikom dolaska do stacionarnog stanja, odnosno stehiometrijskog otapanja.<sup>5</sup>

Otapanjem koloidnih čestica silike dolazi do promjene koncentracije otopljenog silicija u disperznom sredstvu. Promjena koncentracije otopljenog silicija u disperznom sredstvu ovisi o brzini odlaska kationa iz kristalne rešetke silike (jednadžba 2.2):

$$\frac{d[\text{Si}]}{dt} = \frac{A}{V} r_c = \frac{A}{V} k_c [\text{OH}^-] e^{\frac{F \Delta \Psi_0}{2RT}} \quad (2.11)$$

Gdje je  $A$  ukupna površina suspendiranih koloidnih čestica silike, a  $V$  je volumen suspenzije silike.

Jednadžbe (2.10) i (2.11) opisuju otapanje koloidnih čestica silike. U stacionarnom stanju otapanja silike površinski potencijal silike se ne mijenja. Iz jednadžbe (2.11) vidljivo je da koncentracija otopljenog silicija u disperznom sredstvu linearno ovisi o vremenu u stacionarnom stanju otapanja silike uz aproksimaciju da su konstanta brzina otpuštanja kationa s površine,  $k_+$ , i koncentracija hidroksidnog iona stalne. Za vrijeme nestehiometrijskog otapanja silike, površinski se potencijal mijenja što opisuje jednadžba (2.10), a koncentracija silicija u disperznom sredstvu nelinearno ovisi o vremenu.

Rimstidt, Zhang i Zhu<sup>13</sup> su na temelju 215 eksperimenata odredili empirijsku jednadžbu za brzinu otpuštanja kationa s površine amorfnе silike.

$$r_c / \text{mol m}^{-2} \text{ s}^{-1} = 14,62 e^{-\frac{77400}{RT}} + 1,73 \times 10^{-6} e^{-\frac{77700}{RT}} [\text{Na}^+]^{0,490} [\text{OH}^-]^{0,377} \quad (2.12)$$

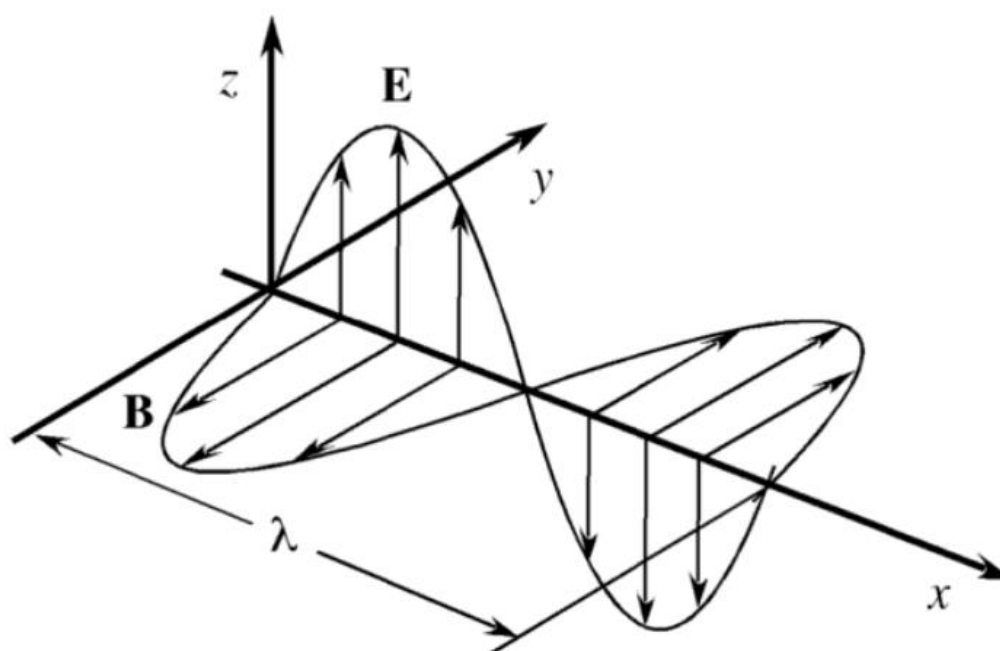
gdje je  $T$  temperatura, a  $R$  opća plinska konstanta.

## 2.4. Raspršenje svjetlosti

Elektromagnetski val je titranje električnog i magnetskog polja kroz prostor koje putuje brzinom svjetlosti. Oba polja titraju na međusobno okomitim ravninama. Elektromagnetski valovi definirani su frekvencijom titranja, odnosno valnom duljinom. Vidljiva svjetlost je elektromagnetski val s valnom duljinom između 400 i 800 nm.

Sunce je glavni izvor elektromagnetskog zračenja na Zemlji. Sunce emitira elektromagnetske valove različitih valnih duljina koji titraju u različitim ravninama okomitim na smjer putanje zračenja. Takvo zračenje zovemo polikromatsko i nepolarizirano.<sup>2</sup>

Laseri su izvor koherentnog i linearno polariziranog zračenja (slika 2.6). Linearno polarizirano zračenje je ono zračenje u kojemu električno i magnetno polje titraju u samo jednoj ravnini, koja se zove ravnina polarizacije. Koherentno zračenje je takvo zračenje gdje se faza elektromagnetskog vala ne mijenja u vremenu i prostoru u odnosu na ostale elektromagnetske valove.<sup>2</sup>



Slika 2.6. Monokromatski elektromagnetski val s valnom duljinom  $\lambda$ , linearno polariziran duž z-osi. E označava električno polje, a B označava magnetno polje. Preuzeto iz ref. 2

Ako lasersko svjetlo putuje kroz suspenziju koloidnih čestica dio svjetlosti će biti propušten (transmitiran) kroz disperzno sredstvo. Drugi dio svjetlosti će se apsorbirati ako je neki dio koloidnog sustava spektrofotometrijski aktivan. Treći dio svjetlosti će se raspršiti na česticama dispergirane faze.<sup>2</sup>

Raspršenje svjetlosti je fizikalni fenomen u kojem elektromagnetsko zračenje mijenja svoju putanju zbog lokalizirane neujednačenosti medija kroz koji prolazi. Uzrok neujednačenosti medija u suspenzijama su dispergirane čestice. Kada čestica ne apsorbira zračenje valna duljina upadne svjetlosti jednaka je valnoj duljini raspršene svjetlosti. Takvo raspršenje zovemo elastično raspršenje i ono je karakteristično za koloidne sustave zbog omjera valne duljine vidljive svjetlosti s veličinom koloidnih čestica.

Intenzitet raspršene svjetlosti raste što je veći omjer indeksa loma dispergirane faze i disperznog sredstva. Maksimum raspršene svjetlosti je u ravnini okomitoj na ravninu polarizacije, odnosno na x-y ravninu prikazanu na slici 2.6. Intenzitet raspršenog zračenja ovisi o valnoj duljini zračenja, što je manja valna duljina to se svjetlost više raspršuje. Složeniji modeli koji opisuju raspršenje svjetlosti uključuju rješenja Maxwellovih jednadžbi za raspršenje svjetlosti na česticama, a adekvatno opisuju raspršenje svjetlosti valne duljine koje je reda veličine koloidnih čestica.<sup>2</sup>

Raspršena svjetlost u sebi nosi informacije o veličini i obliku koloidnih čestica u koloidnom sustavu kroz koji prolazi. Za karakterizaciju koloidnih sustava koristi se lasersko svjetlo valne duljine između 1 i 1000 nm. Najčešće se radi o He-Ne laseru i Ar laseru. Postoje dvije metode koje koriste raspršenje svjetlosti za dobivanje informacija o veličini i obliku koloidnih čestica, a to su dinamičko raspršenje svjetlosti (DLS, *dynamic light scattering*) i statičko raspršenje svjetlosti (SLS, *static light scattering*).<sup>3</sup>

#### 2.4.1. Dinamičko raspršenje svjetlosti

Metoda dinamičkog raspršenja svjetlosti koristi se za mjerenje disperzivnosti koloidnog sustava i veličine koloidnih čestica. U metodi dinamičkog raspršenja svjetlosti, difuzno gibanje dispergiranih čestica uzrokuje promjenu intenziteta raspršene svjetlosti u ovisnosti o vremenu. Raspršena svjetlost se detektira i analizira autokorelatorom da bi se dobila autokorelacijska

funkcija  $n$ -tog reda ( $g^{(n)}(t)$ ). Za monodisperzne sferne čestice koje su puno manje od valne duljine upadne svjetlosti normalizirana autokorelacijska funkcija prvog reda je:

$$g^{(1)}(t) = e^{-Dq^2t} \quad (2.11)$$

gdje je  $t$  vrijeme mjerenja, a parametar  $q$  iznosi:

$$q = \frac{4\pi n}{\lambda_0} \sin\left(\frac{\theta}{2}\right) \quad (2.12)$$

gdje je  $n$  refraktivni indeks disperznog sredstva,  $\lambda_0$  je valna duljina upadne svjetlosti, a  $\theta$  je kut raspršenja svjetlosti. U jednadžbi (2.11) jedina preostala nepoznanica je  $D$ , a radi se o difuzijskom koeficijentu iz kojeg se izračuna hidrodinamički radijus čestice  $r_h$ , koristeći Einstein-Stokesovu jednadžbu:

$$r_h = \frac{k_B T}{6\pi\eta D} \quad (2.13)$$

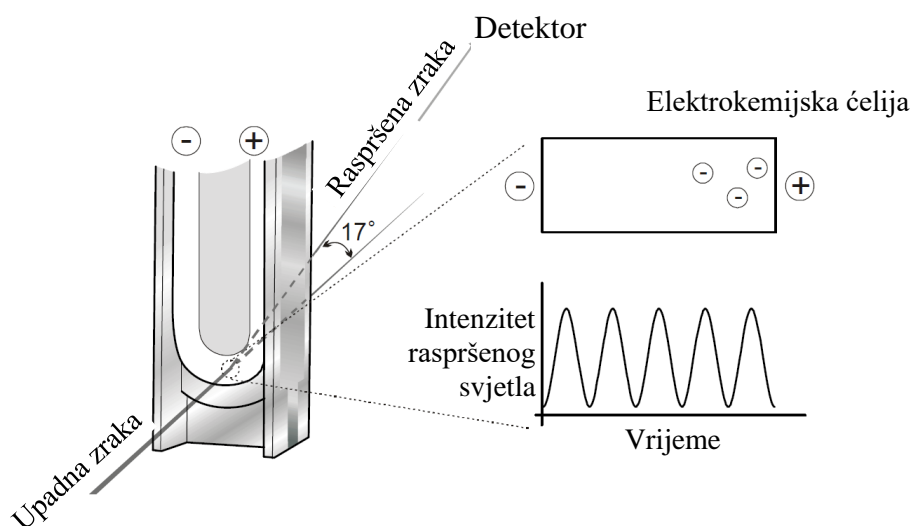
u kojoj je  $T$  temperatura, a  $\eta$  dinamička viskoznost disperznog sredstva. Za polidisperzne sustave i sustave u kojima je veličina čestica slična valnoj duljini upadne svjetlosti ukupna autokorelacijska funkcija je linearna kombinacija autokorelacijskih funkcija koje odgovaraju pojedinim veličinama čestica, a mijenja se i interpretacija difuzijskog koeficijenta  $D$ , račun postaje složen, pa se koriste programi koji numerički rješavaju ukupnu korelacijsku funkciju.<sup>3</sup>

Rezultati mjerenja veličina čestica DLS metodom prikazuju se kao prosječni promjer čestice (eng. *cumulants mean*),  $d_{eff}$ , koji se računa iz prva tri člana polinomne regresije logaritma ukupne autokorelacijske funkcije. U slučaju sfernog monodisperznog uzorka, prosječni promjer čestice odgovara hidrodinamičkom promjeru čestice (jednadžbe 2.11 – 2.13). Autokorelacijska funkcija računa se iz intenziteta signala. Zbog toga se vrijednosti prosječnog promjera čestica uzorka koji nije monodisperzan i sferičan ne mogu uspoređivati s promjerom čestica dobivenim drugim metodama, nego samo s DLS mjerenjima na istom uređaju (zato što svaki uređaj ima različite autokorelacijske funkcije) u istom disperznom mediju.<sup>14</sup>

### 2.4.2. Elektroforeza

Elektroforeza je gibanje električki nabijenih dispergiranih čestica kroz fluid pod utjecajem vanjskog električnog polja, a najčešće se koristi za razdvajanje makromolekula na temelju različite veličine i naboja. Kada vanjsko električno polje djeluje na električki nabijene koloidne čestice, one se gibaju prema elektrodi suprotnog naboja. Viskoznost elektrolita pružati će otpor gibanju čestica te će se čestice gibati konstantnom brzinom  $v_E$ .<sup>15</sup>

Mjerenja DLS metodom temelje se na promjeni intenziteta raspršenog svjetla zbog difuznog gibanja dispergiranih čestica. Gibanje čestica uslijed djelovanja električnog polja također mijenja intenzitet raspršenog svjetla. Frekvencija intenziteta raspršenog svjetla proporcionalna je brzini čestica,  $v_E$ . Metoda mjerenja brzine čestice u ovisnosti o frekvenciji intenziteta raspršenog svjetla zove se laserska dopplerska velocimetrija (slika 2.7).<sup>14</sup>



Slika 2.7. Mjerenje brzine koloidnih čestica u električnom polju laserskom dopplerskom velocimetrijom. Preuzeto i prilagođeno prema ref. 14

Uz poznatu brzinu čestice,  $v_E$ , i iznos vanjskog električnog polja,  $E$ , može se izračunati električna mobilnost čestice,  $\mu$ :

$$\mu = \frac{v_E}{E} \quad (2.14)$$

Ovisno o bezdimenzijskom parametru  $\kappa r$ , gdje je  $\kappa$  obrnuto proporcionalna debljina električnog međusloja, a  $r$  radijus čestice, koriste se različite aproksimacije kako bi se iz električne mobilnosti čestice izračunao elektrokinetički  $\zeta$ -potencijal. Parametar  $\kappa r$  predstavlja omjer radijusa čestice i debljine električnog međusloja.<sup>15</sup>

Omjer  $\kappa r \gg 1$  vrijedi kada je dimenzija čestice mnogo veća od debljine električnog međusloja i koristi se aproksimacija da je čestica ravna ploha, jednadžba Smoluchowskog:

$$\zeta = \frac{\mu\eta}{\varepsilon} \quad (2.15)$$

Omjer  $\kappa r \ll 1$  vrijedi kada je dimenzija čestice mnogo manja od debljine električnog međusloja i koristi se aproksimacija da je čestica točka, Hückelova jednadžba:

$$\zeta = \frac{3}{2} \frac{\mu\eta}{\varepsilon} \quad (2.16)$$

gdje je  $\zeta$  elektrokinetički potencijal,  $\eta$  je viskoznost disperznog sredstva, a  $\varepsilon$  je apsolutna permitivnost sustava.<sup>15</sup>

Za sustave gdje ne vrijede aproksimacije točke i plohe koristi se numerička Henryeva jednadžba ( $f(\kappa r)$ ) za određivanje faktora kojim se množi izraz s desne strane u jednadžbi za određivanje elektrokinetičkog potencijala<sup>16</sup>:

$$\zeta = f(\kappa r) \frac{\mu\eta}{\varepsilon} \quad (2.17)$$

### 2.4.3. Statičko raspršenje svjetlosti

Metoda statičkog raspršenja svjetlosti koristi se za mjerenje veličine koloidnih čestica. U metodi statičkog raspršenja svjetlosti mjeri se prosječni intenzitet raspršene svjetlosti pri više kutova. Potrebno je snimiti signal disperznog sredstva, pozadinski signal, te ga oduzeti od izmjerenog signala suspenzije kako bi se dobile kvantitativne informacije o dispergiranoj fazi. Distribucija intenziteta svjetlosti normalizira se koristeći parametre karakteristične za

instrument kojim su mjereni intenziteti svjetlosti kako bi se dobio Rayleighev omjer,  $R_S(q)$ . Za razrijeđene suspenzije vrijedi:

$$\frac{K_\gamma}{R_S(q)} = \frac{1}{P(q) \langle M \rangle_w} + 2B\gamma \quad (2.18)$$

gdje je  $\gamma$  masena koncentracija dispergirane faze,  $B$  je drugi virialni koeficijent, koji opisuje interakciju čestice s drugom česticom, a parametar  $K$  je:

$$K = \frac{4\pi^2 n^2 \left( \frac{dn}{d\gamma} \right)^2}{N_A \lambda_0^4} \quad (2.19)$$

gdje je  $\lambda_0$  valna duljina upadne svjetlosti,  $N_A$  je Avogadrov broj,  $n$  je refraktivni indeks disperznog sredstva. Vrijednost promjene refraktivnog indeksa s masenom koncentracijom  $dn/d\gamma$  karakteristična je za svaki koloidni sustav i određuje se refraktometrijski.<sup>17</sup>  $\langle M \rangle_w$  u jednadžbi (2.18) je težinski prosjek molarne mase koloidnih čestica:

$$\langle M \rangle_w = \frac{\sum_{i=1}^{\infty} N_i M_i^2}{\sum_{i=1}^{\infty} N_i M_i} \quad (2.20)$$

gdje je  $N$  broj čestica, a  $M$  je molarna masa čestica.<sup>3</sup>

Jedina nepoznanica u jednadžbi (2.18) je  $P(q)$ , funkcija koja opisuje veličinu i oblik čestice. Funkcije  $P(q)$  su numerički izvedene za razne oblike čestica. Najčešća interpretacija  $P(q)$  je preko Zimmovog dijagrama.<sup>3</sup> Zimmov dijagram se konstruira mjerenjem intenziteta raspršene svjetlosti u ovisnosti o kutu raspršenja  $\theta$  i u ovisnosti o masenoj koncentraciji dispergirane faze, a ima karakteristične vrijednosti za svaki koloidni sustav. Za sferne čestice gdje masena koncentracija i kut raspršene svjetlosti teže u nulu postoji analitičko rješenje:

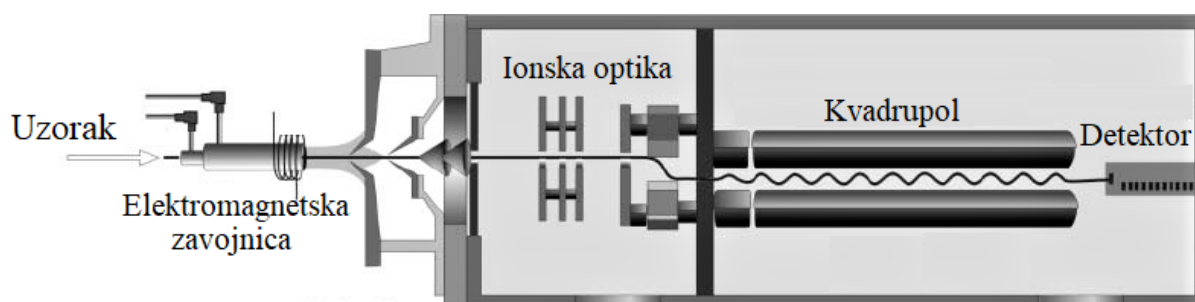
$$P(q) = 1 + \frac{3}{q^2 r_g^2} \quad (2.21)$$



Parametar  $q$  opisan je jednačbom (2.12), a  $r_g$  je radijus giracije. Pojednostavljeno radijus giracije je radijus sfere koja se rotira zajedno s česticom. Preciznije, radijus giracije je radijalna udaljenost od točke koja ima isti moment inercije kao i stvarna raspodjela mase čestice ako bi sva masa čestice i pripadne giracijske sfere bila u toj točki.<sup>18</sup>

## 2.5. Spektrometrija masa uz induktivno spregnutu plazmu (ICP-MS)

Spektrometrija masa uz induktivno spregnutu plazmu (eng. *inductively coupled plasma – mass spectrometry*, ICP-MS) je analitička metoda koja se koristi za elementnu analizu uzoraka. Metoda ICP-MS je destruktivna, ali vrlo osjetljiva, s kojom se mogu detektirati elementi u tragovima i ultratragovima. Za razliku od drugih analitičkih metoda za elementnu analizu, kao što su ICP-AES (eng. *inductively coupled plasma – atomic emission spectroscopy*), plamena fotometrija, te plamena atomska apsorpcijska spektroskopija, metoda ICP-MS ima mogućnost višeelementne analize, odnosno mogućnost simultane analize više elemenata. Prednosti metode uključuju kratko vrijeme mjerenja. Metoda ICP-MS također je osjetljivija od metode plamene fotometrije.<sup>19</sup>



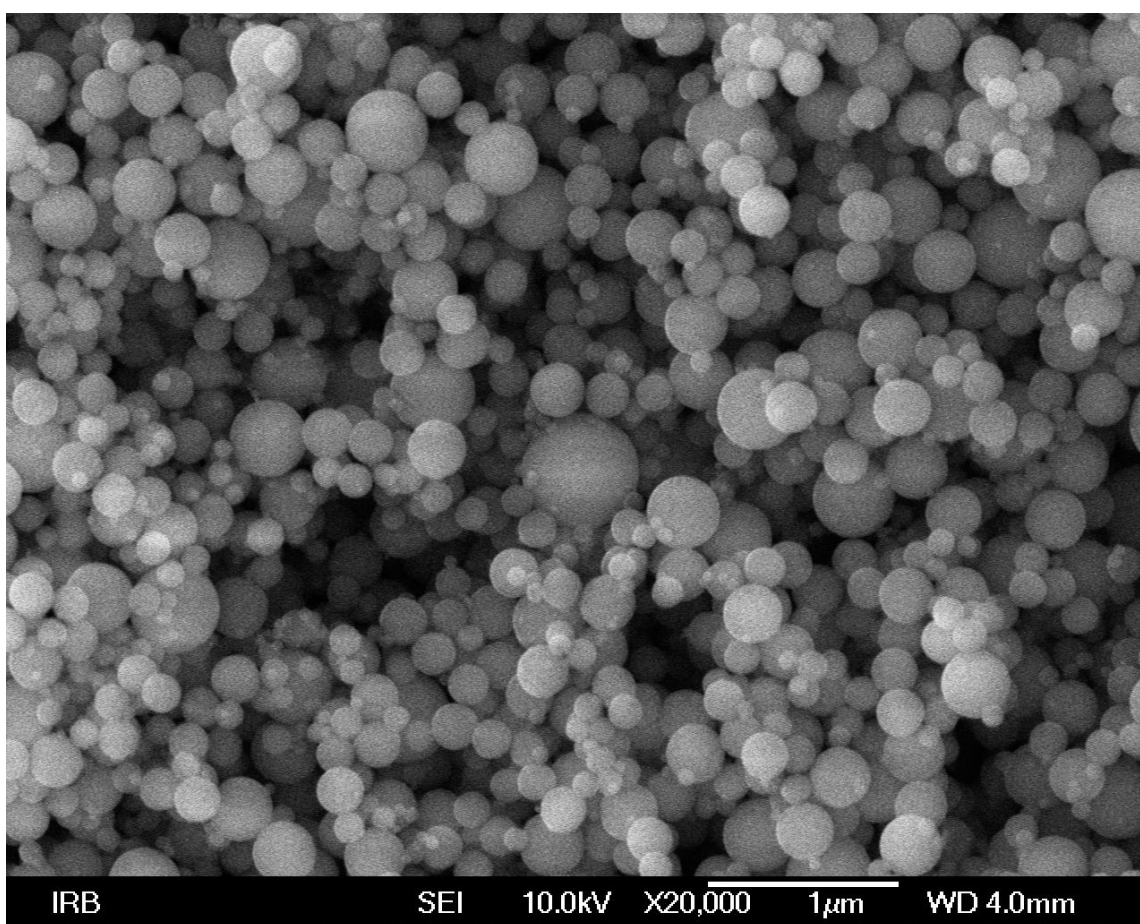
Slika 2.8. Shema uređaja za ICP-MS analizu. Preuzeto i prilagođeno prema ref. 19

Na slici 2.8 prikazana je shema uređaja za ICP-MS analizu. Tekući uzorak je raspršen prilikom ulaska u uređaj, tvoreći fini aerosol, nakon čega slijede procesi desolvatacije, atomizacije i ionizacije. Ioni uzorka zatim se propuštaju kroz membranu do sustava elektrostatskih leća. Sustav elektrostatskih leća zove se ionska optika. Elektrostatske leće fokusiraju zrake iona prema kvadrupolnom analizatoru masa. Spektrometar masa odvaja ione ovisno o omjeru mase i naboja iona, a broj iona određene vrste broji se na detektoru. Dobiveni rezultat mjerenja je broj iona određenog omjera mase i naboja, izražen u jedinici CPS (eng. *counts per second*). Za kvantitativnu analizu uzorka potrebno je konstruirati kalibracijsku krivulju.<sup>19, 20</sup>

## § 3. EKSPERIMENTALNI DIO

### 3.1. Materijali

Za izradu ovog diplomskog rada korištene su čestice silicijeva dioksida,  $\text{SiO}_2$ , 200 nm (99,9 %, amorfne, hidrofilne, *GetNanoMaterials*). Amorfne krutine su kemijski spojevi u kojima se prostorna raspodjela atoma ne može definirati kristalnom rešetkom. Čestice silike okarakterizirane su metodom pretražne elektronske mikroskopije (SEM, eng. *scanning electron microscopy*). SEM mjerenje provedeno je na Institutu Ruđer Bošković koristeći uređaj *JSM 7000F*. SEM snimka korištenih čestica silike prikazana je na slici 3.1.



Slika 3.1. SEM prikaz čestica silike

Ostale kemikalije:

- natrijev klorid,  $\text{NaCl}$  *p.a.* (*Sigma – Aldrich*)

- natrijev hidroksid, NaOH *p.a.* (*Sigma – Aldrich*)
- klorovodična kiselina, HCl *p.a.* (*VWR Chemicals*)
- standardni puferi (*Fluka*) pH = 3,0; pH = 7,0; pH = 9,0; pH=12,0
- destilirana voda, H<sub>2</sub>O
- deionizirana voda, H<sub>2</sub>O ( $\rho > 18,2 \text{ M}\Omega$ )

Korišteni su sljedeći instrumenti i pribor:

- uređaj za elektroforezu i dinamičko raspršenje svjetlosti, Zetasizer Ultra (*Malvern Panalytical*)
- automatski titrator, MPT-3 (*Malvern Panalytical*)
- uređaj za statičko raspršenje svjetlosti, Mastersizer 3000 (*Malvern Panalytical*)
- kombinirana staklena elektroda, 3 mol dm<sup>-3</sup> KCl, 6.0232.100 (*Metrohm*)
- pH – metar, 827 pH lab (*Metrohm*)
- magnetska miješalica, 728 Stirrer (*Metrohm*)
- termostat, F12 (*Julabo*)
- ultrazvučna sonda, Sonicator XL2020 (*Misonix*)
- centrifuga, Centric 250 (*Tehtnica*)
- osnovni analitički pribor (odmjerne tikvice, menzure, pipete, čaše...)

Suspenzije nanočestica silike čuvane su u plastičnom priboru, zbog mogućeg otapanja stakla, što bi utjecalo na rezultate mjerenja.

### 3.2. Određivanje točke nul-naboja

Mjerena je pH vrijednost suspenzije u ovisnosti o masenoj koncentraciji silike u suspenziji. Volumen od 7 mL pripremljenih otopina, čiji je sastav prikazan u tablici 3.1, otpipetiran je u reakcijsku posudu termostatiranu na  $\vartheta = 25 \text{ }^\circ\text{C}$ . Izmjerena je početna pH vrijednost otopina kombiniranom staklenom elektrodom. U otopinu je potom dodavana suha odvaga čestica silike nakon čega je suspenzija sonificirana u trajanju od jedne minute. Suspenzija je puštena jednu minutu da se termostatira te je mjerena pH vrijednost suspenzije kombiniranom staklenom

elektrodom. Dodavanje suhih čestica silike i mjerenje pH vrijednosti suspenzije ponavljano je dok nije postignuta stabilna vrijednost pH.

Tijekom masene titracije vrijednost pH teži prema konstantnom  $pH_{\infty}$ .<sup>21, 22</sup> Točki nul-naboja,  $pH_{pzc}$ , analiziranih čestica odgovara vrijednost  $pH_{\infty}$  u slučaju kada ne postoje kiselinna ili bazna onečišćenja. Potenciometrijskom masenom titracijom određena je točka nul-naboja čestica silike.

Tablica 3.1. Priprema otopina za potenciometrijsku masenu titraciju.

$c(\text{HCl}) / \text{mol dm}^{-3}$	$c(\text{NaCl}) / \text{mol dm}^{-3}$	$I_c / \text{mol dm}^{-3}$	pH
0,001	0	0,001	3,07
0	0,001	0,001	6,59
$10^{-4}$	0,01	0,01	4,16
$10^{-5}$	0,01	0,01	5,48
0	0,01	0,01	6,13

### 3.3. Određivanje izoelektrične točke

Elektroforetski je mjeren  $\zeta$ -potencijal čestica silike u ovisnosti o pH vrijednosti suspenzije. Mjerenja su izvedena na uređaju Zetasizer Ultra (*Malvern Panalytical*). Učinjene su četiri titracije pri različitim sastavima otopine u kojima su dispergirane čestice silike čiji je sastav prikazan u tablici 3.2. Početna pH vrijednost i ionska jakost otopina prije dodatka čestica silike namješteni su natrijevim hidroksidom i natrijevim kloridom. Suspenzije su titrirane klorovodičnom kiselinom ( $c(\text{HCl}) = 0,1 \text{ mol dm}^{-3}$ ). Klorovodična kiselina dodavana je tako da je promjena pH vrijednosti suspenzije bila  $\Delta\text{pH} = 0,5$ . Nakon svakog dodatka kiseline, sustav je termostatiran na  $\vartheta = 25 \text{ }^{\circ}\text{C}$ , te je izmjeren pH kombiniranom staklenom elektrodom. Titracija je završena pri pH vrijednosti suspenzije  $\text{pH} \approx 2$ .

U dvije titracije dodana je silikatna kiselina,  $\text{Si}(\text{OH})_4$ , teško topljiva slaba kiselina koja je konačni produkt u reakciji otapanja silike u vodi. Silikatna kiselina je dodana u količini koja odgovara zasićenoj otopini silikatne kiseline ( $s = 115 \text{ mg dm}^{-3}$ )<sup>11</sup> kako bi se simulirala suspenzija  $\text{SiO}_2$  koja je u ravnoteži obzirom na reakciju otapanja  $\text{SiO}_2$ . Titracijama je određena

izoelektrična točka silike pri različitim ionskim jakostima i koncentracijama silikatne kiseline u otopini. Izoelektrična točka odgovara onoj pH vrijednosti pri kojem je vrijednost  $\zeta$ -potencijala jednaka nuli.

Tablica 3.2. Priprema suspenzija čestica silike za elektroforetsko određivanje izoelektrične točke. Ukupni volumen svake suspenzije je  $V_0 = 25$  mL.

$c(\text{NaOH}) /$ $\text{mol dm}^{-3}$	$c(\text{NaCl}) /$ $\text{mol dm}^{-3}$	$I_c /$ $\text{mol dm}^{-3}$	$\gamma(\text{SiO}_2) /$ $\text{mg dm}^{-3}$	$\gamma(\text{Si}(\text{OH})_4) /$ $\text{mg dm}^{-3}$	pH
0,001	0	0,001	152	0	8,97
0,001	0	0,001	156	92	8,56
0,001	0,01	0,01	152	0	9,24
0,001	0,01	0,01	156	96	8,67

### 3.4. Otapanje čestica silike

Za praćenje procesa otapanja čestica silike pripravljeno je 15 otopina volumena  $V_{\text{uk}} = 500$  mL različitih pH vrijednosti i ionske jakosti  $I_c = 0,001$  mol dm<sup>-3</sup>. pH vrijednost otopina namještena je koristeći klorovodičnu kiselinu i natrijev hidroksid. Ionska jakost otopina namještena je koristeći natrijev klorid (tablica 3.3).

Tablica 3.3. Priprema uzoraka za mjerenje otapanje čestica silike. Ukupni volumen svake suspenzije je  $V_{uk} = 500$  mL

Uzorak	$c(\text{HCl}) / 10^{-3} \text{ mol dm}^{-3}$	$c(\text{NaCl}) / 10^{-3} \text{ mol dm}^{-3}$	$c(\text{NaOH}) / 10^{-3} \text{ mol dm}^{-3}$	$\gamma(\text{SiO}_2) / \text{mg dm}^{-3}$	pH prije dodatka $\text{SiO}_2$	pH nakon dodatka $\text{SiO}_2$
1A	1,0	0	0	149	3,03	3,08
1B	1,0	0	0	152		
1C	1,0	0	0	0		
2A	0,01	0,99	0	148	6,07	6,15
2B	0,01	0,99	0	149		
2C	0,01	0,99	0	0		
3A	0	1,0	0	151	6,20	6,14
3B	0	1,0	0	149		
3C	0	1,0	0	0		
4A	0	0,99	0,01	150	6,43	6,37
4B	0	0,99	0,01	151		
4C	0	0,99	0,01	0		
5A	0	0	1,0	149	11,02	11,09
5B	0	0	1,0	148		
5C	0	0	1,0	0		

Vrijednost pH uzoraka 2, 3 i 4 ne odgovara očekivanoj vrijednosti pH što je posljedica otapanja ugljikovog dioksida.

Veličina čestica silike mjerena je metodama statičkog raspršenja svjetlosti (SLS, eng. *static light scattering*) i dinamičkog raspršenja svjetlosti (DLS, eng. *dynamic light scattering*). Elektroforetski je mjeran  $\zeta$ -potencijal čestica silike. vrijednost pH suspenzija silike mjerena je kombiniranom staklenom elektrodom. Metodom ICP-MS mjeran je sadržaj atoma silicija u matičnici suspenzije.

Sva mjerenja veličina čestica silike napravljena su na suspenzijama 1A – 5A. Prilikom pražnjenja uređaja za SLS mjerenje u uređaju zaostaje volumen od oko 4 mL. Kako bi se smanjilo razrjeđenje suspenzija 1A – 5A korištene su suspenzije 1B – 5B za ispiranje uređaja

prije uvođenja uzoraka 1A – 5A i SLS mjerenja. Otopine 1C – 5C korištene su za snimanje pozadinskog signala u ICP-MS i SLS mjerenjima.

#### 3.4.1. pH vrijednost

Mjerena je pH vrijednost suspenzija 1A – 5A, te otopina 1C – 5C kombiniranom staklenom elektrodom. U plastične boce u kojima su čuvani uzorci direktno je uronjena kombinirana staklena elektroda. Mjerenja su izvedena pri sobnoj temperaturi. Kombinirana staklena elektroda baždarena je puferima pH vrijednosti 3, 7 i 9. Puferi su termostatirani na  $\vartheta = 25$  °C.

Osim na dan pripreme, mjerenja pH vrijednosti suspenzija 1A – 5A, te otopina 1C – 5C napravljena su prvi, šesti, te sedamnaesti dan nakon pripreme suspenzija.

#### 3.4.2. Statičko raspršenje svjetlosti

Mjerenje veličina čestica metodom statičkog raspršenja svjetlosti provedena su na uređaju Mastersizer 3000 (*Malvern Panalytical*). U uređaj je uvedena otopina C, te je namješteno miješanje na 2000 rpm. Izmjeren je pozadinski signal. Uređaj je ispražnjen, te je uvedena suspenzija B. Suspenzija je tretirana ultrazvučnom sondom u trajanju od jedne minute. Uključena je miješalica postavljenu na 2000 rpm u trajanju od jedne minute. Uređaj je ispražnjen, te je uvedena suspenzija A. Suspenzija A tretirana je ultrazvučnom sondom u trajanju od jedne minute. Uključena je miješalica na 2000 rpm, te je pokrenuto mjerenje. Korištena je aproksimacija sfernih čestica. Učinjeno je 10 uzastopnih mjerenja za svaku suspenziju. Ovaj postupak ponovljen je za svih 5 pripremljenih otopina.

Osim na dan pripreme, mjerenja veličina čestica silike u pripremljenim suspenzijama SLS metodom napravljena su šesti, petnaesti, te dvadeset i prvi dan nakon pripreme suspenzija.

#### 3.4.3. Dinamičko raspršenje svjetlosti i elektroforeza

Mjerenje veličina čestica DLS metodom i mjerenje  $\zeta$ -potencijala čestica metodom elektroforeze provedena su na suspenzijama 1A – 5A koristeći uređaj Zetasizer Ultra (*Malvern Panalytical*).

Suspenzije silike 1A – 5A sonificirane su u trajanju od jedne minute. U plastičnu kivetu otpipetirano je automatskom pipetom 0,75 mL suspenzije silike. U kivetu je postavljena *dip-*

*cell* elektroda. Refraktivni indeks koloidne amorfne silike uzet je kao  $RI = 1,457$ . Kiveta je termostatirana na  $\vartheta = 25$  °C. Pokrenuto je mjerenje  $\zeta$ -potencijala čestica metodom elektroforeze. Mjerenja su ponavljana sve dok 5 uzastopnih mjerenja su davala stabilan signal. Nakon mjerenja izvađena je elektroda.

U kivetu je automatskom pipetom otpipetiran dodatni volumen od 0,75 mL odgovarajuće suspenzije silike tako da je ukupni volumen u kiveti iznosio 1,5 mL. Pokrenuto je mjerenje veličine čestice DLS metodom. Mjerenja su ponavljana sve dok su 5 uzastopnih mjerenja davala stabilan signal.

Osim na dan pripreme, mjerenja veličina čestica silike u pripravljenim suspenzijama DLS metodom, te mjerenje  $\zeta$ -potencijala čestica metodom elektroforeze napravljena su prvi, šesti, petnaesti, te dvadeset i prvi dan nakon pripreme suspenzija.

#### *3.4.4. Spektrometrija masa uz induktivno spregnutu plazmu*

Koncentracija otopljenog silicija u suspenzijama 1A – 5A određena je metodom ICP-MS. U plastične epruvete otpipetirano je 10 mL suspenzija 1A – 5A. Epruvete su stavljene u centrifugu namještenu na 5000 rpm i centrifugirane 30 minuta. U plastične epruvete je otpipetirano 5 mL matičnice nakon centrifuge. Otpipetirano je u plastične epruvete 5 mL otopina 1C – 5C kao slijepa proba.

Uzorci i slijepa proba su razrijeđeni 100 puta te su uzorci i slijepa proba zakiseljeni spektroskopski čistom dušičnom kiselinom tako da je konačni volumni udio kiseline iznosio  $w_v = 1,5$  %. U dobivenim otopinama uzoraka i slijepoj probi analiziran je sadržaj silicija metodom ICP-MS koristeći standardnu kalibraciju. Korišten je uređaj 7900 ICP-MS (*Agilent*). Točnost metode određena je neovisnom standardnom otopinom silicija tako da je relativna standardna devijacija,  $RSD\% < 10$  %.

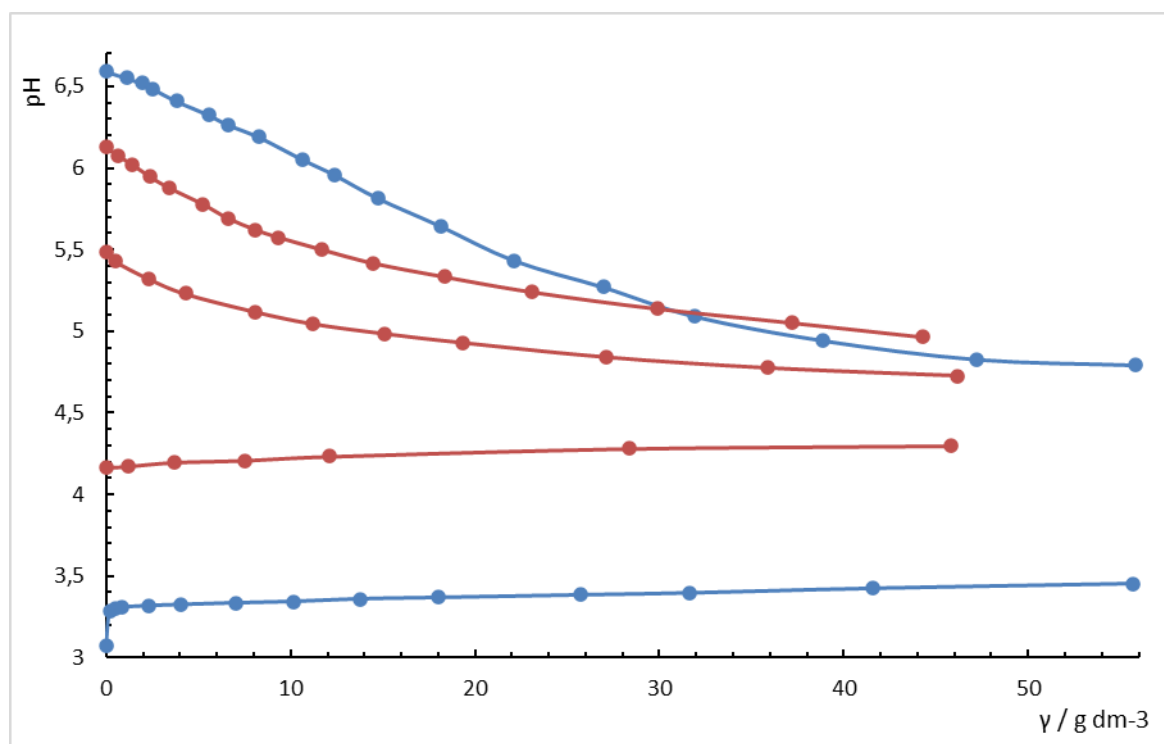
Svi uzorci analizirani su kao paralelne probe. Alikvot suspenzija 1A – 5A uzet je na dan pripreme, te prvi, šesti, petnaesti, i dvadeset i prvi dan nakon pripreme suspenzija.



## § 4. REZULTATI I RASPRAVA

### 4.1. Određivanje točke nul-naboja koloidnih čestica silike

Pri ionskoj jakosti od  $I_c = 0,001 \text{ mol dm}^{-3}$  potenciometrijska masena titracija čestica silike izvedena je u otopinama s početnom pH vrijednosti 6,59 i 3,07. Pri ionskoj jakosti od  $I_c = 0,01 \text{ mol dm}^{-3}$  potenciometrijska masena titracija čestica silike izvedena je u otopinama s početnom pH vrijednosti 6,13, 5,49 i 4,16 (tablica 3.1). Tijekom masene titracije pH suspenzija se mijenja i teži prema pH vrijednosti u kojoj je površina čestica silike nenabijena, a odgovara točki nul-naboja.



Slika 4.1. Potenciometrijska masena titracija čestica  $\text{SiO}_2$ . Crvene krivulje odgovaraju ionskoj jakosti  $I_c = 0,01 \text{ mol dm}^{-3}$ . Plave krivulje odgovaraju ionskoj jakosti  $I_c = 0,001 \text{ mol dm}^{-3}$ .

Linije s kojima su spojene točke su korištene za vizualizaciju trenda.

Raspon pH vrijednosti u kojem se nalazi točka nul-naboja suspenzije  $\text{SiO}_2$  prikazani su na slici 4.1. Za očekivati je da će krivulje titracija s različitim početnom pH vrijednosti pri velikim masenim koncentracijama završiti u istoj pH vrijednosti. U ovim se masenim titracijama to ne

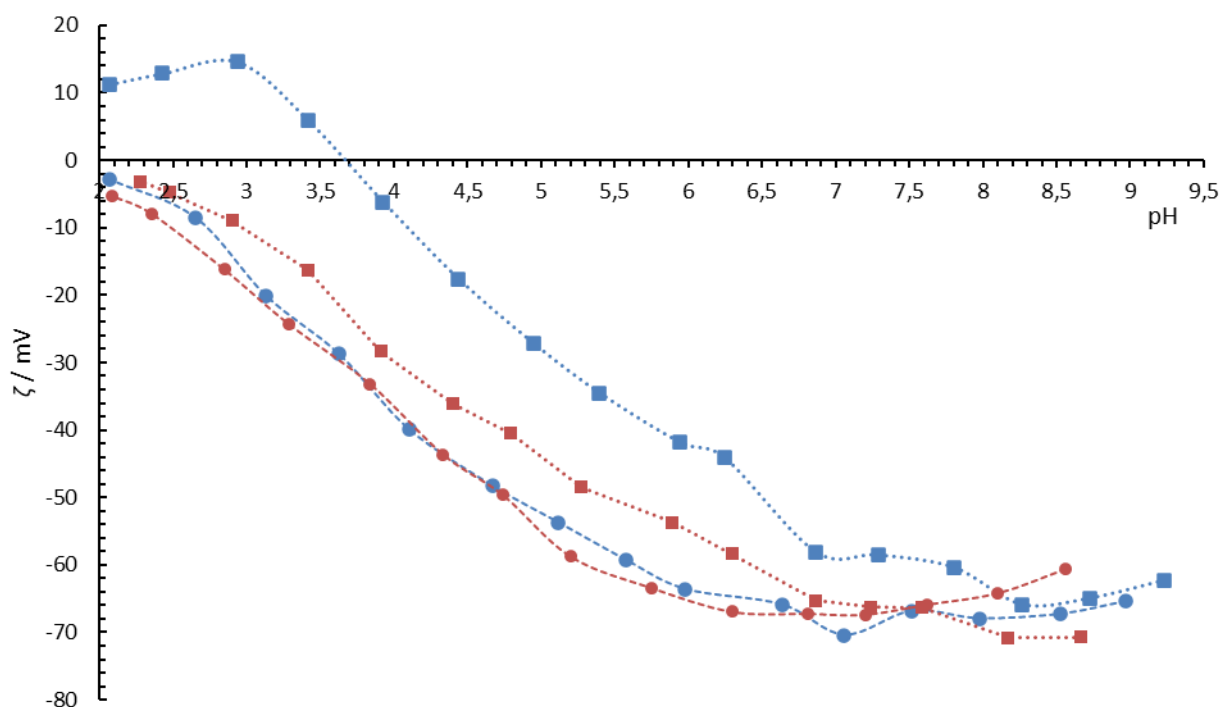
dogada, a razlog je relativno mala površina analiziranih čestica silike. BET analiza provedena je na Institutu Ruđer Bošković na instrumentu Gemini V series Surface Area Analyzer (*Micromeritics Instrument Corporation*). Metodom BET adsorpcijskih izoterma određena je specifična površina čestica silike i iznosi  $s = 12,0 \pm 0,2 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ . Iz tog razloga određen je raspon pH vrijednosti u kojem se nalazi točka nul-naboja.

Pri ionskoj jakosti od  $I_c = 0,001 \text{ mol dm}^{-3}$  točka nul-naboja čestica silike nalazi se u intervalu  $\text{pH}_\infty = \text{pH}_{\text{pzc}} = \langle 3,5, 4,8 \rangle$ . Pri ionskoj jakosti od  $I_c = 0,01 \text{ mol dm}^{-3}$  točka nul-naboja čestica silike nalazi se u intervalu  $\text{pH}_\infty = \text{pH}_{\text{pzc}} = \langle 4,3, 5,0 \rangle$ . Raspon je manji pri većoj ionskoj jakosti, što je i očekivano, jer promjena pH dodatkom jednake odvage čestica silike raste povećanjem ionske jakosti elektrolita.<sup>22</sup>

U literaturi se mogu pronaći različite vrijednosti točke nul-naboja za koloidne čestice silike<sup>23</sup>. Točka nul-naboja čestica silike kreće se od vrijednosti  $\text{pH}_{\text{pzc}} < 1$ , do vrijednosti  $\text{pH}_{\text{pzc}} = 4,5$ . Točka nul-naboja čestica silike ovisi o polimorfnom obliku čestica silike. Od polimorfa silike kvarc ima najnižu vrijednost  $\text{pH}_{\text{pzc}}$ , a amorfnu silika najvišu vrijednost  $\text{pH}_{\text{pzc}}$ .

## 4.2. Određivanje izoelektrične točke

Elektroforetski je mjereno  $\zeta$ -potencijal čestica silike pri dvije ionske jakosti u prisutnosti i odsutnosti otopljene silikatne kiseline. Iz ovisnosti  $\zeta$ -potencijala čestica silike o pH vrijednosti suspenzije određena je izoelektrična točka čestica silike. Mjerenje  $\zeta$ -potencijala je provedeno pri ionskim jakostima  $I_c = 0,001 \text{ mol dm}^{-3}$  i  $I_c = 0,01 \text{ mol dm}^{-3}$ . Kao elektrolit za namještanje ionske jakosti korišten je natrijev klorid. Vrijednost pH početne suspenzije namještena je koristeći natrijev hidroksid (tablica 3.2.). Pripravljene suspenzije titrirane su klorovodičnom kiselinom,  $c(\text{HCl}) = 0,1 \text{ mol dm}^{-3}$ . Rezultati su prikazani na slici 4.2.



Slika 4.2.  $\zeta$ -potencijal čestica  $\text{SiO}_2$  u ovisnosti o pH vrijednosti suspenzije.

(●  $I_c = 0,001 \text{ mol dm}^{-3}$ , bez silikatne kiseline; ●  $I_c = 0,001 \text{ mol dm}^{-3}$ , dodana silikatna kiselina; ■  $I_c = 0,01 \text{ mol dm}^{-3}$ , bez silikatne kiseline; ■  $I_c = 0,01 \text{ mol dm}^{-3}$ , dodana silikatna kiselina).

Linije kojima su povezane točke su korištene za vizualizaciju titracijske krivulje.

Iz slike 4.2 vidljivo je da u ispitanom pH području izoelektričnu točku moguće odrediti jedino za sustav u kojemu nije dodana silikatna kiselina pri ionskoj jakosti od  $I_c = 0,01 \text{ mol dm}^{-3}$ . Izoelektrična točka te suspenzije iznosi  $\text{pH}_{\text{iep}} = 3,7$ . Izoelektrična točka ostalih suspenzija iznosi  $\text{pH}_{\text{iep}} < 2$ . Mjerenja  $\zeta$ -potencijala čestica silike pri  $\text{pH} < 2$  nisu napravljena zbog materijala od

kojeg su napravljene kivete. Pri velikim ionskim jakostima vodljivost otopine je velika i dolazi do elektrolize na površinama elektroda.

Pri nižoj ionskoj jakosti od  $I_c = 0,001 \text{ mol dm}^{-3}$  dodatak silikatne kiseline ne utječe na vrijednost  $\text{pH}_{\text{iep}}$ , dok u slučaju ionske jakosti  $I_c = 0,01 \text{ mol dm}^{-3}$ , dodatak silikatne kiseline snižava  $\text{pH}_{\text{iep}}$ . Razlog tome može biti smanjena debljina ionskog sloja oko čestica silike i bolja adsorpcija silikatne kiseline na površinu silike.

Izoelektrična točka ovisi o ionskoj jakosti i vrsti iona prisutnih u suspenziji. Povećanjem ionske jakosti raste intenzitet elektrostatskih interakcija. Molekule silikatne kiseline adsorbiraju se na negativno nabijenu površinu amorfnе silike, što znači da je potrebno adsorbirati manje pozitivno nabijenih oksonijevih iona da se dosegne izoelektrična točka čime se  $\text{pH}_{\text{iep}}$  silike pomiče prema nižim pH vrijednostima.<sup>21</sup>

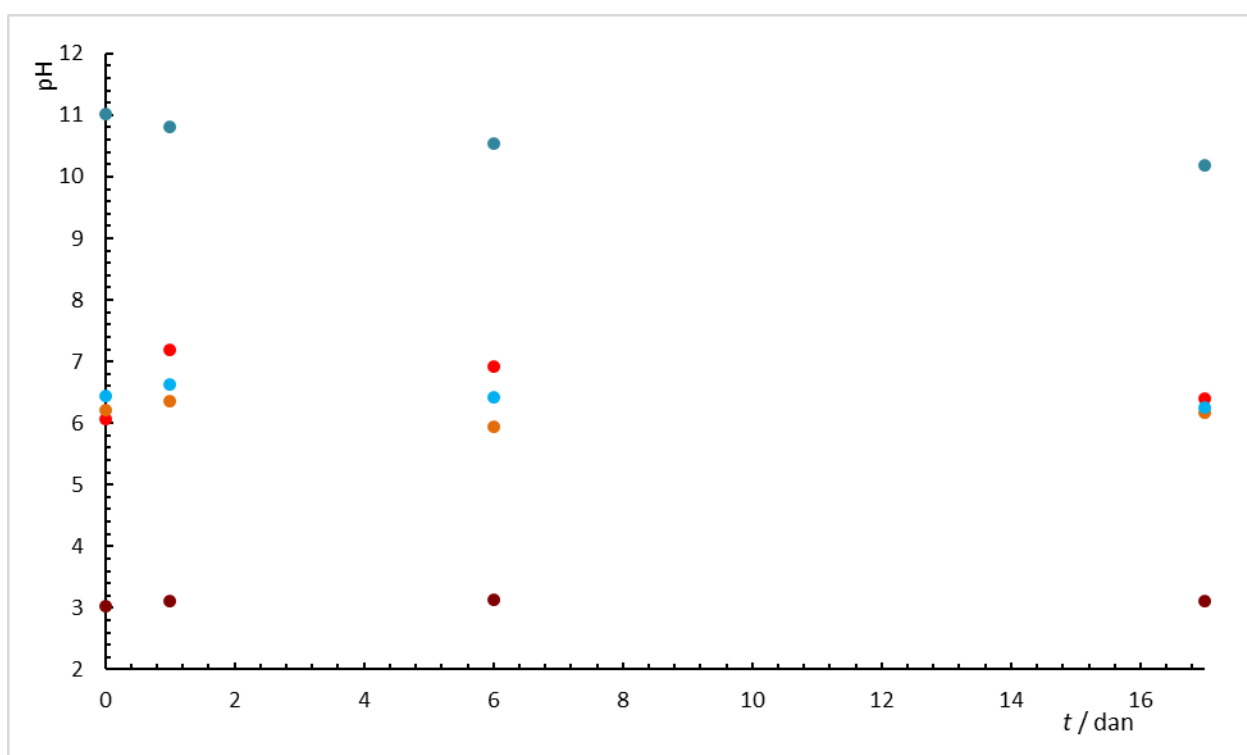
Kao i za točku nul-naboja, u literaturi se mogu pronaći različite vrijednosti izoelektrične točke za koloidne čestice silike. Izoelektrična točka čestica silike kreće se od vrijednosti  $\text{pH}_{\text{iep}} < 1$ , do vrijednosti  $\text{pH}_{\text{iep}} = 4,5$ .<sup>23</sup> Činjenica da je izoelektrična točka čestica silike znatno niže vrijednosti od točke nul-naboja čestica silike ukazuje na veći afinitet aniona prema površini silike u odnosu na katione.<sup>21</sup>

### 4.3. Otapanje čestica silike

Kroz razdoblje od tri tjedna praćena je veličina i  $\zeta$ -potencijal čestica  $\text{SiO}_2$ , pH vrijednost suspenzija, te množina otopljenog silicija u matičnici suspenzija.

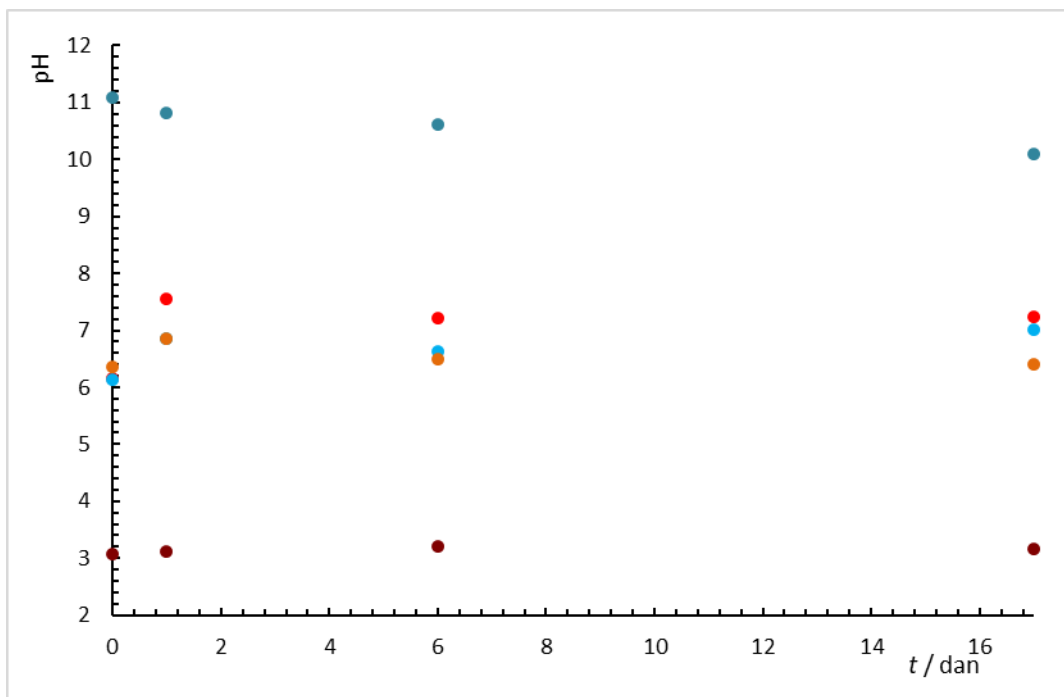
#### 4.3.1. pH vrijednosti suspenzija

Kombiniranom staklenom elektrodom mjerena je pH vrijednost suspenzija silike 1A – 5A te otopina 1C – 5C. Rezultati su prikazani na slikama 4.3 – 4.5.



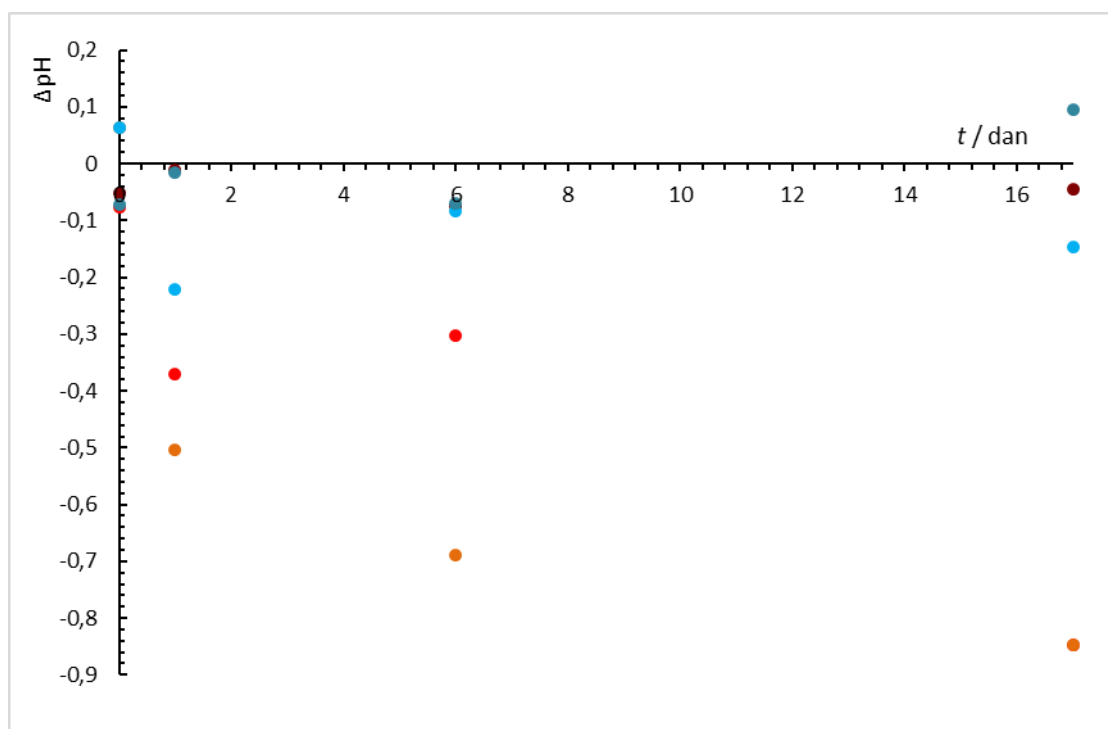
Slika 4.3. Vremenska ovisnost pH vrijednosti pripremljenih suspenzija silike tijekom otapanja.

(● suspenzija 1A; ● suspenzija 2A; ● suspenzija 3A; ● suspenzija 4A; ● suspenzija 5A)



Slika 4.4. Vremenska ovisnost pH vrijednosti pripravljenih otopina silike tijekom otapanja.

(● otopina 1C; ● otopina 2C; ● otopina 3C; ● otopina 4C; ● otopina 5C)



Slika 4.5. Vremenska ovisnost razlike pH vrijednosti u pripravljenim suspenzijama i otopinama silike tijekom otapanja. (● pH<sub>1A</sub>-pH<sub>1C</sub>; ● pH<sub>2A</sub>-pH<sub>2C</sub>; ● pH<sub>3A</sub>-pH<sub>3C</sub>; ● pH<sub>4A</sub>-pH<sub>4C</sub>;

● pH<sub>5A</sub>-pH<sub>5C</sub>)

Na slikama 4.3 i 4.4 vidljivo je kako nije došlo do značajne promjene vrijednosti pH pripremljenih suspenzija i otopina. Trend promjene pH vrijednosti suspenzija 1A – 5A isti je kao i trend promjene pH vrijednosti otopina 1C – 5C, što znači da suspendirane čestice silike u suspenzijama 1A – 5A ne utječu značajno na promjenu pH vrijednosti što je prikazano na slici 4.5. Najveća razlika u pH vrijednosti uočena je u neutralnim sustavima. Činjenica da je razlika pH vrijednost suspenzija i otopina mala može se objasniti relativno malom masenom koncentracijom silike u pripremljenim suspenzijama.

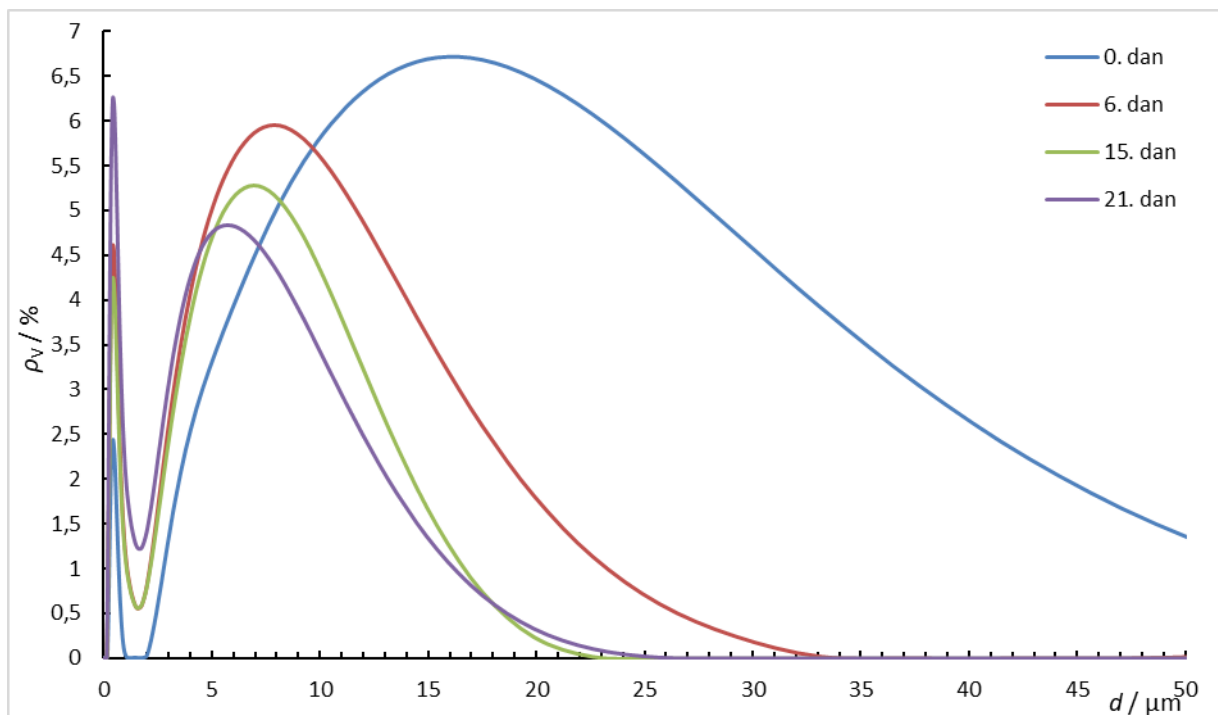
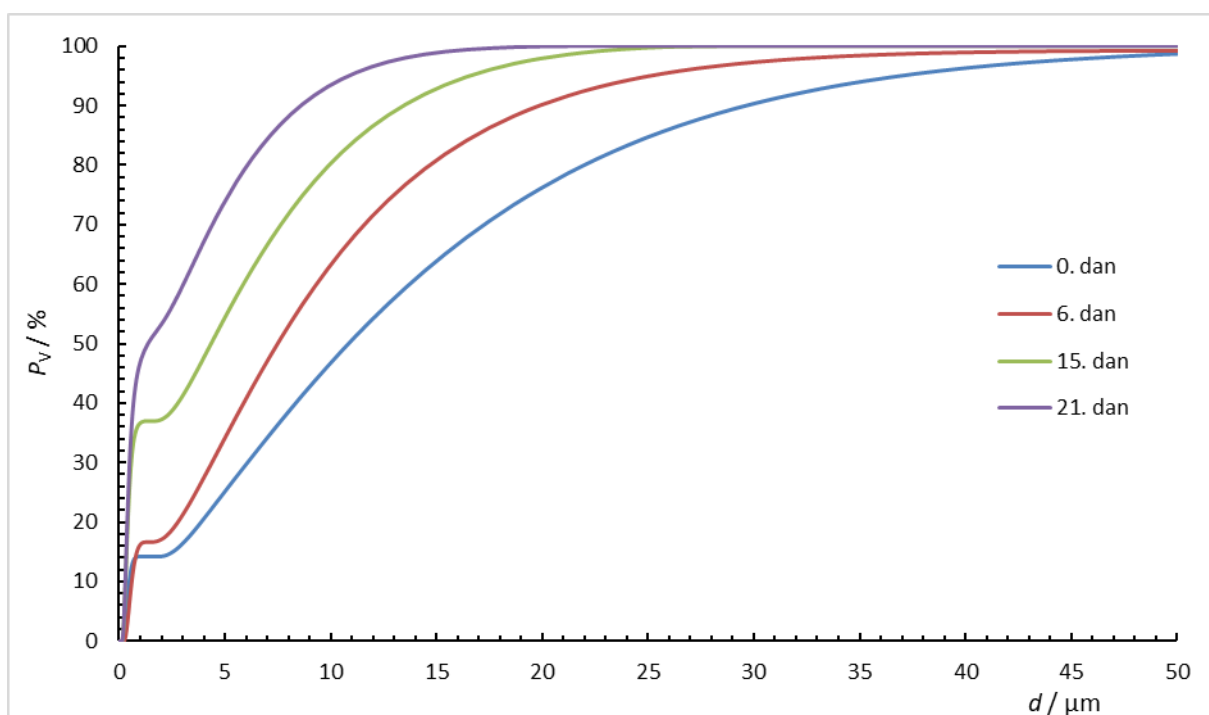
Suspenzije 1A – 4A su niže pH vrijednosti nego pripadne otopine 1C – 4C, što ukazuje na adsorpciju hidroksidnog aniona na površinu čestica silike, a što se ujedno i slaže sa zaključkom u poglavlju 4.2, da površina silike ima veći afinitet prema anionima. Jedina suspenzija koja je lužnatija od pripadne otopine 5C je suspenzija 5A, što ukazuje na adsorpciju oksonijevog kationa na površinu silike. Otapanje silike brže je u lužnatim uvjetima.<sup>5</sup> Otapanjem silike, odnosno otpuštanjem silikatnih kationa s površine nastaju negativno nabijene praznine na površini silike (jednadžba 2.2) što uzrokuje veći afinitet površine prema kationima.

#### 4.3.2. Statičko raspršenje svjetlosti

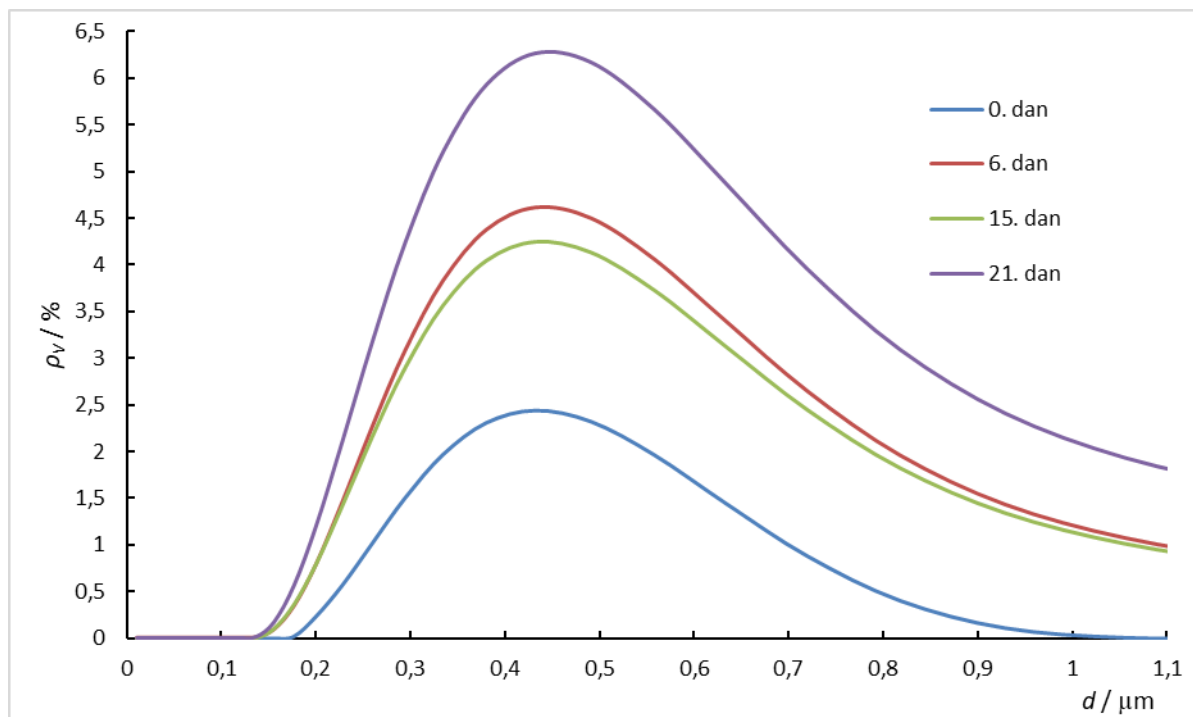
Veličina čestica SiO<sub>2</sub> mjerena je metodom statičkog raspršenja svjetlosti (SLS). Mjerenja su napravljena na suspenzijama 1A – 5A (tablica 3.3). Način izvedbe eksperimenta statičkog raspršenja svjetlosti opisan je u podpoglavlju 3.4.2.

SLS metodom mjereno je raspršenje svjetlosti u suspenzijama 1A – 5A tijekom tri tjedna od pripreme suspenzije. Za to vrijeme u suspenzijama dolazi do reakcija otapanja silike i mijenja se udio čestica silike određene veličine. Rezultati su prikazani kao raspodjela veličina čestica SiO<sub>2</sub> po volumenu,  $\rho_v(d)$ . Raspodjela veličina čestica po volumenu iskazuje koliki postotak od ukupnog volumena čestica u suspenziji uzimaju čestice određenog promjera  $d$ . Također, rezultati su prikazani i kao kumulativna raspodjela veličina čestica SiO<sub>2</sub> po volumenu,  $P_v(d)$ . Kumulativna raspodjela veličina čestica po volumenu je:

$$P_v(d) = \sum_{i=0}^d \rho_v(i) \quad (4.1)$$

Slika 4.6. Volumna raspodjela čestica SiO<sub>2</sub> u suspenziji 1A, ionske jakosti $I_c = 0,001 \text{ mol dm}^{-3}$ ,  $\text{pH}_0 = 3,08$ .Slika 4.7. Kumulativna volumna raspodjela čestica SiO<sub>2</sub> u suspenziji 1A, ionske jakosti $I_c = 0,001 \text{ mol dm}^{-3}$ ,  $\text{pH}_0 = 3,08$ .



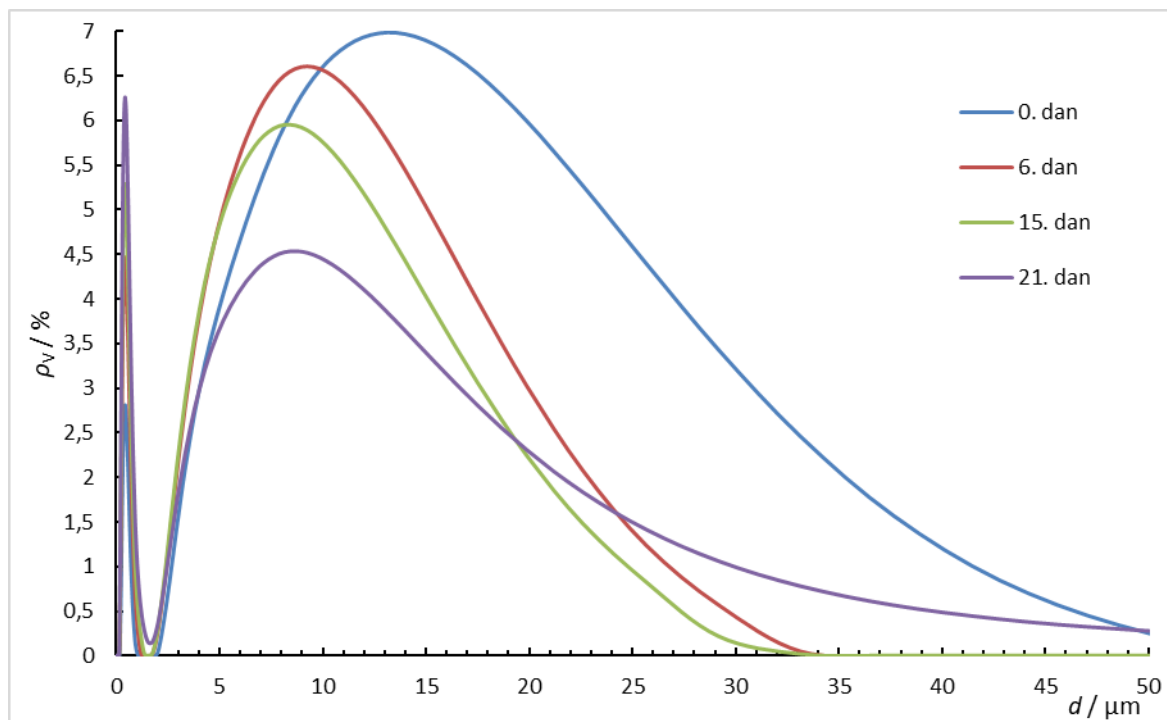


Slika 4.8. Volumna raspodjela čestica  $\text{SiO}_2$  u suspenziji 1A, ionske jakosti  $I_c = 0,001 \text{ mol dm}^{-3}$ ,  $\text{pH}_0 = 3,08$ . Uvećani prikaz slike 4.6 do čestica promjera  $1,1 \mu\text{m}$ .

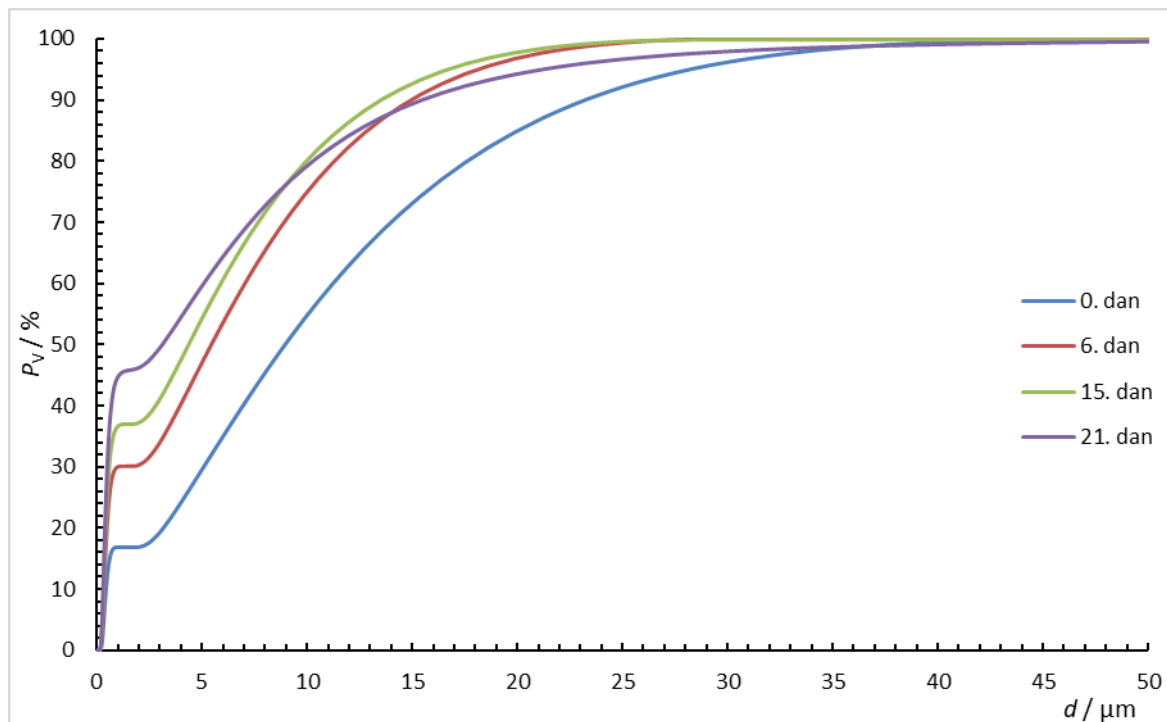
Na slici 4.6 prikazana je raspodjela veličina čestica silike tijekom stajanja u suspenziji početne pH vrijednosti 3,08. Iz slike 4.6 vidljiva su dva maksimuma, jedan pri  $0,43 \mu\text{m}$ , i drugi u rasponu od  $6,3$  do  $15,4 \mu\text{m}$ . Budući da su čestice  $\text{SiO}_2$  promjera oko  $200 \text{ nm}$ , pretpostavlja se da prvi maksimum odgovara neagregiranim česticama s pripadajućom hidratacijskom sferom, a drugi maksimum odgovara agregatima čestica. S vremenom se smanjuje broj i veličina agregata, a udio neagregiranih čestica raste.

Na slici 4.7 prikazana je kumulativna raspodjela veličina čestica silike tijekom stajanja u suspenziji početne pH vrijednosti 3,08. Na slici 4.7 vidljivo je kako je volumni udio neagregiranih čestica silike na početku eksperimenta iznosio  $14 \%$ . Volumni udio neagregiranih čestica stajanjem raste, i iznosi  $52 \%$  nakon 21 dan otapanja.

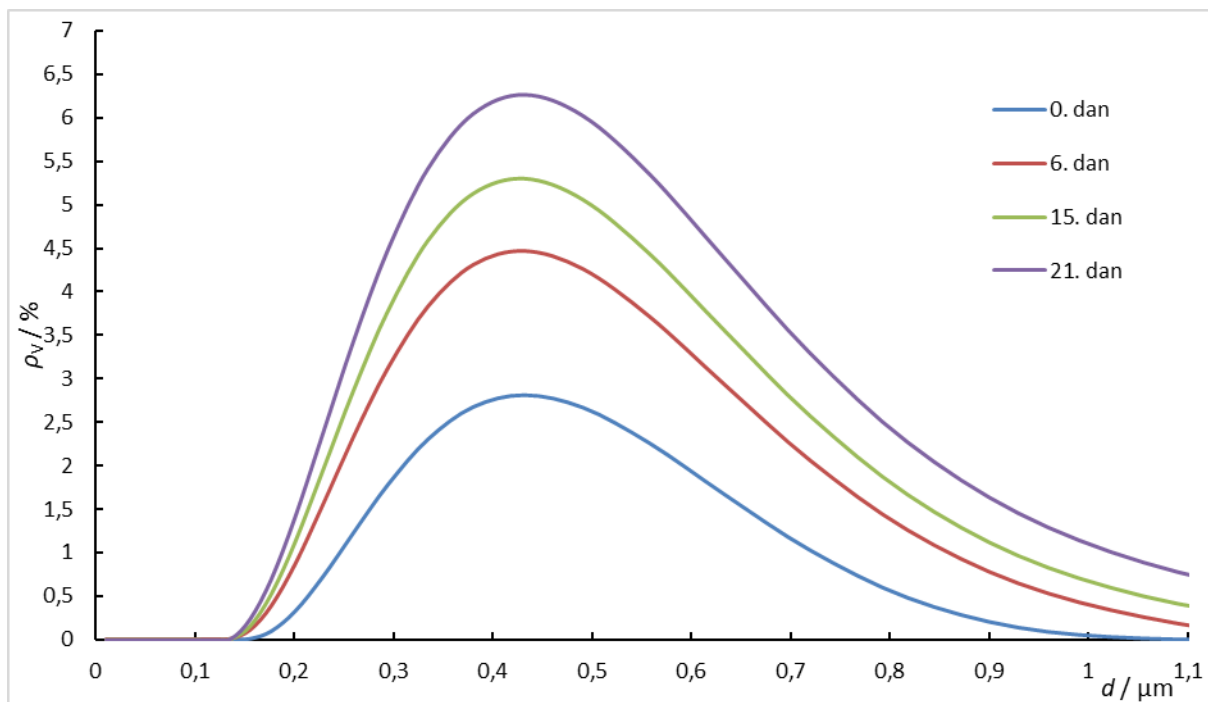
Slika 4.8 je uvećani prikaz slike 4.6, a pokazuje maksimum koji odgovara neagregiranim česticama. Budući da maksimum krivulje na slici 4.8 nije promijenio svoju vrijednost, utvrđeno je kako se veličina neagregiranih čestica nije smanjila.

Slika 4.9. Volumna raspodjela čestica SiO<sub>2</sub> u suspenziji 2A, ionske jakosti

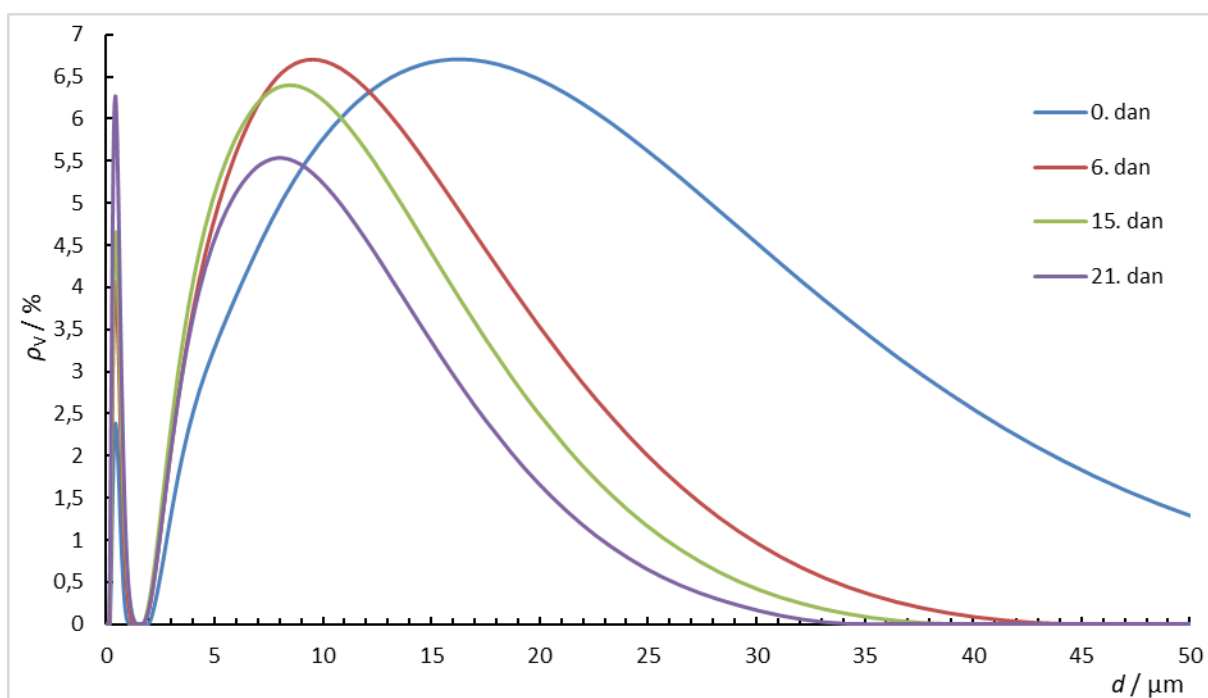
$$I_c = 0,001 \text{ mol dm}^{-3}, \text{pH}_0 = 6,07.$$

Slika 4.10. Kumulativna Volumna raspodjela čestica SiO<sub>2</sub> u suspenziji 2A, ionske jakosti

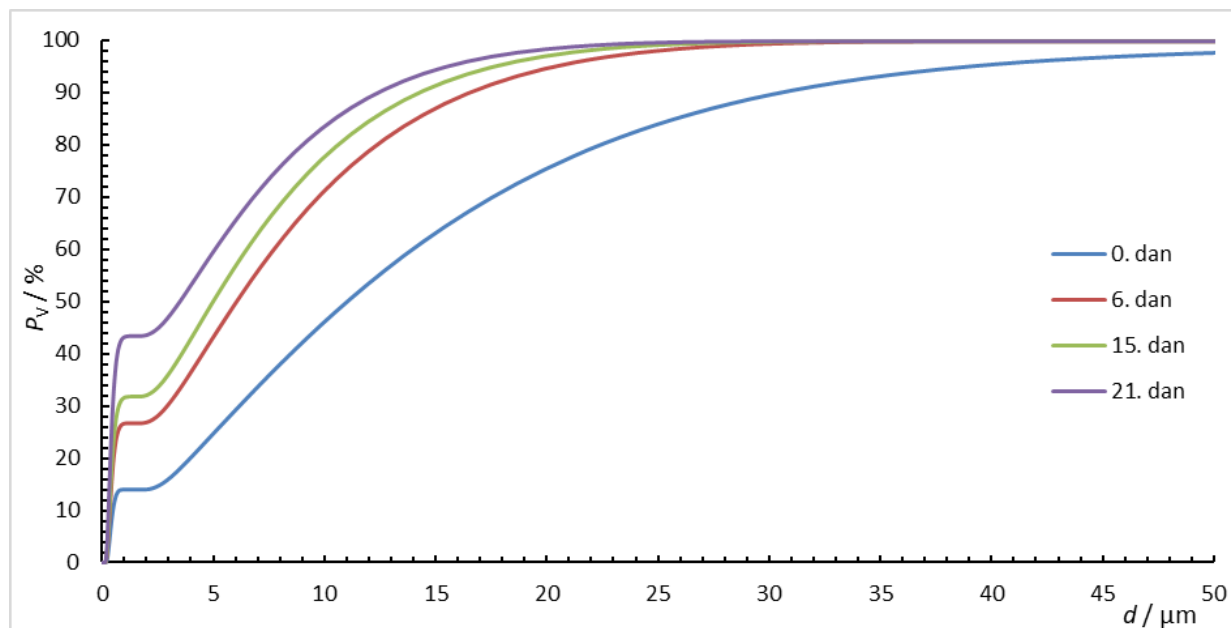
$$I_c = 0,001 \text{ mol dm}^{-3}, \text{pH}_0 = 6,07.$$



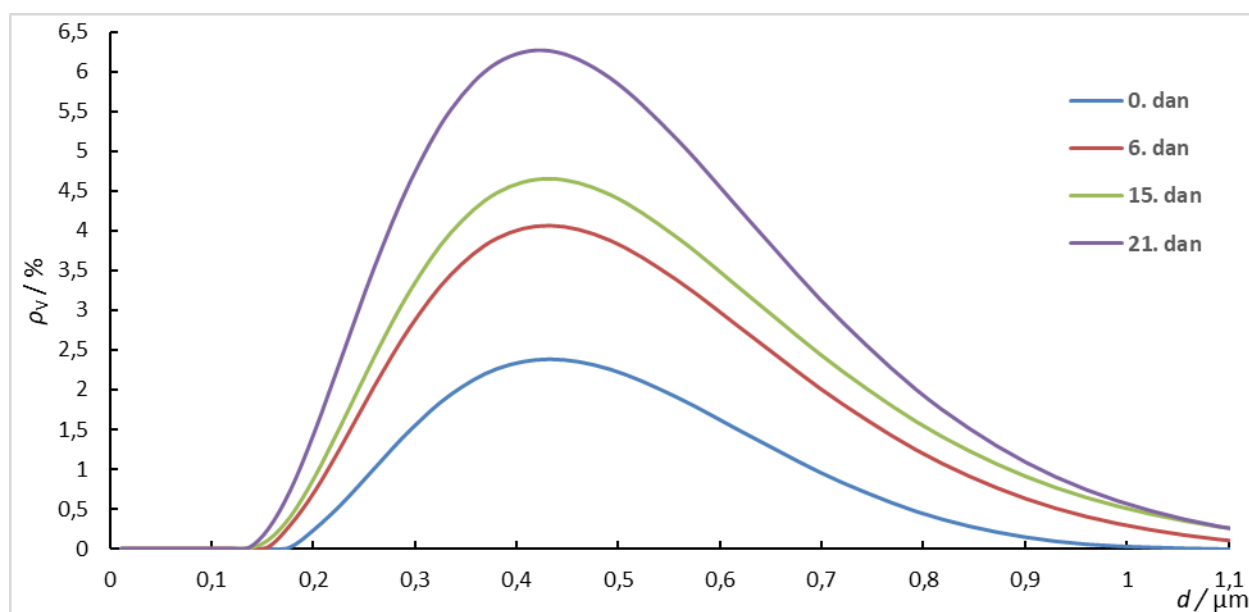
Slika 4.11. Volumna raspodjela čestica SiO<sub>2</sub> u suspenziji 2A, ionske jakosti  $I_c = 0,001 \text{ mol dm}^{-3}$ ,  $\text{pH}_0 = 6,07$ . Uvećani prikaz slike 4.9 do čestica promjera  $1,1 \mu\text{m}$ .



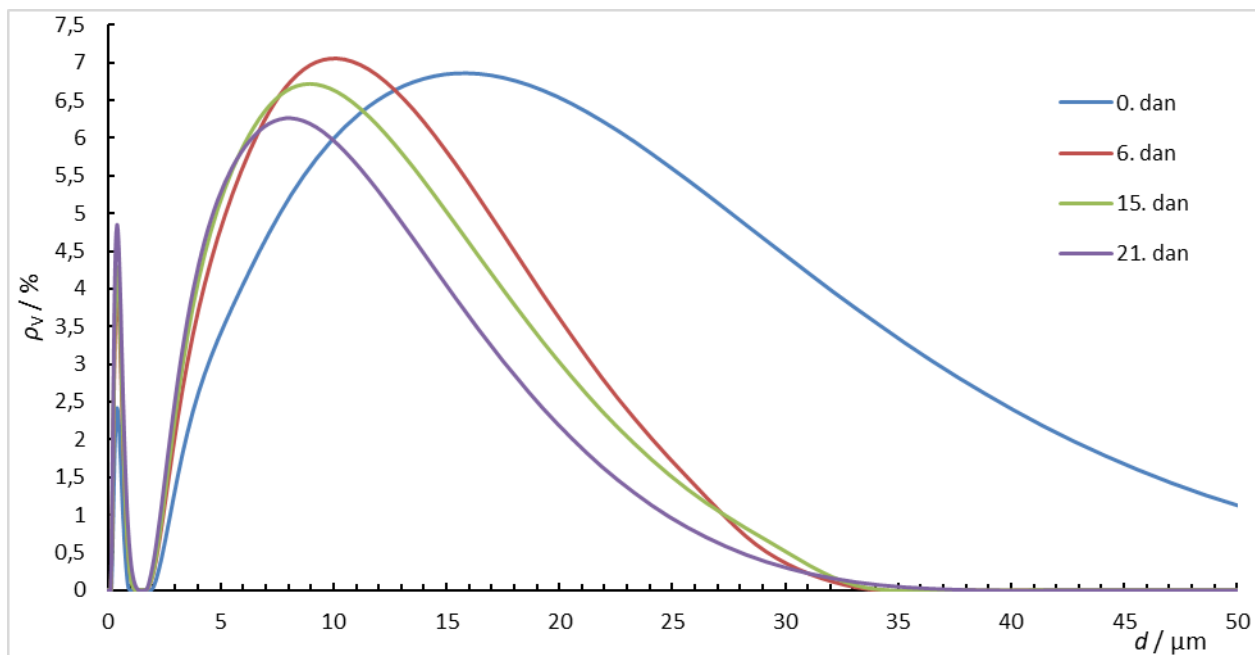
Slika 4.12. Volumna raspodjela čestica SiO<sub>2</sub> u suspenziji 3A, ionske jakosti  $I_c = 0,001 \text{ mol dm}^{-3}$ ,  $\text{pH}_0 = 6,20$ .



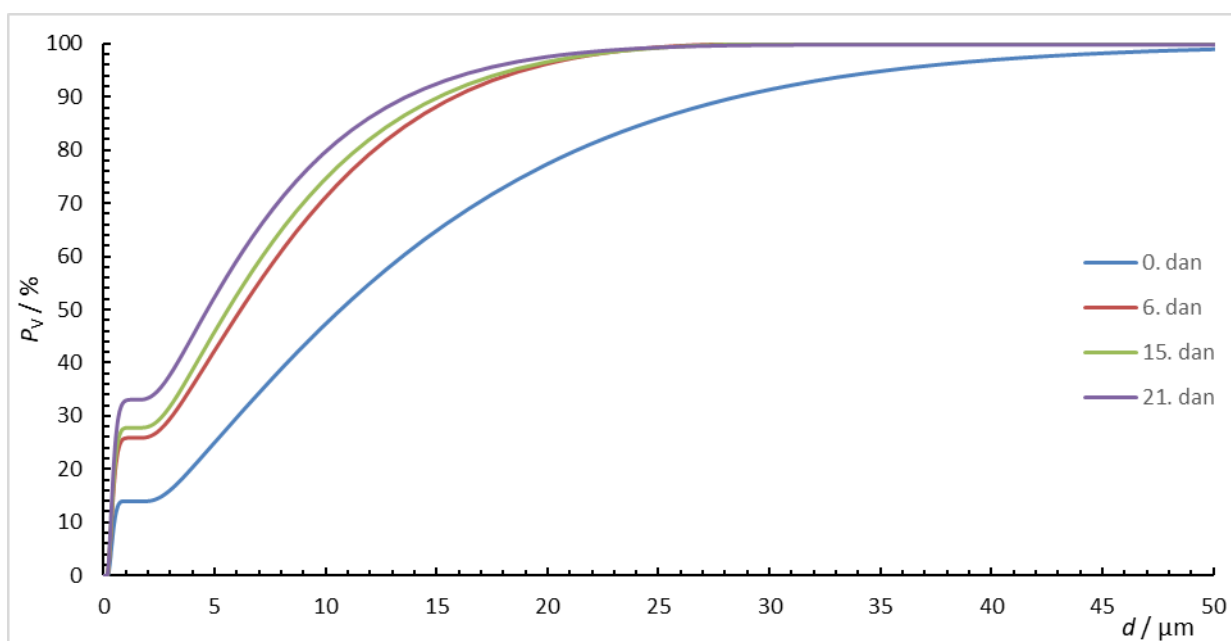
Slika 4.13. Kumulativna volumna raspodjela čestica  $\text{SiO}_2$  u suspenziji 3A, ionske jakosti  $I_c = 0,001 \text{ mol dm}^{-3}$ ,  $\text{pH}_0 = 6,20$ .



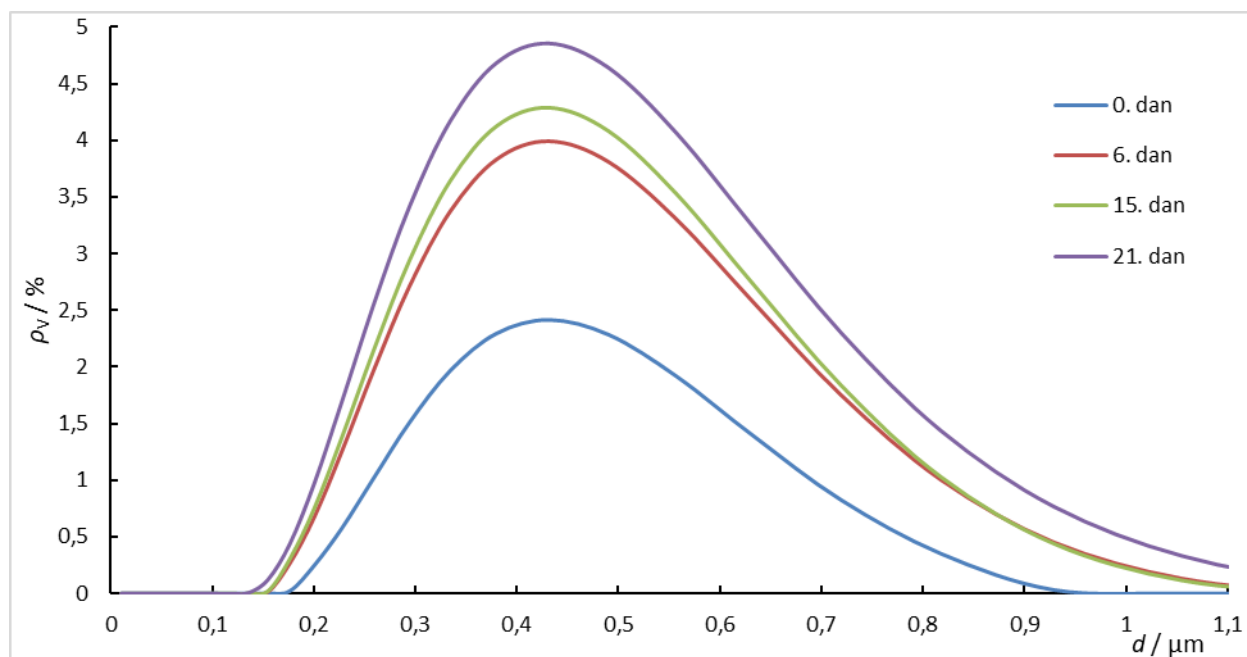
Slika 4.14. Volumna raspodjela čestica  $\text{SiO}_2$  u suspenziji 3A, ionske jakosti  $I_c = 0,001 \text{ mol dm}^{-3}$ ,  $\text{pH}_0 = 6,20$ . Uvećani prikaz slike 4.12 do čestica promjera  $1,1 \mu\text{m}$ .

Slika 4.15. Volumna raspodjela čestica SiO<sub>2</sub> u suspenziji 4A, ionske jakosti

$$I_c = 0,001 \text{ mol dm}^{-3}, \text{pH}_0 = 6,43.$$

Slika 4.16. Kumulativna volumna raspodjela čestica SiO<sub>2</sub> u suspenziji 4A, ionske jakosti

$$I_c = 0,001 \text{ mol dm}^{-3}, \text{pH}_0 = 6,43.$$



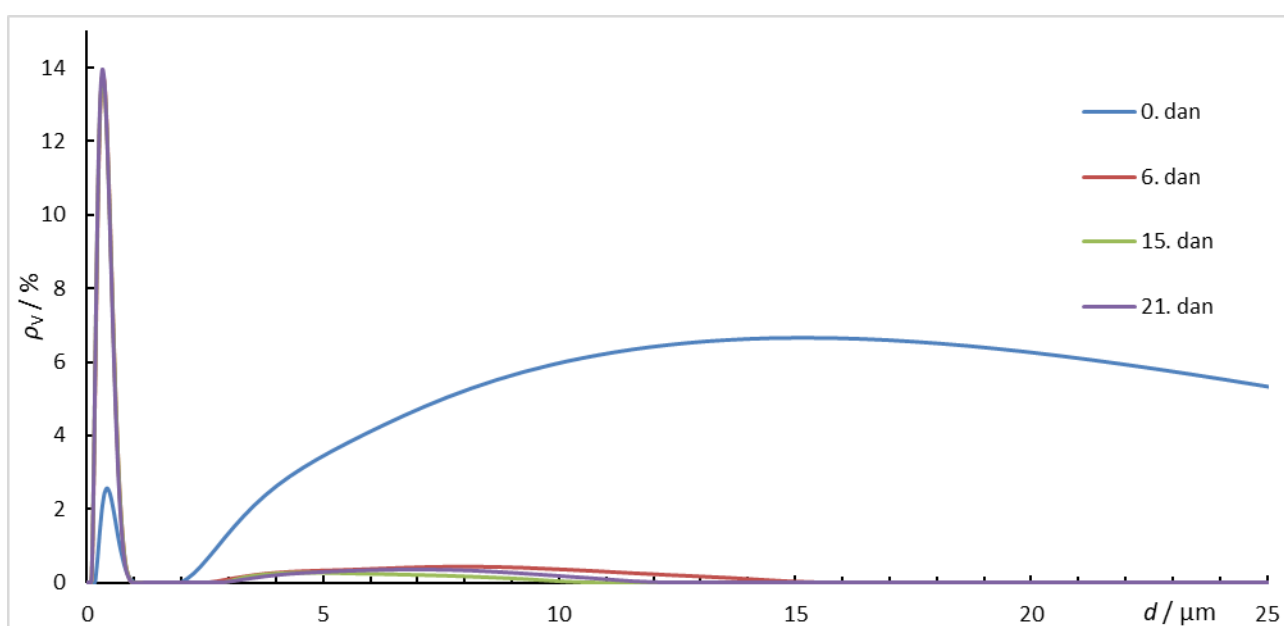
Slika 4.17. Volumna raspodjela čestica  $\text{SiO}_2$  u suspenziji 4A, ionske jakosti  $I_c = 0,001 \text{ mol dm}^{-3}$ ,  $\text{pH}_0 = 6,43$ . Uvećani prikaz slike 4.15 do čestica promjera  $1,1 \mu\text{m}$ .

Slike 4.9, 4.12 i 4.15 prikazuju raspodjelu veličina čestica silike tijekom stajanja u suspenzijama 2A – 4A, od pH vrijednosti od 6,07 do 6,43. Iz slike 4.9, 4.12 i 4.15 također su vidljiva dva maksimuma, jedan pri  $0,43 \mu\text{m}$ , i drugi u rasponu od  $5,5$  do  $17,5 \mu\text{m}$ . Prvi maksimum odgovara neagregiranim česticama s pripadajućom hidratacijskom sferom, a drugi maksimum odgovara agregatima čestica. S vremenom se smanjuje broj i veličina agregata, a udio neagregiranih čestica raste.

Slike 4.10, 4.13 i 4.16 prikazuju kumulativnu raspodjelu veličina čestica silike tijekom stajanja u suspenzijama 2A – 4A, od pH vrijednosti od 6,07 do 6,43. Na slikama 4.10, 4.13 i 4.16 vidljivo je kako je volumni udio neagregiranih čestica silike na početku eksperimenta iznosio od 14 % do 17 %. Volumni udio neagregiranih čestica stajanjem raste, i iznosi od 33 do 46 % nakon 21 dan otapanja.

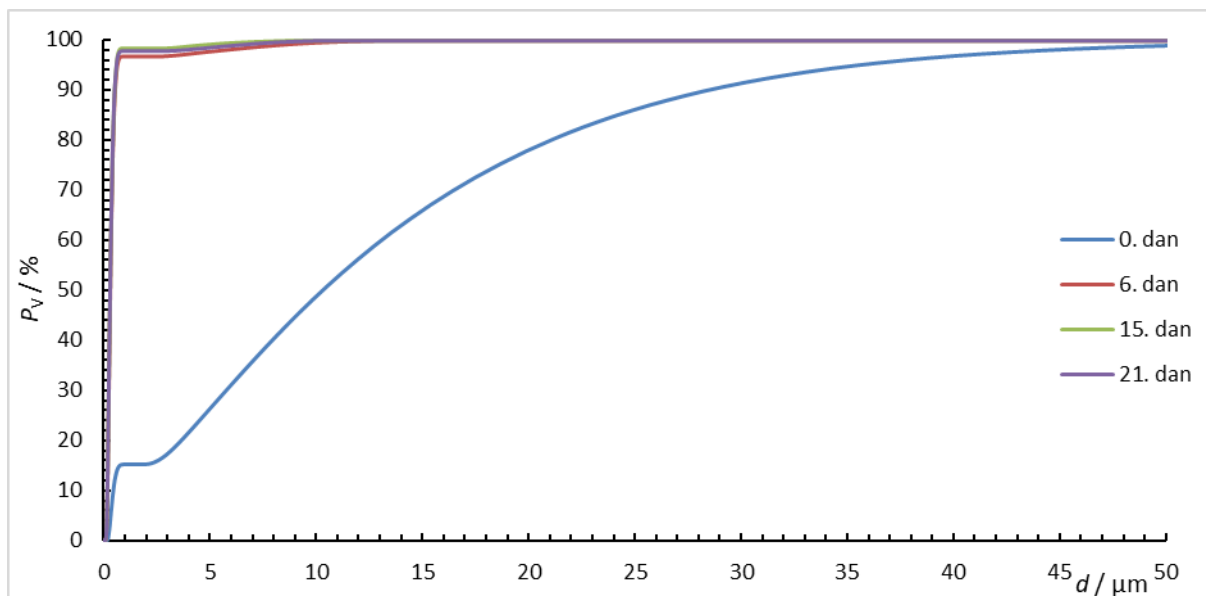
Slike 4.11, 4.14 i 4.17 su uvećani prikazi koji prikazuju samo maksimum pri  $0,43 \mu\text{m}$  koji odgovara neagregiranim česticama. Maksimum neagregiranih čestica silike ne mijenja vrijednost u promatranom razdoblju, što znači da se veličina neagregiranih čestica silike ne mijenja u promatranom razdoblju.

Ako se usporede rezultati raspodjele veličine čestica u suspenziji 1A,  $\text{pH}_0 = 3,07$  (slike 4.6 – 4.8) sa raspodjelom veličina čestica u suspenzijama 2A – 4A,  $\text{pH}_0 = 6,07 – 6,43$  (slike 4.9 – 4.17), može se zaključiti kako je mehanizam otapanja čestica  $\text{SiO}_2$ , odnosno proces deagregiranja čestica, isti pri neutralnom i kiselom pH. Kroz razdoblje od tri tjedna veličina neagregiranih čestica nije se smanjila, nego se smanjio broj i veličina agregata čestica silike što je vidljivo iz pomaka maksimuma koji odgovara agregatima prema nižim vrijednostima, smanjenjem integrala krivulje raspodjele veličina čestica u području agregata, te iz povećanja volumnog udjela neagregiranih čestica.

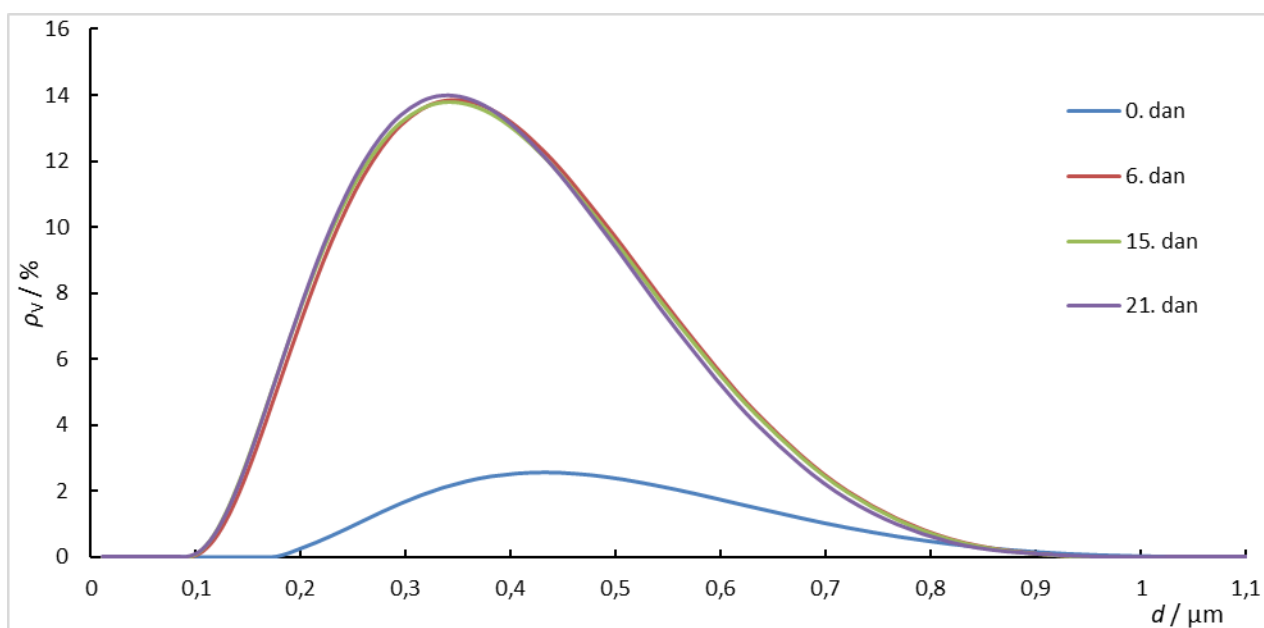


Slika 4.18. Volumna raspodjela čestica  $\text{SiO}_2$  u suspenziji 5A, ionske jakosti

$$I_c = 0,001 \text{ mol dm}^{-3}, \text{pH}_0 = 11,02.$$



Slika 4.19. Kumulativna volumna raspodjela čestica  $\text{SiO}_2$  u suspenziji 5A, ionske jakosti  $I_c = 0,001 \text{ mol dm}^{-3}$ ,  $\text{pH}_0 = 11,02$ .



Slika 4.20. Volumna raspodjela čestica  $\text{SiO}_2$  u suspenziji 5A, ionske jakosti  $I_c = 0,001 \text{ mol dm}^{-3}$ ,  $\text{pH}_0 = 11,02$ . Uvećani prikaz slike 4.18 do čestica promjera  $1,1 \mu\text{m}$ .

Na slici 4.18 prikazana je raspodjela veličina čestica silike tijekom stajanja u suspenziji početne pH vrijednosti 11,02 (suspenzija 5A). Iz slike 4.18 vidljivo je da se široki maksimum agregiranih čestica pri  $15,4 \mu\text{m}$  koji se pojavljuje na dan pripreve suspenzije ne pojavljuje nakon



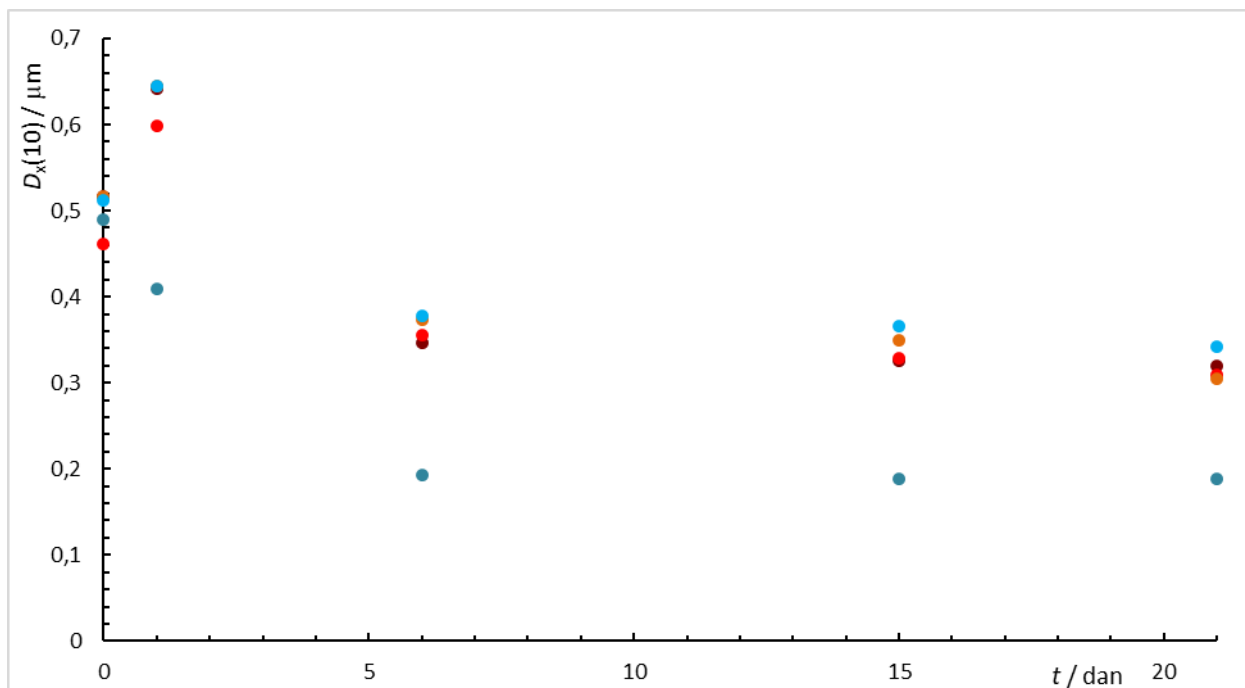
šest dana. Nakon 6 dana integral krivulje u području agregiranih čestica znatno je manji, s maksimumom pri 7,16  $\mu\text{m}$ .

Na slici 4.19 prikazana je kumulativna raspodjela veličina čestica silike tijekom stajanja u suspenziji početne pH vrijednosti 11,02. Na slici 4.19 vidljivo je kako je volumni udio neagregiranih čestica silike na početku eksperimenta iznosio 15 %. Nakon 6 dana otapanja, volumni udio neagregiranih čestica silike iznosi 97 %, a nakon 21 dan otapanja iznosi 98 %.

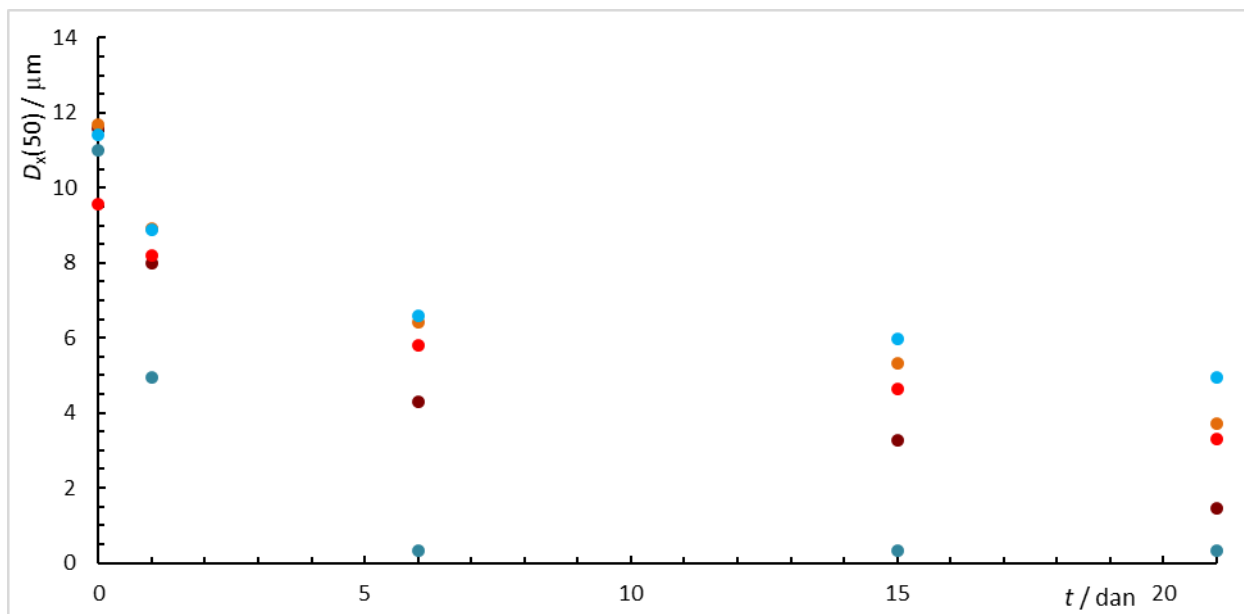
Slika 4.20 uvećan je prikaz slike 4.18 i prikazuje samo maksimum neagregiranih čestica u suspenziji početne pH vrijednosti 11,02. Na dan pripreve maksimum se nalazi pri 0,43  $\mu\text{m}$ . Nakon 6 dana pik se nalazi pri 0,33  $\mu\text{m}$  sa značajno većom vrijednosti  $\rho_v$ . Maksimum se nalazi na istom mjestu i nakon 21 dan. To ukazuje na otapanje, jer se veličina neagregiranih čestica smanjila, i na usporavanje reakcije otapanja nakon 6 dana, zato što se maksimum neagregiranih čestica nije mijenjao nakon 6 dana otapanja.

Usporedbom slika 4.6 – 4.17. koje prikazuju raspodjelu veličina čestica silike u kiseloj suspenziji pH vrijednosti 3,08, i u neutralnim suspenzijama pH vrijednosti od 6,07 do 6,43, sa slikama 4.18 – 4.20 koje prikazuju raspodjelu veličina čestica silike u lužnatoj suspenziji pH vrijednosti 11,02, vidljiva je značajna razlika u maksimumima. Maksimum koji odgovara agregatima u oba se slučaja vremenom smanjuje, ali u slučaju lužnate suspenzije značajno više i brže. Volumni udio neagregiranih čestica u oba slučaja raste, ali značajno brže u lužnatoj suspenziji. Veličina neagregiranih čestica u slučaju lužnate suspenzije pada, što nije slučaj za kisele i neutralne suspenzije. Može se zaključiti kako je prvi korak u procesu otapanja promatranih čestica deagregacija. Neagregirane čestice počinju se smanjivati tek kad je udio agregiranih čestica zanemariv.

Osim preko raspodjele veličine čestica, rezultati SLS mjerenja mogu se prikazati preko percentila.  $D_x(10)$  je deseti percentil kumulativne funkcije veličina čestica u suspenziji. Pokazuje da je 10 % od svih mjerenih čestica manjeg promjera od vrijednosti  $D_x(10)$ . Analogno, pedeseti percentil,  $D_x(50)$  pokazuje da je 50 % svih mjerenih čestica manjeg promjera od vrijednosti  $D_x(50)$ .



Slika 4.21. Ovisnost  $D_x(10)$  o vremenu za čestice  $\text{SiO}_2$  u suspenzijama s različitim početnim pH vrijednostima ionske jakosti  $I_c = 0,001 \text{ mol dm}^{-3}$  (● suspenzija 1A,  $\text{pH}_0 = 3,03$ ; ● suspenzija 2A,  $\text{pH}_0 = 6,07$ ; ● suspenzija 3A,  $\text{pH}_0 = 6,20$ ; ● suspenzija 4A,  $\text{pH}_0 = 6,43$ ; ● suspenzija 5A,  $\text{pH}_0 = 11,02$ ). Sastav suspenzija opisan je tablicom 3.3.



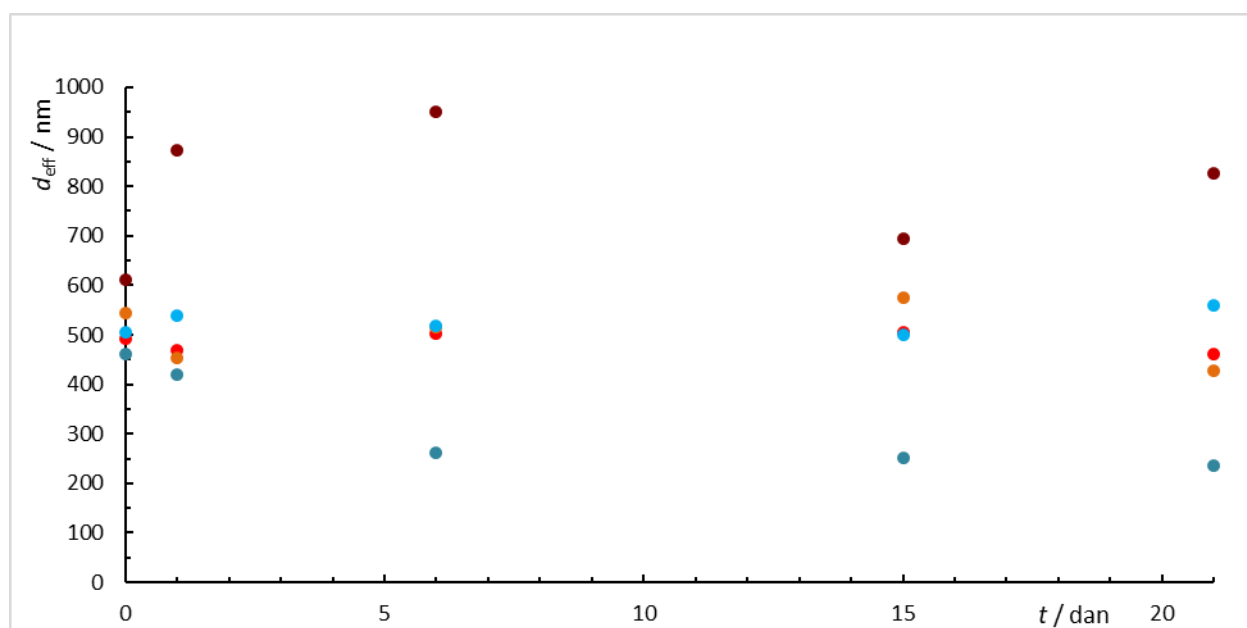
Slika 4.22. Ovisnost  $D_x(50)$  o vremenu za čestice  $\text{SiO}_2$  u suspenzijama s različitim početnim pH vrijednostima ionske jakosti  $I_c = 0,001 \text{ mol dm}^{-3}$  (● suspenzija 1A,  $\text{pH}_0 = 3,03$ ; ● suspenzija 2A,  $\text{pH}_0 = 6,07$ ; ● suspenzija 3A,  $\text{pH}_0 = 6,20$ ; ● suspenzija 4A,  $\text{pH}_0 = 6,43$ ; ● suspenzija 5A,  $\text{pH}_0 = 11,02$ ). Sastav suspenzija opisan je tablicom 3.3.

Iz slika 4.21 i 4.22 vidljivo je da veličina čestica  $\text{SiO}_2$  u svim suspenzijama smanjuje s vremenom što ukazuje na otapanje čestica. Najveća promjena u svim suspenzijama je opažena u prvih 6 dana eksperimenta, nakon čega znatno usporava pad u iznosima parametra  $D_x$ , što ukazuje da je nakon 6 dana proces otapanja dosegao ravnotežno stanje.

Iz slike 4.22 može se vidjeti kako pH suspenzije utječe na agregaciju. Najveće smanjenje parametra  $D_x(50)$  opaženo je u suspenziji 5A, čiji je  $\text{pH}_0 = 11,02$  što ukazuje da mehanizam otapanja čestica silike uključuje deagregaciju.

#### 4.3.3. Dinamičko raspršenje svjetlosti

Veličina čestica  $\text{SiO}_2$  tijekom otapanja mjerena je metodom dinamičkog raspršenja svjetlosti (DLS). Mjerenja su napravljena na suspenzijama 1A – 5A (tablica 3.3). Način izvedbe eksperimenta statičkog raspršenja svjetlosti opisan je u podpoglavljju 3.4.3. Rezultati su prikazani na slici 4.23 kao ovisnost prosječnog promjera čestica silike  $d_{\text{eff}}$  o vremenu otapanja. (podpoglavlje 2.4.1). Vrijednosti prosječnog promjera čestica uzorka koji nije monodisperzan i sferičan ne mogu se uspoređivati s promjerom čestica dobivenim drugim metodama, nego samo s DLS mjerenjima na istom uređaju u istom disperznom mediju.<sup>14</sup>



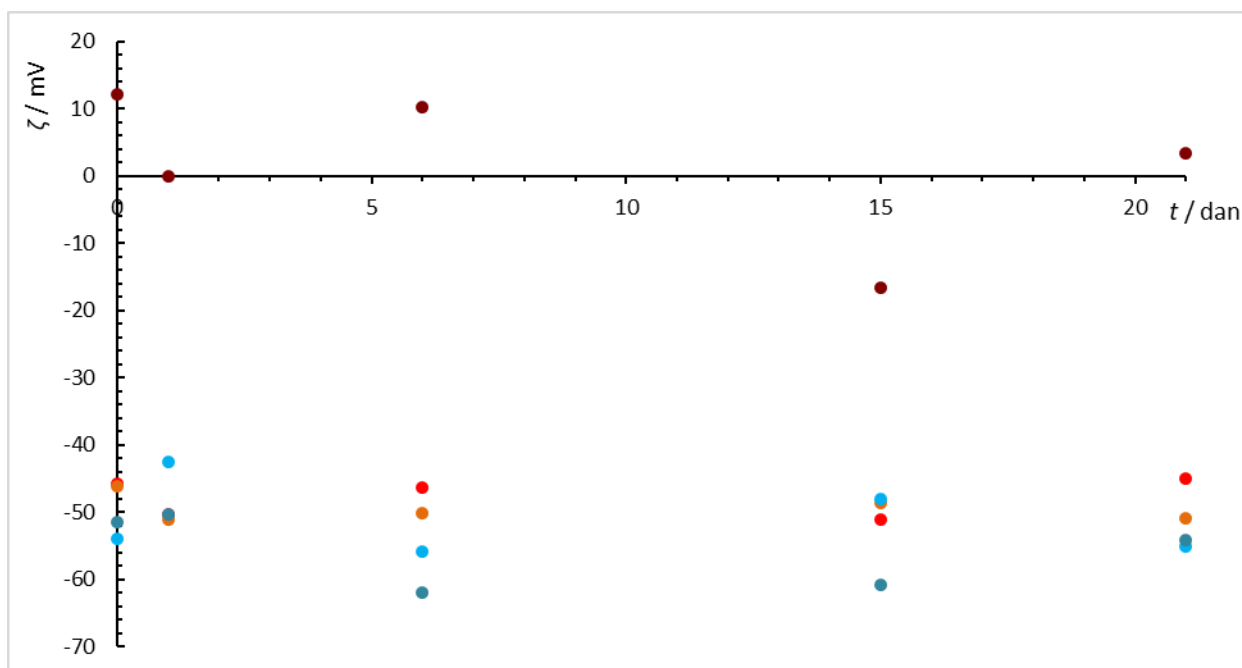
Slika 4.23. Ovisnost prosječnog promjera čestica silike  $d_{\text{eff}}$  o vremenu otapanja za čestice  $\text{SiO}_2$  u suspenzijama s različitim početnim pH vrijednostima ionske jakosti

$I_c = 0,001 \text{ mol dm}^{-3}$  (● suspenzija 1A,  $\text{pH}_0 = 3,03$ ; ● suspenzija 2A,  $\text{pH}_0 = 6,07$ ; ● suspenzija 3A,  $\text{pH}_0 = 6,20$ ; ● suspenzija 4A,  $\text{pH}_0 = 6,43$ ; ● suspenzija 5A,  $\text{pH}_0 = 11,02$ ). Sastav suspenzija opisan je tablicom 3.3.

Iz slike 4.23 vidljivo je kako se promjer značajno smanjio za suspenziju 5A, što je očekivano, jer je suspenzija 5A lužnata s  $\text{pH}_0 = 11,02$ , a silika se najbolje otapa u lužnatom mediju.<sup>5</sup> Dakle smanjenje prosječnog promjera čestica u suspenziji 5A ukazuje na otapanje. Kao i u eksperimentu statičkog raspršenja svjetlosti, značajno smanjenje čestica opaženo je u prvih 6 dana eksperimenta, što ukazuje da je nakon 6 dana reakcija otapanja silike dosegla ravnotežu. Prosječni promjer čestica u suspenziji 1A je veći nego u drugim suspenzijama što se može pripisati agregaciji. Suspenzija 1A je kisela suspenzija, pH vrijednosti oko 3, što je najbliža vrijednost izoelektričnoj točki amorfne silike. U suspenzijama čija je pH vrijednost oko  $\text{pH}_{\text{iep}}$  primjećuje se znatan udio agregiranih čestica što se objašnjava smanjenim odbojnim elektrostatskim interakcijama, te prevladavanjem privlačnih interakcija.

#### 4.3.4. Elektroforeza

Mjerenje  $\zeta$ -potencijala čestica  $\text{SiO}_2$  tijekom otapanja izvedeno je metodom elektroforeze. Mjerenja su napravljena na suspenzijama 1A – 5A (tablica 3.3) tijekom 21 dan. Način izvedbe elektroforetskog eksperimenta opisan je u podpoglavlju 3.4.3.



Slika 4.24. Ovisnost  $\zeta$ -potencijala čestica  $\text{SiO}_2$  u ovisnosti o vremenu u suspenzijama s različitim početnim pH vrijednostima ionske jakosti  $I_c = 0,001 \text{ mol dm}^{-3}$  (● suspenzija 1A,  $\text{pH}_0 = 3,03$ ; ● suspenzija 2A,  $\text{pH}_0 = 6,07$ ; ● suspenzija 3A,  $\text{pH}_0 = 6,20$ ; ● suspenzija 4A,  $\text{pH}_0 = 6,43$ ; ● suspenzija 5A,  $\text{pH}_0 = 11,02$ ). Sastav suspenzija opisan je tablicom 3.3.

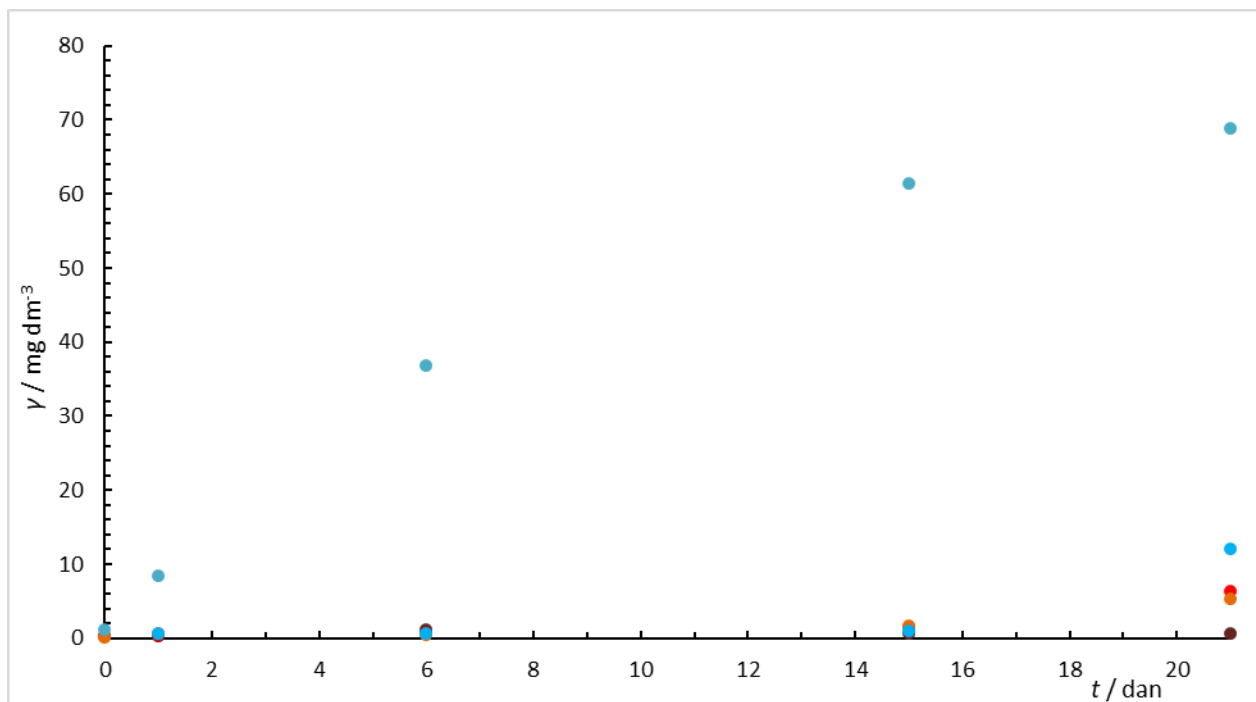
Kao što je vidljivo na slici 4.24 iznos  $\zeta$ -potencijala čestica  $\text{SiO}_2$  nije se značajno mijenjao tijekom otapanja čestica silike u promatranim suspenzijama. Zanimljivo je razmotriti suspenziju 1A, u kojoj je vrijednost pH oko 3. Vrijednosti  $\zeta$ -potencijala čestica  $\text{SiO}_2$  u ovoj suspenziji blago su pozitivne ili bliske nuli što ukazuje da je vrijednost izoelektrične točke čestica  $\text{SiO}_2$  u ovoj suspenziji  $\text{pH}_{\text{iep}} > 3$ . Ovaj rezultat razlikuje se od vrijednosti izoelektrične točke određene za svježe pripremljenu suspenziju  $\text{SiO}_2$  čestica pri istoj ionskoj jakosti (slika 4.2) za koju je  $\text{pH}_{\text{iep}} < 2$ . U blizini izoelektrične točke čestice silike su nenabijene, ne dolazi do otapanja ili reakcija adsorpcije no dolazi do agregacije čestica i smanjenja dostupne površine. Također sama mjerenja u blizini izoelektrične točke su manje precizna.

Izmjerene vrijednosti elektrokinetičkog potencijala čestica silike u lužnatom i neutralnom pH području tijekom otapanja također su nešto više od vrijednosti elektrokinetičkog potencijala čestica silike izmjerene neposredno nakon pripreme suspenzije ( $\zeta \approx -70 \text{ mV}$ ; slika 4.2). Objašnjenje ovog rezultata može biti u površinskim reakcijama adsorpcije iona iz otopine.

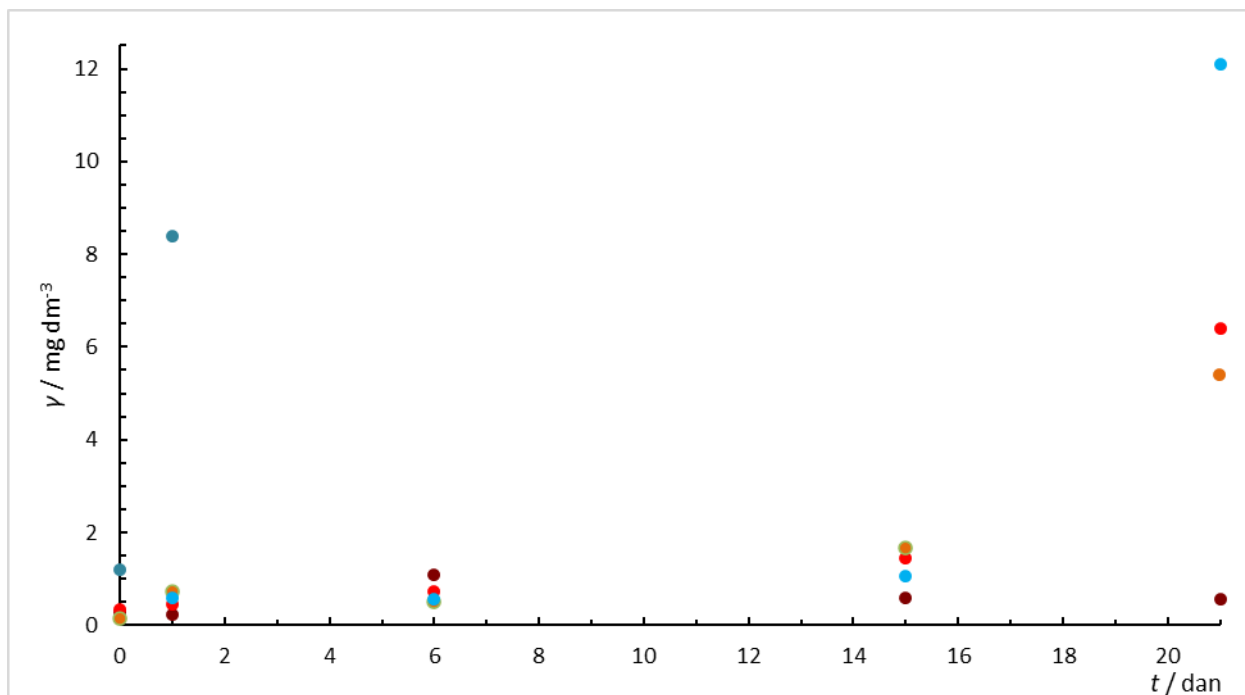
Daljnja promjena elektrokinetičkog potencijala prikazana na slici 4.13 može se objasniti promjenama u strukturi površine silike tijekom otapanja tzv. starenje uzorka.<sup>24</sup> Reakcije starenja karakterizirane su pojavom konveksnih ili konkavnih krivulja na grafu koji prikazuje ovisnost elektrokinetičkog potencijala promatranih čestica u vremenu.<sup>5, 24</sup> Reakcije starenja posljedica su kompetitivne prirode površinskih reakcija adsorpcije i otapanja na površini teško topljive koloidne čestice. Nakon određenog vremena izmjerena vrijednost elektrokinetičkog potencijala poprima stalnu vrijednost te se pretpostavlja<sup>5</sup> da se tada uspostavlja stacionarno stanje, odnosno stehiometrijsko otapanje (poglavlje 2.3). Mjerenja prikazana na slici 4.24 ukazuju da otapanje čestica silike nakon 21 dan još nije došlo do stehiometrijskog otapanja. Reakcije starenja su karakteristične za vodene suspenzije čestica u kojima je dolazak do stacionarnog stanja reakcije otapanja vrlo spor.<sup>24</sup>

#### *4.3.5. Određivanje množine silicija metodom ICP-MS*

Množina silicija u matičnicama suspenzija 1A – 5A mjerena je metodom ICP-MS kako je opisano u podpoglavlju 3.4.4. Dobiveni rezultati o množini atoma silicija preračunati su u masenu koncentraciju silikatne kiseline, jer je silikatna kiselina konačni produkt reakcije otapanja koloidne silike.



Slika 4.25. Masena koncentracija silikatne kiseline,  $\text{Si(OH)}_4$  u ovisnosti o vremenu u pripremljenim suspenzijama. (● suspenzija 1A,  $\text{pH}_0 = 3,03$ ; ● suspenzija 2A,  $\text{pH}_0 = 6,07$ ; ● suspenzija 3A,  $\text{pH}_0 = 6,20$ ; ● suspenzija 4A,  $\text{pH}_0 = 6,43$ ; ● suspenzija 5A,  $\text{pH}_0 = 11,02$ )



Slika 4.26. Masena koncentracija silikatne kiseline,  $\text{Si(OH)}_4$  u ovisnosti o vremenu u pripremljenim suspenzijama. Uvećani prikaz slike 4.25. (● suspenzija 1A,  $\text{pH}_0 = 3,03$ ; ● suspenzija 2A,  $\text{pH}_0 = 6,07$ ; ● suspenzija 3A,  $\text{pH}_0 = 6,20$ ; ● suspenzija 4A,  $\text{pH}_0 = 6,43$ ; ● suspenzija 5A,  $\text{pH}_0 = 11,02$ )

Poznato je kako se brzina otapanja silike mijenja vremenom kroz razdoblje od više dana.<sup>25, 26</sup> Na slici 4.25 vidljivo je da je otapanje silike u lužnatoj suspenziji ( $\text{pH}_0 = 11,02$ ; suspenzija 5A) znatno brže nego u ostalim suspenzijama. Smanjenje brzine otapanja silike u lužnatoj suspenziji nakon 15 dana otapanja može se objasniti kinetički. Brzina otapanja silike se smanjuje vremenom zato što se vrijednost koncentracije silikatne kiseline približava vrijednosti koja odgovara zasićenoj otopini silikatne kiseline, koja pri  $25\text{ }^\circ\text{C}$  i atmosferskom tlaku iznosi  $s = 115\text{ mg dm}^{-3}$ .<sup>11</sup>

Promjena brzine otapanja silike u lužnatoj suspenziji ( $\text{pH}_0 = 11,02$ ; suspenzija 5A) također se može se objasniti promjenom površinskog potencijala zbog nastanka nabijenih praznina (jednadžba 2.9). Slika 2.5, u poglavlju Literaturni pregled, prikazuje ovisnost promjene površinskog potencijala zbog nastajanja nabijenih praznina i brzine otpuštanja iona. Nastanak anionskih praznina na površini zbog otpuštanja silike u obliku kationa usporava daljnje otpuštanje silikatnih kationa što smanjuje brzinu otapanja silike.



Na slici 4.26 (uvećana slika 4.25) vidljivo je da brzina otapanja silike u slučaju neutralnih suspenzija ( $\text{pH}_0 = 6,07\text{-}6,43$ ; suspenzije 2A – 4A) počinje rasti tek nakon 15 dana od početka otapanja. Povećanje brzine otapanja silike ne može se objasniti kinetički, ali može promjenom površinskog potencijala. Brzina otpuštanja kationa raste s vremenom u suspenzijama 2A – 4A, što znači kako je u početnom vremenu otapanja površinski potencijal manji od potrebnog za stehiometrijsko otapanje. Površinski potencijal raste otpuštanjem aniona, što ubrzava otpuštanje silike u obliku kationa što ubrzava brzinu otapanja silike.

Promjena površinskog potencijala uzrokuje promjenu  $\zeta$ -potencijala.<sup>5</sup> Slika 4.24 prikazuje mjerenja  $\zeta$ -potencijala u ovisnosti o vremenu. Budući da je brzina otpuštanja kationa u lužnatoj suspenziji ( $\text{pH}_0 = 11,02$ ; suspenzija 5A) veća prvih 15 dana otapanja, za očekivati je kako će se vrijednost  $\zeta$ -potencijala smanjivati do 15. dana otapanja, pa zatim rasti. U neutralnim suspenzijama ( $\text{pH}_0 = 6,07\text{-}6,43$ ; suspenzije 2A – 4A) brzina otpuštanja kationa je manja prvih 15 dana otapanja, pa je očekivano kako će se vrijednost  $\zeta$ -potencijala povećavati do 15. dana otapanja, a zatim smanjivati. Ovakva promjena  $\zeta$ -potencijala uočena je samo za lužnatu suspenziju. Razlog može biti priroda računa  $\zeta$ -potencijala, jer se ovisno o omjeru polumjera čestice i debljine električnog međusloja koriste različite jednadžbe za određivanje  $\zeta$ -potencijala (podpoglavlje 2.4.2, jednadžbe 2.15 – 2.17). Za očekivati je kako se debljina električnog međusloja ne mijenja vremenom (ako je ionska jakost u suspenziji stalna). SLS mjerenjima je pokazano kako u neutralnim suspenzijama dolazi do deagregacije, odnosno smanjivanja veličina čestica kroz 21 dan otapanja (slike 4.9 – 4.17), pritom u lužnatim suspenzijama do deagregacije dolazi brže, nakon 6 dana otapanja. (slike 4.18 – 4.20). Zbog kontinuiranog smanjenja čestica uslijed deagregacije u neutralnim suspenzijama elektroforetska mjerenja ne pokazuju očekivanu promjenu vrijednosti  $\zeta$ -potencijala zbog promjene površinskog potencijala uslijed nastanka nabijenih praznina zbog otpuštanja iona s površine silike.

Također, otapanje silike znatno je sporije u neutralnim suspenzijama ( $\text{pH}_0 = 6,07\text{-}6,43$ ; suspenzije 2A – 4A) nego u lužnatoj suspenziji ( $\text{pH}_0 = 11,02$ ; suspenzija 5A) kroz cijelo razdoblje otapanja. Budući da otapanjem silike nastaju nabijene praznine,<sup>5</sup> slijedi kako će u neutralnim suspenzijama nastati znatno manje nabijenih praznina, što znači kako će i promjena površinskog i  $\zeta$ -potencijala zbog nastanka nabijenih praznina biti znatno manja u neutralnim

suspencijama nego u lužnatoj suspenziji silike, što može biti razlog male promjene  $\zeta$ -potencijala koju je teško pouzdano izmjeriti elektroforezom.

Na slici 4.26 (uvećana slika 4.25) također je vidljivo kako je za slučaj kisele suspenzije ( $\text{pH}_0 = 3,03$ ; suspenzija 1A) brzina otapanja niska u usporedbi s ostalim suspenzijama, i ne mijenja se s vremenom. Razlog maloj brzini otapanja može biti vrlo niska koncentracija hidroksidnog iona u kiselim uvjetima, a hidroksidni ion ima važnu ulogu u reakcijama otapanja silike (jednadžba 2.2).<sup>5</sup> Silika se vrlo sporo otapa u kiselim otopinama s iznimkom aluminosilikatnih stakala, kao što su nefelin ( $\text{KNa}_3(\text{AlSiO}_4)_4$ ) jadeit ( $\text{NaAlSi}_2\text{O}_6$ ) i albit ( $\text{NaAlSi}_3\text{O}_8$ ) koji se otapaju i u kiselim i u lužnatim uvjetima.<sup>13, 27</sup>

Brzina otpuštanja kationa s površine opisana je jednadžbom (2.6). Za izračun brzine otpuštanja kationa s površine potrebno je znati ukupnu površinu dispergiranih čestica, kao i promjenu množine otopljenog silicija u vremenu. Množinu otopljenog silicija moguće je izračunati iz poznate masene koncentracije silikatne kiseline, koja je u ovom radu mjerena i prikazana na slici 4.25, jednadžbom:

$$n(\text{Si}) = \frac{\gamma(\text{Si}(\text{OH})_4) V}{M(\text{Si}(\text{OH})_4)} \quad (4.2)$$

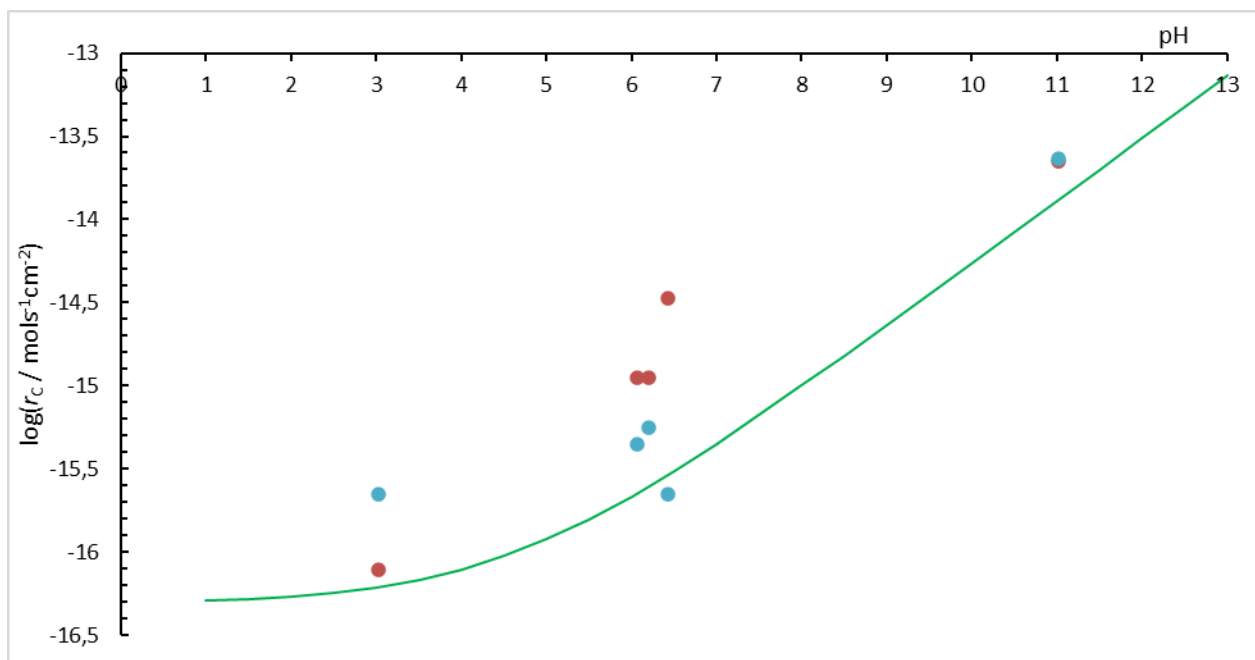
gdje je  $V$  volumen suspenzije, a u ovom istraživanju iznosi 500 mL,  $\gamma(\text{Si}(\text{OH})_4)$  je masena koncentracija otopljene silikatne kiseline, a  $M(\text{Si}(\text{OH})_4)$  je molarna masa silikatne kiseline. Ukupna površina čestica može se izračunati iz poznate masene koncentracije čestica silike (tablica 3.3), volumena suspenzija, te specifične površine:

$$A = s\gamma(\text{SiO}_2) V \quad (4.3)$$

gdje je  $s$  specifična površina čestica silike, a  $\gamma(\text{SiO}_2)$  je masena koncentracija čestica silike u suspenziji. Specifična površina određena je BET metodom i za istraživane čestice silike iznosi  $s = 12,0 \pm 0,2 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ . Uvrštavanjem jednadžbi (4.2) i (4.3) u jednadžbu (2.6) dobiva se izraz za brzinu otpuštanja kationa s površine silike:

$$r_c = \frac{d\gamma(\text{Si(OH)}_4)}{dt} \frac{1}{M(\text{Si(OH)}_4)\gamma(\text{SiO}_2)} \quad (4.4)$$

Brzine otpuštanja kationa s površine silike su izračunate iz rezultata mjerenja i prikazane na slici 4.27.

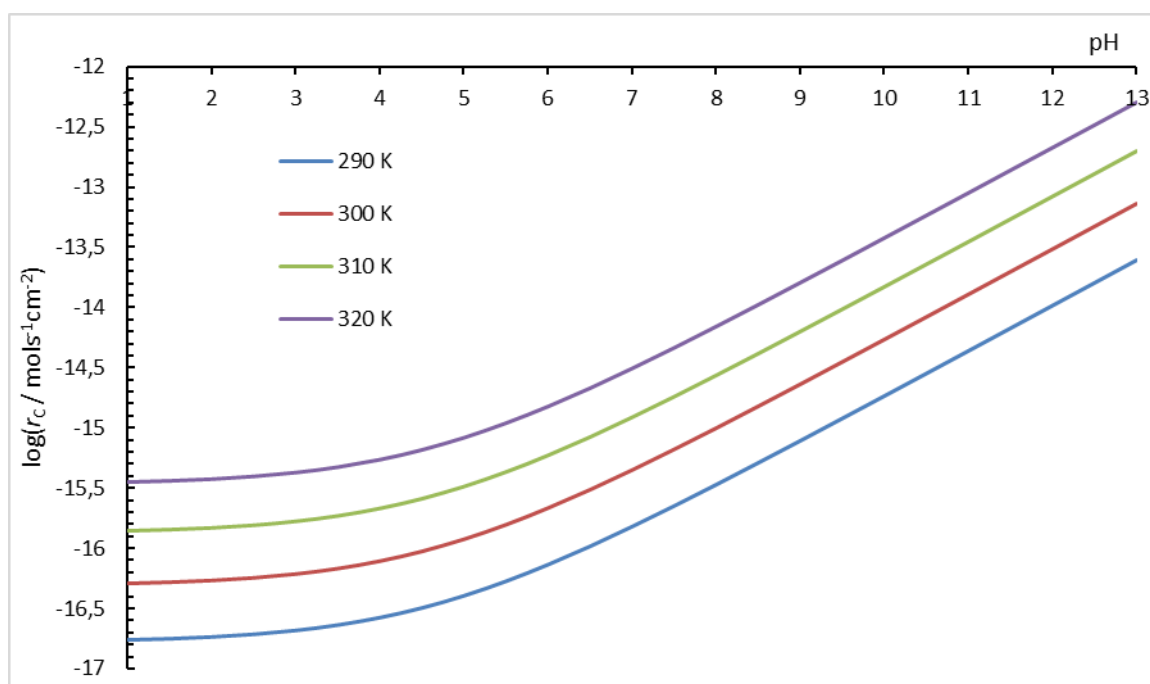


Slika 4.27. Logaritam brzine otpuštanja kationa s površine u ovisnosti o pH vrijednosti suspenzija. Plave točke odgovaraju brzini otpuštanja kationa tijekom 15 dana otapanja, a crvene točke odgovaraju brzini otpuštanja kationa tijekom 21 dana otapanja.

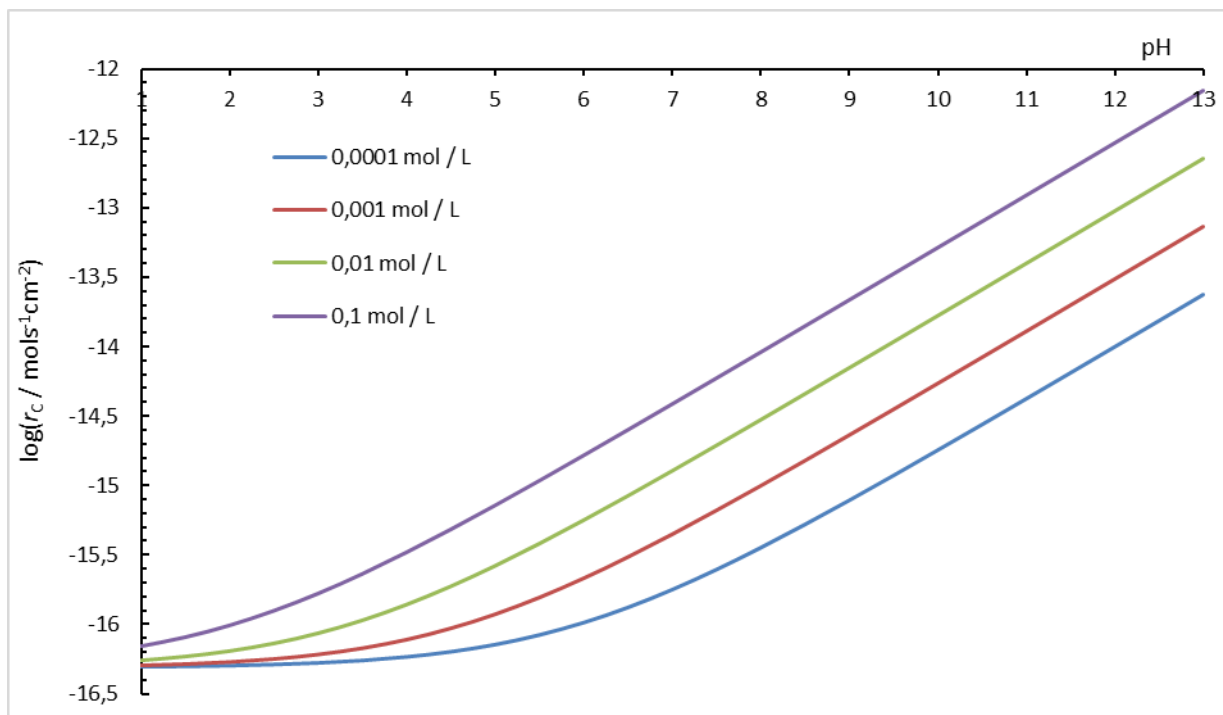
Zelena linija odgovara empirijskoj jednadžbi (2.12) za brzinu otpuštanja kationa amorfne silike pri  $T = 300$  K.

Na slici 4.27 prikazane su izmjerene vrijednosti brzine otpuštanja kationa s površine koloidnih čestica silike. Vidljivo je slaganje eksperimentalnih rezultata otapanja silike s empirijskom ovisnošću definiranom jednadžbom (2.12)<sup>13</sup> za brzine izračunate za prvih 15 dana otapanja. Brzine otapanja silike izračunate za cijeli promatrani interval (21 dan) su veće od brzina izračunatih za prvih 15 dana i vrijednosti brzina izračunatih prema empirijskoj jednadžbi. Empirijska jednadžba (2.12) koja opisuje brzinu otpuštanja kationa izvedena je iz 215 različitih eksperimenata,<sup>13</sup> ali vrlo mali broj eksperimenata je trajao duže od 10 dana otapanja, pa je za očekivati da će slaganje biti bolje za vrijednosti izračunate za kraće intervale.

Jednadžba (2.12) pokazuje da je brzina otapanja silike ovisna i o temperaturi i koncentraciji natrijevih iona. U ovim istraživanju pokusi su izvedeni pri sobnoj (stalnoj) temperaturi i ionskoj jakosti ( $10^{-3} \text{ mol dm}^{-3}$ ). Ionska jakost namještena je natrijevim kloridom. Natrijevi i ioni slični natriju (kalij, litij) imaju katalitički učinak na reakcije otapanja silike (jednadžba 2.5, poglavlje 2.3)<sup>5</sup>. Utjecaj temperature i koncentracije natrija na brzinu otpuštanja kationa ispitan je uvrštavanjem različitih vrijednosti u empirijsku jednadžbu (2.12) i prikazan na slikama 4.28 i 4.29.



Slika 4.28. Logaritam brzine otpuštanja kationa s površine silike u ovisnosti o pH vrijednosti suspenzija pri  $c(\text{Na}^+) = 10^{-3} \text{ mol dm}^{-3}$  i različitim temperaturama. Krivulje su dobivene pomoću jednadžbe (2.12).



Slika 4.29. Logaritam brzine otpuštanja kationa s površine u ovisnosti o pH vrijednosti suspenzija pri  $T = 300$  K i različitim koncentracijama natrijevog iona. Krivulje su dobivene pomoću jednadžbe (2.12).

Slika 4.28 prikazuje logaritam brzine otpuštanja kationa s površine u ovisnosti o pH vrijednosti suspenzija pri različitim temperaturama. Povećanjem temperature brzina otpuštanja kationa proporcionalno raste kroz cijelo ispitano područje pH vrijednosti. Na temelju ove analize moguće je izvesti zaključak kako povećanje temperature u iznosu od oko 20 K povećava brzinu otpuštanja kationa s površine 10 puta.

Slika 4.29 prikazuje logaritam brzine otpuštanja kationa s površine u ovisnosti o pH vrijednosti pri različitim koncentracijama natrijevog kationa. Logaritam brzine otpuštanja kationa je stalna u kiselom pH području, do neke vrijednosti pH, kada počne linearno rasti u ovisnosti o pH vrijednosti.<sup>5</sup> Povećanje koncentracije natrijevih iona smanjuje pH vrijednost u kojoj logaritam brzine otpuštanja kationa počinje linearno rasti.

## § 5. ZAKLJUČAK

U sklopu ovog diplomskog rada provedena su mjerenja pomoću kojih je karakterizirana površina čestica amorfne silike veličine 200 nm.

Potenciometrijskom masenom titracijom pri dvije ionske jakosti određen je interval u kojem se nalazi točka nul-naboja,  $\text{pH}_{\text{pzc}}$ . Pri ionskoj jakosti od  $I_c = 0,001 \text{ mol dm}^{-3}$  točka nul-naboja čestica silike nalazi se u intervalu  $\text{pH}_{\infty} = \text{pH}_{\text{pzc}} = \langle 3,5, 4,8 \rangle$ . Pri ionskoj jakosti od  $I_c = 0,01 \text{ mol/dm}^3$  točka nul-naboja čestica silike nalazi se u intervalu  $\text{pH}_{\infty} = \text{pH}_{\text{pzc}} = \langle 4,3, 5,0 \rangle$ .

Elektroforetski je mjereno  $\zeta$ -potencijal čestica silike. Iz ovisnosti  $\zeta$ -potencijala čestica silike o pH vrijednosti suspenzije određena je izoelektrična točka suspenzija. Mjerenja su provedena pri dvije ionske jakosti, te s dodatkom silikatne kiseline i bez dodatka silikatne kiseline. Dodatak silikatne kiseline pomiče izoelektričnu točku prema nižim pH vrijednostima zbog adsorpcije silikatne kiseline na površinu silike. Izoelektričnu točku bilo je moguće odrediti jedino za sustav u kojemu nije dodana silikatna kiselina pri ionskoj jakosti  $I_c = 0,01 \text{ mol dm}^{-3}$ . Izoelektrična točka čestica silike u toj suspenziji iznosi  $\text{pH}_{\text{iep}} = 3,7$ . U ostalim suspenzijama izoelektrična točka je  $\text{pH}_{\text{iep}} < 2$ . Dobiveni rezultati u skladu su s literaturnim podacima.<sup>23</sup> Budući da je izoelektrična točka pri nižoj pH vrijednosti od točke nul-naboja zaključeno je kako površina čestica silike ima veći afinitet prema anionima.

Kroz razdoblje od tri tjedna praćena je veličina i  $\zeta$ -potencijal čestica  $\text{SiO}_2$ , pH vrijednost suspenzija te množina otopljenog silicija u matičnici suspenzija. Veličina čestica mjerena je SLS i DLS metodama,  $\zeta$ -potencijal mjereno je elektroforetski, a množina silicija mjerena je ICP-MS metodom.

U kiselom i neutralnom pH području tijekom otapanja pH vrijednost suspenzija čestica silike je niža od pH vrijednosti otopina istog sastava, ali bez čestica silike, što ukazuje na adsorpciju hidroksidnog aniona, što je u skladu sa zaključkom kako površina čestica silike ima veći afinitet prema anionima. U lužnatom pH području kroz vrijeme otapanja pH vrijednost suspenzije je viša od pH vrijednosti pripadne otopine, što je objašnjeno otapanjem. Zbog

otpuštanja silike u kationskom obliku s površine nastaju nabijene anionske praznine koje pospješuju adsorpciju oksonijevog kationa.

Metodom statičkog raspršenja svjetlosti praćena je raspodjela veličina čestica SiO<sub>2</sub> po volumenu. Iz raspodjele veličina čestica SiO<sub>2</sub> u ovisnosti o vremenu može se zaključiti kako je prvi korak u procesu otapanja čestica amorfne silike deagregacija. Prosječni promjer čestica silike praćen je metodom dinamičkog raspršenja svjetlosti. Iz SLS i DLS mjerenja vidljivo je da se veličina čestica smanjuje s vremenom. Elektroforetski je praćen ζ-potencijal čestica SiO<sub>2</sub> metodom laserske dopplerske velocimetrije. Iznos ζ-potencijala čestica SiO<sub>2</sub> nije se značajno mijenjao s vremenom u promatranim suspenzijama, unatoč predviđenom modelu otapanja.<sup>5</sup> Razlog tome može biti što je promjena ζ-potencijala zbog nastajanja nabijenih praznina mala i zbog toga teško mjerljiva. Dodatno, do promjene ζ-potencijala može doći i zbog deagregacije čestica što može biti razlog neslaganju eksperimentalnih rezultata s vrijednostima koje predviđa pretpostavljeni model otapanja.

Sadržaj silicija u matičnicama suspenzija silike tijekom otapanja mjerena je metodom ICP-MS. Iz ovisnosti koncentracije otopljenog silicija o vremenu zaključeno je kako je proces otapanja amorfne silike puno brži u lužnatim uvjetima. Brzina otapanja, odnosno brzina otpuštanja kationa s površine amorfne silike povećava se od  $r_c \approx 10^{-16} \text{ mol s}^{-1} \text{ cm}^{-2}$  (pri pH = 3) do  $r_c \approx 10^{-14} \text{ mol s}^{-1} \text{ cm}^{-2}$  (pri pH = 11). Vrijednosti brzine otapanja uspoređene su s empirijskom jednadžbom predloženom za otapanje amorfne silike.<sup>13</sup> Dobiveni rezultati, unutar prvih 15 dana otapanja, dobro se slažu s predloženom empirijskom jednadžbom.<sup>13</sup> Rezultati brzine otapanja silike pri neutralnoj pH vrijednosti su nešto viši nakon 21 dan, što nije predviđeno empirijskom jednadžbom za brzinu otapanja silike. Nakon 15 dana otapanja, brzina otapanja silike se smanjuje pri lužnatim uvjetima, povećava pri neutralnim uvjetima, a ne mijenja se pri kiselim uvjetima, što je objašnjeno nastankom nabijenih praznina na površini silike. Silika se otapa otpuštanjem iona s površine pri čemu nastaju nabijene praznine na površini silike. Silicij se otpušta s površine silike u obliku kationa SiO(OH)<sup>+</sup>, a kisik u obliku aniona OH<sup>-</sup>. Nastanak pozitivno nabijenih praznina ubrzava otpuštanje kationa SiO(OH)<sup>+</sup>, a nastajanje negativno nabijenih praznina usporava otpuštanje kationa SiO(OH)<sup>+</sup>.

## § 6. LITERATURNI IZVORI

1. H. E. Bergna, *The Colloid Chemistry of Silica*, American Chemical Society, Washington D.C., 1994, 626 str.
2. T. Begović, N. Kallay, T. Klačić, *Koloidna i međupovršinska kemija*, skripta za internu upotrebu, Zavod za fizikalnu kemiju, Kemijski odsjek PMF-a, Zagreb, 2021.
3. R. M. Murphy, *Curr. Opin. Biotechnol.* **8** (1997) 25–30.
4. F. K. Crundwell, *Hydrometallurgy* **149** (2014) 265–275.
5. F. K. Crundwell, *ACS Omega* **2** (2017) 1116–1127.
6. S. Nangia, B. J. Garrison, *J. Phys. Chem.* **112** (2008) 2027–2033.
7. *Polydispersity – what does it mean for DLS and chromatography?*, 23. listopada 2017., U. Nobbmann, <https://www.materials-talks.com/polydispersity-what-does-it-mean-for-dls-and-chromatography/> (datum pristupa 12. prosinca 2022.)
8. M. Wang, A. Revil, *J. Colloid Interface Sci.* **343** (2010) 381–386.
9. G. Sposito, *Environ. Sci. Technol.* **32** (19) (1998) 2815–2819.
10. L. Shapiro, W. W. Brannock, *Rapid Analysis of Silicate Rocks*, United States Department of the Interior, Washington D.C., 1952, 17 str.
11. G.W. Morey, R.O. Fournier, J.J. Rowe, *J. Geophys. Res.* **69** (1964) 1995–2002.
12. J. D. Rimstidt, *Geochim. Cosmochim. Acta* **167** (2015) 195–204.
13. J. D. Rimstidt, Y. Zhang, C. Zhu, *Geochim. Cosmochim. Acta* **195** (2016) 120–125.
14. Zetasizer Nano User Manual, Malvern, MAN0485, 2013
15. Q. Chang, *Colloid and Interface Chemistry for Water Quality Control*, Chemical Industry Press, London, 2016., str. 80–109.
16. J. W. Swan, E. M. Furst, *J. Colloid Interface Sci.* **388** (2012) 92–94.
17. C. Kim, A. Deratani, F. Bonfils, *J. Liq. Chromatogr. Relat.* **33** (2009) 37–45.
18. H. Hashim, F. El-Mekawey, H. El-Kashef, R. Ghazy, *Beni-Suef univ. j. basic appl. sci.* **3** (2014) 203–208.
19. S. C. Wilschefski, M. R. Baxter, *Clin. Biochem. Rev.* **40** (2019) 115–133.
20. J. A. G. Neto, J. B. B. Silva, I. G. Souza, A. J. Curtius, *Lab. Robotics Automat.* **11** (1999) 240–247.
21. N. Kallay, T. Preočanin, T. Ivšić, *J. Colloid Interface Sci.* **309** (2007) 21–27.



22. T. Preočanin, N. Kallay, *Croat. Chem. Acta* **79** (2006) 95–106.
23. M. Kosmulski, *Adv. Colloid Interface Sci.* **275** (2020) 102064.
24. R. J. Hunter, *Zeta Potential in Colloid Science, Principles and Applications*, Academic Press, London, 1988, str. 282–284.
25. W. A. House, L. A. Hickinbotham, *J. Chem. Soc. Faraday Trans.* **88** (1992) 2021–2026
26. K. G. Knauss, T. J. Wolery, *Geochim. Cosmochim. Acta* **52** (1988) 43–53.
27. J. P. Hamilton, S. L. Brantley, C. G. Pantano, L. J. Criscenti, J. D. Kubicki, *Geochim. Cosmochim. Acta* **65** (2001) 3683–3702.

## § 7. ŽIVOTOPIS

### Osobni podatci

Ime i prezime: Dragutin Hasenay

Datum rođenja: 21. ožujka 1996.

Mjesto rođenja: Osijek

### Obrazovanje

2002. – 2010. Osnovna škola Jagode Truhelke, Osijek

2010. – 2014. Srednja škola Isusovačka klasična gimnazija, Osijek

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

2020. – Diplomski studij kemije, Prirodoslovno-matematički fakultet, Sveučilište u Zagrebu, Zagreb (smjer: istraživački, grane: fizikalna i organska kemija)

### Sudjelovanja u popularizaciji znanosti

2016. 9. Otvoreni dan Kemijskog odsjeka PMF-a

2017. 10. Otvoreni dan Kemijskog odsjeka PMF-a

### Sudjelovanja na znanstvenim skupovima

1. K. Korade, M. Prpić, D. Hasenay, D. Namjesnik, T. Begović, *Surface reactions in aqueous solutions of insoluble oxides (TiO<sub>2</sub>) and poorly soluble oxides (SiO<sub>2</sub>)*, 27. hrvatski skup kemičara i kemijskih inženjera, Veli Lošinj, Hrvatska, listopad 2021.