

**MARKO UKRAINCZYK**

**INTERAKCIJE SALICILNE KISELINE I  
NJENIH DERIVATA S KRISTALIMA  
KALCITA RAZLIČITE STRUKTURE  
POVRŠINE**

**Doktorska disertacija**

predložena Kemijskom odsjeku  
Prirodoslovno-matematičkog fakulteta Sveučilišta u Zagrebu  
radi stjecanja akademskog stupnja  
doktora prirodnih znanosti (kemija)

**Zagreb**

**2012.**

*Ova je disertacija izrađena u Laboratoriju za procese taloženja Instituta Ruđer Bošković u Zagrebu, pod vodstvom dr. sc. Damira Kralja, u sklopu Sveučilišnog poslijediplomskog studija pri Kemijskom odsjeku Prirodoslovno-matematičkog fakulteta Sveučilišta u Zagrebu.*

*Najljepše zahvaljujem mentoru dr. sc. Damiru Kralju, što me je uputio u zanimljivo područje istraživanja kalcijevih karbonata i rasta kristala te na vođenju i podršci tijekom izrade ove disertacije, dr. sc. Jasminki Kontrec na iscrpnim raspravama te dr. sc. Ljerki Brečević, dr. sc. Vesni Babić-Ivančić, dr. sc. Branki Njegić Džakula, dr. sc. Ivanki Jerić, dr. sc. Davoru Kovačeviću, dr. sc. Dubravki Matković-Čalogović na savjetima.*

*Zahvaljujem kolegi dr. sc. Matiji Gredičaku na sintezi funkcionalnih derivata salicilne kiseline.*

*Zahvaljujem kolegama koji su mi potrebne instrumente za rad učinili dostupnima: dr. sc. Mireli Leskovic za mjerenja kontaktnog kuta močenja, dr. sc. Damiru Ivekoviću za DR-UV/Vis mjerenja, kolegama Zavoda za fizikalnu kemiju Prirodoslovno-matematičkog fakluteta u Zagrebu za akustoforetska mjerenja. Hvala dr. sc. Giuseppeu Faliniju na analizi uzoraka kalcita pretražnom elektronskom mikroskopijom, a dr. sc. Nikoli Ljubešiću za istraživanja transmisijskom elektronskom mikroskopijom.*

*Posebno sam zahvalan roditeljima, Nevenki i Velimiru te supruzi Maji na podršci i strpljenju. Disertacija je izrađena uz financijsku podršku Ministarstva znanosti obrazovanja i športa Republike Hrvatske u sklopu projekta br. 098-0982904-2951: Mehanizmi taloženja anorganskih biokompatibilnih i srodnih materijala.*

*“Growth means change and change involves risk,  
stepping from the known to the unknown.”*

*(George Shinn)*

# SADRŽAJ

1. UVOD	1
2. LITERATURNI PREGLED	4
2.1. Mineralni nosači lijekova	5
2.2. Kalcijev karbonat	7
2.2.1. Kalcit	8
2.2.1.1. Kemizam površine kalcita	10
2.2.1.2. Međupovršina kalcit/vodena otopina	12
2.2.1.3. Interakcije organskih molekula s površinom kalcita	13
3. TEORIJSKA OSNOVICA	19
3.1. Procesi taloženja	20
3.1.1. Stabilnost otopina	22
3.1.2. Rast kristala	25
3.1.2.1. Rast kontroliran prijenosom tvari	26
3.1.2.2. Rast kontroliran procesima na površini kristala	28
3.1.3. Otapanje kristala	33
3.1.4. Starenje čvrste faze	34
3.1.4.1. Transformacija metastabilnih čvrstih faza	34
3.1.5. Učinak aditiva na rast kristala	35
3.1.5.1. Modeli rasta kristala uz dodatak aditiva	37
3.2. Statističke metode planiranja pokusa	40
3.3. Višestruka linearna regresijska analiza	41
3.4. Ravnoteže u sustavu $\text{CaCO}_3\text{-H}_2\text{O-CO}_2$	43
3.4.1. Zeta potencijal	44
4. EKSPERIMENTALNI DIO	46
4.1. Materijali	47
4.2. Priprava kristala kalcita definiranih fizičko-kemijskih svojstava	48
4.2.1. Eksperimentalna aparatura	48
4.2.2. Eksperimentalni postupak	49
4.2.3. Planiranje pokusa i statistička analiza	50
4.3. Interakcije stearinske kiseline s kristalima kalcita	51

4.4. Kinetika rasta kristala kalcita	52
4.4.1. Eksperimentalni postupak	52
4.4.2. Određivanje konstante nastajanja ionskog para kalcijeva salicilata	54
4.4.3. Obrada eksperimentalnih podataka	55
4.5. Adsorpcijski eksperimenti	58
4.6. Mjerenja zeta potencijala	59
5. REZULTATI I RASPRAVA	60
5.1. Priprava kristala kalcita definiranih fizičko-kemijskih svojstava	61
5.2. Karakterizacija strukture površine kalcita	67
5.3. Interakcije stearinske kiseline s kristalima kalcita	70
5.4. Interakcije salicilne kiseline i njenih derivata s kristalima kalcita	79
5.4.1. Kristali romboedarskog kalcita	79
5.4.1.1. Kinetika rasta kristala	80
5.4.1.2. Adsorpcija	90
5.4.1.3. Difuzna refleksijska spektroskopija	92
5.4.1.4. Zeta potencijal	94
5.4.1.5. Morfologija	96
5.5.1. Kristali skalenoedarskog kalcita	98
5.5.1.1. Kinetika rasta kristala	99
5.5.1.2. Adsorpcija	108
5.5.1.3. Difuzna refleksijska spektroskopija	109
5.5.1.4. Zeta potencijal	111
5.5.1.5. Morfologija	113
6. ZAKLJUČAK	116
7. LITERATURNI VRELA	119
8. POPIS SIMBOLA, KRATICA, INDEKSA I EKSPONENATA	125
DODATAK	IX
ŽIVOTOPIS	XIV
POPIS RADOVA	XV

Sveučilište u Zagrebu  
Prirodoslovno-matematički fakultet  
Kemijski odsjek

Doktorska disertacija

## INTERAKCIJE SALICILNE KISELINE I NJENIH DERIVATA S KRISTALIMA KALCITA RAZLIČITE STRUKTURE POVRŠINE

MARKO UKRAINCZYK

Institut Ruđer Bošković, Zagreb

Istraživanja interakcija kalcijeva karbonata s aktivnim farmaceutskim tvarima od velike su važnosti za njegovu potencijalnu primjenu kao mineralnog nosača lijekova. U ovom radu istraženi su mehanizmi i dosezi interakcija malih organskih molekula, korištenih kao modelne aktivne farmaceutske tvari, s dobro definiranim kristalnim sjemenom kalcita različite strukture površine. Razrađen je postupak pripreme čistog, monodisperznog i dobro definiranog kalcita u taložnom sustavu  $\text{Ca}(\text{OH})_2(\text{s})-\text{H}_2\text{O}(\text{l})-\text{CO}_2(\text{g})$ .

Kao modelne molekule korištene su stearinska kiselina i salicilna kiselina te njeni funkcionalni derivati. Istražena je adsorpcija stearata na kristalima kalcita uz korištenje spektroskopskih i termogravimetrijskih mjerenja, kao i mjerenja hidrofobnosti površine. Određena je minimalna koncentracija stearata potrebna za formiranje monosloja za različite morfologije kalcita.

Istražena je kinetika rasta kristalnog sjemena uz dodatak salicilne kiseline, 5-amino salicilne kiseline, *N*-saliciloil-L-asparaginske kiseline i *N*-saliciloil-L-glutaminske kiseline. Utvrđeno je da se rast kalcita zbiva na spiralnoj dislokaciji te da skalenoidarski kalcit raste sporije od romboedarskoga. Pronađeno je da se funkcionalni derivati salicilne kiseline preferirano adsorbiraju na specifična mjesta na površini i inhibiraju kristalni rast, pri čemu *N*-saliciloil-L-asparaginska kiselina ima najizraženiji utjecaj. Na temelju analize kinetičkih parametara zaključeno je o mehanizmu interakcija. Rezultati detaljnih kinetičkih mjerenja su dodatno poduprti rezultatima adsorpcijskih, spektroskopskih i akustoforetskih mjerenja. Određen je maksimalni doseg adsorpcije salicilne kiseline i njenih funkcionalnih derivata pri čemu su kemijska i konformacijska svojstva pripremljenih derivata korelirana sa strukturom površine čvrste faze.

(129 stranica, 57 slika, 8 tablica, 111 literaturnih navoda, jezik izvornika: hrvatski)

Rad je pohranjen u knjižnici Instituta Ruđer Bošković, Bijenička c. 54, Zagreb i u Središnjoj kemijskoj knjižnici, PMF – Kemijski odsjek, Horvatovac 102, Zagreb.

Ključne riječi: adsorpcija / mineralni nosač lijekova / kalcijevi karbonati/ kalcit / kinetika rasta kristala / salicilna kiselina i njeni derivati / stearinska kiselina / struktura površine kristala

Mentor: Dr. sc. Damir Kralj, zn. savj., Institut Ruđer Bošković

Ocjenjivači: 1. Dr. sc. Davor Kovačević, izv. prof., Prirodoslovno-matematički fakultet

2. Dr. sc. Damir Kralj zn. savj., Institut Ruđer Bošković

3. Dr. sc. Ivanka Jerić, v. zn. sur., Institut Ruđer Bošković

Rad prihvaćen: 01. veljače 2012.

## ABSTRACT

---

University of Zagreb  
Faculty of Science  
Department of Chemistry

Doctoral Thesis

### INTERACTION OF SALICYLIC ACID AND ITS DERIVATES WITH CALCITE CRYSTALS OF DIFFERENT MORPHOLOGIES

*MARKO UKRAINCZYK*

Ruder Bošković Institute, Zagreb

Investigation of basic interactions between calcium carbonates and active pharmaceutical compounds is of great importance because of the possibility to use the carbonates as a mineral carrier in drug delivery systems. In this study the mode and extent of interactions of small organic molecules, chosen as pharmaceutically relevant model compounds, with calcite crystals of different morphologies are described. A method for the preparation of pure, monodispersed and well-defined calcite crystals in the  $\text{Ca}(\text{OH})_2(\text{s})\text{-H}_2\text{O}(\text{l})\text{-CO}_2(\text{g})$  precipitation system was developed.

Stearic acid, salicylic acid and its functional derivatives were used as model active pharmaceutical substances. Adsorption of stearate was studied by FT-IR spectroscopy, thermogravimetric analysis and hydrophobicity measurements. Minimal amount of stearate necessary to build up the monolayer and corresponding cross sectional area of one stearate molecule were estimated for different calcite morphologies.

The crystal growth kinetics of well defined rhombohedral and scalenohedral calcite seed crystals in the systems containing salicylic acid, 5-aminosalicylic acid, *N*-salicyloil-L-aspartic acid or *N*-salicyloil-L-glutamic acid, were investigated. The analysis of the crystal growth kinetic parameters indicated that the crystal growth of calcite is controlled by integration of growth units into the spiral step. Growth rate of scalenohedral calcite is found to be lower than for rhombohedral calcite. The addition of functional salicylate derivatives into the precipitation systems caused the inhibition of their growth as well as change of growth mechanism. Based on the kinetic parameters, conclusions on the mechanisms of interactions were gained. The results indicated that salicylate molecules preferentially adsorb along the steps on the growing calcite surfaces. The results of crystal growth kinetic experiments were additionally supported with the results of the appropriate adsorption, spectroscopic and acoustophoretic measurements. The extent of adsorption of salicylates was determined. Chemical and conformational properties of used functional derivatives were correlated with different surface structures of calcite crystals.

(129 pages, 57 figures, 8 tables, 111 references, original in Croatian)

Thesis deposited in the Library of Ruder Bošković Institute, Bijenička c. 54, Zagreb and in the Central Chemical Library, Faculty of Science – Department of Chemistry, Horvatovac 102, Zagreb.

Keywords: adsorption / calcite / calcium carbonate/ crystal growth kinetics / crystal surface structure / mineral carrier of pharmaceutical substances / salicylic acid derivatives / stearic acid

Supervisor: Dr. sc. Damir Kralj, Senior Scientist, Ruder Bošković Institute

Reviewers: 1. Dr. sc. Davor Kovačević, Associate Professor, Faculty of Science

2. Dr. sc. Damir Kralj, Senior Scientist, Ruder Bošković Institute

3. Dr. sc. Ivanka Jerić, Senior Research Associate, Ruder Bošković Institute

Thesis accepted: February 1st. 2012.



## **1. UVOD**

Kontrolirana isporuka farmaceutskih pripravaka u organizam i tkiva u posljednje vrijeme zaokuplja znatan interes znanstvenika, pri čemu je od posebnog značenja istraživanje interakcija između aktivne komponente lijeka i nosača, koja dominantno utječu na farmakodinamička svojstva i terapijsku efikasnost samog lijekovitog pripravka. Iako su organski sustavi, poput liposoma ili micela, daleko češći u primjeni, u novije se vrijeme kao mogući isporučitelji lijekova uvode i istražuju anorganski nosači. Potencijalna primjena kalcijeva karbonata kao isporučitelja aktivnih farmaceutskih tvari temelji se na njegovoj netoksičnosti, biokompatibilnosti i biorazgradljivosti.<sup>1,2</sup> Temeljna istraživanja kemijskih svojstava površine kalcijeva karbonata, pretežito kalcita kao njegove najstabilnije modifikacije,<sup>3-7</sup> predstavljaju znanstvenu osnovicu takove njegove primjene. Sukladno tome, kristali kalcijeva karbonata korištenog u istraživanjima moraju imati dobro definiran mineraloški sastav i morfologiju te istražen mehanizam i doseg interakcije njihove površine i aktivnih farmaceutskih tvari. Zbog složenosti i brojnosti procesa koji se zbivaju na međupovršini kalcita i vodene otopine malih organskih molekula temeljni mehanizmi tih interakcija su do sada nedovoljno razjašnjeni.

Osnovni cilj i svrha ovog rada je odrediti mehanizme i doseg interakcija malih organskih molekula, korištenih kao modelne aktivne farmaceutske tvari, s dobro definiranim kristalnim sjemenom kalcita romboedarske i skalenoedarske morfologije. Polazna pretpostavka ovoga rada jeste, da mehanizam i doseg adsorpcije i interakcije ovisi o kemijskom sastavu i strukturi malih organskih molekula, kao i o kristalnoj strukturi površine mineralne faze.

Zbog rasprostranjenosti kalcijeva karbonata i niza praktičnih mogućnosti njegove primjene, priprava taloga definiranih fizičko-kemijskih svojstava je i od šireg znanstvenog i tehnološkog interesa. Kalcit kao najstabilniji polimorf kalcijeva karbonata, nalazi veliku i raznoliku industrijsku primjenu, npr. u papirnoj, prehrambenoj, polimernoj industriji i farmaceutici, najčešće kao punilo i pigment. U taložnom sustavu  $\text{Ca}(\text{OH})_2(\text{s})-\text{H}_2\text{O}(\text{l})-\text{CO}_2(\text{g})$  prisutni su samo konstitucijski ioni kalcijeva karbonata, što osigurava pripravu taloga velike čistoće. U svrhu pripreve čistog, monodisperznog i dobro definiranog kristalnog sjemena kalcita biti će razrađen postupak taloženja kalcijeva karbonata uz kontroliran dodatak reaktanata  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  i  $\text{CO}_2$ . Pri planiranju i analizi pokusa koristit će se statističke metode kako bi se sustavno istražilo djelovanje niza termodinamičkih i hidrodinamičkih čimbenika na fizičko-kemijska svojstva kalcita.

Kao model malih organskih molekula pogodnih za studij temeljnih interakcija s čvrstom fazom interesantne su stearinska kiselina te salicilna kiselina i njeni funkcionalni derivati koji sadrže karboksilne skupine. Istraživanja interakcija malih organskih molekula s površinom romboedarskog kalcita slabo su opisana u literaturi, dok su interakcije s površinom skalenoedarskog kalcita praktički potpuno neistražene. Salicilna kiselina, 5-amino salcilna kiselina, *N*-saliciloil-*L*-asparaginska kiselina i *N*-saliciloil-*L*-glutaminska kiselina su odabrane kao model farmaceutski aktivnih tvari (protuupalni nestereoidni lijekovi), dok je stearinska kiselina odabrana kao modelna molekula relativno jednostavne strukture za koju je poznato da se veže za kalcijeva mjesta na površini romboedarskog kalcita te da formira monosloj.<sup>3</sup>

Utjecaj stearinske kiseline na taloženje kalcita različitih morfologija bit će istraživano u taložnom sustavu  $\text{Ca}(\text{OH})_2(\text{s})-\text{H}_2\text{O}(\text{l})-\text{CO}_2(\text{g})$  pri različitim konstantnim vrijednostima koncentracija ukupno otopljenoga kalcija te konstantnim temperaturama. Naglasak će biti na istraživanju hidrofobnih svojstava i adsorpciji stearata na površinu kalcita definiranog oblika i različite strukture površine, uz korištenje spektroskopskih i termogravimetrijskih mjerenja, kao i mjerenja hidrofobnosti površine metodom kontaktnog kuta močenja.

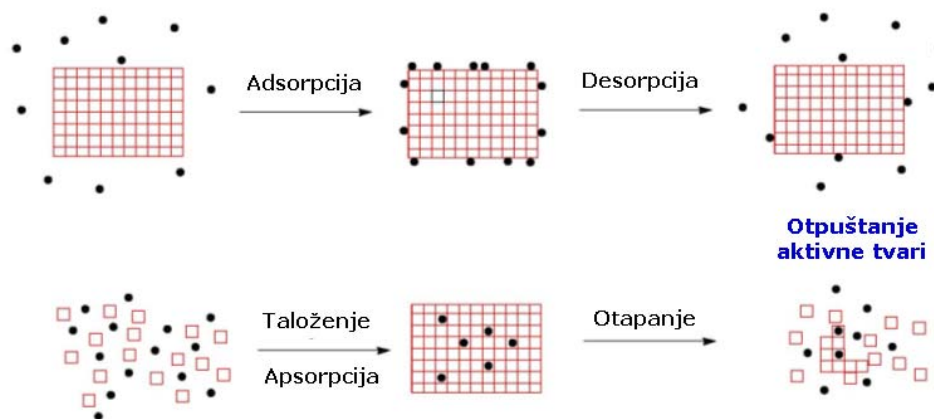
Istraživanja kinetike rasta kristala na definiranom kristalnom sjemenu te uz dodatak aditiva opisana u literaturi su se pokazala korisnom metodom analize temeljnih interakcija organskih molekula s površinom minerala, pri čemu je moguće zaključivanje, kako o mehanizmu, tako i o doseg tih interakcija.<sup>8</sup> U ovome radu bit će primarno istražena kinetika rasta kristalnog sjemena kalcita različitih morfologija, uz dodatak salicilne kiseline i njenih funkcionalnih derivata. Na osnovu podataka o kinetici rasta, zaključit će se o mehanizmu interakcije između kalcita različite strukture površine i modelnih molekula. Rezultati kinetičkih mjerenja rasta kristala bit će poduprijeti i dodatno upotpunjeni s rezultatima adsorpcijskih, spektroskopskih i akustoforetskih mjerenja, kako bi se postavio konzistentan model interakcija na međupovršinama kruto-tekuće.

## **2. LITERATURNI PREGLED**

## 2.1. MINERALNI NOSAČI LIJEKOVA

Kontrolirana isporuka farmaceutskih pripravaka u organizam i tkiva u posljednje vrijeme zaokuplja velik interes znanstvenika. Primjena takovih sustava omogućuje kontrolu brzine otpuštanja aktivnih tvari, njihovu ciljanu dopremu u specifična tkiva i/ili organe, moguću stabilizaciju te povećanu biodostupnost. Pri tome je od posebnog značenja istraživanje interakcija između aktivne komponente lijeka i nosača, koje dominantno utječu na farmakodinamička svojstva i terapijsku efikasnost samog ljekovitog pripravka. Iako su organski sustavi, poput liposoma ili micela, daleko češći u primjeni, kao mogući isporučitelji lijekova u novije se vrijeme uvode i istražuju anorganski nosači, u obliku mikrometarskih i nanometarskih čestica, te organsko/anorganski kompoziti.<sup>1,9</sup> Jedan od često istraživanih i korištenih anorganskih nosača jest silicijev dioksid, međutim, njegov veliki nedostatak je biološka stabilnost tako da njegovi ostaci u organizmu mogu uzrokovati stanovite ozbiljne probleme. Biorazgradljiva komponenta je, stoga, važna karakteristika potencijalnih nositelja lijekova u kliničkoj i biomedicinskoj primjeni. Potencijalna primjena kalcijeva karbonata kao isporučitelja aktivnih farmaceutskih tvari temelji se na njegovoj netoksičnosti, biokompatibilnosti i biorazgradljivosti te se na taj način otvaraju nove mogućnosti biomedicinske primjene. Međutim, zbog njegove pokazane sposobnosti da se otapa na kontroliran način, kalcijev karbonat ima veliki potencijal kao mineralni nosač za razvoj sustava kontrolirane isporuke farmaceutskih pripravaka nove generacije.<sup>1,2,10,11</sup>

Sam kalcijev karbonat se već koristi u biomedicini kao antacid i dodatni izvor kalcija za organizam. Vezanje aktivne organske molekule adsorpcijom na površinu ili njenom ugradnjom u mineralni nosač kalcijeva karbonata, uzrokuje modifikaciju biodistribucije aktivne tvari lijeka u tijelu kao i sprečavanje njegove degradacije. Pri tome je otpuštanje aktivnih molekula kontrolirano brzinom njihove desorpcije i/ili brzinom otapanja kalcijeva karbonata (slika 1.).



**Slika 1.** Shematski prikaz mogućeg korištenja kalcijeva karbonata kao mineralnog nosača farmaceutskih pripravaka.

Ueno i sur.<sup>2</sup> su demonstrirali upotrebu nanočestica kalcijeva karbonata u isporuci hidrofилnih i nestabilnih bioaktivnih proteina. Njihova *in vitro* i *in vivo* istraživanja su pokazala kako se lijek ugrađen u nanočestice kalcijeva karbonata postepeno i ciljano otpušta. Modificirane nanočestice kalcijeva karbonata omogućuju ciljanu dopremu lijeka u specifična područja te njihovu akumulaciju u tumorskim i upaljenim tkivima, a također posjeduju mogućnost penetriranja kroz kožu kao i krvno-moždanu barijeru. Pri tome, nestabilni bioaktivni proteini, ugrađeni u matricu kalcijeva karbonata pokazuju značajno veću kemijsku stabilnost.

Porozni kalcijev karbonat mikrometarskih dimenzija, presvučen višeslojnim polielektrolitnim filmom je također predložen za efikasnije doziranje lijekova.<sup>1</sup> Porozna struktura kalcijeva karbonata povećava efikasnost adsorpcije većom dostupnom površinom i prisutnim kapilarnim silama u nanoporama, dok višeslojna ljuska polielektrolita smanjuje brzinu otpuštanja. Interesantno je spomenuti da se kalcijev karbonat u praksi vrlo često koristi kao mikropodloga za inkapsuliranje bioaktivnih makromolekula. Pri tome se šuplja makromolekularna mikrokapsula, napunjena biološki aktivnim tvarima, pripravlja kontroliranim otapanjem mikrokristala kalcijeva karbonata na koje je inicijalno adsorbiran sloj makromolekula, korištenjem npr. EDTA. Eventualno zaostali dio jezgre ne predstavlja smetnju upravo zbog njegove biokompatibilnosti. U sklopu spomenutih istraživanja pripreme mikrokapsula istražena je adsorpcija raznih proteina i dekstrana na kalcijev karbonat i nađeno je da ona ovisi o pH, odnosno naboju kalcijeva karbonata i makromolekula, pri čemu elektrostatski utjecaj određuje njihovu interakciju.<sup>12-15</sup> Također, adsorpcija makromolekula na

porozni kalcijev karbonat ovisi o njihovoj molekulskoj masi, zbog ograničene difuzije kroz pore kalcijeva karbonata. Pored fizikalne adsorpcije makromolekula na porozni kalcijev karbonat, korištena je i metoda koprecipitacije, gdje se makromolekule apsorbiraju u kalcijev karbonat tijekom samog procesa taloženja.<sup>2,13</sup> Metodom koprecipitacije dobivena je znatno veća (čak i do pet puta) zastupljenost makromolekula po masi kalcijeva karbonata u usporedbi s metodom adsorpcije.

Kompozitne čestice kalcijeva karbonata i fosfolipida su također predložene za potencijalnu primjenu kao isporučitelja lijekova.<sup>11</sup> Anionski fosfolipidi omogućuju pripremu mezoporoznog materijala mikrometarskih dimenzija, pri čemu fosfolipidne molekule ostaju uniformno distribuirane unutar čestica stvarajući jaku interakciju s kalcijevim karbonatom. Pokazano je da prisutnost fosfolipida u matrici kalcijeva karbonata pospješuje punjenje takvog nosača hidrofobnim molekulama. Hidrofobne molekule se lokaliziraju unutar hidrofobnog područja fosfolipidnog dvosloja i jednako su dobro distribuirane unutar matrice kao i molekule amfifilnih fosfolipida. Dobiveni rezultati otvaraju mogućnost korištenja takvih kompozitnih čestica kao nosača hidrofobnih aktivnih farmaceutskih tvari.

Dobro definiran mineraloški sastav i morfologija čvrste faze te poznavanje mehanizama i dosega interakcija između površina (kalcijeva karbonata) i aktivnih farmaceutskih tvari predstavlja znanstvenu osnovicu primjene kalcijevih karbonata kao potencijalnih mineralnih nosača lijekova.

## 2.2. KALCIJEV KARBONAT

Zbog rasprostranjenosti kalcijeva karbonata i niza mogućnosti njegove primjene, priprema taloga dobro definiranih fizičko-kemijskih svojstava, poput čistoće, morfologije, raspodjele veličine čestica i specifične površine je i od šireg znanstvenog i tehnološkog interesa. Najčešći načini pripreme kalcijeva karbonata su taloženje iz vodenih otopina kalcijevih i karbonatnih soli,<sup>16</sup> kao i karbonatizacija kalcijeva hidroksida.<sup>17,18</sup> Pri tome uvjeti taloženja, prvenstveno termodinamički i hidrodinamički čimbenici,<sup>16,17</sup> kao i dodatak funkcionalnih aditiva utječu na spomenuta svojstva.<sup>18-20</sup> Također je poznato da kalcijev karbonat kristalizira u nekoliko hidratnih modifikacija (kalcijev karbonat monohidrat,  $\text{CaCO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ , kalcijev karbonat heksahidrat  $\text{CaCO}_3 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$  i amorfni kalcijev karbonat,  $\text{CaCO}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ ) te tri polimorfne modifikacije (kalcit, aragonit, vaterit). Kalcit je

termodinamički najstabilnija modifikacija pri standardnim uvjetima, dok sve ostale podliježu transformaciji.<sup>19</sup> Kalcit kristalizira u heksagonskom sustavu u prostornoj grupi  $R\bar{3}c$  (kalcijev atom je koordiniran sa 6 atoma kisika) i najčešće u formi romboedara. Aragonit kristalizira u rompskom sustavu, u prostornoj grupi  $Pmcn$  (kalcijev atom je koordiniran s 9 atoma kisika) te najčešće formira igličaste kristale.<sup>21</sup> Sintetski vaterit gotovo uvijek taloži u obliku sitnih okruglih agregata nanometarskih kristala.<sup>22</sup> Mnogo je nedoumica oko kristalne strukture vaterita. Jedna od pretpostavljenih je heksagonska, u kojoj je kalcij koordiniran s 8 kisikovih atoma.<sup>23</sup> Nastanak određenog oblika kalcijeva karbonata kao i njegova stabilizacija uvjetovni su nizom čimbenika, među kojima su najznačajniji početna koncentracija reaktanata, tlak, temperatura, hidrodinamika sustava i aditivi.<sup>16,22,24</sup> Od polimorfa vaterit je najnestabilniji tj. najtopljiviji i lako se transformira u kalcit,<sup>25</sup> stoga je vrlo rijedak u prirodi.

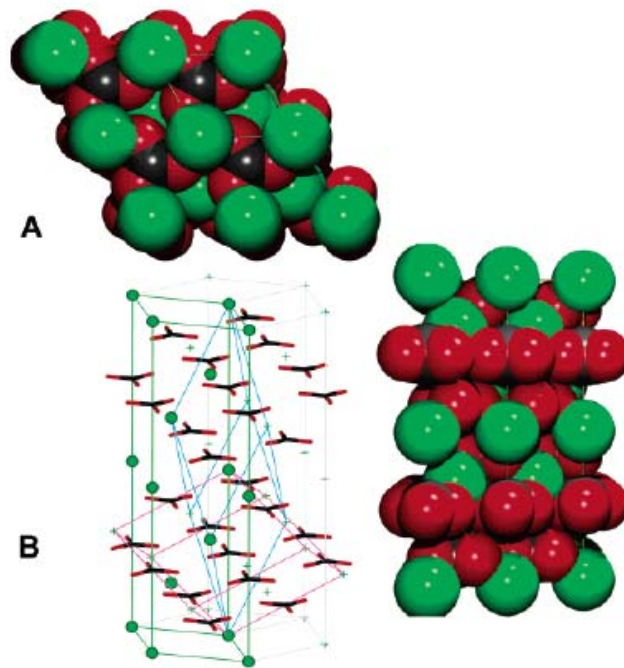
### 2.2.1. KALCIT

Kalcit je jedan od najzastupljenijih minerala u prirodi. U prirodnim sustavima kalcit je važan u procesima vezanja toksičnih elemenata u tragovima, diagenese i biomineralizacije. Također, kalcit kao najstabilniji polimorf kalcijeva karbonata, koji je uz to i netoksičan te lako dostupan, nalazi veliku i raznoliku industrijsku primjenu, npr. u papirnoj, prehrambenoj, polimernoj industriji i farmaceutici, najčešće kao punilo i pigment.

Kristalna struktura kalcita se najbolje može opisati heksagonskom jediničnom ćelijom.<sup>26-27</sup> Iz prikaza heksagonske jedinične ćelije uzduž  $c$ -osi (slici 2.a) može se uočiti koordinacija Ca sa šest O koji pripadaju različitim karbonatnim skupinama. Pri tome kalcijevi kationi formiraju horizontalne slojeve koji su odijeljeni planarnim karbonatnim skupinama.

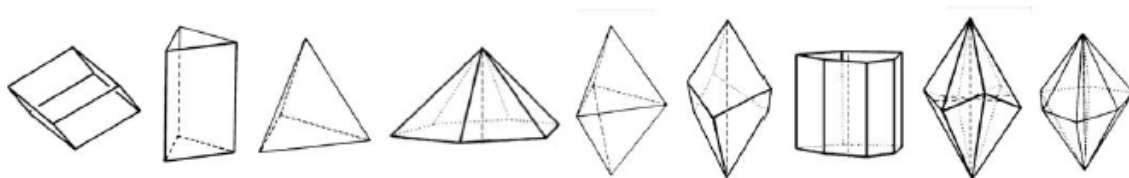
Za prikaz kristalne strukture kalcita može se koristiti, ponekad nepraktična, romboedarska ćelija, definirana jednom osnom duljinom i međuosnim kutem (slika 2.b).



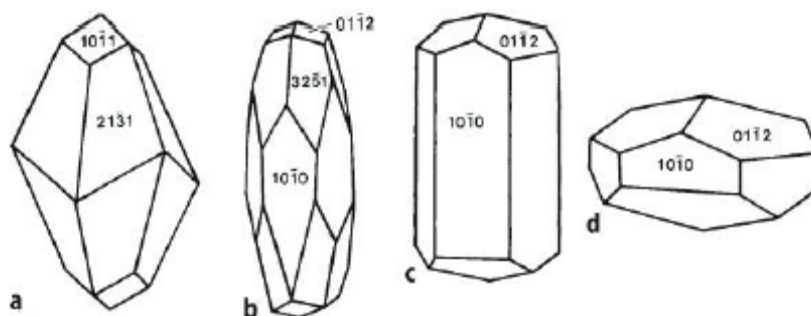


**Slika 2.** Jedinične ćelije minerala kalcita (Ca zeleno, C crno, O crveno): (A) heksagonska jedinična ćelija, prikazana uzduž  $c$ -osi; (B, lijevo) veza heksagonske (zeleno) i romboedarske (plavo) jedinične ćelije s morfološkom jediničnom ćelijom - romboedar (crveno), prikazano okomito na  $c$ -os; (B, desno) heksagonska jedinična ćelija, ista orijentacija. (prema lit.: Morse i sur.<sup>28</sup>)

Simetrija kalcita je opisana s jednim, tri-osnim sustavom i pripada simetriji  $\bar{3}2/m$ .<sup>30</sup> Unutar trigonskog kristalnog sustava može biti izraženo nekoliko osnovnih morfologija, prikazanih na slici 3. Takve morfologije kalcita pripadaju istim kristalnim formama, omeđenim srodnim plohama, međutim tijekom rasta kristala mogu se pojaviti u kombinacijama, što dovodi do nastajanja složenijih morfologija (slika 4.). Poznato je da se kalcit pojavljuje u različitim oblicima te ih se u prirodi može naći preko 1000,<sup>30</sup> među kojima najčešće prevladavaju forme romboedara, skalenoedara i prizmi.



**Slika 3.** Moguće forme kalcita, od lijevo prema desno: romboedar, trigonska prizma, trigonska piramida, ditrigonska piramida, trigonska bipiramida, trigonski trapezoedar, ditrigonska prisma, ditrigonski skalenoedar, ditrigonska bipiramida. (prema lit.: Borchardt-Ott<sup>26</sup>)



**Slika 4.** Primjer složenijih morfologija kalcita sačinjenih od kombinacije više formi: (a) ditrigonskog skalenoedra  $\{2\ 1\ 1\}$  i romboedra  $\{1\ 0\ 1\}$ , (b) heksagonske prizme  $\{1\ 0\ 0\}$ , ditrigonskog skalenoedra  $\{3\ 2\ 1\}$  i romboedra  $\{0\ 1\ 2\}$ , (c) heksagonske prizme  $\{1\ 0\ 0\}$  i romboedra  $\{0\ 1\ 2\}$  i (d) romboedra  $\{0\ 1\ 2\}$  i heksagonske prizme  $\{1\ 0\ 0\}$ . Plohe formi su označene heksagonskim odabirom osi u morfološkim postavkama. (prema lit.: Okrusch i sur.<sup>30</sup>)

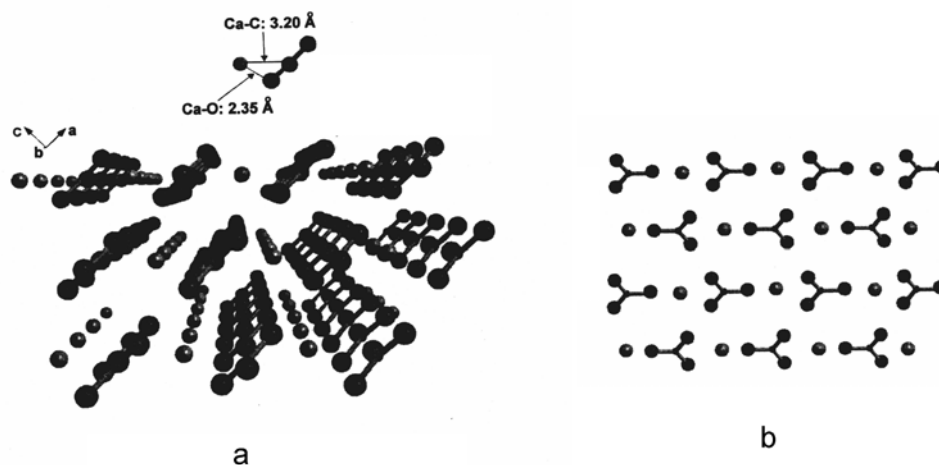
Treba naglasiti da pri opisu strukture površine kalcita treba biti vrlo oprezan, jer upotreba dviju navedenih jediničnih ćelija dovodi do postojanja različitog seta Millerovih ( $h\ k\ l$ ) indeksa za istu kristalografsku plohu.<sup>27</sup> Većina autora se opredjeljuje za jednostavniju heksagonsku i ona će biti korištena u ovom radu. Nadalje, dodatnu pomutnju u literaturi uvode postojanje dviju konvencija za heksagonsku jediničnu ćeliju. Jedan set osnovnog sustava je baziran na morfološkim postavkama, takozvana «morfološka jedinična ćelija» ( $a = 1,0\ \text{\AA}$ ;  $c = 8,5\ \text{\AA}$ , heksagonski odabir osi), određena na temelju morfologije romboedarskog kalcita (slika 2.b). Te postavke su u upotrebi za opis formi kristala kalcita. Nasuprot tome, takozvana «strukturna jedinična ćelija» ( $a = 4,989\ \text{\AA}$ ;  $c = 17,062\ \text{\AA}$ , heksagonski odabir osi) je jedinična ćelija određena metodom rentgenske difrakcije.<sup>29</sup> Treba napomenuti da u literaturi to dovodi do pomutnje, a ponekad i proturiječnih prikaza struktura površina te je za nedvojben opis strukture površine kalcita potrebno specificirati jediničnu ćeliju i Millerove indekse. U ovom radu, ako drugčije nije dodatno naznačeno, koristit će se postavke «strukturne jedinične ćelije».

### 2.2.1.1. KEMIZAM POVRŠINE KALCITA

Kemizam površine kalcijeva karbonata u kontaktu s vodenim otopinama iznimno je kompleksan i nedovoljno razjašnjen, kako zbog dinamike procesa otapanja i taloženja tako i zbog niza ionskih vrsta i ravnoteža koje se pojavljuju u takvim sustavima. Unatoč tome što je poznato da se svojstva mineralnih površina, poput strukture, topografije, kao i elektrokemijska svojstva, razlikuju za različite kristalne plohe,<sup>31</sup> dosadašnja istraživanja međupovršinskog sloja kalcita rađena su isključivo na romboedarskim kristalima koji su

omeđeni  $\{1\ 0\ 4\}$  plohama.<sup>4,5,32-36</sup> Plohe  $\{1\ 0\ 4\}$  su energetska najstabilnije površine kalcita i ujedno su tipične plohe kalavosti. Ploha  $(1\ 0\ 4)$  je prikazana na slici 5. Ispoljena  $\{1\ 0\ 4\}$  nepolarna površina ima Ca i CO<sub>3</sub> ione povezane u romboedarsku mrežu pri čemu atomi kisika leže 0,08 nm iznad ili ispod površine. Postoje dvije karbonatne skupine koje se razlikuju u orijentaciji na površini. Svaki je Ca na površini okružen s četiri površinska karbonata s Ca-C udaljenosti od 0,320 nm i najbliže udaljenosti Ca-O od 0,235 nm. Gustoća kalcijevih, odnosno karbonatnih iona na površini  $\{1\ 0\ 4\}$  plohe iznosi,  $\Gamma(>Ca) = 5,0$  iona / nm<sup>2</sup>. Studija površine kalcita u vakuumu te korištenjem niskoenergetske elektronske difrakcije (LEED) i mikroskopijom atomskih sila (AFM) je pokazala da nekoliko atomskih slojeva na površini zadržavaju uređenu strukturu rešetke kalcita.<sup>32,36</sup> Međutim, na kalcitnoj površini u vakuumu ne postoje reaktivne vrste koje bi neutralizirale lokalni neuravnoteženi naboj te se CO<sub>3</sub> grupe na samoj površini malo uvijaju i relaksiraju prema unutrašnjosti kristala doprinoseći Ca-C vezi.

U literaturi postoje različite asignacije površinskih naboja kalcijevih, odnosno karbonatnih iona, ali nikako se ne smije mjestima na površini pridodati pune naboje iona  $z = +2$ , odnosno  $z = -2$ , što se ponekad radi.<sup>32</sup> U termodinamičkim modelima površinskih ionskih vrsta, koristeći analogni pristup razvijen na oksidima primjenom 2-pK modela,<sup>34</sup> naboj kalcijeva i karbonatnog iona na površini je +1, odnosno -1. To proizlazi iz pretpostavke da je polovica veza Ca<sup>2+</sup> i CO<sub>3</sub><sup>2-</sup> na površini uspostavljena s ispodpovršinskim kisikom, rezultirajući tako specijama  $>Ca^{1+}$  i  $>CO_3^{1-}$  izloženim na površini.<sup>34,37</sup> Takav pristup pojednostavljuje strukturnu kompleksnost varijabilnih naboja prisutnih na površini kao posljedica različitih ispoljenih kristalografskih ploha, ali i raznih mjesta na površini kristala (terasa, brid i ugao). Međutim, razvijeni model površinskih reakcija se mora shvatiti kao prva aproksimacija površinske kemije kalcita, jer pretpostavlja ravnu površinu i ne uzima u obzir rubove stuba i uglove, koji kontroliraju kinetiku otapanja/taloženja i proces adsorpcije. Uz pretpostavku da je kemijska veza između kalcijevog i karbonatnog iona u kristalnoj rešetki kalcita potpuno ionskog karaktera, naboj +2 kalcijevog iona je jednako raspodjeljen na šest kisikova atoma karbonatnih skupina, što daje vezu otprilike 1/3 jedinice naboja. Na površini romboedarskog kalcita to rezultira nabojem kalcijeva iona +1/3, odnosno karbonatnih iona s nabojem -1/3.<sup>32</sup> S obzirom da veza nije u potpunosti ionskog karaktera, naboj kalcijeva iona je niži od +2, što rezultira nabojem na površini nešto manjim od 1/3.



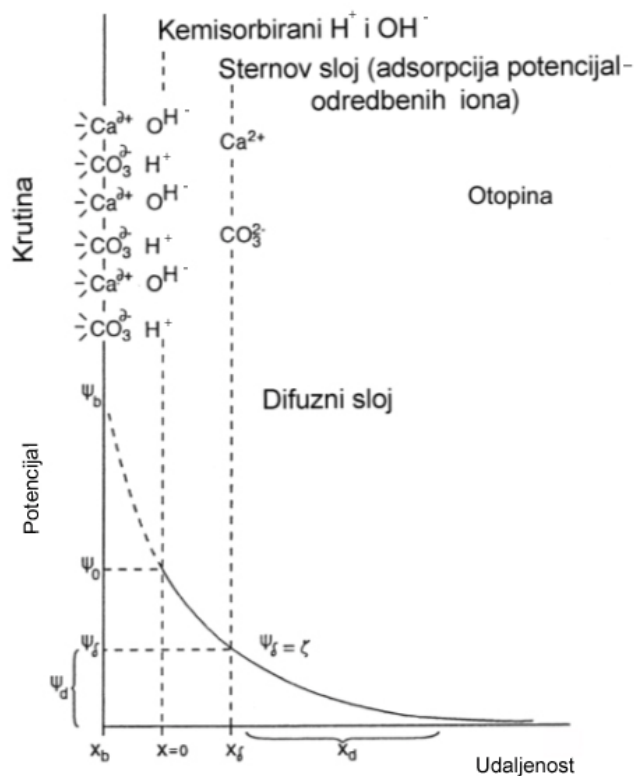
**Slika 5.** Prikaz strukture površine romboedarskog kalcita: (a) uzduž (1 0 4) plohe, (b) okomito na (1 0 4) plohu. (prema lit.: Madsen<sup>35</sup>)

### 2.2.1.2. MEĐUPOVRŠINA KALCIT/VODENA OTOPINA

Dosadašnja istraživanja međupovršine kalcit/vodena otopina uključivala su samo romboedarske kristale kalcita s najstabilnijom {1 0 4} površinom. Poznato je da romboedarski kalcit na površini ima kemisorbirani sloj molekula vode, kao i fizisorbirane konstitucijske ione.<sup>4,6,34-38</sup>

Na temelju istraživanja površine kalcita, korištenjem visoko-rezolucijskih tehnika i određivanjem površinskog naboja i potencijala, predložen je modificirani Sternov model električnog međupovršinskog sloja za kalcit u kontaktu s vodenom otopinom, prikazan na slici 6.<sup>32</sup> Površinska mjesta  $>Ca^{+1/3}$  i  $>CO_3^{-1/3}$  na površini kalcita su prekrivena hidroliziranim slojem vode (kemisorbirani  $H^+$  i  $OH^-$  ioni) što rezultira u  $>Ca-OH^{-2/3}$  i  $>CO_3-H^{+2/3}$  mjestima na površini smještenih na stanovitoj udaljenosti od površine kalcita. Ta mjesta su također reaktivna i u vodenoj otopini potencijal odredbeni ioni ( $Ca^{2+}$  i  $CO_3^{2-}$ ) se sorbiraju kako bi delokalizirali naboj. Veza takvog adsorpcijskog/desorpcijskog procesa je slabija od veze između kalcitne površine i vode. Na taj način je gustoća adsorbiranih  $Ca^{2+}$  i  $CO_3^{2-}$  iona u Sternovom sloju manja nego na samoj površini kalcita. Ti adsorbirani ioni se još mogu shvatiti i kao vanjsko-sferni kompleksi, uz prisustvo hidrolizirane vode između površine kalcita i potencijal odredbenih iona. Također, moguće je da se konstitucijski ioni,  $Ca^{2+}$  i  $CO_3^{2-}$ , direktno vežu na površinu, pri čemu se uklanjaju molekule vode, i stvaraju

unutarsferne komplekse. Međutim, taj proces direktnog vezanja konstitucijskih iona kristala na površinu se više ne može smatrati adsorpcijom, već oni talože i predstavljaju nastavak uređene strukture kalcita.<sup>32</sup> Osim konstitucijskih iona, i drugi ioni prisutni u vodenoj otopini, se mogu adsorbirati u Sternovom sloju, kao i direktno vezati za površinu kalcita.



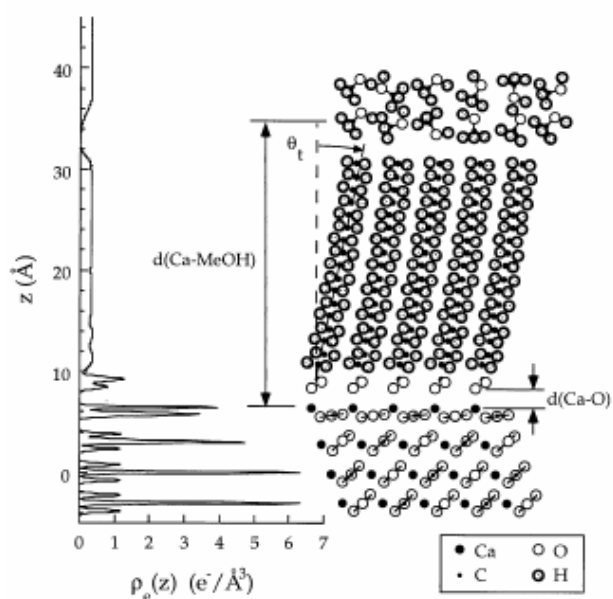
Slika 6. Modificirani Sternov model za međupovršinu kalcit/vodena otopina. (prema lit.: Stipp<sup>32</sup>).

### 2.2.1.3. INTERAKCIJE ORGANSKIH MOLEKULA S POVRŠINOM KALCITA

Otopljene organske molekule se mogu adsorbirati u Sternovom sloju uslijed elektrostatskih interakcija, kao i direktno vezati za površinu kalcita. Sposobnost organskih iona za kompeticiju s  $\text{Ca}^{2+}$  ionima ili  $\text{CO}_3^{2-}$  ionima, kao i molekulama vode za dostupna mjesta na površini ovisi o kemijsko-fizičkim svojstvima tih iona (naboj, veličina, molekulska struktura, topljivost u vodi).<sup>32,35</sup> Ukoliko su otopljene organske molekule nalaze u obliku aniona prvenstveno postoji kompeticija s  $\text{OH}^-$  i  $\text{CO}_3^{2-}$ .<sup>39</sup> Sukladno literaturnim izvorima, kalcit pokazuje izraziti kemijski afinitet za organske molekule koje imaju polarne funkcionalne skupine, poput karboksilnih i hidroksilnih, a prisutnost hidrofobnih skupina pospješuje adsorpciju na površinu kristala. Pri tome, kao moguća mjesta adsorpcije organskih

molekula identificirane su površine ploha, rubovi stuba ili uglovi, što primarno ovisi o mobilnosti adsorbirajućih molekula po površini.<sup>7,8</sup>

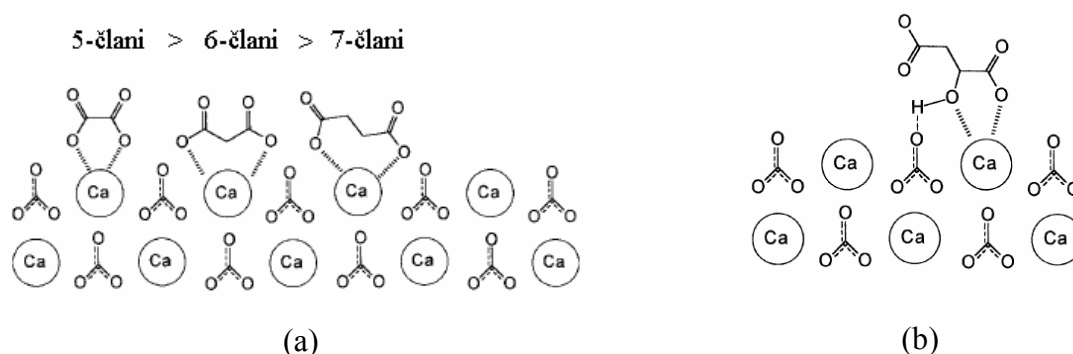
Dosadašnja istraživanja interakcija uključivala su pretežito romboedarske kristale kalcita. Kao primjer sustava koji su dosta intenzivno istraživani, svakako su najvažnije masne kiseline, oleinska i stearinska. Masne kiseline, kao organske molekule koje imaju polarnu skupinu i hidrofobni lanac pokazuju veliki afinitet za površinu kalcita, što ih čini idealnim za bazična istraživanja njihove interakcije.<sup>3</sup> Interes za njihovo istraživanje doprinosi i činjenica da se koriste za kontrolu hidrofobnosti kalcita pri njegovoj primjeni kao punila u polimernim materijalima.<sup>40,41</sup> Istraživanjima je utvrđeno da se jedna molekula stearinske kiseline kemisorbira preko karboksilne skupine na kalcijev ion na površini te da su molekule približno vertikalno orijentirane u odnosu na površinu.<sup>3,40,42</sup> Također, dolazi do formiranja potpunog monosloja, pri čemu su alkilni lanci stearata blago nagnuti (nagib od 7 %) (slika 7.). Jedna molekula stearata pokriva površinu od 0,20 nm<sup>2</sup>, što je odlično slaganje s obzirom na gustoću kalcijevih iona na površini (1 0 4). Međutim, utvrđeno je da prisutnost hidrofobne skupine znatno povećava adsorpciju molekula masnih kiselina na površinu kristala.<sup>43</sup>



**Slika 7.** Model interakcije stearinske kiseline s površinom romboedarskog kalcita konstruiran na temelju profila elektronske gustoće, metodom refleksije rentgenskog zračenja. (prema lit.: Fenter i sur.<sup>3</sup>)

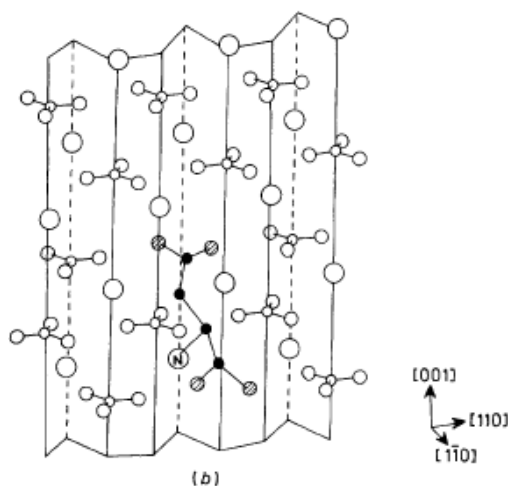
Za razliku od masnih kiselina, mehanizam interakcija nekih drugih organskih kiselina s kalcitom nije tako detaljno razjašnjen. Tako su Man i sur.<sup>44</sup> promatrali promjenu morfologije kalcita pri kristalnom rastu uz dodatak  $\alpha, \omega$ -dikarboksilnih kiselina i ustanovili da su molekulska struktura i broj ugljikovih atoma u glavnom lancu bitni čimbenici za preferiranu adsorpciju na kalcit, no nedvojbeni model interakcije nije postavljen. Geffroy i

sur.<sup>39</sup> također su pokušali razjasniti mehanizam adsorpcije karboksilnih kiselina s različitim brojem aktivnih skupina na romboedarski kalcit. Zaključili su da molekule koje imaju dvije karboksilne skupine stvaraju kompleks prstenaste strukture s površinskim kalcijem. Peteročlani kelatni prsten sačinjen od kalcijeva iona na površini i dikarboksilata je najstabilniji, a zatim slijede šesteročlani i sedmeročlani kelatni prstenovi (slika 8.). Nadalje, utvrdili su da prisutnost hidroksilne skupine uz karboksilnu skupinu, na  $\alpha$ -ugljiku ( $\alpha$ -hidroksikarboksilati), dodatno pospješuje adsorpciju. Pri tome dolazi do stabilizacije tako stvorenog površinskog kompleksa uslijed dodatno formirane vodikove veze hidroksilne skupine s karbonatnim ionom na površini kalcita.



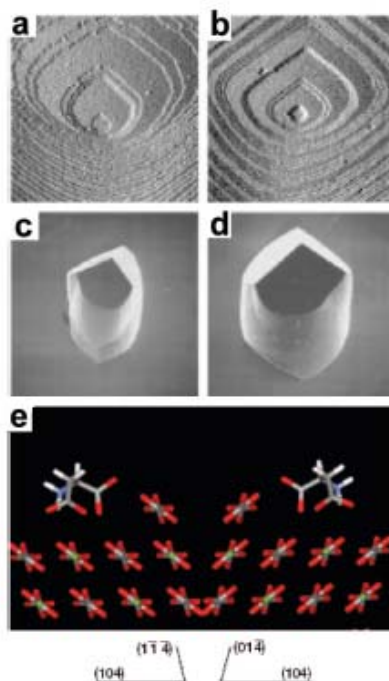
**Slika 8.** Model interakcija dikarboksilnih kiselina s (1 0 4) romboedarskom površinom kalcita: (a) kompleksi prstenaste strukture s površinskim kalcijem, (b) pospješena adsorpcija  $\alpha$ -hidroksikarboksilata uslijed simultane interakcije karboksilne i hidroksilne grupe s površinom kalcita. (prema lit.: Geffroy i sur.<sup>39</sup>)

U sklopu studije biomineralizacije napravljena su istraživanja interakcija aminokiselina s površinom kalcijeva karbonata te je utvrđeno da prisutnost aminokiselina te kiselih sintetskih polipeptida utječe na promjenu morfologije kalcita, uslijed njihove adsorpcije na površinu stereokemijskim slaganjem. Mann i sur.<sup>44</sup> su ukazali na specifičnu ulogu funkcionalne amino skupine u prepoznavanju specifične orijentacije na površini kalcita. Tako, interakciju asparaginske kiseline s površinom kalcita preko karboksilnih skupina dodatno pospješuje stabilizacija amino skupine s karbonatnim ionom na površini (1 1 0) (slika 9.). Orme i sur.<sup>45</sup> objasnili su mehanizam promjene morfologije kalcita u prisutnosti asparaginske kiseline (Asp) kao posljedicu njihove interakcije s rubovima stuba na površini kristala. Pri tome dolazi do nastajanja novih  $\{h k 0\}$  ploha, pri čemu je uočen i kiralni utjecaj enantiomera aspartata. Uzevši u obzir simetriju, enantiospecifičnost podrazumjeva da aspartat ostvaruje interakciju s rubom i površinom stuba. Utvrđeno je da se D-Asp preferirano veže za stuba između (1 0 4) plohe i ruba stuba ( $0 \bar{1} \bar{4}$ ), dok se L-Asp prvenstveno veže preko stuba s rubom ( $1 \bar{1} \bar{4}$ ) (slika 10.).



**Slika 9.** Prikaz površine kalcita (110) plohe iz perspektive i moguće mjesto vezanja aspartata preko  $\alpha$ -aminokarboksilne interakcije: Ca prazni kružić, O (karboksilnih skupina) ispunjeni kružić, C (aspartata) crni kružić. (prema lit.: Mann i sur.<sup>45</sup>)

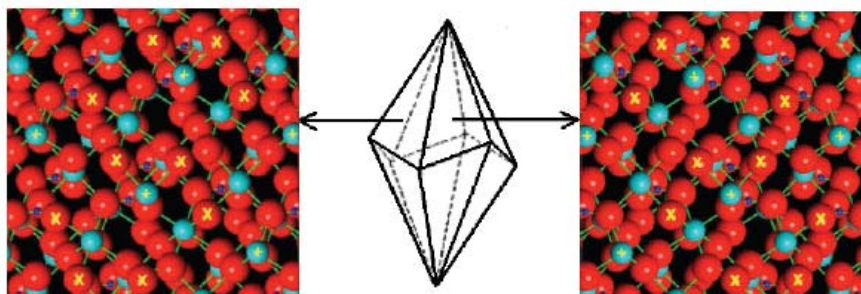
Nadalje, Elhadj i sur.<sup>46</sup> pokazali su da povećanje jedinica oligo(aspartata)  $\text{Asp}_n$  ( $n = 1 - 6$ ) ne samo da pospješuje interakciju s kalcitom već da broj sastavnih jedinica selektivno utječu na inhibiciju rasta stuba koje formiraju oštri ili tupi kut na (1 0 4) romboedarskoj površini kalcita. Efekt selektivne inhibicije stuba je objašnjen različitim načinom vezanja tih aditiva, pri čemu dolazi do uklanjanja različitog broja molekula vode s površine kalcita, ovisno o vrsti stuba.



**Slika 10.** Interakcije asparaginske kiseline s kalcitom: modifikacija morfologije kalcita izraslog uz dodatak (a, c) L-Asp i (b, d) D-Asp. (e) Prikaz geometrije vezanja Asp adsorbirane na jednu od (1 0 4) stuba, uzduž (1 0 4): L-Asp se veže na stubu s (0  $\bar{1}$  4) rubom (lijevo) dok se D-Asp veže na stubu s (1  $\bar{1}$  4) rubom (desno). (prema lit.: Orme i sur.<sup>45</sup>)



Nedavno su provedena istraživanja interakcija aminokiselina s različitim kristalnim ploham na monokristalu skalenoedarskog kalcita.<sup>31,47</sup> To su rijetka i vjerojatno jedna od prvih istraživanja provedena sa skalenoedarskom  $\{2\ 1\ 4\}$  formom kalcita, koja su ukazivala na snažnu adsorpciju aminokiselina na površinu kalcita. Jednostavno ispiranje s vodom nije uklonilo adsorbirane aminokiseline, već je za njihovo odvajanje bilo potrebno otopiti površinu korištenjem kiseline. Nadalje, pokazano je da kiralne strukture površina skalenoedarskih ploha mogu selektivno adsorbirati enantiomere aminokiselina. Tako se D-asparaginska kiselina preferirano veže na površinu plohe  $(3\ \bar{1}\ 4)$  dok se L-asparaginska kiselina preferirano veže na  $(2\ 1\ 4)$  površinu (slika 11.). Nasuprot asparaginskoj kiselini, alanin nije pokazao takvu enantiospecifičnost. Efekt enantiospecifičnosti zahtjeva tri jake nekolinearne točke interakcije s kiralnom površinom, dok molekule sa samo dvije jake interakcije ne pokazuju značajnu kiralnu selektivnost. Nedavno je napravljena i prva teorijska studija interakcije molekule alanina s  $(2\ 1\ 4)$  plohom kalcita. U sklopu te studije postavljen je atomistički model relaksirane skalenoedarske površine  $(2\ 1\ 4)$  (slika 12.a, b) te je ustanovljeno da alanin ostvaruje dvije čvrste veze s kalcitom (slika 12.c), preko Ca-O interakcija s karboksilnom skupinom i O-H interakciju između površinskog karbonata i amino skupine.<sup>48</sup>

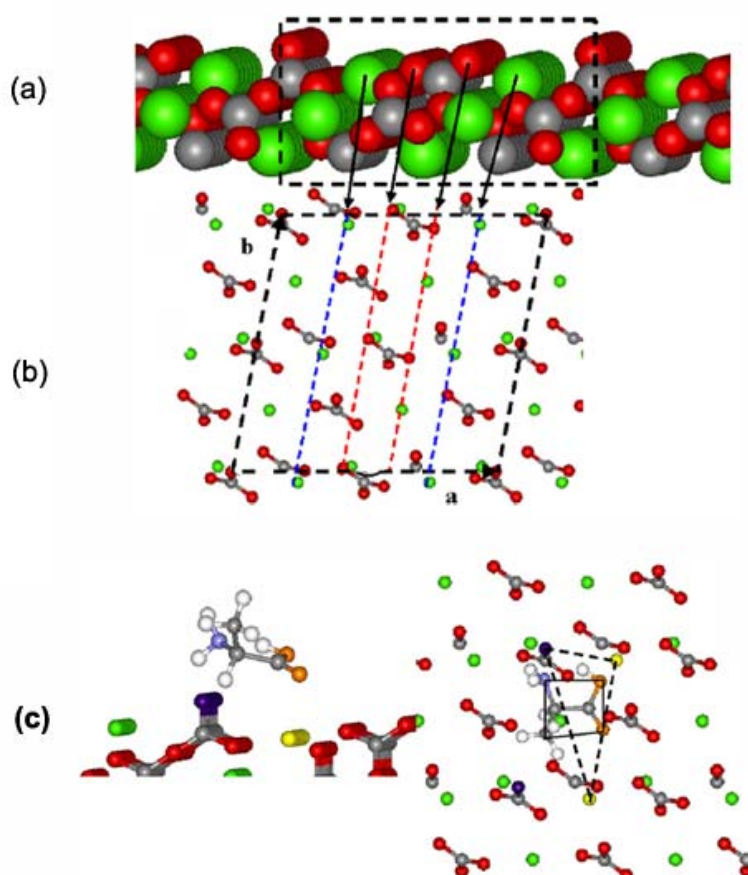


**Slika 11.** Skalenoedarska  $\{2\ 1\ 4\}$  forma kalcita i prikaz strukture površine: susjedne plohe kristala posjeduju kiralne strukture površine  $(3\ \bar{1}\ 4)$  ploha (lijevo) i  $(2\ 1\ 4)$  ploha (desno), s ispoljenim kisikovim (X) i kalcijevim (+) atomima na koje se preferirano adsorba L-, odnosno D-asparaginska kiselina. (prema lit.: Hazen<sup>47</sup>)

Veliki je dio istraživanja opisanih u literaturi bio motiviran pronalaženjem učinkovitih aditiva, za prevenciju nastajanja kamena kotlova, koji pri niskim koncentracijama djeluju na kinetiku kristalnog rasta kalcita. Pokazano je kako stupanj inhibicije kristalnog rasta, kao posljedica adsorpcije molekula na površini, ovisi o broju i stereokemijskoj orijentaciji funkcionalnih karboksilnih skupina kao i fleksibilnosti adsorbirajućih molekula.<sup>49,50</sup> Kinetički modeli koji opisuju utjecaj aditiva na kristalni rast, bazirani su na konceptu adsorpcije aditiva na aktivna mjesta, poput ploha kristala kao i uzduž stuba.<sup>8</sup> Upotrebom takvih kinetičkih

modela nedavno je pokazano kako polikarboksilne kiseline imaju izraženiju interakciju s aragonitom nego s kalcitom, kao posljedica različite površinske strukture dvaju polimorfa.<sup>51</sup>

Analiza kinetike rasta kristala na definiranom kristalnom sjemenu u prisustvu aditiva se također pokazala kao korisna metoda za istraživanje mehanizma i doseg interakcija kalcit/polipeptidi, uključenih u procesima biomineralizacije.<sup>52</sup>



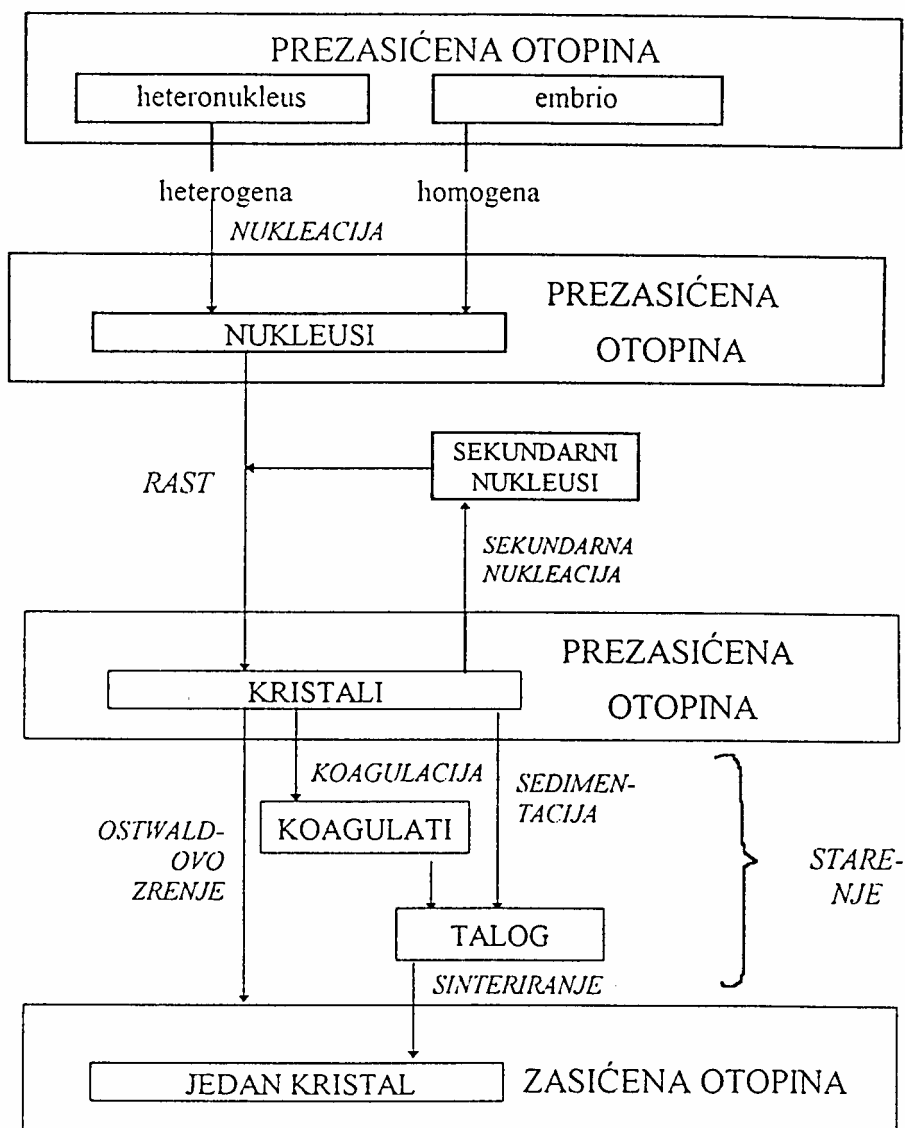
**Slika 12.** Prikaz strukture površine skalenoedarskog kalcita: (a) uzduž (2 1 4) plohe, (b) okomito na (2 1 4) plohu. Isprekidane linije i strelice ilustriraju površinske atome u njihovom prikazu okomito na plohu. (c) Model interakcije alanina s površinom skalenoedarskog kalcita: (lijevo) uzduž (2 1 4) plohe i (desno) okomito na (214) plohu. Atomi O i Ca na površini, kao mjesta interakcije, su prikazani plavom, odnosno žutom bojom. Crtkani trokut prikazuje tri površinska atoma koja mogu stupiti u interakciju s adsorbatom, dok četverokut prikazuje efektivnu veličinu molekule alanina. (prema lit.: Asthagiri i sur.<sup>48</sup>)

### **3. TEORIJSKA OSNOVICA**

### 3.1. PROCESI TALOŽENJA

Taloženje je pojam koji obuhvaća procese nastajanja nove faze iz nekog homogenog sustava. U užem smislu pod pojmom taloženja podrazumijeva se nastajanje čvrste faze, iz vodenih, najčešće elektrolitnih, otopina, kao što je slučaj i u biološkim sustavima. Uobičajeno je da se taloženje iz otopina i talina koje rezultira čvrstom fazom s kristalnom strukturom naziva kristalizacija. Taloženje čvrste faze iz otopine važno je u mnogim granama znanosti i tehnologije, kao što su kemija, oceanologija, geologija, biologija, metalurgija te proizvodnja punila, pigmenta, katalizatora, keramike, polimernih ili fotografskih materijala. U mnogim je slučajevima taloženje željeni proces, no ono isto tako može biti i neželjena pojava kao na primjer u patogenoj mineralizaciji ljudskih i životinjskih tkiva ili pri stvaranju naslaga kamena kotlova.<sup>53</sup>

Taloženje je moguće inicirati kemijskom reakcijom, miješanjem otopina reaktanata, mijenjanjem pH ili temperature sustava, odnosno promjenom sastava otopine. Sam proces se zbiva u nekoliko međufaza, prikazanih tzv. Nielsenovom shemom<sup>54</sup> taložnih procesa (slika 13.). Prema toj shemi, taloženje započinje iz prezasićene (nestabilne) otopine, izdvajanjem čvrste faze. Prilikom izdvajanja čvrste faze iz otopine prvi, i energetski najproblematičniji stupanj, s obzirom na spontanost reakcije je nukleacija. Nukleacija može započeti a) na česticama nečistoća koje se nalaze u otopini (heterogena nukleacija) ili, b) stvaranjem ionskih ili molekulskih asocijata, embrija ili nukleusa (homogena nukleacija). Proces se nastavlja rastom stvorenih nukleusa i nastajanjem kristala, pri čemu rastu samo oni nukleusi, koji su dosegli stanovitu kritičnu veličinu (kritični nukleus), a koja pak primarno ovisi o početnoj prezasićenosti otopine. Drugi proces u nizu jest rast kristala, koji je, uistinu, zajednički naziv za niz temeljnih procesa koji se zbivaju na određenoj udaljenosti od same površine kristala, ali i na samoj površini, a kako je riječ o slijednim procesima najsporiji od njih kontrolira ukupnu brzinu rasta. Taloženje završava starenjem čvrste faze, koje se zbiva u uvjetima bliskim ravnotežnima i njima se smanjuje ukupna energija sustava. Pojmom starenja obuhvaćen je niz procesa kao što su na primjer Ostwaldovo zrijenje, sinteriranje ili transformacija metastabilnih faza. Teorijski, starenje taloga rezultira jednim jedinim kristalom u ravnoteži s otopinom, no ako se taloženje prati u nekom konačnom vremenu, sedimentacija je posljednja faza procesa.<sup>53</sup>



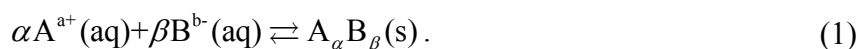
Slika 13. Nielsenova shema mogućih stanja i faza uključenih u procese taloženja (prema lit.: Nielsen<sup>54</sup>)

Pri taloženju teško topljivih anorganskih soli iz vodenih otopina, proces vrlo često započinje daleko od ravnotežnih uvjeta, tako da se nukleacija, rast kristala i starenje, odvijaju brzo i istovremeno. Ova činjenica prilično otežava istraživanje mehanizama koji kontroliraju sveukupan proces (proces taloženja), posebno zato što u velikom broju taložnih sustava kinetički faktori dominiraju u odnosu na termodinamičke, tako da inicijalno dolazi do formiranja termodinamički nestabilne čvrste faze, koja kasnije transformira u stabilnu modifikaciju. Usprkos tome, pažljivim ugađanjem eksperimentalnih uvjeta moguće je naglasiti pojedini od procesa, analizirati kinetičke parametre te donositi zaključke o

mehanizmima proučavanih procesa. Spoznaja o kontrolnim mehanizmima taložnih procesa jest osnova racionalnom pristupu pripreme materijala novih fizičkih i kemijskih svojstava, kao što su veličina čestica, morfologija, kemijski i mineraloški sastav. Najvažniji čimbenici koji utječu na svojstva taloga su pokretačka sila procesa koja se obično izražava kao prezasićenost, temperatura, masena koncentracija i kemijsko-fizička svojstva suspendiranih nečistoća te koncentracija i kemijsko-fizička svojstva otopljenih nečistoća ili aditiva.<sup>53</sup>

### 3.1.1. STABILNOST OTOPINA

Taloženja ionske soli  $A_\alpha B_\beta$  dana je sljedećom jednačinom:



Produkt aktiviteta iona za ovu reakciju je definiran kao:

$$\pi = (a(A^{a+}))^\alpha \cdot (a(B^{b-}))^\beta. \quad (2)$$

U ravnoteži je produkt aktiviteta iona jednak termodinamičkoj konstanti ravnoteže otapanja,  $K_{sp}^o$ , koja se često naziva i "termodinamički produkt topljivosti":

$$K_{sp}^o = \pi_{eq} = ((a(A^{a+}))^\alpha \cdot (a(B^{b-}))^\beta)_{eq}. \quad (3)$$

Ovdje je  $a(A^{a+}) = \frac{c(A^{a+}) \cdot \gamma(A^{a+})}{c^o}$ , a  $a(B^{b-}) = \frac{c(B^{b-}) \cdot \gamma(B^{b-})}{c^o}$ , gdje su  $a$  aktiviteti iona,  $c$

koncentracije iona,  $\gamma$  koeficijenti aktiviteta, a  $c^o$  je standardna koncentracija koja iznosi  $1 \text{ mol dm}^{-3}$ . Ova je konstanta funkcija temperature i tlaka a karakteristična je veličina za svaku ionsku sol i otapalo.

Osim termodinamičke, postoji i tzv. stehiometrijska konstanta ravnoteže,  $K_{sp}$ , poznata i pod nazivom "produkt topljivosti", a definirana je koncentracijama otopljenih ionskih vrsta u otopini, odnosno množinskim udjelom sastojaka ili parcijalnim tlakom plinova. Za gornju je reakciju ova konstanta definirana kao:

$$K_{sp} = (c(A^{a+}))^\alpha \cdot (c(B^{b-}))^\beta. \quad (4)$$

Relaciju između termodinamičke i stehiometrijske konstante ravnoteže otapanja dobivamo uvrštavanjem jednačine (4) u jednačinu (3):

$$K_{sp}^o = K_{sp} \cdot [(\gamma(A^{a+}))^\alpha \cdot (\gamma(B^{b-}))^\beta] / (c^o)^{(\alpha+\beta)}. \quad (5)$$

Stabilnost otopine, koja sadrži ili ne sadrži talog, je određena odnosom produkta aktiviteta konstitucijskih iona,  $\pi$ , i termodinamičkog produkta topljivosti,  $K_{sp}^{\circ}$ , tako da su mogući sljedeći slučajevi:

1.  $\pi < K_{sp}^{\circ}$ , otopina je stabilna, podzasićena (taloženje čvrste faze iz takve otopine nije moguće, a postojeći kristali će se u dodiru s otopinom otapati)
2.  $\pi = K_{sp}^{\circ}$ , otopina je stabilna, zasićena, (ravnotežni sustav).
3.  $\pi > K_{sp}^{\circ}$ , otopina je nestabilna, prezasićena (moguće je nastajanje jedne ili više krutih faza).

Vremenski period, od formiranja prezasićene otopine do prve uočljive promjene u sustavu, povezane s formiranjem kristala, naziva se indukcijski period. Indukcijski period može varirati od djelića sekunde do nekoliko godina, što je najvjerojatnije posljedica različitih mehanizama nukleacije pri različitim prezasićenostima.

Prezasićenost se može definirati kao:

$$\ln S = \frac{\Delta\mu}{RT} \quad (6)$$

gdje je  $R$  opća plinska konstanta,  $T$  termodinamička temperatura, a  $\Delta\mu$  je razlika kemijskog potencijala otopljene tvari u prezasićenoj otopini,  $\mu_1$ , i kemijskog potencijala otopljene tvari u ravnoteži s kristalom u otopini,  $\mu_2$ :

$$\Delta\mu = \mu_1 - \mu_2. \quad (7)$$

Uobičajeno je kemijski potencijal izraziti kao:

$$\mu = \mu^{\circ} + R T \ln a \quad (8)$$

gdje je  $\mu^{\circ}$  standardni kemijski potencijal otopljene tvari.

Kombiniranjem jednadžbi (6), (7) i (8) moguće je definirati prezasićenost kao stupanj zasićenosti:

$$S = \frac{a}{a_s} \quad (9)$$

pri čemu je  $a_s$  aktivitet otopljene tvari u ravnoteži.. Koeficijent aktiviteta,  $\gamma$ , označava odstupanje realne otopine od idealne, u kojoj konstituirajući ioni međusobno ne djeluju jedni na druge te je vrijednost  $\gamma$  za idealnu otopinu jednaka 1. Vrijednosti koeficijenata aktiviteta moguće je procijeniti primjenom Debye-Hückelove teorije, pri čemu se, u vrlo razrijeđenim otopinama, gdje je  $I_c \leq 0,001 \text{ mol dm}^{-3}$ , srednji koeficijenti aktiviteta,  $\gamma_{\pm}$ , računa prema graničnom Debye-Hückelovom zakonu:

$$-\log \gamma_{\pm} = A_{\text{DH}} |z_+ z_-| \sqrt{I_c / c^0} . \quad (10)$$

U izrazu (10)  $A_{\text{DH}}$  je Debye-Hückelova konstanta, ovisna o apsolutnoj temperaturi i dielektričnoj konstanti otapala,  $z_+$  je nabojni broj kationa,  $z_-$  je nabojni broj anioni, a  $I_c$  je ionska jakost definirana izrazom:

$$I_c = \frac{1}{2} \sum_{i=1}^n (c_i z_i^2) \quad (11)$$

gdje je  $z_i$  nabojni broj iona  $i$  (pozitivan za katione, negativan za anione), a  $c_i$  koncentracija iona  $i$ .

U ovoj su disertaciji koeficijenti aktiviteta  $z$ -valentnih iona,  $\gamma_z$ , računati na temelju modificirane Debye-Hückelove jednadžbe (tzv. Daviesova jednadžba<sup>55</sup>) koja vrijedi u širem rasponu ionskih jakosti,  $0 < I_c < 0,5 \text{ mol dm}^{-3}$ :

$$\log \gamma_z = -A_{\text{DH}} z^2 \left( \frac{\sqrt{I_c / \text{mol dm}^{-3}}}{1 + \sqrt{I_c / \text{mol dm}^{-3}}} - 0,3 \cdot (I_c / \text{mol dm}^{-3}) \right) . \quad (12)$$

Vrijednost Debye-Hückelove konstante,  $A_{\text{DH}}$ , za vodu kao otapalo i različite temperature računata je korištenjem interpolacijske formule<sup>56</sup>:

$$A_{\text{DH}} = 0,492 + 0,00063 \cdot t / ^\circ\text{C} + 0,0000054 \cdot (t / ^\circ\text{C})^2 \quad (13)$$

Ionska jakost računata je prema jednadžbi (11).

Prezasićenost je također moguće izraziti i kao apsolutnu prezasićenost,

$$(c - c_s) \text{ ili } (a - a_s) \quad (14)$$

ili kao relativnu prezasićenost,

$$\frac{c - c_s}{c_s} \text{ ili } \sigma = S - 1 = \frac{a - a_s}{a_s} . \quad (15)$$

Odabir određene definicije ovisi o svojstvima elektrolitne otopine, a često i o dostupnim podacima.

U praksi, prezasićena otopina se može prirediti iz zasićene ili podzasićene otopine, promjenom temperature ili pH, dodatkom slabog otapala u otopinu jakog otapala, ili odgovarajućom kemijskom reakcijom. Najčešće su u pitanju kemijske reakcije taložnih komponenti otopljenih u različitim otopinama, ali mogu se primijeniti i reakcije između otopine i plina ili otopine i krutine.



### 3.1.2. RAST KRISTALA

Na molekulskom nivou rast se kristala može predložiti kao neprekidna nadogradnja jednog sloja (plohe) molekula ili iona povrhu drugog. Tijekom rasta kristala, dolazi do izdvajanja znatne količine čvrste faze iz otopine, što rezultira mjerljivim promjenama sastava otopine.<sup>57</sup> Iako su kemijska i fizička svojstva taloga, broj kristala i raspodjela veličine kristala, u znatnoj mjeri određeni mehanizmom i kinetikom nukleacije, rast kristala određuje brzinu smanjenja prezasićenosti otopine, a time djeluje i na nukleaciju. Mjerenjem brzine rasta kristala kao funkcije koncentracije otopine i usporedbom s teorijskim vrijednostima brzine rasta, baziranim na određenim modelima, moguće je odrediti mehanizam rasta kristala. Naime, brzina rasta se općenito može izraziti kao:

$$\text{brzina rasta} = \text{konstanta} \cdot \text{funkcija koncentracije}$$

Postoji nekoliko načina izražavanja (i mjerenja) brzine rasta.

U slučaju dovoljno velikih kristala, brzina rasta se može mjeriti (i izraziti) kao brzina linearnog rasta neke kristalne plohe,  $v_g$ , koju definira brzina njenog pomaka u smjeru njezine okomice. Brzine linearnog rasta za različite kristalografske plohe obično su različite.

Također je moguće i izražavanje brzine rasta kao gustoće tijeka materijala,  $J$ , tj. kao količine taloga deponiranog na jedinicu površine,  $A$ , u nekom vremenu. Gustoća tijeka je povezana s tijekom,  $j$ , izrazom:

$$J = \frac{j}{A} \quad (16)$$

a s brzinom linearnog rasta:

$$v_g = V_m J = \left( \frac{V_m}{A} \right) j \quad (17)$$

gdje je  $V_m$  specifični molarni volumen taloga.

U slučajevima kada su kristali mali (nekoliko mikrometara) i kada njihove linearne dimenzije nije moguće točno odrediti, brzinu linearnog rasta je praktično definirati kao promjenu polumjera ekvivalentne kugle (kugle volumena jednakog volumenu kristala) tijekom vremena,  $dr/dt$ .

Rast kristala je rezultat niza procesa koji se zbivaju na nekoj udaljenosti od površine i na samoj površini kristala. Procesi u otopini (miješanje reakcijskih komponenata, transport materijala difuzijom ili konvekcijom do površine kristala) prethode procesima na površini (adsorpcija molekula i iona na površinu, njihova migracija po površini, dehidratacija ili

desolvatacija, stvaranje površinskih nukleusa i ugradnja konstitucijskih iona u aktivna mjesta kristalne rešetke). S obzirom da se radi o slijednim procesima, najsporiji od njih određuje ukupnu brzinu i predstavlja ključni mehanizam rasta kristala.<sup>58</sup>

### 3.1.2.1. Rast kontroliran prijenosom tvari

Izraz za difuzijom kontroliran rast kristala izveden je iz 1. Fickovog zakona<sup>59</sup>:

$$\frac{dn}{dt} = DA \frac{dc}{dx}. \quad (18)$$

Ova jednadžba opisuje količinu tvari koja u nekom vremenu, tijekom  $dn/dt$ , difundira kroz površinu  $A$  okomitu na os  $x$ .  $D$  je koeficijent difuzije, a  $dc/dx$  je gradijent koncentracije u smjeru osi  $x$ . Za slučaj kugle, što je dosta dobra aproksimacija za opisivanje rasta kompaktnih kristala u otopini, koncentracijski gradijent je definiran:

$$\frac{dc}{dx} = \frac{c - c_s}{r}. \quad (19)$$

Depozicijom materijala,  $dn$ , povećava se volumen kugle za  $dr$ :

$$dV = 4r^2\pi dr = V_m dn. \quad (20)$$

Korištenjem jednadžbi (18), (19) i (20) može se izvesti brzina rasta kontroliranog difuzijom koja je izravno proporcionalna prezasićenosti, a obrnuto proporcionalna veličini čestice:

$$\frac{dr}{dt} = DV_m \frac{c - c_s}{r}. \quad (21)$$

Iz jednadžbe (21) je vidljivo da manji kristali rastu brže od velikih, što rezultira dosta uniformnom raspodjelom veličine čestica sustava koji je na početku procesa rasta kontroliranog difuzijom bio polidisperzan.<sup>60</sup>

Jednadžba (21) vrijedi za sustave u kojima se koncentracija otopljene tvari,  $c$ , ili topljivost,  $c_s$ , mogu opisati jednim parametrom. Međutim, za ionske soli izraz je nešto kompleksniji, zbog toga što je difuzija različitih iona karakterizirana različitim koeficijentima difuzije. Stoga će, za ionsku sol tipa, AB, uz odgovarajuće koeficijente difuzije,  $D_A$  i  $D_B$  te produkt topljivosti  $K_{sp}$ , brzina rasta biti definirana kao:

$$\frac{dr}{dt} = \frac{V_m}{2r} \left[ c_A D_A + c_B D_B - \sqrt{(c_A D_A - c_B D_B)^2 + 4D_A D_B K_{sp}} \right]. \quad (22)$$

S obzirom da su vrijednosti koeficijenata difuzije različitih iona relativno slični, vrijedi aproksimacija,  $D_A \approx D_B = D$ , te je jednadžbu (22) moguće pojednostaviti:

$$\frac{dr}{dt} = \frac{DV_m}{2r} \left[ c_A + c_B - \sqrt{(c_A - c_B)^2 + 4K_{sp}} \right]. \quad (23)$$

Pretpostavka o difuzijski kontroliranom rastu može se relativno jednostavno testirati. Ako se brzina linearnog rasta kristala, pri određenoj prezasićenosti, mijenja s promjenom intenziteta miješanja sustava, s velikom se sigurnošću može tvrditi da je riječ upravo o difuzijski kontroliranom mehanizmu. Dodatna potvrda toj pretpostavci je računanje brzine rasta kristala, kao i koeficijenta difuzije, korištenjem jednadžbe (21), i usporedba s empirijskim vrijednostima dobivenim u identičnim uvjetima (prezasićenost i veličina kristala). Za potvrdu difuzijski kontroliranoga rasta dovoljna je čak i gruba procjena brzine, obzirom da je rast kontroliran procesima na površini barem 10 puta sporiji.

Uočeno je da povećanje brzine rasta ovisi, uglavnom, o veličini čestica ili o razlici gustoća čestica i otopine te o jačini miješanja otopine. Nielsen<sup>61</sup> je izveo izraz za veličinu čestica kod koje konvekcija počinje značajno utjecati na difuzijski kontroliranu brzinu rasta:

$$r_{CD} = \left( \frac{9D\eta}{2a|\Delta\rho|} \right)^{1/3} \quad (24)$$

gdje je za umjereno miješanu suspenziju,  $a = g = 9,81 \text{ m s}^{-2}$  gravitacijsko ubrzanje,  $\eta$  je dinamički viskozitet i  $\Delta\rho = \rho_0 - \rho$  je razlika u gustoći otopine i čestica.

Učinak miješanja otopine na brzinu rasta, posljedica je postojanja nepokretnog sloja otopine debljine  $\delta$  oko kristala. Miješanjem suspenzije nepokretni sloj se stanjuje i omogućuje brži prijenos iona. Ispravka za debljinu tog sloja unosi se u jednadžbu (21) pomoću faktora  $F$ :

$$\frac{dr}{dt} = DV_m \frac{c - c_s}{r} F = DV_m \frac{c - c_s}{\delta} \quad (25)$$

gdje je  $\delta = r/F$ . Za male kristale je  $\delta = r$ , dok za velike kristale ( $10 \text{ }\mu\text{m} < r < 1 \text{ mm}$ ), koji rastu u vodenoj otopini pri sobnoj temperaturi vrijedi:

$$\delta \approx \frac{r}{(1 + Pe^*)^{0,285}} \quad (26)$$

gdje je  $Pe^*$  Pecletov broj za prijenos mase,

$$Pe^* = \frac{2r^3 g \Delta\rho}{9\eta D} \equiv \frac{r^3}{r_{CD}^3}. \quad (27)$$

Za čestice veće od 1 mm,  $\delta$  je proporcionalan  $r^{0,15}$ .

U slučaju velikih čestica, koje rastu uz jako miješanje otopine, brzina rasta je isključivo kontrolirana konvekcijom ( $D$  nije uključen u izraz):

$$\frac{dr}{dt} = 1,26 \left( \frac{\rho}{\rho_0} \right)^{1/3} L^{-1/3} V_m U (c - c_s) \quad (28)$$

gdje je  $L$  promjer reakcijske posude, a  $U$  sveukupna brzina tekućine.

### 3.1.2.2. Rast kontroliran procesima na površini kristala

Na proces rasta kristala u otopini utječu, kako procesi prijenosa tvari kroz otopinu, tako i različiti procesi na površini kristala.<sup>62,63</sup>

- adsorpcija iona ili molekula na površinu kristala,
- dehidracija iona ili molekula na površini kristala,
- difuzija iona ili molekula po površini,
- stvaranje dvodimenzionalnih nukleusa i
- ugradnja konstituirajućih jedinica (iona ili molekula) u aktivna mjesta rasta.

Kako je riječ o slijednim procesima, svaki od njih može određivati brzinu rasta.

#### Adsorpcija i dehidracija

Model mehanizma rasta kontroliran adsorpcijom pretpostavlja da ioni na svom putu od otopine do površine kristala otpuštaju dio ili sve molekule vode iz svog hidratacijskog sloja te da prolaze kroz hidratacijski sloj oko kristala.<sup>63</sup>

Brzina linearnog rasta kristala za slučaj ovog kontrolnog mehanizma definirana je kao:

$$v_g = V_m d v_{ad} c_s (S - 1) = k_1 (S - 1) \quad (29)$$

gdje je:  $d$  – promjer molekule (iona),

$v_{ad}$  – frekvencija skoka molekule (iona).

### Difuzija po površini, površinska nukleacija i ugradnja

Mehanizam nastajanja površinskih dvodimenzionalnih nukleusa sličan je mehanizmu nastajanje trodimenzionalnih nukleusa: ioni adsorbirani na površini, migriraju po njoj i nasumično se sudaraju stvarajući stabilni površinski nukleus, koji rastući stvara novu plohu. Broj nukleusa na površini ovisi o koncentraciji otopine i veličini kristala. Pri određenim uvjetima (kristali manji od 0,1  $\mu\text{m}$  i relativno mala prezasićenost) stvaranje površinskog nukleusa može biti proces koji određuje brzinu rasta kristala. Brzina rasta ovisi o brzini površinske nukleacije i o brzini dvodimenzionalnog rasta površinskog nukleusa. Ako je dvodimenzionalni rast površinskih nukleusa brži od stvaranja novih nukleusa (slika 14.a), rast kristala slijedi mehanizam tzv. mononuklearnog sloja, gdje je brzina linearnog rasta proporcionalna raspoloživoj površini,  $A$ , brzini površinske nukleacije,  $J'$ , i debljini sloja,  $d$ :

$$v_g = A d J' = A d (D_s / d^4) \exp(-\Delta G^{**} / k_B T) = (6r^2 D_s / d^3) \exp\left(-\frac{\beta' \sigma^2 \nu^{4/3}}{(k_B T)^2 \nu \ln S}\right) \quad (30)$$

gdje su:  $k_B$  - Boltzmannova konstanta,

$J'$  - brzina površinske nukleacije,

$\Delta G^{**}$  - Gibbsova energija stvaranja kritičnog nukleusa,

$D_s$  - koeficijent difuzije na površini,

$\sigma$  - napetost površine,

$\beta'$  - geometrijski faktor koji ovisi o površini i promjeru površinskog nukleusa te

$\nu$  - broj iona u molekuli.<sup>64</sup>

Pretpostavka je da kristal tijekom rasta, zadržava svoj oblik, a u konkretnom slučaju radi se o kocki duljine brida,  $r$  ( $A = 6 r^2$ ).

Važno svojstvo procesa rasta kontroliranog mehanizmom mononuklearnog sloja je ovisnost brzine rasta o veličini površine kristala ili duljine brida kristala ( $A$  ili  $r$  u jednadžbi (30)). Pretpostavljajući da se koncentracija otopine u početku taloženja ne mijenja (kristali manji od 0,1  $\mu\text{m}$ ) jednadžba (30) se može prikazati u obliku:

$$\frac{dr}{dt} = \text{konstanta} \cdot r^2. \quad (31)$$

S povećanjem prezasićenosti i veličine kristala, povećana je i vjerojatnost istovremenog postojanja više nukleusa na površini. Nukleusi urastaju jedan u drugi stvarajući

novi sloj koji je pravilan kao i prethodni. Brzina rasta kristala u ovom slučaju slijedi mehanizam tzv. polinuklearnog sloja, u kojem nema ovisnosti brzine o veličini kristala, budući da je površina cijelo vrijeme prekrivena nukleusima (slika 14.b). Teorija o rastu polinuklearnog sloja je izvorno rađena za rast kristala iz talina<sup>53</sup>, a tek kasnije je prilagođena za rast iz elektrolitnih otopina<sup>62</sup>. Brzina linearnog rasta kontrolirana ovim mehanizmom dana je sljedećim izrazom:

$$v_g = k_e S^{7/6} (S - 1)^{2/3} (\ln S)^{1/6} \exp\left(\frac{-K_e}{\ln S}\right) \quad (32)$$

gdje je

$$k_e = 2 d v_{in} (K_{ad} c_s V_m)^{4/3} \exp\left(\frac{-\gamma}{k_B T}\right) \quad (33)$$

a  $v_{in}$  i  $\gamma$  su frekvencija ugradnje iona i površinska energija brida te

$$K_e = \frac{\pi \gamma^2}{3 k_B^2 T} \quad (34)$$

Preeksponencijalni faktor,  $F(S) = S^{7/6} (S - 1)^{2/3} (\ln S)^{1/6}$ , moguće je za male vrijednosti  $S$  aproksimirati s  $F(S) \approx S^{7/6} (S-1)^{5/6}$ , a za velike vrijednosti s  $S^{11/6}$ .

Za određeno uže područje prezasićenosti, brzinu rasta kontroliranu površinskom nukleacijom je moguće približno prikazati kao:

$$v_g = k_g (S - 1)^n \quad (35)$$

gdje je  $n$  kinetički red reakcije rasta kristala, koji može imati gotovo bilo koju pozitivnu vrijednost (1,2,3...), ovisno o prezasićenosti, fizičkim svojstvima čvrste faze ili, čak, o načinu izražavanja prezasićenosti.<sup>53,64</sup>

### Vijčana dislokacija

U realnim je taložnim sustavima pronađeno da postoji mnoštvo kristala čiji se rast zbiva i pri izuzetno niskim vrijednostima prezasićenosti  $S - 1 \leq 0,01$ , pri kojima stvaranje površinskih nukleusa nije moguće. Objašnjenje za takvo ponašanje nalazimo u činjenici da realni kristali nisu savršeni te da obično posjeduju pogreške u strukturi, tzv. dislokacije. Najčešći oblik dislokacije je vijčana dislokacija, koja omogućuje rast kristala mehanizmom stvaranja neprekinute vijčane plohe (slika 14.).<sup>59</sup> Struktura kristalne površine s vijčanom plohom (slika 15.) karakterizirana je visinom plohe,  $d$ , prosječnom udaljenosti između aktivnih mjesta rasta,  $x_0$ , i udaljenosti između dvije susjedne plohe,  $y_0$ :

$$x_o = d S^{1/2} \exp\left(\frac{\gamma}{k_B T}\right) \quad (36)$$

$$y_o = \frac{19 d \gamma}{k_B T \ln S}. \quad (37)$$

Korištenjem navedenih izraza (36) i (37) te upotrebom tipičnih vrijednosti slobodnih energija brida,  $\gamma$ , za elektrolite koji talože u vodenim otopinama, utvrđeno je da je udaljenost između aktivnih mjesta rasta pri niskim prezasićenostima, manja od udaljenosti između dvije susjedne plohe ( $x_o < y_o$  kad god je  $1 < S < 1,6$ ). Površinska koncentracija aktivnih mjesta rasta dana je jednadžbom:

$$\frac{1}{x_o y_o} = \frac{S^{1/2} \ln S}{19 d^2 (\gamma / k_B T) \exp(\gamma / k_B T)}. \quad (38)$$

Pri višim relativnim prezasićenostima (do  $S = 10$ ), ( $S^{1/2} \ln S$ ) se može aproksimirati s  $(S - 1)$ , pa je jednadžbu (38) moguće pisati:

$$\frac{1}{x_o y_o} \approx \frac{S - 1}{19 d^2 (\gamma / k_B T) \exp(\gamma / k_B T)}. \quad (39)$$

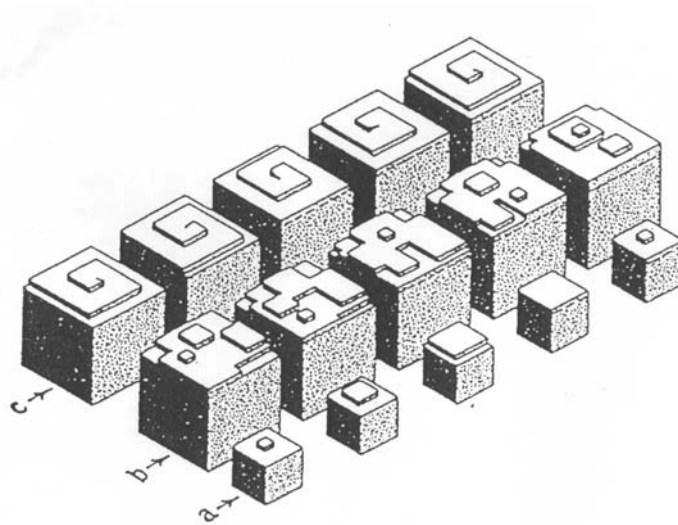
Analizirajući kinetiku rasta za kristale s vijčanom dislokacijom, nađena je zadovoljavajuća parabolička zakonitost u širokom području prezasićenosti. Tako se kod vrlo niskih prezasićenosti, kada su adsorpcija i ugradnja relativno brze, može pretpostaviti, da difuzija na površini kontrolira rast. Pri  $S < 1,6$ , i  $x_o < y_o$ , brzina linearnog rasta kristalne plohe je proporcionalna brzini lateralnog rasta plohe (“adsorpcija” duž stuba). Također, brzina lateralnog rasta je proporcionalna  $(S - 1)$  [jednadžba (39)] i gustoći stuba,  $y_o^{-1}$ , [jednadžba (37)] iz čega slijedi :

$$v_g \sim k_2 (S - 1) \ln S. \quad (40)$$

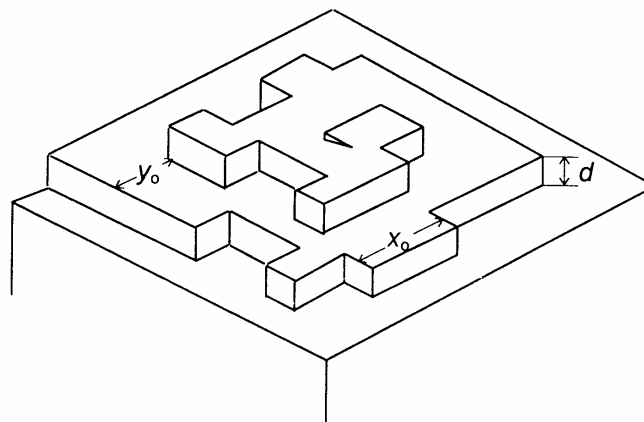
Za  $S \approx 1$ , slijedi da je  $\ln S \approx (S - 1)$ , te je dobivena sljedeća parabolička zakonitost:

$$v_g \sim k_2 (S - 1)^2 \quad (41)$$

gdje je  $k_2$  konstanta brzine rasta kristala.



**Slika 14.** Shema rasta kristala: a) mehanizmom mononuklearnog sloja, b) mehanizmom polinuklearnog sloja i c) mehanizmom stvaranja neprekinute vijčane plohe (prema lit: Nielsen<sup>59</sup>)



**Slika 15.** Struktura kristalne površine s vijčanom plohom;  $d$  - visina plohe,  $x_0$  - prosječna udaljenost između aktivnih mjesta rasta, i  $y_0$  - udaljenost između dvije susjedne plohe (prema lit: Brečević i sur.<sup>53</sup>).

Rast kristala opisan paraboličkom zakonitosti koja je uočena i pri daleko višim prezasićenostima, objašnjen je uz pretpostavku da je ugradnja u aktivna mjesta rasta osnovni proces koji određuje brzinu. U tom slučaju, brzina ovisi o difuziji iona do aktivnih mjesta i gustoći tih mjesta na površini, a jednadžba za brzinu rasta poprima oblik:

$$v_g \sim k_2 (x_0 y_0)^{-1} j \sim k_2 S^{1/2} (S - 1) \ln S. \quad (42)$$

U intervalu  $1 < S < 30$  izraz se može pojednostaviti te je brzina rasta proporcionalna s  $(S - 1)^2$ .



Uvođenjem izraza za paraboličku konstantu,  $k_2$ , koja je definirana nizom teorijskih parametara, u jednadžbu (42) dobiva se:<sup>63</sup>

$$v_g = \frac{2 v_{in} d^3 K_{ad} V_m c_s (S-1)}{x_o y_o} \approx \frac{0,1 v_{in} d K_{ad} V_m c_s}{(\gamma / k_B T) \exp(\gamma / k_B T)} (S-1)^2. \quad (43)$$

Tijekom procesa rasta kristala stanovite čvrste faze, moguća je i promjena mehanizma koji kontrolira brzinu rasta. Tako je kod mononuklernog mehanizma i difuzijom kontroliranog rasta, kod kojih brzine ovise o veličini kristala, po postizanju neke određene veličine, moguće da neki drugi mehanizam postane odgovoran za brzinu rasta čvrste faze. Također, kada se dva procesa zbivaju istovremeno, poput rasta na vijčanim dislokacijama i rasta kontroliranog površinskom nukleacijom, brzine se zbrajaju, a procesi se zbivaju pri istoj pokretačkoj sili (prezasićenosti), tako da pri određenim okolnostima brži od procesa može određivati brzinu.

### 3.1.3. OTAPANJE KRISTALA

Elementarni mehanizmi otapanja i rasta kristala u elektrolitnim otopinama su u načelu slični procesi, samo se zbivaju u suprotnim smjerovima, pa se stoga, formalno gledano, otapanje kristala može definirati kao taloženje pri prezasićenostima  $S < 1$ . Druga suštinska razlika između ta dva procesa je činjenica da su tijekom otapanja kristala njegove konstitutivne jedinice, osobito na rubovima i uglovima, lako dostupne otapalu, pa stoga nema potrebe za procesima ekvivalentnim površinskoj nukleaciji ili rastu vijčane plohe. Za mnoge elektrolite, pri sličnim relativnim prezasićenostima i podzasićenostima, rast je kontroliran površinskim procesom, a otapanje difuzijom.<sup>53</sup>

Kinetika otapanja opisuje se sličnim jednadžbama kao i rast (jednadžbe (21), (32), (43)), samo je razlika u izražavanju prezasićenosti. Tako se npr., umjesto  $(S - 1)^2$  za parabolički rast, rabi  $(1 - S)^2$ , a umjesto  $(a - a_s)$  za difuzijom kontroliran rast, rabi se  $(a_s - a)$ . Kod difuzijom kontroliranog otapanja važno je poznavati odnos između količine taloga i otapala. Ukoliko je količina taloga manja od količine koja se ukupno može otopiti, talog će se potpuno otopiti u nekom konačnom vremenu. Kada po uspostavljanju ravnoteže u sustavu tijekom otapanja zaostaje talog, proces karakterizira "vrijeme polureakcije".<sup>61</sup>

### 3.1.4. STARENJE ČVRSTE FAZE

Čvrsta faza stvorena taloženjem iz otopina te ostavljena u kontaktu s matičnicom, podliježe nizu fizičko-kemijskim promjena koje se zbivaju u uvjetima bliskim ravnotežnima. Najvažniji procesi, koji su obuhvaćeni pojmom "starenje" jesu:

- flokulacija (agregacija, koagulacija, aglomeracija)
- rast većih kristala na račun manjih (Ostwaldovo zrenje)
- transformacija metastabilne čvrste faze u stabilnu modifikaciju.

Sve te promjene posljedica su tendencije uspostave ravnoteže sustava, čime se smanjuje ukupna Gibbsova energija.

#### 3.1.4.1. Transformacija metastabilnih čvrstih faza

Već je 1899. godine Ostwald postavio pravilo prema kojem, tijekom taloženja iz prezasićenih otopina, inicijalno nastaje najnestabilnija čvrsta faza (faza s najvećom topljivošću), koja s vremenom transformira u termodinamički stabilnu, najnetopljiviju fazu.<sup>65</sup> Relativni odnosi brzina nukleacije i rasta kristala mogućih čvrstih faza su oni čimbenici koji određuju koja će od tih faza prije taložiti.<sup>66</sup> Prema Gibbs-Thompson (Kelvin)-ovoj jednadžbi, koja definira ovisnost veličine kritičnog nukleusa,  $r^*$ , o napetosti površine,  $\sigma$ :<sup>8</sup>

$$r^* = \frac{\sigma V_m}{k_B T \nu \ln S}, \quad (44)$$

vidljivo je da će kod određene prezasićenosti, faza s manjom površinskom napetošću, tj. manje stabilna, topljivija faza, tvoriti manji kritični nukleus koji se stabilizira rastom.

Dva su moguća načina prijelaza iz jedne faze u drugu.<sup>53</sup>

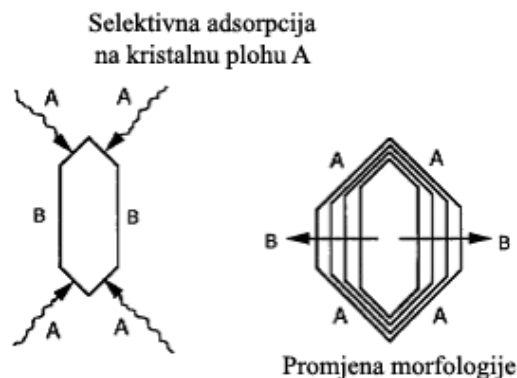
- unutarnjim preuređenjem strukture, tzv. transformacija u čvrstoj fazi
- otapanjem nestabilne i istovremenom nukleacijom i rastom stabilne faze, tzv. transformacija putem otopine.

Cardew i Davey<sup>67</sup> su predložili model transformacije putem otopine, prema kojem transformacija započinje uspostavom ravnoteže nestabilne faze s otopinom. Kako se u otopini nalaze i kristali stabilne faze, njihovim rastom otopina postaje podzasićena u odnosu na

nestabilnu fazu te se ova počinje otapati. Tako se istovremeno zbivaju procesi otapanja nestabilne faze i rasta stabilne faze sve dok se ne uspostavi ravnoteža između stabilne faze i otopine. Ukupna brzina transformacije ovisi, kako o relativnom odnosu brzine otapanja nestabilne i brzine rasta stabilne faze, tako i o relativnim odnosima površina tih dviju čvrstih faza.

### 3.1.5. UČINAK ADITIVA NA RAST KRISTALA

Ioni i molekule koji nisu konstitutivne komponente neke čvrste faze, a ima ih u suspenziji, smatraju se nečistoćama. Osim nečistoća koje prirodno postoje u svim sustavima, svaka strana molekula koja je namjerno dodana u sustav naziva se aditiv. Čak i najmanje količine nečistoća mogu značajno utjecati na kinetiku taloženja, veličinu i oblik čestica, kemijski sastav i druga svojstva čvrste faze. Prema načinu djelovanja, razlikuju se dva osnovna tipa nečistoća: ugrađene i adsorbirane. Dok ugrađene nečistoće lako ulaze u kristalnu rešetku i zamjenjuju konstitucijske ione stvarajući čvrste otopine, pri čemu nastaju pogreške u strukturi te smanjenje sveukupne brzine rasta kristala, adsorbirane se nečistoće vežu na specifičnim mjestima kristalne plohe, usporavajući tako rast i mijenjajući oblik kristala (slika 16.). Ugrađene nečistoće su pretežito anorganski ioni i metalni kompleksi i efektivne su pri koncentracijama većim od  $10^{-5}$  mol dm<sup>-3</sup>, dok drugi tip čine tvari poput organskih molekula, polielektrolita i polimera, koji formiraju veze između funkcionalnih skupina ili liganada i kationa na površini kristala. U literaturi su opisani modeli koji objašnjavaju mehanizam djelovanja aditiva, a temeljeni su na promjenama oblika kristala<sup>44</sup> te inhibiciji ili promociji rasta kristala uslijed interakcije molekula aditiva s površinom kristala.<sup>8,68,69</sup> Pri tome su važni parametri vrsta površine kristala i koncentracija aditiva: hrapava površina posjeduje više aktivnih mjesta te je veća vjerojatnost adsorpcije molekula aditiva koje uzrokuju inhibiciju kristalnoga rasta.



**Slika 16.** Prikaz promjena morfologije kristala izazvan selektivnom adsorpcijom aditiva/nečistoća na određenu plohu kristala. (prema lit.: Addadi i sur.<sup>74</sup>)

Pri relativno niskim koncentracijama nečistoća, brzina rasta kristala uz nečistoće  $v_{imp}$  (*impurity* = nečistoća), koje se reverzibilno adsorbiraju na površinu kristala dana je sljedećim izrazom:

$$v_{imp} = v_g (1 - \theta_{imp}) \quad (45)$$

gdje je  $v_g$  brzina rasta kristala bez nečistoća, a  $\theta_{imp}$  je udio mjesta na površini kristala zaposjednutim reverzibilno adsorbiranim nečistoćama u uvjetima iste prezasićenosti i istog oblika kristala. U slučaju ireverzibilne adsorpcije nečistoća na površinu kristala brzina rasta plohe dana je izrazom:

$$v_r = v_\infty \left( 1 - \frac{r^*}{r} \right) \quad (46)$$

u kojem je  $v_r$  brzina rasta plohe polumjera zakrivljenosti  $r$ ,  $v_\infty$  brzina rasta pravilne plohe, i  $r^*$  je radijus kritičnog nukleusa.

Kod velike koncentracije nečistoća, za smanjenje brzine rasta odgovorno je stvaranje dvodimenzionalnog adsorpcijskog sloja ili trodimenzionalnih klastera nečistoća.<sup>69</sup> Dvodimenzionalni adsorpcijski sloj nastaje u slučajevima kada postoji strukturno slaganje između rastuće plohe i stvorenog sloja, a mehanizam njegovog nastajanja je sličan onom pri epitaksijalnom rastu ili pri stvaranju tankih filmova.

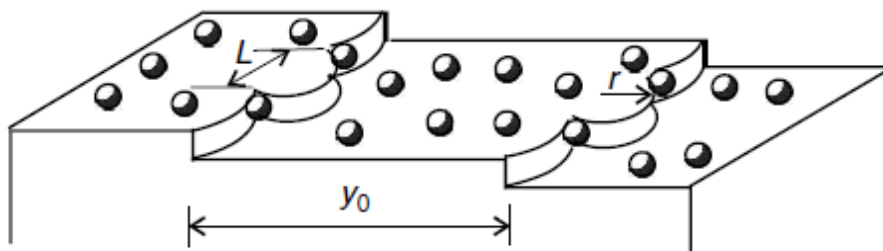
Općenito se učinak nečistoća na kinetiku kristalnog rasta<sup>75</sup> može izraziti putem omjera ukupne brzine rasta kristala bez dodanih nečistoća,  $dr/dt$ , i brzine rasta s nečistoćama,  $(dr/dt)_{imp}$ :

$$e = \frac{dr/dt}{(dr/dt)_{\text{imp}}} \quad (47)$$

Izraz vrijedi za brzine definirane kod iste prezasićenosti i istog oblika kristala.

### 3.1.5.1. Modeli rasta kristala uz dodatak aditiva

Adsorpcija aditiva na površinu kristala može uzrokovati smanjenje brzine rasta kristala, što je posljedica usporavanja napredovanja rastućih stuba na kristalnim plohama (slika 17.). Pri tome, širenje stuba (čijim lateralnim širenjem kristal raste), kada dođe u kontakt s adsorbiranim aditivom, je zaustavljeno kada je udaljenost između adsorbiranih molekula manja od pripadajućeg promjera kritičnog površinskog nukleusa. Također, model predviđa usporavanje rasta i promjenu morfologije kristala u slučajevima kada je udaljenost između adsorbiranih molekula veća od promjera kritičnog površinskog nukleusa, pri čemu se stuba obavija oko molekula aditiva.<sup>68,70,72</sup> Rezultat djelovanja adsorpcije na rast kristala može biti manje ili više izražen, što primarno ovisi o mehanizmu adsorpcije. Pri tome je moguće razlikovati dva ekstremna slučaja: adsorpcija na aktivnim mjestima rasta kao što su bridovi i uglovi (pokretne adsorbirajuće molekule po površini) i adsorpcija na kristalnim plohama (adsorbirajuće molekule su nepokretne po površini).<sup>8</sup>



**Slika 17.** Shematski prikaz adsorpcije molekula aditiva koje usporavaju napredovanje rastućih stuba. (prema lit.: Sangwal<sup>8</sup>)

Djelovanje aditiva na brzinu rasta kristala moguće je kvantitativno procijeniti na osnovu modela kojeg su predložili Kubota i Mullin.<sup>8,72</sup> Prema ovom modelu, smanjenje brzine rasta kristala (inhibicija rasta kristala) u prisustvu određenih aditiva, jest funkcija prekrivenosti površinskih aktivnih mjesta molekulama aditiva i djelotvornosti aditiva.

Sukladno modelu, povećanje koncentracije aditiva ne mora nužno rezultirati povećanjem inhibicije rasta kristala. Model je opisan jednadžbom:

$$\frac{v}{v_0} = 1 - \alpha \theta_{\text{eq}} \quad (48)$$

gdje je  $v$  brzina rasta stube na kristalnoj plohi u sustavu s aditivom,  $v_0$  je brzina rasta stube na kristalnoj plohi u sustavu bez aditiva,  $\theta_{\text{eq}}$  je udio aktivnih mjesta na površini, zauzetih aditivima (površinska prekrivenost), a  $\alpha$  je faktor djelotvornosti aditiva, (omjer  $v/v_0$  možemo zvati i relativna brzina rasta stube na kristalnoj plohi). Površinska prekrivenost,  $\theta_{\text{eq}}$ , se može opisati adsorpcijskom izotermom, kao što je npr. Langmuirova.

$$\theta_{\text{eq}} = \frac{K_{\text{ad}}c}{1 + K_{\text{ad}}c} \quad (49)$$

gdje je  $K_{\text{ad}}$  je Langmuirova konstanta ravnoteže adsorpcije, i  $c$  je koncentracija aditiva u otopini.

Iz jednadžbi (48) i (49) slijedi:

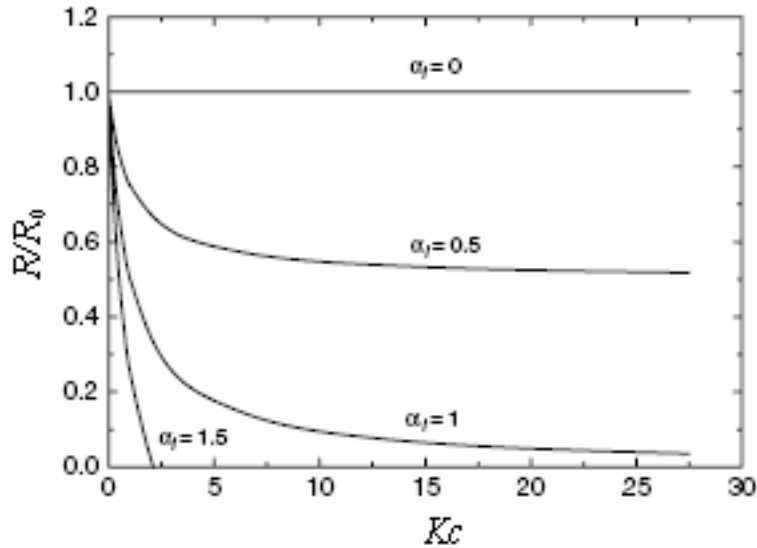
$$\frac{v}{v_0} = 1 - \alpha \frac{K_{\text{ad}}c}{1 + K_{\text{ad}}c}. \quad (50)$$

Relativna brzina rasta stube na kristalnoj plohi,  $v/v_0$ , može se zamijeniti relativnom brzinom rasta kristala,  $R/R_0$ , ukoliko vrijedi pretpostavka da je brzina rasta kristala proporcionalna brzini rasta stube:

$$\frac{R}{R_0} = 1 - \alpha \frac{K_{\text{ad}}c}{1 + K_{\text{ad}}c}. \quad (51)$$

Na slici 18. je prikazana ovisnost relativne brzine rasta stube na kristalnoj plohi,  $R/R_0$ , o bezdimenzijskoj koncentraciji aditiva,  $Kc$ , za različite vrijednosti  $\alpha$ .

U slučajevima kada je  $\alpha > 1$ ,  $R/R_0$  postiže vrijednost 0 pri  $\theta_{\text{eq}} < 1$  (nepotpuna prekrivenost), što znači da se može očekivati potpuna inhibicija kristalizacije već pri vrlo niskim koncentracijama adsorbiranih molekula (ireverzibilna i jaka adsorpcija na površini kristala).<sup>8,72</sup> U slučaju kada je  $\alpha = 1$ ,  $R/R_0$  se asimptotski približava nuli ( $R/R_0 = 0$  za  $\theta_{\text{eq}} = 1$ , potpuna prekrivenost). Kada je  $\alpha = 0$ ,  $R/R_0 = 1$ , što ukazuje da relativna brzina rasta kristala ne ovisi o koncentraciji aditiva te da inhibicija nije izražena. Ukoliko je  $\alpha < 1$  relativna brzina rasta kristala nikad ne postiže vrijednost 0, čak niti kad je  $\theta_{\text{eq}} = 1$  što znači da rast kristala može biti značajno inhibiran, ali neće biti u potpunosti zaustavljen, čak niti pri vrlo visokim koncentracijama aditiva.



**Slika 18.** Ovisnost relativne brzine rasta,  $R/R_0$ , o bezdimenzijskoj koncentraciji aditiva,  $Kc$ , za različite vrijednosti faktora djelotvornosti aditiva,  $\alpha$ . (prema lit.: Kubota i sur.<sup>72</sup>)

Djelotvornost aditiva,  $\alpha$ , pri konstantnoj prezasićenosti i temperaturi se može izraziti kao funkcija polumjera kritičnog površinskog nukleusa,  $r_{2D}^*$ , i prosječne udaljenosti,  $L$ , između aktivnih mjesta adsorpcije:<sup>8,70-73</sup>

$$\alpha = \frac{r_{2D}^*}{L}. \quad (52)$$

Prosječna udaljenost između aktivnih mjesta adsorpcije,  $L$ , je parametar koji je povezan s adsorpcijskom karakteristikom adsorbata i specifična je za pojedinu kombinaciju aditiva i površine kristala te ne ovisi o koncentraciji aditiva. Minimalna vrijednost može iznositi oko vrijednosti za prosječnu veličinu konstitucijskih jedinica kristala,  $a$ , ali može biti i veća te ovisi o jačini veze između aditiva i površine kristala. Odnos veličine kritičnog nukleusa i prezasićenosti iskazan je izrazom izvedenim iz Gibbs-Thomsonove jednadžbe (44), uz prilagodbu za dvodimenzionalni nukleus:

$$r_{2D}^* = \frac{\gamma a^2}{k_B T \nu \ln S}. \quad (53)$$

U gornjem izrazu  $\gamma$  je površinska energija bridova stube,  $a$  je prosječna veličina konstitucijskih iona kristala i  $\nu$  je broj iona u jediničnoj formuli rastućeg kristala. Proizlazi da se relativna brzina rasta kristala kao funkcija prezasićenosti te dodatka aditiva određene koncentracije:

$$\frac{R}{R_0} = 1 - \frac{\gamma a^2}{k_B T v \ln SL} \left( \frac{Kc}{1 + Kc} \right). \quad (54)$$

Ukoliko se uvede konstanta, kritična prezasićenost,  $S^*$ , kao vrijednost prezasićenosti ispod koje kristal ne raste,  $R = 0$ :

$$\ln S^* = \frac{\gamma a^2}{k_B T v L} \left( \frac{Kc}{1 + Kc} \right), \quad (55)$$

izraz za opis brzine rasta kao funkcija reducirane (kritične) prezasićenosti, uz dodatak aditiva, se može izvesti:

$$R = R_0 (\ln S - \ln S^*). \quad (56)$$

U gornjem izrazu  $R_0$  predstavlja brzinu rasta kristala u sustavu bez aditiva i može se iskazati prikladnim izrazom za brzinu rasta, poput izraza za brzinu rasta koji opisuje spiralni (jednadžba 40), ili polinuklearni mehanizam rasta (jednadžba 32).

### 3.2. STATISTIČKE METODE PLANIRANJA POKUSA

Metode planiranja pokusa i njihova statistička obrada značajno ubrzavaju i poboljšavaju proces istraživanja i dovode do pouzdanijih zaključaka.<sup>76-79</sup> Za razliku od isključivo eksperimentalnog pristupa, koji podrazumijeva variranje vrijednosti jednog čimbenika dok se ostali drže na konstantnim vrijednostima, statističke metode planiranja pokusa omogućuju istovremeno variranje više čimbenika. Naknadna analiza rezultata omogućuje dobivanje podataka o utjecaju čimbenika, kao i o utjecaju njihovog međudjelovanja. Budući da ljudi mogu pratiti pojedinačno utjecaj samo jednog čimbenika, potrebni su računalni algoritmi kako bi se omogućila usporedba više čimbenika odjednom kao i njihova međudjelovanja.

Izbor vrijednosti nezavisnih varijabli ima značajan utjecaj na procjenu utjecaja čimbenika. Da bi se osigurala precizna procjena utjecaja, potrebno je podatke prikupiti na pravilan način, što ovisi o izabranom planu pokusa. Cilj statističkih metoda planiranja pokusa je pravi izbor plana za odabrani model (vidi sljedeće poglavlje: Višestruka linearna regresijska analiza) s maksimalnom osjetljivošću prema procjeni parametara koja time osigurava bolju pouzdanost procjene. Svrha korištenja metoda planiranja pokusa je dobiti što više informacija o istraživanom sustavu uz minimum eksperimentalnog i financijskog angažmana. Sastoji se od sustavnog odabira strukturiranog plana u kojem se ulazni čimbenici



variraju na organiziran način kako bi se dobili utjecaji pojedinih čimbenika na stanoviti odziv, odnosno optimizirao odziv s najmanje moguće varijabilnosti. Kako bi se zadovoljila statistička ravnoteža u planu, broj potencijalnih kombinacija velikog broja ulaznih čimbenika pri raznim razinama se može izračunati za najbolju kombinaciju s najmanjim brojem pokusa. Jedna od takvih metoda je generiranje optimalnog plana pokusa za dane uvjete upotrebom iterativnog algoritma.<sup>80</sup> Primjena takvih algoritma je također korisna za popravak ili proširenje loših, odnosno nepotpunih planova. Postoje različiti optimizacijski kriteriji koji su u upotrebi za odabir, od kojih je najčešće korišten kriterij  $D$ -optimalnosti.  $D$ -optimalni algoritam traži maksimum determinante informacijske matrice  $\mathbf{X}^T\mathbf{X}$  (mjera informacije u matrici nezavisnih varijabli,  $\mathbf{X}$ ) za ponuđene kandidate eksperimentalnih uvjeta i željeni broj pokusa za odabrani model. Geometrijski, to predstavlja maksimiziranje volumena  $\mathbf{X}$  u  $k+1$  dimenzionalnom prostoru. U upotrebi su još  $A$ -optimalni algoritam (minimizira sumu elemenata glavne dijagonale informacijske matrice) i  $V$ -optimalni algoritam (minimizira srednju varijancu seta izabranih točaka plana). U usporedbi s klasičnim planovima pokusa, matrice optimalno generiranih planova najčešće nisu ortogonalne i procjene utjecaja mogu biti korelirane, međutim predstavljaju optimum za dane uvjete. Mjera optimalnosti plana iskazuje se u obliku  $D$ -efikasnosti (odnosno  $A$  i  $V$ -efikasnosti).

### 3.3. VIŠESTRUKA LINEARNA REGRESIJSKA ANALIZA

Linearna regresijska analiza se sastoji od skupine matematičkih i statističkih metoda pomoću kojih se definira relacija između odziva i nezavisnih varijabli (čimbenika). Višestruki regresijski model je algebarski model kojim se analitički određuje statistička povezanost jedne varijable s dvije ili više varijabli.<sup>76,78</sup> Varijable i parametri su iskazani jednadžbom:

$$Y = f(X_1, X_2, \dots, X_k) + \varepsilon \quad (57)$$

u kojoj je  $\varepsilon$  slučajna varijabla koja modelu daje karakter stohastičnosti, te predstavlja nepoznata odstupanja od funkcionalnog odnosa (rezidualne). Kod linearnih modela slučajna varijabla je najčešće aditivni član, dok se u nekim slučajevima, najčešće u nelinearnim modelima, može pojaviti kao čimbenik umnoška s funkcionalnim dijelom modela. Model višestruke regresije može poprimiti različite oblike, a s obzirom na parametre dijele se na linearne i nelinearne. Izbor modela ovisi o zahtjevima konkretne primjene. Najjednostavniji i zato najčešće korišteni su linearni modeli. Na taj se model prikladnim transformacijama svodi

veliki broj nelinearnih modela. Od linearnih modela najčešće se primjenjuje polinomna jednadžba. Za slučaj kvadratnog polinoma, odzivna funkcija se aproksimira jednadžbom:

$$Y = \beta_0 + \sum_{j=1}^k \beta_j X_j + \sum_{j=1}^k \beta_{jj} X_j^2 + \sum_{i=1}^{k-1} \sum_{j=i+1}^k \beta_{ij} X_i X_j + \varepsilon \quad (58)$$

pri čemu je  $k$  broj varijabli, a  $\beta_j$  nepoznati parametri, odnosno regresijski koeficijenti.

Za slučaj dvije varijable, odzivna ploha je opisana jednadžbom:

$$Y = \beta_0 + \beta_1 X_1 + \beta_2 X_2 + \beta_{11} X_1^2 + \beta_{22} X_2^2 + \beta_{12} X_1 X_2 + \varepsilon \quad (59)$$

Ukoliko se regresijska veza između zavisne varijable  $y$  i odabranog skupa nezavisnih varijabli  $X$  želi utvrditi na osnovu  $n$  opažanja ( $n$  - ukupni broj pokusa), dobivamo sustav od  $n$  jednadžbi koji se može prikazati matričnom jednadžbom:

$$\mathbf{Y} = \mathbf{X} \cdot \boldsymbol{\beta} + \boldsymbol{\varepsilon} \quad (60)$$

pri čemu je  $\mathbf{Y}$  ( $n \times 1$ ) vektor opaženih vrijednosti zavisne varijable,  $\mathbf{X}$  ( $n \times (k+1)$ ) matrica vrijednosti nezavisnih varijabli,  $\boldsymbol{\beta}$  je ( $(k+1) \times 1$ ) vektor nepoznatih parametara, dok  $\boldsymbol{\varepsilon}$  predstavlja ( $n \times 1$ ) vektor reziduala.

Pretpostavka modela jest, da zavisne varijable nisu slučajne i da su međusobno nezavisne, i da slučajne varijable imaju očekivanje jednako nuli s konstantnom varijacijom ( $E(\varepsilon_i)=0$ ,  $V(\varepsilon_i)=\sigma^2$ ). Također slučajne varijable su međusobno nekorelirane. Zadatak regresijske analize je procijenjena nepoznatih parametara ( $\boldsymbol{\beta}$ ) i nepoznate varijance slučajnih varijabli ( $\boldsymbol{\varepsilon}$ ). Postoje različite metode procjena parametara, ali u većini statističkih programskih paketa koristi se metoda najmanjih kvadrata:

$$\boldsymbol{\beta} = (\mathbf{X}^T \mathbf{X})^{-1} \mathbf{X}^T \mathbf{Y} \quad (61)$$

Procijenjeni parametar  $\beta_j$ , odnosno regresijski koeficijent uz  $j$ -tu regresorsku varijablu je parcijalna derivacija  $\partial y / \partial x_j$ . Parametar  $\beta_j$  se interpretira kao promjena očekivane vrijednosti zavisne varijable za jedinični porast nezavisne varijable  $x_j$ , uz pretpostavku da su ostale  $k-1$  regresorske varijable nepromjenjene. Parametar  $\beta_0$  je procijenjena vrijednost zavisne varijable kada su vrijednosti svih nezavisnih varijabli jednake nuli. Procijenjeni parametri regresije  $\beta_j$ , nisu međusobno usporedivi ukoliko su nezavisne varijable  $x_j$  izražene u različitim jedinicama mjera. Zato se zavisne varijable modela linearno transformiraju (normiraju) u raspon vrijednosti od -1 do +1 za provedbu statističke analize utjecaja. Na taj način, procijenjeni utjecaji, koji su prikazani u obliku regresijskih koeficijenta, se mogu

međusobno uspoređivati. Ukoliko nezavisne varijable nisu normirane, da bi se postigla međusobna usporedivost, mogu se koristiti standardizirani regresijski koeficijenti. U tom slučaju standardizirani regresijski koeficijent uz  $j$ -tu regresorsku varijablu pokazuje za koliko će se standardnih devijacija promijeniti varijabla  $y$  ako se varijabla  $x_j$  promjeni za jednu standardnu devijaciju, uz pretpostavku da su ostale varijable konstantne. Dodatna pretpostavka normalnosti distribucije vektora reziduala,  $\varepsilon_i \sim \mathcal{N}(0, \sigma^2)$ , omogućuje provedbu postupaka testiranja hipoteza o značajnosti pojedinih parametara i modela kao cjeline, te ostalih dijagnostičkih testova. Statistička signifikantnost pojedinih regresijskih koeficijenata, odnosno utjecaja, određuje se analizom varijance i izražena je preko  $p$ -vrijednosti. Članovi koji imaju  $p$ -vrijednost nižu od granične razine signifikantnosti se uvrštavaju u model. Tako, konačne jednadžbe modela formiraju jedino statistički signifikantni članovi.

### 3.4. RAVNOTEŽE U SUSTAVU $\text{CaCO}_3 - \text{H}_2\text{O} - \text{CO}_2$

Sljedeće ravnotežne kemijske reakcije, s pripadajućim termodinamičkim reakcijskim konstantama, treba uzeti u obzir kako bi definirali sustav (pre)zasićene vodene otopine kalcita:<sup>81</sup>

(1) Ravnoteže nastajanja karbonatnih ionskih vrsta i disocijacije vode



(2) Ravnoteže nastajanja ionskih parova



(3) Ravnoteža kruto-tekuće



Ravnotežni aktiviteti pojedinih specija u otopini se mogu izračunati primjenom termodinamičkih ravnotežnih konstanti (jednadžbe 62-69), bilance naboja i masene bilance (zatvoreni sustav).

### 3.4.1. ZETA POTENCIJAL

Mineralne čestice dispergirane u vodi generiraju električni naboj na površini, radi redistribucije nabijenih specija u međupovršinskom sloju. Pri tome,<sup>82</sup> uzrok postojanju naboja na površini može biti (a) nered u kristalnoj rešetci na površini krutine (izomorfna supstitucija), (b) kemijske reakcija na površini, kao i (c) adsorpcija potencijal-odredbenih iona i specifična ionska adsorpcija. Posljednja dva slučaja se mogu dodatno klasificirati u uvjetne, jer ovise o sastavu otopine, dok je izomorfna supstitucija permanentna.<sup>83</sup>

Sternov model električnog međupovršinskog sloja (vidi sliku 6.) pretpostavlja da se klizna ploha ( $x_{\delta}$ ) nalazi na početku difuznog dijela ( $x_d$ ) međupovršinskog sloja. Potrebno je napomenuti da se u slučaju Sternovog modela radi o pojednostavljenoj aproksimaciji. Generalno, klizna ploha se nalazi unutar difuznog sloja, na stanovitoj udaljenosti od početka difuznog dijela. Klizna ploha čini granicu između zamišljenog pokretnog i nepokretnog dijela sloja, a potencijal na kliznoj plohi odgovara zeta potencijalu,  $\zeta$ , i predstavlja otpor kidanju nabijenih slojeva oko čestice. Površinski naboj dispergiranih čestica uobičajeno se određuje titracijom suspenzije (površinska titracija). Nažalost kod minerala kalcijeva karbonata, kalcita, aragonita ili vaterita, za razliku od oksida, takvu titraciju je vrlo teško provesti zbog njihove velike reaktivnosti u vodenim otopinama.<sup>33,34,37</sup> Međutim, poznavanjem potencijala u električnom međupovršinskom sloju, konkretno  $\zeta$ -potencijala koji se relativno jednostavno može eksperimentalno odrediti, moguće je dobiti uvid u električni međupovršinski sloj.

U literaturi je opisan niz studija određivanja  $\zeta$ -potencijala kalcita u vodenim otopinama, no rezultati su pomalo kontradiktorni: u nekim studijama su dobivene samo pozitivne ili negativne vrijednosti, dok u drugim studijama izoelektrična točka ( $\zeta = 0$ ) varira,  $\text{pH}_{\text{iep}} = 5,4 - 11,0$ . Mnogo autora se slaže da su, u čistim vodenim suspenzijama kalcita,  $\text{Ca}^{2+}$  i  $\text{CO}_3^{2-}$  potencijal-odredbeni ioni,<sup>84,85</sup> dok drugi navode i  $\text{H}^+$ ,  $\text{OH}^-$  i  $\text{HCO}_3^-$  kao potencijal-odredbene ione.<sup>37,83,86</sup> Madsen je objasnila raznolikost rezultata određivanja  $\zeta$  kalcita prisutnih u literaturi kao posljedica različitih eksperimentalnih uvjeta: koncentracija  $\text{Ca}^{2+}$  i  $\text{CO}_3^{2-}$ , pH, vrijeme uspostavljanja ravnoteže,  $p(\text{CO}_2)$ , sastav elektrolitnog medija, porijeklo i tip minerala.<sup>35</sup> Zaključila je kako su potencijal-odredbeni ioni samo  $\text{Ca}^{2+}$  i  $\text{CO}_3^{2-}$ , dok pH ne utječe direktno na potencijal već samo indirektno, djelujući na raspodjelu prisutnih specija u

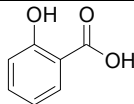
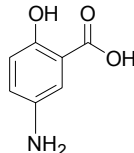
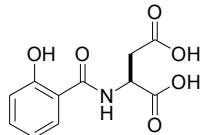
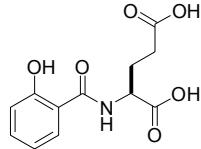
otopini. Povećanje koncentracije kalcijevih iona u suspenziji uzrokuje pomak  $\zeta$ -potencijala prema pozitivnijim vrijednostima, dok povećanje koncentracije karbonatnih iona uzrokuje pomak  $\zeta$ -potencijala prema negativnijim vrijednostima. Također, i drugi ioni prisutni u vodenoj suspenziji mogu mijenjati površinski potencijal kalcita, pri čemu utjecaj znatno ovisi o vrsti prisutnog iona i njegovoj koncentraciji.<sup>85-88</sup>

## **4. EKSPERIMENTALNI DIO**

#### 4.1. MATERIJALI

U pokusima su korištene kemikalije  $\text{CaCl}_2$ ,  $\text{NaHCO}_3$ ,  $\text{HCl}$ ,  $\text{NaOH}$ ,  $\text{Ca(OH)}_2$ , stearinska kiselina, salicilna kiselina (SA) i 5-amino salicilna kiselina (5-ASA) analitičke čistoće, proizvođača Merck te deionizirana voda provodnosti manje od  $0,055 \mu\text{S cm}^{-1}$ . *N*-saliciloil-L-asparaginska kiselina (N-Sal-Asp) i *N*-saliciloil-L-glutaminska kiselina su pripravljene<sup>89</sup> tako da su salicilna kiselina (10 mmol) i *N*-hidroksisukcinimid (11 mmol) otopljeni u dimetilformamidu (DMF), a otopina je ohlađena u ledenoj kupelji. *N,N'*-dicikloheksilkarbodiimid (12 mmol) je otopljen u DMF i postepeno je dokapavan u pripremljenu otopinu salicilne kiseline uz miješanje 30 min pri  $0 \text{ }^\circ\text{C}$ , a zatim pri sobnoj temperaturi, tijekom noći.

**Tablica 1.** Molekulske strukture SA, 5-ASA, N-Sal-Asp i N-Sal-Glu kao i odgovarajuće konstante disocijacije,  $\text{p}K_{\text{a}}$ , i stvaranja ionskog para s kalcijevim ionom,  $\text{p}K_{\text{CaHL}^{2-n}}$ .

	Molekulska struktura	$\text{p}K_{\text{a}1}$	$\text{p}K_{\text{a}2}$	$\text{p}K_{\text{a}3}$	$\text{p}K_{\text{CaHL}^{2-n}}$
SA		3,0 <sup>a</sup>	13,8 <sup>a</sup>	-	0,4 <sup>a</sup>
5-ASA		2,0 <sup>b</sup>	5,8 <sup>b</sup>	12,0 <sup>b</sup>	(0,4) <sup>c</sup>
N-Sal-Asp		-	-	-	$2,73 \pm 0,12^{\text{d}}$
N-Sal-Glu		-	-	-	$2,61 \pm 0,09^{\text{d}}$

<sup>a</sup> Prema lit.: Martell i Shmit<sup>92</sup>

<sup>b</sup> Prema lit.: Zerrouk i sur.<sup>93</sup>

<sup>c</sup> Procijenjeno

<sup>d</sup> U ovom radu

Otopina je profiltrirana i matičnica je dokapavana u suspenziju odabranih aminokiselina (H-Asp-OH ili H-Glu-OH) (11 mmol) i  $\text{KHCO}_3$  (11 mmol) uz miješanje pri sobnoj

temperaturi 2 sata. Reakcijska smjesa je profiltrirana i matičnica je zakiseljena limunskom kiselinom do  $\text{pH} = 2 - 3$ . Produkt je ekstrahiran dodatkom etil acetata, ispran zasićenom otopinom NaCl i vodom te pročišćen korištenjem HPLC-a. Dobivena su iskorištenja od 83 % N-Sal-Asp i 78 % N-Sal-Glu. NMR pomaci tako pripremljenih N-Sal-Asp i N-Sal-Glu su uspoređeni sa standardima kako bi se potvrdila njihova čistoća. Molekulske strukture SA, 5-ASA, N-Sal-Asp i N-Sal-Glu su prikazane u tablici 1.

## 4.2. PRIPRAVA KRISTALA KALCITA DEFINIRANIH FIZIČKO-KEMIJSKIH SVOJSTAVA

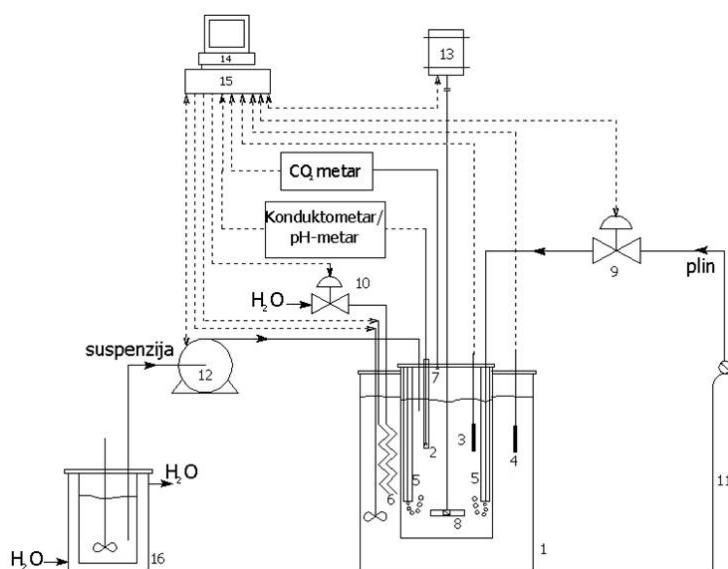
Kristali kalcita su pripremljeni postupkom karbonatizacije u taložnom sustavu  $\text{Ca(OH)}_2(\text{s})\text{-H}_2\text{O}(\text{l})\text{-CO}_2(\text{g})$ .<sup>90</sup> U svrhu pripreme čistog, monodisperznog i dobro definiranog kristalnog sjemena kalcita razrađen je postupak taloženja kalcijeva karbonata uz kontroliran dodatak reaktanata. Pri tome su korištene statističke metode planiranja i analize pokusa kako bi se sustavno istražilo djelovanje niza termodinamičkih i hidrodinamičkih čimbenika, poput temperature, prezasićenosti, protoka plinske smjese  $\text{CO}_2/\text{N}_2$ , brzine miješanja i masene koncentracije suspenzije  $\text{Ca(OH)}_2$ , na fizičko-kemijska svojstva kalcita, kao što su mineraloški sastav, morfologija, raspodjela veličine čestica i specifične površine.

### 4.2.1. EKSPERIMENTALNA APARATURA

Konstruirana je termostatirana reakcijska posuda većeg volumena ( $6,0 \text{ dm}^3$ ), kako bi se pripremila veća količina taloga (slika 19.). Za postizanje optimalnih hidrodinamičkih uvjeta u reaktoru, osigurano je da omjer nivoa tekućine u reaktoru i promjer reakcijske posude ( $D$ ) bude unutar raspona 1,0 do 1,5. Korišteno je mehaničko turbinsko mješalo s četiri ravne lopatice, nagnute pod kutem od  $45^\circ$ , tako da intenzivan aksijalni tok reakcijske smjese/suspenzije onemogućuje slijeganje taloga. Mješalo je postavljeno na razinu koja odgovara  $D/3$  od dna posude. Razbijači vrtloga su izvedeni tako da istovremeno služe i kao sapnice za uvođenje i raspršivanje plinske smjese  $\text{CO}_2/\text{N}_2$ . Protok plinske smjese je kontroliran regulacijskim ventilom (*Aalborg*) i rotametrom baždarenim za plinsku smjesu 20%  $\text{CO}_2$ / 80%  $\text{N}_2$ . Volumni udio  $\text{CO}_2$ ,  $\varphi(\text{CO}_2)$ , na izlazu iz reakcijske posude je kontinuirano mjeren digitalnim  $\text{CO}_2$  analizatorom (*Quantek Instruments, 906 CO<sub>2</sub> Analyzer*). Kao mjera koncentracije ukupnog kalcija kontinuirano je mjerena električna provodnost reakcijske



smjese korištenjem konduktometrijske ćelije i digitalnog konduktometra (*Radiometer, CDM 230*). Električna provodnost je održavana konstantnom, putem regulacije protoka (PID regulacija) suspenzije kalcijevog hidroksida peristaltičkom pumpom (*Cole Parmer, Masterflex L/S*). Za regulaciju i kontrolu eksperimentalnih uvjeta pripreve kalcita i pohranu svih mjerenja korišten je elektronička upravljačka jedinica spojena s računalom.



**Slika 19.** Shematski prikaz reaktora korištenog za pripremu taložnoga kalcijeva karbonata procesom karbonatizacije kalcijeva hidroksida s plinskom smjesom  $\text{CO}_2/\text{N}_2$ . Dijelovi reaktora su (1) reaktorska posuda s vanjskim plaštom punjenim vodom, (2) konduktometrijska ćelija, (3,4) temperaturna osjetila, (5) sapnice za uvođenje plinske smjese te razbijači vrtloga, (6) grijalo i hladilo, (7) otvor za izlaz  $\text{CO}_2$ , (8) turbinsko miješalo s krilcima zakrivljenim pod  $45^\circ$ , (9) regulacijski ventil, (10) magnetski ventil, (11)  $\text{CO}_2/\text{N}_2$  plinska boca, (12) peristaltička pumpa, (13) motor mješala, (14) računalno, (15) upravljačka jedinica i (16) termostatisan spremnik suspenzije  $\text{Ca}(\text{OH})_2$ .

#### 4.2.2. EKSPERIMENTALNI POSTUPAK

Na početku svakog eksperimenta reaktor je napunjen s  $3,0 \text{ dm}^3$  demineralizirane vode zasićene s  $\text{CO}_2$  propuhivanjem plinske smjese sastava  $20\% \text{ CO}_2/ 80\% \text{ N}_2$  (*Inertal 20, Messer*). Koncentracija ukupnog kalcija, kao mjera prezasićenosti, bila je održavana tijekom eksperimenta konstantnom, u rasponu  $2,0 \text{ mmol dm}^{-3} < c_{\text{tot}} < 17,0 \text{ mmol dm}^{-3}$ , putem regulacije protoka suspenzije kalcijevog hidroksida. Električna provodnost i koncentracija ukupnog kalcija su eksperimentalno korelirani (odgovarajući raspon električnih provodnosti je bio  $1,0 \text{ mS cm}^{-1} < \kappa_{25} < 7,0 \text{ mS cm}^{-1}$ ). Ukupna koncentracija otopljenog kalcija je mjerena metodom ionske kromatografije (*Dionex ICS-1100*). Ostali eksperimentalni uvjeti varirani su

u širem rasponu: masena koncentracija  $\text{Ca(OH)}_2$ ,  $50 \text{ g dm}^{-3} < \gamma < 150 \text{ g dm}^{-3}$ , temperatura  $20 \text{ }^\circ\text{C} < \theta < 50 \text{ }^\circ\text{C}$ , brzina mehaničkog miješanja  $800 < n < 1400 \text{ min}^{-1}$  i protoka plinske smjese  $1,0 \text{ dm}^{-3} < Q(\text{CO}_2/\text{N}_2) < 5,0 \text{ dm}^{-3} \text{ min}^{-1}$ . Dodavanje  $\text{Ca(OH)}_2$  suspenzije je prekinuto nakon 15 minuta, dok je smjesa plina upuhivana do završetka reakcije karbonatizacije, što je utvrđeno padom provodnosti do minimalne vrijednosti.

Volumni udio  $\text{CO}_2$ ,  $\varphi(\text{CO}_2)$ , je kontinuirano praćen tijekom karbonatizacije. Konverzija  $\text{CO}_2$ ,  $X(\text{CO}_2)$  je izračunata prema jednadžbi:

$$X(\text{CO}_2) = 100 \cdot [(\varphi_0(\text{CO}_2) - \varphi(\text{CO}_2)) / \varphi_0(\text{CO}_2)] \quad (70)$$

koristeći poznati početni volumni udio,  $\varphi_0(\text{CO}_2) = 0,2$ .

Dobiveni talog je odvojen centrifugiranjem 10 minuta pri  $n_c = 4000 \text{ min}^{-1}$ , osušen pri  $105 \text{ }^\circ\text{C}$  i vagan kako bi se odredio prinos dobivenog taloga. Mineraloški sastav je određen infracrvenom spektroskopijom (*FT-IR Mattson spectrometer, Genesis series*) korištenjem KBr pastila i rentgenskom difrakcijskom analizom (*Philips diffractometer, model PW1820*). Korišteno je  $\text{Cu K}\alpha$  zračenje i Bragg-Brentano geometrija (40 mA, 40 kV). Mjereno je područje  $10^\circ \leq 2\theta \leq 70^\circ$  s korakom  $0,02^\circ$ . Prosječna veličina kristalita ( $D$ ) uzoraka kalcita, kod kojih je izraženo značajno širenje difrakcijskih linija, izračunata je pomoću Scherrerove jednadžbe:  $D = \lambda / (\beta \cos \theta)$ , pri čemu je  $\lambda$  valna duljina  $\text{Cu K}\alpha$  zračenja,  $\beta$  je puna širina pri polovici vrha difrakcijske linije (FWHM) a  $\theta$  je kut difrakcijske linije. Specifična površina dobivenih taloga je određena B.E.T. metodom. Za mjerenja je korišten uređaj *Gemini 2360* proizvođača *Micromeritics*. Preciznost uređaja je  $\pm 0,5 \%$ . Kao adsorbat korišten je dušik pri temperaturi tekućeg dušika. Za utvrđivanje veličine čestica i morfoloških svojstava korišteni su transmisijski elektronski mikroskop (*FEI Morgagni 268*) i pretražni elektronski mikroskop, SEM (*Philips XL30*). Kako bi se uzorci mogli istražiti pretražnom elektronskom mikroskopijom, prethodno su osušeni, zaljepljeni ugljikovom trakom na aluminijski nosač i presvučeni zlatom.

#### 4.2.3. PLANIRANJE POKUSA I STATISTIČKA ANALIZA

Za identifikaciju utjecaja temperature, prezasićenosti, protoka smjese plina, brzine miješanja i masene koncentracije suspenzije  $\text{Ca(OH)}_2$  na fizička i kemijska svojstva kalcita te na konverziju  $\text{CO}_2$  korištene su tehnike statističkog planiranja pokusa. Izabranih pet čimbenika varirani su na tri razine. Ukoliko se uzme u obzir potpuni faktorijalni plan pokusa, pri čemu se izvode sve moguće kombinacije razina čimbenika, od mogućih je 243 pokusa

( $3^5=243$ ), odabrano njih 35 na temelju *D*-optimalnog algoritma, tablica 2. Kao parametar fizičkih svojstava dobivenog kalcita koji omogućuje kvantitativni opis veličine čestica i morfologiju odabrana je specifična površina. Specifična površina dobivenog kalcita i konverzija CO<sub>2</sub> su korelirani empirijskim statističkim modelima upotrebom multilinearne regresijske analize. Linearni, kvadratni i interakcijski članovi su uzeti u obzir u modelima. Čimbenici su transformirani u raspon vrijednosti od -1 do +1 za provedbu regresijske i statističke analize. Na taj način, procijenjeni utjecaji (regresijski koeficijenti) se mogu uspoređivati međusobno. Statistička signifikantnost regresijskih koeficijenata je određena analizom varijance (ANOVA). Generiranje optimalnog plana pokusa i statistička obrada podataka je provedena korištenjem programskog paketa STATISTIKA 6.0 (StatSoft).

#### 4.3. INTERAKCIJE STEARINSKE KISELINE S KRISTALIMA KALCITA

Utjecaj stearinske kiseline na taloženje kalcita romboedarske i skalenoedarske morfologije istraživao je u taložnom sustavu Ca(OH)<sub>2</sub>(s)-H<sub>2</sub>O(l)-CO<sub>2</sub>(g) pri konstantnoj koncentraciji ukupnog kalcija u rasponu  $2,0 \text{ mmol dm}^{-3} < c_{\text{tot}} < 17,0 \text{ mmol dm}^{-3}$  i konstantnoj temperaturi u rasponu  $20 \text{ }^\circ\text{C} < \theta < 50 \text{ }^\circ\text{C}$ .<sup>91</sup> Stearinska kiselina, CH<sub>3</sub>(CH<sub>2</sub>)<sub>16</sub>COOH, je dodavana u Ca(OH)<sub>2</sub> suspenziju ( $\gamma(\text{Ca}(\text{OH})_2) = 100 \text{ g dm}^{-3}$ ) u obliku natrijeve soli. Natrijev stearat, NaSt je pripremljen miješanjem stearinske kiseline i natrijeva hidroksida u množinskom omjeru 1:1 u vrućoj deioniziranoj vodi (80°C). Maseni udio NaSt/Ca(OH)<sub>2</sub> variran je unutar raspona  $0,00 < w_{\text{NaSt}} < 0,03$ . Protok plinske smjese,  $Q = 1,0 \text{ dm}^{-3} \text{ min}^{-1}$  i brzina miješanja,  $n = 1400 \text{ min}^{-1}$ , su održavani konstantnim tijekom svakog eksperimenta. Dodavanje Ca(OH)<sub>2</sub> suspenzije je prekinuto nakon 15 minuta, dok je smjesa plina upuhivana do završetka reakcije karbonatizacije, što je utvrđeno padom provodnosti do minimalne vrijednosti. Dobiveni talog je odvojen centrifugiranjem 10 minuta pri  $n_c = 4000 \text{ min}^{-1}$ , osušen pri 105 °C. Mineraloški sastav je određen infracrvenom spektroskopijom (*FT-IR Mattson spectrometer, Genesis series*) korištenjem KBr pastila i rentgenskom difrakcijskom analizom (*Philips diffractometer, model PW1820 uz Cu K $\alpha$  zračenje*). Prosječna veličina kristalita (*D*) uzoraka kalcita, kod kojih je izraženo značajno širenje difrakcijskih linija, izračunata je pomoću Scherrerove jednadžbe. Specifična površina dobivenih taloga je određena B.E.T. metodom (*Micromeritics, Gemini 2360*) koristeći dušik kao adsorbat. Za utvrđivanje veličine čestica i morfoloških svojstava korišteni su transmisivski elektronski mikroskop (*FEI Morgagni 268 i JEOL JEM-1400*). Termogravimetrijska analiza je provedena pri brzini

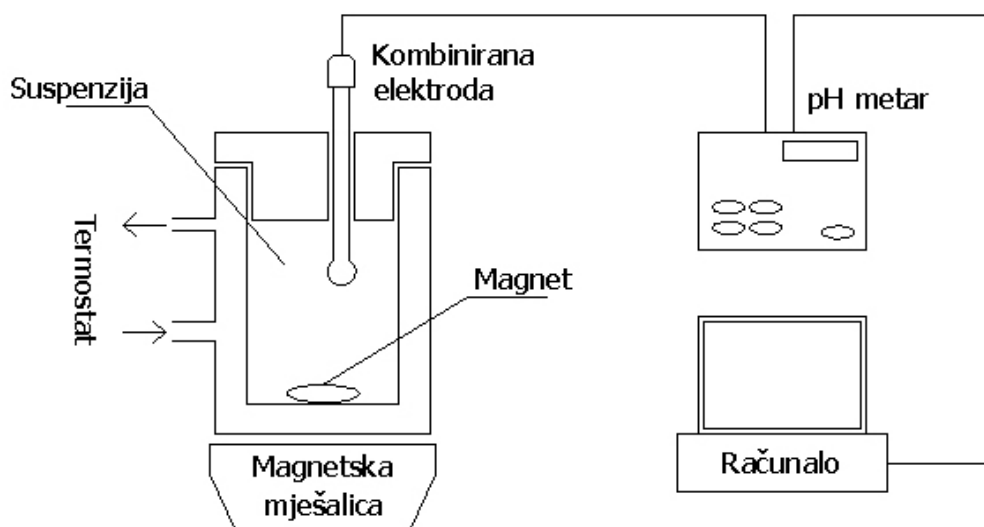
grijanja od  $10\text{ }^{\circ}\text{C min}^{-1}$  u atmosferi zraka koristeći termoanalizator TG-50 (*Mettler Toledo*). Hidrofobnost površine kalcita određena je na analizatoru kuta močenja OCA 20 (*Dataphysics*). Kut močenja mjeren je na horizontalnoj površini uzorka kalcita ( $m = 400\text{ mg}$ ) stlačenog u tanku pastilu ( $P = 10\text{ MPa}$ ).

#### 4.4. KINETIKA RASTA KRISTALA KALCITA

##### 4.4.1. EKSPERIMENTALNI POSTUPAK

Kinetički eksperimenti rasta kristalnog sjemena kalcita su provedeni u staklenoj reakcijskoj posudi dvostrukih stijenki, volumena  $400\text{ cm}^3$ .<sup>89</sup> Na slici 20. je prikazana shema aparature u kojoj je istraživani rast kristala kalcita na kristalnom sjemenu. Reakcijska posuda je zatvorena čepom od teflona koji je vrlo tijesno prilijegao uz stijenke posude kako bi se spriječila izmjena ugljikovog dioksida iz zraka sa sustavom. Čep je na sebi imao otvore za elektrodu i uzorkovanje. Svi eksperimenti su provedeni na temperaturi od  $25\text{ }^{\circ}\text{C}$ , koja je postignuta i održavana pomoću protočnog termostata. Sustavi su bili miješani, uz konstantan broj okretaja, magnetskim mješalom pokrivenim teflonom. Karbonatna je otopina svježe pripravljena otapanjem  $\text{NaHCO}_3$ , dok je otopina kalcijeva klorida pripravljena razrijeđenjem odgovarajuće količine standardne otopine. Prezasićene otopine kalcijeva karbonata su pripravljene miješanjem otopina  $\text{CaCl}_2$  i  $\text{NaHCO}_3$  jednakih volumena ( $200\text{ cm}^3$ ). Početne koncentracije reaktanata,  $\text{CaCl}_2$  i  $\text{NaHCO}_3$ , su bile identične:  $c_i(\text{Ca}^{2+}) = c_i(\text{CO}_3^{2-}) = 5,0 \times 10^{-3}\text{ mol dm}^{-3}$ . Početni pH sustava je podešen na  $\text{pH}_0 = 7,61$ , dodavanjem odgovarajuće količine ( $0,68 \times 10^{-3}\text{ mol}$ ) otopine  $\text{HCl}$  u  $\text{CaCl}_2$  otopinu. Eksperimenti su započeti dodavanjem kristalnog sjemena kalcita neposredno nakon miješanja otopina reaktanata. Početne masene koncentracije kristalnog sjemena romboedarskog kalcita ( $\gamma = 250,0\text{ mg dm}^{-3}$ ) i skalenoedarskog kalcita ( $\gamma = 87,5\text{ mg dm}^{-3}$ ) su odabrane tako da početne površine kristalnoga sjemena romboedarskog ili skalenoedarskog kalcita u sustavu bile jednake,  $A_0 = 0,55\text{ m}^2\text{ dm}^{-3}$ . Kristalno sjeme kalcita je prethodno suspendirano u  $0,5\text{ cm}^3$  otopine etanola i homogenizirano ultrazvukom u ultrazvučnoj kupelji u trajanju od 40 sekundi. Preliminarna mjerenja su pokazala da dodatak  $0,5\text{ cm}^3$  etanola ne utječe na pH sustava. Odgovarajuća količina aditiva (SA, 5-ASA, N-Sal-Asp, N-Sal-Glu), prethodno neutralizirana s  $\text{NaOH}$ , uvijek je bila dodavana u  $\text{CaCl}_2$  otopinu. Koncentracija aditiva varirana je u rasponu: 0,7

$\text{mol dm}^{-3} \leq c_i(\text{SA, 5-ASA}) \leq 7,2 \text{ mol dm}^{-3}$  i  $0,05 \text{ mol dm}^{-3} \leq c_i(\text{N-Sal-Asp, N-Sal-Glu}) \leq 1,2 \text{ mol dm}^{-3}$ . Napredovanje reakcije je praćeno mjerenjem pH otopine kombiniranom staklenom / kalomel elektrodom (GK 2401C) koja je bila povezana s digitalnim pH-metrom (PHM 290, *Radiometer*). Ukupna koncentracija otopljenog kalcija periodički je mjerena metodom ionske kromatografije (*Dionex ICS-1100*). Uzorci suspenzija su prethodno pripremljeni za mjerenje filtriranjem kroz  $0,22 \mu\text{m}$  celulozno nitratni membranski filter. Eksperimenti su zaustavljeni po uspostavljanju približno stalne vrijednosti pH. Na kraju svakog eksperimenta cjelokupni volumen suspenzije je filtriran celulozno nitratnim membranskim filtrom (*Millipore*) veličine pora  $0,22 \mu\text{m}$ , a dobiveni talog je ispran malim količinama vode te osušen pri  $105 \text{ }^\circ\text{C}$ . Nakon separacije kruta faza (kalcit s adsorbiranim molekulama salicilata) je analizirana difuznom refleksijskom UV/Vis spektroskopijom (*Ocean Optics*). Spektri reflektancije uzoraka kalcita su mjereni relativno prema standardnom uzorku kalcita i prikazani su kao Kubelka-Munk funkcija. Morfologija uzoraka kristala kalcita je analizirana pretražnom elektronskom mikroskopijom (*Philips XL30*).



**Slika 20.** Shematski prikaz aparature korištene za istraživanje rasta kristala kalcita.

#### 4.4.2. ODREĐIVANJE KONSTANTE NASTAJANJA IONSKOG PARA KALCIJEVA SALICILATA

Konstante nastajanja ionskog para kalcijeva iona s derivatima salicilne kiseline (ASA, N-Sal-Asp i N-Sal-Glu), čije vrijednosti nisu pronađene u literaturi i bazama podataka, su određene korištenjem elektrode selektivne na ione kalcija (*ISE25Ca, Radiometer*) i referentne kalomel elektrode (*tip K401*).<sup>89</sup> Za potenciometrijska mjerenja korišten je pH/ion-metar (*PHM 240, Radiometer*) i mjerenja su provedena pri  $25,0 \pm 0,1$  °C. Vodena otopina  $\text{CaCl}_2$ , početnog volumena  $20 \text{ cm}^3$  i početne koncentracije  $c_0 = 1,4 \times 10^{-4} \text{ mol dm}^{-3}$ , je titrirana standardnom otopinom derivata salicilne kiseline ( $c = 0,0153 \text{ mol dm}^{-3}$ ) malih volumena ( $0,20 \text{ cm}^3$ ) (slika D1. u dodatku). Korišten je relativno mali koncentracijski raspon derivata salicilne kiseline ( $1,53 \times 10^{-4} < c_0 < 1,53 \times 10^{-3}$ ) kako bi se izbjegle moguće interferencije selektivne elektrode s molekulama organskih kiselina pri većim koncentracijama. Vrijednost pH standardne otopine i titriranog sustava je podešena dodatkom otopine NaOH,  $c = 1,0 \text{ mol dm}^{-3}$  (pH = 7,3). Konstantna ionska jakost je određena dodatkom  $0,01 \text{ mol dm}^{-3}$  NaCl.

Konstante stvaranja ionskog para kalcijeva salicilata,  $K$ , su izračunate prema:

$$K^\circ = \frac{c(\text{CaHL}^{2-n})/c^\circ \cdot \gamma_{(2-n)}}{c(\text{Ca}^{2+})/c^\circ \cdot \gamma_2 \cdot c(\text{HL}^{n-})/c^\circ \cdot \gamma_n} \quad (71)$$

U jednadžbi (71)  $c$  predstavlja množinske koncentracije ionskih vrsta gdje L predstavlja organski ligand (Sal (SA), 5-Sal (5-ASA), Sal-Asp (N-Sal-Asp) ili Sal-Glu (N-Sal-Glu)), a  $\gamma_z$  je koeficijent aktiviteta  $z$ -valentnog iona izračunat prema modificiranoj Debye-Hückelovoj jednadžbi prema Daviesu<sup>54</sup> (jednadžba (12)). Koncentracija salicilata,  $c(\text{HL}^{n-})$ , i koncentracija ionskog para,  $c(\text{CaHL}^{2-n})$ , su definirane kao:

$$c(\text{CaL}^{2-n}) = c(\text{Ca}^{2+})_0 - c(\text{Ca}^{2+}) \quad (72)$$

$$c(\text{HL}^{n-}) = c(\text{HL}^{n-})_0 - c(\text{CaHL}^{2-n}) \quad (73)$$

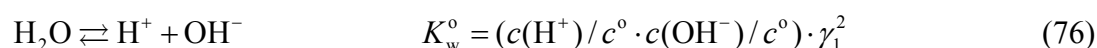
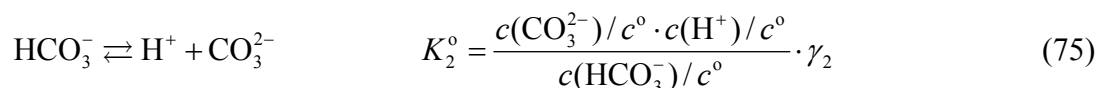
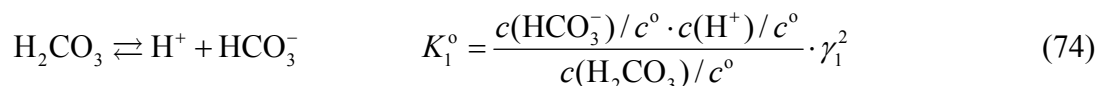
pri čemu su  $c(\text{Ca}^{2+})_0$  i  $c(\text{HL}^{n-})_0$  početne koncentracije kalcija odnosno salicilata (derivat salicilne kiseline: 5-ASA, N-Sal-Asp ili N-Sal-Glu), a  $c(\text{Ca}^{2+})$  je koncentracija kalcija određena korištenjem elektrode selektivne na ione kalcija.

#### 4.4.3. OBRADA EKSPERIMENTALNIH PODATAKA

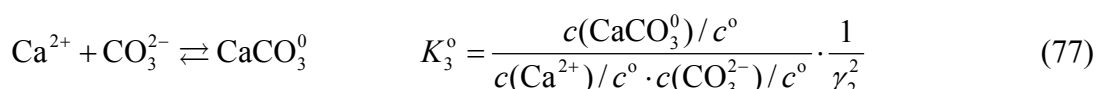
Računanje sastava otopine u bilo kojem trenutku procesa rasta kristala kalcijeva karbonata temelji se na kontinuiranim pH mjerenjima. Početne koncentracije otopina  $\text{CaCl}_2$ ,  $\text{NaHCO}_3$ ,  $\text{HCl}$ ,  $\text{NaOH}$ , salicilne kiseline ili njenih derivata (*i.e.* SA ( $\text{H}_2\text{Sal}$ ), 5-ASA (5- $\text{AH}_2\text{Sal}$ ), N-Sal-Asp ( $\text{H}_3\text{SalAsp}$ ) ili N-Sal-Glu ( $\text{H}_3\text{SalGlu}$ )) dodanim u sustav su korištene za računanje koncentracija i aktiviteta 16 relevantnih ionskih vrsta prisutnih u otopini:  $\text{H}^+$ ,  $\text{OH}^-$ ,  $\text{CO}_3^{2-}$ ,  $\text{HCO}_3^-$ ,  $\text{H}_2\text{CO}_3$ ,  $\text{NaCO}_3^-$ ,  $\text{NaHCO}_3^0$ ,  $\text{CaCO}_3^0$ ,  $\text{CaHCO}_3^+$ ,  $\text{CaOH}^+$ ,  $\text{CaHL}^{2-n}$  (*i.e.*  $\text{CaHSal}^+$ ,  $\text{CaHASal}^+$ ,  $\text{CaHSalAsp}^0$  ili  $\text{CaHSalGlu}^0$ ),  $\text{HL}^{n-}$  (*i.e.*  $\text{HSal}^-$ , 5- $\text{AHSal}^-$ ,  $\text{HSalAsp}^{2-}$  ili  $\text{HSalGlu}^{2-}$ ),  $\text{L}^{2-}$  (*i.e.*  $\text{Sal}^{2-}$  ili 5- $\text{ASal}^{2-}$ ),  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Na}^+$ ,  $\text{Cl}^-$ . S obzirom na istraživani pH raspon ( $7,0 < \text{pH} < 7,61$ ) SA i 5-ASA postoji u monovalentnom obliku s deprotoniranom karboksilnom skupinom,  $\text{HSal}^-$  i 5- $\text{AHSal}^-$  (tablica 1.,  $\text{p}K_a$  vrijednosti). Vrijednosti konstanta disocijacije za N-Sal-Asp i N-Sal-Glu nisu pronađene u literaturi, međutim, preliminarnim je mjerenjima potencimetrijske titracije utvrđeno da su  $\text{HSalAsp}^{2-}$  i  $\text{HSalGlu}^{2-}$  relevantne ionske vrste prisutne u otopini pri istraživanom pH rasponu. S obzirom na činjenicu da je karboksilna skupina znatno kiseliya od hidroksidne skupine, razumno je pretpostaviti da su obje karboksilne skupine deprotonirane. To je također poduprieto s UV spektrima (slika D2. u dodatku). U rasponu  $2,6 < \text{pH} < 7,9$  postoji samo apsorpcijska vrpca pri  $\lambda_{\text{max}} = 298 \text{ nm}$  karakteristična za protoniranu fenolnu skupinu, dok u rasponu  $8,7 < \text{pH} < 10,4$  pojavljuje se apsorpcijska vrpca pri  $\lambda_{\text{max}} = 330 \text{ nm}$ , karakteristična za deprotoniranu fenolnu skupinu.<sup>94</sup>

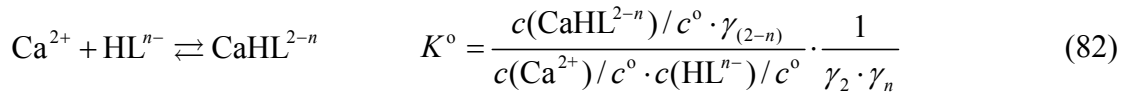
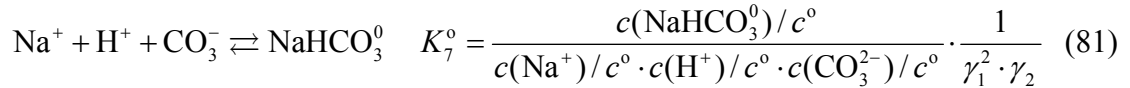
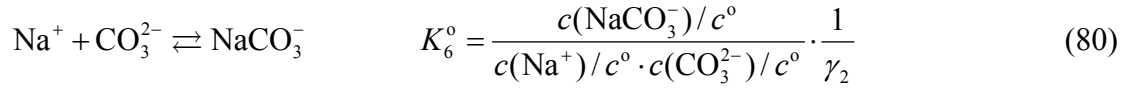
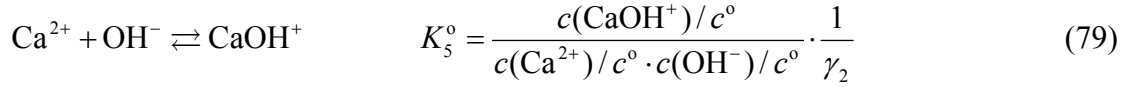
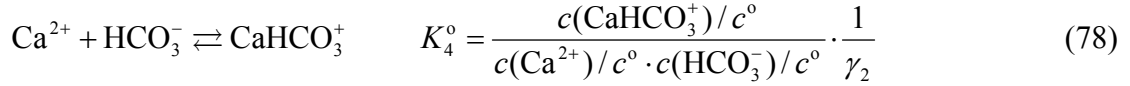
Za računanje sastava otopine su korištene sljedeće ionske ravnoteže:

(1) Ravnoteže disocijacije karbonatnih ionskih vrsta te ravnoteža disocijacije vode:

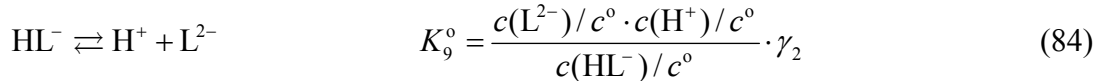
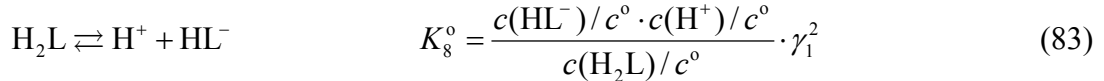


(2) Ravnoteže nastajanja ionskih parova:

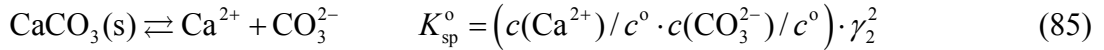




(3) Ravnoteža nastajanja salicilatnih i 5-aminosalicilatnih ionskih vrsta:



(4) Ravnoteža otapanja čvrste faze:



u kojoj  $K^0$  predstavlja termodinamičke konstante ravnoteže, a  $\gamma_z$  je koeficijent aktiviteta z-valentnog iona. U obradi eksperimentalnih podataka korištene su literaturne vrijednosti za termodinamičke konstante ravnoteže i to:

1. konstante disocijacije ugljične kiseline,  $K_1^0$  i  $K_2^0$ , konstanta disocijacije vode,  $K_w^0$ , konstante nastajanja ionskih parova  $K_3^0$  ( $\text{CaCO}_3^0$ ) i  $K_4^0$  ( $\text{CaHCO}_3^+$ ), konstanta produkta topljivosti kalcita,  $K_{\text{sp}}^0$ ,<sup>95</sup>
2. konstanta nastajanja ionskog para  $K_5^0$  ( $\text{CaOH}^+$ ),<sup>81</sup>
3. konstanta nastajanja ionskih parova  $K_6^0$  ( $\text{NaCO}_3^-$ ) i  $K_7^0$  ( $\text{NaHCO}_3^0$ ),<sup>96</sup>
4. konstante disocijacije SA i 5-ASA,  $K_8^0$  i  $K_9^0$ , i konstanta stvaranja ionskog para  $K^0$  ( $\text{CaHL}^{2-n}$ ) (tablica 1.).



Zbog niske stabilnosti, konstantu nastajanja ionskog para kalcijeva iona i 5-ASA nije moguće odrediti potenciometrijskom titracijom te je pretpostavljeno da je jednaka (relativno niska) kao i kod SA.

Za računanje sastava otopine korištene su sljedeće ravnoteže masa:

$$c_{\text{tot}} = c(\text{Ca}^{2+}) + c(\text{CaCO}_3^0) + c(\text{CaHCO}_3^+) + c(\text{CaOH}^+) + c(\text{CaHL}^{2-n}) = c(\text{CO}_3^{2-}) + c(\text{HCO}_3^-) + c(\text{H}_2\text{CO}_3) + c(\text{CaCO}_3^0) + c(\text{CaHCO}_3^+) + c(\text{NaCO}_3^-) + c(\text{NaHCO}_3^0) \quad (86)$$

$$c(\text{Cl}^-) = 2 \cdot c(\text{CaCl}_2)_i + c(\text{HCl}) \quad (87)$$

$$c(\text{Na})_{\text{tot}} = c(\text{Na}^+) + c(\text{NaCO}_3^-) + c(\text{NaHCO}_3^0) + c(\text{NaOH}) \quad (88)$$

$$c(\text{L})_{\text{tot}} = c(\text{L}^{2-}) + c(\text{HL}^{n-}) + c(\text{CaHL}^{2-n}) \quad (89)$$

te ravnoteža naboja:

$$c(\text{H}^+) + 2 \cdot c(\text{Ca}^{2+}) + c(\text{CaHCO}_3^+) + c(\text{CaOH}^+) + c(\text{Na}^+) + (2-n) \cdot c(\text{CaHL}^{2-n}) = c(\text{OH}^-) + 2 \cdot c(\text{CO}_3^{2-}) + c(\text{HCO}_3^-) + c(\text{NaCO}_3^-) + c(\text{Cl}^-) + n \cdot c(\text{HL}^{n-}) + 2 \cdot c(\text{HL}^{2-}) \quad (90)$$

Koncentracije i aktiviteti pojedinih ionskih vrsta u otopini, koeficijenti aktiviteta, kao i ionske jakosti računane su postupkom iteracije rabeći gore navedene ravnoteže i konstante.

Koeficijenti aktiviteta  $z$ -valentnih iona,  $\gamma_z$ , računati su korištenjem modificirane Debye-Hückelove jednadžbe prema Daviesu<sup>55</sup> (jednadžba (12)), a ionska jakost korištenjem jednadžbe (11).

Prezasićenost je izražena kao relativna prezasićenost,  $S - 1$ , pri čemu je stupanj zasićenosti,  $S$ , izračunat na temelju aktiviteta  $\text{Ca}^{2+}$  i  $\text{CO}_3^{2-}$  iona te termodinamičkog produkta topljivosti kalcita:

$$S = \frac{\sqrt{a(\text{Ca}^{2+}) \cdot a(\text{CO}_3^{2-})}}{\sqrt{K_{\text{sp}}^0}} \quad (91)$$

Koncentracija istaloženog kalcita,  $c_{\text{ppt}}$ , je izračunata iz razlike koncentracije ukupno otopljenog kalcija ili ukupno otopljenog karbonata,  $c_{\text{tot}}$ , u zatvorenom sustavu i poznate početne koncentracije kalcijeva klorida ( $c(\text{CaCl}_2)_i$  ili natrijeva karbonata  $c(\text{Na}_2\text{CO}_3)_i$ ).

$$c_{\text{ppt}} = c(\text{CaCl}_2)_i - (c(\text{Ca}^{2+}) + c(\text{CaCO}_3^0) + c(\text{CaHCO}_3^+) + c(\text{CaOH}^+) + c(\text{CaHL}^{2-n})) \quad (92)$$

ili

$$c_{\text{ppt}} = c(\text{NaHCO}_3)_i - (c(\text{CO}_3^{2-}) + c(\text{HCO}_3^-) + c(\text{H}_2\text{CO}_3) + c(\text{CaCO}_3^0) + c(\text{CaHCO}_3^+) + c([\text{NaCO}_3^-] + c([\text{NaHCO}_3^0]))) \quad (93)$$

Brzina rasta kristala,  $R$ , je računata numeričkim deriviranjem ukupne koncentracije otopljenog kalcija,  $c(\text{Ca})_{\text{tot}}$ , kao funkcije vremena,  $t$ , i normalizirana s obzirom na površinu taloga,  $A$ , u određenom vremenu:

$$R = -dc(\text{Ca})_{\text{tot}} / (dt \cdot A) \quad (94)$$

Tijekom rasta kristala kalcita, ukupna se površina kristala povećava, što je u računu također uzeto u obzir. Ukupna površina kristala kalcita u vremenu  $t$  je računata koristeći podatke koncentracije istaloženog kalcita,  $c_{\text{ppt}}$ :

$$A = A_i \left[ 1 + \frac{c_{\text{ppt}} \cdot M}{m_i} \right]^{2/3} \quad (95)$$

Pri tome su:  $A_i$  početna površina kristalnog sjemena kalcita,  $m_i$  početna masena koncentracija kristalnog sjemena kalcita i  $M$  molarna masa kalcijeva karbonata. Račun se zasniva na pretpostavci da nema sekundarne nukleacije tijekom rasta (broj čestica je stalan) i da sve čestice imaju približno isti oblik i veličinu.

#### 4.5. ADSORPCIJSKI EKSPERIMENTI

Doseg adsorpcije derivata salicilne kiseline na romboedarskom i skalenoedarskom kalcitu istraživani su adsorpcijskim mjerenjima.<sup>89</sup> Otopine SA, 5-ASA, N-Sal-Asp i N-Sal-Glu su pripravljene otapanjem odgovarajućih količina kiselina i neutralizirane s NaOH u prethodno pripremljenoj zasićenoj otopini kalcita (uravnotežena pri  $\text{pH} \approx 7,0$ ). Suspenzije kalcita su pripravljene dispergiranjem 1,0 g skalenoedarkog, odnosno 2,5 g romboedarskog kalcita u  $5,0 \text{ cm}^{-3}$  zasićene otopine kalcita koje su zatim homogenizirane u ultrazvučnoj kupelji tijekom 30 sekundi. Suspenzije su držane u dobro zatvorenim staklenim posudama uz potresanje u termostatoranoj vodenoj kupelji (*Haake, SWB 20*) pri  $\theta = 25 \text{ }^\circ\text{C}$ . Nakon 8 sati talog kalcita je odjeljen centrifugiranjem tijekom 20 minuta pri 4000 okretaja  $\text{min}^{-1}$ . Koncentracija derivata salicilne kiseline na površini kalcita određena je iz razlike početne koncentracije u otopini i ravnotežne koncentracije u matičnici i iz upotrebene specifične površine kalcita. Koncentracija derivata salicilne kiseline u matičnici je određena spektrofotometrijski (*Perkin Elmer, Lambda 35*). Apsorbancija je mjerena pri valnoj duljini  $\lambda_{\text{max}} = 298 \text{ nm}$ , karakterističnoj vrpici za protoniranu fenolnu skupinu.<sup>94</sup> Konačni pH otopina je mjereno, no nije opažen značajni utjecaj na spektre korištenih organskih kiselina u rasponu

$7,0 < \text{pH} < 8,0$ . Primjeri spektara SA i N-Sal-Asp za različiti pH su prikazani u dodatku (slike D2 i D3).

#### 4.6. MJERENJA ZETA POTENCIJALA

Adsorpcija derivata salicilne kiseline također je istražena akustoforetskim mjerenjima suspenzije romboedarskog i skalenoedarskog kalcita. Zeta potencijali uzoraka kalcita su mjereni elektroakustičnim spektrometrom (*Dispersion Technology, DT 1200*) s ugrađenom jedinicom za titraciju. Uzorci kalcita su dispergirani u  $60 \text{ cm}^3$  zasićene otopine kalcita (uravnotežene pri  $\text{pH} \approx 7,0$ ) i ostavljeni su 12 sati do uspostave ravnoteže, u dobro zatvorenim posudama. Prije mjerenja pripravljene suspenzije su homogenizirane u ultrazvučnoj kupelji 30 sekundi. Suspenzije su kontinuirano miješane, uz konstantan broj okretaja, magnetskim mješalom pokrivenim teflonom i titrirane s prethodno neutraliziranim otopinama SA, 5-ASA, N-Sal-Asp ili N-Sal-Glu. Ravnotežno vrijeme za pojedinu titracijsku točku je bilo 15 minuta. Temperatura i pH suspenzija su kontinuirano motrene tijekom analize i nalazile su se unutar raspona  $\theta = 24,5 \pm 0,5 \text{ }^\circ\text{C}$  i  $\text{pH} = 7,38 \pm 0,27$ .

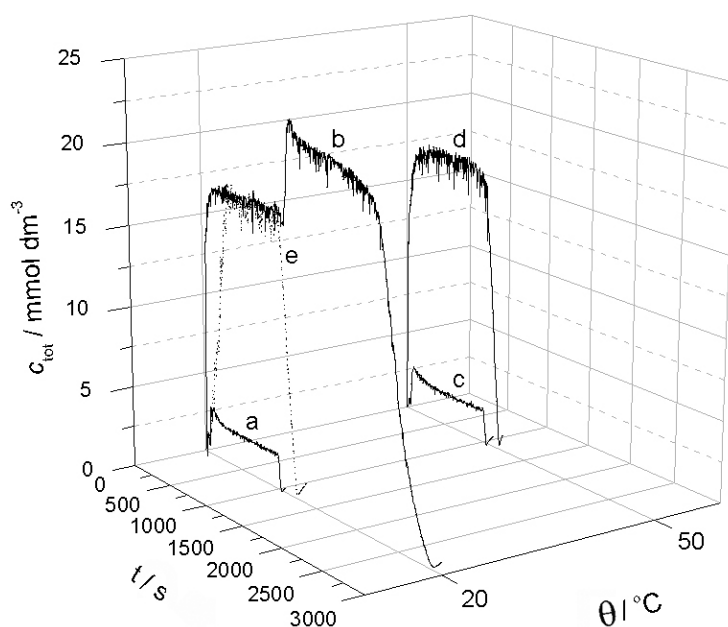
## **5. REZULTATI I RASPRAVA**

## 5.1. PRIPRAVA KRISTALA KALCITA DEFINIRANIH FIZIČKO-KEMIJSKIH SVOJSTAVA

Za pripravu dobro definiranog kristalnog sjemena kalcita odabran je taložni sustav  $\text{Ca(OH)}_2(\text{s})\text{-H}_2\text{O}(\text{l})\text{-CO}_2(\text{g})$ . Koristeći reaktante  $\text{CO}_2$  i  $\text{Ca(OH)}_2$ , osigurano je da su u sustavu prisutni samo konstitucijski ioni kalcijeva karbonata, kao i produkti asocijacije konstitucijskih iona s disociranim molekulama vode, te je stoga moguća priprava taloga velike kemijske čistoće. U svrhu pripreve monodisperznog i dobro definiranog kristalnog sjemena kalcita razrađen je postupak taloženja uz kontroliran dodatak reaktanata. Pri tome su korištene statističke metode planiranja i analize pokusa kako bi se sustavno istražilo djelovanje niza termodinamičkih i hidrodinamičkih čimbenika, poput temperature, prezasićenosti, protoka plinske smjese  $\text{CO}_2/\text{N}_2$ , brzine miješanja i masene koncentracije suspenzije  $\text{Ca(OH)}_2$ , na fizičko-kemijska svojstva kalcita, kao što su mineraloški sastav, morfologija, raspodjela veličine čestica i specifična površina. Eksperimentalni uvjeti taloženja odabrani na temelju *D*-optimalnog algoritma su prikazani u tablici 2.

S obzirom na činjenicu, da je prezasićenost glavni čimbenik koji u procesima taloženja čvrste faze iz otopine određuje fizičko-kemijska svojstva taloga, vođenje postupka pri konstantnim uvjetima prezasićenosti omogućuje njihovo bolje definiranje. Kao mjera prezasićenosti, koncentracija ukupnog otopljenog kalcija je održavana konstantnom tijekom postupka pripreve kontroliranim dodatkom reaktanata. Na slici 21. su prikazane tipične krivulje napredovanja procesa taloženja kalcijeva karbonata,  $c_{\text{tot}}$  vs. vrijeme, pri različitim temperaturama,  $\theta = 20\text{ }^\circ\text{C}$  i  $50\text{ }^\circ\text{C}$  te pri konstantnim koncentracijama ukupnog otopljenog kalcija  $c_{\text{tot}} = 2,0$  i  $17,0\text{ mmol dm}^{-3}$ . Početni porast koncentracije ukupnog kalcija posljedica je otapanja  $\text{Ca(OH)}_2$  tijekom njegova uvođenja. Nakon dosegnute radne vrijednosti koncentracije ukupnog kalcija, koncentracija se održava konstantnim putem regulacije protoka suspenzije  $\text{Ca(OH)}_2$  (horizontalni dio krivulje). Istovremeno s početnim porastom  $c_{\text{tot}}$ ,  $\varphi(\text{CO}_2)$  u sustavu polako pada, kao posljedica potrošnje  $\text{CO}_2$  tokom procesa taloženja kalcijeva karbonata. Po prestanku dodavanja suspenzije  $\text{Ca(OH)}_2$  dolazi do pada koncentracije ukupnog kalcija, što je posljedica završetka reakcije karbonatizacije, odnosno nastajanje čistog kalcijeva karbonata. Daljnji porast provodnosti rezultat je otapanja dobivenog kalcijeva karbonata u suvišku ugljične kiseline. Na slici 21. se vidi da u sustavu rađenom pri  $20\text{ }^\circ\text{C}$ , pri kraju procesa dolazi do nekontroliranog porasta koncentracije ukupnog kalcija. Taj fenomen je objašnjen formiranjem prekursorske faze kalcijeva karbonata, najvjerojatnije amorfno

kalcijeva karbonata, na površini čestica  $\text{Ca(OH)}_2$ . Budući da je prekursorska faza iznimno nestabilna, brzo se otapa tijekom procesa transformacije u stabilniji kalcit, oslobađajući tako površinu čestica  $\text{Ca(OH)}_2$  i uzrokujući nekontroliran porast provodnosti. Međutim, kontrola koncentracije ukupnog otopljenog kalcija je uspješno postignuta u navedenim uvjetima pri  $\theta = 20\text{ }^\circ\text{C}$  i  $c_{\text{tot}} = 17,0\text{ mmol dm}^{-3}$ , uz početni spori dodatak kalcijeva hidroksida pri podešavanju konstantne vrijednosti koncentracije ukupnog otopljenog kalcija ( $Q_m(\text{Ca(OH)}_2) = 40\text{ cm}^3\text{ min}^{-1}$ ). Ti rezultati ukazuju na odlučujuću ulogu suviška suspendiranih čestica  $\text{Ca(OH)}_2$  pri nastajanju prekursorske faze, amornog kalcijeva karbonata. Specifična svojstva pripremljenog kalcita, poput morfologije i veličine čestica ovise o mehanizmu njihovog nastajanja.<sup>17</sup>



**Slika 21.** Tipične krivulje napredovanja procesa taloženja kalcijeva karbonata pri  $\theta = 20\text{ }^\circ\text{C}$ : (a)  $c_{\text{tot}} = 2,0\text{ mmol dm}^{-3}$ , (b)  $c_{\text{tot}} = 17,0\text{ mmol dm}^{-3}$  i  $\theta = 50\text{ }^\circ\text{C}$ : (c)  $c_{\text{tot}} = 2,0\text{ mmol dm}^{-3}$ , (d)  $c_{\text{tot}} = 17,0\text{ mmol dm}^{-3}$ . Točkasta krivulja (e) prikazuje proces taloženja uz početni spori dodatak kalcijeva hidroksida pri podešavanju konstantne vrijednosti koncentracije ukupnog otopljenog kalcija.

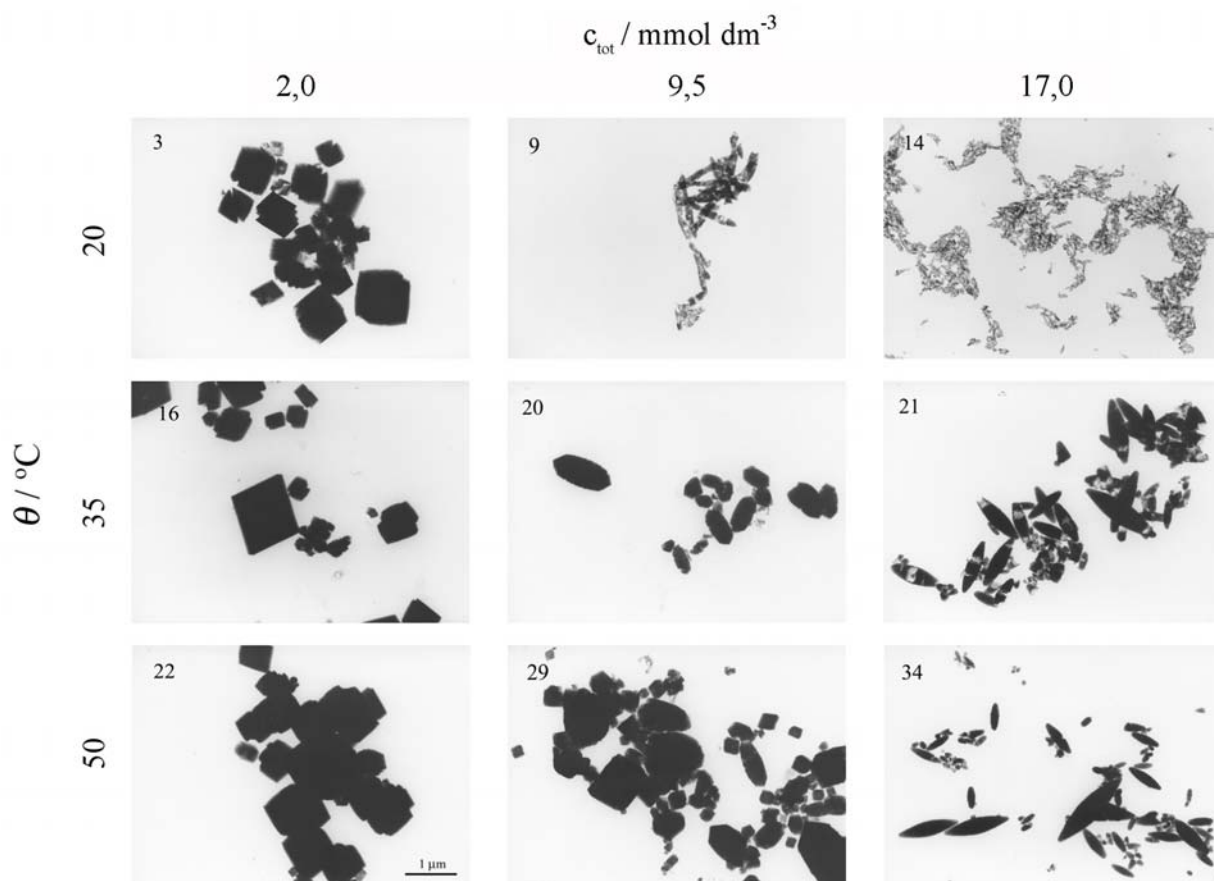
**Tablica 2.** Eksperimentalni uvjeti (čimbenici) taloženja generirani *D*-optimalnim algoritmom: temperatura,  $\theta$ , koncentracija ukupnog otopljenog kalcija,  $c_{\text{tot}}$ , masena koncentracija kalcijeva hidroksida,  $\gamma(\text{Ca}(\text{OH})_2)$ , brzina miješanja,  $n$ , protok plinske smjese,  $Q(\text{CO}_2)$ , i dobiveni rezultati: konverzija  $\text{CO}_2$ ,  $X(\text{CO}_2)$ , masa taloga,  $m$ , specifična površina taloga,  $s$ , morfologija i srednja veličina kristala,  $d_{\text{sr}}$ .

Pokus	Uvjeti taloženja					Rezultati				
	$\theta/$ °C	$c_{\text{tot}}/$ mmol dm <sup>-3</sup>	$\gamma(\text{Ca}(\text{OH})_2)/$ g dm <sup>-3</sup>	$n/$ min <sup>-1</sup>	$Q(\text{CO}_2)/$ dm <sup>3</sup> min <sup>-1</sup>	$X(\text{CO}_2)/$ %	$m/$ g	$s/$ m <sup>2</sup> g <sup>-1</sup>	Morfologija <sup>a</sup>	$d_{\text{sr}}/$ µm
1	20	2,0	50	800	3	43,7	24	2,1	R	0,5
2	20	2,0	50	800	5	45,8	27	2,2	R	0,5
3	20	2,0	50	1100	3	57,5	28	2,2	R	0,5
4	20	2,0	50	1400	1	67,3	24	2,3	R	0,5
5	20	2,0	100	1400	1	71,3	24	1,7	R	0,5
6	20	2,0	150	800	1	42,2	13	2,2	R	0,5
7	20	2,0	150	1100	5	41,5	34	2,2	R	0,5
8	20	2,0	150	1400	5	62,9	39	2,3	R	0,5
9	20	9,5	100	800	3	40,4	40	17,2	CL	1,0
10	20	17,0	50	800	1	60,0	28	24,8	S	0,03
11	20	17,0	50	1400	1	87,6	48	24,2	S	0,03
12	20	17,0	50	1400	5	54,6	107	24,3	S	0,03
13	20	17,0	150	800	5	33,8	98	27,0	S	0,02
14	20	17,0	150	1100	3	65,1	46	29,3	S	0,02
15	20	17,0	150	1400	1	85,5	81	26,7	S	0,03
16	35	2,0	100	800	5	40,4	32	2,2	R	1,0
17	35	2,0	150	1100	1	59,7	19	2,2	R	1,0
18	35	9,5	50	1400	1	80,1	32	2,6	TP, R	1,0
19	35	9,5	100	1100	3	64,4	47	4,5	TP	1,0
20	35	9,5	150	1400	3	67,6	49	4,0	TP	1,0
21	35	17,0	100	1100	3	70,9	55	7,4	Sc	1,0
22	50	2,0	50	800	1	44,3	13	2,6	R	1,5
23	50	2,0	50	1400	5	55,3	45	2,4	R	1,5
24	50	2,0	100	1400	5	55,4	57	1,1	R	2,0
25	50	2,0	150	800	3	38,7	18	2,1	R	1,5
26	50	2,0	150	800	5	30,2	28	2,0	R	1,5
27	50	2,0	150	1400	1	73,1	24	1,4	R, Sc	2; 0,5
28	50	9,5	50	1100	5	50,2	65	4,2	Sc, TP	1,0
29	50	9,5	100	1100	1	70,1	39	2,7	R, TP	1,0
30	50	17,0	50	800	1	58,2	26	7,8	Sc	1,0
31	50	17,0	50	800	5	41,5	52	8,8	Sc	1,0
32	50	17,0	50	1400	1	81,5	34	6,8	Sc	1,0
33	50	17,0	50	1400	3	74,2	63	6,1	Sc	1,0
34	50	17,0	150	800	1	67,5	30	7,0	Sc	1,0
35	50	17,0	150	1400	5	59,5	104	7,1	Sc	1,0

<sup>a</sup>(R) Romboedarski, (CL) lančasti, (S) sferični, (TP) prizmatski, (Sc) skalenoedarski kalcit.

U svim je sustavima nastao kalcit kao jedini  $\text{CaCO}_3$  polimorf, različite morfologije: romboedarski, skalenoedarski, prizmatski i lančasti kalcit. Slika 22. prikazuje karakteristične transmisijske elektronske mikrofotografije dobivenog kalcita pri različitim temperaturama i koncentracijama ukupnog otopljenog kalcija. Veličina kristala pripremljenog pri  $\theta = 50$  °C je varirala od otprilike 0,3 µm do 1,5 µm, dok je njihov oblik bio romboedarski ( $c_{\text{tot}} = 2,0$  mmol

$\text{dm}^{-3}$ ), odnosno smjesa romboedarskog i prizmatskog ( $c_{\text{tot}} = 9,5 \text{ mmol dm}^{-3}$ ) ili skaloedarski ( $c_{\text{tot}} = 17,0 \text{ mmol dm}^{-3}$ ) kalcit. Slično je uočeno kod pokusa pri  $\theta = 35 \text{ }^\circ\text{C}$ , dok je pri  $\theta = 20 \text{ }^\circ\text{C}$ , kristaliničan, romboedarski, produkt dobiven jedino pri niskoj prezasićenosti ( $c_{\text{tot}} = 2,0 \text{ mmol dm}^{-3}$ ). Pri višim prezasićenostima ( $c_{\text{tot}} = 9,5 \text{ mmol dm}^{-3}$  i  $c_{\text{tot}} = 17,0 \text{ mmol dm}^{-3}$ ) kalcit nastaje u obliku submikrometarskih lančastih izduženih aglomerata ili kao kalcit nanometarskih dimenzija,  $d_{\text{sr}} \approx 30 \text{ nm}$  (procjenjen iz TEM mikrofotografija). Prosječna veličina kristalita izračunata je metodom širenja difrakcijskih linija koristeći Scherrerovu jednadžbu, iznosi  $D = 29,8 \text{ nm}$  ( $\lambda = 0,15406 \text{ nm}$  i  $\text{FWHM} = 0,3407$  pri  $(1\ 0\ 4)$  difrakcijskoj liniji). Nastajanje kalcita nanometarskih dimenzija pri danim uvjetima taloženja ne iznenađuje, budući da visoka koncentracija ukupnog otopljenog kalcija i niska temperatura, koja omogućuje veću topljivost  $\text{CO}_2$ ,<sup>17</sup> uzrokuje porast prezasićenosti, pokretačke sile za stvaranje čvrste faze. Zbog toga je u tim uvjetima ostvarena znatno veća brzina nukleacije, u usporedbi s ostalim sustavima, kao i mehanizam taloženja na površini čestica kalcijeva hidroksida.



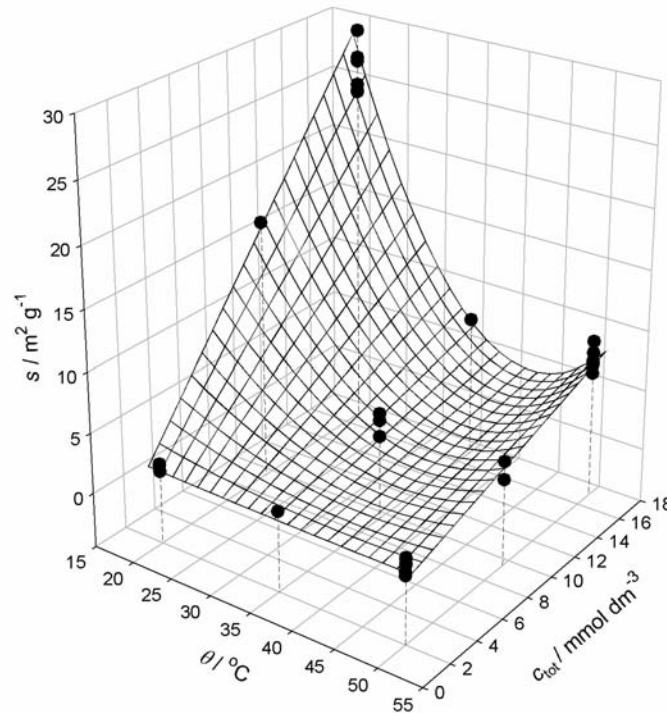
**Slika 22.** Karakteristične transmisijske elektronske mikrofotografije uzoraka kalcita dobivenih pri različitim temperaturama ( $\theta = 20; 35$  i  $50 \text{ }^\circ\text{C}$ ) i koncentracijama ukupnog otopljenog kalcija ( $c_{\text{tot}} = 2,0; 9,5$  i  $17,0 \text{ mmol dm}^{-3}$ ). Prikazano je isto povećanje. Brojevi odgovaraju pokusima prikazanim u tablici 1.



**Tablica 3.** Empirijski modeli u obliku transformiranih varijabli i pripadajući koeficijenti determinacije,  $R^2$  i korigirani koeficijenti determinacije,  $R^2_{adj}$ .

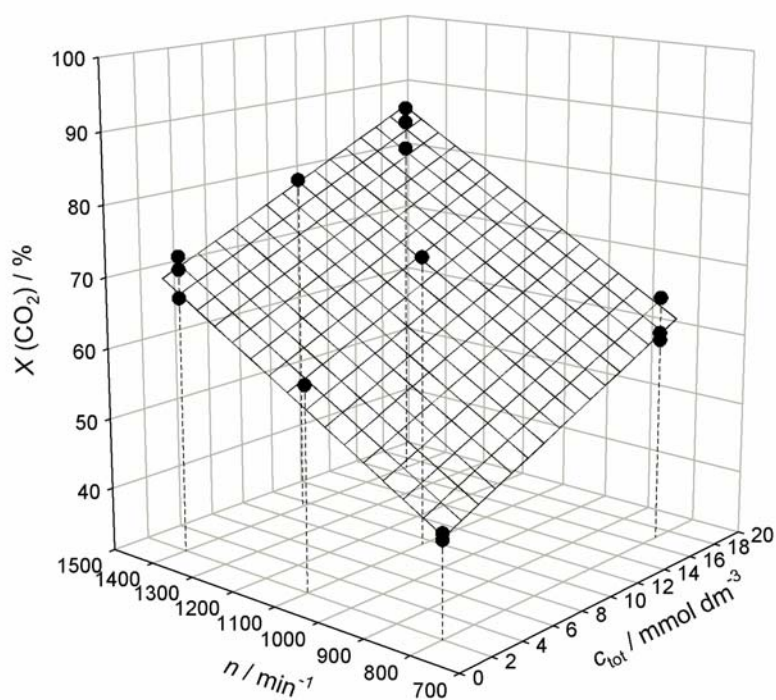
Odziv	Jednadžba	$R^2$	$R^2_{adj}$
$s / \text{m}^2 \text{g}^{-1}$	$s = 7,652 - 4,930 \theta - 2,573 \theta^2 + 5,690 c_{\text{tot}} - 4,656 \theta c_{\text{tot}} - 2,455 \theta^2 c_{\text{tot}}$ (96)	0,985	0,982
$X(\text{CO}_2) / \%$	$X(\text{CO}_2) = 57,515 + 4,564 c_{\text{tot}} + 11,513 n - 8,985 Q(\text{CO}_2) - 3,619 c_{\text{tot}} Q(\text{CO}_2)$ (97)	0,922	0,912

Iz tablice 3. moguće je uočiti odnos između morfologije kalcita i izmjerene specifične površine taloga. Tako, romboedarski kalcit ima specifičnu površinu otprilike  $s = 2 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ , prizmatski kalcit  $s = 4 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ , skalenoedarski kalcit  $s = 7 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ , lančasti kalcit  $s = 17 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$  i sferični kalcit  $s = 25 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ .

**Slika 23.** Ovisnost specifične površine,  $s$ , pripravljenog kalcita o temperaturi,  $\theta$  i koncentraciji ukupnog otopljenog kalcija,  $c_{\text{tot}}$ . Puni kružići prikazuju eksperimentalne vrijednosti.

Specifična površina dobivenog kalcita i konverzija  $\text{CO}_2$  su korelirani empirijskim modelima, pri čemu su uzeti u obzir linearni, kvadratni i interakcijski članovi. Čimbenici taloženja su transformirani u raspon vrijednosti od -1 do +1 za provedbu višestruke linearne regresijske analize. Na taj način, procijenjeni utjecaji (regresijski koeficijenti) se mogu uspoređivati međusobno. Statistička signifikantnost regresijskih koeficijenata je određena

analizom varijance (ANOVA). Konačne jednadžbe (Jednadžba (96) i (97)) koje uključuju samo statistički signifikantne članove su prikazane u tablici 3. Dobivene vrijednosti koeficijenta determinacije,  $R^2$  i korigiranog koeficijenta determinacije (nepristran jer uzima u obzir broj čimbenika i parametara),  $R^2_{adj}$  su veće od 0,91 što znači da modeli dobro opisuju dobivene rezultate. Iz jednadžbe (96) i 3-D prikaza dobivenog modela (slika 23.) se vidi da specifična površina ovisi o temperaturi i koncentraciji ukupnog otopljenog kalcija. Negativni linearni koeficijent i kvadratni koeficijent od  $\theta$  indicira da se specifična površina povećava sa smanjenjem temperature, dok pozitivan linearni koeficijent od  $c_{tot}$  indicira da se specifična površina povećava s porastom koncentracije ukupno otopljenog kalcija. Dobiveni interakcijski član se može objasniti s poznatim utjecajem temperature na topljivost reaktanata, kao i na kinetiku taloženja kalcijeva karbonata te stoga temperatura mijenja utjecaj djelovanja koncentracije otopljenog kalcija na specifičnu površinu dobivenog taloga.



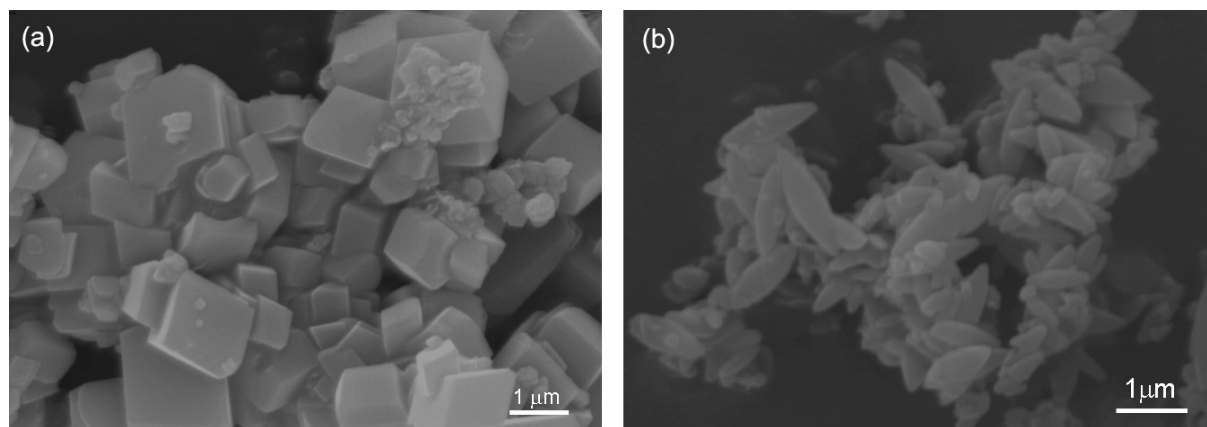
**Slika 24.** Ovisnost  $\text{CO}_2$  konverzije,  $X$  o brzini miješanja,  $n$  i koncentraciji ukupno otopljenog kalcija,  $c_{tot}$  pri konstantnom protoku smjese plina od  $1 \text{ dm}^3 \text{ min}^{-1}$ . Puni kružići prikazuju eksperimentalne vrijednosti.

Utjecaji čimbenika taloženja na konverziju  $\text{CO}_2$  su prikazani jednadžbom (97). Usporedbom dobivenih koeficijenta vidljivo je da brzina miješanja ima veći utjecaj od protoka smjese plina i koncentracije ukupnog otopljenog kalcija. Pozitivni linearni koeficijent od  $n$  i  $c_{tot}$  doprinosi povećanju  $X(\text{CO}_2)$ , dok negativni linearni koeficijent od  $Q(\text{CO}_2)$  ima obrnuti trend na  $X(\text{CO}_2)$ . Budući da  $Q(\text{CO}_2)$  nema utjecaj na specifičnu površinu dobivenog

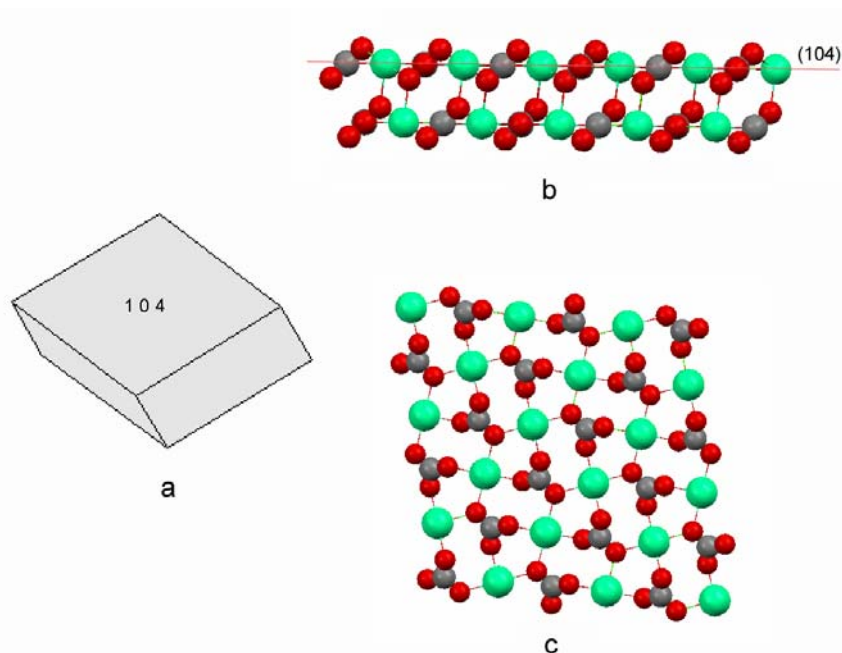
taloga (vidi jednadžbu (96)), možemo zaključiti da je minimalni protok plina,  $Q(\text{CO}_2) = 1,0 \text{ dm}^3 \text{ min}^{-1}$ , optimalan u istraživanim uvjetima. Na slici 24. je prikazan utjecaj brzine miješanja i koncentracije ukupnog otopljenog kalcija na konverziju  $\text{CO}_2$  pri optimalnom protoku  $Q(\text{CO}_2) = 1,0 \text{ dm}^3 \text{ min}^{-1}$ . Najveći  $X(\text{CO}_2)$  je ostvaren pri najvećoj brzini miješanja i najvećoj koncentraciji ukupnog otopljenog kalcija. Pri tim uvjetima konverzija je uspješnija zbog jače disperzije plina i bržeg prijenosa mase  $\text{CO}_2$  u otopinu, kao i bolje topljivosti  $\text{CO}_2$  pri višem pH. Viši pH ukazuje na višu koncentraciju otopljenog  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  odnosno višu koncentraciju ukupnog otopljenog kalcija.

## 5.2. KARAKTERIZACIJA STRUKTURE POVRŠINE KALCITA

U svrhu studija interakcija malih organskih molekula s površinom kalcita korištene su dobro definirane morfologije pripremljenog kalcita, romboedarska i skalenoedarska modifikacija kalcita (slika 25.), kao modeli različite strukture površine kalcita. Strukture tih dviju modifikacija su karakterizirane upotrebom atomističkih modela površina.



**Slika 25.** Pretražne elektronske mikrofotografije kalcita (a) romboedarske i (b) skalenoedarske morfologije.



**Slika 26.** Kalcit romboedarske forme (a) i prikaz strukture površine romboedarskog kalcita: (b) uzduž (1 0 4) plohe, (c) okomito na (1 0 4) plohu.

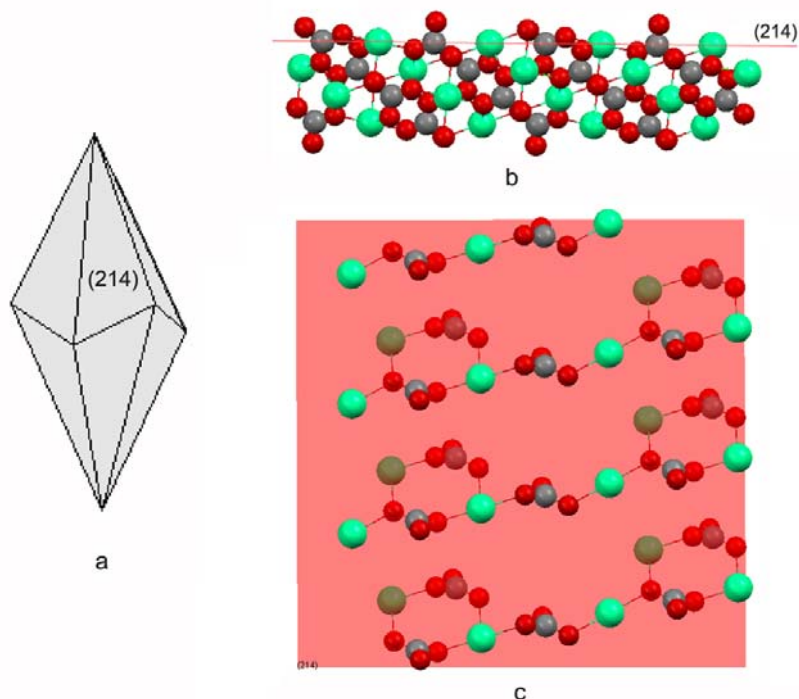
Uz pretpostavku da je kemijska veza između kalcijevog i karbonatnog iona u kristalnoj rešetci kalcita potpuno ionskog karaktera, naboj +2 kalcijevog iona je jednako raspodjeljen na šest kisikovih atoma karbonatnih skupina, što daje vezu od  $1/3$  jedinice naboja. Kalcijevom ionu na površini romboedarske  $\{1\ 0\ 4\}$  ispoljene plohe nedostaje jedna veza s kisikom i naboj je  $z = +1/3$  (slika 26.). Isto tako  $\text{CO}_3$  mjesto na površini ima naboj  $z = -1/3$ . Površinska gustoća kalcijevih, odnosno karbonatnih iona, iznosi  $5,05$  iona /  $\text{nm}^2$ . Kalcijevi i karbonatni ioni se nalaze u stehiometrijskom odnosu što daje nepolarni karakter površini. Udaljenost dva susjedna Ca iona iznosi  $0,4048$  i  $0,4990$  nm. Površina (1 0 4) je energetski najstabilnija površina kalcita s interplanarnom udaljenosti od  $0,3035$  nm.

Definiranje relaksirane strukture (2 1 4) površine kalcita je dosta komplicirano.<sup>48</sup> Naime, atomska geometrija okrnjene površine (2 1 4) nije jedinstveno definirana, budući da paralelne plohe rezultiraju različitim ispoljenim atomima na površini. Međutim, ukoliko se pojednostavljeno uzme (2 1 4) ploha kao ploha kalavosti, dobiju se površine koje sadrže kisikove atome koji ne pripadaju karbonatnoj skupini. U ovom radu je (2 1 4) površina definirana plohom pri Ca-C atomskom sloju uz naknadno uklanjanje Ca i  $\text{CO}_3$  iona koji pripadaju gornjem sloju. Također, svaki O atom koji je zaostao na površini i nije dio  $\text{CO}_3$  skupine je uklonjen. Na taj su način svi O atomi na površini dio potpune  $\text{CO}_3$  skupine. Prikaz

dobivenog atomističkog modela strukture površine skalenoedarskog kalcita uzduž (2 1 4) plohe i okomito na (2 1 4) plohu prikazan je na slici 27.

Kao što je navedeno u literaturnom pregledu postoji znatan broj teorijskih i eksperimentalnih radova posvećeni određivanju egzaktne strukture međupovršinskog sloja kalcit/voda, međutim isključivo za romboedarsku (1 0 4) površinu,<sup>4,32,34</sup> pri čemu je uočen idealni završetak, bez rekonstrukcije površine, s uređenim monoslojem molekula vode na površini. Nasuprot tome, ne postoje slične studije i podaci za (2 1 4) površinu kalcita u kontaktu s vodenom otopinom, te je stoga pretpostavljeno da one također zadržavaju idealnu strukturu i ne dolazi do njihove rekonstrukcije.

Kalcijevom ionu na površini romboedarske {1 0 4} ispoljene plohe nedostaju dvije veze s kisikom i naboj je  $z = +2/3$ . Isto tako  $\text{CO}_3$  mjesto na površini ima naboj  $z = -2/3$ . Površinska gustoća kalcijevih, odnosno karbonatnih iona iznosi  $2,49$  iona /  $\text{nm}^2$ . Udaljenost dva susjedna Ca iona iznosi  $0,6375$  nm. Interplanarna (2 1 4) udaljenosti iznosi  $0,1525$  nm, što je upola manje od (1 0 4) ploha, te je stoga energetski nestabilnija od površine (1 0 4). Za razliku od {1 0 4} površine, {2 1 4} površina je nestehiometrijska i polarna, što rezultira blagim dipolnim momentom (slika 27.).



**Slika 27.** Kalcit skalenoedarske forme (a) i prikaz strukture površine skalenoedarskog kalcita: (b) uzduž (2 1 4) plohe, (c) okomito na (2 1 4) plohu.

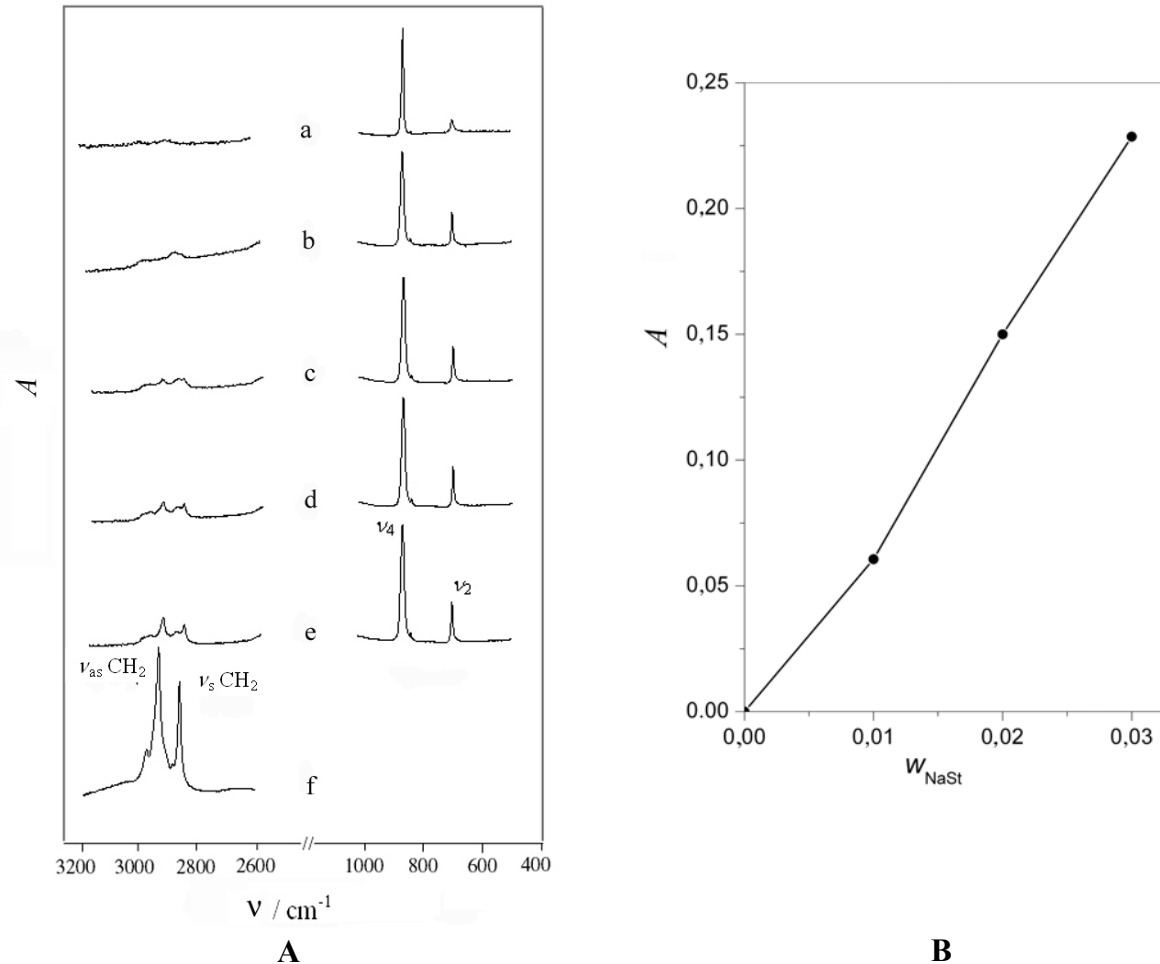
### 5.3. INTERAKCIJE STEARINSKE KISELINE S KRISTALIMA KALCITA

Kako bi se ispitala polazna pretpostavka da interakcija organskih molekula ovisi o strukturi površine kalcita u radu je najprije korištena stearinska kiselina, kao modelna organska molekula relativno jednostavne strukture, s jednom karboksilnom skupinom za koju je poznato da se veže za kalcijeva mjesta na površini romboedriskog kalcita te da formira monosloj.<sup>3,40-43</sup> U svrhu istraživanja mehanizma interakcija stearinske kiseline s kristalima kalcita različite strukture površine istraživani su njen utjecaj na taloženje kalcita u taložnom sustavu  $\text{Ca}(\text{OH})_2(\text{s})-\text{H}_2\text{O}(\text{l})-\text{CO}_2(\text{g})$  pri različitim konstantnim koncentracijama ukupnog kalcija,  $c_{\text{tot}} = 2,0; 9,5$  i  $17,0 \text{ mmol dm}^{-3}$  i konstantnoj temperaturi,  $\theta = 20 \text{ }^\circ\text{C}$  i  $50 \text{ }^\circ\text{C}$ . Utvrđeno je da dodatak natrijeve soli stearinske kiseline,  $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{16}\text{COONa}$  (NaSt) nema utjecaja na promjenu oblika krivulja karbonatizacije  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  prikazanih na slici 21., kao ni značajan utjecaj na promjenu svojstava taloga, poput morfologije, mineraloškog sastava ili raspodjele veličine čestica.

Rentgenski difraktogrami dobivenog taloga (slika D4. u dodatku) su pokazali da je u svim istraživanim sustavima, uz dodatak NaSt, nastao isključivo kalcit kao jedina čvrsta faza. Za razliku od rentgenskih difraktograma, FT-IR spektri dobivenih uzoraka kalcita uz dodatak NaSt, pri različitim koncentracijama ( $0 < w_{\text{NaSt}} < 0,030$ ) pokazuju ne samo karakteristične apsorpcijske vrpce kalcita, pri  $\nu_2 = 877 \text{ cm}^{-1}$  i  $\nu_4 = 713 \text{ cm}^{-1}$  pripisane  $\text{CO}_3$  istezanju (deformacija izvan ravnine) odnosno  $\text{OCO}$  savijanju (deformacija unutar ravnine),<sup>97</sup> već i apsorpcijske vrpce pri  $\nu_{\text{as}} = 2920 \text{ cm}^{-1}$  i  $\nu_{\text{s}} = 2850 \text{ cm}^{-1}$ . Ove apsorpcijske vrpce su pripisane simetričnom i asimetričnom C-H istezanju alkilne skupine stearata, što potvrđuje prisutnost molekula stearata na površini kalcita.<sup>41</sup> Kako bi se procijenila relativna količina stearata adsorbirana na površinu kalcita, intenziteti apsorpcijskih vrpca asimetričnih C-H istezanja, pri  $\nu_{\text{as}} = 2920 \text{ cm}^{-1}$ , su međusobno uspoređeni. Pri tome su vrijednosti intenziteta normalizirane prema odgovarajućim vrijednostima intenziteta apsorpcijske vrpce kalcita pri  $\nu_4 = 713 \text{ cm}^{-1}$  (mase uzoraka kalcita su bile iste:  $m = 1,50 \pm 0,1 \text{ mg}$ ). Mjerene vrijednosti kontinuirano rastu s porastom  $w_{\text{NaSt}}$ , što ukazuje na porast količine stearata adsorbiranog na površinu kalcita (slika 28.).

Slika 29. prikazuje karakteristične transmisijske elektronske mikrofotografije (TEM) dobivenog kalcita pri različitim temperaturama i koncentracijama ukupnog otopljenog kalcija uz dodatak NaSt kao i u kontrolnim sustavima bez dodatka NaSt (TEM mikrofotografije istih uzoraka, ali uz manje povećanje prikazane su u Dodatku, slika D5.). U taložnom sustavu pri

$c_{\text{tot}} = 2,0 \text{ mmol dm}^{-3}$  i  $\theta = 20$  i  $50 \text{ }^\circ\text{C}$ , dobiveni su kristali romboedarskog kalcita relativno pravilnih i oštih rubova, a uz dodatak stearata ( $w_{\text{NaSt}} = 0,02$ ) veličina i morfologija kristala je zadržana uz djelomično zaobljavanje rubova. Slično, u taložnom sustavu u kojem su pripremljeni skalenoedarski kristali kalcita ( $c_{\text{tot}} = 17,0 \text{ mmol dm}^{-3}$ ,  $\theta = 50 \text{ }^\circ\text{C}$ ), dodatak stearata nije značajno utjecao na promjenu oblika kristala.

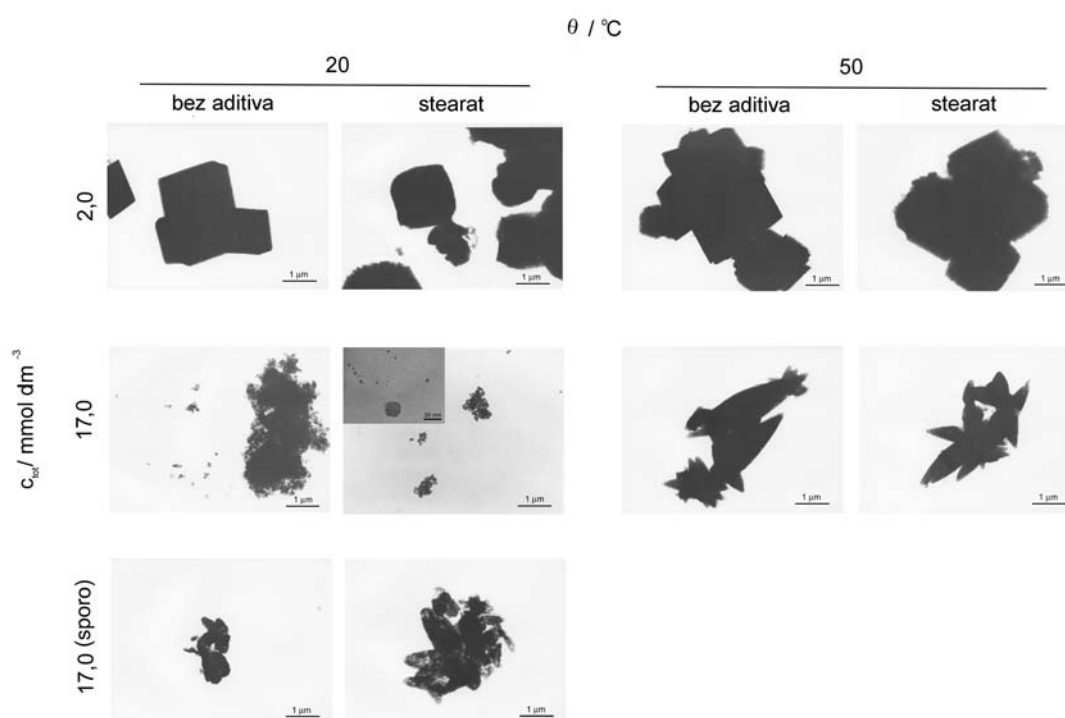


**Slika 28.** (A) FT-IR spektri kalcita pripremljenog pri  $c_{\text{tot}} = 2,0 \text{ mmol dm}^{-3}$ ,  $\theta = 20 \text{ }^\circ\text{C}$  i različitim masenim udjelima NaSt,  $w_{\text{NaSt}}$ : (a) 0,000, (b) 0,003, (c) 0,010, (d) 0,020, (e) 0,030. (f) Spektar NaSt. (B) FT-IR apsorbanije ( $A$ ) pri  $\nu_{\text{as}} = 2920 \text{ cm}^{-1}$ , normalizirane prema intenzitetima apsorpcijske vrpce pri  $\nu_4 = 713 \text{ cm}^{-1}$ , izražene kao funkcija masenog udjela NaSt,  $w_{\text{NaSt}}$ .

U sustavima pri  $c_{\text{tot}} = 17,0 \text{ mmol dm}^{-3}$ ,  $\theta = 20 \text{ }^\circ\text{C}$ , kalcit se pojavljuje u obliku nanočestica, pretežno romboedarske morfologije, sa srednjom veličinom čestica  $d_{\text{sr}} \approx 30 \text{ nm}$  i prosječnom veličinom kristalita,  $D = 29,8 \text{ nm}$  (izračunate metodom širenja difrakcijske linije,  $\text{FWHM} = 0,3407$ ). Uz dodatak NaSt u navedeni sustav ( $w_{\text{NaSt}} = 0,02$ ), romboedarski oblik čestica je zadržan, ali je dobivena dodatna, značajna frakcija vrlo dispergiranih sitnih čestica srednje veličine  $d_{\text{sr}} \approx 5 \text{ nm}$ . Prosječna veličina tako pripremljenih kristalita je također

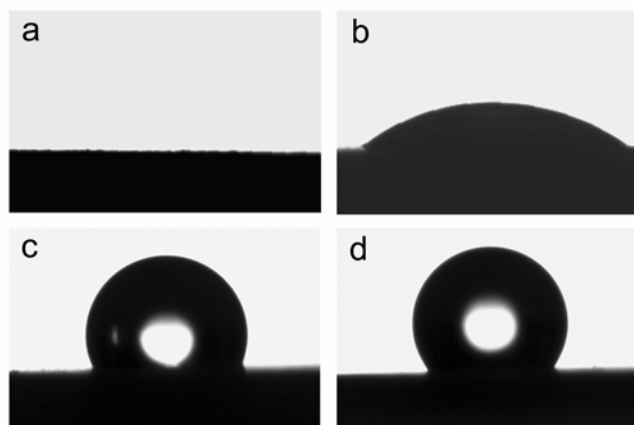
procijenjena i iznosi  $D = 24,5$  nm, (FWHM = 0,3849), što ukazuje na njihovo smanjenje u odnosu na modelni sustav.

Zajednička značajka prethodno opisanih sustava je priprava kalcita koji se sastoji od svojstvene i dobro definirane morfologije, romboedarske ili skalenodarske. Međutim, promjenom načina postizanja konstantnih uvjeta taloženja, moguće je pripremiti talog složenije i ne tako dobro definirane morfologije. Tako na primjer, uz početni spori dodatak kalcijeva hidroksida pri podešavanju konstantne vrijednosti koncentracije ukupnog otopljenog kalcija, mikrometarske čestice kalcita složenog oblika nastaju: romboskalenoedarski kalcit bez dodatka NaSt, i skalenoromboedarski kalcit uz dodatak NaSt.<sup>17</sup> Također, dodatak NaSt utjecao je na povećanje veličine čestica. Kalcit istaložen u sustavu,  $c_{\text{tot}} = 9,5$  mmol dm<sup>-3</sup>,  $\theta = 20$  °C, pojavljuje se u obliku sferičnih nanometarskih čestica aglomeriranih u lančastu strukturu. Pri istoj koncentraciji kalcija i višoj temperaturi,  $\theta = 50$  °C, dobiveni su znatno veći kristali kalcita, ali još uvijek slabo definiranog oblika; talog se može okarakterizirati kao smjesa romboedarskih i okrnjenih prizmatskih kristala. Opisane morfologije prikazane su na slici D5 (u Dodatku).



**Slika 29.** Transmisijske elektronske mikrofotografije kalcita pripremljenog pri različitim temperaturama ( $\theta = 20$  i  $50$  °C) i koncentracijama ukupnog otopljenog kalcija ( $c_{\text{tot}} = 2,0$  i  $17,0$  mmol dm<sup>-3</sup>). Prikazani su i uzorci pripremljeni uz početni spori dodatak kalcijeva hidroksida korišten za podešavanje konstantne vrijednosti koncentracije ukupnog otopljenog kalcija ( $c_{\text{tot}} = 17,0$  mmol dm<sup>-3</sup> (sporo)), bez aditiva i uz dodatka NaSt kod  $w_{\text{NaSt}} = 0,02$ .





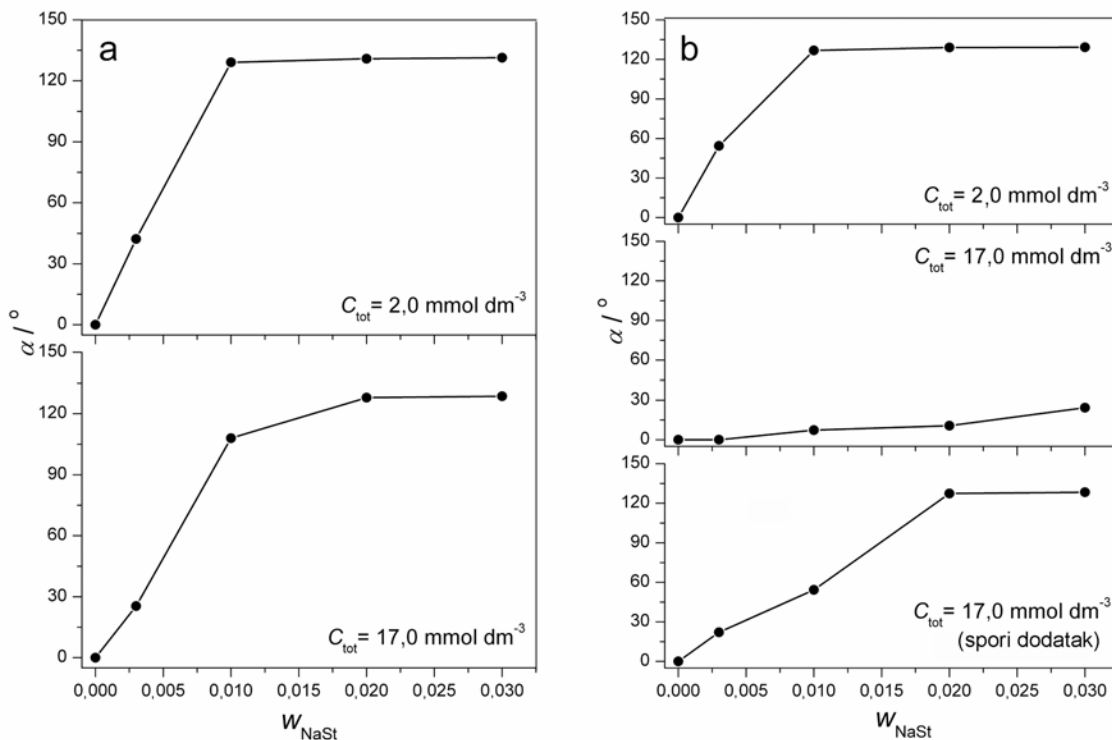
**Slika 30.** Mikrofotografije kontaktnog kuta močenja između vode i uzoraka skalenoedarskog kalcita dobivenog pri  $c_{\text{tot}} = 17,0 \text{ mmol dm}^{-3}$ ,  $\theta = 50 \text{ }^{\circ}\text{C}$  i različitim masenom udjelu NaSt,  $w_{\text{NaSt}}$ : (a) 0,000, (b) 0,003, (c) 0,010, (d) 0,030.

Hidrofobnost dobivenih kristala kalcita pri različitim eksperimentalnim uvjetima taloženja uz dodatak NaSt je određeno mjerenjima kontaktnog kuta močenja između uzoraka kalcita i vode. Hidrofobnost je mjerena u sustavima u kojima je stearat adsorbiran na površinu kalcita dobro definiranoga oblika, poput romboedarskih kristala, s ispoljenim specifičnim  $\{1\ 0\ 4\}$  kristalnim plohama ili skalenoedarskih kristala, omeđenih  $\{2\ 1\ 4\}$  kristalnim plohama. Na slici 30. su prikazane karakteristične mikrofotografije mjerenja kontaktnog kuta močenja uzoraka skalenoedarskog kalcita dobivenog pri  $c_{\text{tot}} = 17,0 \text{ mmol dm}^{-3}$ ,  $\theta = 50 \text{ }^{\circ}\text{C}$ , i vode. Uz povećani dodatak NaSt, kut močenja između pastila uzorka kalcita i kapljice vode progresivno se povećavao. Uzorci kalcita pripremljeni bez dodatka NaSt su hidrofilni i lako se kvase vodom, s pripadajućim kutom močenja  $\alpha = 0 \text{ }^{\circ}$ . Za razliku, kapljica vode ostvaruje minimalni kontakt s površinom uzorka kalcita pripremljenih uz značajan dodatak NaSt, a pripadajući kut močenja je velik,  $\alpha > 120 \text{ }^{\circ}$ , što ukazuje na značajnu hidrofobnost površine kalcita.

Rezultati mjerenja kontaktnog kuta močenja su prikazani na slici 31. Kontaktni kutevi močenja su prikazani kao funkcija masenog udjela,  $w_{\text{NaSt}}$ , za uzorke pripravljene pri različitim temperaturama i koncentraciji ukupnog otopljenog kalcija. Pretpostavljeno je da su uzorci kalcita hidrofobni ukoliko je  $\alpha > 90 \text{ }^{\circ}$ . Takvi uzorci su dobiveni pri  $\theta = 50 \text{ }^{\circ}\text{C}$  i  $c_{\text{tot}} = 2,0$  i  $17,0 \text{ mmol dm}^{-3}$ , kao i pri  $\theta = 20 \text{ }^{\circ}\text{C}$  i  $c_{\text{tot}} = 2,0 \text{ mmol dm}^{-3}$ , u sustavima u kojima je maseni omjer  $w_{\text{NaSt}}$  bio preko 0,01. Daljnje povećanje količine stearata, do  $w_{\text{NaSt}} = 0,03$ , samo malo povećava vrijednosti kontaktnog kuta, tako da je postignut maksimum od  $\alpha > 130 \text{ }^{\circ}$  za dani raspon eksperimentalnih uvjeta. U sustavima u kojima je kalcit pripremljen pri  $\theta = 20 \text{ }^{\circ}\text{C}$  i

$c_{\text{tot}} = 17,0 \text{ mmol dm}^{-3}$ , ali uz spori početni dodatak  $\text{Ca(OH)}_2$ , hidrofobna površina je formirana tek za maseni omjer  $w_{\text{NaSt}}$  iznad 0,02, što se može objasniti činjenicom da je specifična površina tako dobivenog kalcita veća ( $s = 4,75 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ ) u usporedbi s kalcitom dobivenim pri  $c_{\text{tot}} = 2,0 \text{ mmol dm}^{-3}$  ( $s = 2,78 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ ).

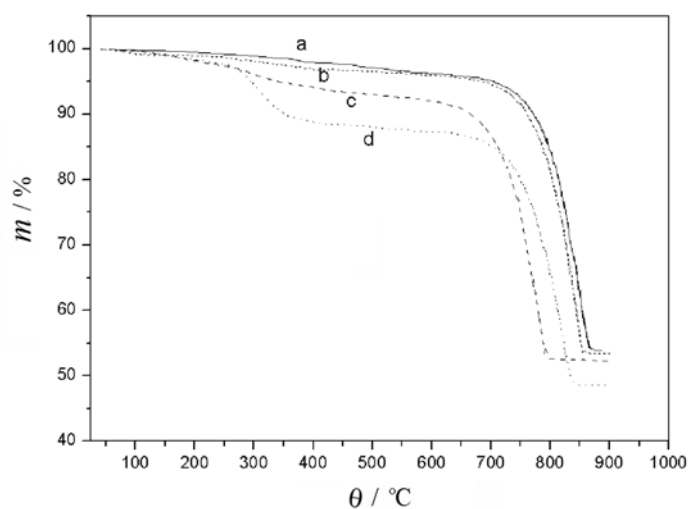
Ponešto drugačiji rezultati mjerenja hidrofobnosti, od gore opisanih sustava, su dobiveni pri  $\theta = 20 \text{ }^\circ\text{C}$  i  $c_{\text{tot}} = 17,0 \text{ mmol dm}^{-3}$ . Hidrofobna svojstva uzoraka nisu postignuta niti pri maksimalnom dodatku NaSt,  $w_{\text{NaSt}} = 0,03$ . Razlog tome je iznimno velika specifična površina ( $s = 52,0 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ ) dobivenih nanometarskih čestica kalcita. Kako bi se to potvrdilo i ispitala mogućnost pripreve hidrofobnog nanokalcita, provedeni su dodatni pokusi u kojima je dodatak NaSt je značajno povećan ( $w_{\text{NaSt}} = 0,22$ ), tako da je bilo moguće ostvariti kompletnu prekrivenost površine kalcita molekulama stearata. Kontaktni kut močenja tako pripremljenih uzoraka kalcita je iznosio,  $\alpha = 128,0 \text{ }^\circ$ .



**Slika 31.** Kontaktni kutevi,  $\alpha$ , uzoraka kalcita prikazani kao funkcija masenog udjela stearata,  $w_{\text{NaSt}}$ . Uzorci kalcita su pripremljeni pri različitim totalnim koncentracijama ukupnog otopljenog kalcija te pri različitim temperaturama: (a)  $\theta = 20 \text{ }^\circ\text{C}$  i (b)  $\theta = 50 \text{ }^\circ\text{C}$ .

Količina stearata adsorbirana na površini uzoraka kalcita je određena termogravimetrijskom analizom.<sup>41</sup> Na slici 32. su prikazani termogrami kontrolnog uzorka kalcita, pripremljenog bez dodatka stearata, kao i uzorci hidrofobnog kalcita različite

specifične površine. Kod kalcita pripravljenog bez dodatka NaSt uočena je samo dekompozicija  $\text{CaCO}_3$  (reakcija dekarbonatizacije uz gubitak mase pri otprilike  $800\text{ }^\circ\text{C}$ ) dok dekompoziciji hidrofobnih uzoraka prethodi gubitak mase pri temperaturi u rasponu od  $230\text{ }^\circ\text{C}$  do  $400\text{ }^\circ\text{C}$ , što odgovara raspadu adsorbiranog stearata.<sup>41,98</sup> Količina stearata se povećava s povećanjem specifične površine uzoraka kalcita, te je maksimalna vrijednost od  $11,7\%$  uočena za uzorak nanodimenzijskog kalcita s najvećom površinom od  $s = 52,0\text{ m}^2\text{ g}^{-1}$  (krivulja d).

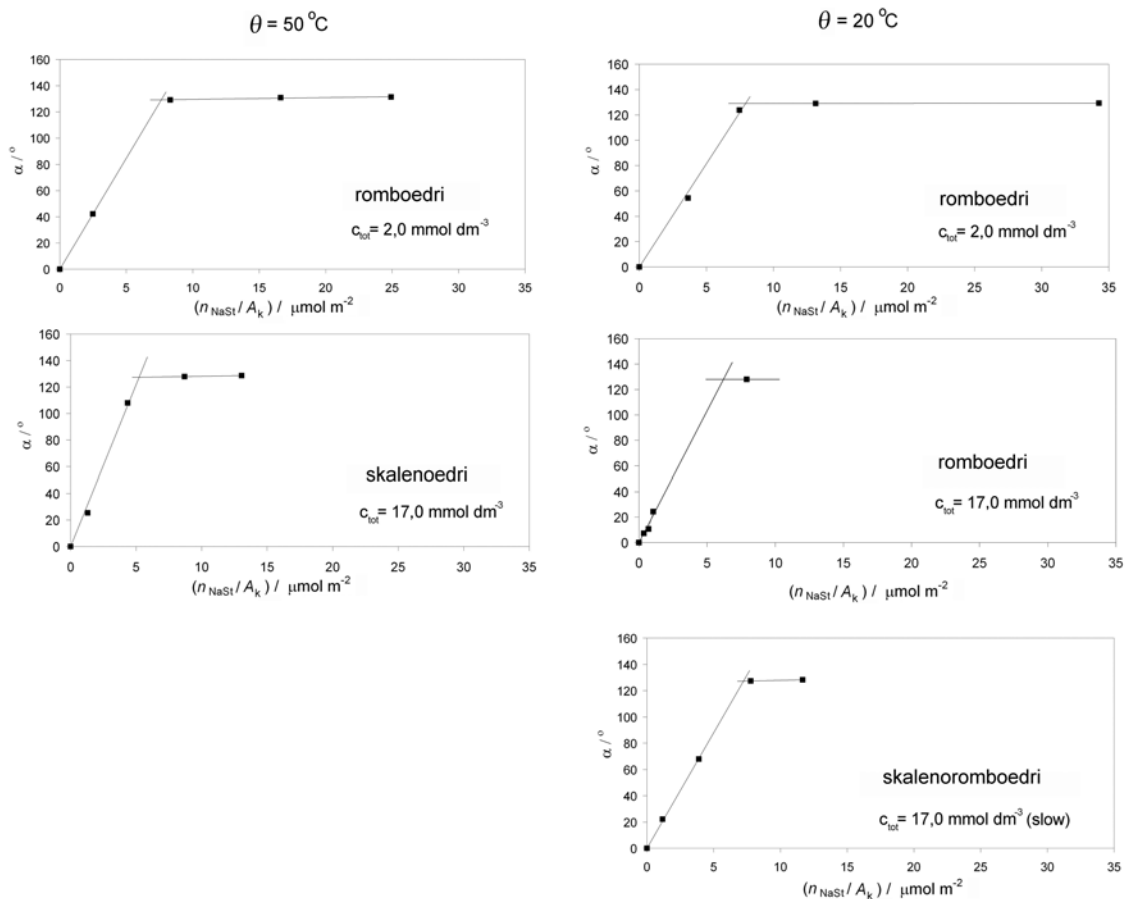


**Slika 32.** Termogrami prikazani kao promjena relativne mase,  $m$ , s temperaturom,  $\theta$ , uzoraka kontrolnog kalcita, bez dodatka NaSt (a), i hidrofobnog kalcita s različitim specifičnim površinama: (b)  $2,5\text{ m}^2\text{ g}^{-1}$ , (c)  $4,2\text{ m}^2\text{ g}^{-1}$  i (d)  $52,0\text{ m}^2\text{ g}^{-1}$ . Uzorci hidrofobnog kalcita su pripravljeni pri slijedećim masenim omjerima NaSt: (b)  $w_{\text{NaSt}} = 0,01$ , (c)  $w_{\text{NaSt}} = 0,02$  i (d)  $w_{\text{NaSt}} = 0,22$ .

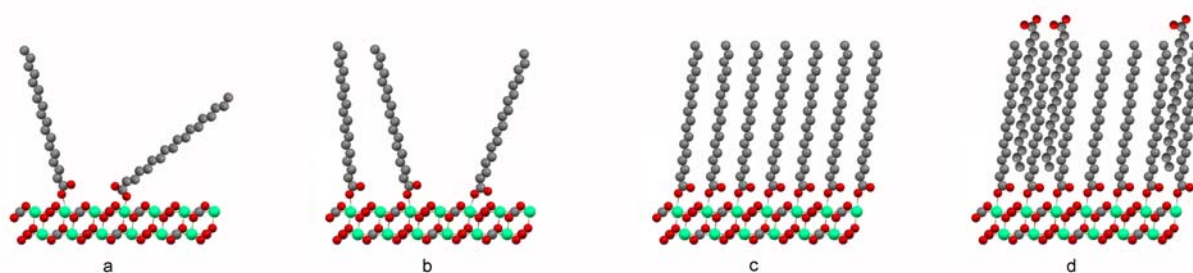
Kako bi se procijenio doseg adsorpcije stearata na površinu kalcita, odnosno odredila količina potrebna za kompletnu prekrivenost površine kalcita molekulama stearata i tako dobivene vrijednosti usporedile za različite morfologije kalcita, korišteni su rezultati mjerenja kontaktnog kuta i vrijednosti specifične površine kalcita odgovarajućih uzoraka.<sup>98</sup> Podaci prikazani na slici 33. prikazuju odnos između vrijednosti mjerenih kontaktnih kuteva i izračunate površinske koncentracije stearata,  $\Gamma = n_{\text{NaSt}} / A_k$  (pri čemu je  $n$  količina adsorbiranog stearata i  $A_k$  je ukupna površina kalcita), za uzorke prikazane na slici 31. Kontaktni kutevi močenja, odnosno hidrofobnost se linearno povećava kao posljedica postepenog povećanja količine adsorbiranog stearata. Približno konstantna vrijednost kontaktnog kuta (potpuna hidrofobnost) je ostvarena za veće površinske koncentracije, što je posljedica dvodimenzijske agregacije i/ili bočnih interakcija između hidrofobnih alkilnih lanaca molekula stearata, odnosno formiranja dvosloja.<sup>41</sup> Na temelju vrijednosti točke sjecišta

dvaju pravaca provučenih kroz eksperimentalne točke koje pripadaju: (a) postepenom pokrivanju površine i (b) adsorpciji stearata u suvišku na površini, izračunate su vrijednosti površinskih koncentracija koje odgovaraju minimalnoj količini stearata potrebnoj za formiranje monosloja.

Pojednostavljeni model adsorpcije stearata na stehiometrijsku strukturu površine kalcita, poput  $\{1\ 0\ 4\}$ , je shematski prikazan na slici 34. Napredovanje adsorpcije stearata (slika 34.a, b) se zbiva uz povećanje koncentracije stearata na površini i odgovara izmjerenom povećanju hidrofobnosti (slika 33.). Uspostavljanje monosloja (slika 34.c) odgovara točki sjecišta dvaju pravaca (slika 33.), dok dodatna asocijacija molekula stearata (slika 34.d), uslijed hidrofobnih interakcija alkilnih lanaca, ne doprinosi značajno cjelokupnoj hidrofobnosti kristala te odgovara približno konstantnim vrijednostima kontaktnih kuteva močenja,  $\alpha$  (slika 33.).



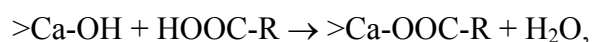
**Slika 33.** Kontaktne kutje,  $\alpha$ , uzoraka kalcita različitih morfologija, prikazani kao funkcija površinske koncentracije stearata,  $n_{NaSt} / A_k$ . Uzorci su pripremljeni pri različitim temperaturama i koncentracijama ukupnog otopljenog kalcija i odgovaraju uzorcima prikazanim na slici 31.



Slika 34. Model adsorpcije stearata na površinu kalcita

Kako bi se potvrdio koncept adsorpcije stearata na specifična mjesta na površini kalcita, površina jedne molekule stearata adsorbirane na morfološki različite strukture ploha, je izračunata iz vrijednosti minimalne površinske koncentracije stvaranja monosloja. Rezultati su prikazani u tablici 4.

Za uzorke kalcita koji su pretežno omeđeni romboedarskim  $\{1\ 0\ 4\}$  ploham a s površinskom gustoćom od  $5,05\ \text{Ca}^{2+}$  iona /  $\text{nm}^2$ , izračunata površina koja zauzima jedna molekula stearata iznosi  $A_{\text{St}} = 0,21\ \text{nm}^2$ , te se tako dobiveni rezultati dobro slažu s eksperimentalno dobivenim podacima drugih autora<sup>40-42,98</sup>, kao i s podacima studije *in situ* refleksije rentgenskog zračenja na adsorbiranom sloju stearata na monokristalu kalcita romboedarske morfologije (Islandski dvolamac),  $A_{\text{St}} = 0,199\ \text{nm}^2$ .<sup>3</sup> Predloženi model podrazumjeva nagib alkilnih lanaca stearata od 7 % kao i kemisorbciju molekula stearata na površinu kristala, uz stvaranje specifične veze između površinskog kalcijevog iona i kisika karboksilne skupine. Reakcija se može opisati sljedećim izrazom:



gdje je  $>\text{Ca}$  površinski kalcijev ion, a R je alkilni lanac.

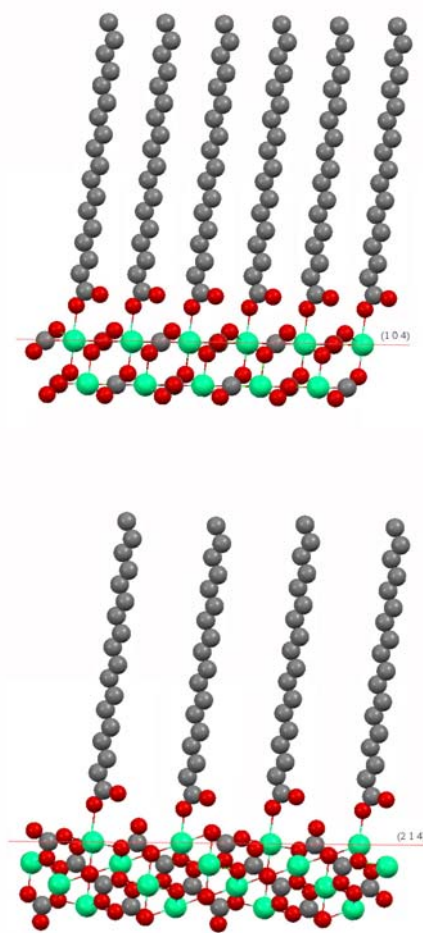
**Tablica 4.** Izračunate vrijednosti površinske koncentracije monosloja stearata,  $\Gamma$ , i površinska pokrivenost koju zauzima jedna molekula stearata,  $A_{\text{St}}$ , adsorbirana na površinu kalcita različite morfologije

Morfologija	Eksperimentalni uvjeti		$s / \text{m}^2\ \text{g}^{-1}$	$\Gamma / \mu\text{mol}\ \text{m}^{-2}$	$A_{\text{St}} / \text{nm}^2$
	$\theta / ^\circ\text{C}$	$C_{\text{tot}} / \text{mmol}\ \text{dm}^{-3}$			
Romboedri $\{1\ 0\ 4\}$	20	2,0	2,5	7,919	0,210
Romboedri $\{1\ 0\ 4\}$	50	2,0	2,2	7,630	0,217
Skalenoedri $\{2\ 1\ 4\}$	50	17,0	4,5	5,225	0,317
Nanometarske čestice*	20	17,0	52,0	6,198	0,268
Skalenoromboedri $\{2\ 1\ 4\}\ \{1\ 0\ 4\}$	20	17,0 (sporo)	4,8	7,227	0,230

\* najvjerojatnije romboedarska  $\{1\ 0\ 4\}$  morfologija

Izračunata vrijednost površine koju zauzima jedna molekula stearata adsorbirana na kalcit, pretežno omeđen sa skalenoedarskim  $\{2\ 1\ 4\}$  plohami, uz površinsku gustoću od 2,49  $\text{Ca}^{2+}$  iona /  $\text{nm}^2$ ,  $A_{\text{St}} = 0,317\ \text{nm}^2$ , je znatno veća od vrijednosti za romboedarske plohe. Dobivena vrijednost se može objasniti ako se uzme u obzir struktura površine skalenoedarskog kalcita. Naime, s obzirom da je površinska gustoća  $\text{Ca}^{2+}$  iona manja u odnosu na romboedarske plohe pokrivenost površine se postiže s manjim brojem molekula stearata. Pri tome treba naglasiti da je izmjerena vrijednost,  $A_{\text{St}} = 0,317\ \text{nm}^2$ , nešto manja od teorijski izračunate,  $A_{\text{St}} = 0,402\ \text{nm}^2$ , što najvjerojatnije ukazuje na lateralnu nesređenost molekula stearata. Na slici 35. je ilustriran predloženi model interakcije stearata s različitom strukturom površine kalcita romboedarske i skalenoedarske morfologije.

Dobivene vrijednosti površine koju pokriva jedna molekula stearata za složenije i ne toliko dobro definirane morfologije kalcita, poput skalenoromboedara ili nanokristala kalcita, su između vrijednosti već definiranih slučajeva,  $A_{\text{St}} = 0,230\ \text{nm}^2$  i  $A_{\text{St}} = 0,268\ \text{nm}^2$ , što je sukladno s predloženim modelom adsorpcije stearata na površinu kalcita različite strukture.



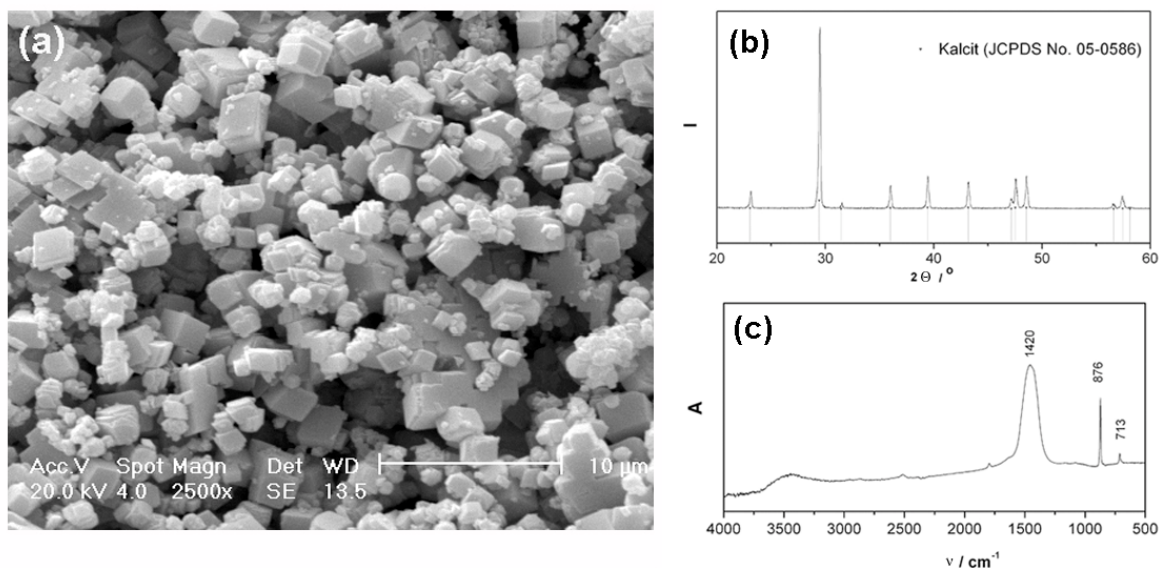
**Slika 35.** Model interakcija stearata s različitom strukturom površine kalcita romboedarske (izražena  $(1\ 0\ 4)$  ploha) i skalenoedarske (izražena  $(2\ 1\ 4)$  ploha) morfologije.

## 5.4. INTERAKCIJE SALICILNE KISELINE I NJENIH DERIVATA S KRISTALIMA KALCITA

U svrhu utvrđivanja mehanizma vezanja organskih modelnih molekula na površinu kristala kalcita studirana je kinetika i mehanizam rasta kristala različitih morfologija, romboedarskog i skalenoedarskog kalcita, uz dodatak salicilne kiseline i njenih funkcionalnih derivata. Eksperimenti su dodatno upotpunjeni i poduprijeti s odgovarajućim akustoforetskim, spektroskopijskim i adsorpcijskim mjerenjima. Kako bi se postigla zadovoljavajuća reproducibilnost i omogućila usporedba rezultata mjerenja navedenih eksperimentalnih tehnika, u svim je eksperimentima korištena ista šarža prethodno pripremljenog kristalnog sjemena kalcita, dobro definiranih svojstava. Na taj je način izbjegnuta moguća pogreška zbog malih razlika fizičko-kemijskih svojstava mineralne faze, pripravljene različitim šaržama te je moguće pouzdano izvesti deduktivne zaključke o mehanizmima interakcija.

### 5.4.1. KRISTALI ROMBOEDARSKOG KALCITA

Utvrđeno je da se kristalno sjeme kalcita romboedarske morfologije pripravljeno u taložnom sustavu  $\text{Ca}(\text{OH})_2(\text{s})\text{-H}_2\text{O}(\text{l})\text{-CO}_2(\text{g})$  pri konstantnoj koncentraciji ukupnog kalcija,  $c_{\text{tot}} = 2,0 \text{ mmol dm}^{-3}$ , konstantnoj temperaturi,  $\theta = 50 \text{ }^\circ\text{C}$  te stareno u kontaktu s matičnicom dva mjeseca, sastoji od kristala čistog kalcita pravilne romboedarske morfologije. Tipična veličina čestica tako pripremljenoga kalcita iznosila je približno  $1 \text{ }\mu\text{m}$ , a specifična površina,  $s = 2,20 \pm 0,09 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ . Na slici 36.a je prikazana pretražna elektronska mikrofotografija kristalnog sjemena romboedarskog kalcita upotrebljenog za inokulaciju prezasićene otopine kalcijeva karbonata. Rentgenski difraktogrami kristalnog sjemena kalcita (slika 36.b) su potvrdili da je nastala samo jedna čvrsta faza, kalcit. Također, IR-spektroskopijom kristalnog sjemena, zabilježene su samo karakteristične apsorpcijske vrpce kalcita (slika 36.c).

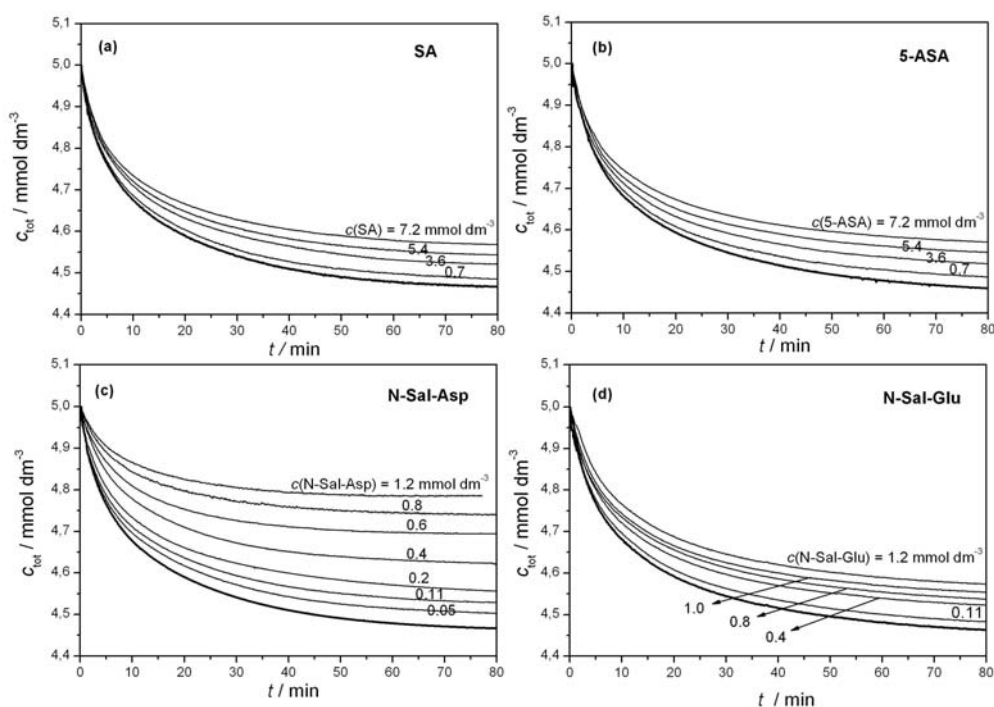


**Slika 36.** Pretražna elektronska mikrofotografija kristalnog sjemena romboedarskog kalcita korištenog za inokulaciju prezasićene otopine kalcijeva karbonata (a). Rentgenski difraktogram kristalnog sjemena romboedarskog kalcita: difrakcijski maksimumi odgovaraju isključivo kalcitu (JCPDS 05-0586) (b). FT-IR spektar kristalnog sjemena romboedarskog kalcita (c).

#### 5.4.1.1. KINETIKA RASTA KRISTALA

Rast kristala kalcita u modelnim sustavima bez dodataka aditiva, kao i sustava sa salicilnom kiselinom ili njenim derivatima su inicirani pri relativno niskoj početnoj prezasićenosti,  $S - I = 1,52$  te praktički neutralnom pH. Pri navedenim uvjetima taloženje se odvija bez mogućnosti spontane nukleacije, što je i potvrđeno preliminarnim pokusima u kojima je bez inokulacije sustava uočena njegova stabilnost tijekom više od 10 sati. Također, pri takvim je uvjetima neutralnoga pH izbjegnuta moguća degradacija derivata salicilne kiseline, napose degradacija 5-ASA.<sup>93</sup> Masena koncentracija kristalnog sjemena romboedarskog kalcita, korištena za inokulaciju prezasićene otopine je bila identična u svim pokusima.





**Slika 37.** Tipične krivulje napredovanja kristalnog rasta kalcita na kristalnom sjemenu romboedarske morfologije u sustavima pri različitim koncentracijama SA, 5-ASA, N-Sal-Asp ili N-Sal-Glu. Modelni taložni sustavi, bez dodatka salicilata, su prikazani podebljanim linijama.

Na slici 37. su prikazane tipične krivulje napredovanja rasta kristala kalcita na sjemenu romboedarske morfologije, iskazane kao promjena ukupne koncentracije kalcija,  $c_{\text{tot}}$ , tijekom vremena, dobivene u modelnim taložnim sustavima bez salicilata (podebljane linije) te uz dodatak različitih koncentracija SA, 5-ASA, N-Sal-Asp ili N-Sal-Glu. Vidljivo je da kalcit počinje rasti odmah nakon njegovog dodatka u prezasićenu otopinu. Također, može se uočiti da se u usporedbi s modelnim sustavom, rast u sustavima s aditivima progresivno smanjuje, što se odražava u smanjenju nagiba krivulja te da ovisi o koncentraciji salicilata. U sustavima N-Sal-Asp očigledno dolazi do formiranja koncentracijskih platoa gdje se rast zaustavlja pri specifičnim razinama koncentracija. Razina koncentracijskog platoa pri kojima se zaustavlja rast se povećava s povećanjem koncentracije N-Sal-Asp.

Kako bi se donijeli zaključci o kontrolnom mehanizmu rasta kristala romboedarskog kalcita u modelnom taložnom sustavu (sustavu bez aditiva) pri danim eksperimentalnim uvjetima, kinetički podaci su analizirani prikladnim modelima kinetike rasta kristala.<sup>53,62,63</sup> U tu je svrhu brzina rasta kristala  $R = dc / (dt A)$  izražena kao funkcija relativne prezasićenosti,

( $S-1$ ): na slici 38. je prikazano grafičko testiranje (a) mehanizma spiralnog rasta i (b) mehanizma rasta kontroliranog površinskom nukleacijom. Na slici su prikazani podaci za najmanje tri nezavisnih eksperimenata a mehanizam spiralnog rasta opisan je jednačbom:

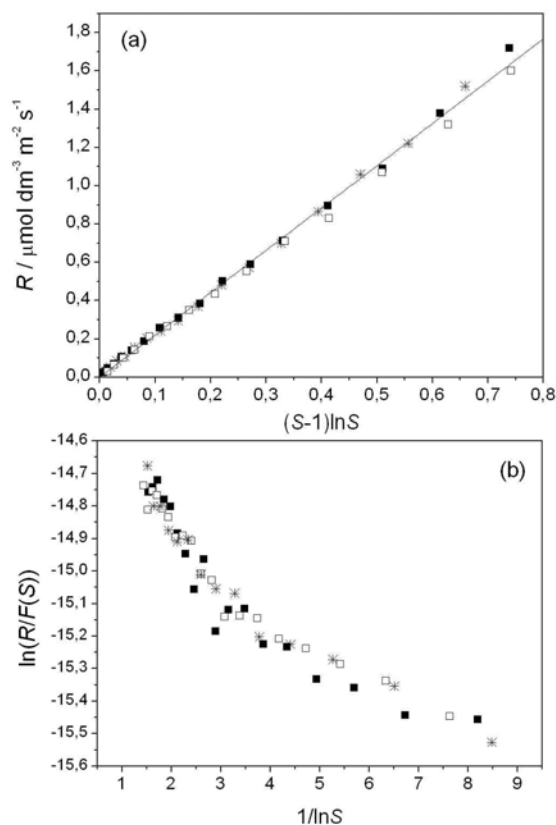
$$R = k_s (S-1) \ln S, \quad (98)$$

dok je mehanizam površinske nukleacije opisan eksponencijalnom jednačbom:

$$R = k_e S^{7/6} (S-1)^{2/3} (\ln S)^{1/6} e^{-K_c/\ln S} = k_e F(S) e^{-K_c/\ln S}. \quad (99)$$

Zadovoljavajuće slaganje eksperimentalnih vrijednosti s linearnom ovisnošću brzine rasta o prezasićenosti, iskazane kao  $(S-1)\ln S$ , ukazuje da je pri postojećim uvjetima u sustavu, rast kristala kalcita kontroliran površinskim procesom, najvjerojatnije ugradnjom konstitucijskih iona u aktivna mjesta na spiralnoj dislokaciji.<sup>53,62</sup> Iz nagiba pravca, dobivene linearne ovisnosti, određena je vrijednost konstante brzine rasta kristala romboedarskog kalcita,  $k_s = 2,20 \pm 0,03 \mu\text{mol dm}^{-3} \text{m}^{-2} \text{s}^{-1}$ .

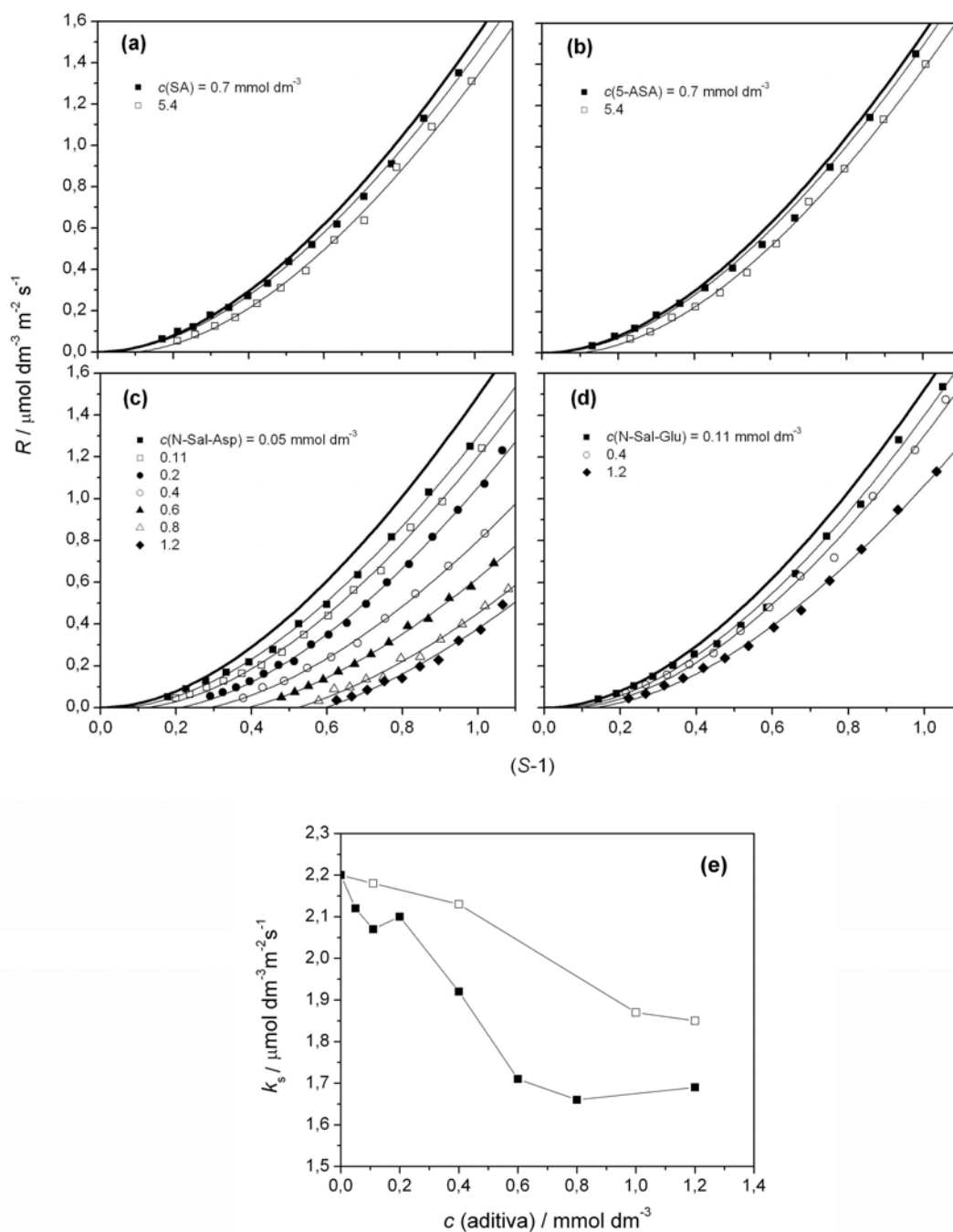
Utvrđeni mehanizam spiralnog rasta, dobiven iz kinetičkih mjerenja, sukladan je s već objavljenim studijama u kojima je istraživani rast kristala kalcita pri niskim prezasićenostima.<sup>25,52,99-101</sup> Tako su npr. Reddy i Hocha,<sup>49</sup> radeći u uvjetima konstantnoga sastava otopine (tzv. *constant composition*) eksperimentalno odredili brzinu rasta koja iznosi  $R = 1,65 \pm 0,02 \mu\text{mol dm}^{-3} \text{m}^{-2} \text{s}^{-1}$  za kalcit pri  $S = 2,1$  i  $\text{pH} = 8,5$ , što se može smatrati odličnim slaganjem s vrijednostima rasta pri identičnoj prezasićenosti,  $R = 1,80 \pm 0,03 \mu\text{mol dm}^{-3} \text{m}^{-2} \text{s}^{-1}$ , određenoj u ovome radu.



**Slika 38.** Grafičko testiranje mehanizma spiralnog rasta (a) i mehanizma površinske nukleacije (b) za rast kristala romboedarskog kalcita u modelnom taložnom sustavu (sustavu bez salicilata).

Inhibicija brzine rasta kristala kalcita uz dodatak derivata salicilata, koja se očituje kao smanjenje nagiba pripadajućih krivulja (slika 37.), kao i potpunom prestanku rasta kristala kalcita (tzv. mrtva zona, eng. *dead zone*) u slučaju N-Sal-Asp, može se objasniti djelovanjem dvaju mogućih mehanizama. Naime, smanjenje brzine rasta može biti uzrokovana bilo adsorpcijom molekula salicilata na površini kristala i blokiranja aktivnih mjesta rasta, ili stvaranjem ionskog para salicilata s  $\text{Ca}^{2+}$  iona u otopini uslijed čega dolazi do smanjenja prezasićenosti. Na temelju izračunatoga sastava otopine (koncentracije i aktiviteti 16 relevantnih ionskih vrsta) pokazao je da, na primjer, u sustavu s najvišom koncentracijom kalcija i N-Sal-Asp ( $c(\text{Ca})_i = 5,0 \text{ mmol dm}^{-3}$ ,  $c(\text{N-Sal-Asp}) = 1,2 \text{ mmol dm}^{-3}$ ) približno 9,8 % ukupnog otopljenog kalcija je u obliku Ca-N-Sal-Asp ionskog para. Stoga je početna prezasićenost snižena na vrijednost od  $S - 1 = 1,38$ . Kako bi se odredio dominantni mehanizam i istražio način interakcija između odabranih modelnih molekula i kalcita, brzine rasta kristala,  $R = dc / (dt A)$ , izračunate iz krivulja napredovanja taloženja su korelirane s korigiranim prezasićenostima, kao i koncentracijama salicilata. Slika 39. pokazuje dobivene

brzine rasta za različite derivate salicilata pri različitim koncentracijama, prikazane kao funkcija relativne prezasićenosti. Kako bi se omogućila usporedba, brzine rasta kalcita dobivene u sustavima bez aditiva su također prikazane i označene podebljanim linijom.



**Slika 39.** Prikaz brzine rasta kristala romboedarskog kalcita kao funkcije relativne prezasićenosti pri različitim koncentracijama SA (a), 5-ASA (b), N-Sal-Asp (c) i N-Sal-Glu (d). Krivulje su dobivene prema jednadžbi (100). Modelni sustavi bez aditiva su prikazani podebljanim linijama. Vrijednosti konstanti brzine rasta kalcita,  $k_s$ , dobivene za N-Sal-Asp (■) i N-Sal-Glu (□) sustave prikazane su kao funkcije odgovarajućih koncentracija aditiva (e).

Očigledno je da je u sustavu s N-Sal-Glu, a naročito s N-Sal-Asp, inhibicija značajno jača u odnosu na SA ili 5-ASA sustave, pri istim koncentracijama aditiva. Uistinu, smanjenje brzine rasta u SA ili 5-ASA sustavima je slabo te je stoga procjena kinetičkih parametara prilično nepouzdana. Također se može uočiti da su različite koncentracije N-Sal-Asp uzrokovale prestanak rasta kalcita (mrtve zone) pri dobro definiranim vrijednostima kritičnih prezasićenosti,  $S^*$ , vidljivim kao  $R = 0$ , na odgovarajućim krivuljama. Sukladno prihvaćenim modelima koji opisuju utjecaj nečistoća na kinetiku rasta kristala<sup>68,72</sup> kritična prezasićenost je definirana kao vrijednost prezasićenosti pri kojoj kristal više ne raste, što je posljedica zaustavljanja napredovanja brida rastuće plohe. Pri tome je lateralno širenje kristalne plohe u kontaktu s adsorbiranim aditivom zaustavljeno pri prezasićenosti pri kojoj je udaljenost između adsorbiranih molekula manja od pripadajućeg promjera kritičnog površinskog nukleusa. Također, model predviđa usporavanje rasta i promjenu morfologije kristala u slučajevima kada je udaljenost između adsorbiranih molekula veća od promjera kritičnog površinskog nukleusa, pri čemu se stuba obavlja oko molekula aditiva. Budući da je utvrđeno da se u modelnom sustavu rast zbiva na tzv. spiralnoj plohi, opisan jednadžbom (98), izraz za brzinu rasta kao funkciju reducirane (kritične) prezasićenosti, u prisustvu aditiva, se može izvesti uzimajući u obzir upravo veličinu kritičnog površinskog nukleusa i prosječnu udaljenost aktivnih mjesta dostupnih za adsorpciju molekula aditiva na površini kristala.<sup>8,70,71</sup>

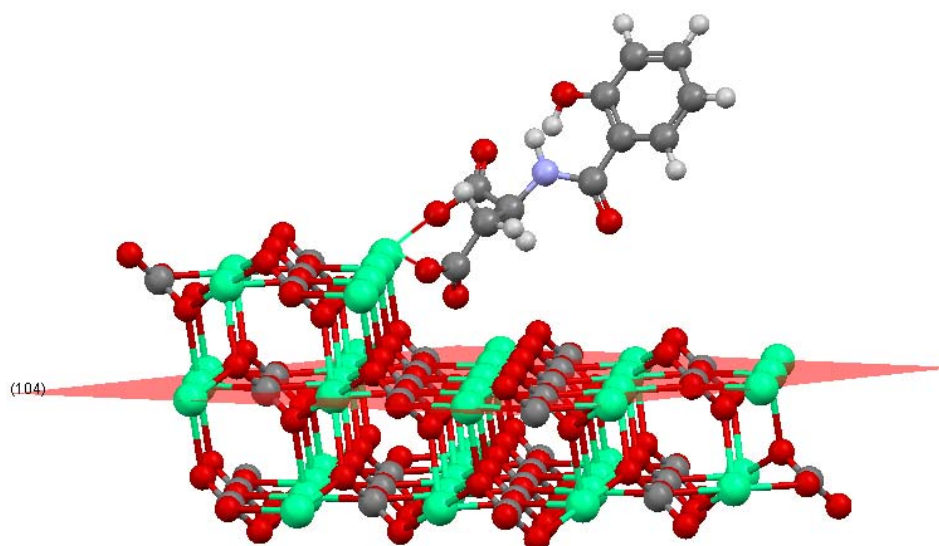
$$R = k_s (S - 1) (\ln S - \ln S^*) . \quad (100)$$

Modelne krivulje izračunate prema jednadžbi (100) su provučene kroz odgovarajuće eksperimentalne točke, prikazane na slici 39. Dobivene vrijednosti kinetičkih parametara,  $S^*$  i  $k_s$ , ugođenih metodom optimiranja, su prikazani u tablici 5. Može se uočiti da se kritična prezasićenost kontinuirano povećava s povećanjem koncentracije aditiva te kako je utjecaj koncentracije aditiva na kritičnu prezasićenost znatno izraženiji kod N-Sal-Asp nego kod N-Sal-Glu. Dobivene relativno niske vrijednosti  $S^*$  ukazuju da je broj aktivnih mjesta dostupnih za adsorpciju molekula N-Sal-Asp ograničen te da su molekule aditiva vezane uzduž rubova stuba (uključujući i uglove stuba).<sup>70</sup> Ove spoznaje također ukazuju da su molekule N-Sal-Asp prilično pokretne nakon adsorpcije na površinu kristala te se vežu na rubove stuba, blokirajući pri tome ugradnju konstitucijskih iona kristala u aktivna mjesta rasta. Takva pretpostavka je sukladna rezultatima atomističke računalne (simulacijske) analize interakcija organskih molekula s karboksilnim skupinama, koje iskazuju znatno jaču interakciju s kalcijevim ionom na rubu stepenica, nego s ionima na površini terasa kalcita.<sup>7,45,102</sup> Slika 40. prikazuje predloženi model interakcije između N-Sal-Asp s površinom

romboedarskog kalcita pri rubu stube. Svakom kalcijevom ionu na poziciji ruba stube ( $>Ca$ ) nedostaju dvije kemijske veze s kisikom karbonata što rezultira nezasićenom koordinacijom i parcijalnim nabojem,  $z = 2/3^+$ , koji se osjeti na praznom mjestu iznad površinskog Ca atoma. Nasuprot tome, kalciju na površini romboedarske  $\{1\ 0\ 4\}$  ispoljene plohe nedostaje tek jedna veza s kisikom i naboj je  $z = 1/3^+$ . Takva mjesta na površini terasa su prilično nereaktivna spram molekula salicilata i svoju nezasićenu koordinaciju pretežito stabiliziraju adsorpcijom molekula vode.

**Tablica 5.** Kinetički parametri (kritične prezasićenosti,  $S^*$  i konstanta brzine,  $k_s$ ) dobiveni za rast kristala romboedarskog kalcita uz dodatak različitih koncentracija N-Sal-Asp i N-Sal-Glu.

	$c / \text{mmol dm}^{-3}$	$S^*$	$k_s / \mu\text{mol dm}^{-3} \text{m}^{-2} \text{s}^{-1}$
N-Sal-Asp	0,05	1,05	2,12
	0,11	1,12	2,07
	0,2	1,21	2,10
	0,4	1,31	1,92
	0,6	1,39	1,71
	0,8	1,52	1,66
	1,2	1,60	1,69
N-Sal-Glu	0,11	1,05	2,18
	0,4	1,08	2,13
	1,0	1,10	1,87
	1,2	1,12	1,85



**Slika 40.** Model interakcije između N-Sal-Asp s površinom romboedarskog kalcita. Aktivna mjesta adsorpcije su površinski kalcijevi ioni uz rub stuba.

Porast koncentracija N-Sal-Asp i N-Sal-Glu u taložnim sustavima uzrokuje blagi pad vrijednosti konstanti brzina rasta,  $k_s$ , što pomalo iznenađuje. Naime, ta dva parametara ne bi trebala biti u korelacijskoj vezi, kao što je navedeno u odgovarajućem izrazu za kinetiku rasta kristala (jednadžba (100)). Prema objašnjenju koje je dao Sangwal,<sup>8,70</sup> smanjenje eksperimentalno dobivenih konstanti  $k_s$  je posljedica porasta aktivacijske energije ugradnje iona kalcijeva karbonata u kristalnu rešetku. Porast aktivacijske energije je povezan s porastom kompeticije između N-Sal-Asp ili N-Sal-Glu molekula i konstitucijskih iona za njihovu ugradnju u uglove stuba tijekom rasta.

Mehanizam i stupanj interakcija različitih aditiva s mineralnom površinom moguće je odrediti modelom Kubote i Mullina,<sup>72</sup> koji postulira da je ukupno smanjenje brzine rasta kristala,  $R/R_0$ , opisano s dva parametra, udjelom pokrivenosti aktivnih mjesta adsorpcije aditiva,  $\theta_{eq}$ , i djelotvornošću aditiva,  $\alpha$ :

$$R/R_0 = 1 - \alpha \cdot \theta_{eq} . \quad (101)$$

U navedenom je izrazu koncentracija aditiva u otopini izvedena primjenom odgovarajuće adsorpcijske izoterme (kao na primjer Langmuirove izoterme), tako da je model opisan sljedećom jednadžbom:

$$R/R_0 = 1 - \alpha [K_{ad}c / (1 + K_{ad}c)] , \quad (102)$$

u kojoj je  $c$  koncentracija aditiva i  $K_{ad}$  je Langmuirova konstanta ravnoteže adsorpcije. Slika 41. prikazuje smanjenje brzine rasta sjemena kristala kalcita za različite relativne prezasićenosti ( $R/R_0$ ) kao funkciju različitih koncentracija SA, 5-ASA, N-Sal-Asp ili N-Sal-glu ( $R$  je brzina rasta sustava uz dodatak aditiva, a  $R_0$  je brzina rasta u modelnim sustavima, pri danim prezasićenostima). Za slučaj SA, 5-ASA ili N-Sal-Glu relativne brzine rasta,  $R/R_0$ , postepeno se smanjuju s porastom koncentracija odgovarajućih salicilata i asimptotski se približavaju određenim vrijednostima većim od nule. Treba naglasiti da su istraživani koncentracijski rasponi SA i 5-ASA otprilike 6 puta viši nego u slučajevima odgovarajućih Asp i Glu derivata. N-Sal-Asp uzrokuje značajnu redukciju relativnih brzina rasta i mrtve zone (prestanak rasta) se očituju čak i pri relativno niskim koncentracijama aditiva. Valja napomenuti da su podaci sukladni s rezultatima prikazanim na slici 39. Krivulje provučene kroz eksperimentalne točke na slici 41. su dobivene ugađanjem parametara modela (jednadžba (102)) za odgovarajući set podataka. Tako dobivene vrijednosti  $K_{ad}$  (tablica 6.) su korištene za verifikaciju mehanizma interakcija odgovarajućih salicilata s površinom kalcita te uspoređene s rezultatima dobivenih u posebnom setu adsorpcijskih mjerenja.

Izračunate, relativno niske, vrijednosti  $K_{ad}$  za SA i 5-ASA, ukazuju na njihov slabi afinitet za adsorpcijska mjesta na površini kalcita, dok su vrijednosti  $K_{ad}$  za N-Sal-Asp i N-Sal-Glu ( $K_{ad}(\text{N-Sal-Asp}) > K_{ad}(\text{N-Sal-Glu})$ ) značajno više, ukazujući na veću privlačnost.

Vrijednosti parametra djelotvornosti aditiva,  $\alpha$ , utvrđeni ugađanjem metodom optimiranja setova eksperimentalnih podataka SA, 5-ASA i N-Sal-Glu (slika 41., umetci) iznose manje od 1. Prema primjenjenom modelu Kubota i Mullina, reduciran, ali ne i potpuno spriječen rast kristala kalcita u prisustvu relativno velikih koncentracija SA, 5-ASA ili N-Sal-Glu ukazuje na potpunu prekrivenost aktivnih mjesta adsorpcije i udaljenost između adsorbiranih molekula, koja je veća od veličine kritičnog površinskog nukleusa. U slučaju sustava s N-Sal-Asp, dobivene vrijednosti  $\alpha(\text{N-Sal-Asp})$  su veće od 1 i smanjuju se s povećanjem prezasićenosti, što ukazuje na postojanje velikog broja aktivnih mjesta za adsorpciju te da su udaljenosti između adsorbiranih molekula manje od veličine kritičnog površinskog nukleusa pri danim prezasićenostima.<sup>72</sup>

**Tablica 6.** Termodinamički parametri adsorpcije salicilata na površinu romboedarskog kalcita dobiveni iz podataka kinetike rasta kristala i podataka ravnotežne adsorpcije.  $L$  je udaljenost između aktivnih mjesta adsorpcije, a  $l$  je udaljenost između adsorbiranih molekula. Za usporedbu,  $L$  i  $l$  su dodatno prikazani kao funkcija prosječne veličine konstitucijskih jedinica kalcita ( $a = 0,450 \text{ nm}^{101}$ ).

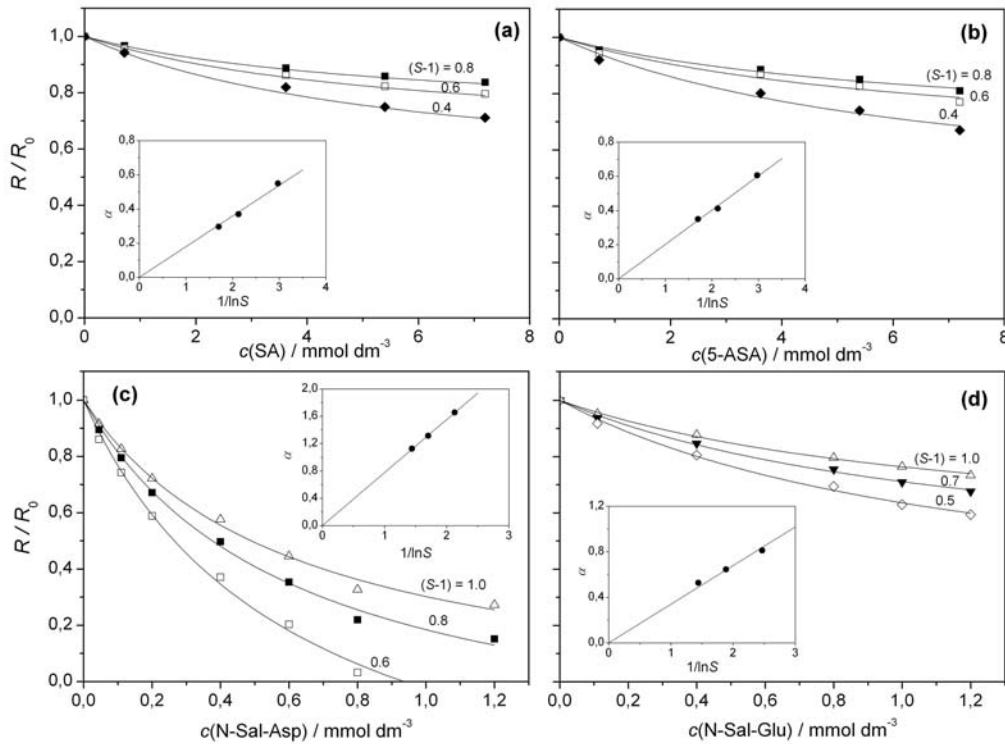
	Rast kristala			Adsorpcija	
	<sup>a</sup> $K_{ad} / \text{dm}^3 \text{ mol}^{-1}$	$L / \text{nm}$	<sup>c</sup> $l / \text{nm}$	<sup>b</sup> $K_{ad} / \text{dm}^3 \text{ mol}^{-1}$	<sup>b</sup> $\Gamma_m / \mu\text{mol m}^{-2}$
SA	150 ± 21	4,95 ( $\equiv 11 \cdot a$ )	28,8 ( $\equiv 64 \cdot a$ )	204 ± 65	0,530 ± 0,08
5-ASA	173 ± 14	4,5 ( $\equiv 10 \cdot a$ )	28,35 ( $\equiv 63 \cdot a$ )	204 ± 65	0,530 ± 0,08
N-Sal-Glu	813 ± 55	2,7 ( $\equiv 6 \cdot a$ )	5,4 ( $\equiv 12 \cdot a$ )	905 ± 139	0,488 ± 0,03
N-Sal-Asp	1633 ± 91	1,35 ( $\equiv 3 \cdot a$ )	1,8 ( $\equiv 4 \cdot a$ )	1723 ± 198	0,729 ± 0,02

<sup>a</sup> Srednje vrijednosti ± standardne devijacije najmanje triju određivanja.

<sup>b</sup> Vrijednosti ± standardne pogreške dobivene ugađanjem metodom optimiranja.

<sup>c</sup> Vrijednosti su dane za koncentraciju aditiva  $c = 1,2 \text{ mmol dm}^{-3}$ .





**Slika 41.** Prikaz relativne brzine rasta romboedarskog kalcita kao funkcije koncentracija salicilata: SA (a), 5-ASA (b), N-Sal-Asp (c) i N-Sal-Glu (d) pri različitim prezasićenostima. Krivulje su dobivene prema jednadžbi (102). Umetci pokazuju faktor djelotvornosti aditiva izražen kao funkcija recipročne prezasićenosti. Prikazani pravci su dobiveni prema jednadžbi (104).

Kako bi se dodatno potvrdio predloženi model interakcije između različitih derivata salicilne kiseline i kristala kalcita, određeni termodinamički parametri su izračunati koristeći eksperimentalno dobivene kinetičke podatke parametra djelotvornosti aditiva,  $\alpha$ . Pri tome, uzeto je u obzir da se djelotvornost aditiva pri danim uvjetima rasta (pri konstantnoj prezasićenosti i temperaturi) može izraziti kao funkcija polumjera kritičnog površinskog nukleusa,  $r_{2D}^*$ , i prosječne udaljenosti,  $L$ , između aktivnih mjesta adsorpcije.<sup>8,72,73</sup>

$$\alpha = \frac{r_{2D}^*}{L}. \quad (103)$$

Odnos veličine kritičnog nukleusa i prezasićenosti iskazan je izrazom izvedenim iz Gibbs-Thomsonove jednadžbe (44), uz prilagodbu za dvodimenzionalni nukleus:

$$r_{2D}^* = \frac{\gamma a^2}{k_B T \nu \ln S}. \quad (104)$$

U izrazu je  $\gamma$  površinska energija bridova stuba,  $a$  je prosječna veličina konstitucijskih iona kristala, a  $\nu$  je broj iona u jediničnoj formuli rastućega kristala (za  $\text{CaCO}_3$   $\nu = 2$ ). Vrijednosti faktora djelotvornosti aditiva,  $\alpha$ , određena iz eksperimenata rasta kristala i prikazana kao funkcija recipročne prezasićenosti,  $1/\ln S$ , su pokazane na slici 41. kao umetci. Kao što se može očekivati (jednadžba (104)),  $\alpha$  se povećava linearno s  $1/\ln S$ , a nagib je izražen kao  $\gamma a^2/k_B T \nu L$ . Uz poznate vrijednosti površinske energije,  $\gamma$  i  $a$  ( $\gamma = 35,4 \text{ pJ m}^{-1}$  i  $a = 0,450 \text{ nm}$ )<sup>101</sup>, prosječna udaljenost između aktivnih mjesta adsorpcije smješteni uzduž uglova stuba,  $L$ , je procijenjena i prikazana u tablici 6. Budući da je prosječna udaljenost,  $L$ , parametar koji je povezan s adsorpcijskom karakteristikom adsorbata i specifična je za pojedinu kombinaciju aditiva i površine kristala, može se zaključiti da su procijenjene vrijednosti  $L$  (tablica 6.) realne, iako je njihova direktna eksperimentalna verifikacija nemoguća. Naime, minimalna vrijednost bi trebala odgovarati vrijednosti prosječne veličine konstitucijskih iona kalcita,  $a$ , ali realno je da budu veće.

#### 5.4.1.2. ADSORPCIJA

Kako bi podaci o mehanizmu i doseg interakcija rasta kristala kalcita uz dodatak odgovarajućih salicilata, dobiveni kinetičkim mjerenjima, bili dodatno poduprijeti, rađena su dodatna, ravnotežna adsorpcijska mjerenja u sustavima kalcit/salicilati. Slika 42. prikazuje površinsku koncentraciju adsorbata (SA, 5-ASA, N-Sal-Asp ili N-Sal-Glu),  $\Gamma$ , na romboedarskom kalcitu izraženu kao funkciju ravnotežne koncentracije adsorbata u otopini,  $c_{\text{eq}}$ , u sustavu zasićene otopine kalcita pri  $\text{pH} = 7,34 \pm 0,21$ . Oblik izoterma je tipičan za Langmuirov model adsorpcije i izražen je jednadžbom:

$$\Gamma = \frac{\Gamma_m K_{\text{ad}} c_{\text{eq}}}{1 + K_{\text{ad}} c_{\text{eq}}} \quad (105)$$

U izrazu je  $\Gamma_m$  maksimalna površinska koncentracija adsorbata (pri zasićenju),  $c_{\text{eq}}$  je koncentracija adsorbata u otopini u ravnoteži s krutom fazom, a  $K_{\text{ad}}$  je adsorpcijska konstanta. Analiza adsorpcijskih podataka primjenom jednadžbe (105) omogućuje simultano određivanje adsorpcijske konstante,  $K_{\text{ad}}$ , i maksimalnog dosega adsorpcije iskazanog kao površinska koncentracija aditiva u zasićenju,  $\Gamma_m$ . Navedene vrijednosti su dane u tablici 6. Budući da  $K_{\text{ad}}$  ukazuju na afinitet molekula pojedinih derivata salicilne kiseline za adsorpcijska mjesta na površini, razumno slaganje tako dobivenih vrijednosti s vrijednostima dobivenih analizom

kinetičkih podataka, dodatno podupire valjanost primjenjenog kinetičkog modela opisanog jednadžbom (102). Uistinu, vrijednosti dobivene iz kinetičkih podataka malo su niže, ali ta se razlika može pripisati činjenici da su u ravnotežnim adsorpcijskim mjerenjima korištene značajno više masene koncentracije kalcita u suspenziji.<sup>103</sup> Također se može uočiti (slika 42. i tablica 6.) da su vrijednosti  $\Gamma_m$  za SA, 5-ASA i N-Sal-Glu ( $0,49 \mu\text{mol dm}^{-3} > \Gamma_m > 0,56 \mu\text{mol dm}^{-3}$ ) slične, dok je za N-Sal-Asp  $\Gamma_m$  značajno viša ( $\Gamma_m = 0,73 \mu\text{mol dm}^{-3}$ ). Dobiveni rezultati za  $\Gamma_m$  (N-Sal-Asp  $\gg$  N-Sal-Glu  $>$  SA/5-ASA) su konzistentni sa nekim prijašnjim istraživanjima, u kojima je struktura karboksilnih kiselina korelirana s njihovom mogućnošću stvaranja površinskih kompleksa s kalcitom.<sup>39,51</sup> Prema objašnjenju autora, adsorpcija se ostvaruje uz kompleksiranje dviju karboksilnih skupina jedne molekule s jednim površinskim mjestom  $>\text{Ca}^{+z}$ , tako da nastaje površinski kompleks kelatne strukture (slika 40.). Pri tome je peteročlani prsten najstabilniji, baš kao i u slučaju vezanja karboksilnih skupina aminokarboksilnog dijela N-Sal-Asp, dok je stabilnost šesteročlanog prstena (kao u slučaju N-Sal-Glu) značajno niža. U slučaju SA i 5-ASA nastajanje površinskog kompleksa kelatne strukture, u kojoj je uključena i hidroksilna skupina ( $\alpha$ -hidroksikarboksilati) je također moguće, no zbog -OH skupina koja je u  $\beta$  položaju intramolekularna vodikova veza ometa takav mehanizam adsorpcije (molekulske strukture salicilata su prikazane u tablici 1.).

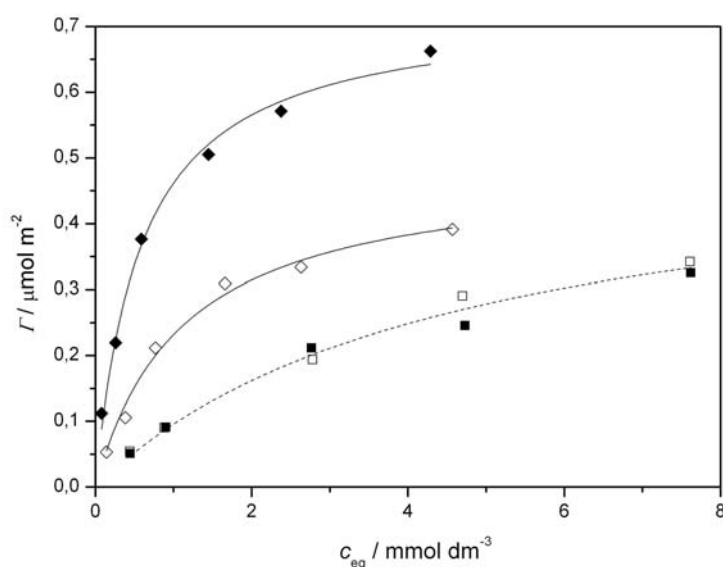
Također treba spomenuti da su apsolutne vrijednosti  $\Gamma_m$  relativno niske, što ukazuje na izostanak nastajanja inače tipičnog monosloja te potpunu pokrivenost površine. Naime, s obzirom da odabrane molekule salicilata pojedinačno mogu zauzeti površinu od  $0,5 \text{ nm}^2$  (SA i 5-ASA) odnosno  $0,7 \text{ nm}^2$  (N-Sal-Asp i N-Sal-Glu) te uz pretpostavku njihove paralelne orijentacije\* u odnosu na površinu kalcita, može se zaključiti da je samo približno 19 %, 20 %, 22 % i 31 % površine raspoloživo za adsorpciju, za pripadajuće molekule SA, 5-ASA, N-Sal-Glu odnosno N-Sal-Asp.

Kako je jedan od ciljeva opisanog istraživanja interakcija modela aktivnih farmaceutskih tvari s kalcitom bio istražiti mogućnost primjene kalcijeva karbonata kao mineralnog nosača u kontroliranoj isporuci lijekova, SA i 5-ASA, protuupalni nestereoidni lijekovi, su bili izabrani kao relativno jednostavne modelne molekule. S ciljem povećanja adsorpcije odabranih modelnih salicilata na površinu kalcita, bilo je neophodno uvesti određeni supstituent koji može poslužiti kao poveznica. Zbog već poznate činjenice da

---

\* Pretpostavka paralelne orijentacije molekula u odnosu na površinu kristala je vrlo vjerojatna za male površinske pokrivenosti, što je i utvrđeno za slučaj adsorpcije benzojeve kiseline na kalcit<sup>104</sup>

aminokiseline i peptidi iskazuju izrazitu sklonost akumuliranju na površinama kristala kalcijeva karbonata, upravo su Asp i Glu razmotrene kao prikladne molekule-poveznice. Također, veći broj prijašnjih studija je jasno pokazao da je rast kalcita izrazito inhibiran uz dodatak vro niskih koncentracija poliasparaginske i poliglutaminske kiseline, što ukazuje na jaku interakciju aditiv/mineral.<sup>52</sup> Dodatna prednost njihove primjene jeste činjenica da ih je, nakon što su oslobođene s površine mineralne matrice, moguće jednostavno odcijepiti putem hidrolize: produkti hidrolize su salicilna kiselina (farmaceutski aktivna komponenta) i biološki kompatibilne aminokiseline (vezivni posrednik).



**Slika 42.** Adsorpcija SA (■), 5-ASA (□), N-Sal-Asp (♦) i N-Sal-Glu (◇) na kalcit romboedarske morfologije u sustavu zasićene otopine kalcita pri  $\text{pH} = 7,34 \pm 0,21$ . Ovisnost površinske koncentracije adsorbata,  $\Gamma$ , o ravnotežnoj koncentraciji adsorbata u otopini,  $c_{eq}$ . Krivulje koje opisuju podatke su dobivene prema Langmuirovoj izotermi, jednadžba (105).

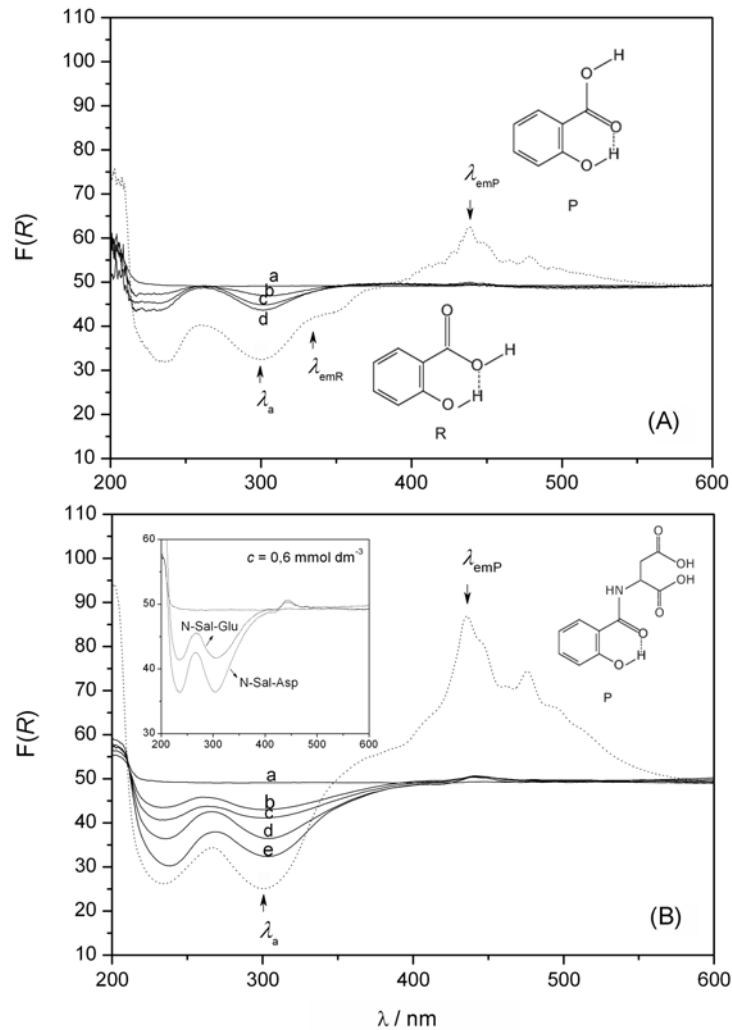
### 5.4.1.3. DIFUZNA REFLEKSIJSKA SPEKTROSKOPIJA

Prisutnost SA i odgovarajućih derivata (5-ASA, N-Sal-Asp i N-Sal-Glu) na površini kalcita je potvrđena direktnim mjerenjima difuznom refleksijskom UV/Vis spektroskopijom (DR-UV/Vis) uzoraka izoliranih nakon eksperimenata rasta kristala. Slika 43. pokazuje tipične DR-UV/Vis spektre osušenih uzoraka kalcita koji su bili u kontaktu s otopinama različitih koncentracija SA (spektar A) i N-Sal-Asp (spektar B). Također, spektri uzoraka kalcita koji su mehanički pomješani s otprilike 1% masenog udjela praškastog SA ili

N-Sal-Asp (točkasta linija na slici 43.) su korišteni kao standardi. Na spektrima su vidljive UV apsorpcijske vrpce s maksimumom pri otprilike  $\lambda_a = 303$  nm, karakterističnim za protonirani fenol. Uočeni batokromni pomak je posljedica interakcije molekula salicilata s krutom fazom. Iako prikazani Kubelka-Munk difuzno-refleksijski spektri nisu prikladni za kvantitativnu analizu, evidentno je progresivno povećanje apsorpcije SA i N-Sal-Asp uzoraka, izoliranih iz sustava uz povišenu početnu koncentraciju salicilata, što ukazuje na njihovu izraženiju adsorpciju. Uspoređujući spektre uzoraka kalcit/N-Sal-Asp i kalcit/N-Sal-Glu, dobivenih iz sustava istih koncentracija aditiva (slika 43., umetak;  $c(\text{salicilata}) = 0,6 \text{ mmol dm}^{-3}$ ), kalcit/N-Sal-Asp sustav pokazuje znatno jače izraženu adsorpciju derivata asparaginske kiseline. Ova opažanja su sukladna rezultatima kinetike rasta kristala i adsorpcijskim mjerenjima, koja ukazuju na snažnije interakcije Asp derivata s kristalnim sjemenom kalcita.

DR spektri mehanički pomiješanih uzoraka kalcit/SA ili kalcit/N-Sal-Asp, korišteni kao standardi, uz karakterističnu apsorpcijsku vrpcu salicilata ( $\lambda_a = 299$  nm) pokazuju izražene florescencijske vrpce s maksimumima pri  $\lambda_{emR} = 330$  nm i  $\lambda_{emR} = 440$  nm. Te dvije vrpce odgovaraju pojavljivanju P i R rotamera (strukturne formule rotamera su prikazani kao umetci u spektrima) koji postoje u osnovnom stanju SA molekula, kao i njezinih derivata.<sup>105</sup> Rotamer R je znatno stabilniji od P rotamera zbog stvaranja jače intramolekularne vodikove veze. U pobuđenom stanju (apsorpcijom UV zračenja) rotamera R u plinskoj fazi i nepolarnim otapalima, u kojima slobodne molekule salicilata ne ostvaruju interakciju s molekulama otapala ili površinom, dolazi do intramolekularnog prijenosa protona s hidroksilne grupe na karboksilnu skupinu. To dovodi do velikog Stokesovog pomaka emisije te je zračenje fluorescencije pomaknuto prema višim valnim duljinama u odnosu na apsorbirano zračenje (SA i derivati,  $\lambda_{emR} = 440$  nm). Za razliku, rotamer P nema mogućnost intramolekularnog prijenosa protona i ima znatno manje izraženu florescenciju u UV području ( $\lambda_{emR} = 330$  nm).

Znatno prigušenje i izostanak florescencijskih vrpca kod uzoraka kalcita koji su bili u kontaktu s otopinama salicilata, ukazuje na interakciju molekula salicilata s površinom, odnosno na njihovo vezivanje adsorpcijom. Interakcije na međupovršini mineral/adsorbat mogu utjecati na način na koji pobuđena molekula prenosi energiju putem florescencije. Naime, pobuđena molekula može prenijeti svoju energiju mineralnoj krutoj fazi, bilo u obliku toplinske energije, pri čemu izostaje ili se znatno smanjuje prijenos energije putem zračenja<sup>106</sup> ili pak molekula može biti adsorbirana na površini u obliku površinskog kompleksa koji više nema svojstvo florescencije.<sup>107</sup>

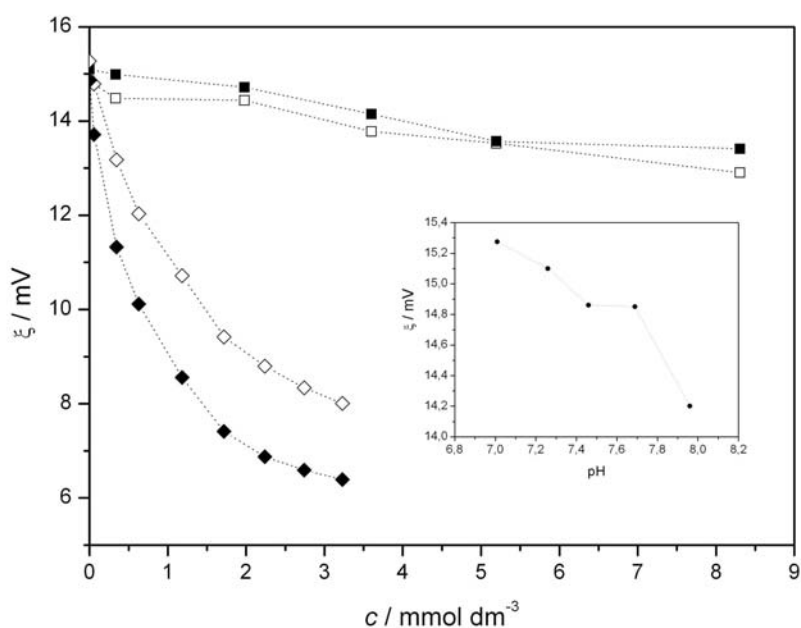


**Slika 43.** Difuzno-refleksijski UV/Vis spektri uzoraka romboedarskog kalcita izoliranih nakon eksperimenata rasta kristala pri različitim koncentracijama (A) SA:  $c(\text{SA})/\text{mmol dm}^{-3} = (\text{a}) 0; (\text{b}) 0,7; (\text{c}) 3,6; (\text{d}) 5,4$  i (B) N-Sal-Asp,  $c(\text{N-Sal-Asp})/\text{mmol dm}^{-3} = (\text{a}) 0; (\text{b}) 0,045; (\text{c}) 0,11; (\text{d}) 0,6$  i (e) 1,2. Spektri standarda, oko 1 % odgovarajućih salicilata mehaničko pomiješani s kalcitom, su prikazani točkastom linijom. Umetak u (B) pokazuje spektre uzoraka romboedarskog kalcita izoliranog nakon eksperimenata rasta kristala uz dodatak N-Sal-Asp i N-Sal-Glu,  $c = 0,6 \text{ mmol dm}^{-3}$ . Difuzno-refleksijski spektri su prikazani kao  $F(R)$ , Kubelka-Munk funkcije.

#### 5.4.1.4. ZETA POTENCIJAL

Mjerenja zeta ( $\zeta$ ) potencijala uzoraka kalcita su provedena kako bi dodatno provjerili predloženi mehanizam interakcija između odabranih derivata salicilne kiseline i kristala kalcita dobiven kinetičkim i adsorpcijskim mjerenjima. Slika 44. prikazuje zeta potencijale uzoraka kalcita suspendiranih u zasićenoj otopini pri  $\text{pH} = 7,38 \pm 0,27$ , izražene kao funkcije koncentracija pripadajućih salicilata (SA, 5-ASA, N-Sal-Asp i N-Sal-Glu). U sustavu bez dodatka salicilata je izmjereno zeta potencijal uzoraka kalcita iznosio,  $\zeta = 15,0 \pm 0,21 \text{ mV}$ , dok

se promjenom pH u rasponu  $7,0 < \text{pH} < 8,0$ , zeta potencijal malo smanjivao ( $15,0 \text{ mV} < \zeta < 14,2 \text{ mV}$ ). Treba naglasiti da je u tipičnom kinetičkom eksperimentu, maksimalna razlika pH vrijednosti iznosila 0,6 jedinica:  $\text{pH}_i = 7,6$ , dok je  $\text{pH}_{\text{eq}} = 7,0$ . Slične vrijednosti pozitivnih zeta potencijala za vodene suspenzije kalcita, u zatvorenim sustavima, bez izmjene  $\text{CO}_2$  s atmosferom te pri neutralnim pH vrijednostima su izvještene i od drugih autora.<sup>6,86,108</sup> Budući da je kalcit teško topljiva sol koja reagira s molekulama otapala (voda), potencijal-odredbene ionske vrste mogu biti ioni nastali protolitičkom disocijacijom molekula vode, konstitucijski ioni kristala ili pak ionske vrste nastale kao produkti asocijacije konstitucijskih iona s disociranim molekulama vode.<sup>6</sup> Pri tome su  $\text{Ca}^{2+}$  i  $\text{CO}_3^{2-}$  ioni glavni potencijal-odredbeni ioni, dok  $\text{H}^+$  i  $\text{OH}^-$  ioni također utječu na površinski potencijal mijenjajući raspodjelu ionskih vrsta cijelog sustava i/ili se adsorbiraju na površinu minerala. Sukladno tome, pri relativno niskoj koncentraciji  $\text{H}^+$  iona, kao što je to slučaj u ovim istraživanjima,  $\text{Ca}^{2+}$  ioni su odgovorni za pozitivne vrijednosti zeta potencijala kalcita. Međutim, u prisustvu disociranih organskih ionskih vrsta, poput SA, 5-ASA, N-Sal-Asp ili N-Sal-Glu, uočen je pomak vrijednosti zeta potencijala kalcita prema manje pozitivnim vrijednostima, što je posljedica elektrostatskih interakcija odgovarajućih anionskih vrsta salicilata s pozitivnim mjestima na međupovršini i/ili površini kalcita (slika 44.). Uočena tendencija smanjenja zeta potencijala uz dodatak SA i 5-ASA je značajno manja nego uz dodatak N-Sal-Asp i N-Sal-Glu. Uzrok uočenog učinka može se objasniti razlikom u intenzitetu interakcija između površine kalcita i specifične molekule salicilata, kao i razlikom u ukupnom naboju tih dviju skupina molekula (SA i 5-ASA, odnosno N-Sal-Asp i N-Sal-Glu). Naime, anioni N-Sal-Asp i N-Sal-Glu imaju dodatne negativne naboje nastale disocijacijom oba protona s dviju karboksilnih skupina na aminokiselinskom supstituentu (molekulske strukture salicilata su prikazane u tablici 1.), dok njihove odgovarajuće dvije karboksilne skupine tvore kelatne komplekse prstenaste strukture s kalcijevim ionom na površini kristala.<sup>39,51</sup>

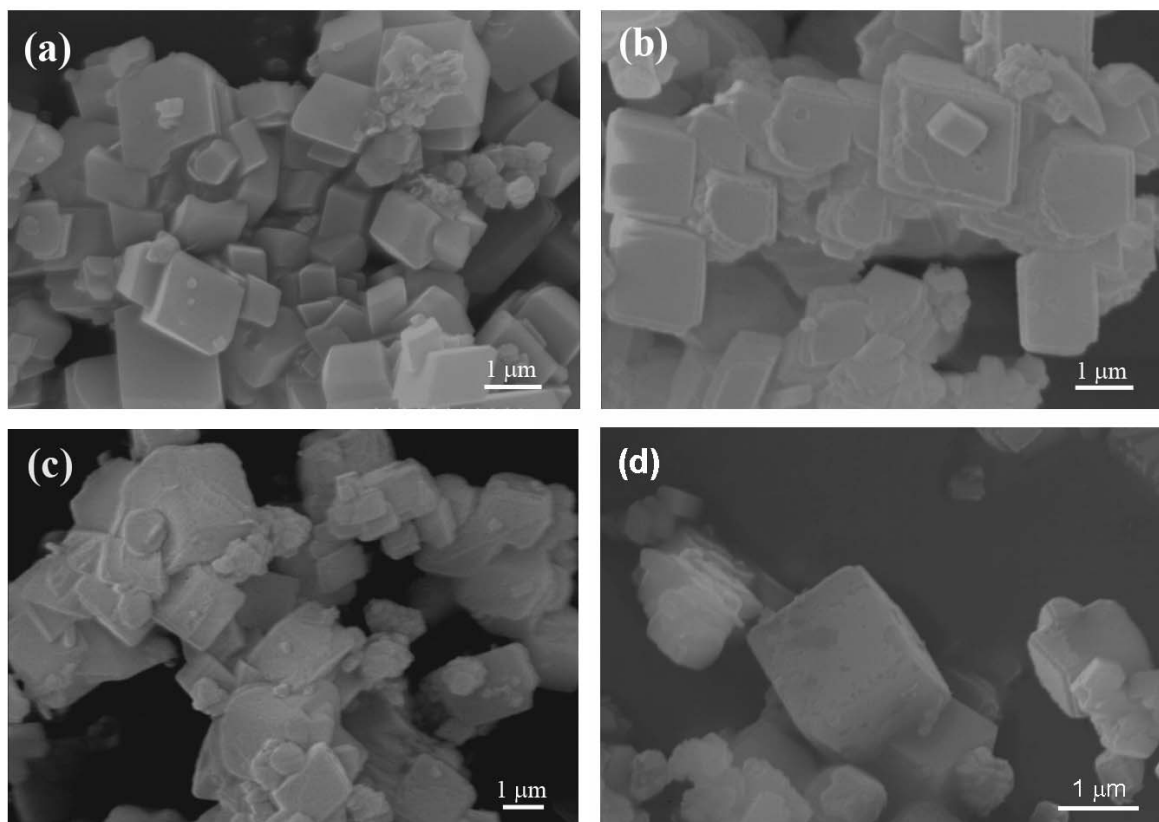


**Slika 44.** Zeta potencijal ( $\zeta$ ) uzoraka kristala kalcita romboedarske morfologije pri  $\text{pH} = 7,38 \pm 0,27$  i različitim koncentracijama SA (■), 5-ASA (□) N-Sal-Asp (◆) i N-Sal-Glu (◇). Umetak prikazuje vrijednosti zeta potencijala uzoraka romboedarskog kalcita, izražene kao funkcija pH, za sustave bez salicilata.

#### 5.4.1.5. MORFOLOGIJA

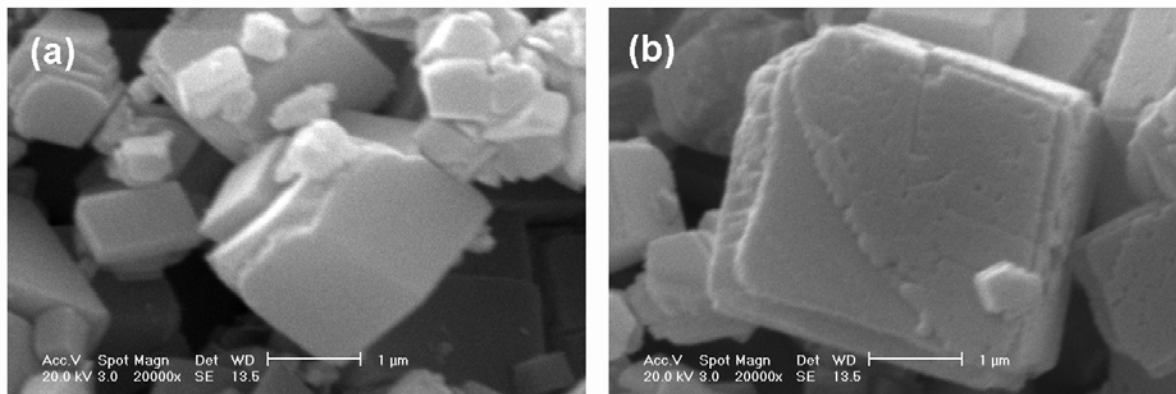
Morfološke promjene kristalnog sjemena romboedarskog kalcita, nastale uslijed rasta kristala uz dodatak, kao i bez dodatka odabranih salicilata, su promatrane pretražnim elektronskim mikroskopom i prikazane su na slici 45. i 46. Iz slike se može vidjeti da je kristalno sjeme kalcita relativno monodisperzno, s prosječnom duljinom brida kristala od otprilike  $1 \mu\text{m}$  te da kristali imaju dobro definirane romboedarske  $\{1\ 0\ 4\}$  plohe, s uniformno raspoređenim površinama i oštrim uglovima. Međutim, kristali kalcita izolirani nakon rasta u sustavima s odgovarajućim derivatima salicilne kiseline, jasno se razlikuju od kontrolnih uzoraka. Pri tome, promjene morfologija su najjače izražene za N-Sal-Asp sustave ( $c(\text{N-Sal-Asp}) = 0,4 \text{ mmol dm}^{-3}$ ) (slika 45.c). Novoizrasli slojevi su zaobljeni, nepravilnih i isprekidanih uglova, što ukazuje na pojavu novih kristalnih ploha, različitih od stabilnih  $\{1\ 0\ 4\}$ . Moguće je pretpostaviti da su nove površine najvjerojatnije specifično orijentirane stube izvorne  $\{1\ 0\ 4\}$  familije ploha.





**Slika 45.** Pretražne elektronske mikrofotografije uzoraka kristala romboedarskog kalcita korištenog kao kristalno sjeme (a), uzorci kalcita izolirani iz sustava uz dodatak  $0,8 \text{ mmol dm}^{-3}$  N-Sal-Glu (b) i uzorci kalcita izolirani iz sustava uz dodatak N-Sal-Asp pri različitim koncentracijama:  $c(\text{N-Sal-Asp}) = 0,4 \text{ mmol dm}^{-3}$  (c) i  $c(\text{N-Sal-Asp}) = 0,8 \text{ mmol dm}^{-3}$  (d).

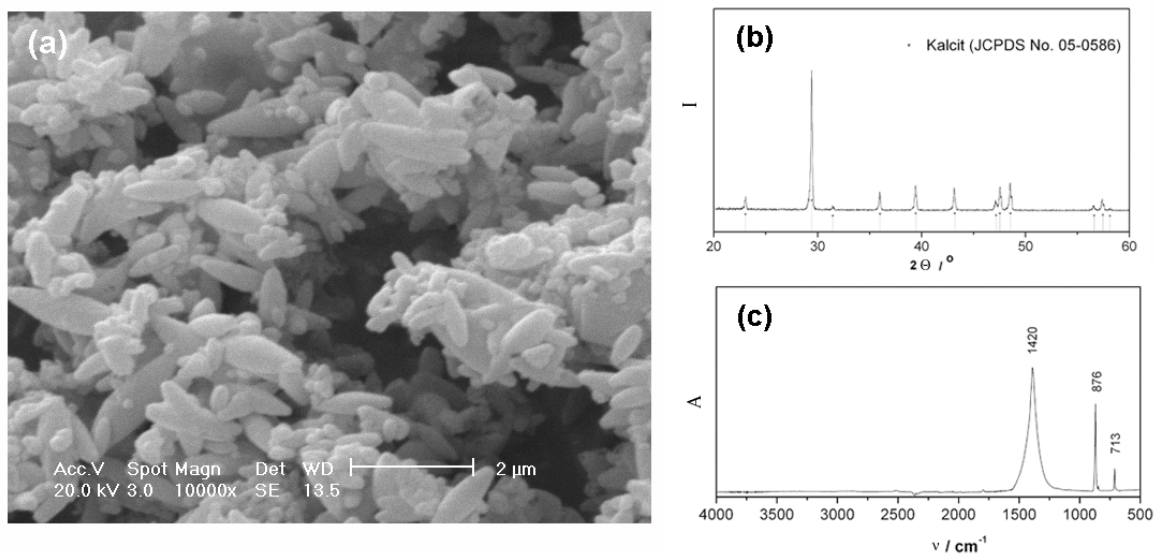
Također je uočeno da u SA sustavima do odgovarajućih morfoloških promjena dolazi tek pri znatno višim koncentracijama SA, kao što je prikazano na slici 46. Dobivene morfološke promjene su konzistentne sa zaključcima temeljenim na analizi kinetike rasta i primjenjenom modelu kristalnog rasta uz dodatak aditiva, koji pretpostavlja nastajanje pravilnih ravnih stuba u sustavima bez aditiva. Također, u sustavim uz dodatak aditiva, zbog adsorpcije molekula aditiva dolazi do smanjenja brzine rasta, što je posljedica onemogućenog napredovanja rastućih stuba i stvaranja nazubljenih i diskontinuiranih površina. Inhibicija rasta kristala je, logično, izraženija pri većim koncentracijama aditiva. U sustavu bez aditiva povećanje mase kristala kalcita, odnosno istaloženog kalcita, iznosi  $m_{\text{ppt}} = 59 \text{ mg}$ , dok u sustavima sa salicilatima masa istaloženog kalcita iznosi  $m_{\text{ppt}} = 38 \text{ mg}$ , odnosno  $m_{\text{ppt}} = 25 \text{ mg}$  ( $c(\text{N-Sal-Asp}) = 0,4$  i  $0,8 \text{ mmol dm}^{-3}$ ). Ukoliko se usporede spomenuti N-Sal-Asp sustavi različitih koncentracija može se uočiti da kristali pri manjoj koncentraciji N-Sal-Asp imaju više novo izraslih slojeva specifično orijentiranih stuba originalnih  $\{1\ 0\ 4\}$  familija ploha, s nepravilnim i nekontinuiranim rubovima (slika 45.c, d).



**Slika 46.** Pretražne elektronske mikrofotografije uzoraka kristala romboedarskog kalcita izoliranih iz modelnog sustava bez dodatka salicilata (a) i izoliranih iz sustava, uz dodatak  $7,2 \text{ mmol dm}^{-3}$  SA (b).

### 5.5.1. KRISTALI SKALENOEDARSKOG KALCITA

Utvrđeno je da se kristalno sjeme kalcijeva karbonata pripravljeno u taložnom sustavu  $\text{Ca(OH)}_2(\text{s})\text{-H}_2\text{O(l)}\text{-CO}_2(\text{g})$  pri konstantnoj koncentraciji ukupnog kalcija,  $c_{\text{tot}} = 17,0 \text{ mmol dm}^{-3}$  i konstantnoj temperaturi,  $\theta = 50 \text{ }^\circ\text{C}$  te stareno u kontaktu s matičnicom dva mjeseca, sastoji od kristala čistog kalcita pravilne skalenoedarske morfologije. Prosječna veličina tako pripremljenog kalcita iznosi  $1 \text{ } \mu\text{m}$ , a specifična je površina,  $s = 7,00 \pm 0,09 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ . Na slici 47.a je prikazana pretražna elektronska mikrofotografija kristalnog sjemena skalenoedarskog kalcita korištenog za inokulaciju prezasićene otopine kalcijeva karbonata. Rentgenski difraktogrami kristalnog sjemena skalenoedarskog kalcita (slika 47.b) odgovaraju isključivo kalcitu. Također, IR-spektroskopijom kristalnog sjemena, zabilježene su samo karakteristične apsorpcijske vrpce kalcita (slika 47.c).

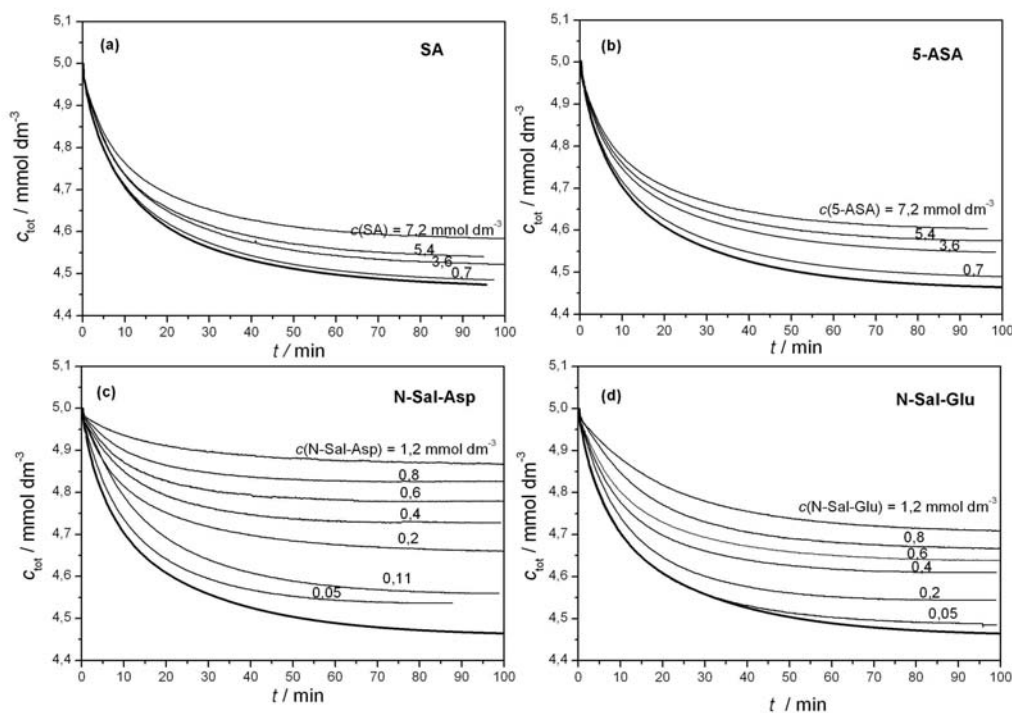


**Slika 47.** Pretražna elektronska mikrofotografija kristalnog sjemena skalenoedarskog kalcita korištenog za inokulaciju prezasićene otopine kalcijeva karbonata (a). Rentgenski difraktogrami kristalnog sjemena romboedarskog kalcita: difrakcijski maksimumi odgovaraju isključivo kalcitu (JCPDS 05-0586) (b). FT-IR spektar kristalnog sjemena skalenoedarskog kalcita (c).

### 5.5.1.1. KINETIKA RASTA KRISTALA

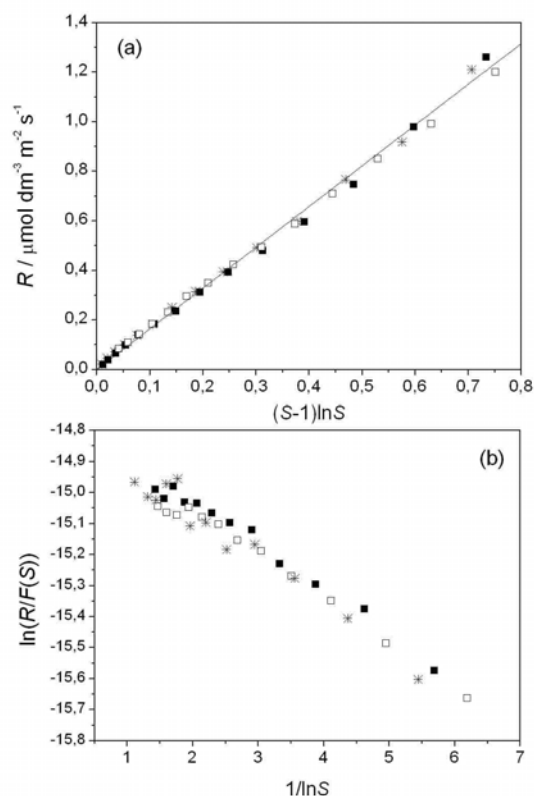
Rast kristala kalcita u modelnim sustavima, bez dodataka aditiva, kao i u sustavima sa salicilnom kiselinom i njenim derivatima, inicirani su dodatkom kristalnog sjemena kalcita skalenoedarske morfologije pri relativno niskoj početnoj prezasićenosti,  $S - I = 1,52$  te pri praktički neutralnom pH. Masena koncentracija kristalnog sjemena, korištena za inokulaciju prezasićene otopine je bila ista u svim pokusima.

Na slici 48. su prikazane tipične krivulje napredovanja rasta kristala kalcita, prikazane kao promjena ukupne koncentracije kalcija,  $c_{tot}$ , tijekom vremena, a dobivene u modelnim taložnim sustavima (podebljane linije), kao i uz dodatak različitih koncentracija SA, 5-ASA, N-Sal-Asp ili N-Sal-Glu. Vidljivo je da kalcit počinje rasti odmah nakon dodatka kristalnog sjemena kalcita, a iz nagiba krivulja se može uočiti da se, u usporedbi s modelnim sustavom, rast u sustavima s aditivima progresivno smanjuje s povećanjem koncentracije salicilata. U sustavima N-Sal-Asp i N-Sal-Glu dolazi do zaustavljanja rasta pri određenim, karakterističnim koncentracijama otopljenoga kalcija (tzv. koncentracijski plato), pri čemu se koncentracijski plato povisuje s povišenjem koncentracije N-Sal-Asp, odnosno N-Sal-Glu.



**Slika 48.** Tipične krivulje napredovanja kristalnog rasta kalcita skalenoedarske morfologije u sustavima pri različitim koncentracija SA, 5-ASA, N-Sal-Asp ili N-Sal-Glu. Modelni taložni sustavi, bez dodatka salicilata, su prikazani podebljanim linijama.

Kontrolni mehanizam rasta kristala skalenoedarskoga kalcita u taložnom sustavu (sustavu bez aditiva) pri odabranom području prezasićenosti određen je grafičkim testiranjem odgovarajućih kinetičkih modela,<sup>53,62</sup> pri čemu je brzina rasta kristala  $R = dc / (dt A)$  izražena kao funkcija relativne prezasićenosti,  $(S - 1)$ . Na slici 49. je prikazano grafičko testiranje: (a) mehanizma spiralnog rasta i (b) mehanizma rasta kontroliranog nukleacijom na površini; prikazani su podaci najmanje triju nezavisnih mjerenja. Dobivena linearna ovisnost brzine rasta o prezasićenosti, iskazane kao  $(S-1)\ln S$ , ukazuje da je pri postojećim uvjetima u sustavu, rast kristala kalcita kontroliran površinskim procesom, ugradnjom konstitucijskih iona u aktivna mjesta na spiralnoj dislokaciji.<sup>53,62</sup> Iz nagiba pravca, dobivene linearne ovisnosti, određena je vrijednost konstante brzine rasta kristala skalenoedarskog kalcita,  $k_s = 1,65 \pm 0,02 \mu\text{mol dm}^{-3} \text{ m}^{-2} \text{ s}^{-1}$ .



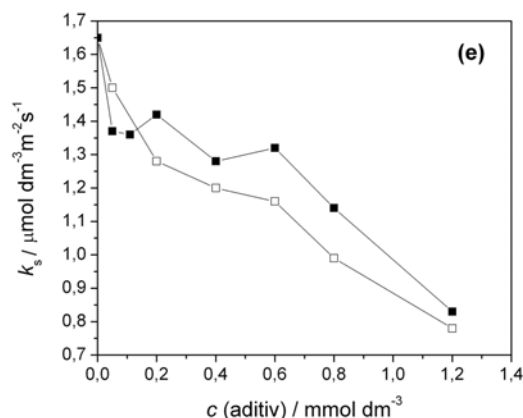
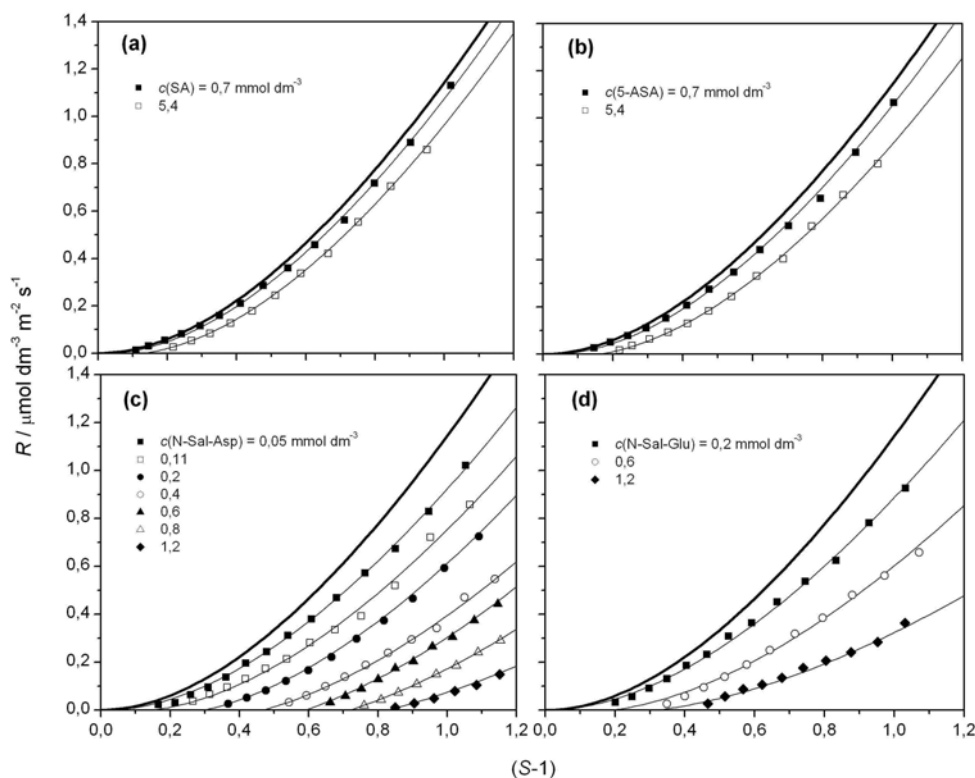
**Slika 49.** Grafičko testiranje mehanizma spiralnog rasta (a) i mehanizma površinske nukleacije (b) za rast kristala skalenoedarskog kalcita u modelnom taložnom sustavu (sustavu bez salicilata).

Usporedbom dobivene vrijednosti konstante brzine rasta skalenoedarskoga kalcita, s vrijednošću dobivenom za romboedarski kalcit, ( $k_s = 2,20 \pm 0,03 \mu\text{mol dm}^{-3} \text{m}^{-2} \text{s}^{-1}$ ) vidljiva je značajna razlika. Sporiji rast skalenoedarskoga kalcita pri identičnim eksperimentalnim uvjetima, može djelovati iznenađujuće, ako se ima na umu da stabilnije plohe, kao što je romboedarska, rastu sporije.<sup>109</sup> Međutim, brzina rasta pojedinih ploha ne ovisi samo o strukturnim svojstvima površine već i o uvjetima u otopini s kojom je ploha u doticaju.<sup>110</sup> Naime, ionske vrste koje se nalaze u otopini mogu se selektivno adsorbirati na plohe različite strukture i time ih stabilizirati. Tako u istraženom sustavu  $\text{CaCl}_2\text{-NaHCO}_3\text{-HCl}$  te pri praktički neutralnom pH, postoji veliki suvišak  $\text{Ca}^{2+}$  naspram  $\text{CO}_3^{2-}$  iona, a također postoji i značajna koncentracija  $\text{HCO}_3^-$  iona. U takvim uvjetima obje se dominantne ionske vrste značajnije adsorbiraju na blago polarne skalenoedarske površine (za razliku, romboedarske su plohe nepolarne) stabiliziraju ih i usporavaju rast. U prilog ovim zaključcima idu i rezultati istraživanja nekih drugih autora koji su pokazali da nekonstitucijske, inertne, ionske vrste prisutne u otopini, poput  $\text{HCO}_3^-$  i  $\text{OH}^-$  mogu utjecati na brzinu rasta kalcita i nastajanje novih ploha, različitih od najstabilnije romboedarske (1 0 4).<sup>110</sup> Dapače, pokazano je da i suvišak

konstitucijskih iona,  $\text{Ca}^{2+}$  ili  $\text{CO}_3^{2-}$ , može stabilizirati pojedine plohe te je tako uočen baš razvoj skalenoedarskih ploha tijekom taloženja u procesu karbonatizacije  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  u uvjetima visokog pH i velikog suviška  $\text{Ca}^{2+}$ .<sup>17</sup> Stabilizacija polarnih površina uz dodatak inertnoga elektrolita je također uočena tijekom procesa otapanja minerala, poput npr. kalcita uz dodatak  $\text{F}^-$ ,<sup>110</sup> ili otapanja barita uz dodatak različitih elektrolita.<sup>111</sup>

Kako bi se istražio mehanizam i doseg interakcija između odabranih modelnih molekula aditiva i skalenoedarskog kalcita, brzine rasta kristala,  $R = dc / (dt A)$ , su korelirane s korigiranim vrijednostima prezasićenosti, kao i koncentracijama salicilata. Slika 50. prikazuje brzine rasta za različite derivate salicilata različitih koncentracija, prikazane kao funkcija relativne prezasićenosti. Za usporedbu, prikazane su i brzine rasta kalcita dobivene u sustavima bez aditiva (označene podebljanom linijom). U sustavu s N-Sal-Glu, a naročito N-Sal-Asp, inhibicija je značajnije izražena u odnosu na SA ili 5-ASA sustave, pri istim koncentracijama aditiva. Uistinu, smanjenje brzina rasta u SA ili 5-ASA sustavima je zanemarivo te je, stoga, procjena kinetičkih parametara prilično nepouzdana. Također se može uočiti da su različite koncentracije N-Sal-Asp i N-Sal-Glu uzrokovale prestanak rasta skalenoedarskoga kalcita (mrtve zone rasta) pri vrijednostima kritičnih prezasićenosti,  $S^*$ , koje su dobro definirane. Budući da je utvrđeno da se u modelnom sustavu rast zbiva na stubama spiralne dislokacije, za opis brzine rasta izražene kao funkcija reducirane (kritične) prezasićenosti u prisustvu aditiva, korišten je izraz opisan jednadžbom  $(100)^{8,70,71}$ . Na slici 50. su prikazane tako izračunate modelne krivulje, provučene kroz eksperimentalne točke. Dobivene vrijednosti kinetičkih parametara,  $S^*$  i  $k_s$ , izračunatih metodom optimiranja, su prikazani u tablici 7., te se može uočiti da kritična prezasićenost kontinuirano raste s povišenjem koncentracije aditiva, a da je utjecajem N-Sal-Asp na  $S^*$  izraženiji. Također, porast koncentracija N-Sal-Asp i N-Sal-Glu u taložnim sustavima uzrokuje pad vrijednosti konstanti brzina,  $k_s$ .

U usporedbi s kinetičkim rezultatima dobivenim s romboedarskim kalcitom, pri identičnim uvjetima, može se uočiti značajnija inhibicija rasta skalenoedarskog kalcita, izražena sa značajno višim vrijednostima  $S^*$  te većim padom vrijednosti  $k_s$ , u prisustvu N-Sal-Asp i N-Sal-Glu. Relativna razlika inhibicijskog djelovanja romboedarskog ili skalenoedarskog kalcita izraženija je za N-Sal-Glu sustave.

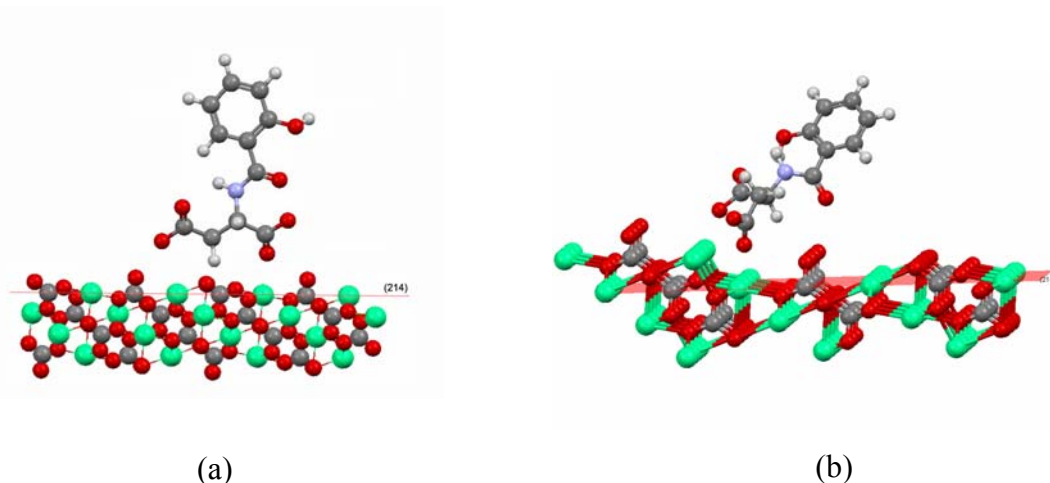


**Slika 50.** Prikaz brzine rasta kristala skalenoedarskog kalcita kao funkcije relativne prezasićenosti pri različitim koncentracijama SA (a), 5-ASA (b), N-Sal-Asp (c) i N-Sal-Glu (d). Krivulje koje opisuju podatke su dobivene prema jednadžbi (100). Modelni sustavi bez aditiva su prikazani podebljnim linijama. Vrijednosti konstanti brzine rasta kalcita,  $k_s$ , dobivene za N-Sal-Asp (■) i N-Sal-Glu (□) sustave su prikazane kao funkcije koncentracija aditiva (e).

Dobiveni kinetički parametri ukazuju da N-Sal-Asp, odnosno N-Sal-Glu ostvaruju snažnije međudjelovanje sa skalenoedarskim kalcitom u usporedbi s romboedarskim kalcitom, pri čemu se molekule funkcionalnih derivata salicilne kiseline preferirano adsorbiraju uzduž rubova stuba, iako je teorijski moguća i učinkovita adsorpcija na plohama (terasama)  $\{2\ 1\ 4\}$  površina. Pretpostavka je da funkcionalne karboksilne skupine pokazuju znatno jaču interakciju s kalcijevim ionom na rubu stepenica, no i mjesta na površini  $\{2\ 1\ 4\}$  ploha kalcita su također aktivna za adsorpciju.

**Tablica 7.** Kinetički parametri (kritične prezasićenosti,  $S^*$  i konstanta brzine,  $k_s$ ) dobiveni za rast kristala skalenoedarskog kalcita u prisustvu različitih koncentracija N-Sal-Asp i N-Sal-Glu.

	$c / \text{mmol dm}^{-3}$	$S^*$	$k_s / \mu\text{mol dm}^{-3} \text{m}^{-2} \text{s}^{-1}$
<b>N-Sal-Asp</b>	0,05	1,02	1,37
	0,11	1,15	1,36
	0,2	1,30	1,42
	0,4	1,47	1,28
	0,6	1,59	1,32
	0,8	1,72	1,14
	1,2	1,83	0,83
<b>N-Sal-Glu</b>	0,2	1,01	1,28
	0,4	1,07	1,20
	0,6	1,19	1,16
	0,8	1,24	0,99
	1,2	1,32	0,78

**Slika 51.** Model interakcije između N-Sal-Asp s površinom skalenoedarskog kalcita. Moguća aktivna mjesta adsorpcije su kalcijeva mjesta na plohi (a) i uz rub stuba (b).

Naime, izražene i dobro definirane vrijednosti kritičnih prezasićenosti ukazuju da su nakon njihove adsorpcije molekule N-Sal-Asp i N-Sal-Glu pokretne i lako difundiraju po površini te se vežu na rubove stuba, blokirajući pri tome ugradnju konstitucijskih iona kristala u aktivna mjesta rasta.<sup>70</sup> Također, znatni pad vrijednosti konstanti  $k_s$  povezan s povećanjem koncentracija N-Sal-Asp ili N-Sal-Glu, ukazuje da je adsorpcija na terase {2 1 4} ploha najvjerojatnije pretežito elektrostatskog karaktera. Slika 51. prikazuje predloženi model interakcije između N-Sal-Asp s površinom skalenoedarskog kalcita, pri čemu su moguća aktivna mjesta adsorpcije, kalcijeva mjesta na površini te uz rub stuba. Svakom kalcijevom ionu na poziciji ruba stuba ( $>Ca$ ) nedostaju tri kemijske veze s kisikom karbonata, što rezultira nezasićenom koordinacijom i parcijalnim nabojem,  $z = 1^+$ , koji se ispoljava na



praznom mjestu iznad površinskog Ca atoma. Kalciju na površini izražene skalenoedarske  $\{2\ 1\ 4\}$  ispoljene plohe nedostaju dvije veze s kisikom i naboj je  $z = 2/3^+$  te su stoga takva mjesta na površini terasa također podobna za adsorpciju salicilata. Na taj način molekule salicilata svojom koordinacijom mogu stabilizirati reaktivnije skalenoedarske plohe, za razliku od prilično inertne romboedarske. Za razliku,  $\{1\ 0\ 4\}$  struktura površine svoje nezasićene koordinacije pretežito stabilizira adsorpcijom molekula vode, kao što je pokazano visoko-rezolucijskim tehnikama i metodama atomističkog modeliranja.<sup>4,6,32,38,45</sup> U razmatranje uočenih razlika u inhibicijskom djelovanju na različite kalcitne plohe, također treba uzeti u obzir činjenicu da skalenoedarska  $\{2\ 1\ 4\}$  ploha ima znatno manju gustoću kalcijevih iona na površini te stoga iskazuje bolje stereokemijsko slaganje s relativno velikim razmakom karboksilnih skupina N-Sal-Asp i N-Sal-Glu molekula. Ova je pretpostavka u skladu s rezultatima Manna i sur.<sup>44</sup> koji su ukazali na moguću interakciju Asp preko dva kalcijeva iona na površini  $\{1\ 1\ 0\}$  prizmatskog kalcita s dvije karboksilne skupina te posljedičnu stabilizaciju te površine.

Slika 52. prikazuje smanjenje brzine rasta skalenoedarskoga kalcita za različite vrijednosti relativnih prezasićenosti ( $R/R_0$ ), kao funkcije različitih koncentracija SA, 5-ASA, N-Sal-Asp ili N-Sal-Glu ( $R$  je brzina rasta sustava uz dodatak aditiva, a  $R_0$  je brzina rasta u modelnom sustavu, pri identičnim prezasićenostima). Krivulje provučene kroz eksperimentalne točke su dobivene ugađanjem parametara matematičkog modela Kubota-Mullina, adsorpcijske konstante,  $K_{ad}$  i djelotvornost aditiva,  $\alpha$ , (jednadžba (101)), za odgovarajući niz podataka. Tako dobivene vrijednosti  $K_{ad}$  (tablica 7.) su korištene za potvrdu mehanizma interakcija odgovarajućih salicilata s površinom kalcita, uspoređujući ih s rezultatima dobivenih adsorpcijskim mjerenjima. Izračunate, relativno niske, vrijednosti  $K_{ad}$  za SA ili 5-ASA ukazuju na njihov slabi afinitet za adsorpcijska mjesta na površini skalenoedarskog kalcita, što je također pronađeno i u slučaju romboedarskoga kalcita. Opažanja su upotpunjena s izračunatim vrijednostima čimbenika djelotvornosti aditiva,  $\alpha$ , za SA i 5-ASA (slika 52., umetci), koji iznose manje od 1. Naime, sukladno primjenjenom modelu, smanjen no ne i potpuno spriječen rast kristala kalcita uz dodatak relativno visokih koncentracija SA i 5-ASA, kao i relativno niske dobivene vrijednosti  $K_{ad}$  ukazuje na njihovu slabu, nespecifičnu interakciju s površinom kalcita, najvjerojatnije elektrostatskoga karaktera. Uzrok takve slabe i nespecifične interakcije s površinama kalcita, kako romboedarskom, tako i skalenoedarskom, se može objasniti molekulskom strukturom SA i 5-ASA (molekulske

strukture salicilata su prikazane u tablici 1.) koje imaju hidroksilnu skupinu u  $\beta$  položaju te stoga intramolekularna vodikova veza s karboksilnom skupinom sprečava koordinativne interakcije s kalcijevim ionima na površini kristala.

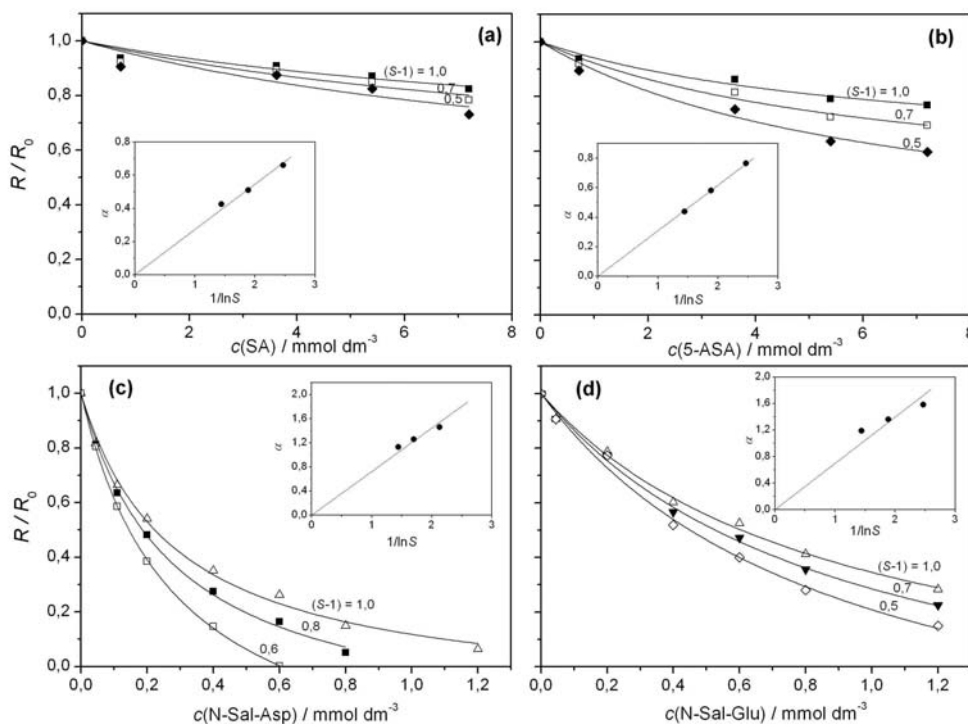
**Tablica 8.** Termodinamički parametri adsorpcije salicilata na površinu skalenoedarskog kalcita dobiveni iz podataka kinetike rasta kristala i podataka ravnotežne adsorpcije.  $L$  je udaljenost između aktivnih mjesta adsorpcije, a  $l$  je udaljenost između adsorbiranih molekula. Za usporedbu,  $L$  i  $l$  su dodatno prikazani kao funkcija prosječne veličine jedinica rasta kalcita ( $a = 0,450 \text{ nm}^{101}$ ).

	Rast kristala			Adsorpcija	
	<sup>a</sup> $K_{\text{ad}} / \text{dm}^3 \text{ mol}^{-1}$	$L / (\text{nm})$	<sup>c</sup> $l / \text{nm}$	<sup>b</sup> $K_{\text{ad}} / \text{dm}^3 \text{ mol}^{-1}$	<sup>b</sup> $\Gamma_{\text{m}} / \mu\text{mol m}^{-2}$
SA	$89 \pm 50$	3,2 ( $\equiv 7 \cdot a$ )	18,6 ( $\equiv 41 \cdot a$ )	$284 \pm 88$	$0,523 \pm 0,07$
5-ASA	$150 \pm 33$	2,8 ( $\equiv 6 \cdot a$ )	16,4 ( $\equiv 36 \cdot a$ )	$284 \pm 88$	$0,523 \pm 0,07$
N-Sal-Glu	$1093 \pm 23$	1,25 ( $\equiv 3 \cdot a$ )	1,9 ( $\equiv 4 \cdot a$ )	$849 \pm 209$	$1,015 \pm 0,09$
N-Sal-Asp	$3564 \pm 55$	1,2 ( $\equiv 3 \cdot a$ )	1,5 ( $\equiv 3 \cdot a$ )	$2698 \pm 602$	$1,125 \pm 0,06$

<sup>a</sup> Srednje vrijednosti  $\pm$  standardne devijacije najmanje triju određivanja.

<sup>b</sup> Vrijednosti  $\pm$  standardne pogreške dobivene ugađanjem metodom optimiranja.

<sup>c</sup> Vrijednosti su dane za koncentraciju aditiva  $c = 1,2 \text{ mmol dm}^{-3}$ .



**Slika 52.** Prikaz relativne brzine rasta kristalnog skalenoedarskoga kalcita kao funkcije koncentracija salicilata: SA (a), 5-ASA (b), N-Sal-Asp (c) i N-Sal-Glu (d) pri različitim prezasićenostima. Krivulje su dobivene prema jednadžbi (102). Umeci pokazuju faktor djelotvornosti aditiva izražen kao funkcija recipročne prezasićenosti. Prikazani pravci su dobiveni prema jednadžbi (104).

Suprotno tome, znatno veće vrijednosti  $K_{ad}$  za N-Sal-Asp i N-Sal-Glu ukazuju na njihov jači afinitet za adsorpcijska mjesta na površini skalenoedarskog kalcita, koji je naročito izražena za N-Sal-Asp. Uspoređujući te vrijednosti s vrijednostima dobivenim za romboedarski kalcit, može se uočiti gotovo dvostruko veća vrijednost za  $K_{ad}(\text{N-Sal-Asp})$ . Izračunate vrijednosti djelotvornosti aditiva,  $\alpha(\text{N-Sal-Asp})$  i  $\alpha(\text{N-Sal-Glu})$  su veće od 1 i smanjuju se s povećanjem prezasićenosti (slika 52., umetci), što ukazuje na postojanje velikog broja aktivnih adsorpcijskih mjesta. Također to ukazuje da je udaljenost između adsorbiranih molekula manja od veličine kritičnog površinskog nukleusa pri danim prezasićenostima.<sup>8,72</sup> Usporedbom s podacima za  $\alpha$  romboedarskoga kalcita, značajnija razlika je uočljiva za N-Sal-Glu sustave. Naime, za skalenoedarski kalcit dobivene su znatno više vrijednosti  $\alpha(\text{N-Sal-Glu})$ , što ukazuje na snažniju, specifičnu koordinaciju N-Sal-Glu sa skalenoedarskim kalcitom.

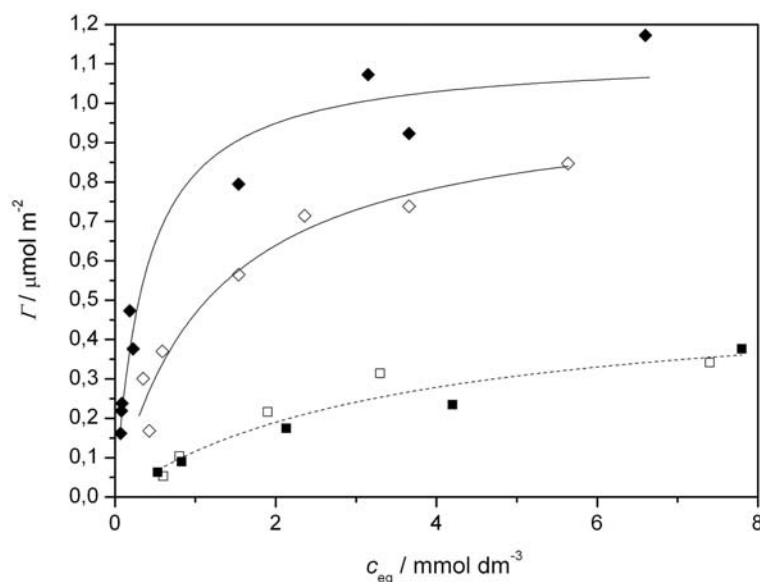
Koristeći dobivene kinetičke podatke za čimbenik djelotvornosti aditiva,  $\alpha$ , te uzevši u obzir da se djelotvornost aditiva pri danim uvjetima rasta (pri konstantnoj prezasićenosti i temperaturi) može izraziti polumjerom kritičnog površinskog nukleusa, procijenjene su vrijednosti prosječne udaljenosti između aktivnih mjesta adsorpcije, smještenih uzduž uglova stuba,  $L$  (jedandžbe 103 i 104). U tu je svrhu, vrijednost faktora djelotvornosti aditiva, prikazana kao funkcija recipročne prezasićenosti,  $1/\ln S$ , (slika 52., umetci). Iz prikaza je vidljivo da se  $\alpha$  povećava linearno s  $1/\ln S$ , uz nagib koji iznosi  $\gamma a^2/k_B T v L$ . Uzevši u obzir poznate vrijednosti površinske energije i veličine iona kalcija i karbonata,  $\gamma$  i  $a$  ( $\gamma = 35,4$  pJ m<sup>-1</sup> i  $a = 0,450$  nm)<sup>101</sup> dobivene su realne prosječna udaljenost između aktivnih mjesta adsorpcije,  $L$ , prikazane u tablici 7. kao višekratnici dimenzija iona kalcija i karbonata. Naime, minimalne vrijednosti bi trebale približno odgovarati vrijednosti prosječne veličine konstitucijskih iona kalcita,  $a$ , no realno je da budu i veće.

### 5.5.1.2. ADSORPCIJA

Ravnotežna adsorpcijska mjerenja u sustavima skalenoedarski kalcit / salicilati su provedena kako bi se dodatno istražio mehanizam i doseg njihovih interakcija. Slika 53. prikazuje površinsku koncentraciju adsorbata (SA, 5-ASA, N-Sal-Asp ili N-Sal-Glu),  $\Gamma$ , na skalenoedarskom kalcitu izraženu kao funkcija ravnotežne koncentracije adsorbata u otopini,  $c_{eq}$ , u sustavu zasićene otopine kalcita pri  $pH = 7,40 \pm 0,24$ . Oblik izoterma je tipičan za Langmuirov model adsorpcije. Analiza adsorpcijskih podataka primjenom jednadžbe (105) omogućuje istovremeno određivanje vrijednosti adsorpcijske konstante,  $K_{ad}$ , kao i maksimalnog dosega adsorpcije izraženog kao površinska koncentracija u zasićenju,  $\Gamma_m$ . Navedene vrijednosti su prikazane u tablici 8. te se može uočiti kako su  $\Gamma_m$  vrijednosti za SA, 5-ASA ( $\Gamma_m = 0,523 \mu\text{mol dm}^{-3}$ ) niže u usporedbi s  $\Gamma_m$  za N-Sal-Asp i N-Sal-Glu ( $1,015 \mu\text{mol dm}^{-3} < \Gamma_m < 1,125 \mu\text{mol dm}^{-3}$ ). Dobiveni rezultati za  $\Gamma_m$  (N-Sal-Asp > N-Sal-Glu > SA/5-ASA) su sukladni s rezultatima drugih autora, u kojima je struktura karboksilnih kiselina korelirana s njihovom mogućnošću stvaranja kelatnih kompleksa s površinom kalcita.<sup>39,44,51</sup> Za razliku od N-Sal-Asp i N-Sal-Glu, slaba adsorpcija u slučaju SA i 5-ASA najvjerojatnije je uzrokovana hidroksilnom skupinom u  $\beta$  položaju, tako da intramolekularna vodikova veza s karboksilnom skupinom sprečava stvaranja površinskog kompleksa kelatne strukture. Stoga se može pretpostaviti da su SA i 5-ASA molekule najvjerojatnije adsorbirane elektrostatski na površinu kalcita: na isti zaključak ukazuju i kinetički rezultati. Ako se rezultati adsorpcijskih mjerenja usporede s mjerenjima u sustavu romboedarskog kalcita, rađenih pri identičnim uvjetima, vidljivo je da ne postoji značajna razlika u maksimalnom dosegu adsorpcije SA i 5-ASA. Međutim, maksimalni doseg adsorpcije aminokiselinskih derivata salicilne kiseline na skalenoedarski kalcit je znatno veći. Rezultati za aminokiselinske derivate naizgled iznenađuju, ako se ima na umu da je gustoća kalcijevih mjesta romboedarske {1 0 4} strukture površine veća od skalenoedarskih {2 1 4} ploha. Dobiveni rezultati u skladu su s rezultatima kinetičkih mjerenja te ukazuje na znatno aktivnija adsorpcijska mjesta na skalenoedarskim {2 1 4} plohama: razlog izraženijoj aktivnosti skalenoedara vjerojatno jesu nezasićene koordinacije kalcijevih iona, koje su veće upravo za skalenoedarske površine.

Također treba napomenuti da su vrijednosti  $\Gamma_m$  relativno niske, kao i u slučaju romboedarskog kalcita, što ukazuje na izostanak formiranja monosloja te potpunu prekrivenost površine. Na temelju dobivenih rezultata, te pretpostavivši paralelnu orijentaciju

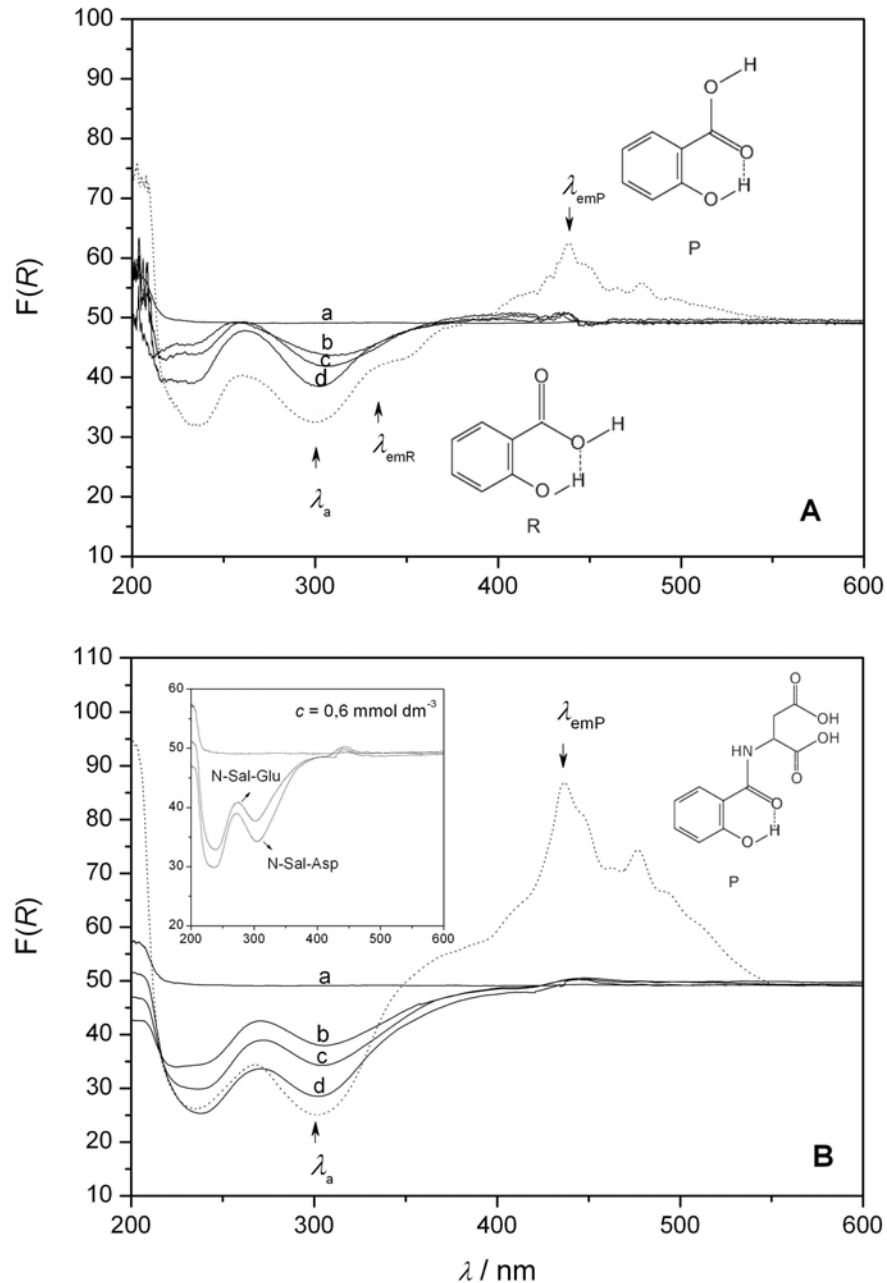
molekula N-Sal-Asp i N-Sal-Glu (jedna molekula zauzima površinu od  $0,7 \text{ nm}^2$ ) u odnosu na površinu kalcita, izračunato je da samo približno 48 %, odnosno 43 % površine prekriveno s N-Sal-Asp, odnosno N-Sal-Glu.



**Slika 53.** Adsorpcija SA ( $\blacksquare$ ), 5-ASA ( $\square$ ), N-Sal-Asp ( $\blacklozenge$ ) i N-Sal-Glu ( $\diamond$ ) na kalcit skalenoedarske morfologije u sustavu zasićene otopine kalcita pri  $\text{pH} = 7,40 \pm 0,24$ . Ovisnost površinske koncentracije adsorbata,  $\Gamma$ , o ravnotežnoj koncentraciji adsorbata u otopini,  $c_{eq}$ . Krivulje koje opisuju podatke su dobivene prema Langmuirovoj izotermi, jednadžba (105).

### 5.5.1.3. DIFUZNA REFLEKSIJSKA SPEKTROSKOPIJA

Prisutnost SA i njenih derivata (5-ASA, N-Sal-Asp i N-Sal-Glu) na površini skalenoedarskoga kalcita je direktno potvrđena DR-UV/Vis spektroskopijom uzoraka izoliranih nakon eksperimenata rasta. Slika 54. pokazuje snimljene tipične DR-UV/Vis spektre suhih uzoraka skalenoedarskoga kalcita, koji su bili u kontaktu s otopinama različitih koncentracija SA (spektar A) i N-Sal-Asp (spektar B). Također, prikazani su i spektri uzoraka kalcita koji su mehanički pomiješani s 1 % praškaste SA ili N-Sal-Asp (točkasta linija) koji su korišteni kao referentni uzorci. Prikazani spektri iskazuju UV apsorpcijske vrpce s maksimumom pri otprilike,  $\lambda_a = 303 \text{ nm}$ , karakteristične za protonirani fenol: uočeni je batokromni pomak posljedica interakcije molekula salicilata s površinom krute faze.



**Slika 54.** Difuzno-refleksijski UV/Vis spektri uzoraka skalenoedarskog kalcita izoliranih nakon eksperimenata rasta kristala pri različitim koncentracijama (A) SA:  $c(\text{SA})/\text{mmol dm}^{-3} = (\text{a}) 0; (\text{b}) 0,7; (\text{c}) 3,6; (\text{d}) 7,2$  i (B) N-Sal-Asp,  $c(\text{N-Sal-Asp})/\text{mmol dm}^{-3} = (\text{a}) 0; (\text{b}) 0,11; (\text{c}) 0,6$  i (d) 1,2. Spektri standarda, oko 1 % odgovarajućih salicilata mehanički pomješani s kalcitom, su prikazani točkastom linijom. Umetak u (B) pokazuje spektre uzoraka romboedarskog kalcita izoliranih nakon eksperimenata rasta kristala u prisustvu N-Sal-Asp i N-Sal-Glu,  $c = 0,6 \text{ mmol dm}^{-3}$ . Difuzno-refleksijski spektri su prikazani kao  $F(R)$ , Kubelka-Munk funkcija.

Slično kao i u slučaju romboedarskoga kalcita, evidentno je povećanje apsorbancije pri  $\lambda_a = 303 \text{ nm}$  za SA i N-Sal-Asp uzorke izolirane iz sustava odgovarajućih viših početnih koncentracija salicilata, što nedvojbeno ukazuje na izraženiju adsorpciju na površine kalcita. Uspoređujući spektre uzoraka kalcit/N-Sal-Asp i kalcit/N-Sal-Glu, dobivenih iz sustava istih koncentracija aditiva (slika 54., umetak;  $c(\text{salicilata}) = 0,6 \text{ mmol dm}^{-3}$ ), kalcit/N-Sal-Asp

sustav pokazuje izraženiju apsorbciju, što pak odgovara jačoj adsorpciji tog derivata. Međutim, također se može uočiti da je spomenuta razlika znatno manja u usporedbi sa spektrima uzoraka romboedarskoga kalcita (slika 43.) Ova opažanja su sukladna rezultatima kinetičkih i adsorpcijskih mjerenja, koja ukazuju na snažnije interakcije Asp i Glu derivata s kristalima skalenoedarskoga kalcita, a koja je pak najizraženija za N-Sal-Asp.

Iako prikazani Kubelka-Munk difuzno-refleksijski spektri nisu prikladni za kvantitativnu analizu, moguće je uočiti da su vrijednosti apsorbcija pri  $\lambda_a = 303$  nm za skalenoedarske uzorke srazmjerno više u usporedbi s apsorbcijama za romboedarski kalcit, pripremljen u sustavima istih koncentracija salicilata. Međutim, dobivene vrijednosti se ne mogu jednoznačno korelirati s dosegom adsorpcije, zbog toga što mogu ukazivati i na višu koncentraciju salicilata po masi uzorka, koja je pak posljedica značajno veće specifične površine skalenoedarskoga kalcita u odnosu na romboedarski ( $s(\text{romboedri}) = 2,2 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ ,  $s(\text{skalenoedri}) = 7,0 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ ).

DR spektri mehanički pomiješanih uzoraka kalcit/SA ili kalcit/N-Sal-Asp, korišteni kao standardi, uz karakterističnu apsorpcijsku vrpce salicilata ( $\lambda_a = 299$  nm) pokazuju i izražene florescencijske vrpce s maksimumima oko  $\lambda_{emR} = 330$  nm i  $\lambda_{emR} = 440$  nm. Izostanak, odnosno značajno prigušenje florescencijskih vrpce kod uzoraka kalcita, koji su bili u kontaktu s otopinama salicilata, ukazuje na interakciju molekula salicilata s površinom, odnosno njihovu adsorbciju na površinu.<sup>106,107</sup>

#### 5.5.1.4. ZETA POTENCIJAL

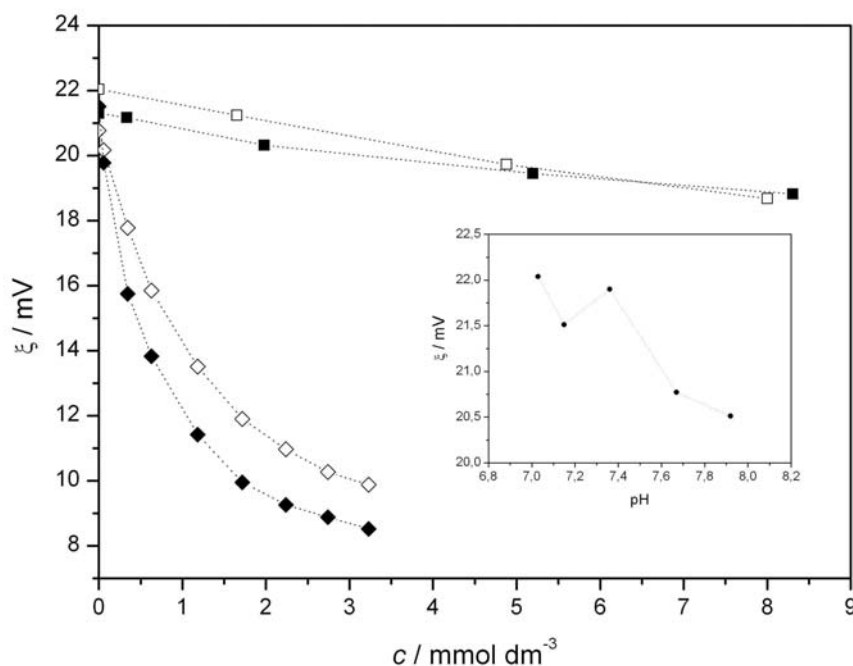
Mjerenja zeta ( $\zeta$ ) potencijala uzoraka skalenoedarskoga kalcita su provedena kako bi se dodatno potkrijepio predloženi mehanizam interakcija s odabranim derivatima salicilne kiseline, dobiven iz kinetičkim i adsorpcijskim mjerenjima. Slika 55. prikazuje zeta potencijale uzoraka skalenoedarskoga kalcita suspendiranih u zasićenoj otopini kalcita, pri pH =  $7,30 \pm 0,28$ , kao funkcije koncentracija pripadajućih derivata (SA, 5-ASA, N-Sal-Asp i N-Sal-Glu). Zeta potencijal skalenoedarskoga kalcita, bez dodatka aditiva te pri pH = 7,30 je iznosio,  $\zeta = 21,4 \pm 0,57$  mV. Na slici je također prikazana i ovisnost zeta potencijala o pH u sustavima bez aditiva: promjenom pH u rasponu  $7,0 < \text{pH} < 8,0$ , zeta potencijal se mijenja u rasponu,  $22,1 \text{ mV} < \zeta < 20,5 \text{ mV}$ . Svakako treba naglasiti da je u tipičnom kinetičkom eksperimentu maksimalna razlika pH vrijednosti iznosila 0,6 jedinica:  $\text{pH}_i = 7,6$ ;  $\text{pH}_{eq} = 7,0$ . Slične, pozitivne, vrijednosti zeta potencijala za vodene suspenzije kalcita, u zatvorenim

sustavima bez izmjene CO<sub>2</sub> s atmosferom te pri približno neutralnom pH također su uočene od drugih autora.<sup>6,86,108</sup>

Usporedbom vrijednosti zeta potencijala za skalenoedarski ( $\zeta = 21,4 \pm 0,57$  mV) i romboedarski kalcit ( $\zeta = 15,0 \pm 0,21$  mV), mogu se uočiti značajne razlike. Pri tome se više vrijednosti za skalenoedarski kalcit mogu objasniti različitom strukturom površine kalcita dviju morfoloških modifikacija. Naime, skalenoedarske plohe kalcita su nestabilnije, s većom površinskom energijom (kalcijevi i karbonatni ioni na površini su reaktivniji i posjeduju veći naboj) te se stabiliziraju adsorpcijom iona iz otopine. S obzirom da pri primijenjenim uvjetima u otopini u sustavu CaCl<sub>2</sub>-NaHCO<sub>3</sub>-HCl te pri pH  $\approx 7$ , Ca<sup>2+</sup> ioni predstavljaju dominantnu ionsku vrstu, izraženija je njihova adsorpcija na skalenoedarske plohe, što se odražava kao viša vrijednost zeta potencijala skalenoedarskoga kalcita.

Uz dodatak disociranih organskih ionskih vrsta, poput SA, 5-ASA, N-Sal-Asp ili N-Sal-Glu, uočeno je sniženje vrijednosti zeta potencijala, kao posljedica elektrostatskih interakcija odgovarajućih anionskih vrsta salicilata s pozitivnim mjestima na međupovršini i/ili površini kalcita (slika 55.). Tendencija smanjenja zeta potencijala u prisustvu SA i 5-ASA je značajno manja nego u prisustvu N-Sal-Asp i N-Sal-Glu, što je slično kao i u sustavima romboedarskoga kalcita. Niže vrijednosti za N-Sal-Asp i N-Sal-Glu mogu se objasniti time što njihovi anioni imaju dvije deprotonirane karboksilne skupine na aminokiselinskom supstituentu (višak negativnoga naboja) te mogućnošću stvaranja kelatnog kompleksa s kalcijevim ionom na površini kristala (čvršće vezanje na površinu).<sup>39,51</sup>





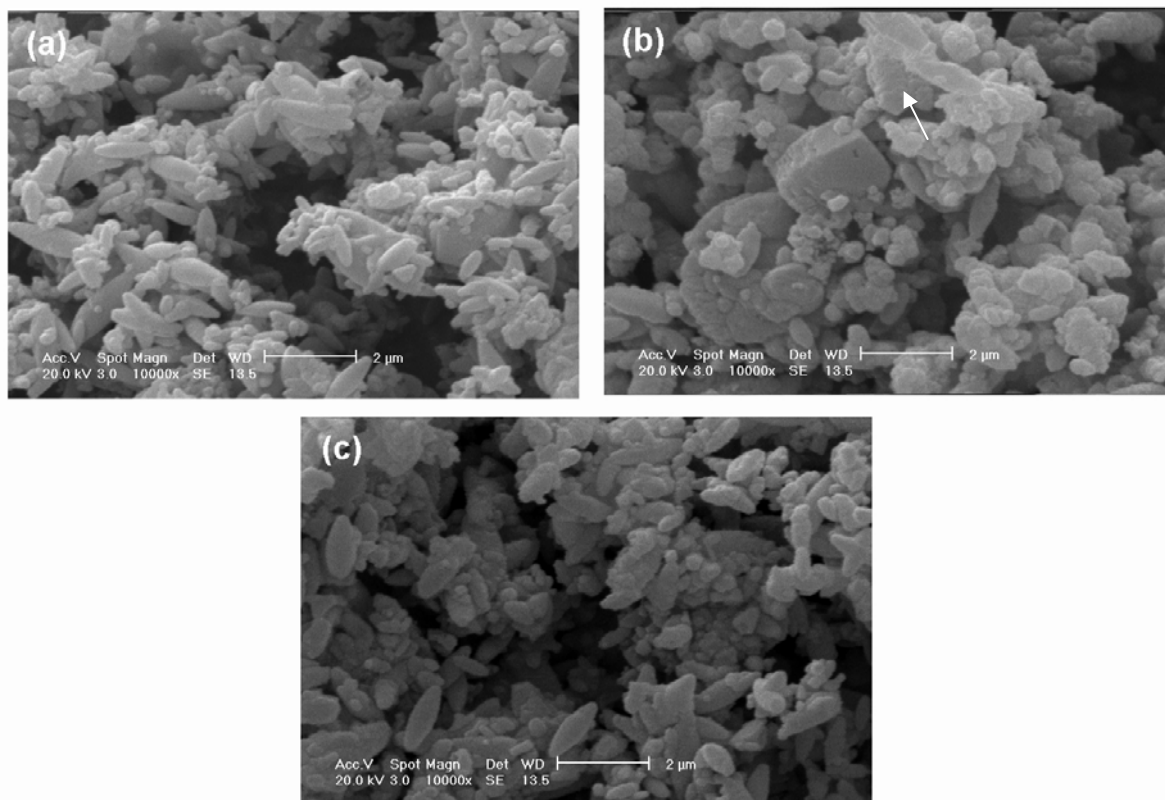
**Slika 55.** Zeta potencijal ( $\zeta$ ) uzoraka kristala kalcita skalenoedarske morfologije pri  $\text{pH} = 7,30 \pm 0,28$  i različitim koncentracijama SA (■), 5-ASA (□) N-Sal-Asp (◆) i N-Sal-Glu (◇). Umetak prikazuje zeta potencijal uzoraka skalenoedarskog kalcita izražen kao funkciju pH za sustave bez salicilata.

### 5.5.1.5. MORFOLOGIJA

Morfološke promjene kristalnog sjemena skalenoedarskog kalcita, nastale uslijed rasta kristala uz dodatak derivata salicilne kiseline su promatrane pretražnim elektronskim mikroskopom i prikazane su na slikama 56. i 57. Moguće je vidjeti da je kristalno sjeme skalenoedarskoga kalcita prilično monodisperzno, s prosječnom duljinom kristala od  $1 \mu\text{m}$ . Kristali su kompaktni ali djelomično izduženi, što je tipično za skalenoedarske  $\{2\ 1\ 4\}$  plohe oštarih vrhova. Na kristalima skalenoedarskoga kalcita, izoliranim iz modelnih sustava (bez aditiva) nakon rasta, pojavljuju se nove kristalne plohe, različite od originalnih  $\{2\ 1\ 4\}$  (slika 56.b). Može se uočiti pojava stepenastih i paralelnih  $\{1\ 0\ 4\}$  ploha, dobro definiranih i oštarih rubova, koje prekrivaju i nadrastaju prvobitno skalenoedarsku površinu (detalji naglašeni strelicom na slici 56.b).

Promjene morfologije kristala skalenoedarskoga kalcita izoliranog nakon rasta u sustavu koji je sadržavao derivate salicilne kiseline još su izraženije. Na slici 56.c prikazani su uzorci kalcita izolirani iz sustava koji je sadržavao  $7,2 \text{ mmol dm}^{-3}$  SA te je vidljivo da zadržavaju osnovni skalenoedarski oblik, uz pojavu ponešto zadebljanih kristala zaobljenih

rubova i vrhova. Naime, zbog sporijega rasta kristala u sustavima s aditivima, skalenoedarske su plohe stabilizirane molekulama aditiva, rastu sporije i time dominiraju u konačno izraslom obliku.

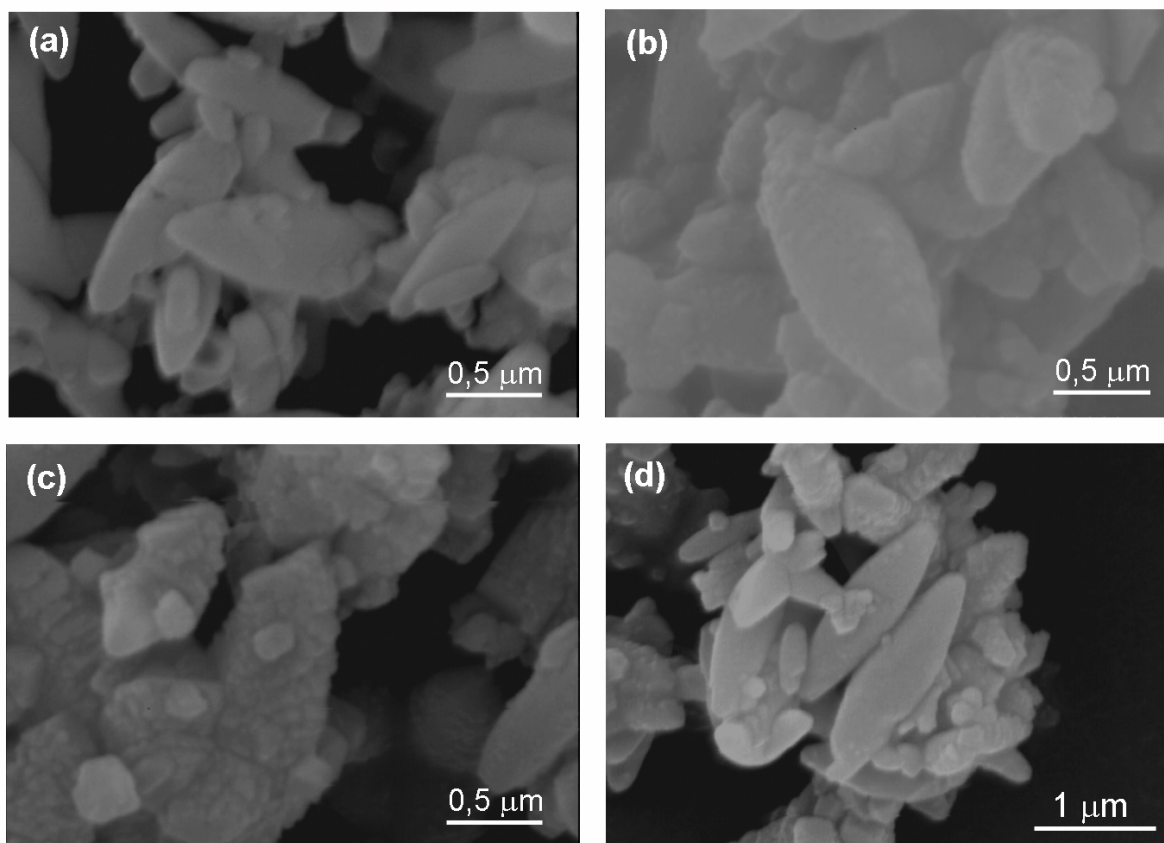


**Slika 56.** Pretražne elektronske mikrofotografije uzoraka kristala skalenoedarskog kalcita korištenog kao kristalno sjeme (a) te uzorci skalenoedarskoga kalcita izolirani nakon rasta iz modelnoga sustava, bez dodatka aditiva (b). Kristali izolirani iz sustava uz dodatak  $7,2 \text{ mmol dm}^{-3}$  SA (c).

Ponešto drukčiji i još izraženiji utjecaj na promjenu morfologije iskazuju uzorci kalcita izolirani iz sustava Asp i Glu derivata salicilne kiseline, prikazani na slici 57. Osim što zadržavaju skalenoedarske  $\{2\ 1\ 4\}$  plohe, vjerojatno stabilizirane molekulama N-Sal-Asp i N-Sal-Glu, također se može uočiti pojava malih novo izraslih otoka, s nedefiniranim, zaobljenim i isprekidanim uglovima. Uočene morfološke promjene su konzistentne sa zaključcima temeljenim na analizi kinetike rasta i primjenjenom modelu rasta uz dodatak aditiva. Naime, model predlaže nastajanje pravilnih ravnih ploha i stuba u sustavima bez aditiva, dok adsorpcija molekula aditiva smanjuje brzinu rasta, blokirajući napredovanje rastućih stuba, što pak uzrokuje stvaranje nazubljenih i diskontinuiranih površina.

Uspoređujući morfologije skalenoedarskih kristala nadržalih pri različitim koncentracijama aditiva, treba imati na umu da je inhibicija rasta izraženija pri višim koncentracijama. Tako na primjer, u sustavu bez aditiva povećanje mase kalcita iznosi

$m_{\text{ppt}} = 59$  mg, dok u sustavima,  $c(\text{N-Sal-Glu}) = 0,4$  i  $0,8$   $\text{mmol dm}^{-3}$  masa istaloženog kalcita iznosi  $m_{\text{ppt}} = 48$  mg, odnosno  $m_{\text{ppt}} = 35$  mg. Ukoliko se usporede morfologije N-Sal-Glu sustava pri spomenutim koncentracijama (slika 56.c, d) može se uočiti da kristali pri nižoj koncentraciji N-Sal-Glu imaju izraženije novoizrasle slojeve nepravilno definiranih otoka na izvorno skalenoedarskoj površini, dok pri većoj koncentraciji aditiva ne dolazi do značajnog rasta na kristalnom sjemenu te time kristali zadržavaju privobitni oblik.



**Slika 57.** Pretražne elektronske mikrofotografije uzoraka kristala skalenoedarskog kalcita korištenog kao kristalno sjeme (a), uzorci kalcita izolirani iz sustava uz dodatak  $0,8$   $\text{mmol dm}^{-3}$  N-Sal-Asp (b) i uzorci kalcita izolirani iz sustava uz dodatak N-Sal-Glu pri različitim koncentracijama:  $c(\text{N-Sal-Glu}) = 0,4$   $\text{mmol dm}^{-3}$  (c) i  $c(\text{N-Sal-Glu}) = 0,8$   $\text{mmol dm}^{-3}$  (d).

## **6. ZAKLJUČAK**

Razrađen je postupak pripreme čistog, monodisperznog i dobro definiranog kalcita u taložnom sustavu  $\text{Ca(OH)}_2(\text{s})\text{-H}_2\text{O}(\text{l})\text{-CO}_2(\text{g})$ . Pripravljen je kalcit različitih karakterističnih morfologija (romboedarski, prizmatski, skalenoedarski, lančasti agregati) sustavnim variranjem niza čimbenika, poput temperature, prezasićenosti, protoka plinske smjese, brzine miješanja, masene koncentracije  $\text{Ca(OH)}_2$  suspenzije. Primjenom statističkih tehnika planiranja pokusa odabran je minimalni broj eksperimenata potreban za karakterizaciju i optimiranje postupka pripreme. Na taj način ispitan je utjecaj uvjeta pripreme na morfologiju i pripadajuću specifičnu površinu kalcita kao i  $\text{CO}_2$  konverziju. Fizičko-kemijska svojstva pripravljenog kalcita korelirana su s termodinamičkim i hidrodinamičkim uvjetima pripreme. Rezultati višestruke linearne regresijske analize ukazali su da temperatura i prezasićenost značajno utječe na morfološka svojstva dobivenog kalcita, dok na konverziju  $\text{CO}_2$  u kalcijev karbonat primarno utječe brzina miješanja, prezasićenost i protok plinske smjese.

Pokazano je da stearinska kiselina ostvaruje jaku interakciju s kalcitom uz formiranje monosloja na površini. Zaključeno je da minimalna koncentracija stearinske kiseline potrebne za formiranje monosloja ovisi o strukturi površine kalcita. Površinska koncentracija pri ostvarenom monosloju stearata je veća za kalcit s ispoljenom romboedarskom  $\{1\ 0\ 4\}$  površinom nego za kalcit s ispoljenom skalenoedarskom  $\{2\ 1\ 4\}$  površinom. Pokazano je, da je niža površinska koncentracija za skalenoedarski kalcit posljedica manje gustoće kalcijevih iona na  $\{2\ 1\ 4\}$  površini u odnosu na  $\{1\ 0\ 4\}$  površinu. Dobiveni rezultati doprinose općim spoznajama o temeljnim interakcijama malih organskih kiselina s kalcitom različitih morfologija jer ukazuju da na njih značajno utječe struktura površine kristala kalcita. Rezultati su i od praktične važnosti za pripravu kalcita različitih morfologija hidrofobnih svojstava.

Istražena je mogućnost primjene kalcijeva karbonata kao mineralnog nosača lijekova s kontroliranom isporukom aktivnih farmaceutskih tvari, pri čemu su salicilna kiselina i 5-aminosalicilna kiselina SA i 5-ASA, bile izabrane kao relativno jednostavne modelne molekule. Određen je maksimalni doseg adsorpcije salicilne kiseline i njenih funkcionalnih derivata te je koreliran sa strukturom površine čvrste faze. Utvrđeno je da SA i 5-ASA ostvaruju slabu nespecifičnu interakciju s površinom kalcita. Uvođenjem substituenata asparaginske i glutaminske kiseline kao vezivnih posrednika značajno je pospješena adsorpcija odgovarajućih derivata, pri čemu N-Sal-Asp pokazuje najveći afinitet za površinu kalcita. Također je pokazano da funkcionalni derivati salicilne kiseline ne pokrivaju cijelu površinu kalcita već se preferirano adsorbiraju na specifična mjesta na površini.

Istražena je kinetika rasta kristala, iniciranog dodatkom kristalnog sjemena kalcita dobro definirane romboedarske i skalenoedarske strukture, pri relativno niskim početnim prezasićenostima,  $S = 2,5$  te praktički neutralnom pH. Utvrđeno je da se rast kalcita zbiva na spiralnoj dislokaciji te da je integracija konstitucijskih iona u kristalnu rešetku najsporiji proces. Brzina rasta skalenoedarskog kalcita je manja od romboedarskog.

Pokazano je da je interpretacijom detaljnih kinetička mjerenja, dodatno poduprtih akustoforetskim, spektroskopskim i adsorpcijskim mjernim tehnikama ostvaren bitan napredak u istraživanju interakcija malih organskih kiselina s kalcitom različite morfologije.

Istražena su djelovanja salicilne kiseline, 5-amino salcilne kiseline, *N*-saliciloil-*L*-asparaginske kiseline i *N*-saliciloil-*L*-glutaminske kiseline na kinetiku rasta kristalnog sjemena romboedarskog i skalenoedarskog kalcita. Na osnovi izračunatih kinetičkih podataka rasta kristala uz dodatak modelnih organskih molekula, te njihovom usporedbom s teorijskim modelima, određeni su mehanizmi interakcija između kalcita različite strukture površine i odgovarajućih modelnih molekula. Pokazano je da se funkcionalni derivati salicilne kiseline preferirano adsorbiraju na specifična mjesta na površini kristala, poput rubova i uglova stuba i inhibiraju kristalni rast, pri čemu *N*-saliciloil-*L*-asparaginska kiselina ima najizraženiji utjecaj. Također su izračunati parametri adsorpcije poput adsorpcijske konstante, udaljenosti aktivnih mjesta adsorpcije i udaljenosti između adsorbiranih molekula. Zaključeno je da mehanizam i doseg interakcija funkcionalnih derivata salicilne kiseline ovisi o strukturi površine kalcita. Derivati salicilne kiseline ostvaruju jaču interakciju sa skalenoedarskim kalcitom u odnosu na romboedarski kalcit. Veći afinitet za adsorpcijska mjesta na površini skalenoedarskog kalcita je objašnjen većom reaktivnošću kalcijevih iona na  $\{2\ 1\ 4\}$  površini, kao i boljim strukturnim slaganjem kalcijevih iona s karboksilnim funkcionalnim skupinama.

Ostvareni rezultati doprinose boljem razumijevanju mehanizma temeljnih interakcija između karboksilnih funkcionalnih skupina i kristala kalcita različite strukture površine te stoga predstavljaju značajan doprinos mogućem praktičnom korištenju takovih sustava za kontroliranu isporuku aktivnih farmaceutskih tvari.

## **7. LITERATURNÁ VRELA**

1. C. Wang, C. He, Z. Tong, X. Liu, B. Ren, F. Zeng, *Int. J. Pharm.* **308** (2006) 160.
2. Y. Ueno, H. Futagawa, Y. Takagai, A. Ueno, Y. Mizushima, *J. Controlled Release* **103** (2005) 93.
3. P. Fenter, N.C. Sturchio, *Geochim. Cosmochim. Acta* **63** (1999) 3145.
4. P. Fenter, P. Geissbühler, E. DiMasi, G. Srajer, L. B. Sorensen, N.C. Sturchio, *Geochim. Cosmochim. Acta* **64** (2000) 1221.
5. M. Wolthers, L. Charlet, P. Van Cappellen, *Am. J. Sci.*, **308** (2008) 905.
6. F. Heberling, T. P. J. Lützenkirchen, P. Eng, M. A. Denecke, D. Bosbach, *J. Colloid Interface Sci.* **354** (2011) 843.
7. N. H. de Leeuw, T G. Cooper, *Cryst. Growth Des.* **4** (2004) 123.
8. K. Sangwal, *Additives and Crystallization Processes: From Fundamentals to Applications*; John Willey & Sons, Chichester, 2007.
9. M. Fujiwara, K. Shiokawa, K. Morigaki, Y. Zhu, Y. Nakahara, *Chem. Eng. J.* **137**(2008) 14.
10. D. Ogomi, T. Serizawa, M. Akashi, *J. Controlled Release*, **103** (2005) 315.
11. K. Gopal, Z. Lu, M. M. de Villiers, Y. Lvov, *J. Phys. Chem. B*, **110** (2006) 2471.
12. G. B. Sukhorukov, D. V. Volodkin, A. M. Gu, A. I. Petrov, *J. Mater. Chem.* **14** (2004), 2073.
13. A. I. Petrov, D. V. Volodkin, G. B. Sukhorukov, *Biotechnol. Prog.* **21** (2005), 918.
14. D. V. Volodkin, N. I. Larionova, G. B. Sukhorukov, *Biomacromolecules* **5** (2004), 1962.
15. Y. Jin, W. Liu, J. Wang, J. Fang, H. Gao, *Colloids Surf. A* **342** (2009), 40.
16. M. Kitamura, *J. Cryst. Growth* **237-239** (2002) 2205.
17. J. García-Carmona, J. Gómez-Morales, R. Rodríguez-Clemente, *J. Colloid Interface Sci.*, **261** (2003) 434.
18. J. García-Carmona, J. Gómez-Morales, J. Fraile-Sáinz and R. Rodríguez-Clemente, *Powder Technol.* **130** (2003), 307.
19. Lj. Brečević, D. Kralj, *Croat. Chem. Acta* **80** (2007) 467.
20. F. C. Meldrum, H. Cölfen, *Chem Rev.* **108** (2008) 4332.
21. E. N. Caspi, B. Pokroy, P. L. Lee, J. P. Quintana, E. Zolotoyabko, *Acta Crystallogr. B* **61** (2005) 129.
22. Lj. Brečević, V. Nöthig - Laslo, D. Kralj, S. Popović, *J. Chem. Soc., Faraday Trans.* **92** (1996) 1017 - 1022.
23. S. R. Kamhi, *Acta Crystallogr.* **16** (1963) 770.



24. J. R. Clarkson, T. J. Price, C. J. Adams, *J. Chem. Soc., Faraday Trans.* **88** (1992) 243.
25. D. Kralj, Lj. Brečević, J. Kontrec, *J. Cryst. Growth* **177** (1997) 248.
26. W. Borchardt-Ott, *Kristallographie - Eine Einführung für Naturwissenschaftler*, Heidelberg, Springer-Verlag, 2009.
27. R. M. Hazen, *Chiral crystal faces of common rock-forming minerals*, u G. Palyi, C. Zucchi, L. Caglioti (ur.) *Progress in Biological Chirality*. Elsevier, Oxford, 2004, 137-151.
28. J. W. Morse, R. S. Arvidson, A. Lüttge, *Chem. Rev.*, **107** (2007) 342.
29. R. L. Sass, R. Vidale, J. Donohue, *Acta Crystallogr.* **10** (1957) 567.
30. M. Okrusch, M. Siegfried, *Mineralogie*, Heidelberg, SpringerVerlag, 2009.
31. H. Churchill, H. Teng, R. M. Hazen, *Am. Miner.* **89** (2004) 1048.
32. S. L. S. Stipp, *Geochim. Cosmochim. Acta* **63** (1999) 3121.
33. O. S. Pokrovsky, J. A. Mielczyrski, O. Barres, J. Schott, *Langmuir* **16** (2000) 2677.
34. Pokrovsky, O. S., Mielczyrski, J. A., *Surface speciation of Dolomite and Calcite in Aqueous Solutions*, iz: *Encyclopedia of Surfaces and Colloid Science*, Marcel Dekker, New York, 2002.
35. L. Madsen, *Surface Charge of Calcite*, *Encyclopedia of Surface and Colloid Science*, Marcel Dekker, New York, 2002.
36. Stipp, S. L., Eggleston, C. M., Nielsen, B. S., *Geochim. Cosmochim Acta*, **58** (1994) 3023.
37. Van Cappellen, P., Charlet, L., Stumm, W., Wersin, P., *Geochim. Cosmochim Acta*, **57** (1993) 3505.
38. P. Geissbuhler, P. Fenter, E. Dimasi, G. Srajer, L. Sorensen, N. Sturchio, *Surface Science*, **573** (2004) 191.
39. C. Geffroy, A. Foissy, J. Persello, B. Cabane, *J. Colloid Interface Sci.* **211** (1999) 45.
40. E. Papirer, J. Schultz, C. Turchi, *Eur. Polym. J.* **20** (1984) 1155.
41. M. A. Osman, U.W. Suter, *Chem. Mater.* **14** (2002) 4408.
42. E. Fekete, B. Pukanszky, A. Toth, I. Bertoti, *J. Colloid Interface Sci.* **135** (1990) 200.
43. M. M. Thomas, J. A. Clouse, J. M. Longo, *Chem. Geology* **109** (1993), 201.
44. S. Mann, J. M. Didymus, N. P. Sanderson, B. R. Heywood, E. J. A. Samper, *J. Chem. Soc., Faraday Trans.* **86** (1990) 1873.
45. C. A. Orme, A. Noy, A. Wierzbicki, M. T. McBride, M. Grantham, H. H. Teng, P. M. Dove, J. J. DeYoreo, *Nature* **411** (2001) 775.

46. S. Elhadj, E. A. Salter, A. Wierzbicki, J. J. De Yoreo, N. Han, P. M. Dove, *Cryst. Growth Des.* **6** (2006), 197.
47. R. M. Hazen, *Am. Miner.* **91** (2006) 1715.
48. A. Asthagiri, R. M. Hazen, *Molecular Simulation* **33** (2007) 343.
49. M. M. Reddy, A. R. Hoch, *J. Colloid Interface Sci.* **235** (2001) 365.
50. N. Wada, K. Kanamura, T. Umegaki, *J. Colloid Interface Sci.* **233** (2001), 65-72.
51. K.-J. Westin, A. C. Rasmuson, *J. Colloid Interface Sci.* **282** (2005) 359.
52. B. Njegić-Džakula, Lj. Brečević, G. Falini, D. Kralj, *Cryst. Growth Des.* **9** (2009) (5) 2425.
53. Lj., Brečević, D. Kralj, *Kinetics and Mechanisms of Crystal Growth in Aqueous Systems*, u N. Kallay (ur.) *Interfacial Dynamics*, Surfactant Science Series, Vol. 88, Marcel Dekker, New York, 2000, 435-474.
54. A. E. Nielsen, *Croat. Chem. Acta* **42** (1970) 319.
55. C. W. Davies, *Ion Association*, Butterworths, London, 1962, str. 41.
56. R. A. Robinson, R. H. Stokes, *Electrolyte Solutions*, 2 izd., Butterworths, London, 1959, str. 468 – 552.
57. A. E. Nielsen, *Precipitation: Formation, Coprecipitation and Aging*, u: I. M. Kolthoff, P. J. Elving, (ur.), *Treatise on Analytical Chemistry*, 2. izd., Wiley, New York, 1983, str. 269 - 347.
58. P. Bennema, *J. Cryst. Growth* **24/25** (1974) 76 - 83.
59. A. E. Nielsen, *Kinetics of Precipitation*, Pergamon Press, Oxford, 1964.
60. Lj. Brečević, H. Füredi-Milhofer, u: J. W. Mullin, (ur.), *Industrial Crystallization*, Plenum Publ. Co., New York, 1976, str. 277 - 284.
61. A. E. Nielsen, *Croat. Chem. Acta* **53** (1980) 255 - 279.
62. A. E. Nielsen, J. M. Toft, *J. Cryst. Growth* **67** (1984) 278 - 288.
63. A. E. Nielsen, *J. Cryst. Growth* **67** (1984) 289 - 310.
64. O. Söhnel, J. Garside, *Precipitation: Basic Principles and Industrial Applications*, Butterworth-Heinemann, Oxford, 1992.
65. W. Ostwald, u: W. Engelmann (ur.), *Grundriss der Allgemeinen Chemie*, Leipzig, 1899, str. 6.
66. W. J. Dunning, u: A. L. Smith (ur.), *Particle Growth in Suspensions*, Academic Press, London, 1973, str. 3 - 28.
67. P. T. Cardew, R. J. Davey, *Proc. Roy. Soc. London A* **398** (1985) 415 - 428.

68. N. Cabrera, D. A. Vermilyea, u: R. H. Doremus, B. W. Roberts, D. Turnbull (ur.), *Growth and Perfection of Crystals*, Wiley, New York, 1958, str. 393 – 408.
69. B. Simon, R. Boistelle, *J. Cryst. Growth* **52** (1981) 779 - 788.
70. K. Sangwal, *J. Cryst. Growth* **203** (1999) 197.
71. N. Kubota, M. Yokota, J. W. Mullin, *J. Cryst. Growth* **182** (1997) 86.
72. N. Kubota, J. W. Mullin, *J. Cryst. Growth* **152** (1995) 203.
73. N. Kubota, H. Otsuka, N. Doki, M. Yokota, A. Sato, *J. Cryst. Growth* **220** (2000) 135.
74. L. Addadi, Z. Berkovitch-Yellin, I. Weissbuch, J. Van Mil, L. J. W. Shimon, M. Lahav, L. Leiserowitz *Angew. Chem., Int. Ed.* **24** (1985) 466.
75. G. M. van Rosmalen, M. C. van der Leeden, *Cryst. Res. Technol.* **17** (1982) 627 - 638.
76. D. C. Montgomery, *Design and Analysis of Experiments*, John Wiley & Sons., New York, 1997.
77. G. Box, W. G. Hunter, J. S. Hunter, *Statistics for Experimenters*, John Wiley & Sons., New York, 1978.
78. S. Dowdy, S. Wearden, D. Chilko, *Statistics for Research*, John Wiley & Sons., New Jersey, 2004.
79. M. Ukrainczyk, *Hrvatski časopis za prehrambenu tehnologiju, biotehnologiju i nutricionizam* **5** (2010) 96.
80. L. Trutna, P. Spagon, E. del Castillo, T. Moore, S. Hartley, A. Hurwitz, *IST/SEMATECH (2003) e-Handbook of Statistical Methods - Process Improvement*. Dostupno na: <http://www.itl.nist.gov/div898/handbook/>.
81. H. N. S. Wiechers, P. Sturrock, G. V. R. Maras, *Water Research* **9** (1975) 835.
82. E. Tombacz, *Adsorption from electrolyte solution*, u J. Toth (ur.) *Adsorption - Theory, Modeling and Analysis*, Marcel Dekker, New York, 2002.
83. W. Stumm, *Chemistry of the Solid-Water Interface*, Wiley, New York, 1992.
84. W. D. Thompson, G. P. Pownall, *J. Colloid Interface Sci.* **131** (1989) 74.
85. A. Pierre, J. M. Lamarche, R. Marcier, A. Foissy, *J. Dispersion Sci. Technol.* **11** (1990) 611.
86. R. Eriksson, J. Merta, J. B. Rosenholm, *J. Colloid Interface Sci.* **313** (2007) 184.
87. N. Vdović, D. Kralj, *Colloids Surf. A* **161** (2000) 499.
88. E. Chibowski, L. Hotysz, A. Szczes, *Colloids Surf. A* **222** (2003) 41.
89. M. Ukrainczyk, M. Gredičak, I. Jerić, D. Kralj, *J. Colloid Interface Sci.* **365** (2012) 296.
90. M. Ukrainczyk, J. Kontrec, V. Babić-Ivančić, Lj. Brečević, D. Kralj, *Powder Technol.* **171** (2007) 192.

91. M. Ukrainczyk, J. Kontrec, D. Kralj, *J. Colloid Interface Sci.* **329** (2009) 89.
92. A. E. Martel, R. M. Smith, *Critical Stability Constants, Other Organic Ligands, vol. 3*, Plenum Press, New York, 1977.
93. N. Zerrouk, J. M. G. Dorado, P. Arnaud, C. Chemtob, *Int. J. Pharm.*, **171** (1998) 19.
94. E. Pretsch, P. Bühlmann, M. Badertscher, *Structural Determination of Organic Compounds: Tables of Spectral Data*, Springer-Verlag, Berlin Heidelberg, 2009, 401-420.
95. L. N. Plummer, E. Busenberg, *Geochim. Cosmochim. Acta* **46** (1982) 1011.
96. R. M. Garrels, M. E. Thompson, *Am. J. Sci.* **260** (1962) 57.
97. F. A. Andersen, Lj. Brečević, *Acta Chem. Scand.* **45** (1991) 1018.
98. K. A. Rezaei Gomari, R. Denoyel, A. A. Hamouda, *J. Colloid Interface Sci.* **297** (2006) 470.
99. E. Dalas, A. Chalias, D. Gatos, K. Barlos, *J. Colloid Interface Sci.* **300** (2006) 536.
100. Y. Zhang, R. Dawe, *Applied Geochemistry* **13** (1998) 177.
101. S. Rosa, H. E. Lundager Madsen, *J. Cryst. Growth* **318** (2011) 99.
102. U. Aschauer, D. Spagnoli, P. Bowen, S. C. Parker, *J. Colloid Interface Sci.* **346** (2010) 226.
103. J. J. Taylor, W. M. Sigmund, *J. Colloid Interface Sci.* **341** (2010) 298.
104. L. Madsen, C. Gron, I. Lind, J. Engell, *J. Colloid Interface Sci.* **205** (1998) 53.
105. K. Suyal, N. K. Joshi, R. Rautela, H. C. Joschi, S. Pant, *J. Photochem. Photobiol. A-Chem.* **216** (2010) 51.
106. W. L. Barnes, *Journal of Modern Optics* **45** (1998) 661.
107. H. Zhang, Y. Zhou, M. Zhang, T. Shen, Y. Li, D. Zhu, *J. Colloid Interface Sci.* **264** (2003) 290.
108. P. Virtanen (2003) Precipitated calcium carbonate and method for the production thereof. US Patent 6,602,484 B1.
109. J. W. Mullin, *Crystallization*, Butterworth-Heinemann, Oxford, 2001.
110. (a) E. Ruiz-Agudo, C. Putnis, C. Rodriguez-Navarro, A. Putnis, *Geochim. Cosmochim. Acta* **75** (2011), 284; (b) E. Ruiz-Agudo, M. Kowacz, C. V. Putnis, A. Putnis, *Geochim. Cosmochim. Acta* **74** (2010), 1256.
111. M. Kowacz, A. Putnis, *Geochim. Cosmochim. Acta* **72** (2008), 4476.

## **8. POPIS SIMBOLA, KRATICA, INDEKSA I EKSPONENATA**

**POPIS SIMBOLA**

$A$	tvar; površina; apsorbancija
$A_{st}$	površina pokrivenosti koju zauzima jedna molekula stearata
$A^{a+}$	kation
$A_{\alpha}B_{\beta}$	anorganska sol
$A_{DH}$	Debye-Hückelova konstanta
$a$	aktivitet; prosječna veličina konstitucijskih iona kristala; kut močenja
$a_s$	aktivitet otopljene tvari u ravnoteži
$\alpha$	stupanj napredovanja reakcije; faktor djelotvornosti aditiva
$B^{b-}$	anion
$\beta$	puna širina pri polovici vrha
$\beta'$	geometrijski faktor
$\beta_j$	regresijski koeficijenti
$c$	koncentracija u otopini
$c_i$	početna (inicijalna) koncentracija
$c_{ppt}$	koncentracija istaloženog kalcijeva karbonata
$c_{tot}$	ukupna (totalna) koncentracija otopljene tvari
$c_s$	koncentracija otopljene tvari u ravnoteži ili tzv. topljivost
$D$	koeficijent difuzije; prosječna veličina kristalita
$d_{sr}$	srednja veličina čestica
$d$	debljina hidratiziranog sloja oko kristala; visina plohe
$E_a$	energija aktivacije
$e$	učinkovitost nečistoća
$\varepsilon$	slučajna varijabla
$F$	Faradayeva konstanta; predeksponencijalni faktor
$f$	geometrijski faktor
$\varphi$	volumni udio
$\Delta G$	Gibbsova energija
$I$	Intenzitet
$i$	čestica, ion
$I_c$	ionska jakost otopine
$J$	gustoća tijeka materijala; brzina nukleacije

$J'$	brzina površinske nukleacije
$j$	tijek materijala
$K$	konstanta ravnoteže
$K_{\text{ad}}$	Langmuirova konstanta ravnoteže adsorpcije
$K_{\text{sp}}^{\circ}$	termodinamička konstanta ravnoteže otapanja ili "termodinamički produkt topljivosti"
$K_{\text{sp}}$	stehiometrijska konstanta ravnoteže otapanja ili "produkt topljivosti"
$k_s$	konstanta brzine rasta kristala mehanizmom spiralnog rasta
$k_B$	Boltzmannova konstanta
$L$	udaljenosti između aktivnih mjesta adsorpcije
$l$	udaljenost između adsorbiranih molekula
$\lambda$	valna duljina
$m$	masa
$M$	molarna masa
$n$	količina tvari; kinetički red reakcije
$Pe^*$	Pecletov broj za prijenos mase
$Q$	protok
$r$	polumjer
$R$	opća plinska konstanta; makroskopska brzina rasta kristala
$R_0$	makroskopska brzina rasta kristal u sustavu bez aditiva
$R^2$	koeficijent determinacije
$R_{\text{adj}}^2$	korigiran koeficijent determinacije (uzima u obzir broj čimbenika i parametara)
$S$	stupanj zasićenja
$s$	specifična površina
$T$	apsolutna temperatura
$t$	vrijeme
$V$	volumen
$V_m$	molarni volumen
$v_g$	brzina linearnog rasta
$v_{\text{imp}}$	brzina rasta kristala uz nečistoće
$v$	brzina rasta kristal u sustavu s aditivom
$v_0$	brzina rasta kristal u sustavu bez aditiva
$z$	nabojni broj
$w$	maseni udio

$x$	udaljenost od centra
$X$	konverzija; nezavisna varijabla (čimbenik)
$X_j$	nezavisne varijable (čimbenici)
$x_0$	prosječna udaljenost između aktivnih mjesta rasta
$Y$	odziv ili zavisna varijabla
$y_0$	prosječna udaljenost između dvije uzastopne stube
$\Gamma$	površinska koncentracija
$\Gamma_m$	površinska koncentracija u zasićenju, odnosno monosloja
$\delta$	debljina nepokretnog sloja oko kristala
$\gamma$	površinska energija brida; koeficijent aktiviteta; masena koncentracija
$\gamma_{\pm}$	srednji koeficijent aktiviteta
$\Delta\mu_v$	promjena Gibbsove energije po molarnom volumenu čvrste faze
$\nu$	broj iona u molekuli
$\nu_{in}$	frekvencija ugradnje iona
$\eta$	dinamički viskozitet
$\pi$	produkt aktiviteta iona
$\Theta$	kut difrakcijske linije
$\theta$	temperatura; udjel zauzetih adsorpcijskih mjesta (površinska prekrivenost)
$\theta_{imp}$	udjel površinskih mjesta zauzetih nečistoćama
$\theta_{eq}$	udjel površinskih aktivnih mjesta zauzetih aditivima (površinska prekrivenost)
$\rho$	masena koncentracija suspenzije; gustoća tvari (čestice)
$\rho_0$	gustoća otopine
$\sigma$	napetost površine; varijanca
$\xi$	zeta potencijal
$>Ca$	površinski kalcijev ion
$>CO_3$	površinski karbonatni ion

## POPIS INDEKSA I EKSPONENATA

a	apsorpcija
ad	adsorpcija

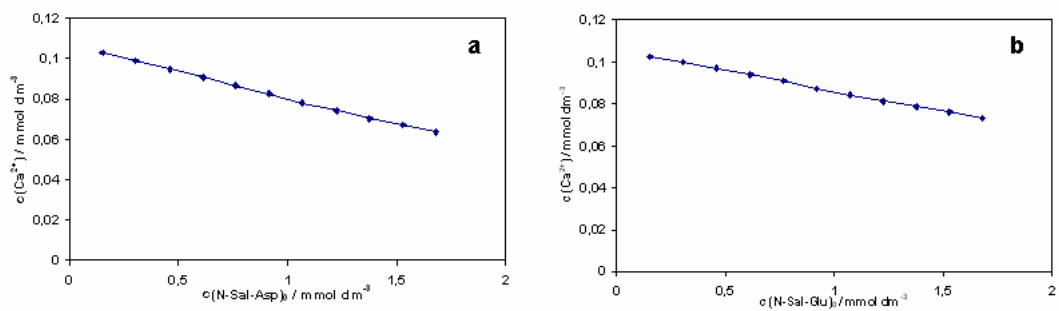


adj	korigirani
aq	vodena faza
em	emisija
eq	ravnoteža
g	rast
i	početno (inicijalno)
iep	izoelektrična točka
in	integracija
imp	nečistoća
m	molarno; monosloj; maksimalno
ppt	istaloženo (precipitirano)
sr	srednje
st	stearat
tot	ukupno (totalno)
0	početno
*	oznaka vezana uz kritični nukleus

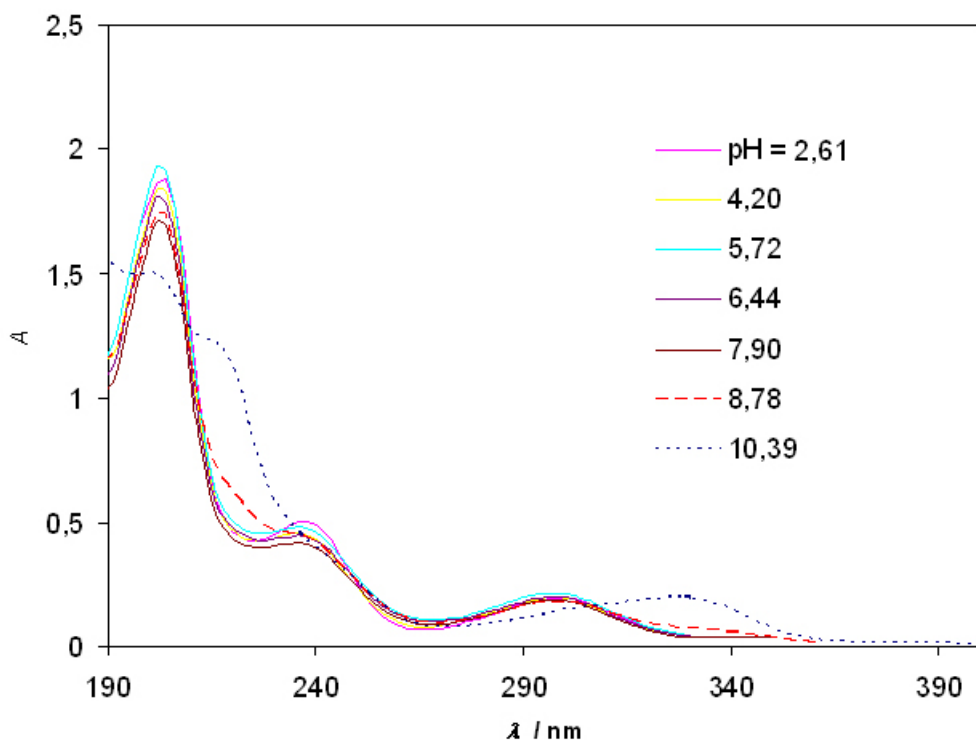
## POPIS KRATICA

5-ASA	5-aminosalicilna kiselina
Asp	asparaginska kiselina
DR-UV/Vis	difuzno-refleksijska ultraljubičasta/vidljiva spektroskopija
FWHM	puna širina pri polovici vrha (full width half maxima)
Glu	glutaminska kiselina
NaSt	natrijev stearat
N-Sal-Asp	<i>N</i> -saliciloil- <i>L</i> -asparaginska kiselina
N-Sal-Glu	<i>N</i> -saliciloil- <i>L</i> -glutaminska kiselina
SA	salicilna kiselina

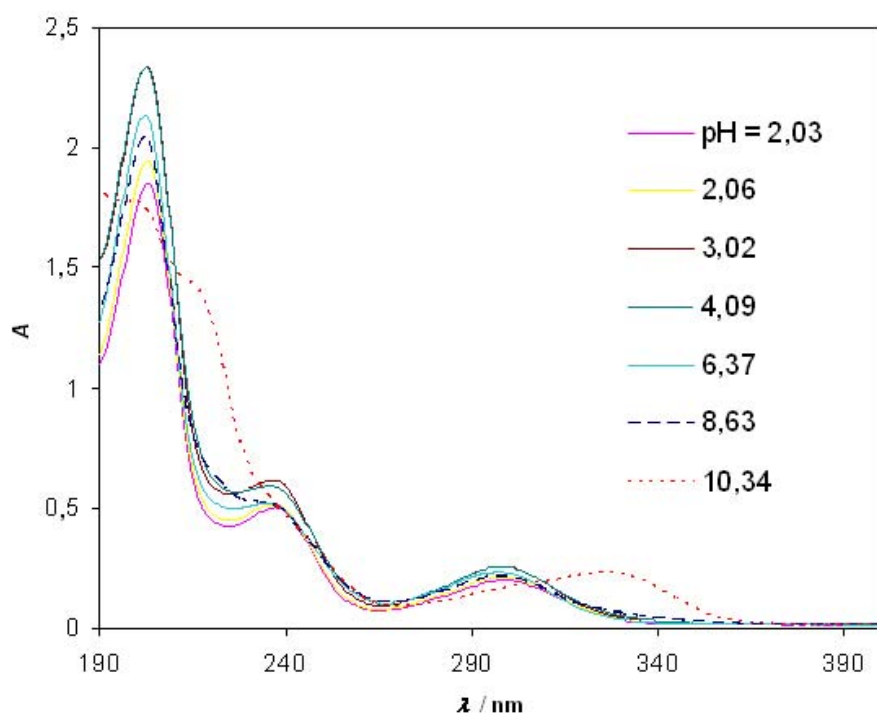
**DODATAK**



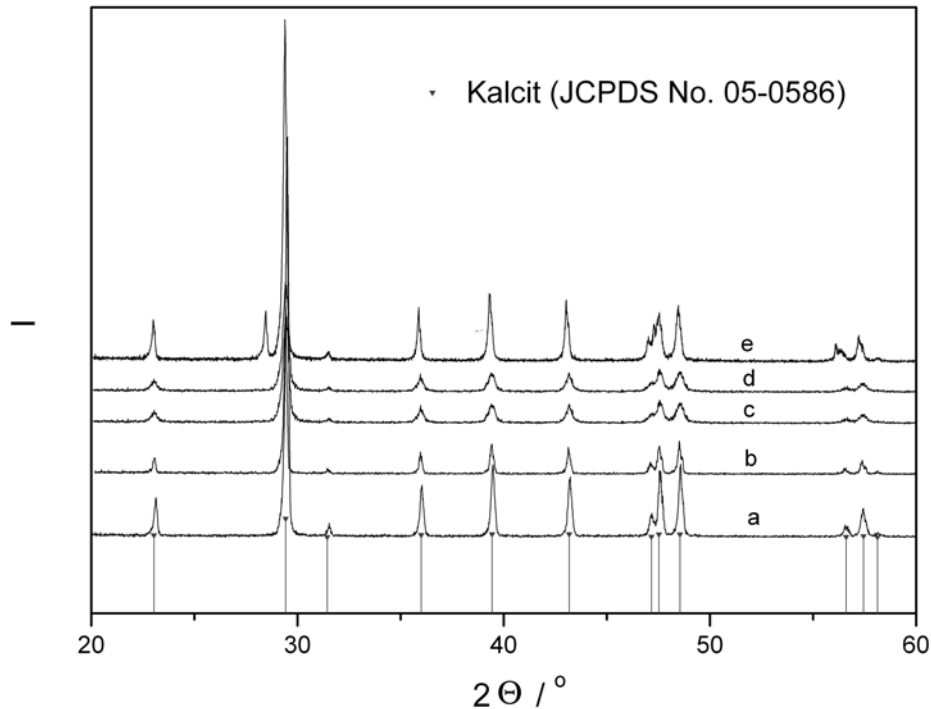
**Slika D1.** Karakteristične krivulje potenciometrijske titracije standardnom otopinom (a) N-Sal-Asp i (b) N-Sal-Glu, dobivene korištenjem elektrode selektivne na ione kalcija i referentne kalomel elektrode.



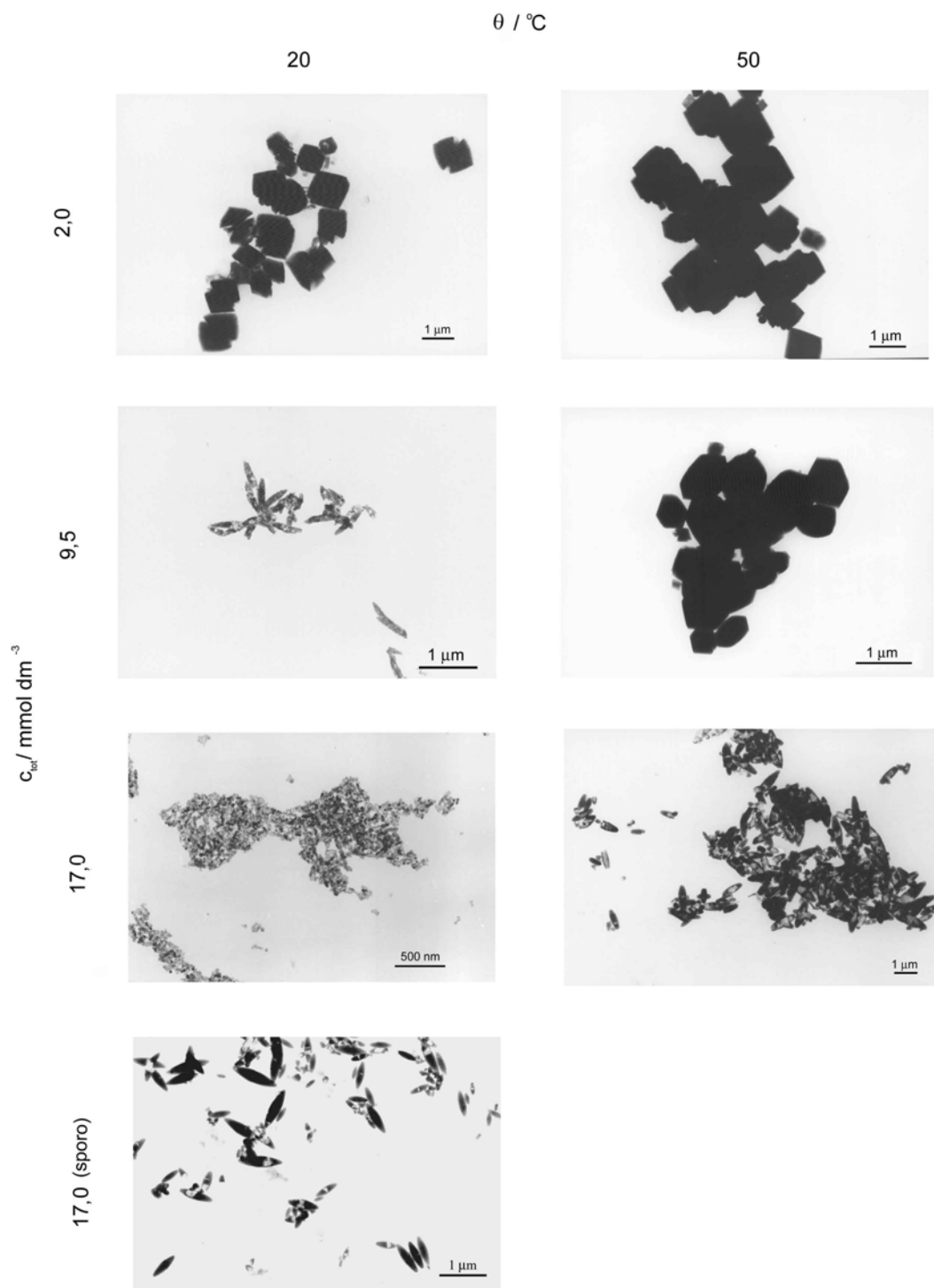
**Slika D2.** UV spektri N-Sal-Asp pri različitim vrijednostima pH



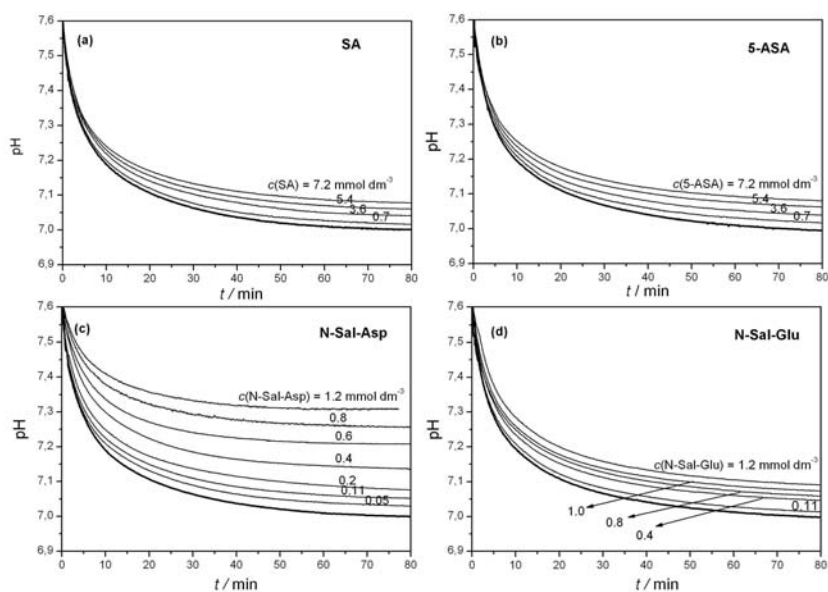
**Slika D3.** UV spektri SA pri različitim vrijednostima pH



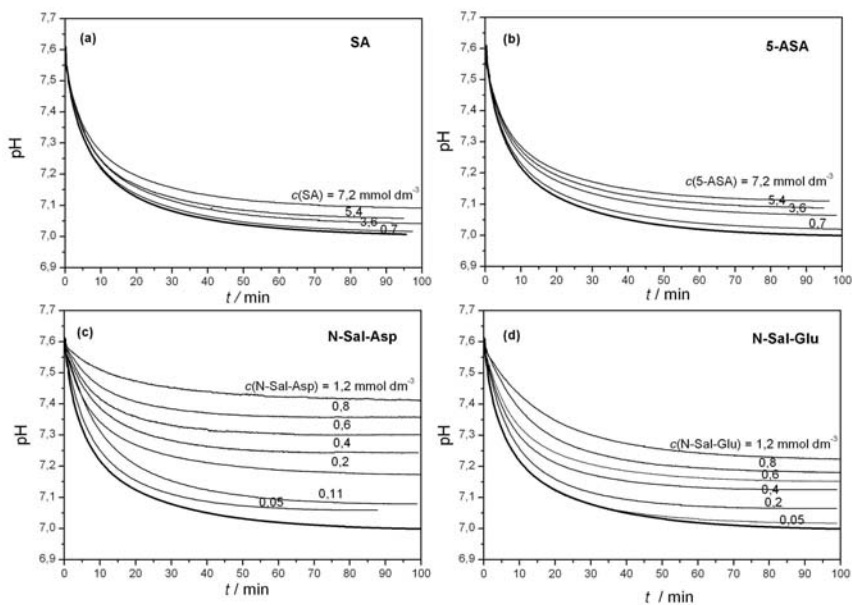
**Slika D4.** Karakteristični rentgenski difraktogrami dobivenog taloga (a) romboedarski kalcit pripravljen pri  $c_{\text{tot}} = 2,0 \text{ mmol dm}^{-3}$ ,  $\theta = 50 \text{ }^\circ\text{C}$ ; (b) skalenoedarski kalcit pripravljen pri  $c_{\text{tot}} = 17,0 \text{ mmol dm}^{-3}$ ,  $\theta = 50 \text{ }^\circ\text{C}$ ; (c) nanometarski kalcit pripravljen pri  $c_{\text{tot}} = 17,0 \text{ mmol dm}^{-3}$ ,  $\theta = 20 \text{ }^\circ\text{C}$ ; (d) hidrofobni nanometarski kalcit pripravljen pri  $c_{\text{tot}} = 17,0 \text{ mmol dm}^{-3}$ ,  $\theta = 20 \text{ }^\circ\text{C}$ ,  $w_{\text{NaSt}} = 0,22$ ; (e) hidrofobni romboedarski kalcit pripravljen pri  $c_{\text{tot}} = 2,0 \text{ mmol dm}^{-3}$ ,  $\theta = 50 \text{ }^\circ\text{C}$ ,  $w_{\text{NaSt}} = 0,02$ .



**Slika D5.** Karakteristične transmisijske elektronske mikrofotografije dobivenog kalcita pri različitim temperaturama ( $\theta = 20$  i  $50$   $^\circ\text{C}$ ), koncentracijama ukupnog otopljenog kalcija ( $c_{\text{tot}} = 2,0$ ;  $9,5$   $17,0$   $\text{mmol dm}^{-3}$ ) i uz početni spori dodatak kalcijeva hidroksida pri podešavanju konstantne vrijednosti koncentracije ukupnog otopljenog kalcija ( $c_{\text{tot}} = 17,0$   $\text{mmol dm}^{-3}$  (sporo)).



**Slika D6.** Promjena pH s vremenom, tijekom rasta kristala kalcita na kristalnom sjemenu romboedarskog kalcita u sustavima pri različitim koncentracijama SA, 5-ASA, N-Sal-Asp ili N-Sal-Glu. Modelni taložni sustavi, bez dodatka salicilata, su prikazani podebljanim linijama.



**Slika D7.** Promjena pH s vremenom, tijekom rasta kristala kalcita na kristalnom sjemenu skalenoedarskog kalcita u sustavima pri različitim koncentracijama SA, 5-ASA, N-Sal-Asp ili N-Sal-Glu. Modelni taložni sustavi, bez dodatka salicilata, su prikazani podebljanim linijama.

## ŽIVOTOPIS

<b>IME I PREZIME</b>	Marko Ukrainczyk	
<b>DATUM I MJESTO ROĐENJA</b>	30.06.1979., Zagreb, Hrvatska	
<b>KUĆNA ADRESA: TELEFON:</b>	V. Nazora 98, 10434 Strmec, Sv. Nedelja +385 1 5612454	
<b>POSAO:</b>	Institut Ruđer Bošković, Laboratorij za procese taloženja, Bijenička c. 54, Zagreb	
<b>TELEFON: e-mail:</b>	+385 1 457 1209 mukrainc@irb.hr	
<b>OBRAZOVANJE</b>	<b>1998.-2004.</b>	Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije Sveučilišta u Zagrebu
	<b>2006.-</b>	Poslijediplomski studij PMF-a Sveučilišta u Zagrebu, Kemijski odsjek, Doktorski studij
<b>AKADEMSKI STUPANJ</b>	<b>2004..</b>	Diplomirani kemijski inženjer Naslov diplomskog rada: <i>Modul plošnog generatora toplinskih obrazaca</i>
<b>ZNANSTVENO ZVANJE</b>	<b>2006.-</b>	Znanstveni novak
<b>ZAPOSLENJA</b>	<b>I– II 2005.</b>	Prehrambeno-biotehnološki fakultet, Laboratorij za tehnološke operacije (vanjski suradnik)
	<b>2005. - 2006.</b>	Institut Ruđer Bošković, Laboratorij za procese taloženja (stručni suradnik)
	<b>2006. -</b>	Institut Ruđer Bošković, Laboratorij za procese taloženja (znanstveni novak)
<b>ČLANSTVO U STRUKOVNIM DRUŠTVIMA</b>	<b>2004.-</b>	Hrvatsko društvo za sustave
	<b>2005.-</b>	Hrvatsko društvo kemijskih inženjera
	<b>2009.-</b>	Hrvatsko kemijsko društvo
<b>STRUČNE AKTIVNOSTI</b>	<b>2010.</b>	Član znanstveno-organizacijskog odbora 8. Skupa mladih kemijskih inženjera
<b>USAVRŠAVANJE</b>	<b>2011.</b>	Dodoktorsko usavršavanje u trajanju od šest mjeseci u Njemačkoj na Karlsruhe Institute of Technology, Institute of Mineralogy and Geochemistry, u sklopu UKF projekta
<b>SUDJELOVANJE U NASTAVI</b>	<b>2010.</b>	Održavanje seminara i vježbi iz kolegija Bioanorganska kemija na Odjelu za Biotehnologiju Sveučilišta u Rijeci
<b>NAGRADE</b>	<b>2002./2003.</b>	Rektorova nagrada Sveučilišta u Zagrebu za studenski rad
	<b>2005.</b>	Zlatna ARCA hrvatskih inovatora
	<b>2005.</b>	GENIUS CUP udruge mađarskih inovatora
	<b>2009.</b>	Nagrada mladim kemijskim inženjerima za istaknuti znanstveni ili stručni doprinos

## POPIS RADOVA

### Izvorni znanstveni radovi u CC časopisima:

1. M. Ukrainczyk, M. Gredičak, I. Jerić, D. Kralj, Interactions of salicylic derivatives with calcite crystals, *Journal of Colloid and Interface Science* **365** (2012) 296-307.
2. J. Kontrec, M. Ukrainczyk, V. Babić-Ivančić, D. Kralj, Synthesis of Calcium Carbonate by Semicontinuous Carbonation Method in the Presence of Dextran, *Croatica Chemica Acta* **84** (2011) 25-32.
3. M. Brnčić, T. Bosiljkov, M. Ukrainczyk, B. Tripalo, S. R. Brnčić, S. Karlović, D. Ježek, D. V. Topić, Influence of Whey Protein Addition and Feed Moisture Content on Chosen Physicochemical Properties of Directly Expanded Corn Extrudates, *Food and Bioprocess Technology* **4** (2011) 1296 – 1306.
4. M. Ukrainczyk, J. Kontrec, D. Kralj, Precipitation of different calcite crystal morphologies in the presence of sodium stearate, *Journal of Colloid and Interface Science* **329** (2009) 89-96 .
5. M. Ukrainczyk, J. Kontrec, V. Babić-Ivančić, Lj. Brečević, D. Kralj, Experimental design approach to calcium carbonate precipitation in a semicontinuous process, *Powder Technology* **171** (2007) 192-199.
6. V. Mrkić, M. Ukrainczyk, B. Tripalo, Applicability of moisture transfer Bi–Di correlation for convective drying of broccoli, *Journal of Food Engineering* **79** (2007) 640-646.
7. M. Brnčić, B. Tripalo, D. Ježek, D. Semenski, N. Drvar, M. Ukrainczyk, Effect of twin-screw extrusion parameters on mechanical hardness of direct-expanded extrudates, *Sadhana - Academy Proceedings in Engineering Sciences* **31** (2006) 527-536.
8. I. Bauman, Z. Bobić, Z. Đaković, M. Ukrainczyk, Time and speed of fruit drying on batch fluid-beds, *Sadhana - Academy Proceedings in Engineering Sciences* **30** (2005) 687-698.

### Znanstveni radovi u drugim časopisima:

1. M. Ukrainczyk, Planiranje pokusa u industriji, *Hrvatski časopis za prehrambenu tehnologiju, biotehnologiju i nutricionizam* **5** (2010) 96-105.
2. M. Ukrainczyk, J. Kontrec, V. Babić-Ivančić, Lj. Brečević, D. Kralj, Precipitated calcium carbonate prepared by batch and semicontinuous process, *Kemija u Industriji* **56** (2007) 385-390.

### Znanstveni radovi u zbornicima skupova s međunarodnom recenzijom:

1. J. Kontrec, M. Ukrainczyk, Lj. Brečević, D. Kralj, Precipitation of mesoporous nanosized calcium carbonate, *18th International Symposium on Industrial Crystallization* (Zürich), R. Damerio (ur.), Milano, *The Italian Association of Chemical Engineering*, 2011. 244-245.
2. T. Bosiljkov, M. Brnčić, B. Tripalo, S. Karlović, M. Ukrainczyk, D. Ježek, S. Rimac-Brnčić, Impact of ultrasound-enhanced homogenization on physical properties of soybean milk, *Chemical Engineering Transactions – volume 17, Proceedings of the 9th International Conference on Chemical and Process Engineering*, S. Pierucci (ur.), Rim, *AIDIC*, 2009. 1029-1034.
3. M. Ukrainczyk, J. Kontrec, D. Kralj, Influence of sodium stearate on precipitation of calcium carbonate in a semicontinuous process, *17th International Symposium on Industrial Crystallization*, J. Ulrich (ur.), Maastricht, *European Federation of Chemical Engineers*, 2008. 1067-1074.
4. K. Damir, M. Ukrainczyk, J. Kontrec, Lj. Brečević, Comparison of semicontinuous and batch precipitation of calcium carbonate, *17th International Symposium on Industrial Crystallization*, J. Ulrich (ur.), Maastricht, *European Federation of Chemical Engineers*, 2008. 1059-1066.
5. M. Ukrainczyk, J. Kontrec, V. Babić-Ivančić, Lj. Brečević, D. Kralj, Preparation of hydrophobic CaCO<sub>3</sub> nanoparticles, *Autumn School on Materials Science and Electron Microscopy 2007, "Microscopy - advanced tools for tomorrow's materials"*, Humboldt University of Berlin, 2007. 38-39.



6. M. Ukrainczyk, V. Babić-Ivančić, J. Kontrec, Lj. Brečević, D. Kralj, TEM Characterization of Precipitated Calcium Carbonate Prepared by Bubbling Method, *2nd Croatian Congress on Microscopy with International participation - Proceedings*, S. Gajović (ur.), Zagreb, Croatian Society for Electron Microscopy, 2006. 232-233.
7. N. Ukrainczyk, M. Ukrainczyk, J. Šipušić, T. Matusinović, XRD and TGA Investigation of Hardened Cement Paste Degradation, *11. International Conference on Materials, Processes, Friction and Wear MATRIB'06* / K. Grilec (ur.), Zagreb, Croatian Society for Materials and Tribology, 2006. 243-249.

#### Sažeci u zbornicima skupova:

1. J. Kontrec, M. Ukrainczyk, D. Kralj, Taloženje mezoporoznih čestica kalcijeva karbonata, *Knjiga sažetaka, XXII. Skup kemičara i kemijskih inženjera*, V. Tomišić, K. M. Valkaj (ur.), Zagreb, 2011, 265.
2. T. Bosiljkov, S. Karlović, B. Tripalo, D. Ježek, M. Brnčić, M. Ukrainczyk, Utjecaj promjera sonde ultrazvuka visokog intenziteta na stupanj homogenizacije i temperaturu kravljeg mlijeka, *Knjiga sažetaka, VIII. Skup mladih kemijskih inženjera*, N. Bolf, I. Šoljić Jerbić (ur.), Zagreb, 2010, 71.
3. M. Ukrainczyk, D. Kralj, Kinetika kristalnog rasta kalcita uz dodatak derivata salicilne kiseline, *Knjiga sažetaka, VIII. Skup mladih kemijskih inženjera*, N. Bolf, I. Šoljić Jerbić (ur.), Zagreb, 2010, 137.
4. M. Ukrainczyk, D. Kralj, Razvoj adaptivnog tehnološkog postupka pripreme taložnog kalcijeva karbonata, *Knjiga sažetaka XXI. Hrvatskog skupa kemičara i kemijskih inženjera*, Novak, P. (ur.), Trogir, 2009, 49. (pozvano predavanje)
5. M. Ukrainczyk, D. Kralj, Adsorpcija salicilne kiseline na kristalnom sjemenu kalcita, *Knjiga sažetaka XXI. Hrvatskog skupa kemičara i kemijskih inženjera*, Novak, P. (ur.), Trogir, 2009, 213.
6. M. Ukrainczyk, D. Kralj, Interaction of salicylic acid with calcite, *International School of Crystallization*, Laboratorio de Estudios Cristalograficos, Granada, Španjolska, 2009, 129.
7. D. Kralj, M. Ukrainczyk, Preparation of hybrid organic/inorganic materials for drug delivery, *New Materials in Industry & Medicine, Book of Abstract*, N. Žarković (ur.), Zagreb, 2008, 32. (predavanje)
8. M. Ukrainczyk, J. Kontrec, D. Kralj, Taložni kalcijev karbonat dobiven rekarbonatizacijom gašenog vapna, *Knjiga sažetaka, VII. susret mladih kemijskih inženjera*, A. Sander, J. Prlić Kardum (ur.), Zagreb, Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije Sveučilišta u Zagrebu, 2008, 49.
9. M. Ukrainczyk, V. Babić-Ivančić, J. Kontrec, D. Kralj, Lj. Brečević, Utjecaj stearata na taloženje kalcijeva karbonata, *Knjiga sažetaka XX. Hrvatskog skupa kemičara i kemijskih inženjera*, Đ. Vasić-Rački (ur.), Zagreb, HDKI, 2007, 152.
10. M. Ukrainczyk, J. Kontrec, V. Babić-Ivančić, Lj. Brečević, D. Kralj, Istraživanje mehanizma taloženja čestica kalcita nanometarskih dimenzija, *Knjiga sažetaka XX. Hrvatskog skupa kemičara i kemijskih inženjera*, Đ. Vasić-Rački (ur.), Zagreb, HDKI, 2007, 283.
11. M. Ukrainczyk, V. Babić-Ivančić, Lj. Brečević, J. Kontrec, D. Kralj, Utjecaj procesnih parametara na taloženje kalcijeva karbonata u taložnom sustavu  $\text{Ca}(\text{OH})_2(\text{s}) - \text{CO}_2(\text{g}) - \text{H}_2\text{O}$ , *Knjiga sažetaka*, V. Kosar, B. Zelić (ur.), Zagreb, Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije Sveučilišta u Zagrebu, 2006, 42. (predavanje)
12. M. Ukrainczyk, J. Kontrec, V. Babić-Ivančić, Lj. Brečević, D. Kralj, Controlled crystallization of calcite in semicontinuous process, *ABSTRACT BOOK of the Marie Curie Workshop 2006 in Croatia and Serbia - celebrating 150th anniversary of the birth of Nikola Tesla* Beograd, Croatian Academy of Engineering and Ministry of Science and Environmental Protection, 2006. 57.

#### Stručni radovi:

1. F. A. Mohamed, J. Domac, V. Šegon, B. Kulišić, B. Tripalo, M. Radoš, V. Mrkić, M. Andrašec, M. Ukrainczyk, M. Brnčić, T. Krička, N. Voća, F. Tomić, Ž. Jukić, D. Kiš, M. Nardini, W. Koerbitz, *Biodiesel production promotion - Countrywide Feasibility Study For a Potential Croatian Biodiesel Industry, Final Technical Report, Prepared for the Government of Croatia By the United Nations Industrial Development Organisation (UNIDO)*, United Nations Industrial Development Organisation, Vienna, May 2006.