

VISOKA ŠOLA ZA VARSTVO OKOLJA

DIPLOMSKO DELO

**PRIPRAVA IN KARAKTERIZACIJA ADSORPCIJSKIH
MATERIALOV ZA ODSTRANJEVANJE IONOV TEŽKIH
KOVIN IZ VODA**

ANA PODLINŠEK

VELENJE, 2017

VISOKA ŠOLA ZA VARSTVO OKOLJA

DIPLOMSKO DELO

**PRIPRAVA IN KARAKTERIZACIJA ADSORPCIJSKIH
MATERIALOV ZA ODSTRANJEVANJE IONOV TEŽKIH
KOVIN IZ VODA**

ANA PODLINŠEK

Varstvo okolja in ekotehnologije

Mentor: pred. dr. Pipuš Goran
Somentor: dr. Košak Aljoša

VELENJE, 2017

Številka: 726-7/2017-2
Datum: 31. 5. 2017

Na podlagi Diplomskega reda izdajam naslednji

SKLEP O DIPLOMSKEM DELU

Študentka Visoke šole za varstvo okolja **Ana Podlinšek** lahko izdela diplomsko delo z naslovom v slovenskem jeziku:

Priprava in karakterizacija adsorpcijskih materialov za odstranjevanje ionov težkih kovin iz voda.

Naslov diplomskega dela v angleškem jeziku:

Preparation and characterization of the adsorption material for removing heavy metal ions from water.

Mentor: **pred. dr. Goran Pipuš.**

Sementor: **dr. Aljoša Košak.**

Diplomsko delo mora biti izdelano v skladu z Diplomskim redom VŠVO.

Pouk o pravnem sredstvu: zoper ta sklep je dovoljena pritožba na Senat VŠVO v roku 8 delovnih dni od prejema sklepa.



Izr. prof. dr. Boštjan Pokorny
dekan

Visoka šola za varstvo okolja

Trg mladosti 7 | 3320 Velenje

t: 03 898 64 10 | f: 03 89864 13 | e: info@vsvo.si

www.vsvo.si





IZJAVA O AVTORSTVU

Podpisani/a Ana Podlinšek, vpisna številka 34140049, študent/ka visokošolskega strokovnega študijskega programa Varstvo okolja in ekotehnologije, sem avtor/ica diplomskega dela z naslovom PRIPRAVA IN KARAKTERIZACIJA ADSORPCIJSKIH MATERIALOV ZA ODSTRANJEVANJE IONOV TEŽKIH KOVIN IZ VODA

ki sem ga izdelal/a pod:

- mentorstvom g. Goran Pipuš
- somentorstvom g. Aljoša Košak

S svojim podpisom zagotavljam, da:

- je predloženo delo moje avtorsko delo, torej rezultat mojega lastnega raziskovalnega dela;
- oddano delo ni bilo predloženo za pridobitev drugih strokovnih nazivov v Sloveniji ali tujini;
- so dela in mnenja drugih avtorjev, ki jih uporabljam v predloženem delu, navedena oz. citirana v skladu z navodili VŠVO;
- so vsa dela in mnenja drugih avtorjev navedena v seznamu virov, ki je sestavni element predloženega dela in je zapisan v skladu z navodili VŠVO;
- se zavedam, da je plagiatorstvo kaznivo dejanje;
- se zavedam posledic, ki jih dokazano plagiatorstvo lahko predstavlja za predloženo delo in moj status na VŠVO;
- je diplomsko delo jezikovno korektno in da je delo lektoriral/a ga. Marjanca Jerman;
- dovoljujem objavo diplomskega dela v elektronski obliki na spletni strani VŠVO; sta tiskana in elektronska verzija oddanega dela identični.

Datum: 21. 9. 2017

Podpis avtorja/ice: Podlinšek Ana

ZAHVALA

Zahvaljujem se mentorju pred. dr. Goranu Pipušu za pomoč pri pisanju diplomske naloge. Posebna zahvala dr. Aljoši Košaku za vodenje, potrpežljivost in pomoč pri pripravi diplomskega dela.

Hvala Inštitutu za okoljevarstvo in senzorje d.o.o., Visoki šoli za Varstvo okolja, ki so mi omogočili nastanek zaključne naloge.

Zahvaljujem se dr. Matejki Turel, dr. Mateju Bračiču ter doc. dr. *Julija Volmajer* Valh za pomoč pri nastajanju naloge.

Posebej se zahvaljujem družini, ki mi je vsa leta študija stala ob strani in mi omogočila šolanje. Hvala Gorazdu za vso podporo.

"Sreča je srečati prave ljudi, ki v tebi pustijo dobre sledi". (Tone Pavček)

IZVLEČEK

Onesnaženost okolja s težkimi kovinami, posledično z elementi redkih zemelj, ki se uporabljajo v različnih proizvodnih procesih, predstavlja velik ekološki in gospodarski problem. Med temeljne okoljske probleme tako lahko prištevamo onesnaževanje vodnih virov in podtalnice, ogrožanje ekosistemov ter izgubo biološke pestrosti ter uničevanje in erozijo prsti.

Elementi redkih zemelj so tako navzoči v okolju kot kazalci naravnih in človekovih dejavnosti v industrijskih obratih. Industrijski odpadki in elektronske naprave, vsebujejo elemente redkih kovin, ki obremenjujejo vodne vire ter zaradi težke razgradnje predstavljajo tveganje za okolje in zdravje ljudi.

V nalogi smo tako iz modelnih vodnih raztopin z uporabo sol-gel metode sintetizirali nanodelce, ki smo jih karakterizirali z uporabo različnih metod (analiza FTIR, UV/VIS, pH potenciometrične meritve, TEM posnetki). Nato smo na površinsko funkcionaliziranih SiO₂ adsorpcijskih nanodelcev adsorbirali elemente redkih zemelj (Tb³⁺) ter določili kapaciteto za izbran adsorbent.

Ključne besede

Elementi redkih zemelj, adsorpcija, adsorbenti, silicijev dioksid (SiO₂), funkcionalizacija, odstranjevanje ionov težkih kovin, onesnaženost okolja.

ABSTRACT

Environmental pollution with heavy metal ions, consequently with rare earths elements (REE), which are used in different production processes, they represent a major ecological and economic problem. Among the basic environmental problems, we can count on the destruction and poisoning of water resources and groundwater, threatening ecosystems and the loss of biodiversity, and the destruction and erosion of the soil.

Elements of rare earths are present in the environment as well as indicators of natural and human activities in industrial plants. Industrial waste and electronic devices contain elements of rare metals that burden water resources and, due to heavy decommissioning, pose a risk to the environment and human health.

In this paper, the elements of rare earths (Tb^{3+}) were adsorbed from model aqueous solutions using sol-gel which were characterized by using different methods (analysis of FTIR, UV / VIS, pH of potentiometric measurement, TEM recordings). Subsequently, the surface-functionalized SiO_2 adsorption nanoparticles adsorbed rare earth elements (Tb^{3+}) and determined the capacity for the selected adsorbent.

Key words

Rare earths elements, adsorption, adsorbents, silica (SiO_2), functionalization, removal of heavy metal ions, environmental pollution

OKRAJŠAVE

Al ₂ O ₃	–	Aluminijev dioksid
APTMS	–	Aminopropilmetoksilan
Eu	–	Evropij
FTIR	–	Fuoriejeva transformirana infrardeča spektroskopija
HCl	–	Klorovodikova kislina
HF	–	Vodikov fluorid
KF	–	Kalijev fluorid
KOH	–	Kalijev hidroksid
MPTMS	–	3-(merkaptopropi)trimetiletoksilan
NH ₂	–	Amino skupine
REE	–	Elementi redkih zemelj
SH	–	Merkapto skupine
SiO ₂	–	Silicijev dioksid
Tb ³⁺	–	Terbijevi ioni
TEM	–	Presevna elektronska mikroskopija
TEOS	–	Tetraetoksilan
Th	–	Torij
TiO ₂	–	Titanov dioksid
U	–	Uran

KAZALO VSEBINE

1. UVOD	1
1.1. Namen in cilji naloge	2
1.2. Hipoteze naloge	2
2. TEORETIČEN DEL	3
2.1. Elementi redkih zemelj (REE)	3
2.1.1. Delitev elementov redkih zemelj	5
2.1.2. Uporaba elementov redkih zemelj (REE)	5
2.1.3. Pridobivanje elementov redkih zemelj (REE)	6
2.1.4. Odvisnost Evrope od Kitajskih zalog redkih elementov redkih zemelj (REE)	9
2.2. Prihodnost elementov redkih zemelj (REE) v svetu	10
2.3. Vpliv elementov redkih zemelj (REE) na okolje in zdravje ljudi	11
2.3.1. Ekotoksikološke lastnosti redkih zemeljskih elementov	11
2.3.2. Izoliranje elementov redkih zemelj glede na fizikalne in kemijske lastnosti	12
2.4. Recikliranje elementov redkih zemelj	12
2.5. Zakonodaja EU s področja recikliranja zemeljskih elementov	13
2.6. Adsorpcija in adsorpcijski procesi	15
2.6.1. Adsorpcija	15
2.6.2. Adsorpcijski procesi	16
2.7. Nanotehnologija in nanomateriali	18
2.7.1. Nanodelci kot osnovni gradniki nanomaterialov	20
2.7.2. Izvor nanodelcev	22
2.7.3. Oblika nanodelcev	24
2.7.4. Kemijska sestava nanodelcev	24
2.7.5. Uporaba nanodelcev in tveganja	25
2.7.6. Zakonodaja na področju uporabe nanomaterialov	26
2.7.7. Nanomateriali kot adsorbenti	27
2.7.8. Sol-gel metoda	27
3. EKSPERIMENTALNI DEL	32
3.1. Materiali	32
3.1.1. Kemikalije	32
3.1.2. Uporabljeni laboratorijski zaščiti ter laboratorijski inventar	33
3.1.3. Priprava adsorpcijskih materialov na osnovi nanodelcev SiO ₂	33

3.1.4. Adsorpcija terbijevih (Tb^{3+}) ionov.....	35
3.2. Analizne metode	40
3.2.1. Metode karakterizacije materialov	40
4. REZULTATI IN DISKUSIJA	47
4.1. Morfološke lastnosti vzorcev.....	47
4.2. FTIR spektroskopija vzorcev	54
4.3. Potenciometrična titracija vzorcev	55
5. SKLEP	61

KAZALO SLIK

Slika 1: Prikaz REE v periodnem sistemu elementov.....	3
Slika 2: Prikaz lahkih in težkih redkih zemeljskih elementov	5
Slika 3: Prikaz REE vgrajenih v električni avtomobil.....	6
Slika 4: Prikaz pridobivanja REE po svetu.....	8
Slika 5: Prikaz grafa proizvodnje REE v svetovnem merilu	9
Slika 6: Svetovna in Kitajska produkcija REE 1994-2015.....	10
Slika 7: Adsorpcija.....	15
Slika 8: Prikaz fizikalne in kemijske adsorpcije.....	16
Slika 9: Nanotehnologija kot konvergenca klasičnih ved.....	19
Slika 10: Prikaz umestitve nanodelcev na velikostni skali.....	21
Slika 11: Klasifikacija materialov glede na prostorske dimenzije.....	22
Slika 12: Prikaz vulkanskega izbruha.....	22
Slika 13: Prikaz inženirskega izvora nanodelcev.....	23
Slika 14: Prikaz izvora nanodelcev v rudniku.....	23
Slika 15: Strukture nekaterih alkoksilanov.....	28
Slika 16: Pregled sol-gel postopka.....	28
Slika 17: Sol-gel reakcija hidrolize in kondenzacije.....	29
Slika 18: Prikaz kemikalij.....	33
Slika 19: Prikaz priprave vzorcev.....	34
Slika 20: UV/VIS spektrofotometrična določitev vzbujevalne valovne dolžine.....	37
Slika 21: Umeritvena krivulja.....	39
Slika 22: Prikaz TEM.....	40
Slika 23: Shema presevnega elektronskega mikroskopa.....	41
Slika 24: Prikaz aparature za meritev FTIR.....	42

Slika 25:	Fluorometer.....	43
Slika 26:	Naprava za merjenje pH-potenciometrične titracije.....	44
Slika 27:	Naprava za merjenje spektrofotometrije.....	46
Slika 28:	Sinteza SiO ₂	47
Slika 29:	TEM posnetki vzorcev SiO ₂ delcev.....	48
Slika 30:	TEM posnetki vzorcev SiO ₂ z amino in merkapt skupinami v etanolu.....	50
Slika 31:	TEM posnetki vzorcev SiO ₂ z amino in merkapt skupinami v propanolu.....	52
Slika 32:	EDXS spekter.....	53
Slika 33:	FTIR spekter vzorcev.....	55
Slika 34:	Elektrokinetični potencial.....	56
Slika 35:	Odvisnost deleža vezave Tb ³⁺ ionov.....	57

KAZALO TABEL

Tabela 1:	Uporabljene kemikalije.....	32
Tabela 2:	Sestava reakcijske zmesi.....	35
Tabela 3:	Kemijska struktura terbijeveh kloridov.....	35
Tabela 4:	Prikaz volumskega razmerja Tb ³⁺ :Tiron.....	36
Tabela 5:	Priprava raztopin.....	38
Tabela 6:	Priprava raztopin za detekcijo Tb ³⁺ ionov.....	39

KAZALO PREGLEDNIC

Preglednica 1:	Adsorpcijske izoterme.....	17
Preglednica 2:	Prikaz enačb kinetičnih modelov.....	18

1. UVOD

Onesnaženost okolja s težkimi kovinami, vključno z elementi redkih zemelj (REE), ki se uporabljajo v različnih proizvodnih procesih, predstavlja velik ekološki in gospodarski problem. Onesnaženost okolja, zlasti površinskih vodnih virov in odpadnih voda, povzročajo različne emisije. Te so posledica procesov v industrijskih obratih, prometa, zdravstvenih in tehnoloških dejavnosti, intenzivnega kmetovanja, odlaganja odpadkov. Med temeljne okoljske probleme tako lahko prištevamo onesnaževanje vodnih virov in podtalnice, ogrožanje ekosistemov ter izgubo biološke pestrosti ter uničevanje in erozijo prsti [10].

V številnih visokotehnoloških dejavnostih in obratih se uporabljajo redki zemeljski elementi, ki imajo velik pomen pri proizvodnji sončnih celic, vetrnih turbin, elektronskih naprav, avtomobilov ter v medicini [2].

Geološki procesi ter nastanek in razvoj življenja na zemlji so omogočili nastanek zelo raznolikih vrst elementov, kovin, mineralov. Ti so se prilagajali spreminjajočim se razmeram na planetu. Med njimi so tudi elementi redkih zemelj, ki so v zemeljski skorji zastopane v relativno velikih količinah. Nekateri od teh elementov so zastopani celo v večjih količinah kakor zlato in baker. Vendar je njihova vsestranska uporabnost težavna, saj je njihovo pridobivanje izredno zahtevno in nizka koncentracija teh elementov v zemlji povzroča visoke stroške pridobivanja [1][2]. Elementi redkih zemelj so tako navzoči v okolju kot posledica naravnih ali človekovih dejavnosti. Pri tem gre za industrijske odpadke in elektronske naprave, ki preko različnih proizvodnih procesov vstopajo v vodni sistem, obremenjujejo vodne vire ter zaradi težke razgradnje predstavljajo tveganje za okolje in zdravje ljudi.

Proizvodi iz redkih zemeljskih elementov, ki jih ustvarja človek in so antropogeni, ter so v okolju prisotni v bolj topnih in reaktivnih oblikah. Zato so še bolj biološko dostopni ter okolju nevarne in škodljivi. Njihove ekotoksikološke lastnosti so tako podobne težkim kovinam. Že v majhnih koncentracijah imajo negativen učinek in njihova strupenost narašča pri višjih koncentracijah [8].

Elementi Redkih zemelj so strupeni predvsem takrat, ko je povišana njihova koncentracija oziroma izpostavljenost tem elementom. Predvsem so problematične z vidika bioloških procesov, saj zaradi visoke afinitete na fosfatne skupine motijo biološke makromolekule [8].

Pridobivanje elementov redkih zemelj in njihova problematika z vidika okoljevarstva predstavlja tudi recikliranje elementov iz naprav, v katere so vgrajeni. Recikliranje je drag in tehnološko zahteven postopek obdelave. Za primer lahko vzamemo Evropo, ki z recikliranjem redkih zemelj pridobi le 1% elementov, ki jih potrebujemo v industriji in proizvodnji. Kot dober primer prakse lahko vzamemo Japonsko, ki samo z recikliranjem pridobi kar 10% redkih elementov [3].

Recikliranje elementov redkih zemelj je glede na njihovo uporabo še vedno v fazi razvoja in zato ostaja njihovo recikliranje še vedno zelo zahtevno. Recikliranje ostaja izziv zaradi samega življenjskega cikla teh redkih zemelj.

Čeprav se izvajajo sprotne raziskave tehnik čiščenja odpadnih voda, je onesnaženost vodnih virov še vedno problematična. Med najbolj učinkovite ter ekonomsko in energijsko učinkovite metode za odstranjevanje onesnaževal iz vodnih medijev tako spada adsorpcija [19].

1.1. Namen in cilji naloge

Namen diplomskega dela je študij adsorpcije redkih zemeljskih elementov (Tb^{3+}) iz modelnih vodnih raztopin z uporabo sol-gel površinsko funkcionaliziranih SiO_2 adsorpcijskih nanodelcev.

Cilj diplomskega dela je sinteza in površinska funkcionalizacija SiO_2 nanodelcev z ustreznimi funkcionalnimi skupinami ($-NH_2$, $-SH$), ki imajo visoko tendenco do vezave redkih zemeljskih elementov (Tb^{3+}) oz. adsorpcije iz modelne vodne raztopine ter karakterizacija adsorpcijskih nanodelcev z različnimi tehnikami ter vrednotenje učinkovitosti adsorpcije.

1.2. Hipoteze naloge

Raziskave v okviru diplomske naloge bodo izvedene na osnovi različnih predpostavk (tez), ki jih bomo skozi raziskovalno delo poskušali potrditi ali ovreči.

Teza 1: Z metodo sol-gel je možno pripraviti sferične, monodisperzne nanodelce silicijevega dioksida (SiO_2).

Teza 2: Pogoji sinteze (pH, temperatura in čas reakcije, koncentracija reaktantov, itd.) vplivajo na morfologijo in površinske lastnosti SiO_2 nanodelcev.

Teza 3: Površinsko funkcionalizirani SiO_2 nanodelci omogočajo učinkovito adsorpcijo terbijevih (Tb^{3+}) ionov v modelni vodni raztopini.

2. TEORETIČEN DEL

2.1. Elementi redkih zemelj (REE)

Elemente redkih zemelj sestavlja 17 elementov periodnega sistema, med njimi skandij (Sc), itrij (Y) in lantanidi. Elementi redkih zemelj so v zemeljski skorji zastopane v relativno veliki količini, kar je v nasprotju z dobesednim pomenom njihovega imena. Nekaterih izmed njih je celo več kakor bakra in zlata. Tudi tiste, ki so najmanj zastopane, kot sta na primer lutecij in tulij, je 200-krat več kakor zlata [1].

Njihovo poimenovanje je povezano z izredno zahtevnim načinom pridobivanja. Eden večjih problemov predstavlja njihova nizka koncentracija v zemlji, kar močno viša stroške pridobivanja teh elementov [1][2].

Elementi redkih zemelj se zaradi fizikalnih in kemijskih lastnosti uporabljajo v številnih visokotehnoloških proizvodih obratov avtomobilske, vojaške, farmacevtske industrije. Izreden pomen imajo v proizvodnji sončnih celic, vetrnih turbin ter v elektronskih napravah (mobilni telefoni, računalniki, televizijskih sprejemnikov) [2].

**PERIODNI SISTEM
ELEMENTOV S PRIKAZOM
REDKIH ZEMELJSKIH
ELEMENTOV**

1																	18					
1	H 1.008																	He 4.003				
2	Li 6.941	Be 9.012															B 10.81	C 12.01	N 14.01	O 16	F 19	Ne 20.18
3	Na 22.99	Mg 24.31												Al 26.98	Si 28.09	P 30.97	S 32.07	Cl 35.45	Ar 39.95			
4	K 39.10	Ca 40.08	Sc 44.96	Ti 47.88	V 50.94	Cr 52	Mn 54.94	Fe 55.85	Co 58.47	Ni 58.69	Cu 63.55	Zn 65.39	Ga 69.72	Ge 72.59	As 74.92	Se 78.96	Br 79.9	Kr 83.8				
5	Rb 85.47	Sr 87.62	Y 88.91	Zr 91.22	Nb 92.91	Mo 95.94	Tc (98)	Ru 101.1	Rh 102.9	Pd 106.4	Ag 107.9	Cd 112.4	In 114.8	Sn 118.7	Sb 121.8	Te 127.6	I 126.9	Xe 131.3				
6	Cs 132.9	Ba 137.3	La 138.9	Hf 178.5	Ta 180.9	W 183.9	Re 186.2	Os 190.2	Ir 192.2	Pt 195.1	Au 197	Hg 200.5	Tl 204.4	Pb 207.2	Bi 209	Po (210)	At (210)	Rn (222)				
7	Fr (223)	Ra (226)	Ac (227)	Rf (257)	Db (260)	Sg (263)	Bh (262)	Hs (265)	Mt (266)	Ds (271)	Rg (272)	Uub (285)	Uut (284)	Uuq (284)	Uup (288)	Uuh (292)	Uus (292)	Uuo 0				
			7	Ce 140.1	Pr 140.9	Nd 144.2	Pm (147)	Sm 150.4	Eu 152	Gd 157.3	Tb 158.9	Dy 162.5	Ho 164.9	Er 167.3	Tm 168.9	Yb 173	Lu 175					
				Th 232	Pa (231)	U (238)	Np (237)	Pu (242)	Am (243)	Cm (247)	Bk (247)	Cf (249)	Es (254)	Fm (253)	Md (256)	No (254)	Lr (257)					

Slika 1: Prikaz redkih zemeljskih elementov v periodnem sistemu elementov

Vir: <http://www.rareelementresources.com/rare-earth-elements#.WX3o51GJ3IU>

Kot že prej omenjeno, skupina elementov redkih zemelj se sestoji iz 17 elementov. Med njimi je tako poleg skandija in itrija še skupina lantanidov.

- **Skandij (Sc)** uporabljajo pri proizvodnji televizijskih ekranov, varčnih svetilk in fluorescenčnih luči.

- **Itrij (Y)** uporabljajo v proizvodnji barvnih zaslonov, leč digitalnih aparatov, superprevodnikov, kirurških pripomočkov, pulzirajočih laserjev, v zdravilih za zdravljenje raka in artritisa.
- **Lantan (La)** je uporaben v proizvodnji optičnih stekel za teleskope in kamere, za infrardeče kamere.
- **Cerij (Ce)** se uporablja kot polirno sredstvo za leče, pri izdelavi specialnih zlitin magnezija in aluminija, magnetov in elektrod. Cerijev oksid je katalizator in se uporablja v avtomobilskih katalizatorjih.
- **Prazeodim (Pr)** je uporaben za obarvanje keramike, pri izdelavi izredno trdne zlitine za dele letalskih motorjev ter za izdelavo magnetov.
- **Neodim (Nd)** mogoče ga je uporabiti pri izdelavi močnih permanentnih magnetov na letalih, slušalkah, mikrofoni, računalniških diskih in infrardečih laserjih.
- **Prometij (Pm)** je med vsemi lantanoidi edini element, ki je rakotvoren, lahko se ga uporablja pri izdelavi natančnih ur in srčnih spodbujevalnikov.
- **Samarij (Sm)** uporabljajo za izdelavo močnih magnetov, v proizvodnji vozil, v vojaški industriji, uporaben je pri obsevanju rakavih bolnikov ter za uravnavanje reakcije v jedrskih reaktorjih.
- **Evropij (Eu)** je uporaben pri izdelavi barvnih zaslonov in posebnih markerjev v kombinaciji s spojinam fosforja. Uporablja pa se tudi na evropskih bankovcih, saj s tem preprečujejo ponarejanje.
- **Gadolinij (Gd)** uporaben je v jedrskih reaktorjih, pri označevanju tumorjev in pri magnetni resonanci v medicini, pri diagnozi rakavih obolenj ter merjenju kostne gostote.
- **Terbij (Tb)** zaradi svoje izrazite magnetne lastnosti je uporaben v civilni in vojaški industriji. Uporablja se za izdelavo fluorescenčnih luči, paramagnetnih magnetov, barvnih zaslonov, gorivnih celic ter za izdelavo ladijskih sonarjev.
- **Disprozij (Dy)** je eden od dveh elementov, ki ima najmočnejše magnetne lastnosti in se lahko uporablja na številnih področjih, od računalniških diskov do elektromotorjev v električnih avtomobilih. Lahko se uporablja tudi v varčnih svetilkah in v laserjih.
- **Holmij (Ho)** se uporablja za izdelavo kontrolnih palic v jedrskih reaktorjih ter v mikrovalovnih napravah.
- **Erbij (Er)** tudi erbij se uporablja v jedrskih reaktorjih pri izdelavi kontrolnih palic, prav tako pri izdelavi optičnih vlaken v komunikacijskih sistemih ter v medicinski industriji.
- **Tulij (Tm)** tulijevi izotopi se uporabljajo za mobilne rentgenske naprave in laserje v civilne in vojaške namene.
- **Iterbij (Yb)** je uporaben v medicinski industriji pri proizvodnji zdravil proti raku, za specialna jekla ter za detektorje eksplozij pod zemljo.
- **Lutecij (Lu)** njihovi izotopi so uporabni za datiranje starosti, kot na primer meteoritov, v rafineriji nafte ter za označevanje nekaterih vrst tumorjev [3].

2.1.1. Delitev elementov redkih zemelj

Elementi redkih zemelj so v splošnem razdeljeni v dve skupini, in sicer na težke elemente redkih zemelj (HREE) ter lahke elemente redkih zemelj (LREE) glede na njihovo relativno atomsko maso. Razlikujejo se v tem, da so težki elementi redkih zemelj zastopani v manjšem obsegu in zato tudi bolj cenjeni, kakor pa elementi lahkih redkih zemelj.

PERIOD	1	2											3	4	5	6	7	8	9	10	
1	H																				He
2	Li	Be											B	C	N	O	F	Ne			
3	Na	Mg											Al	Si	P	S	Cl	Ar			
4	K	Ca	Sc	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn	Ga	Ge	As	Se	Br	Kr			
5	Rb	Sr	Y	Zr	Nb	Mo	Tc	Ru	Rh	Pd	Ag	Cd	In	Sn	Sb	Te	I	Xe			
6	Cs	Ba	La-Lu	Hf	Ta	W	Re	Os	Ir	Pt	Au	Hg	Tl	Pb	Bi	Po	At	Rn			
7	Fr	Ra	Ac-Lr	Rf	Db	Sg	Bh	Hs	Mt	Ds	Rg	Cn	Uut	Fl	Uup	Lv	Uus	Uuo			
LANTHANIDE																					
6	La	Ce	Pr	Nd	Pm	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Tm	Yb	Lu						
ACTINIDE																					
7	Ac	Th	Pa	U	Np	Pu	Am	Cm	Bk	Cf	Es	Fm	Md	No	Lr						

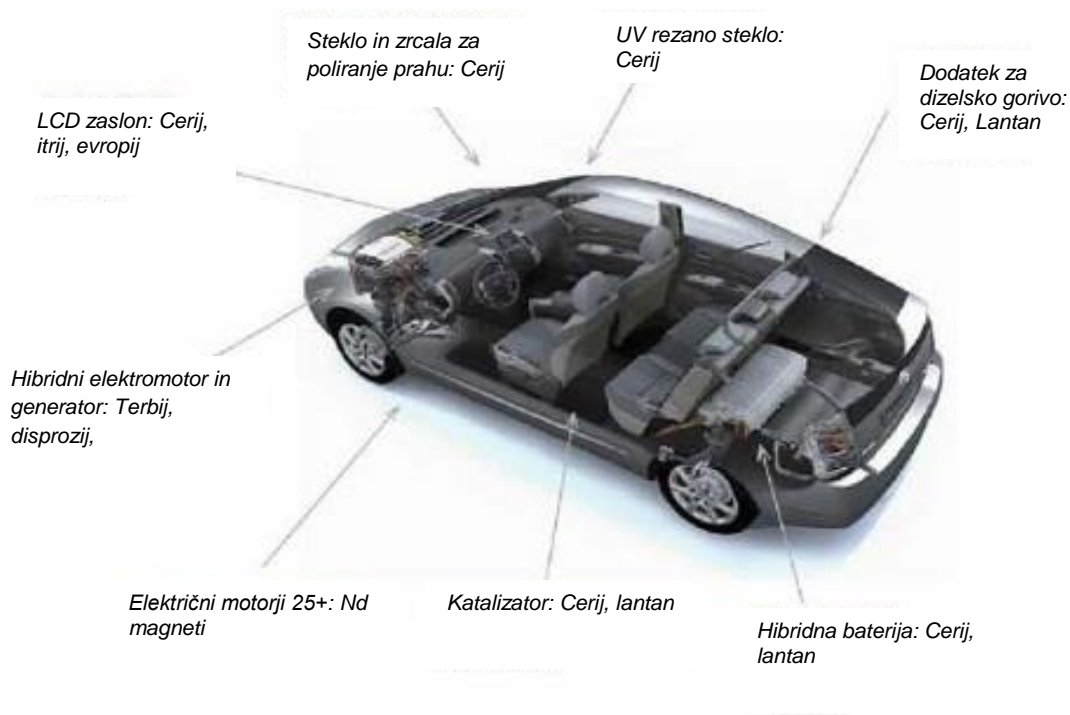
Slika 2: Prikaz lahkih in težkih elementov redkih zemelj.

Vir: <http://geology.com/articles/rare-earth-elements/>

2.1.2. Uporaba elementov redkih zemelj (REE)

Elementi redkih zemelj imajo v svetu izjemen pomen. Brez njih danes ne bi delovale vetrne elektrarne, računalniki, magnetne resonance, zabavna elektronika, fotovoltaični paneli, bela tehnika, katalizatorji in drugo. Imajo veliko pomen na nekaterih visoko rastočih trgih na svetu. Z vidika okoljevarstva elementi redkih zemelj podpirajo tehnologije, ki so ključnega pomena za okoljevarstvo, čisto okolje, pogon električnih avtomobilov, vetrnih elektrarn. Prav tako se uporabljajo v jedrski energiji in obrambnih mehanizmih. Iz redkih zemeljskih elementov izdelujejo trajne magnete, ki poganjajo diske v računalnikih in omogočajo mobilne telefone z barvnim zaslonom.

Elemente redkih zemelj uporabljamo praktično vsakodnevno, na primer pri motorjih, telefonih na vibracije ter v nekaterih baterijskih krtačkah za zobe [4].



Slika 3: Prikaz redkih zemeljskih elementov, vgrajenih v električen avtomobil.

Vir: <https://wattsupwiththat.com/2010/09/23/bad-news-for-green-technology/>

2.1.3. Pridobivanje elementov redkih zemelj (REE)

Pred letom 1965 se o elementih redkih zemelj ni veliko govorilo in povpraševalo za namene uporabe v industriji in na splošno v svetu. Največ redkih elementov je bilo proizvedenih v Indiji in Braziliji. Okoli leta 1950 je Južna Afrika postala eden največjih vodilnih proizvajalcev mineralov redkih rud zemeljskih elementov npr. monazita, ki je rdečkasto rjav fosfat z vsebnostjo redke zemeljske kovine (La-lantan). V tistem času pa je v Kaliforniji v Združenih državah Amerike deloval rudnik Mountain Pass Mine, ki je proizvajal manjše količine oksidov redkih zemelj iz karbonatnih iz geološkega obdobja predkambrija [6].

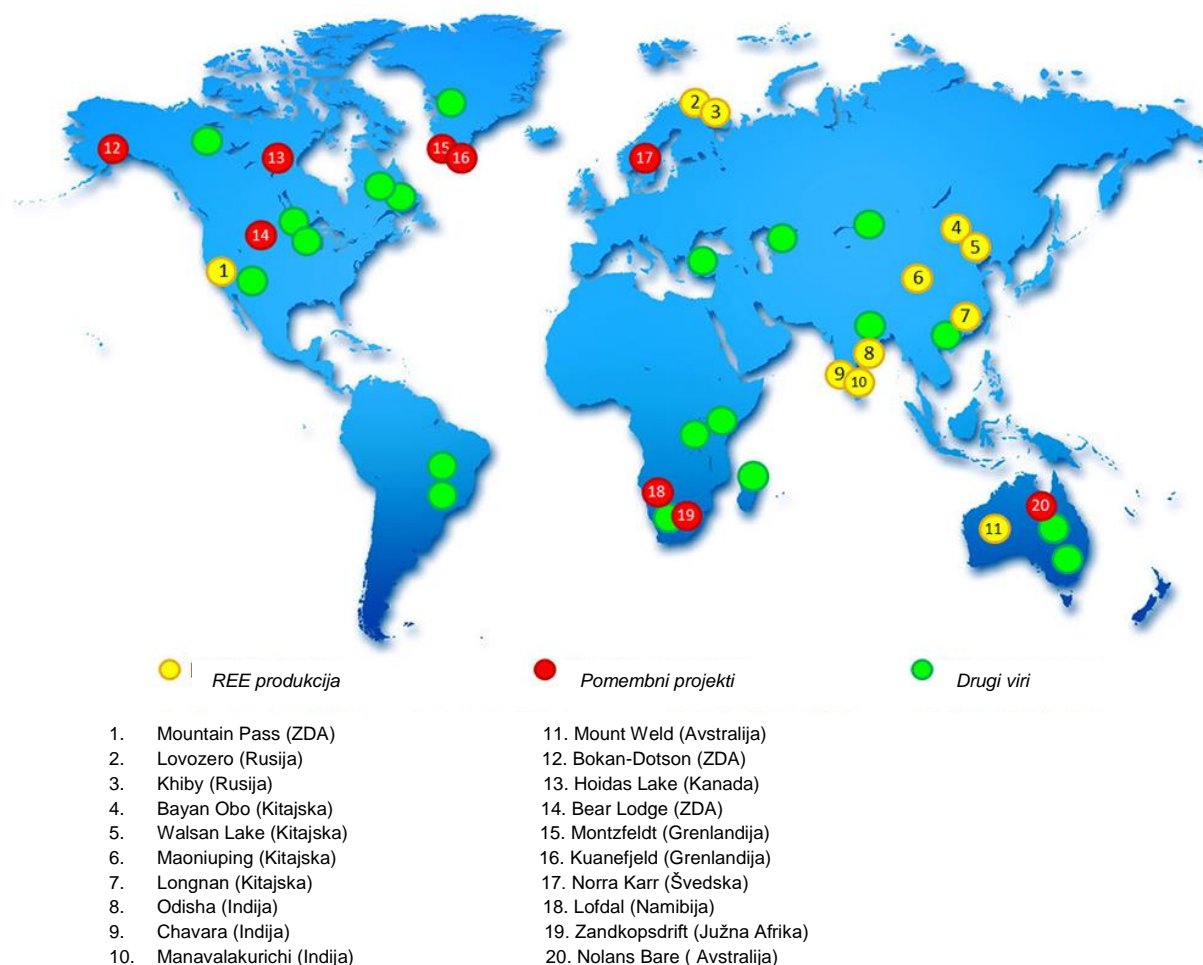
Prvi preboj na tržišče elementov redkih zemelj je bilo zaznati v sredini šestdesetih let prejšnjega stoletja z vstopom barvnih televizorjev na trg. Tako je redek element evropij (Eu) postal bistven material v proizvodnji barvnega televizorja. Že prej omenjen rudnik v Kaliforniji Mountain Pass Mine začel proizvajati Eu iz basnasita, ki je eden redek zemeljski mineralni karbonat in vsebuje okoli 0,1 % evropija. Tako so Združene države Amerike postale eden eden od vodilnih proizvajalk Eu kot elementa redkih zemelj [6].

V naslednjih desetletjih pa je na tržišče z elementi redkih zemelj stopila Kitajska in v zgodnjih devetdesetih letih prejšnjega stoletja postala največja proizvajalka elementov redkih elementov. Kitajska je dosegla najnižje cene teh elementov in tako so proizvajalci po svetu bili nezmožni dosegati njihove cene na tržišču proizvodnje [6].

V večina elementov redkih zemelj se nahaja v rudnih nahajališčih, ki so zelo redka in jih je poleg tega treba pridobivati iz rud z zelo majhno koncentracijo zelenih elementov. Že sam izraz "redke" izvira iz zahtevne tehnologije pridobivanja [3].

Enega večjih problemov pridobivanja predstavlja nizka koncentracija elementov redkih zemelj, kar tudi viša stroške njihovega pridobivanja. Med pokazatelje ekološko obremenjujoče kemijske industrije spadajo vsi procesi pridobivanja elementov redkih zemelj, saj so le ti pridobivanja dolgotrajni in so kombinacije kemijskih in fizikalnih postopkov. Sama pridelava in pridobivanje elementov redkih zemelj ima negativen vpliv na okolje zaradi izločanja strupenih plinov, kor sta fluor in žveplov dioksid, ter izpuščanje odpadnih voda s težkimi karcinogenimi kovinami [3].

Vse to so razlogi za uvedbo okoljske zakonodaje s področja pridobivanja elementov redkih zemelj in z njo tudi dvig cen. Ena od težav z vidika okoljevarstva je recikliranje elementov redkih zemelj iz naprav, v katere so vgrajeni. Recikliranje je drag in tehnološko zahteven postopek obdelave. Za primer se lahko vzame Evropa, ki z recikliranjem elementov redkih zemelj pridobi le 1 % elementov, ki jih potrebuje v industriji in njihovi proizvodnji. Kot dober primer prakse lahko vzamemo Japonsko, ki samo z recikliranjem pridobi kar 10 % elementov redkih zemelj. Tako se je tudi večina razvitih zahodnih držav sveta odločila za dvig cen proizvodnje ali pa se v celoti odpovedala proizvodnji teh elementov. Vse to je privedlo do selitve večine proizvodnje na Kitajsko, ki si je s tem pridobila nadzor in upravljanje z elementi redkih zemelj skoraj v celoti. Posledica je bila tudi selitev velike večine proizvodnje elektronske industrije na Kitajsko, ki je postala največji proizvajalec elementov redkih zemelj na svetu, kar 97 % vseh elementov. Tako Kitajska postavlja cene in kontrolo nad ponudbo elementov redkih zemelj [3].



Slika 4: Prikaz pridobivanja REE po svetu

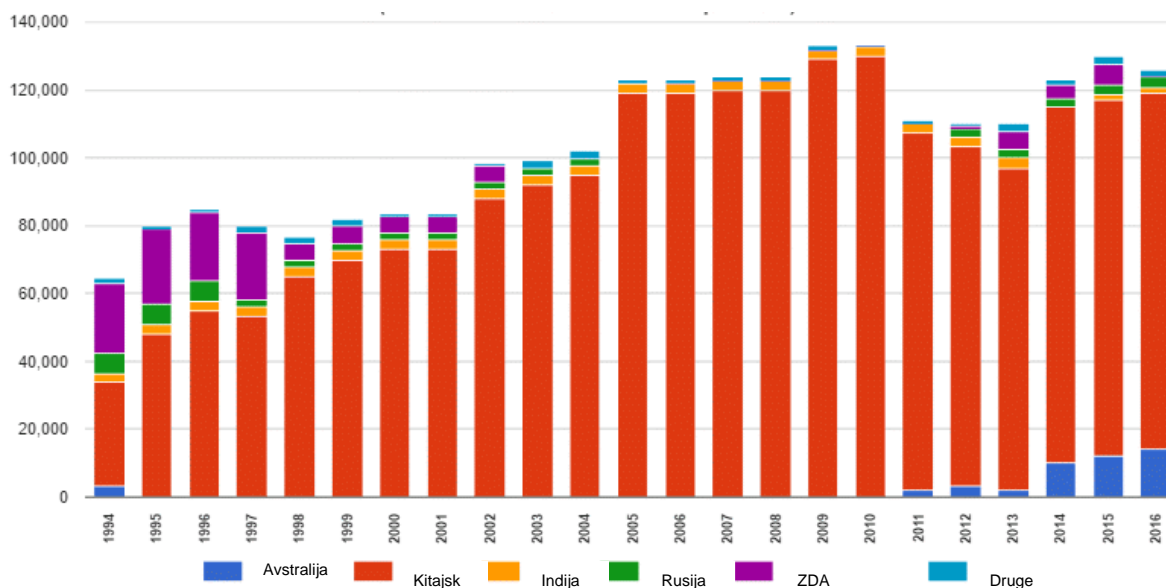
Vir: <https://www.ausimmbulletin.com/feature/an-outlook-on-the-rare-earth-elements-mining-industry/>

Enega večjih problemov pridobivanja predstavlja nizka koncentracija elementov redkih zemelj, kar tudi viša stroške njihovega pridobivanja. Med pokazatelje ekološko obremenjujoče kemijske industrije spadajo vsi procesi pridobivanja elementov redkih zemelj, saj so le ti pridobivanja dolgotrajni in so kombinacije kemijskih in fizikalnih postopkov. Sama pridelava in pridobivanje elementov redkih zemelj ima negativen vpliv na okolje zaradi izločanja strupenih plinov, kor sta fluor in žveplov dioksid, ter izpuščanje odpadnih voda s težkimi karcinogenimi kovinami [3].

Vse to so razlogi za uvedbo okoljske zakonodaje s področja pridobivanja elementov redkih zemelj in z njo tudi dvig cen. Ena od težav z vidika okoljevarstva je recikliranje elementov redkih zemelj iz naprav, v katere so vgrajeni. Recikliranje je drag in tehnološko zahteven postopek obdelave. Za primer se lahko vzame Evropa, ki z recikliranjem elementov redkih zemelj pridobi le 1 % elementov, ki jih potrebuje v industriji in njihovi proizvodnji. Kot dober primer prakse lahko vzamemo Japonsko, ki samo z recikliranjem pridobi kar 10 % elementov redkih zemelj. Tako se je tudi večina razvitih zahodnih držav sveta odločila za dvig cen proizvodnje ali pa se v celoti odpovedala proizvodnji teh elementov. Vse to je privedlo do selitve večine proizvodnje na Kitajsko, ki si je s tem pridobila nadzor in upravljanje z elementi redkih zemelj skoraj v celoti. Posledica je bila tudi selitev velike večine proizvodnje elektronske industrije na Kitajsko, ki je postala največji proizvajalec elementov redkih zemelj

na svetu, kar 97 % vseh elementov. Tako Kitajska postavlja cene in kontrolo nad ponudbo elementov redkih zemelj [3].

Iz tega je razvidno, da potekata poraba in proizvodnja elementov redkih zemelj v enaki smeri kot večina naravnih neobnovljivih virov, le z večjo potrošnjo. S tem bo prihajalo in že prihaja do vedno večjih napetosti med državami zahodnega bloka in Kitajske, tako politično kot ekonomsko [3].

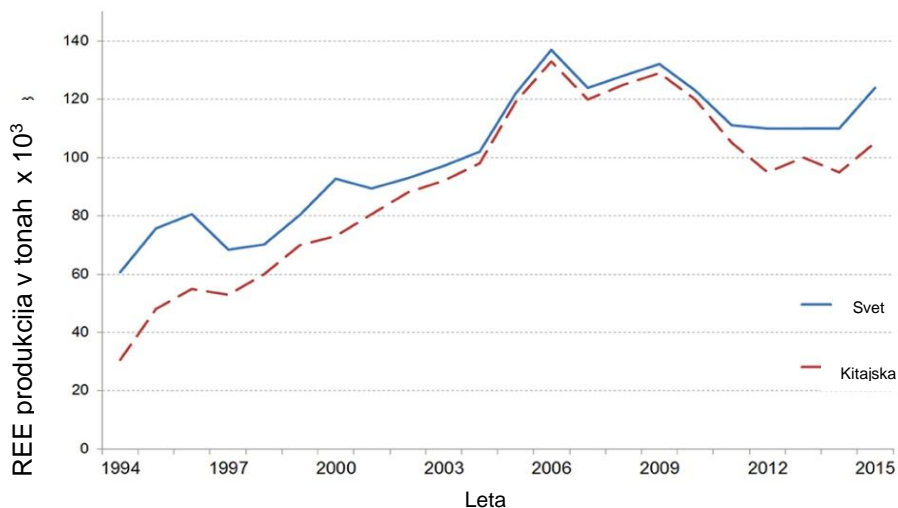


Slika 5: Prikaz grafa proizvodnje redkih zemeljskih elementov v svetovnem merilu

Vir: <http://geology.com/articles/rare-earth-elements/>

2.1.4. Odvisnost Evrope od Kitajskih zalog redkih elementov redkih zemelj (REE)

Elementi redkih zemelj predstavljajo velik pomen za vse visokotehnološke industrije, ki proizvajajo izdelke za elektroniko, katalizatorje, razne magnete, keramike in tehnologije, ki proizvajajo zeleno in čisto energijo. Njihova uporabnost v svetu ima nesporno velik pomen, hkrati pa pridobivanje in svetovna oskrba z elementi redkih zemelj ostaja dokaj nizka. Kitajska prevladuje v dobavi elementov redkih zemelj, največji uvozniki pa so med drugimi Nemčija, Japonska in Združene države Amerike. Kitajska je tako že dobri dve desetletji vodilna na trgu elementov redkih zemelj [14].



Slika 6: Svetovna in Kitajska produkcija redkih elementov 1994-2015.

Vir: <https://www.ausimmbulletin.com/feature/an-outlook-on-the-rare-earth-elements-mining-industry/>

Glede na svetovne zaloge elementov redkih zemelj predstavlja ravno Kitajska najbolj optimalne in ekonomsko spremenljive dejavnike, ki vplivajo na izkoriščanje teh elementov. Vendar ne glede na vse dejavnike Kitajsko lahko štejemo za primer dobre prakse, saj odlično izkorišča možnosti za izrabo tistih surovin, ki so pomembne za svetovno industrijo [14].

Kitajska je izkoristila svoje nizke okoljske standarde, nizke davke ter poceni delovno silo. V relativno kratkem času je postala vodilna v proizvodnji elementov redkih zemelj. Na drugi strani pa je Evropa postala odvisno od Kitajske zaloge elementov redkih zemelj. To predstavlja velik problem iz vidika industrije in tehnologije, saj brez elementov redkih zemelj ne moremo pridobiti kar nekaj vrst visokotehnoloških produktov [14].

2.2. Prihodnost elementov redkih zemelj (REE) v svetu

Glede na majhen trg elementov redkih zemelj je potrebno postaviti mejne pogoje za industrijo, ki proizvaja elementov redkih zemelj. Glavni cilj je ustvariti dobro povpraševanje ter uskladiti nihanja cen na trgu proizvodnje. Poleg teh zahtev sta potrebna dolgoročen sporazum in vzpostavitev borze za določevanje cen elementov redkih zemelj [14].

Kitajska tako ostaja edina država sveta v proizvodnji elementov redkih zemelj. Zato lahko rečemo, da je vodilna v proizvodnji visokotehnoloških naprav, glede na to, da sami oksidi redkih zemelj za proizvajalca ostajajo neuporabni. Kitajski trg to izkoristi in jih predela tako, da postanejo uporabni in jih je mogoče obdelati za visoko diferencialno tehnologijo [14].

Glede na ekonomsko stanje na industrijskem globalnem trgu oskrba z elementi redkih zemelj presega 7 milijard (10^9) ameriških dolarjev. Za zaključek pa je potrebno povedati, da ostaja največji izziv, kako to proizvodnjo elementov redkih zemelj prenesti v zahodni svet [14].

2.3. Vpliv elementov redkih zemelj (REE) na okolje in zdravje ljudi

Elementi redkih zemelj predstavljajo skupino kovin, ki so v zemeljski skorji zastopane v velikih količinah in predstavljajo nekakšno zakladnico elementov oziroma mineralov. Predstavljajo prevladujočo vlogo v proizvodnji novih industrijskih panog. Kljub vsemu, da elementi redkih zemelj predstavljajo in odpirajo veliko novih možnosti za nove tehnologije, se postavlja vprašanje, kakšno vlogo in vpliv imajo na okolje in zdravje ljudi. Pri tem so ključnega pomena proizvodnja, predelava in uporaba elementov redkih zemelj [7].

Glavna področja uporabe so številni industrijski procesi, kot so elektrotehnika, komunikacijski sistemi, tekstilna industrija, medicina na področju rentgena in magnetne resonance ter drugi. Vsa ta področja industrije odpirajo vprašanja o okoljski problematiki elementov redkih zemelj z vidika njihovega izvora in vsebnosti nevarnih snovi, recikliranja, predelave in njihove bioakumulacije [7].

Znanstvene raziskave so pokazale, da so kemikalije, katere so bile uporabljene v proizvodnji rafinerije za elemente redkih zemelj, vzrok bolezni in zastrupitve lokalnih prebivalcev v območju z omenjeno industrijo, prav tako pa so bili onesnaženi voda ter kmetijska zemljišča. Onesnaženje je povzročilo negativne posledice tako na živali v vodnih okoljih kot tiste na kopnem, predvsem pa je imelo vpliv na življenje in zdravje ljudi. Po drugi strani pa kažejo znanstvena raziskovanja na pozitivne učinke elementov redkih zemelj na zdravljenje nekaterih bolezni (zdravljenje rakavih obolenj skozi kemoterapijo) antioksidativne učinke [7].

2.3.1. Ekotoksikološke lastnosti redkih zemeljskih elementov

Elementi redkih zemelj, ki jih proizvaja človek in so antropogeni so v okolju prisotni v bolj topnih in reaktivnih oblikah. Zato so še bolj bolj biološko dostopne in okolju nevarne in škodljive. Njihove ekotoksikološke lastnosti so podobne težkim kovinam, kot so svinec, kadmij, cink in živo srebro. Negativen učinek povzročajo že majhne koncentracije in njihova strupenost narašča pri višjih koncentracijah med 14 in 25 $\mu\text{g/L}$ [8].

Elementi redkih zemelj so strupeni predvsem takrat, ko je povišana njihova koncentracija oziroma izpostavljenost tem elementom. Predvsem so problematične z vidika bioloških procesov, saj zaradi visoke afinitete na fosfatne skupine motijo biološke makromolekule [8].

Uporaba elementov redkih zemelj je prisotna tudi v gnojilnih sredstvih, tako lahko njihova uporaba vpliva na organizme in rastline v tleh ter v vodnih organizmih. Nekateri mikroorganizmi absorbirajo ione elementov redkih zemelj iz tal in pri visokih koncentracijah spremenijo ekološko strukturo mikroorganizmov v tleh [8].

Prenos in akumulacija elementov redkih zemelj se s kopičenjem v tleh ali v vodnih ekosistemih spreminja. Zato je njihov prenos iz tal je nizek in se prenaša z nanašanjem snovi. V vodnih organizmih pa se bioakumulirajo precej bolj enostavno, tudi ob nizkih koncentracijah elementi redkih zemelj med 1,2 in 3,8 $\mu\text{g/L}$. Zaznati je mogoče akumulacijo le pri nekaterih vrstah rib (kot so npr. tuna in krap) [8].

2.3.2. Izoliranje elementov redkih zemelj glede na fizikalne in kemijske lastnosti

Fizikalne in kemijske lastnosti elementov redkih zemelj so si po sestavi med seboj podobne. Glede na kemijsko ločevanje posameznega elementa redkih zemelj poznamo tri procese:

- Metoda delne faze: temelji na različni topnosti spojin elementov redkih zemelj v topilu oz. ekstraktantu. Ravno ta metoda je ne glede na zapletenost postopka pripeljala do proizvodnje večine spojin elementov redkih zemelj.
- Metoda ionske izmenjave: je bila razvita za odstranitev elementov redkih zemelj iz rud urana (U) in torija (Th), kasneje pa so jo uporabljali za izolacijo elementov redkih zemelj. Postopek ločevanja z ionsko izmenjavo je bil dolgotrajen, zato je to metodo zamenjala metoda ekstrakcije s topilom
- Metoda ekstrakcije s topilom: metoda ekstrakcije temelji na različni topnosti posameznih spojin v ekstrakcijskem topilu. V primeru elementov redkih zemelj se mešajo z organskim topilom, ki nato ekstrahira, ločitev pa se pojavi po ločitvi obeh tekočin.

2.4. Recikliranje elementov redkih zemelj

Regeneracija elementov redkih zemelj je glede na njihovo uporabo še vedno v fazi razvijanja in zato ostaja njihovo recikliranje zelo zahtevno. Recikliranje ostaja izziv, zaradi samega življenjskega cikla teh elementov. Posledično se trenutno le nekaj industrijskih dejavnosti srečuje s problematiko recikliranja elementov redkih zemelj. Sam postopek recikliranja predstavlja energetska zelo zapleten in intenziven proces, zato ga ne izvajajo pogosto.

Poznamo dve vrsti recikliranja kovin, to sta funkcionalno recikliranje in nefunkcionalno recikliranje.

- **FUNKCIONALNO RECIKLIRANJE:** predstavlja proces, v katerem se kovina vrne v proizvodnjo surovin
- **NEFUNKCIONALNO RECIKLIRANJE:** pri tej vrsti recikliranja je potrebno poudariti, da je predvsem koristno za okolje, vendar pa pomeni z vidika ponovne uporabe kovin konec življenjskega cikla te kovine.

Z vidika elementov redkih zemelj je njihovo recikliranje dokaj zahtevno, zanimivo postane šele takrat, ko so cene njihove dobave visoke [9].

Številne raziskave so pokazale, da recikliranje elementov redkih zemelj, še vedno vključuje uporabo tehnik za standardne kovine, ki so neprimerne glede na njihove lastnosti. Tako naj bi v reciklažo vstopilo manj kot 1 % elementov redkih zemelj, ki jih zato reciklirajo najmanj izmed vseh, ne glede na metodo. Po podatkih se trenutno reciklira le polovica vseh elementov redkih zemelj [9].

Samo recikliranje se začne z zbiranjem starih izrabljenih izdelkov iz elementov redkih zemelj, temu sledi ponovna uporaba v novih tehnologijah, nadaljuje s hidro-metalurškim in piro-metalurškim procesom recikliranja elementov redkih zemelj in na koncu še z ločevanjem elementov redkih zemelj [9].

- **HIDRO-METALURŠKI PROCES:** pomeni obdelavo primarnih in sekundarnih surovin z vodnimi raztopinami, s tem dosežemo raztapljanje kovine, ki jo je potrebno regenerirati. Proces se nadaljuje z ekstrakcijo s topilom. Vodni raztopini dodamo

ustrezno organsko topilo. Postopek je uspešen, ko z regeneracijo organske raztopine, izoliramo kovinski ion, omogoča nadaljnje recikliranje.

- **PIRO-METALURŠKI PROCES:** je postopek izolacije in čiščenja kovin, ki za svoje delovanje potrebujejo toploto. Med pomembnejše operacije se štejejo taljenje, rafiniranje in praženje.

Omejitve pri recikliranju teh elementov so lahko:

- fizikalne in kemijske omejitve
- nezadostna razvitost ustreznih tehnologij in metod za recikliranje
- nezadostno financiranja s strani države in pomanjkanje spodbud za recikliranje

Izdelki, ki vključujejo omejene količine elementov redkih zemelj, ne vnesejo v fazo recikliranja (katalizatorji, steklo in zlitine). Tehnologije recikliranja so namenjene predvsem izdelkom za električne avtomobilске baterije, nekaterim vrstam fosforja v svetilkah, baterije, vetrnim turbinam. Tako lahko nekatere izdelke z dolgo življenjsko dobo in vsebnostjo elementov redkih zemelj reciklirajo in na ta ustvarijo sekundarno porabo izdelka [9].

Ne glede na že obstoječe tehnologije recikliranja elementov redkih zemelj, je še vedno premalo zanimanja za to vrsto recikliranja. Nekatera podjetja sama razvijajo tehnologije za reciklažo ter jih uporabljajo v svoje namene [9].

2.5. Zakonodaja EU s področja recikliranja zemeljskih elementov

Recikliranje elementov redkih zemelj se nanaša na ponovno uporabo že izrabljenih izdelkov. Določa jo direktiva 2008/98/ES o ravnanju z odpadki, s poudarkom na nevarnih odpadkih in njihovem recikliranju. Po tej direktivi spadajo elementi redkih zemelj med nenevarne odpadke [9].

Določba Evropske unije o recikliranju izdelkov ob koncu njihove življenjske dobe določuje:

- **Direktiva 2012/19/ EU o odpadni električni in elektronski opremi (OEEO)**

Direktiva določa ukrepe za varstvo okolja in zdravja ljudi, s preprečevanjem in zmanjševanjem škodljivih vplivov nastajanja odpadne elektronske in električne opreme. Proizvajalci morajo zagotoviti recikliranje odpadne elektronske in električne opreme, proizvajati morajo takšno elektronsko opremo, ki omogoča njeno ponovno uporabo in predelavo.

- **Direktiva 2006/66/ ES o baterijah in akumulatorjih ter odpadnih baterijah in odpadnih akumulatorjih**

Direktiva določa izboljšanje delovanje baterij in akumulatorjev ter z vidika okoljevarstva učinkovito ravnanje v življenjskem ciklusu baterij in akumulatorjev. Določbe se uporabljajo za vse vrste baterij in akumulatorjev. Odlaganje ali sežiganje odpadnih industrijskih in avtomobilskih akumulatorjev je prepovedano, odlagajo se lahko samo tisti, ki so obdelani in reciklirani v skladu z členom. Mejne vrednosti za baterije in akumulatorje, ki so vgrajeni v naprave ne smejo vsebovati več kot 0,0005 % živega srebra in 0,002 % kadmija na celotno maso.

- **Direktiva 2000/53/ ES o izteku življenjske dobe**

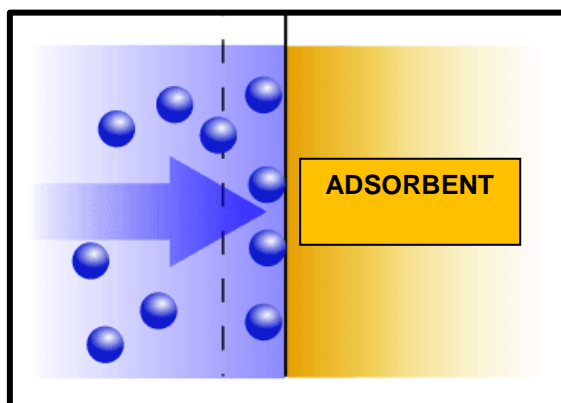
Direktiva prepoveduje uporabo svınca, živega srebra, kadmija ter šestvalentnega kroma v surovinah in sestavnih delih za vozila, ki so bila poslana na tržišče po 1. juliju 2003. Mejne vrednosti jekla za obdelane stroje in pocinkano jeklo z deležem svınca, ne sme presegati 0,35 %. Aluminij za obdelovalne stroje z deležem svınca ne sme presegati 2 %. Bakrova zlitina z deležem svınca ga ne sme biti več kot 4 %.

Vse te direktive se neposredno ne nanašajo na recikliranje redkih kovin, vendar so izdelki tisti, ki jih vključujejo in vsebujejo redke zemeljske elemente. Največ elementov redkih zemelj vsebujejo električne naprave in zato predstavljajo proizvod z elementi redkih zemelj, ki jih je potrebno reciklirati [9].

2.6. Adsorpcija in adsorpcijski procesi

2.6.1. Adsorpcija

Adsorpcija je proces, pri katerem zaradi privlačnih sil med topilom, topljencem (adsorbatom) in adsorbentom pride do interakcij in vezave molekul adsorbata s površino adsorbenta. Substanca, na kateri se vrši adsorpcija, se imenuje adsorbent, substanca, ki se adsorbira, se imenuje adsorbat.



● = ADSORBAT

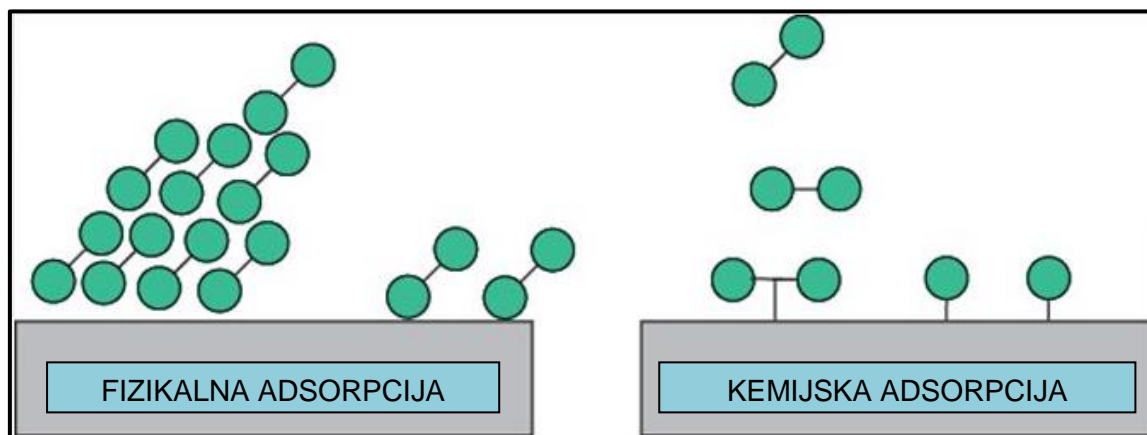
Slika 7: Princip adsorpcije

Vir: <https://www.emedicalprep.com/study-material/chemistry/surface-chemistry/adsorption/>

Adsorpcija je proces izkoriščanja privlačnih sil, ki se tvorijo med topilom, topljencem in adsorbentom, za potrebe izločanja adsorbata iz raztopine. Ločimo fizikalno in kemijsko adsorpcijo, glede na jakost sil, ki delujejo.

Fizikalna adsorpcija: izvedljiva je pri nizkih jakostih medmolekularnih sil, t.j. med 5-50 kJ/mol, molekule adsorbata pa tvorijo na površini adsorbenta več plasti in je zato adsorpcija večplastna. Pri fizikalni adsorpciji delujejo šibke van der Waals-ove sile, ki (v naslednjem koraku) omogočajo desorpcijo molekul adsorbata z adsorbentoma. Pri fizikalni adsorpciji gre praviloma za eksotermen proces vezave adsorbata na adsorbent, temperatura regeneracije pa je relativno nizka [33].

Kemijska adsorpcija: gre za zelo močne privlačne sile, med 200-400kJ/mol, molekule se vežejo s kovalentnimi ali ionskimi vezmi. Vezava poteka v eni plasti kar je v nasprotju z fizikalno adsorpcijo. Zaradi močnih vezivnih sil so za regeneracijo adsorbata potrebne precej višje temperature [33].



Slika 8: Prikaz fizikalne in kemijske adsorpcije

Vir: <https://www.emedicalprep.com/study-material/chemistry/surface-chemistry/adsorption/>

Poleg fizikalne in kemijske adsorpcije so poznani različni načini porazdelitev monoplasti:

- Enoplastna adsorpcija, pri kateri zasedenost površine adsorbenta narašča s tlakom plina oziroma s koncentracijo
- Večplastna adsorpcija, pri kateri prihaja do tvorbe novih plasti že pred zasedenostjo vseh aktivnih mest
- Enoplastna adsorpcija v kombinaciji z večplastno adsorpcijo, pri kateri najprej pride do nastanka monoplasti, pri dovolj visokem tlaku plina oz. koncentraciji raztopine pa se adsorpcija vrši večplastno
- Poznani sta tudi večplastna adsorpcija s kapilarno kondenzacijo, ki je značilna predvsem pri adsorpciji plinov na površino trdnega adsorbenta ter enoplastna adsorpcija v kombinaciji z večplastno adsorpcijo in kapilarno kondenzacijo, pri katerih se vrši kondenzacija v ozkih porah.

2.6.2. Adsorpcijski procesi

Adsorpcijske procese lahko opišemo z adsorpcijskimi izotermami. Adsorbirani in "prosti" adsorbat sta pri določeni temperaturi v dinamičnem ravnotežju. Odvisnost množine adsorbata x na enoto mase adsorbenta m od koncentracije adsorbata v raztopini pri konstantni temperaturi se tako podaja kot adsorpcijska izoterma.

$$\frac{x}{m} = \frac{\text{množina adsorbirane snovi}}{\text{masa adsorbenta}} = f(c) \text{ oz. } f(p) \quad (T = \text{konst.})$$

Najbolj poznani sta Langmuirjeva in Freundlichova izoterma, poznane pa so še mnoge druge (Preglednica 1).

Langmuirjeva izoterma

Ameriški kemik Irving Langmuir je leta 1916 kot prvi predstavil model za teorijo adsorpcijske izoterme. Prvotno je opisoval plinsko-trdne faze adsorpcije na aktivnem oglju. Langmuirjeva izoterma je osnovana na treh predpostavkah: i) da lahko molekule adsorbata prekrivajo površino adsorbenta dokler ne nastane popoln monomolekularni sloj, zatem adsorpcija več ne poteka, ii) da ni medsebojnih interakcij med adsorbiranimi molekulami in iii) da je površina

adsorbenta uniformna, homogena [42]. Langmuirjeva izoterma opisuje kemijsko adsorpcijo (kemisorpcija). Langmuirjevo izotermo lahko predstavimo z enačbo:

$$q_e = \frac{K_L \cdot c_e \cdot q_m}{1 + K_L \cdot c_e}$$

kjer je q_e adsorbirana količina na enoto mase adsorbenta v ravnotežju ($\frac{mg}{g}$), q_m je največja kapaciteta adsorpcije ($\frac{mg}{g}$), c_e predstavlja ravnotežno koncentracijo adsorbata ($\frac{mg}{l}$), K_L Langmuirjeva konstanta ($\frac{l}{mg}$).

Freundlichova izoterma

Freundlichova izoterma je značilna za večplastno adsorpcijo in opisuje kemisorpcijo. Podaja nam odvisnost adsorpcije od tlaka pri konstantni temperaturi. Običajno se uporablja za opisovanje adsorpcije komponent iz plinov raztopin na trdni površini adsorbenta, zato se v izrazih pogosto namesto tlaka P uporablja koncentracija c . Masa adsorbirane snovi pri višjih koncentracijah se z naraščanjem koncentracije raztopine zmanjšuje [42]. Freundlichovo izotermo lahko predstavimo z enačbo:

$$q_e = K_F \cdot c_e^{\frac{1}{n}}$$

kjer je q_e adsorbirana količina na enoto mase adsorbenta ($\frac{mg}{g}$), K_F konstanta za relativno kapaciteto adsorpcije adsorbenta, n predstavlja konstanto intenzivnosti adsorpcije, c_e ravnotežno koncentracijo adsorbata ($\frac{mg}{l}$).

Preglednica 1: Adsorpcijske izoterme

Izoterma	Enačba	Linearizirana oblika
Langmuir	$Q_e = \frac{Q_{ob} C_e}{1 + b C_e}$	$\frac{C_e}{q_e} = \frac{1}{b Q_0} + \frac{C_e}{Q_0}$
Freundlich	$q_e = K_F C_e^{1/n}$	$\log q_e = \log K_F + \frac{1}{n} \log C_e$
BET	$\frac{P/P_0}{V(1 - P/P_0)} = \frac{1}{C V m} + \frac{C - 1}{C V m} \left(\frac{P}{P_0}\right)$	$q_e = \frac{q_s C_{BET} C_e}{(C t - C_e) 1 + (C_{BET} - 1)(C t / C_e)}$
Halseyjeva	$\ln q_e = \frac{1}{n_H} \cdot \ln K h + \frac{1}{n_H} \cdot \ln \frac{1}{C_e}$	$q_e = e^{\left(\frac{1}{n_H} \ln K H - \frac{1}{n_H} \ln C_e\right)}$
Temkin	$\theta = \frac{RT}{\Delta Q} \log K_0 C_e$	$\theta = \frac{RT}{\Delta Q} \log K_0 + \frac{RT}{\Delta Q} \log C_e$
Elovich	$\frac{q_e}{q_n} = K_E C_e \exp\left(-\frac{q_e}{q_n}\right)$	$\log \frac{q_e}{C_e} = \log K_E q_n - \frac{q_e}{q_n}$

Vir: A. Podlinšek, 2017

Kinetika adsorpcije

Z vidika uporabe adsorpcijskih procesov je poleg ravnotežnih adsorpcijskih izoterm smotrno poznati tudi kinetiko adsorpcije. S kinetiko adsorpcije opisujemo odvisnost adsorpcije od časa in koncentracije:

$$q = f(t), c = f(t)$$

Kinetika adsorpcije opisuje zmanjšanje koncentracije adsorbata v vodni raztopini v odvisnosti od časa trajanja procesa. Adsorpcijski proces se odvija v štirih fazah. Prva faza je prenos adsorbata do filma, ki obdaja površino delca adsorbenta (ta korak se lahko zanemari v primeru intenzivnega mešanja). Druga faza je zunanja difuzija. Notranja difuzija je tretja faza, medtem ko četrto fazo predstavljajo fizikalne ali kemijske reakcije na površini adsorbenta. Najbolj poznani modeli za opisovanje kinetike adsorpcije so model pseudo-prvega reda in model pseudo-drugerega reda, Elovichev model in difuzijski model. Enačbe so prikazane v spodnji preglednici 2.

Preglednica 2: Prikaz enačb modelov pseudo 1. In pseudo 2. Reda, Elovichevega in difuzijskega modela.

KINETIČNI MODEL	ENAČBA
Pseudo prvi red	$\ln(Q_0 - q_e) = \ln(Q_0) - \frac{k_1}{2,303} t$
Pseudo drugi red	$\frac{t}{q_e} = \frac{t}{Q_0} + \frac{1}{k_2 Q_0^2}$
Elovich	$\frac{q_e}{q_e - q_t} = 1 + k_2 t$
Difuzija	$\log q_t = \log K + 0,5 \log t$

Vir: A. Podlinšek, 2017

2.7. Nanotehnologija in nanomateriali

Danes smo priča izrazito hitremu napredku znanosti in novih odkritij, kar predstavlja znanstvenikom nove izzive. Živimo v času, ko postajata izraza nanodelec in nanotehnologija del našega vsakdanjega življenja. Nanotehnologijo lahko opredelimo kot tehnologijo 21. stoletja, ki prinaša vrsto novosti in sprememb ne le na področjih industrije in medicine, temveč tudi na področju okoljevarstva.

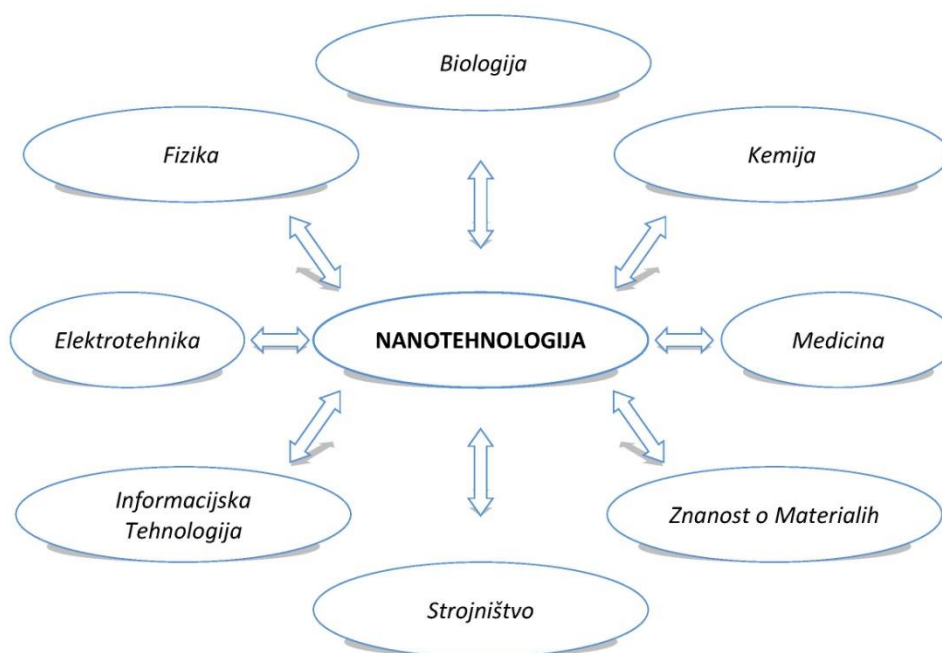
Število raziskav povezanih z okoljevarstvom se je v zadnjih dveh desetletjih izrazito povečalo, zlasti na področju razvoja novih adsorpcijskih materialov v povezavi z nanomateriali in nanotehnologijo. Kljub temu, da nanotehnologija že znatno posega v del našega vsakdana, je pri njeni uporabi in uporabi nanodelcev kot osnovnih gradnikov nanomaterialov potrebno presoditi ravni tveganja.

Začetki sodobne nanotehnologije segajo v leto 1959, ko je fizik Richard P. Feynman, Nobelov nagrajenec za fiziko, v svojem znamenitem predavanju »*There's Plenty of Room at the Bottom*« predstavljal drzno in trajno vizijo tehnološkega popotovanja navzdol vse do

atomarnega nivoja in preko meja, ki jih določajo fizikalni zakoni. Feynman nikoli ni omenil pojma "*nanotehnologija*", vendar je bil prvi, ki je napovedal prihodnost nanotehnologije in predstavil vizijo pomanjševanja komponent in naprav do nanovelikosti z manipuliranjem, obdelovanjem in nadzorovanjem snovi na atomski ravni.

Prvi je pojem »*nanotehnologija*« v znanstveno uporabo leta 1974 vpeljal japonski znanstvenik Norio Taniguchi v svojem delu »*On the basic concept of nano-technology*« za opis natančne obdelave materialov v okviru dimenzijskih toleranc v atomskem merilu. Raziskave na področju nanotehnologije so doživele veliko prelomnico v letu 1981 z razvojem rastrske tunelske mikroskopije (STM), ki je omogočila opazovanja površine materialov na ravni posameznih atomov in pozneje, leta 1985, še z razvojem mikroskopije na atomsko silo (AFM). Leta 1986 je Ameriški fizik E. Drexler v svoji knjigi o možnostih nanotehnologije »*Engines of Creation: the coming era of nanotechnology*«, ki temelji na bioloških modelih, predstavil koncept »molekularnih strojev« in razvil vizionarske ideje, ki jih je predlagal že Feynman v svoji »*from the bottom up*« nano-strategiji.

Nanotehnologijo lahko pojmuje kot kreiranje koristnih funkcionalnih materialov, naprav, sistemov z upravljanjem na atomskem in molekularnem nivoju in z izkoriščanjem novih fenomenov v nanodimenzijah. Nanotehnologija predstavlja raziskovalno področje, ki združuje dosežke različnih ved, kot so fizika, kemija in biologija, medicina, idr. (Slika 9) [22].



Slika 9: Nanotehnologija kot konvergenca klasičnih ved

Vir: Navodnik Janez, Slovenija je ustvarjena za nanotehnologije, Navodnik d.o.o., Celje, 2007

Danes z uporabo nanotehnologije izdelujejo različne miniaturne električne in mehanske komponente, ki so osnovane na posebnih materialih, ki jih imenujemo nanomateriali. Osnovni gradniki nanomaterialov so nanodelci. Ravno zaradi posebnih fizikalno-kemijskih lastnosti nanodelcev, nanomateriali odlikujejo edinstvene mehanske, kemijske, fizikalne, termične, električne, optične, magnetne in biološke lastnosti, po katerih se nanomateriali razlikujejo od običajnih (masivnejših) materialov [3]. Nanomateriali zgrajeni na primer iz cevkastih nanostruktur se odlikujejo po svoji nizki gostoti, so lahki in izjemno trdni, kar 200-

krat bolj kot jeklo. Nanotehnologija nam tako omogoča izdelavo materialov, naprav, komponent, ki so lažja, hitrejša, močnejša, ki imajo popolnoma nove ali pa dodatne, specifične lastnosti.

Ravno takšne lastnosti nanomaterialov ustvarjajo nanotehnologijo zanimivo in uporabno ter povečujejo trg za nove visokotehnološke proizvode z visokimi dodanimi vrednostmi. Izzivi nanotehnologije so tako tehnološko in razvojno usmerjeni v miniaturizacijo in integracijo novih (nano)materialov, sistemov in komponent, dodajanje novih (multi)funktionalnosti materialom, lahkotnost materialov, povečano kemijsko obstojnost in mehanske lastnosti, ceno in kakovost, nove in ekološko sprejemljivejše proizvode, povezavo z medicino, ekologijo in prodorom v večino drugih tehnološko in tržno zanimivih panog, omejenost in menjavo virov surovin, spremembe na področju energetskih virov, povečan pomen trajnostnega razvoja z močnim poudarkom na reciklaži in izkoriščanju obnovljivih virov surovin in energije, poostretev zakonodaje in s tem čim večje vloge EU.

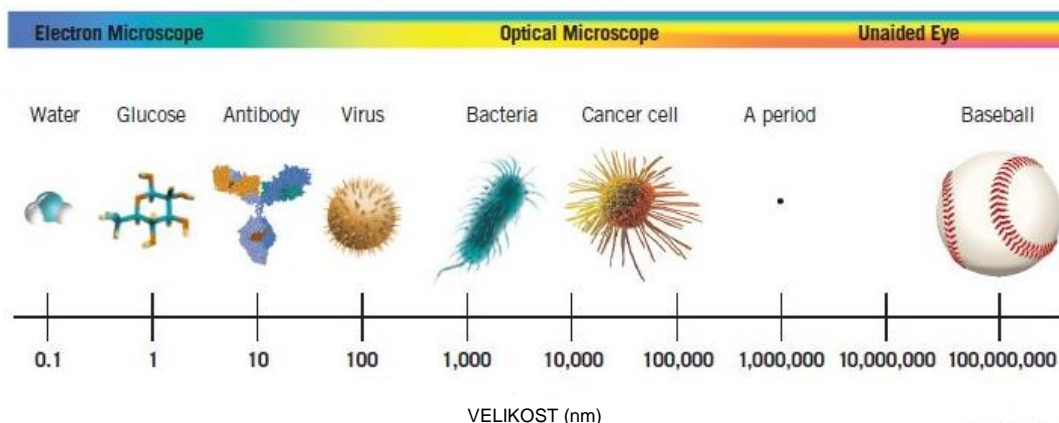
Znanstvena odkritja na področju nanotehnologije so izjemna, to je še posebej opaziti na treh področjih: nanomateriali, nanoelektronika, nanobiomedicina. Izpostaviti velja številne dosežke slovenskih raziskovalcev posebno na področjih razvoja novih nanomaterialov za različne namene, v kompozitih, pri senzorjih, elektrodah za baterije, v sončnih celicah, v elektroniki, itd. Najnovejše pa predstavlja odkritje ultrahitrih spominskih elementov, ki omogoča optični zapis bita informacije v spominski element v času petdesetih femtosekund, kar je daleč najkrajši čas doslej.

Obseg nanotehnologije v komercialnem smislu raste eksponentno, pravi prodor nanotehnologije na družbeno relevantna področja pa šele prihaja. Brez dvoma je pričakovati zelo hitro rast na različnih področjih industrije – od avtomobilske do kemijske, farmacije in medicine, tekstilstva in bele tehnike, elektronike in informatike.

Z gotovostjo lahko trdimo, da nanotehnologija - čeprav še v svoji začetni razvojni stopnji - s seboj prinaša zanesljive prednosti in velikanske obete, pa tudi nezanesljivost, a morda velika tveganja [23][24]. In če zaključimo z mislijo, ki jo je o prihodnosti nanoznanosti in nanotehnologije izrazil priznani slovenski strokovnjak, prof. dr. Dragan Mihajlović iz Instituta Jožef Stefan: »Zdaj smo šele popraskali površino. Pod njo je še ogromno za odkriti, razumeti, uporabiti«.

2.7.1. Nanodelci kot osnovni gradniki nanomaterialov

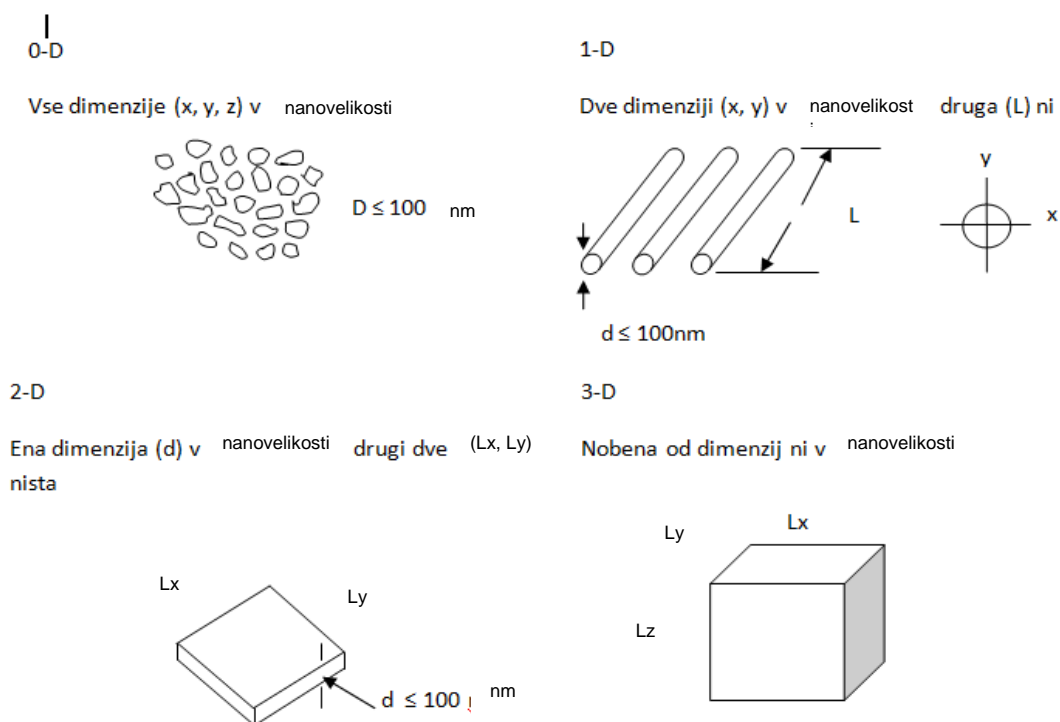
Nanodelci so drobni skupki materiala, ki so manjši od 100 nanometrov (nm). Nanometer je velikost, ki je komaj predstavljava. Kar milijarda nanometrov sestavlja en meter in tisoč nanometrov je mikron. Desetinka mikrona je meja, pod katero se delec imenuje nanodelec in je enaka 100 nanometrom.



Slika 10: Prikaz umestitve nanodelcev na velikostni skali
Vir: http://www.kemijskovaren.si/files/nano_knjiga.pdf

Nanodelci so se uporabljali v diskih za shranjevanje podatkov in sedaj že skoraj pozabljenih video kasetah. Nanodelce lahko razvrstimo glede na njihove dimenzije, morfologijo, sestavo, uniformnost in stopnjo aglomeracije [23]. Glede velikosti jih delimo na (Slika 11):

- **0-D nanomateriali** katerih vse tri dimenzije (x,y,z) so manjše od 100 nm. 0-D nanomateriali vključujejo kroglice ali skupke, ki jih obravnavamo kot točkaste delce [25].
- **1-D nanomateriali** katerih le ena dimenzija je večja od 100 nm, ostali dve sta manjši od 100 nm. Navadno gre za tanke iglice, žičke ali nitke [25].
- **2-D nanomateriali** katerih dve dimenziji sta večji od 100 nm, preostala dimenzija je manjša od 100 nm. Vključujejo nanostrukturirane plasti 2-D, pri katerih so nanostrukture trdno pritrjene na podlago, ali pa gre za nanoporozne filtre, ki se uporabljajo za ločitev majhnih delcev in njihovo filtriranje, za tanke luske ali površinske sloje [25].
- **3-D nanomateriali** so v vseh treh dimenzijah večjih od 100 nm, vendar so nanofazni, vsebujejo stikajoča se zrna nanometrskih velikosti, največkrat z različnimi orientacijami. Vključujejo ultrafine prahove, koloide, disperzije nanodelcev ter nanoporozne materiale [25].



Slika 11: Klasifikacija materialov glede na prostorske dimenzije (x,y,z)
Vir: A. Podlinšek, 2017

2.7.2. Izvor nanodelcev

Nanodelce delimo v tri skupine glede na njihov izvor oziroma namensko proizvodnjo: na naravne, inženirske in nenamensko proizvedene.

- **NARAVNI:** nastanejo v naravi zaradi erozije, puščavskega prahu, vulkanskih izbruhov. Zaradi njihove velikosti prištevamo med nanodelce tudi viruse [26].



Slika 12: Prikaz vulkanskega izbruha, kot naravni izvor nanodelcev.
Vir: Navodnik Janez, Slovenija je ustvarjena za nanotehnologije, Navodnik d.o.o., Celje, 2007

- **INŽENIRSKI:** so namensko in načrtno proizvedeni nanodelci. Na številnih področjih naše dejavnosti so inženirski nanodelci že komercialno dostopni. Zasledimo jih v detergentih in čistilih, kozmetiki, hrani, kemičnih sredstvih za varstvo rastlin, antibakterijskih emulzijah ter tudi med sestavinami vodo-odbojnih prevlek in zaščitnih premazov. V proizvodnji, kjer te nanodelce uporabljajo, se precej posvečajo preprečevanju spontane aglomeracije nanodelcev, da ti ohranijo svoje specifične lastnosti [26].



Slika 13: Prikaz inženirskega izvora nanodelcev.

Vir: Navodnik Janez, Slovenija je ustvarjena za nanotehnologije, Navodnik d.o.o., Celje, 2007

- **NENAMENSKO PROIZVEDENI:** to so nanodelci, ki nastanejo kot stranski produkti pri gorenju vseh vrst goriv, ki vsebujejo ogljik: fosilna goriva, biomasa, v motorjih z notranjim izgorevanjem ter kot stranski produkt v industriji. Tako lahko nastanejo v kovinski industriji, pri mehanski obdelavi (brušenje, rezanje, spajkanje, varjenje), v gradbeništvu in kemijski industriji. Sem lahko prištevamo tudi razstreliva, ki se uporabljajo v rudarstvu, gradbeništvu, pri vojaških operacijah ter pirotehniko. Delci, ki nastajajo pri ognjemetu, se obdajo z zračno vlago in kot meglica lebdijo v ozračju, kar povzroča motnost ozračja [26].



Slika 14: Prikaz izvora nanodelcev v rudniku, ki predstavlja nenamenski izvor nanodelcev.

Vir: Navodnik Janez, Slovenija je ustvarjena za nanotehnologije, Navodnik d.o.o., Celje, 2007

2.7.3. Oblika nanodelcev

Oblika nanodelcev natančno določa njegovo površino in na tej površini so proste kemijske vezi ali pa električni naboj, ki vpliva na kemijske in fizikalne lastnosti delca. Oblika nanodelca določa tudi njegov aerodinamični premer, kar je pomembno za razumevanje uhajanja nanodelcev v ozračje in potovanje delcev po zraku. Majhni delci so podvrženi hitremu gibanju v plinu in tekočini. Lahko prehajajo skozi luknjice filtrov in trkajo med seboj ter z molekulami medija, v katerem se gibljejo [23].

Vlakno ali nitka je delec z dolžino, ki presega tri premere v prečni smeri. Vlakno, ki je ožje od 3 μm , lahko prodre v alveolska območja pljuč, vlakna daljša od 15 μm , pa so predolga, da bi jih makrofagi lahko odstranili. V družino nitkastih nanodelcev sodijo tudi ogljikove nanocevke, ki so poleg molekul ogljika (C^{60}) povzročile silovit razmah nanotehnologije. Nitkasti delci imajo običajno večjo maso, zato so bolj podvrženi sedimentaciji, lažje jih je prestreči s filtri, hkrati pa se lažje srečajo med seboj in se pri trčenju združijo. Njihova togost ali gibkost vplivata na to, ali se bodo nitke med seboj združile v snope, ki se lahko spet razpršijo, ali pa v kroglaste skupke, v katerih se nitke ukrivijo in se težko spet osvobodijo. Na te procese močno vplivata tudi kemijska sestava delcev in električna nabitost oziroma polarnost delcev [23].

Tanki lističi materiala iz družine nanodelcev, tanjši od sto nanometrov, se običajno gibajo ali zvijajo pod vplivom trkov sosednjih molekul. Tudi v brezračnem prostoru so dvodimenzionalne snovi energijsko nestabilne, zato pride do neenakomerne razporeditve naboja, kar poveča sposobnost vezave tankih lističev na podlago, tudi na sluzi in druge telesne tekočine. Ko se lističi enkrat prilepijo na podlago, jih je zelo težko odstraniti.

To sposobnost so izkoriščali v preteklosti za pozlate, v zadnjem času pa pri novi generaciji maziv, kjer plasti volframovega disulfida (WS_2) tvorijo na površini orodij ali gibljivih komponent t.i. tribofilm, ki ne predstavljajo nič drugega kot luske omenjenih materialov, ki med procesom trenja prekrijejo površino in hkrati kovino zaščitijo pred korozijo. Podoben, vendar dekorativen efekt, ima sljuda, ki se uporablja kot dodatek v nekaterih kremah za zobe, ali tanki lističi bizmuta v ličilih. Različne debeline lističev in njihovih nanosov povzročajo optične efekte interference, ko se posamezne barve v vpadni in odbiti svetlobi med seboj okrepijo [23].

2.7.4. Kemijska sestava nanodelcev

Kemijska sestava nanodelcev je pomembna s stališča topnosti v vodi in bioloških tekočinah. Hidrofilnost je lastnost materiala, da se nanj veže voda, in je ravno nasprotno odbojnosti vode (hidrofobnosti). Majhni okrogli nanodelci lahko ustvarijo lotos efekt, ko voda sploh ne omoči več delca in preprosto ostane kot povsem okrogla kapljica na podlagi, prekriti s nanodelci. Takšni delci praviloma v vodi in biološki tekočini niso topni, torej jih težko izloči z razgradnjo, če zaidejo vanje. Kovinski nanodelci so običajno topni in se počasi raztapljajo v ione, ti pa lahko povzročajo za organizem nezaželene kemijske reakcije. Kovinski oksidi so kemijsko stabilnejši, a tisti, ki vsebujejo prehodne kovine, še vedno lahko povzročajo kemijske reakcije zaradi večjega števila možnih oksidacijskih stanj kovinskega iona [23].

Poleg osnovnih kemijskih lastnosti poznamo tudi posebne kemijske lastnosti, kot so:

- **Povečana kemijska aktivnost**

Povečana kemijska aktivnost majhnih delcev prispeva k njihovem medsebojnemu združevanju v večje skupke, aglomerate. Kot taki hitro preveč zrastejo, ter se specifične

kemijske in fizikalne lastnosti, ki jih odlikujejo pri uporabi kot nanomaterial, pri tem izgubijo. Zato skušajo proizvajalci površino nanodelcev namensko oksidirati ali nanesti nanjo tanko prevleko iz druge spojine ter tako preprečiti medsebojno združevanje nanodelcev. Prav zaradi te preprečene aglomeracije se namensko proizvedeni nanodelci razlikujejo od nenamensko proizvedenih, ki nastajajo pri reakcijah kot nezaželen produkt, na primer pri izgorevanju dizelskih goriv, pri kajenju, brušenju, mletju, itd. Tudi zlato, ki je v naši miselnosti simbol obstojnosti, postane močno reaktivno, ko so delci veliki nekaj nanometrov, ter ga lahko uporabljamo kot katalizator [23].

- **Združevanje nanodelcev**

Nanodelci se zaradi povečane kemijske aktivnosti med seboj združujejo v gruče. V tekočinah in plinih so zaradi termične energije podvrženi močnem Brownovemu gibanju. Temperatura plina, na primer zraka, določa kako hitro se bo neki delec premikal. Hitrost je odvisna od mase delca. Deset nanometrov velik delec ogljika se pri sobni temperaturi giblje s hitrostjo 11 m/s. A ker v prostoru ni sam, saj ga obkrožajo drugi delci in molekule iz plina, se bo vanje zaletaval in zato stalno spreminjal smer potovanja. Tak način gibanja delcev zaradi termične energije se imenuje Brownovo gibanje. Kljub trkom v določenem času delec doseže vsa mesta v prostoru, če spotoma ne naleti na primeren objekt, s katerim se sprime, ali ga ne ujame stena prostora [23].

Največja privlačnost nanomaterialov je v tem, da imajo drugačne fizikalne in kemijske lastnosti kot mikroskopski ali še večji delci snovi. Glavni učinki, ki se skrivajo v teh malih razsežnostih, so velika površinska napetost, kvantni učinki, ki povzročijo drugačne električne in optične lastnosti, površinske resonance električnega naboja in superparamagnetizem v magnetnih materialih. Glavna »orodja« nanotehnologije in nekatere možnosti njihove uporabe so v obliki nanopor (npr. kot nosilci zdravilnih učinkovin v farmacevtskih formulacijah, nosilci aktivnih snovi v reverzibilnih baterijah, idr.), nanocevk (npr. kot nova generacija maziv, ojačitvena vlakna, ipd), nanodelcev (npr. kot samočistilni premazi, zaščitni premazi, barve in laki, ipd), nanokristalov (npr. kot keramika, prikazovalniki na poljsko emisijo, ipd.), nanovlaken (npr. kot tekstil, neprebojne tkanine, ipd.), nanovrste (npr. sensorika, sončne celice, ipd), nanoelektronike (npr. tranzistor na tunelski efekt, ipd), nanotipal (npr. mikroskopija, biosensorika), nanoročic (npr. za detekcijo razstreliv, ipd), nanokapsul (npr. za prenos zdravilnih učinkovin, ipd), nanotrakov (npr. kot električni prevodniki, ipd), nanokompozitov (npr. samomazalne prevleke, sončne celice, umetne mišice, ipd), itd. Razvoj novih orodij in njihove uporabe je silovit. Vedno več je tudi predvidevanj, da se bodo v prihodnosti pojavile povsem drugačne rešitve v nanoelektroniki, shranjevanju informacij, pridobivanju energije na osnovi bioloških procesov itd. [23].

2.7.5. Uporaba nanodelcev in tveganja

Praktična uporabnost nanodelcev sega na vsa področja človekovega dela in ustvarjanja, od gradbeništva, fizike, kemije, ekologije do medicine in farmacije. Magnetni nanodelci se v medicini uporabljajo v diagnostiki, antibakterijski (npr. srebro) za zdravljenje bakterijskih infekcij; kot sestavni del kompozitov jih najdemo v celi vrsti zdravil. Nanodelci iz kovinskih oksidov se uporabljajo za kompozitne materiale, polprevodnike, fotokemične aktivne površine, premaze, delčke v elektroniki in kot pigment v brisalcih za črnilo. V večjih količinah se trenutno uporabljajo nanodelci iz ogljika, kremena in titanovega dioksida. Večina aplikacij je omejenih na uporabo t.i. prve generacije pasivnih nanomaterialov, na primer titanovega dioksida in cinkovega oksida v kremah za sončenje, kozmetiki in v različnih površinskih premazih za pohištvo, srebro v embalaži za hrano, v oblačilih, dezinfekcijskih sredstvih in gospodinjskih aparatih, cerijev oksid kot katalizator, idr.

Kljub mnogim prednostim lahko po drugi strani nanodelci predstavljajo tudi tveganje za zdravje in okolje. V človeško telo lahko nanodelci prehajajo skozi dihala, kožo in prebavila. Na več načinov lahko preidejo v krvni obtok, ki jih raznese po celem telesu. Preko kože prihajajo v telo z natiranjem kože s preparati, ki vsebujejo nanodelce, preko vidnih ali nevidnih poškodb kože in tudi zaradi hoje po kontaminiranih tleh. Aktivnosti (delovne ali športne), ki so povezane z večjim dihalnim volumnom in višjo frekvenco dihanja, predstavljajo večje tveganje za vnos nanodelcev v telo (prah v delovnem ali bivalnem okolju, izpušni sistemi, smog, zaprti ali slabo prezračeni prostori).

Ravno zaradi tega se strategija EU čedalje bolj usmerja v vzpostavitev zakonodaje in standardov na področju uporabe nanomaterialov in nanotehnologij.

2.7.6. Zakonodaja na področju uporabe nanomaterialov

Evropska strategija za nanotehnologijo iz leta 2004 je bila prvi dokument s področja nanotehnologije. V tem dokumentu so kot glavni cilji navedeni vidiki varnosti, zdravja ljudi in zaščite okolja [27].

Temu dokumentu je sledil **Akcijski načrt za Evropo 2005-2009** iz leta 2005, ki določa ukrepe za izvajanje strategij na področju varnih in stroškovno učinkovitih ukrepov za zmanjšanje izpostavljenosti delavcev, potrošnikov in okolja s področja nanotehnologij [27].

RELAVANTNA ZAKONODAJA EVROPSKE UNIJE

Uredba REACH [28], ki določa, da je potrebno snovi registrirati, če se proizvajajo ali uvažajo v količinah ene tone na posamezno koledarsko leto. V okviru tega pa je potrebno tudi dokazati njihovo varno uporabo.

Uredba CLP [29], je uredba o razvrščanju, označevanju in pakiranju snovi ter zmesi, ter o obveznosti prijavljanja Evropski kemijski agenciji snovi v obliki, v kateri so dane na trg, vključno z nanomateriali.

Uredba o kozmetičnih izdelkih [30], Uredba (ES) št. 1223/2009 Evropskega parlamenta in Sveta dne 30. November 2009 o kozmetičnih izdelkih je nova uredba o kozmetičnih izdelkih, njen glavni cilj je delovanje notranjega trga za kozmetične izdelke ter varovanje zdravja ljudi. Določa tudi, da mora izdelek, ki vsebuje nanomateriale postati varen za ljudi. Uredba št. 1223/2009 tako opredeljuje pojem »nanomaterial« kot netopen ali biološko obstojen in namenoma proizveden material z eno ali več zunanjimi dimenzijami ali notranjo strukturo.

Uredba o biocidnih proizvodih (BPR) [31], pravno ureja nanoobliko aktivnih snovi, ki so lahko v biocidnih proizvodih.

Zakon o kemikalijah [32], ureja proizvodnjo, skladiščenje, promet in uporabo kemikalij ter določa ukrepe za varovanje zdravja ljudi in okolja pred negativnimi učinki kemikalij, prav tako se vse navedene zahteve nanašajo na nanomateriale [27].

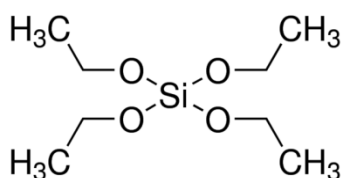
2.7.7. Nanomateriali kot adsorbenti

Kot adsorbenti se lahko uporabljajo različni naravni materiali in sintetično proizvedeni materiali. Najbolj znan adsorbent je aktivno oglje, ki ima visoko specifično površino, je kemijsko stabilen in trajen. Poznani so tudi drugi naravni adsorbenti kot so glina in zeoliti, ter sintetični adsorbenti na osnovi silicijevega dioksida (SiO_2), aluminijevega oksida (Al_2O_3), titanovega dioksida (TiO_2) in različnih polimernih materialov. Posebno zanimivi za adsorpcijske procese postanejo nanomateriali predvsem zaradi svojih fizikalno-kemijskih lastnosti povezanih z netoksičnostjo, visoko specifično površino, strukturno poroznostjo in povišano funkcionalnostjo. Slednjo lahko dosežemo na različne načine, najpogosteje pa z uporabo različnih funkcionalnih skupin, kot so npr. amino ($-\text{NH}_2$), merkupto ($-\text{SH}$), karboksi ($-\text{COOH}$), hidroksi ($-\text{OH}$), ki imajo visoko tendenco do ionov težkih kovin, na primer Pb^{2+} , Cr^{3+} , Hg^{2+} in REE. Zahteve po izboljšanju funkcionalnih lastnosti adsorpcijskih materialov so tako narekovale razvoj novih načinov priprave, med katerimi so danes največ v uporabi sol-gel, Pechini in polimerna metoda. Izmed omenjenih metod priprave, se je zlasti sol-gel metoda izkazala kot perspektivna laboratorijska metoda, ki omogoča odlično kontrolo velikosti in oblike nanodelcev, homogenosti in kemijske sestave, ter kontrolo razvoja nanostruktur z želenimi končnimi fizikalno-kemijskimi lastnostmi, kot so mehanska trdota, prepustnost, kemijska odpornost, poroznost, termična obstojnost, katalitične lastnosti, optične lastnosti [33].

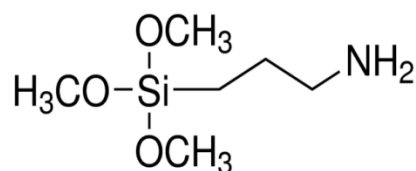
2.7.8. Sol-gel metoda

Sol-gel je laboratorijska metoda, ki predstavlja osnovno in pomembno sintezno pot za pripravo homogenih nanostrukturiranih materialov različnih oblik, kot so tanke plasti, geli, membrane, (nano)delci, vlakna in monoliti. Omogoča kontrolo velikosti in oblike nanodelcev, homogenosti, kemijske sestave, ter razvoj nanostruktur z fizikalno-kemijskimi lastnostmi. Med te lastnosti štejemo mehanska trdnost, prepustnost, kemijska odpornost, poroznost, termična obstojnost, elektromagnetne lastnosti [33].

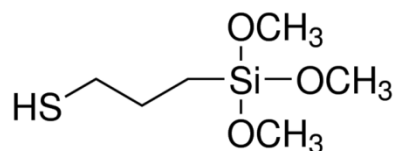
Postopek sol-gel temelji na reakcijah hidrolize in kondenzacije alkoksidnih prekurzorjev v alkoholnem mediju ob prisotnosti kislega ali bazičnega katalizatorja. Izmed alkoksidnih prekurzorjev so silicijevi alkoksidi, kot so npr. tetraetoksilan (TEOS), 3-(merkaptopropil)trimetoksilan (MPTMS), aminopropilmetoksilan (APTMS), daleč najbolj razširjeni [33]. Njihova struktura je prikazana na sliki 15.



(a)



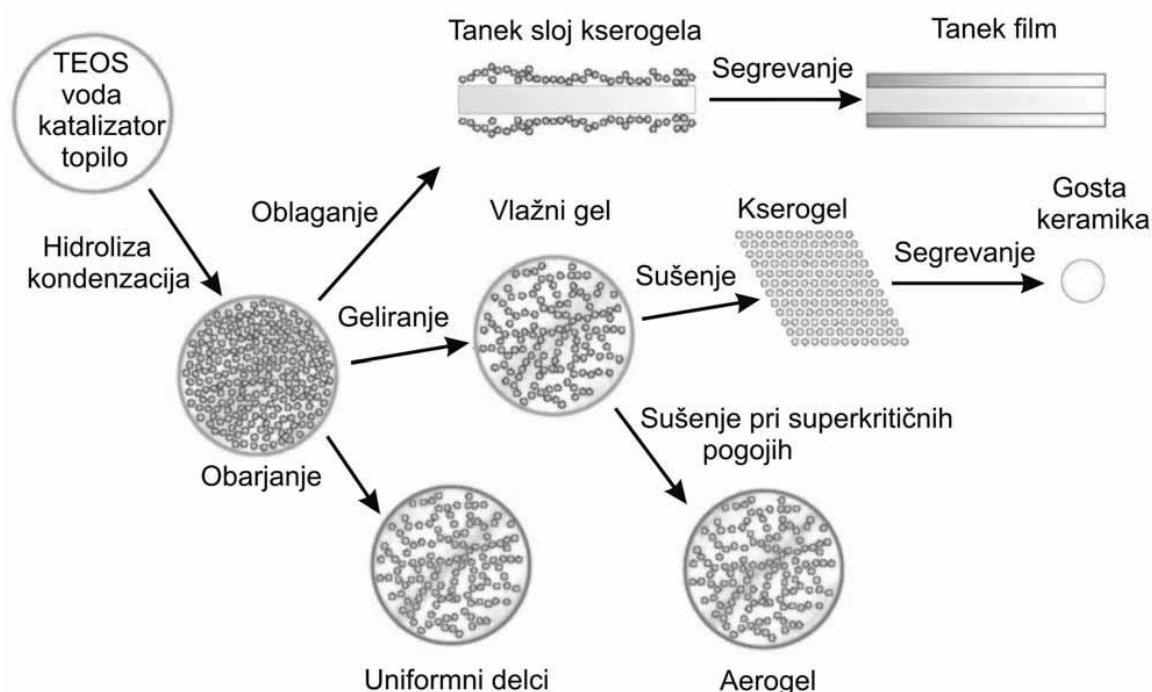
(b)



(c)

Slika 15: Strukture nekaterih alkoksisilanov: (a) tetraetoksisilan (TEOS), (b) Aminopropiltrimetoksilan (APTMS), (c) 3-merkaptopropiltrimetoksilan (MPTMS)

Vir: <http://www.sigmaaldrich.com/catalog/substance/tetraethylorthosilicate208337810411?lang=de®ion=DE>

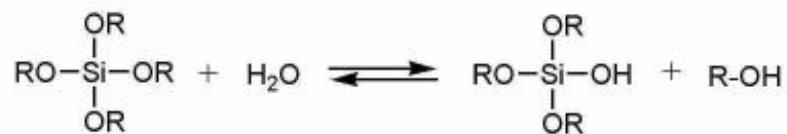


Slika 16: Pregled sol-gel postopka z nekaterimi aplikacijami

Vir: C. Santhosh, V. Velmurugan, G. Jacob, S. K. Jeong, A. N. Grace, and A. Bhatnagar, "Role of nanomaterials in water treatment applications: A review," *Chem. Eng. J.*, vol. 306, pp. 1116–1137, 2016.

. Sol-gel postopek v osnovi zajema prehod iz koloidne raztopine v trdno fazo »gel«. V prvi fazi poteče reakcija hidrolize, kjer ob prisotnosti vode, alkoksilanov, alkohola in katalizatorja, nastanejo silani ($\text{Si}-\text{OH}$). Sledi delna ali popolna kondenzacija med silanolnimi skupinami, pri čemer se tvori siloksanova vez ($\text{Si}-\text{O}-\text{Si}$) vez. Odvisno od pogojev priprave, kislinsko katalizirana sol-gel reakcija omogoča nastanek tankoslojnih mrež ali makro poroznih SiO_2 sol-gel tankih nanosov in bazično katalizirana reakcija nastanek monodisperznih sferičnih delcev SiO_2 z ozko porazdelitvijo velikosti [36] (Slika 16) prikazuje sol-gel reakcije hidrolize in kondenzacije vode ter alkohola.

1. Korak: HIDROLIZA



2. Korak: KONDENZACIJA

a) vodna kondenzacija



b)alkoholna kondenzacija



Kadar je R alkalna veriga. Za TEOS je , R=-CH₂CH₃

Slika 17: Sol-gel reakcije hidrolize in kondenzacije.

Vir: Colleoni et.al. »Delayed luminescence induced by complex domains in water and in aqueous solutions« Phys. Chem. Chem. Phys. 18, 772-780 (2016)

Postopek sinteze sol-gel vključuje štiri faze:

- Hidroliza
- Kondenzacija
- Rast
- Združevanje

Reakcijski dejavniki, ki vplivajo na sol-gel reakcijo

- **pH medij**

Pri sol-gel sintezi ločimo tri območja, v katerih poteka reakcija: $\text{pH} < 2$, $\text{pH} 2-7$ ter $\text{pH} > 7$. Vrednost $\text{pH} < 2$ ustreza delcev s pozitivnim površinskim potencialom, topnost silicijevega dioksida je tako nizka, čas geliranja je dolg, sama rast delcev pa se ustavi pri velikosti 2-4 nm. Stopnja kondenzacije je sorazmerna koncentraciji OH^- ionov. V območju $\text{pH} > 7$ se topnost silikatov poveča. Silicijevi delci se tako odbijajo in imajo negativen potencial, kar povzroči, da nastanejo delci večji od 100 nm. V območju pH nad 7 se tvorijo delci, ki so negativno nabiti, stopnja hitrosti hidrolize narašča, medtem ko hitrosti kondenzacija najprej narašča nato pa pri pH 8,4 spet pada [44][45].

- **Množinsko razmerje voda : prekurzor (R)**

Množinsko razmerje voda : prekurzor R za vsako alkoksido skupino znaša vsaj en mol vode za popolno hidrolizo. Pri nizkem množinskem razmerju je čas nastajanja gela podaljšan, to vodi do nastanka mikroporozne strukture in tako veliko alkoksi ligandov ostane nezreagiranih. Pri visoki vsebnosti vode se tvorijo razvejani polimeri. Pri množinskem razmerju voda:prekurzor < 4 nastanejo geli, medtem ko tisti z razmerjem > 4 ne nastanejo. Koncentracija prekurzorja TEOS poveča stopnjo hidrolize in kondenzacije, kar poveča nastanek večjih delcev [44][45].

- **Vrsta in količina katalizatorja**

Količina in vrsta katalizatorja vpliva na razmerje hitrosti reakcij hidrolize in kondenzacije. Katalizator vpliva na fizikalne in elektrokemijske lastnosti materialov, ki nastajajo. Zaradi alkoksilanov, ki hidrolizirajo počasneje, je potrebno dodati kisel ali bazičen katalizator. Med najpogostejše katalizatorje spadajo HCl, amonijak, očetna kislina, KOH, KF, HF in amini.

Kisla kataliza poveča hitrost hidrolizirane reakcije. Najprej pride do pojava večjega števila elektronov na alkoksi skupini, zaradi česa pride do protoniranja kisikovega atoma. Elektronski oblak Si-O tako premakne vezi proti kisiku in povzroči da postane silicijev atom pozitiven, ki je tako elektrofilen. V drugi fazi pride do nastajanja pentakoordinatne vmesne stopnje, v kateri se formirajo delno pozitivni delci [44][45].

V nasprotju z kislinsko katalizirano hidrolizo, pride pri bazično katalizirani hidrolizi silicijevih alkoksidov do počasnejše reakcije, čeprav je koncentracija katalizatorja enaka. Vse to je posledica kisika na alkoksi skupini, ki odbija OH^- [44][45].

Tako lahko rečemo, da koncentracija in vrsta katalizatorja vpliva na velikost in morfologijo delcev, poroznost in specifična površina SiO_2 se s spreminjanjem koncentracije katalizatorja spreminja. Glede na količino dodanega amonijevega hidroksida, ki pospešuje povečanje velikosti delcev, se poveča tudi hitrost hidrolize in kondenzacije [44][45].

- **Vrsta topila**

Vrsta topila, ki se najpogosteje uporablja enostavni alkoholi in voda. Prisotnost in vrsta topila vpliva na stopnjo kondenzacije. Glede na vrsto topil poznamo polarna in nepolarna topila. Za polarna topila je značilno, da raztapljajo le snovi, ki so iz polarnih molekul oziroma ionov, medtem ko nepolarna topila raztapljajo le nepolarne snovi.

V tem primeru lahko sklepamo, da se zaradi večje polarnosti SiO_2 delcev, le-ti zmanjšujejo prav zaradi povečane koncentracije topila (enostavni alkoholi) [44][45].

- ***Vpliv temperature in čas reakcije***

Večji delci nastajajo pri višjih temperaturah. SiO₂ nanodelci se s časom sinteze in temperaturo večajo. Za nižje koncentracije pa je značilna nižja temperatura in visoka hitrost reakcije. S temi parametri lahko nadzorujemo rast in nastajanje delcev [44][45].

3. EKSPERIMENTALNI DEL

3.1. Materiali

3.1.1. Kemikalije

Za pripravo nanodelcev silicijevega dioksida (SiO_2) in modelnih raztopin, smo uporabili naslednje kemikalije:

Tabela 1: Uporabljene kemikalije

Naziv kemikalije	Kemijska formula	Molska masa (g/mol)	Gostota (g/cm^{-3})	Agregatno stanje	Proizvajalec CAS številka
Etanol (99,9 %)	$\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$	46,07	0,789	tekoče	Sigma Aldrich 64-17-5;
2-propanol (99,8 %)	$(\text{CH}_3)_2\text{CHOH}$	60,1	0,786	tekoče	Sigma Aldrich 67-63-0
1-Butanol (99,8 %)	$\text{CH}(\text{CH}_2)_3\text{OH}$	74,12	0,810	tekoče	Sigma Aldrich 71-36-3
Amonijev hidroksid (25 %)	NH_4OH	35,04	0,91	tekoče	Sigma Aldrich 1336-21-6
Tetraetoksilan (TEOS) (99 %)	$\text{SiO}_8\text{H}_{20}\text{O}_4$	208,33	0,933	tekoče	Sigma Aldrich 78-10-4
3merkaptopropiltrimetoksilan (MPTMS) (98 %)	$\text{HS}(\text{CH}_2)_3\text{Si}(\text{OCH}_3)_3$	196,34	1,057	tekoče	Sigma Aldrich 4420-74-0
Aminopropiltrimetoksilan (APTMS) (97 %)	$\text{H}_2\text{N}(\text{CH}_2)_3\text{Si}(\text{OCH}_3)_3$	179,29	1,027	tekoče	Sigma Aldrich 13822-56-5
Tiron	$\text{C}_6\text{H}_4\text{Na}_2\text{O}_6\text{S}_2$	314,20		trdno	Sigma Aldrich 149-45-1
Terbijev klorid (99,9 %)	$\text{TbCl}_3 \times 6\text{H}_2\text{O}$	373,38	0,8219	trdno	Sigma Aldrich 13798-24-8
Destilirana voda	H_2O	18,02	0,998	tekoče	IOS

Vir : A. Podlinšek, 2017



Slika 18: Prikaz kemikalij

Vir: A. Podlinšek, 2017

3.1.2. Uporabljeni laboratorijski zaščita ter laboratorijski inventar

- tri velike čaše (150 ml)
- avtomatsko pipeto (0,1ml, 1,0ml, 5,0ml)
- mešalčke in veliko magnetno mešalo z možnostjo uravnavanja temperature
- zaščitno haljo
- zaščitne rokavice
- zaščitna očala

3.1.3. Priprava adsorpcijskih materialov na osnovi nanodelcev SiO₂

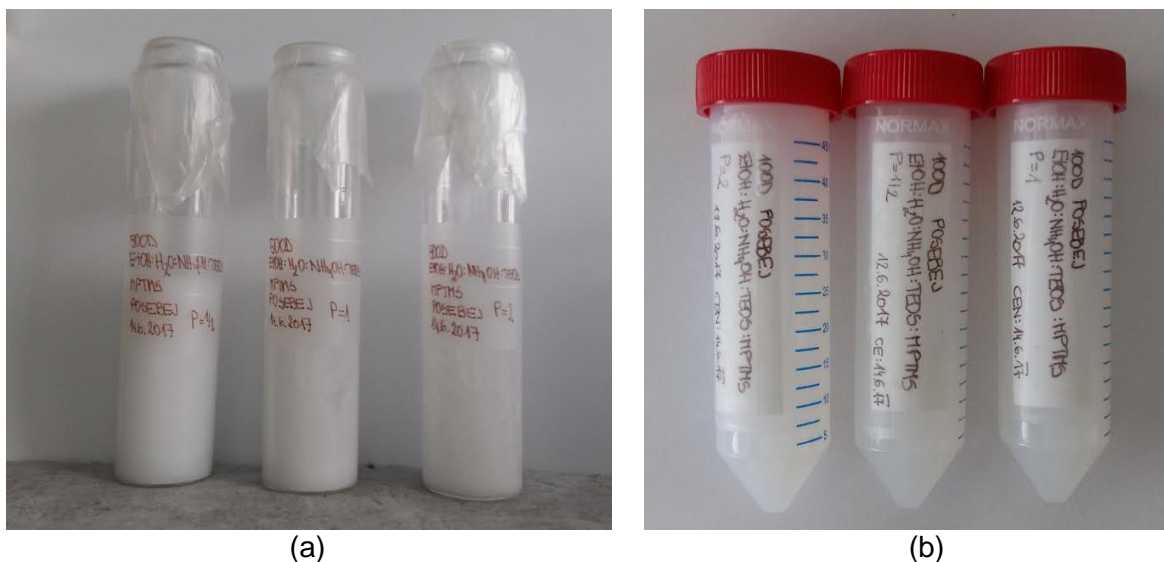
Po sol-gel postopku, ki temelji na bazično-katalizirani hidrolizi in polikondenzaciji tetraetoksilana (TEOS), aminopropiltrimetoksilana (APTMS) in 3-merkaptopropiltrimetoksilana (MPTMS) v alkoholnem mediju, smo skladno s pogoji v Tabeli 2, najprej pripravili SiO₂ delce in zatem še površinsko funkcionalizirane SiO₂ delce z amino (-NH₂) in merkapto skupinami v površinskem sloju. S spreminjanjem molskega razmerja $R = [H_2O] / [TEOS]$ v sistemu smo kontrolirali povprečno velikost SiO₂ delcev, medtem ko smo z uravnavanjem množinskega razmerja $P = [TEOS] / [APTMS]$ zagotavljali prisotnost funkcionalnih -NH₂ skupin na površini SiO₂ delcev, ki so potrebne za vezavo ionov redkih zemelj.

1. Postopek priprave SiO₂ delcev

Izvedba eksperimentov je potekala tako, da smo v reakcijsko posodo opremljeno z magnetnim mešalom odmerili 50 ml alkohola, 1,55 ml 25 % vodne raztopine amonijaka in 1,70 ml destilirane vode. Kot alkohol smo uporabili etanol (99 %), 2-propanol (99 %) ali butanol (99 %). Ob zmernem mešanju smo reakcijski zmesi dodali 1,89 ml tetraetoksi silana (TEOS) oziroma toliko, da je množinsko razmerje H₂O:TEOS (R) ustrezalo pogojem v tabeli 2. Reakcija je potekala 24h v alkalnem mediju s pH vrednostjo 10,5, pri sobni temperaturi. Po reakciji smo vzorce centrifugirali pri 7500 obr/min 10 minut in temeljito sprali z alkoholom in destilirano vodo ter posušili v sušilniku pri 110°C. Pripravljene SiO₂ delce smo karakterizirali s presežno elektronsko mikroskopijo (TEM/EDXS) in Fourierjevo transformirano infrardečo spektroskopijo (FTIR). Pripravljenim vzorcem smo pomerili površinski potencial delcev.

2. Postopek priprave površinsko funkcionaliziranih SiO_2 delcev

Izvedba eksperimentov je potekala tako, da smo v reakcijsko posodo opremljeno z magnetnim mešalom odmerili 50 ml alkohola, 1,55 ml 25 % vodne raztopine amonijaka in 1,70 ml destilirane vode. Kot alkohol smo uporabili etanol (99%) ali 2-propanol (99 %). Ob zmernem mešanju smo reakcijski zmesi dodali 1,89 ml tetraetoksi silana (TEOS) oziroma toliko, da je množinsko razmerje $[\text{H}_2\text{O}]:[\text{TEOS}]$ (razmerje R) ustrezalo pogojem v tabeli 3. Zatem smo v reakcijsko zmes odmerili tolikšen volumen aminopropiltrimetoksilana (APTMS) in/ali 3-merkaptopropiltrimetoksilana, da je množinsko razmerje $[\text{TEOS}]:[\text{silan}]$ (razmerje P) zavzemalo vrednosti 0, 0,5, 1 in 2 (tabela 2). Množinsko razmerje med aminopropiltrimetoksilanom (APTMS) in 3-merkaptopropiltrimetoksilanom (MPTMS) (razmerje Z) smo pri vseh eksperimentih, kjer smo uporabili njuno kombinacijo, vzdrževali pri vrednosti $Z = 1$. Reakcija je potekala 24h v alkalnem mediju s pH vrednostjo 10,5, pri sobni temperaturi. Po reakciji smo vzorce centrifugirali pri 7500 obr/min 10 minut in temeljito sprali z alkoholom in destilirano vodo ter posušili v sušilniku pri 110°C . Pripravljene površinsko funkcionalizirane SiO_2 delce smo karakterizirali s presežno elektronsko mikroskopijo (TEM/EDXS) in Fourierevo transformirano infrardečo spektroskopijo (FTIR). Pomerili smo površinski potencial delcev in določili število funkcionalnih skupin v površinskem sloju delcev.



Slika 19: Prikaz priprave vzorcev, (a): steklenice z kemikalijami, (b): kemikalije v centrifugirkah
Vir: A. Podlinšek, 2017

Tabela 2: Sestava reakcijske zmesi.

Vzorec	Sestava reakcijske zmesi (ml)								R	P	Z	
	EtOH	PrOH	BuOH	H ₂ O	NH ₄ OH	TEOS	APTMS	MPTMS				
Si-E	50			1,70	1,55	1,89				8,4		
Si-P		50		1,70	1,55	1,89				8,4		
Si-B			50	1,70	1,55	1,89				8,4		
Si-E-A2	50			1,70	1,55	1,89	0,72			8,4	2	
Si-E-A1	50			1,70	1,55	1,89	1,44			8,4	1	
Si-E-A0.5	50			1,70	1,55	1,89	2,88			8,4	0,5	
Si-E-M2	50			1,70	1,55	1,89		0,75		8,4	2	
Si-E-M1	50			1,70	1,55	1,89		1,50		8,4	1	
Si-E-M0.5	50			1,70	1,55	1,89		3,00		8,4	0,5	
Si-E-AM2	50			1,70	1,55	1,89	0,72	0,75		8,4	2	1
Si-E-AM1	50			1,70	1,55	1,89	1,44	1,50		8,4	1	1
Si-E-AM0.5	50			1,70	1,55	1,89	2,88	3,00		8,4	0,5	1
Si-P-A2		50		1,70	1,55	1,89	0,72			8,4	2	
Si-P-A1		50		1,70	1,55	1,89	1,44			8,4	1	
Si-P-A0.5		50		1,70	1,55	1,89	2,88			8,4	0,5	
Si-P-AM2		50		1,70	1,55	1,89		0,75		8,4	2	
Si-P-AM1		50		1,70	1,55	1,89		1,50		8,4	1	
Si-P-AM0.5		50		1,70	1,55	1,89		3,00		8,4	0,5	
Si-P-AM2		50		1,70	1,55	1,89	0,72	0,75		8,4	2	1
Si-P-AM1		50		1,70	1,55	1,89	1,44	1,50		8,4	1	1
Si-P-AM0.5		50		1,70	1,55	1,89	2,88	3,00		8,4	0,5	1

Vir: : A. Podlinšek, 2017

3.1.4. Adsorpcija terbijevih (Tb³⁺) ionov

Terbij je leta 1843 odkril švedski kemik Carl Gustaf Mosander, zaznal ga je kot nečistočo v itrijevem oksidu Y₂O₃.

Terbij (Tb) je element v periodnem sistemu z atomskim številom 65 (Mr=265.28). Je srebrno-sive barve, lahko ga je kovati in rezati. V periodnem sistemu sodi med elemente redkih zemelj ter v podskupino lantanoidov [46].

Tabela 3: Kemijska struktura terbijevega klorida

Naziv kemikalije	Kemijska formula	Molska masa (g/mol)	Kemijska struktura	Proizvajalec CAS številka
Terbij (Tb)	TbCl ₃ x 6H ₂ O	373,38		Sigma Aldrich 13789-24-8

Vir: : A. Podlinšek, 2017

Za oceno učinkovitosti adsorpcije Tb^{3+} ionov na površino izbranega adsorbenta, smo adsorpcijo izvedli v dveh korakih:

V prvem koraku smo zatehtali znano maso adsorbenta (20 mg) v vodno raztopino (10 ml) Tb^{3+} ionov (10^{-4} M) z znano koncentracijo in mešali različno dolgo (5 min, 10 min, 15 min, 30 min, 60 min, 120 min, 180 min), zatem pa adsorbent s centrifugiranjem 5 min pri 4000 obratov ločili od filtrata.

V drugem koraku smo zatehtali različne mase adsorbenta (5 mg, 10 mg, 20 mg, 30 mg, 50 mg) v vodno raztopino (10 ml) Tb^{3+} ionov (10^{-4} M) in mešali 60 minut. Zatem smo adsorbent s centrifugiranjem 5 min pri 4000 obratov ločili od filtrata.

V filtratu smo zatem spektrofluorometrično določili vsebnost nevezanih Tb^{3+} ionov. Na osnovi tega smo iz naslednje zveze določili kapaciteto vezave Tb^{3+} ionov na površino adsorbenta:

$$Q = (C_0 - C_e) \cdot \frac{V}{m_{ads}}$$

UV/VIS spektrofotometrična določitev vzbujevalnega vrha

Pred izvedbo spektrofluorometričnih meritev smo raztopini Tb^{3+} ionov pomerili UV-VIS spekter, da smo določili valovno dolžino vzbujanja. Ker sama vodna raztopina Tb^{3+} ne daje signala z UV-VIS vzbujanjem, smo pripravili vodne raztopine kompleksa Tb^{3+} ionov s Tironom, s koncentracijami 10^{-2} , 10^{-3} , 10^{-4} , 10^{-5} , 10^{-6} mol/l. Nato smo izmerili absorbanco slepe probe ter vseh pripravljenih raztopin.

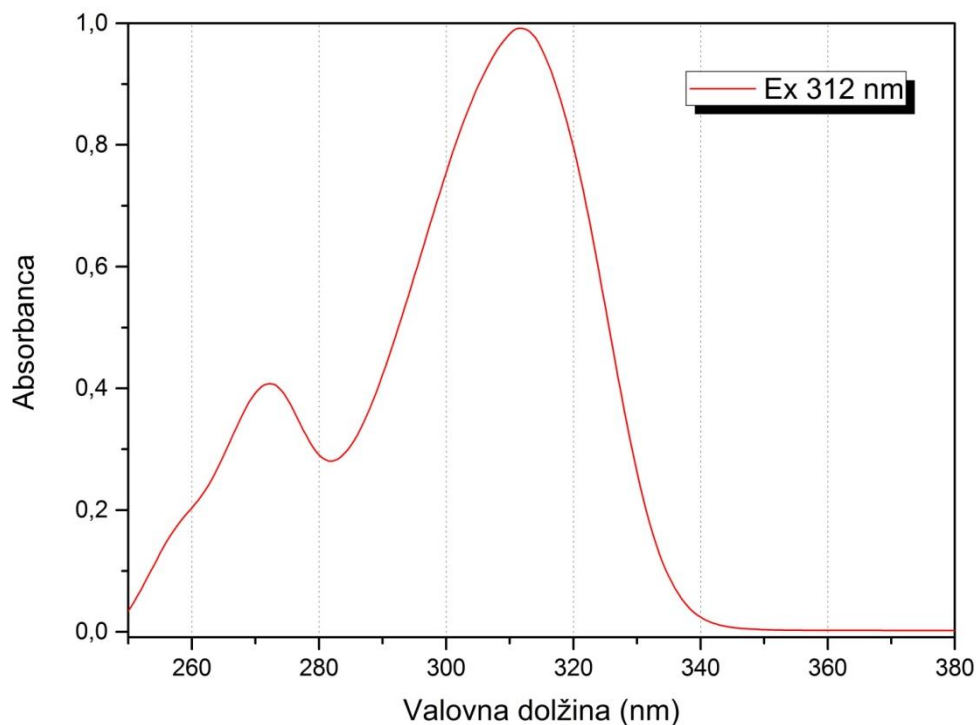
Za merjenje absorbanco v UV območju med 100 in 380 nm smo uporabili kivete iz kvarčnega stekla. Znano je, da pri 254 nm absorbirajo organske substance, pri 436 nm pa anorganske substance. UV-VIS meritve so potekale tako da smo prej navedene raztopine odpipetirali v kivete in sicer v medsebojnem volumskem razmerju Tb^{3+} : Tiron : H_2O 1:1:1 kot prikazujejo spodnje vrednosti:

Tabela 4: Prikaz volumskega razmerja Tb^{3+} : Tiron

Koncentracija raztopine (M)	Volumski dodatek posameznih komponent (ml)		
	Tb^{3+}	TIRON	H_2O
10^{-2} M	1	1	1
10^{-3} M	1	1	1
10^{-4} M	1	1	1
10^{-5} M	1	1	1
10^{-6} M	1	1	1

Vir: A. Podlinšek, 2017

Na osnovi vzbujevalnega spektra (Slika 20) smo določili valovno dolžino vzbujanja kompleksa Tb^{3+} ionov s Tironom (312 nm).



Slika 20: UV/VIS spektrofotometrična določitev vzbujevalne valovne dolžine

Vir: A. Podlinšek, 2017

Priprava raztopin za merjenje fluorescence

Za merjenje fluorescence smo najprej pripravili izhodni raztopini Tb^{3+} ionov in tirona s koncentracijo 10^{-2} mol/l. Za uravnavanje pH vrednosti (pH 7) smo uporabili že pripravljen Tris pufer s pH 7 in koncentracijo 0,050 M. Za določitev fluorescence smo izhodno raztopino razredčili na koncentracijo 10^{-4} M raztopino. Delovne raztopine smo si pripravili po naslednji proceduri:

1. 10^{-4} M Tb^{3+} = 0,1 ml 10^{-2} M Tb^{3+} + 9,9 ml destilirane vode → v 10 ml vial
2. 10^{-4} M TIRON = 0,1 ml 10^{-2} M TIRON + 9,9 ml destilirane vode → v 10 ml vial
3. 50 mM TRIS pufer pH 7 (= 5×10^{-2} M)

Tabela 5: Priprava raztopin za merjenje fluorescence.

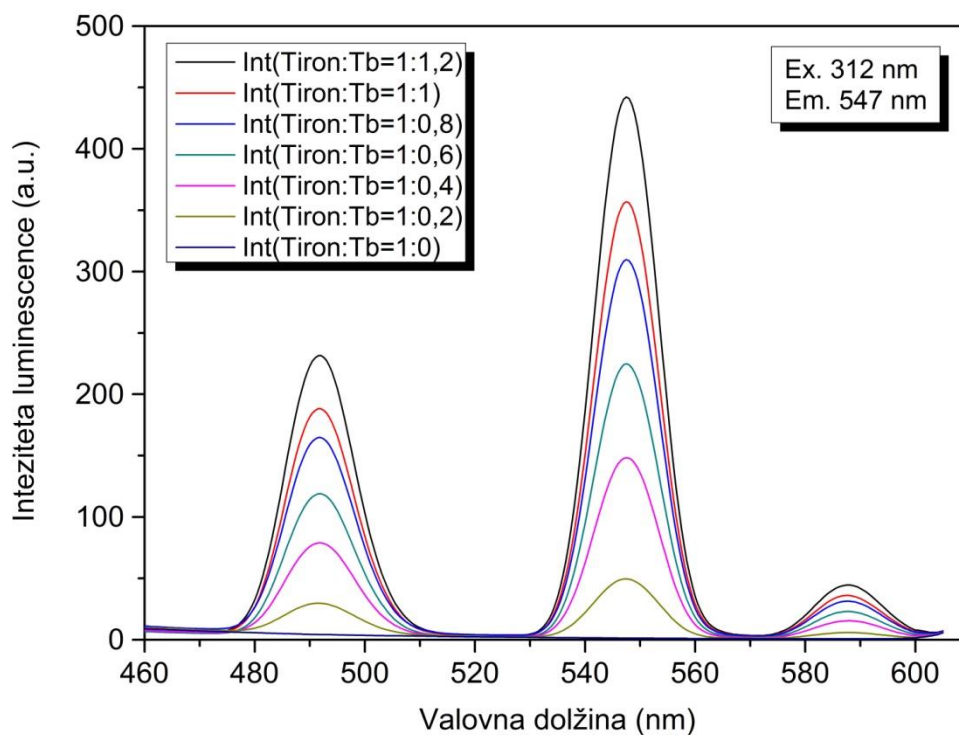
Št. razt.	Tiron:Tb ³⁺ M	1. Tiron, 10 ⁻⁴ M (ml)	2. TRIS (pH 7) (ml)	3. Tb ³⁺ 10 ⁻⁴ M (ml)	4. H ₂ O (ml)	[Tb ³⁺] končna /10 ml (M)
1	1:0	1 ml	2 ml	0	7	0 M
2	1:0,2	1 ml	2 ml	0,2	6,8	2 x 10 ⁻⁶
3	1:0,4	1 ml	2 ml	0,4	6,6	4 x 10 ⁻⁶
4	1:0,6	1 ml	2 ml	0,6	6,4	6 x 10 ⁻⁶
5	1:0,8	1 ml	2 ml	0,8	6,2	8 x 10 ⁻⁶
6	1:1	1 ml	2 ml	1	6	1 x 10 ⁻⁶
7	1:1,2	1 ml	2 ml	1,2	5,8	1,2 x 10 ⁻⁶

Vir: A. Podlinšek, 2017

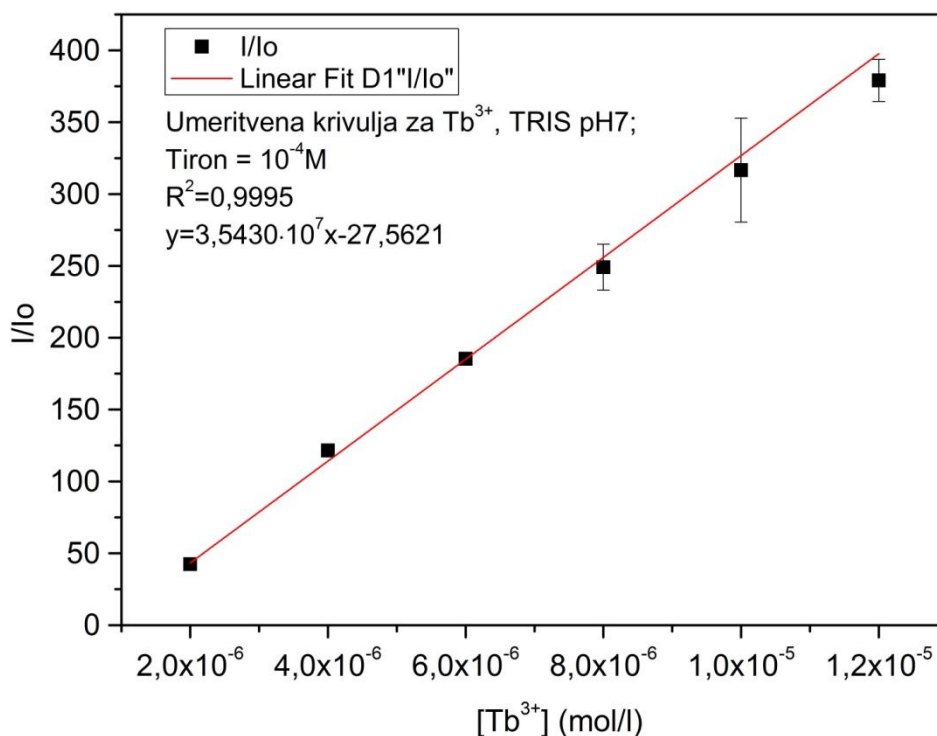
V naslednjem koraku smo pripravili umeritveno krivuljo (Slika 21) pri pogojih kot jih prikazuje Tabela 5. Pripravili smo serijo raztopin Tb³⁺ in Tirona v različnih volumskih razmerjih.

Pripravljenim raztopinam smo pomerili fluorescenco pri valovni dolžini vzbujanja 312 nm. Emisijski vrh terbijevega kompleksa se pojavi pri valovni dolžini 547 nm.

(a)



(a)



(b)

Slika 21: (a) Emisijski vrhovi , (b) Umeritvena krivulja

Vir: A. Podlinšek, 2017

Tabela 6: Priprava raztopin za detekcijo terbijevih Tb³⁺ ionov.

1) F(0)	2) F(Tb ³⁺)	3) F(Tb ³⁺ + iz filtrata)
0,2 ml 10 ⁻⁴ M Tiron	0,2 ml 10 ⁻⁴ M Tiron	0,2 ml 10 ⁻⁴ M Tiron
0,4 ml TRIS pH 7	0,4 ml TRIS pH 7	0,4 ml TRIS pH 7
0 ml 10 ⁻⁴ M Tb ³⁺	0,12 ml 10 ⁻⁴ M Tb ³⁺	0,12 ml 10 ⁻⁴ M Tb ³⁺ Filtrata
1,4 ml H ₂ O	1,28 ml H ₂ O	1,28 ml H ₂ O
2 ml raztopine	2 ml raztopine	2 ml raztopine

Filtrat: 10 ml 10⁻⁴ M Tb³⁺ + 20 mg delcev
Mešanje 60 min, po 60 min centrifugiranje
(4000 obratov, 5 min)

Za spektrofluorometrično določitev Tb³⁺ ionov v filtratu smo tako morali najprej pomeriti slepo probo (F0), kjer raztopini nismo dodali terbijevih Tb³⁺ ionov. Zatem smo pomerili drugo raztopino, ki je vsebovala znano koncentracijo terbijevih Tb³⁺ ionov, v zadnjem koraku pa smo pomerili fluorescenco raztopini, ki smo ji dodali filtrat po adsorpciji Tb³⁺ ionov, v razmerju kot prikazuje Tabela 6.

3.2. Analizne metode

3.2.1. Metode karakterizacije materialov

Analiza vzorcev s presevno elektronsko mikroskopijo (TEM/EDXS)

Presevna elektronska mikroskopija (TEM) z energijsko disperzijskim spektrometrom rentgenskih žarkov (EDXS) je mikroskopska tehnika, pri kateri žarek elektronov potuje skozi vzorec. Zaradi interakcije elektronov z vzorcem, se tvori slika. Mikroskop se uporablja na različnih znanstvenih področjih, zlasti na področju znanosti o materialih [39].



Slika 22: Prikaz presevnega elektronskega mikroskopa (TEM), Jeol JEM-2100 (Jeol)

Vir: A. Podlinšek, 2017

Presevni elektronski mikroskop (TEM) z energijsko disperzijskim spektrometrom rentgenskih žarkov (EDXS) nam omogoča, da lahko vidimo strukturo materiala, ki je predmet raziskave na (nano)metrski skali do velikosti 0,1 nm ter kvantitativno in semi-kvantitativno kemično mikroanalizo materialov. Z njim lahko opazujemo kristalno operacijo ter napake na materialu. Ločljivost presevnega mikroskopa je približno 100 krat boljša kot pri svetlobnem mikroskopu [39].

Sama resolucija mikroskopa je definirana kot najmanjša razdalja med dvema točkama, vendar morata biti ti dve točki še vedno določeni tako, da ju lahko razločimo.

Za elektronske mikroskope tako velja enačba:

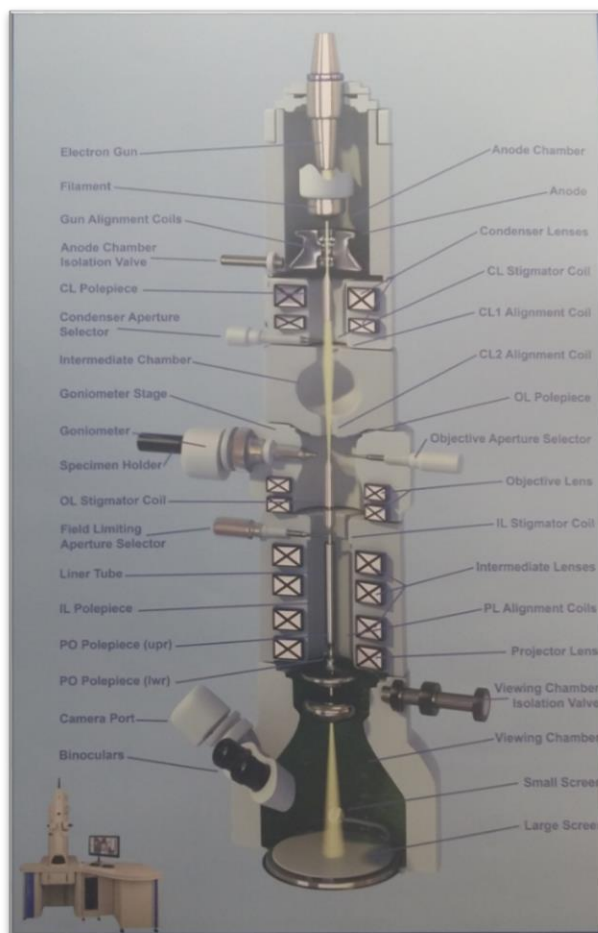
$$d = \frac{0,753}{\alpha \times \sqrt{V}}$$

tako je:

d- ločljivost mikroskopa v nm

α - $\frac{1}{2}$ kota vpadne svetlobe na lečo

v- pospeševalna električna napetost



Slika 23: Shema presevnega elektronskega mikroskopa (TEM)

Vir: <http://web.bf.uni-lj.si/bi/mikroskopija/mikroskop-tem.php>

Analiza vzorcev z infrardečo spektroskopijo s Fourierjevo transformacijo (FTIR)

To metodo uporabljamo za določanje funkcionalnih skupin, ki so prisotne v vzorcu. Infrardeče elektromagnetno valovanje zajema valovne dolžine med 700 nm in 1 mm. Med atomi nastaja nihanje, ki jih lahko razdelimo v dve skupini, in sicer na vzdolžna nihanja, pri katerih se spreminja razdalja med atomoma v molekuli in na upogibna nihanja, pri katerih se spreminja kot med dvema kovalentnima vezema. Če želimo, da molekule absorbirajo to IR valovanje, morajo imeti dipolni moment, gostote elektronov v kovalentni vezi se spreminja. Točnost valovnega števila, pri katerem nekatera vez absorbira IR valovanje, je odvisna od sosednjih atomov v molekuli. IR spektri so tako prikaz sevanja in se izražajo z valovnim številom ν , ki ima enoto cm^{-1} in predstavlja vrednost valovne dolžine in vrednost frekvence [39].

Z izrisanim grafom absorpcije v odvisnosti od valovnega števila dobimo prikaz absorpcijskih vrhov, s katerimi določimo prisotnost funkcionalnih skupin v vzorcu. Z analizo vzorcev z infrardečo spektroskopijo s Fourierjevo transformacijo lahko analiziramo različne vzorce (plinske, tekoče, vlakna, folije in praškaste vzorce) [39].



Slika 24: Prikaz aparature za meritve FTIR, Spectrum GX (Perkin Elmer)

Vir: A. Podlinšek, 2017

Meritve pH vrednosti

Meritve pH (SIST ISO 10523) so bile izmerjene po standardnih metodah meritev z instrumenti Five Easy FE20 Benchtop pH/ORP/Temperature Meter, proizvajalca Mettler Toledo.

Vrednost pH je merilo za kislost ali bazičnost vodnih raztopin. Kisle, bazične in nevtralne raztopine se med seboj razlikujejo v koncentraciji hidroksilnih in oksonijevih ionov. Po definiciji je pH negativen logaritem koncentracije oksonijevih ionov $[H_3O^+]$:

$$pH = - \log [H_3O^+]$$

Merjenje temperature

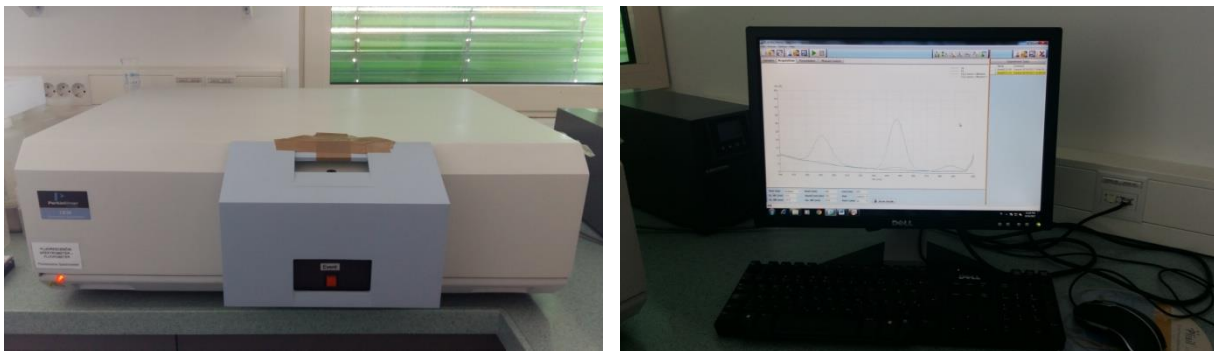
Meritev temperature je prav tako potekala po standardnih metodah meritev z instrumentom Five Easy FE20 Benchtop pH/ORP/Temperature Meter, proizvajalca Mettler Toledo.

Fluorescenčna spektroskopija

Molekularna fluorescenca je vrsta optične metode, ki se uporablja za vzbujanje molekul analita z namenom, da se njihov emisijski spekter uporabi kot sredstvo pri kvantitativnih in kvalitativnih analizah. Pri fluorescenci se atomi ali molekule zbudijo z adsorpcijo žarka elektromagnetnega sevanja [41].

Spojine, ki emitirajo fluorescenco, se imenujejo fluorescenčna barvila. Če želimo, da spojina fluorescira mora biti najprej vzbujena z adsorpcijo elektromagnetnega sevanja, v večini primerov je to ultravijolično sevanje.

Fluorescenčna spektroskopija je bila prvič omenjena pred 150 leti. Danes velja za nepogrešljivo sredstvo številnih aplikacij. Proučuje interakcije na področju analizne kemije, biokemije, celične biologije, fiziologije, kardiologije, fotokemije ter poznavanja okolja [41].



Slika 25: Fluorescenčni spektrofotometer-fluorometer, LS55 (Perkin Elmer)

Vir: A. Podlinšek, 2017

pH-potenciometrična titracija

S potenciometrično titracijo pripravljenih SiO₂ vzorcev smo želeli pridobiti vpogled v površinski potencial delcev in določiti množino razpoložljivih funkcionalnih skupin za vezavo Tb³⁺ ionov v kasnejši fazi adsorpcije.

Princip potenciometričnih titracij temelji na merjenju razlike električnega potenciala med indikatorjem in referenčno elektrodo. Izmerjena potencialna razlika v titriranem sistemu se spreminja v skladu s potencialom indikatorske elektrode, medtem ko potencial elektrode ostane nespremenjen [47,48]. Pri pH-potenciometričnih titracijah kislin in baz je najpogostejša indikatorska elektroda steklena elektroda. Njen potencial E se lahko izrazi z uporabo Nernstove enačbe, ki si sledi:

$$E = E_H^0 + k_E \text{pH} + E_j = E_H^0 - k_E \text{pOH} + k_E \text{p}K_w + E_j = E_{OH}^0 - k_E \text{pOH} + E_j,$$

kjer je standardni elektrodni potencial steklene elektrode, $\text{pH} = \log [\text{H}^+]$, $\text{pOH} = \log [\text{OH}^-]$ in K_w je ionski produkt vode ($K_w = [\text{H}^+] [\text{OH}^-]$). E_j predstavlja difuzijski potencial, ki ima pomembno vlogo pri titracijskem postopku poroznih materialov, vendar se pri titriranju čistega materiala zanemarja. Konstanta k_E pomeni $k_E = RT \ln 10 / F$ ($= 59,16 \text{ mV}$ pri 25°C), kjer je R konstanta plina, T temperatura in F Faradayova konstanta. V sistemu titracij močne kisline in močne baze je pH-odvisen od koncentracij H^+ in OH^- ionov, njihovi K^+ in Cl^- ioni in vrsta zanimanja, prispevajo k ionski obremenitvi Q sistema. Te ionske naboje lahko izračunamo iz stanja elektroneutralnosti [49,50]:

$$Q(\text{pH}) = FV_t \sum_k n[A_k^n] = FV_t ([\text{Cl}^-] - [\text{K}^+] + [\text{OH}^-] - [\text{H}^+]),$$

kjer kvadratni oklepaji označujejo koncentracije v mol/dm³ in V_t skupni volumen. Koncentracije kalijevih in kloridnih ionov lahko izračunamo iz dodanih volumnov in koncentracij titrantskih raztopin, medtem ko se razlika med koncentracijo H^+ in OH^- ionov dobi iz izmerjenega pH in izračuna kot [51]:

$$[\text{H}^+] = \frac{c^0 \times 10^{-\text{pH}}}{\gamma_{\pm}} \quad \text{in} \quad [\text{OH}^-] = \frac{c^0 \times 10^{(\text{pH} - \text{p}K_w)}}{\gamma_{\pm}},$$

kjer je $\overline{\gamma_{\pm}}$ povprečni koeficient aktivnosti posamezno nabitih ionov, izračunan iz formule po Davisu. Za slepo titracijo in v odsotnosti kontaminacije sta prisotni le K^+ , Cl^- , H^+ in OH^- , zato je $Q = 0$ za katero koli izmerjeno vrednost pH. To dovoljuje zamenjavo izraza $([OH^-] - [H^+])$ v spodnji enačbi z $([K^+]_{blank} - [Cl^-]_{blank})$. Zato je presežek zaradi prisotnosti vrste, mogoče izračunati kot [50]:

$$Q(pH) = FV_t \sum_k n[A_k^n] = FV_t ([Cl^-] - [K^+] + [K^+]_{blank} - [Cl^-]_{blank}),$$

Vrednosti za $[K^+]_{blank}$ in $[Cl^-]_{blank}$ se lahko določi z interpoliranjem krivulje slepe titracije na vrednost pH titracije vzorca. S tem pristopom se lahko izognemo poskusni napaki zaradi prisotnosti onesnaževal v vodi, kot so karbonatni ioni [50], in lahko izračunamo vrednosti pK_a za zelene funkcionalne skupine z uporabo enačbe:

$$pH = pK - \log\left(\frac{\theta}{1-\theta}\right)$$

kjer je θ stopnja protoniranja, ki jo dobimo iz vrednosti $Q_{max}V_{tmax}$ in $Q_{min}V_{tmin}$ polnilnih izoterm Q (pH) kot:

$$\theta = \frac{QV_t - Q_{min}V_{tmin}}{Q_{max}V_{tmax} - Q_{min}V_{tmin}}$$



Slika 26: Naprava za merjenje pH-potenciometrične titracije, Avtomatski titrator:T70 , Mettler Toledo, ZDA

Vir: A. Podlinšek, 2017

UV/VIS spektrofotometrija

S spektrofotometrijo določamo kemijsko sestavo materiala in ugotavljamo vsebnost kemijskih elementov v vzorcu. UV/VIS spektrofotometrija temelji na adsorpciji ultravijolične in vidne svetlobe. Pri adsorpciji gre za sprejemanje točno določene frekvence elektromagnetnega sevanja. Ko atom, ion ali molekula adsorbira fotone valovnih dolžin, s tem pridobi njihovo energijo ter preide iz stabilnega stanja (nižja energija) v vzbujeno stanje (višja energija) [52].

Merjenje absorpcijskih karakteristik ter njihovih substanc se pokažejo v obliki absorpcijskega spektra. Spekter enostavnih molekul v plinskem stanju ima ozke pike, v nasprotju pa ima spekter ionov in molekul v raztopinah širše pike [52].

Absorbanco A lahko definiramo po enačbi:

$$A = \log_{10} T = \log I_0/I \quad \text{ali} \quad A = 1 - T = 1 - I/I_0$$

Z zmanjšanjem intenzitete elektromagnetnega valovanja skozi raztopino, narašča absorbanca raztopine.

Beer – Lambertov zakon

Absorbanca je odvisna od same količine/števila molekul, katere absorbirajo elektromagnetno valovanje, ko ta preide skozi raztopino [53]. Količina oz. število molekul, ki absorbirajo elektromagnetno valovanje pa je odvisna od koncentracije raztopine ter od dolžine poti svetlobe pri prehodu skozi raztopino. Absorbanca je neodvisna je od intenzitete elektromagnetnega sevanja. Po definiciji Beer-Lambertovega zakona, lahko izračunamo razmerje med absorbanco, koncentracijo raztopine in dolžino poti sevanja skozi raztopino.

$$A = c \cdot l \cdot \varepsilon \qquad A = \text{absorbanca} = \log I_0/I$$

kjer je:

c = koncentracija raztopine (mol/L)

l = dolžina poti valovanja skozi raztopino (cm)

ε = molarna absorptivnost

I_0 = začetna intenziteta sevanja

I = izhodna intenziteta sevanja

T = transmisija



(a)



(b)

Slika 27: (a) Naprava za merjenje spektrofotometrije, (b) kivete za merjenje, Lambda 35 (Perkin Elmer)

Vir: A. Podlinšek, 2017

4. REZULTATI IN DISKUSIJA

Za karakterizacijo pripravljenih nefunkcionaliziranih in površinsko funkcionaliziranih delcev SiO_2 smo uporabili analizo morfoloških lastnosti s presevno elektronsko mikroskopijo (TEM), FT-IR spektroskopijo, potenciometrično titracijo in fluorescenčno spektroskopijo. Sinteza nanodelcev SiO_2 je potekala po izbranih pogojih podanih v Tabeli 2.

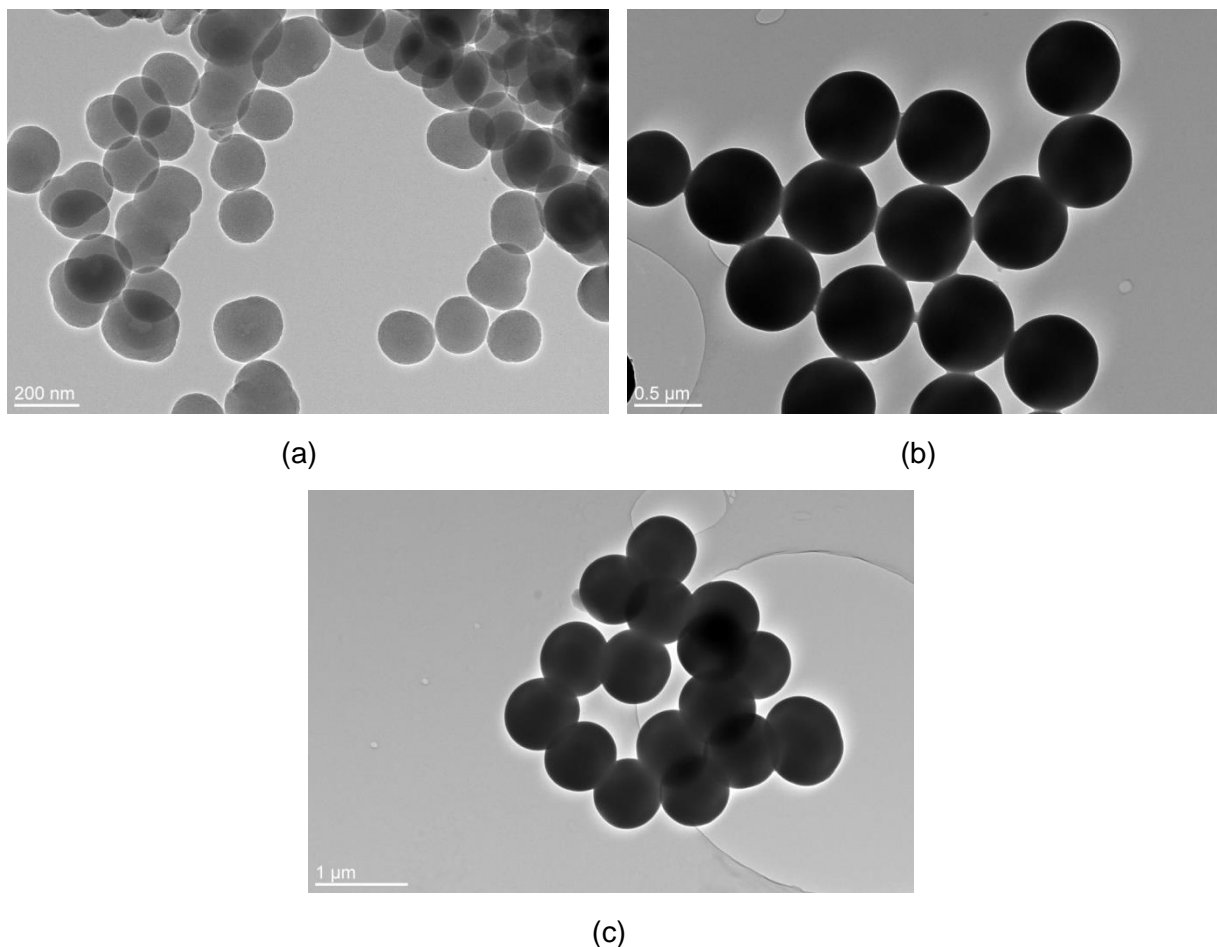


Slika 28: Sinteza SiO_2

Vir: A. Podlinšek, 2017

4.1. Morfološke lastnosti vzorcev

Pred postopkom površinske modifikacije SiO_2 nanodelcev z amino in merkapto skupinami, smo izvedli vrsto eksperimentov s katerimi smo poskušali pripraviti čim bolj monodisperzne sferične delce SiO_2 z velikostjo v nanometrskem območju (< 100 nm). S spreminjanjem in kontrolo reakcijskih parametrov, kot so molsko razmerje $R = [\text{H}_2\text{O}] / [\text{TEOS}]$, pH vrednost medija, reakcijski čas in temperatura reakcije, ki so zbrani v Tabeli 2, smo z reakcijama hidrolize in kondenzacije alkoksidnega prekursorja TEOS v alkoholnem mediju, poskušali vzpostaviti pogoje za nukleacijo in kontrolirano rast SiO_2 delcev. Slika 29 prikazuje TEM mikroskopske posnetke SiO_2 delcev pripravljenih s hidrolizo in kondenzacijo prekursorja TEOS v različnem alkoholnem mediju in pri reakcijskih pogojih zbranih v Tabeli 2.



Slika 29. TEM posnetki vzorcev SiO₂ delcev v (a) etanolu, (b) propanolu in (c) butanolu kot alkoholnem mediju.

Vir: A. Podlinšek, 2017

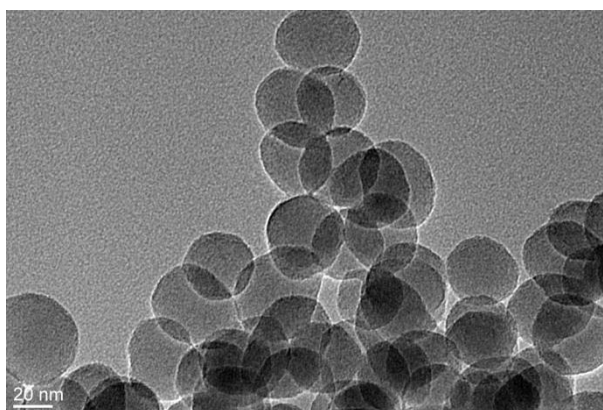
Kljub dejstvu, da reakcijska temperatura in čas reakcije na splošno vplivata na rast delcev, nismo opazili pomembnih odstopanj v povprečni velikosti delcev in morfologije s povečanjem časa reakcije ali reakcijske temperature. Končne velikosti delcev so bile dosežene v 24 urah reakcije.

Iz posnetkov na sliki 29 je jasno razvidno, da alkoksidni prekurzor TEOS v bazičnem alkoholnem mediju tvori sferično obliko SiO₂ delcev. Ugotovimo lahko, da je povprečna velikost SiO₂ delcev odvisna od uporabljenega alkoholnega medija. V sol-gel sistemu imajo alkoholi vlogo polarnih protičnih topil (hidroksilna skupina tvori vodikove vezi, kamor spadajo tudi alkoholi), ki vplivajo na kinetiko nastanka in morfološke značilnosti SiO₂ produkta. Znano je namreč, da uporaba višjih alkoholov nekoliko upočasni kinetiko sol-gel reakcije in s tem vpliva na povečanje povprečne velikosti delcev, porazdelitve velikosti delcev in njihovo obliko [55]. Povprečna velikost SiO₂ delcev pripravljenih v etanolu kot alkoholnem mediju znaša okoli 182 nm, povprečna velikost SiO₂ delcev pripravljenih v propanolu kot alkoholnem mediju znaša okoli 620 nm in povprečna velikost SiO₂ delcev pripravljenih v butanolu kot alkoholnem mediju znaša okoli 830 nm. Prav tako je iz istih razlogov, oblika nastalih SiO₂ delcev nekoliko manj sferična za vzorce pripravljene v etanolu, v primerjavi z vzorcema SiO₂ delcev pripravljenima v propanolu in butanolu.

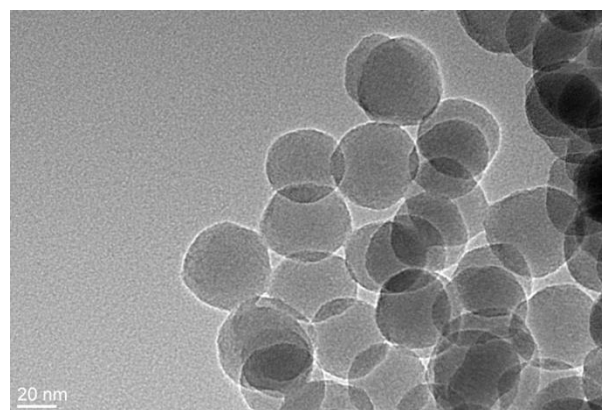
Kljub temu, da so voda in alkoksidni prekurzorji večinoma nemešljivi, sol-gel reakcija sama po sebi omogoča nastanek SiO₂ delcev tudi v primeru, če alkoholni medij ni prisoten. Alkohol,

ki nastane kot stranski produkt reakcije kondenzacije alkoksidnega prekursorja, zadošča za homogenizacijo sistema [55].

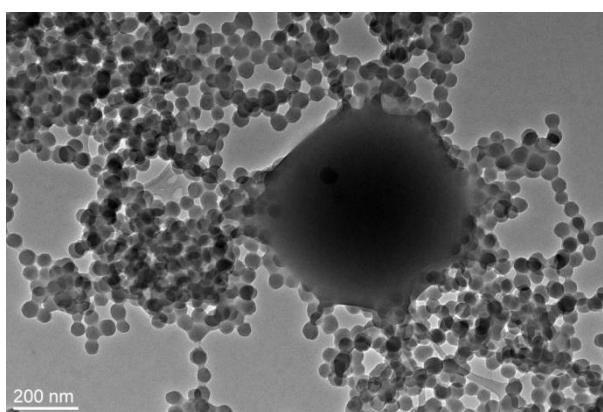
V nadaljevanju raziskovalnega dela smo delce SiO_2 , ki smo jih pripravili v etanolu in propanolu, površinsko funkcionalizirali z aminopropiltrimetoksisilanom (APTMS) in 3-merkaptopropiltrimetoksisilanom (MPTMS) ter njuno kombinacijo. Sliki 29 in 30 prikazujeta morfološke značilnosti površinsko funkcionaliziranih SiO_2 delcev pripravljenih v etanolu in propanolu, skladno s pogoji v tabeli 2.



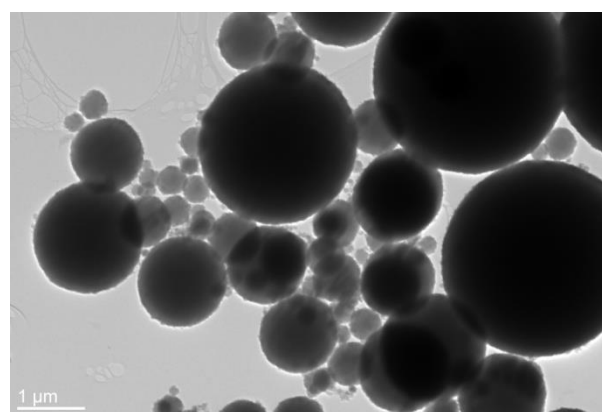
(a)



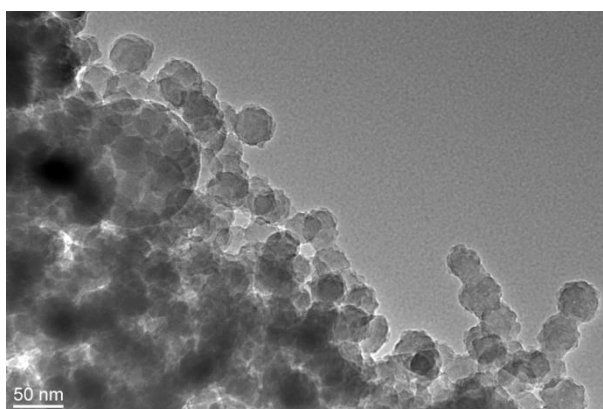
(b)



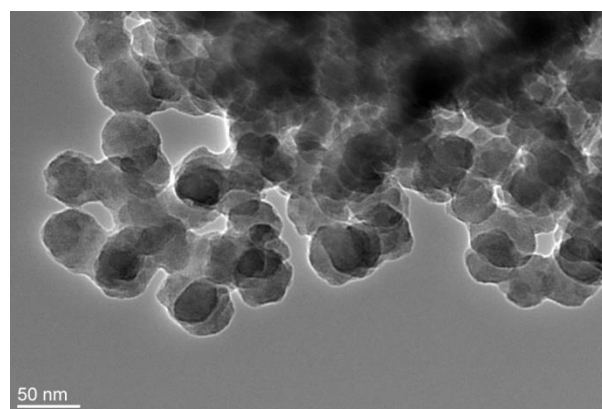
(c)



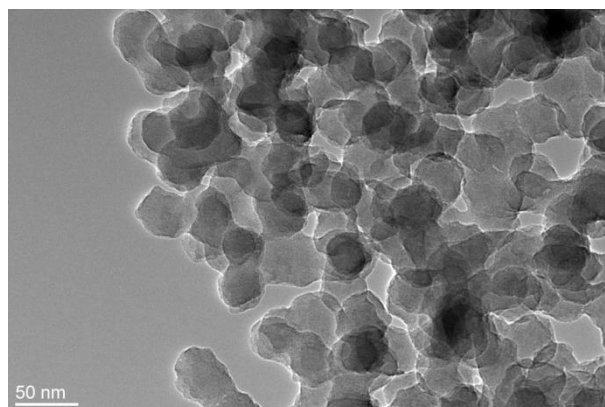
(d)



(e)



(f)



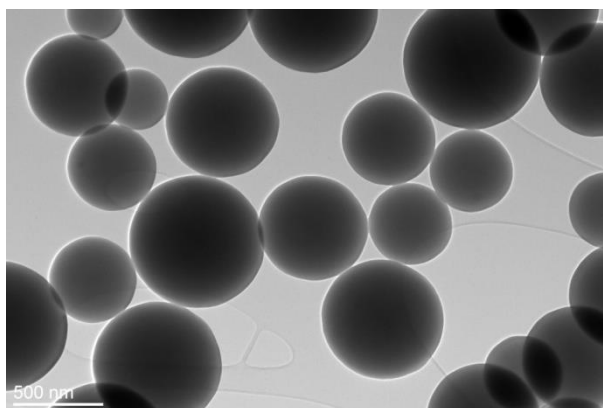
(g)

Slika 30. TEM posnetki površinsko modificiranih SiO₂ delcev z amino in merkapto skupinami pripravljene v etanolu pri različnih molskih razmerjih P: (a) Si-E-A-1, (b) Si-E-A-0.5, (c) Si-E-M-1, (d) Si-E-M-0.5, (e) Si-E-AM-2, (f) Si-E-AM-1 in (g) Si-E-AM-0.5.

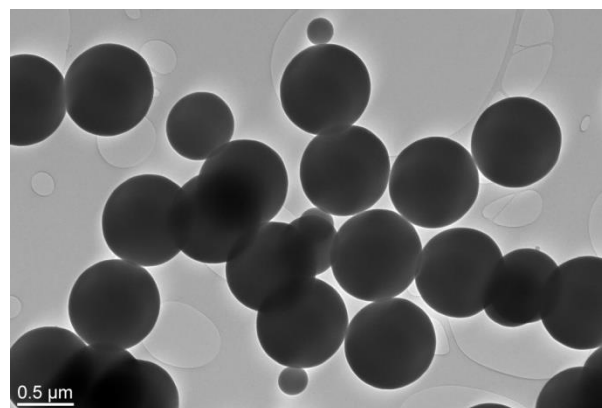
Vir: A. Podlinšek, 2017

Iz slike 30 je razvidno kako se spreminjata povprečna velikost in morfolologija pripravljenih vzorcev SiO₂ delcev, površinsko funkcionaliziranih z aminopropiltrimetoksisilanom (APTMS) in 3-merkaptopropiltrimetoksisilanom (MPTMS). Pri vzorcih SiO₂ delcev, površinsko funkcionaliziranih z APTMS pri molskih razmerjih P 1 in 0,5 (Sliki 30a, 30b) nismo opazili bistvenih razlik v morfologiji in povprečni velikosti delcev. Oblika delcev je sferična, kar pripisujemo uporabi etanola kot alkoholnega medija v sol-gel reakcijskem sistemu. Povprečna velikost površinsko funkcionaliziranih SiO₂ delcev se znatno ne spremeni z večjo vsebnostjo APTMS in znaša za vzorce pripravljene pri razmerju P 1 okoli 38 nm in pri razmerju P 0,5 okoli 42 nm. V primeru vzorcev SiO₂ delcev, površinsko funkcionaliziranih z MPTMS pri molskih razmerjih P 1 in 0,5, je opaziti izrazito razliko v morfologiji in povprečni velikosti delcev. Oblika delcev je v obeh primerih skoraj idealno sferična medtem, ko je porazdelitev velikosti delcev v obeh primerih široka. Pri obeh vzorcih nastajajo poleg velikih SiO₂ delcev tudi manjši. Opazimo lahko, da povprečna velikost SiO₂ delcev površinsko funkcionaliziranih z MPTMS pri P 0,5 v primerjavi z SiO₂ delci površinsko funkcionaliziranimi z MPTMS pri P 1, vidno naraste, kar pripisujemo povečanju vsebnosti MPTMS v sistemu. Povprečna velikost manjših delcev se poveča od približno 50 nm do 200 nm in več, medtem ko povprečna velikost večjih SiO₂ delcev naraste v velikostno območje večje od 1 μm.

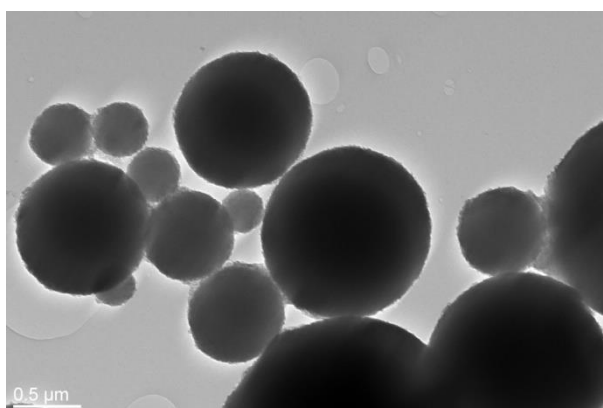
V primeru vzorcev SiO₂ delcev, površinsko funkcionaliziranih s kombinacijo prekurzorjev APTMS in MPTMS pri molskih razmerjih P 2, 1 in 0.5, se morfolologija delcev izrazito spremeni. Iz slike 31e) je videti, da se pri vzorcih SiO₂ delcev, površinsko funkcionaliziranih s kombinacijo prekurzorjev APTMS in MPTMS pri molskem razmerju P 2, pojavljajo tudi večji SiO₂ delci, kar je najverjetneje posledica visoke vsebnosti prekurzorja TEOS v primerjavi z ostalima dvema prekurzorjema v sol-gel sistemu. Pri vzorcih SiO₂ delcev, površinsko funkcionaliziranih s kombinacijo prekurzorjev APTMS in MPTMS z molskima razmerjema P 1 in 0.5, se povprečna velikost delcev nekoliko poveča – od 42 nm do 50 nm –, kar pripisujemo naraščanju vsebnosti obeh prekurzorjev (APTMS in MPTMS) v reakcijskem sistemu.



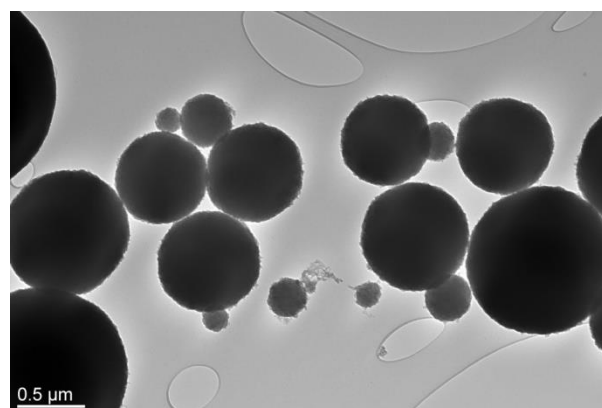
(a)



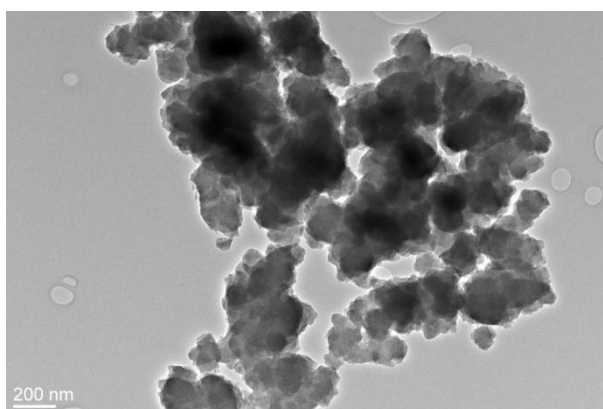
(b)



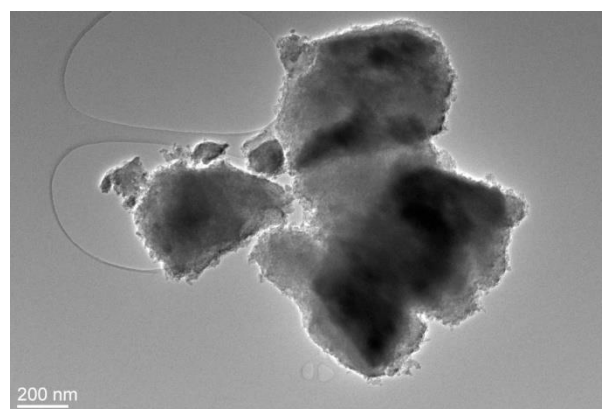
(c)



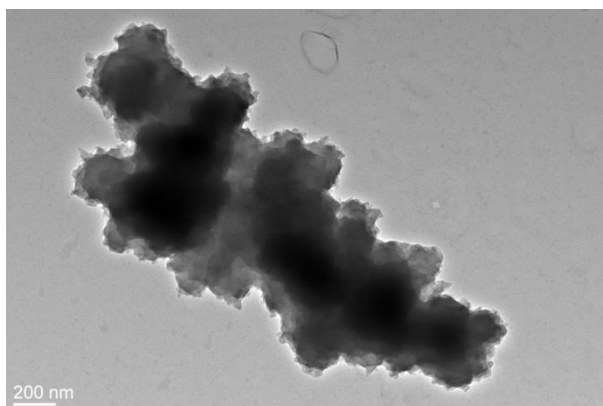
(d)



(e)



(f)



(g)

Slika 31. TEM posnetki površinsko modificiranih SiO₂ delcev z amino in merkapto skupinami pripravljene v propanolu pri različnih molskih razmerjih P: (a) Si-P-A-1, (b) Si-P-A-0.5, (c) Si-P-M-1, (d) Si-P-M-0.5, (e) Si-P-AM-2, (g) Si-P-AM-1 in (g) Si-P-AM-0.5.

Vir: A. Podlinšek, 2017

Slika 31 prikazuje TEM posnetke površinsko modificiranih SiO₂ delcev z amino in merkapto skupinami pripravljenih v propanolu pri različnih molskih razmerjih P.

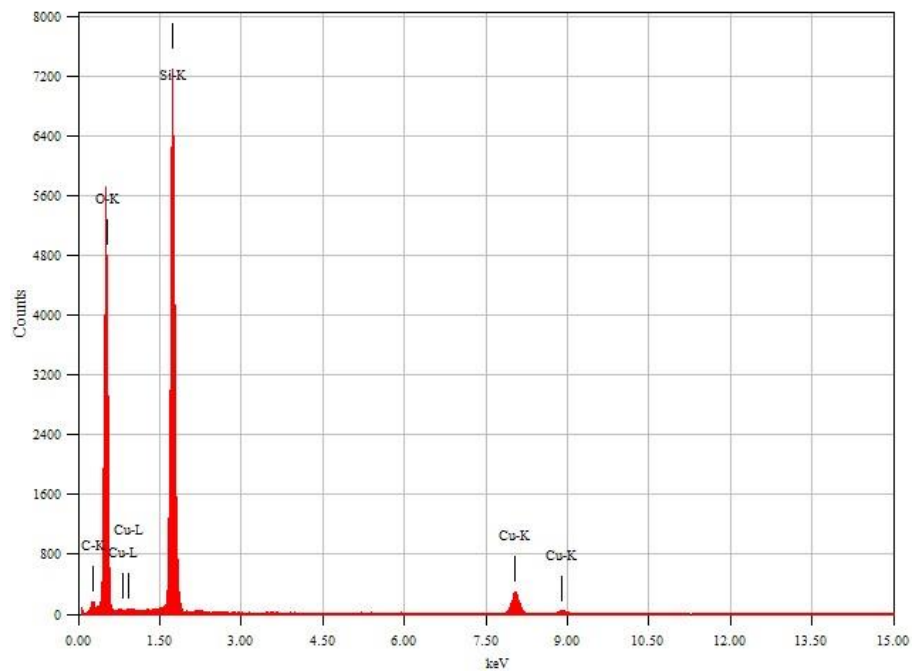
Pri vzorcih SiO₂ delcev, ki smo jih površinsko funkcionalizirali z APTMS pri molskih razmerjih P 1 in 0.5 v propanolu kot alkoholnem mediju (Slika 31a, 31b), nismo opazili razlik v morfologiji in povprečni velikosti delcev. Oblika delcev je idealno sferična, kar pripisujemo uporabi propanola kot alkoholnega medija v sol-gel reakcijskem sistemu, medtem ko se povprečna velikost površinsko funkcionaliziranih SiO₂ delcev znatno ne spremeni s povečanjem vsebnosti APTMS v sistemu in znaša v povprečju 750 nm.

Iz primerjave slik 31c, d) ter slik 31c, d) lahko ugotovimo morfološke podobnosti vzorcev, ki jih sliki prikazujeta. Vzorci SiO₂ delcev v propanolu so idealno sferične oblike s širšo porazdelitvijo velikosti, ki sestoji iz skupine manjših in večjih SiO₂ delcev, podobno kot je opaziti pri vzorcih SiO₂ delcev površinsko funkcionaliziranih z MPTMS v etanolu (slika 31c, 31d). Povprečna velikost delcev znaša v povprečju 700 nm za oba vzorca SiO₂ delcev, ki smo jih površinsko funkcionalizirali z MPTMS pri molskih razmerjih P 1 in 0.5 v propanolu.

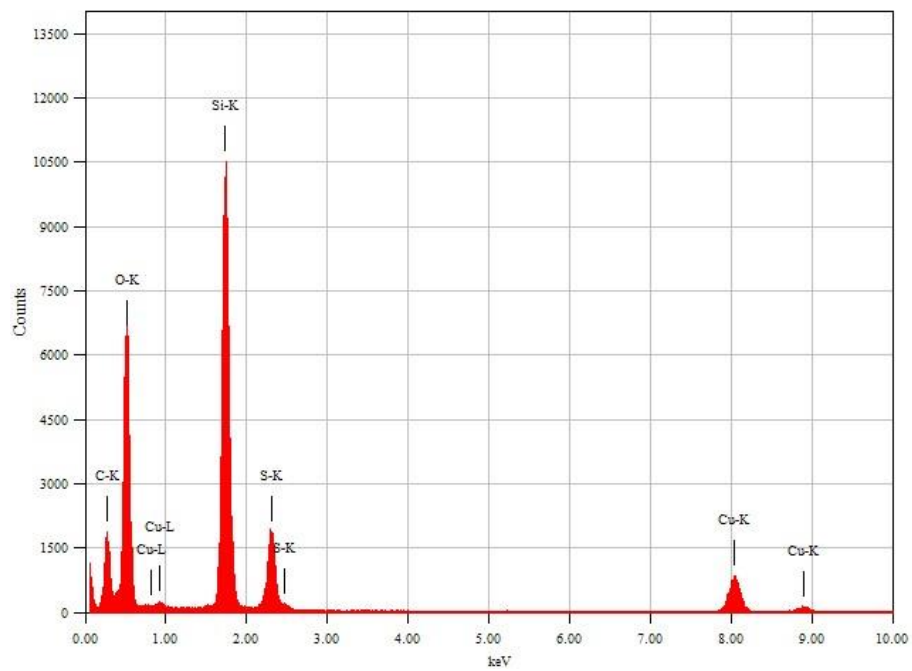
V primeru vzorcev SiO₂ delcev, površinsko funkcionaliziranih s kombinacijo prekurzorjev APTMS in MPTMS pri molskih razmerjih P 2, 1 in 0.5, se morfologija delcev ne spreminja. Iz slike 31e) je razvidna nesferična in neenakomerna oblika delcev, kar lahko najverjetneje pripišemo naraščanju vsebnosti obeh prekurzorjev (APTMS in MPTMS) v reakcijskem sistemu. Menimo, da je lahko razlog za takšen kemijski potek homokondenzacija prekurzorjev APTMS in MPTMS [57].

EDXS SPEKTER VZORCEV:

Slika 32 prikazuje EDXS spekter vzorcev nefunkcionaliziranih SiO₂ delcev in delcev SiO₂ površinsko funkcionaliziranih z aminopropiltrimetoksisilanom (APTMS) in 3-merkaptopropiltrimetoksisilanom (MPTMS) ter njuno kombinacijo. Spekter jasno kaže izrazit karakterističen vrh Si na osnovi česar lahko sklepamo o nastanku SiO₂ strukture delcev (Slika 32a) in nekoliko manjši vrh žvepla (S), ki je karakterističen za merkapto skupino (Slika 32b). Prisotni vrhovi bakra (Cu) in ogljika (C) pripadajo bakreni nosilni mrežici na katero naprašimo vzorec za analizo s presevnim elektronskim mikroskopom (TEM).



(a)



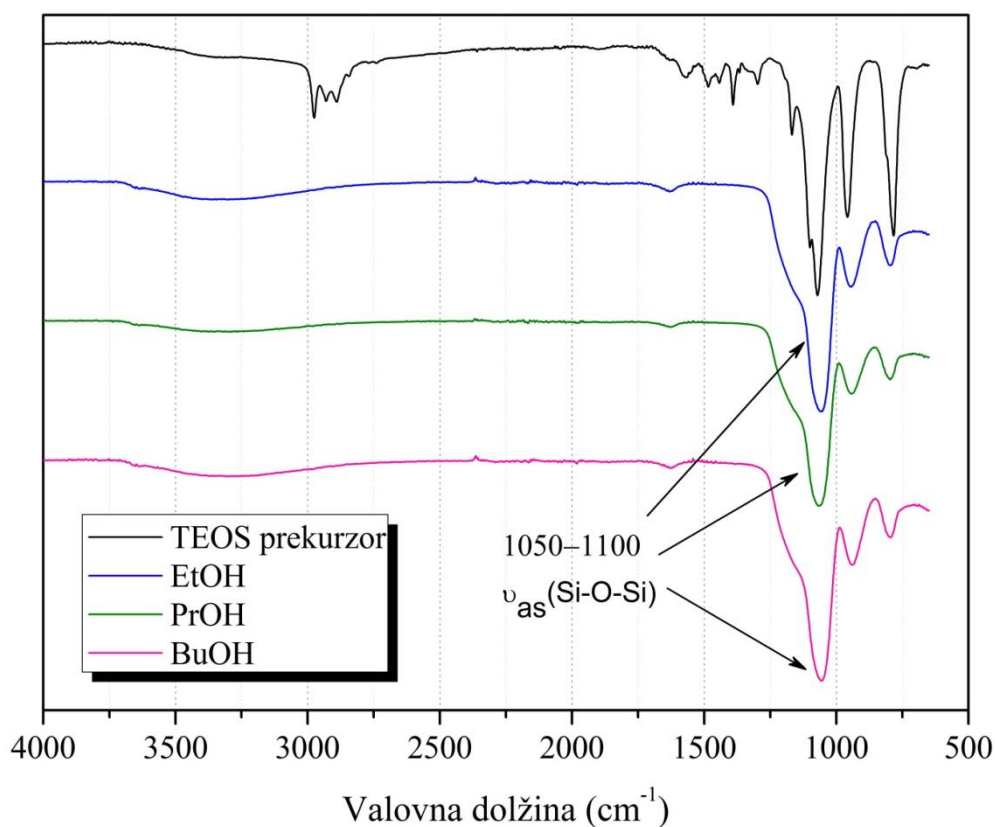
(b)

Slika 32: EDXS spektra vzorcev nefunkcionaliziranih SiO₂ delcev in delcev SiO₂ površinsko funkcionaliziranih z aminopropiltrimetoksisilanom (APTMS) in 3-merkaptopropiltrimetoksisilanom (MPTMS) ter njuno kombinacijo.

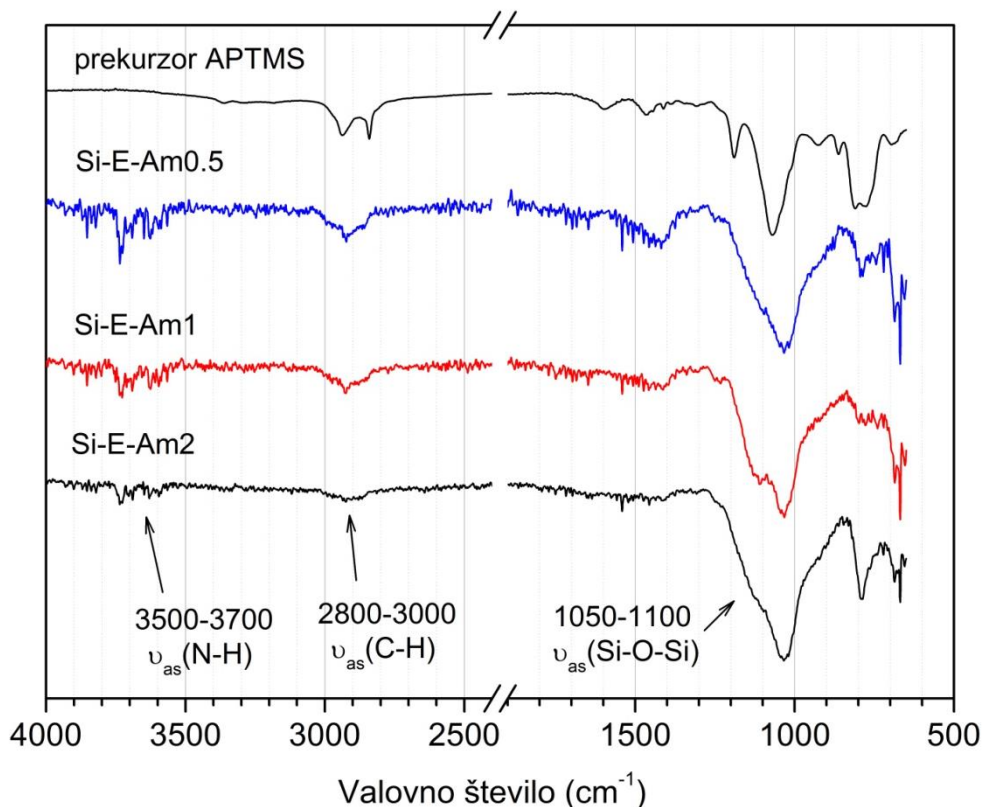
Vir: A. Podlinšek, 2017

4.2. FTIR spektroskopija vzorcev

Z FT-IR spektroskopijo smo dokazali pojav aminoskupin ter nastanek Si-O-Si vezi pri vseh sintetiziranih vzorcih. Posneti FTIR spektri vzorcev 100D, 300D in 500D na sliki 33a prikazujejo karakteristične vibracijske vrhove za Si-O-Si vezi pri valovni dolžini v območju 1050-1100 cm^{-1} , kar potrjuje nastanek SiO_2 strukture delcev. Slika 33b prikazuje FTIR spektre vzorcev SiO_2 delcev funkcionaliziranih z amino (NH_2) skupinami. Prisotnost amino skupin v vzorcu lahko potrdimo s pojavom karakterističnih vibracijskih vrhov N-H v območju 3500-3700 cm^{-1} in prisotnostjo vibracijskih vrhov C-H skupin v območju 2800-3000 cm^{-1} , saj so le te prisotne v strukturi molekul aminosilana APTMS.



(a)



(b)

Slika 33: FTIR spekter vzorcev (a) 100D, 300D in 500D, (b) 100D_0.5, 100D_1 in 100D_2.
Vir: A. Podlinšek, 2017

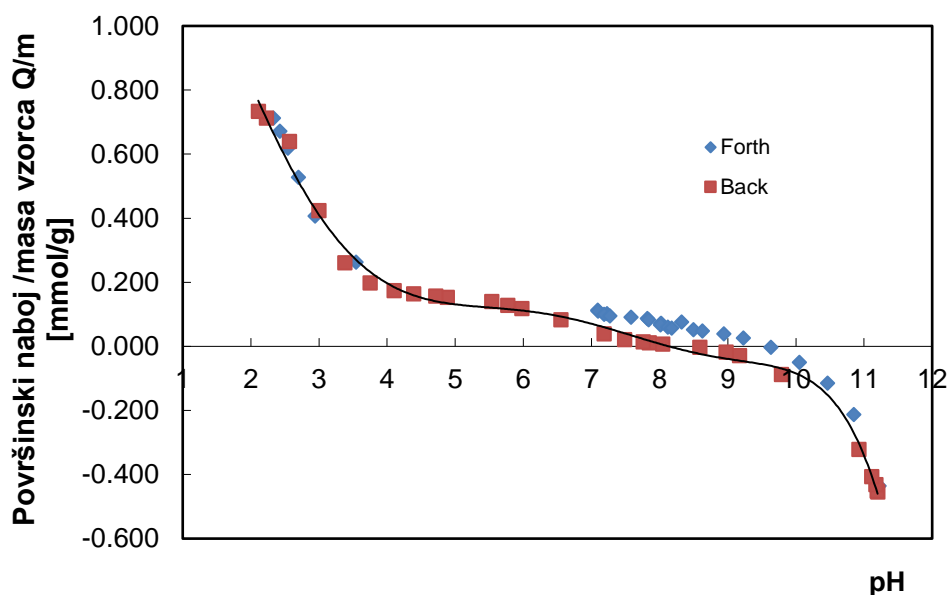
Z analizo FT-IR smo dokazali prisotnost aminoskupin (R-NH₂) ter nastanek Si-O-Si vezi pri vseh sintetiziranih vzorcih. Posneti FTIR spektri vzorcev na sliki 33 prikazujejo karakteristične vibracijske vrhove za Si-O-Si vezi pri valovni dolžini v območju 1050-1100 cm⁻¹, kar potrjuje nastanek SiO₂ strukture delcev. Slika 33b prikazuje FTIR spektre vzorcev SiO₂ delcev funkcionaliziranih z amino (NH₂) skupinami. Prisotnost amino skupin v vzorcu lahko potrdimo s pojavom karakterističnih vibracijskih vrhov N-H v območju 3500-3700 cm⁻¹ in prisotnostjo vibracijskih vrhov C-H skupin v območju 2800-3000cm⁻¹, saj so te prisotne v strukturi molekul aminosilana APTMS.

4.3. Potenciometrična titracija vzorcev

S potenciometrično titracijo pripravljenih SiO₂ vzorcev površinsko funkcionaliziranih z aminopropiltrimetoksisilanom (APTMS) in 3-merkaptopropiltrimetoksisilanom (MPTMS), smo želeli pridobiti vpogled v površinski potencial delcev in določiti množino razpoložljivih funkcionalnih skupin za vezavo Tb³⁺ ionov v kasnejši fazi adsorpcije.

Slika 34 prikazuje površinski naboj SiO₂ vzorcev funkcionaliziranih s aminopropiltrimetoksisilanom (APTMS) in 3-merkaptopropiltrimetoksisilanom (MPTMS) v vodni raztopini. Izoelektrična točka vzorca je precej visoka in se nahaja v bazičnem pH območju pri pH vrednosti okoli 8. V nižjem pH območju (pH < 8) so vezna mesta v povprečju protonirana ali pozitivno nabita (R-S⁺H₂ ali R-N⁺H₃), pri tem prihaja do odboja med pozitivno nabitimi ioni adsorbata in površino adsorbenta. Pri višjih pH vrednostih (pH > 8), se vezna

mesta pričnejo deprotonirati ($R-S^-$ in $R-NH$) in vezna mesta omogočajo vezavo pozitivno nabitih ionov adsorbata (katione) na površino adsorbenta.



Slika 34: Elektrokinetični potencial in izoelektrična točka vzorca SiO_2 vzorcev funkcionaliziranih z aminopropiltrimetoksisilanom in 3-merkaptopropiltrimetoksisilanom v vodni raztopini

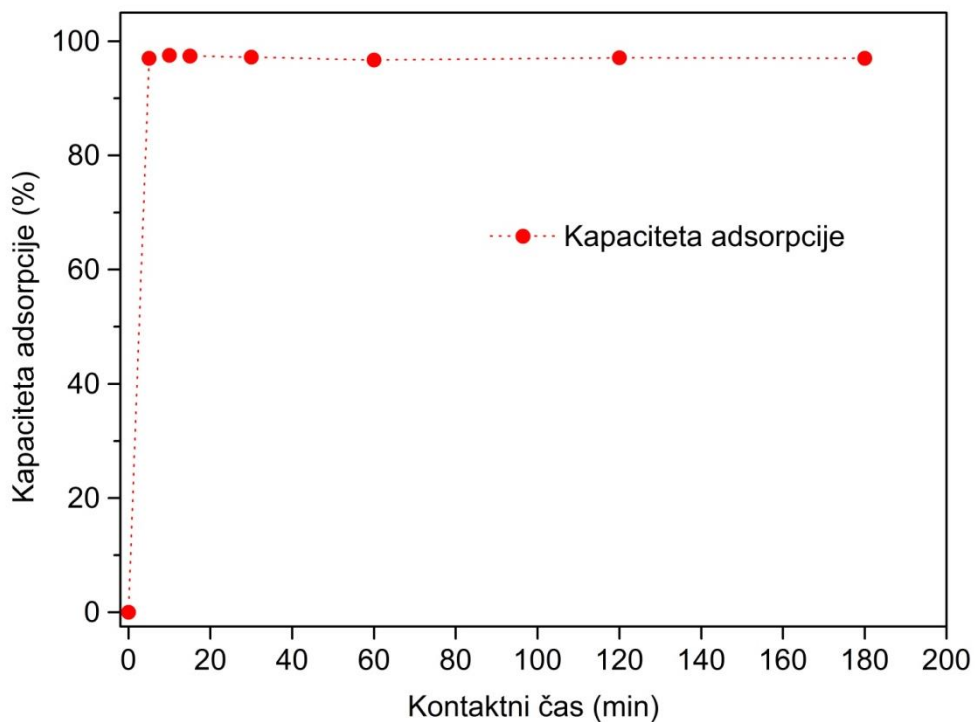
Vir: A. Podlinšek, 2017

Število razpoložljivih funkcionalnih skupin na površini vzorcev, ki smo jih določili na osnovi potenciometričnih titracij vzorcev v vodi, znašajo 0,68 mmol/g za vzorec Si-E in 1,19 mmol/g za vzorec Si-E-AM0.5, ki je v nadaljevanju služil za adsorpcijo Tb^{3+} ionov iz modelne vodne raztopine.

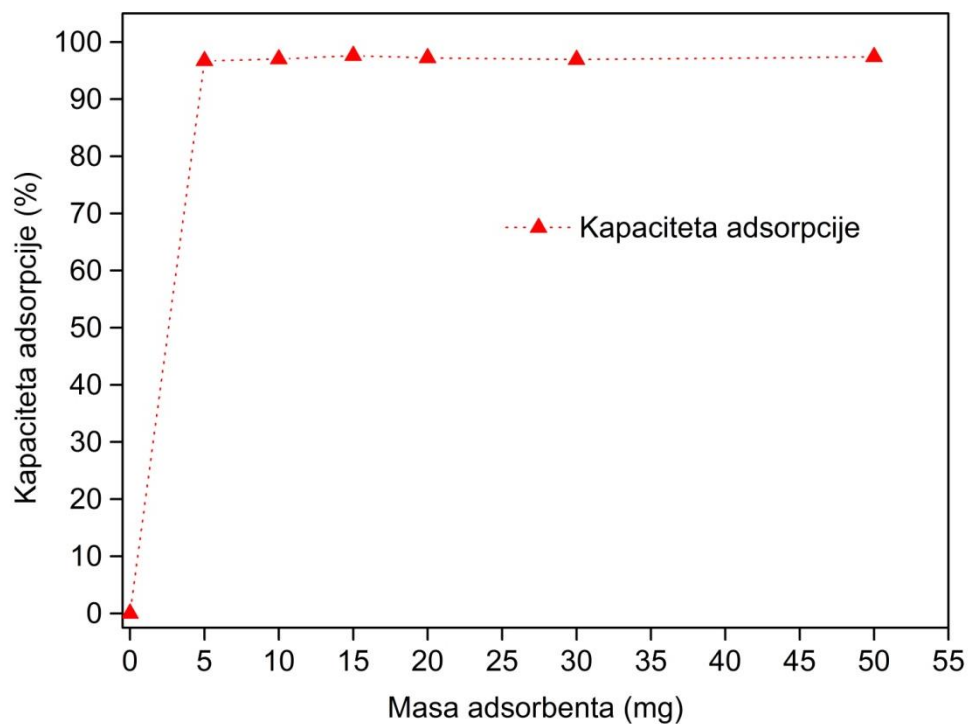
4.4. Adsorpcija Tb^{3+} ionov iz modelne vodne raztopine

Za določitev učinkovitosti adsorpcije Tb^{3+} ionov na površino izbranega adsorbenta Si-E-AM0.5, smo adsorpcijo vršili v dveh korakih. V prvem koraku smo spreminjali čas adsorpcije Tb^{3+} ionov iz modelne vodne raztopine (10^{-4} M) pri konstantni masi adsorbenta (20 mg). Kontaktni čas smo spreminjali v območju 5 min, 10 min, 15 min, 30 min, 60 min, 120 min, 180 min. V drugem koraku smo spreminjali maso adsorbenta v območju 5 mg, 10 mg, 20 mg, 30 mg, 50 mg v vodni raztopini Tb^{3+} ionov (10^{-4} M), kontaktni čas smo vzdrževali konstanten 60 minut (10 ml raztopine).

Slika 35 prikazuje odvisnost deleža vezave Tb^{3+} ionov na površino izbranega adsorbenta Si-E-AM0.5 od (a) kontaktnega časa, (b) mase adsorbenta



(a)



(b)

Slika 35. Prikazuje odvisnost deleža vezave Tb³⁺ ionov na površino izbranega adsorbenta Si-E-AM0.5 (a) kontaktnega časa, (b) mase adsorbenta

Vir: A. Podlinšek, 2017

Iz slike 35 a) lahko ugotovimo, da je kinetika adsorpcije Tb^{3+} ionov na površino izbranega adsorbenta Si-E-AM0.5 izredno hitra in poteče v prvih 5 minutah, kar sklepamo iz strmega začetnega naklona krivulje, zatem se krivulja ustali in doseže ravnotežje. Kapaciteta vezave Tb^{3+} ionov na površino adsorbenta Si-E-AM0.5, ob ravnotežju znaša 97,5 %. Ravnotežni čas ocenjujemo na 7 min. Kapaciteta adsorbenta določena na osnovi enačbe

$$Q = (C_0 - C_e) \cdot V / m_{ads} \text{ znaša } 190,2 \text{ mg/g adsorbenta.}$$

Visoko kapaciteto vezave Tb^{3+} ionov na površino adsorbenta lahko razložimo s prisotnostjo merkaptov in amino skupin v površinskem sloju adsorbenta, ki imata visoko tendenco do tvorbe kompleksa s Tb^{3+} ioni.

Visoko adsorpcijsko kapaciteto vezave lahko razložimo tudi s Pearsonovo teorijo močnih kislin in baz (HSAB teorija). Glede na Lewisovo definicijo kislin kot akceptorjev elektronov in baz kot donorjev elektronov je koncept HSAB teorije osnovan na tem, da šibke kisline preferenčno težijo in tvorijo stabilnejše komplekse z šibkimi bazami in močnimi kislinami preferenčno težijo k nastanku kompleksov s trdimi bazami. Terbijevi Tb^{3+} ioni so klasificirani kot trde kisline in amino ($R-NH_2$) skupine kot trde baze, zato amino skupine preferenčno težijo k nastanku kompleksov s Tb^{3+} ioni, medtem ko so merkaptov ($R-SH$) skupine mehke baze, zato je njihova težnja do kompleksiranja s Tb^{3+} ioni v primerjavi z amino skupinami manjša.

V nadaljevanju bi veljalo poskusiti vezave Tb^{3+} ionov na adsorbente, ki v svoji površinski plasti vsebujejo le amino skupine.

POVZETEK

V diplomski nalogi se najprej v prvem koraku srečamo s pojmom nanomateriali in nanodelci, ki v zadnjem desetletju predstavljajo osnovo za pripravo novih adsorpcijskih materialov za odstranjevanje ionov težkih kovin kot tudi elementov redkih zemelj iz vodnih medijev (Tb^{3+}). Nanodelci so opredeljeni majhni skupki materialov, katerih velikost je komaj predstavljiva. Njihovo površino določa oblika nanodelcev, na tej površini pa so proste kemijske vezi ali električni naboj, ki vplivajo na kemijske in fizikalne lastnosti delca.

Z metodo sol-gel smo pripravili nanodelce SiO_2 , ki smo jih funkcionalizirali z različnimi alkoksilani kot sta tetraetoksisilan (TEOS), 3-merkaptopropiltrimetoksisilan (MPTMS) in aminopropiltrimetoksisilan (APTMS) v različnih množinskih razmerjih ($P = [TEOS]/[alkoksilan] = 0.5, 1, 2$). Ti materiali so v nadaljevanju služili kot adsorbenti za odstranjevanje oz. adsorpcijo terbijevih (Tb^{3+}) ionov iz vodnega medija. Pripravljene adsorpcijske nanomateriale smo nato karakterizirali z različnimi tehnikami kot so presečna elektronska mikroskopija (TEM), infrardeča spektroskopija s Fourierovo transformacijo (FT-IR), spektrofotometrijo (UV/VIS), fluorescenčno spektroskopijo in potenciometričnimi titracijami.

Rezultati meritev z infrardečo spektroskopijo s Fourirovo transformacijo so pokazali, da smo vzorce SiO_2 nanodelcev uspešno funkcionalizirali z alkoksilani. Njihovi FTIR spektri kažejo adsorpcijske vrhove, ki so karakteristični za vezi v njihovi strukturi. Z meritvami UV/VIS smo določili valovno dolžino pri kateri lahko vzbujamo kompleks terbijevih (Tb^{3+}) ionov s Tironom. Izkazalo se je, da je ta valovna dolžina pri 312 nm. S presevno elektronsko mikroskopijo (TEM) smo v nadaljevanju raziskali morfološke in površinske karakteristike pripravljenih adsorpcijskih materialov. Ugotovili smo, da imata na velikost in porazdelitev delcev najpomembnejši vpliv vrsta in količina dodanega alkohola. Rezultati so pokazali, da izbira alkohola na začetku sinteze, vpliva na nastanek (nukleacijo) in rast delcev. Z meritvami na spektrofluorometru smo pokazali, da je kinetika adsorpcije Tb^{3+} ionov na površino izbranega adsorbenta Si-E-AM0.5 izredno hitra in poteče v prvih 5 minutah. Kapaciteta vezave Tb^{3+} ionov na površino adsorbenta Si-E-AM0.5, ob ravnotežju znaša 97,5 %. Kapaciteta adsorpcije znaša 190,2 mg/g adsorbenta. Visoko kapaciteto vezave Tb^{3+} ionov na površino adsorbenta lahko razložimo s prisotnostjo merkpto in amino skupin v površinskem sloju adsorbenta, ki imata visoko tendenco do tvorbe kompleksa s Tb^{3+} ioni. Sklepamo lahko torej, da je testirani vzorec na površino adsorbenta primeren za vezavo Tb^{3+} ionov iz vodnih raztopin.

SUMMARY

As the first step in the diploma thesis, we encounter the concepts of nanomaterials and nanoparticles, which in the last decade constitute the basis for the preparation of new adsorption materials for the removal of heavy metal ions as well as rare earth elements from aqueous media (Tb^{3+}). Nanoparticles define small aggregates of materials whose size is barely representative. Their surface is determined by the shape of nanoparticles, and free chemical bonds or electric charge that influence the chemical and physical properties of the particle are on this surface.

Using the sol-gel method, SiO_2 nanoparticles were prepared, and those were functionalized with different alkoxylenes such as tetraethoxysilane (TEOS), 3-mercaptopropyltrimethoxysilane (MPTMS) and aminopropyltrimethoxysilane (APTMS) in various proportions ($P = [TEOS] / [alkoxylen] = 0.5, 1, 2$). These materials were subsequently used as adsorbents for removal or adsorption of terbium (Tb^{3+}) ions from the aqueous medium. After that, the prepared adsorption nanomaterials were characterized by a variety of techniques such as transmission electron microscopy (TEM), infrared spectroscopy with Fourier transformation (FT-IR), spectrophotometry (UV / VIS), fluorescence spectroscopy and potentiometric titration.

The results of the infrared Fourier transform spectroscopy showed that the samples of SiO_2 nanoparticles were successfully functionalized with alkoxylenes. Their FTIR spectra show adsorption peaks that are characteristic for bonds in their structure. With UV / VIS measurements we determined the wavelength at which we can excite the complex of terbium (Tb^{3+}) ions with Tiron. It turned out that this wavelength was 312 nm. The electron microscopy (TEM) was further investigated by the morphological and surface characteristics of the prepared adsorption materials. We have found out, the size and distribution of particles have the most important effect by the type and amount of added alcohol. The results showed the choice of alcohol at the start point of the synthesis affects the formation (nucleation) and particle growth. With the measurements on the spectrofluorometer, it was shown the adsorption of Tb^{3+} ions to the surface of the selected Si-E-AM0.5 adsorbent is extremely rapid and expires in the first 5 minutes. The binding capacity of Tb^{3+} ions to the Si-E-AM0.5 adsorbent surface is 97.5% equilibrium. The adsorption capacity is 190.2 mg / g adsorbent. The high binding capacity of Tb^{3+} ions on the surface of the adsorbent can be explained by the presence of mercapto and amino groups in the surface layer of the adsorbent, which have a high tendency to form a complex with Tb^{3+} ions. Therefore, it can be concluded, the tested sample on the surface of the adsorbent is suitable for binding Tb^{3+} ions from aqueous solutions.

5. SKLEP

V diplomski nalogi smo predstavili sintetizirane in površinsko funkcionalizirane SiO₂ nanodelce z ustreznimi funkcionalnimi skupinami (-NH₂, -SH), ki imajo visoko tendenco do vezave oz. adsorpcije redkih zemeljskih elementov (Tb³⁺) iz modelne vodne raztopine. Predstavili smo morfološke in površinske karakteristike pripravljenih adsorpcijskih nanomaterialov z različnimi tehnikami ter ovrednotili učinkovitost adsorpcije.

Za pripravo naloge smo se odločili predvsem z namenom priprave adsorpcijskega materiala za adsorpcijo redkih zemeljskih elementov (Tb³⁺) iz modelnih vodnih raztopin z uporabo sol-gel površinsko funkcionaliziranih SiO₂ adsorpcijskih nanodelcev. Predpostavki za pripravo adsorbenta, ki bo vezal redke zemeljske elemente sta dve:

- prvič, redki zemeljski elementi se po svojih fizikalno – kemijskih lastnostih (npr. gostota) uvrščajo med težke kovine. Znano je, da onesnaženost okolja s težkimi kovinami, posledično tudi z elementi redkih zemelj (REE), ki se uporabljajo v različnih proizvodnih procesih, predstavlja velik ekološki in gospodarski problem. Onesnaženost okolja, zlasti površinskih vodnih virov in odpadnih voda, povzročajo različne emisije. Te so posledica procesov v industrijskih obratih, prometu, zdravstvenih in tehnoloških dejavnosti, intenzivnega kmetovanja, odlaganja odpadkov. V številnih visokotehnoloških dejavnostih in obratih se uporabljajo redki zemeljski elementi, ki imajo velik pomen pri proizvodnji sončnih celic, vetrnih turbin, elektronskih naprav, avtomobilih ter v medicini.
- drugič, redki zemeljski elementi predstavljajo velik pomen za vse visokotehnološke industrije, ki proizvajajo izdelke za elektroniko, katalizatorje, magnetne, keramiko, zeleno tehnologijo in čisto energijo. Njihova uporabnost v svetu ima nesporno velik pomen, hkrati pa pridobivanje in svetovna oskrba z redkimi elementi ostaja dokaj majhna. Izjema je Kitajska, ki prevladuje v dobavi redkih zemeljskih elementov in regulira trg z redkimi zemeljskimi elementi. Ravno to je razlog, da EU uvaja smernice, ki bodo omogočile neodvisnost od Kitajskega trga. Eno od smernic predstavlja recikliranje redkih zemeljskih elementov in adsorpcijski procesi so sestavni del tega.

Po sol-gel postopku, ki temelji na bazično-katalizirani hidrolizi in polikondenzaciji tetraetoksilana (TEOS), aminopropiltrimetoksilana (APTMS), 3-merkaptopropiltrimetoksilana (MPTMS) v bazičnem alkoholnem mediju, smo v diplomski nalogi najprej pripravili SiO₂ delce in zatem še površinsko funkcionalizirane SiO₂ delce z amino in merkpto skupinami v površinskem sloju. S spreminjanjem molskega razmerja $R = [H_2O] / [TEOS]$ v sistemu smo kontrolirali povprečno velikost SiO₂ delcev, medtem ko smo z uravnavanjem množinskega razmerja $P = [TEOS] / [APTMS]$ zagotavljali prisotnost funkcionalnih -NH₂ skupin na površini SiO₂ delcev, ki so potrebne za vezavo ionov elementov redkih zemelj.

SiO₂ nanodelce smo funkcionalizirali z različnimi alkoksilani tetraetoksilan (TEOS), 3-merkaptopropiltrimetoksilan (MPTMS) in aminopropiltrimetoksilan (APTMS) v različnih množinskih razmerjih ($P = [TEOS]/[alkoksilan] = 0.5, 1, 2$). Pripravljene nanomaterialne smo nato karakterizirali s presežno elektronsko mikroskopijo (TEM), infrardečo spektroskopijo s Fourierovo transformacijo (FT-IR), spektrofotometrijo (UV/VIS), fluorescenčno spektroskopijo in potenciometrijo.

S presežno elektronsko mikroskopijo (TEM) smo v prvem koraku raziskali morfološke in površinske karakteristike pripravljenih adsorpcijskih materialov. Ugotovili smo, da imata na velikost in porazdelitev delcev najpomembnejši vpliv vrsta in količina dodanega alkohola. Rezultati so pokazali, da izbira alkohola na začetku sinteze, vpliva na nastanek (nukleacijo) in rast delcev. Reakcijska temperatura in čas reakcije na splošno vplivata na rast delcev,

vendar nismo opazili pomembnih odstopanj v povprečni velikosti delcev in morfologije s kakršnim koli povečanjem časa reakcije ali reakcijske temperature. Končne velikosti delcev so bile dosežene v 24 urah reakcije. Oblika delcev se je spreminjala od idealno sferične do povsem nepravilne, odvisno od pogojev sinteze. Meritve vzorcev z infrardečo spektroskopijo s Fourierovo transformacijo so pokazali, da smo vzorce SiO_2 nanodelcev uspešno funkcionalizirali z alkoksilani. Njihovi FTIR spektri kažejo adsorpcijske vrhove, ki so karakteristični za vezi v njihovi strukturi. Z UV/VIS spektrofotometrijo smo določili valovno dolžino pri kateri lahko vzbujamo kompleks terbijevih (Tb^{3+}) ionov s Tironom. Izkazalo se je, da je ta valovna dolžina pri 312 nm. S spektrofluorometričnimi meritvami smo ugotovili, da je kinetika adsorpcije Tb^{3+} ionov na površino izbranega adsorbenta Si-E-AM0.5 izredno hitra in poteče v prvih 5 minutah. Kapaciteta vezave Tb^{3+} ionov na površino adsorbenta Si-E-AM0.5, ob ravnotežju znaša 97,5 %. Izračunana kapaciteta adsorpcije znaša 190,2 mg/g adsorbenta. Visoko kapaciteto vezave Tb^{3+} ionov na površino adsorbenta lahko pojasnimo s prisotnostjo merkaptot in amino skupin v površinskem sloju adsorbenta, ki imata po konceptu HSAB teorije tendenco do tvorbe kompleksa s Tb^{3+} ioni. Sklepamo lahko, da je testirani vzorec na površino adsorbenta primeren za odstranjevanje/adsorpcijo Tb^{3+} ionov iz vodnih raztopin.

V prihodnje bi bilo smiselno optimirati površinske karakteristike adsorpcijskega materiala, preveriti še katere druge funkcionalne skupine (npr. $-\text{COOH}$, ipd) za vezavo elementov redkih zemelj in preveriti možnosti vezave in recikliranja preostalih pomembnih elementov redkih zemelj (npr. Dy^{3+} , La^{3+} , ipd.). Smotno bi bilo izvesti desorpcijo adsorbiranih ionov elementov redkih zemelj in preveriti možnosti regeneracije in ponovne uporabe adsorpcijskega materiala.

Diplomska naloga predstavlja del celotnega mozaika odstranjevanja in recikliranja elementov redkih zemelj, kar je ena od smernic Evropske Unije do leta 2020 in pomeni prvi korak k reševanju tovrstne problematike tudi v Sloveniji.

VIRI IN LITERATURA:

1. Medmrežje: <http://www.rareelementresources.com/rare-earth-elements#.WX3I91GJ3IU> (12.7.2017)
2. Medmrežje: http://vzpon.vzajemci.com/novice/gospodarstvo/5125/redke_kovine_-_politico_orozje_v_rokah_kitajske (12.7.2017)
3. Medmrežje: http://pefprints.pef.uni-lj.si/4398/1/Krnel_Boj.pdf (13.7.2017)
4. Medmrežje: http://www.kolektor.si/resources/files/doc/komunitator/informator_september10.pdf (18.7.2017)
5. A. Dabrowski, "Adsorption – from theory to practice", *Advances in Colloid and Interface Scienc*, let. 93, št. 1-3, str. 135-224, oktober 2001
6. Medmrežje: <http://geology.com/minerals/monazite.shtml> (15.7.2017)
7. Effects of Rare Earth Elements on the Environment and Human Health: A Literature Review, Kyung-Taek Rim
8. Ecotoxicity of rare earth elements, Eawag aquatic research, Schweizerisches Zentrum fur angewandte Okotoxologie, June 2013
9. Rare earths elements and recycling possibilities, Library Briefing, Library of the European Parliament, Cecile Remeur, 02/05/2013
10. J. H. Duffus ""Heavy metals" a meaningless term? (IUPAC Technical Report)" *Pure and Applied Chemistry*, 2002, Vol. 74, str. 793–807. DOI: 10.1351/pac200274050793
11. Juričič M., Perharič L., Čakš T., Zupan M., Kralj L., Gorenc S., Lajovic J., Erčulj V., Tič I. "Izpostavljenost prebivalcev občine Zagorje ob Savi okoljskim onesnažilom-težkim kovinam v tleh in živilih rastlinskega izvora-". POROČILO, Zavod za zdravstveno varstvo Ljubljana Enota Zasavje, Ljubljana, 2013
12. ARSO.
Medmrežje: http://kazalci.arso.gov.si/?data=indicator&ind_id=377 (10.5.2017)
13. Vodna direktiva - Water Framework Directive (Directive 2000/60/EC).
14. Kos Durjava M. et al.: Water Framework Directive and specific pollutants in surface waters in Slovenia – Vodna direktiva in posebna onesnaževala za površinske vode v Sloveniji. *Acta hydrotechnica* 26/45 (2013), 61-69.
15. Verma R. and Dwivedi P., "Heavy metal water pollution- A case study," *Recent Res. Sci. Technol.*, vol. 5, no. 5, pp. 98–99, 2013.
16. Medmrežje: http://ec.europa.eu/environment/water/water-framework/index_en.html (10.5.2017)
17. Santhosh C., Velmurugan V., Jacob G., Jeong S. K. , Grace A. N., and Bhatnagar A., "Role of nanomaterials in water treatment applications: A review," *Chem. Eng. J.*, vol. 306, pp. 1116–1137, 2016
18. E. Dana, "Adsorption of heavy metals on functionalized-mesoporous silica: A review," *Microporous Mesoporous Mater.*, vol. 247, pp. 145–157, 2017.
19. Bjerrum N. *Bjerrum's Inorganic Chemistry*. 3rd Danish ed. London: Heinemann; 1936.
20. Navodnik J., Slovenija je ustvarjena za nanotehnologije, Navodnik d.o.o., Celje, 2007
21. Medmrežje: http://www.kemijskovaren.si/files/nano_knjiga.pdf (25.5.2017)
22. Navodnik J., Slovenija je ustvarjena za nanotehnologije, Navodnik d.o.o., Celje, 2007
23. Kemija in varnost.
Medmrežje: http://www.kemijskovaren.si/files/nano_knjiga.pdf (25.5.2017)
24. Nanotechnology directory.
Medmrežje: <http://www.inanot.com/> (1.6.2017)
25. Urad Republike Slovenije za kemikalije.
Medmrežje: [http://www.uk.gov.si/si/delovna_podrocja/nanoportal/lastnosti_in_klasifikacija_nanomaterialov/\(14.6.2017\)](http://www.uk.gov.si/si/delovna_podrocja/nanoportal/lastnosti_in_klasifikacija_nanomaterialov/(14.6.2017))

26. Ministrstvo za šolstvo in šport
Medmrežje: http://www.mizs.gov.si/fileadmin/mizs.gov.si/pageuploads/podrocje/Strukt_urni_skladi/Gradiva/MUNUS2/MUNUS2_92Kemija_Nanodelci.pdf (13.6.2017)
27. T. Humar Jurič, K. Krajnc, A. Menard in V. Ternifi Pravna ureditev področja nanomaterialov in varnost nanomaterialov, strokovni članek, prispelo 05-2013, Urad Republike Slovenije za kemikalije, Ajdovščina 4, 1000 Ljubljana
28. European Union Law- EUR-Lex
Medmrežje: <http://eur-lex.europa.eu/legalcontent/SL/TXT/?uri=CELEX%3A32011R0834> (22.7.2017)
29. Uradni list Evropske unije
Medmrežje: http://www.mddsz.gov.si/fileadmin/mddsz.gov.si/pageuploads/dokumenti_pdf/dpd/va_most_zdravje/direktiva_2014724EU_260414.pdf (15.7.2017)
30. EUR-Lex
Medmrežje: <http://eur-lex.europa.eu/LexUriServ/LexUriServ.do?uri=OJ:L:2009:342:0059:0209:sl:PDF> (1.7.2017)
31. Uradni list Evropske unije
Medmrežje: http://www.msds-europe.com/data/files/528_2012_20120928_slo_CGfg7z.pdf (22.7.2017)
32. Zakon o kemikalijah
Medmrežje: Zakon o kemikalijah (Uradni list RS, št. [110/03](#) – uradno prečiščeno besedilo, [47/04](#) – ZdZPZ, [61/06](#) – ZBioP, [16/08](#), [9/11](#) in [83/12](#) – ZFfS-1) (14.7.2017)
33. A. Dabrowski, Faculty of Chemistry , M. Curie-Skłodowska Adsorption from theory to practice, University, 2003 Lublin, Poland, Advances in Colloid and Interface Science, 93 (2001) , str.135-224
34. eMedical Prep
Medmrežje: <https://www.emedicalprep.com/study-material/chemistry/surface-chemistry/adsorption/> (16.7.2017)
35. Santhosh C., Velmurugan V., Jacob G., Jeong S. K. , Grace A. N., and Bhatnagar A. , "Role of nanomaterials in water treatment applications: A review," *Chem. Eng. J.*, vol. 306, pp. 1116–1137, 2016.
36. Tchounwou P.B., Yedjou C. G., Patlolla A. K., and Sutton D. J., "Heavy Metals Toxicity and the Environment," *Nih*, vol. 101, no. June, pp. 133–164, 2012.
37. Colleoni et.al. »Delayed luminescence induced by complex domains in water and in aqueous solutions« *Phys. Chem. Chem. Phys.* 18, 772-780 (2016)]
38. Laboratorijski inventar.
Medmrežje: https://www.google.si/search?q=Laboratorijski+inventar&source=lnms&tbm=isch&sa=X&ved=0ahUKEwiyt8yp55TVAhXBD8AKHZiXDv8Q_AUICigB&biw=1366&bih=635 (1.7.2017)
39. International Journal for Research in Applied Science & Engineering
Medmrežje: R. Verma and P. Dwivedi, "Heavy metal water pollution- A case study," *Recent Res. Sci. Technol.*, vol. 5, no. 5, pp. 98–99, 2013.
40. Univerza v Ljubljani, Biotehniška fakulteta, Oddelek za biologijo.
Medmrežje: <http://web.bf.uni-lj.si/bi/mikroskopija/mikroskop-tem.php> (30.6.2017)
41. Skoog D. A, West D. M., Hooler F. J., Fundamentals of Analytical Chemistry, sixth edition, Saunders College Publishing, Florida, 1992, str. 512-533, 563, 604-609
42. Gojković S., Predavanja iz fizičke hemije 2, Površinske pojave, Beograd, 2015
43. Schüler D., Buchert M. , Liu R. , Dittrich S. , Merz C., The Greens/European Free Alliance in the european parliament, Institute fur angewandte okologie, Study on Rare earthes and Their Recycling, Darmstadt, January 2011
44. Brinker, C., & Scerer, G.W(1990). Sol-gel science. London: Academic press limited

45. Planinšek, O. (2006). Koloidni silicijev dioksid kot nosilec učinkovin. Pregledni članki- Review Articles, 155-161
46. Periodni sistem elementov.
Medmrežje: <http://www.pse.pbf.hr/hrvatski/elementi/tb/index.html> (26.7.2017)
47. Fras-Zemljič L., *Uporaba titracijskih metod za ugotavljanje disociacijsko - adsorpcijskih značilnosti tekstilnih vlaken*. Fakulteta za strojništvo. Maribor: Univerza v Mariboru, 2002.
48. Grzybowski W., *Conductometric and potentiometric titration*. Politechnika Gdańska. Gdańsk, 2002.
49. Čakara D., Fras L., Bracic M., Kleinschek K.S., Protonation behavior of cotton fabric with irreversibly adsorbed chitosan: A potentiometric titration study. *Carbohydrate Polymers*, (2009), vol. 78 no. 1, str. 36-40.
50. Zemljič L., Čakara D., Michaelis N., Heinze T., Kleinschek K. S., Protonation behavior of 6-deoxy-6-(2-aminoethyl)amino cellulose: a potentiometric titration study. *Cellulose*, (2011), vol. 18 no. 1, str. 33-43.
51. Stumm W., Morgan J.J. *Aquatic chemistry: chemical equilibria and rates in natural waters: Secondary Aquatic chemistry: chemical equilibria and rates in natural waters*: Wiley, 1996.
52. Skoog D. A., West D. M., Holler F. J., *Foundamentals of Analytical Chemistry*, sixth edition, Sounders College Publishing, Florida, 1992, str. 512-533,563,604-609
53. Yurkanis P.B., *Organic Chemistry*, 2nd edn, Prentice-Hall International, New Jersey, 1998, str. 567-577.
54. Marchesan S., Prato M. Under the lens: carbon nanotube and protein interaction at the nanoscale, *Chem. Commun. (Camb)* 51(21), 4347-4359. 2015.
55. Brinker C. J. and Scherer G. W. *Sol-gel science, the physics and chemistry of sol-gel processing*. New York, Boston: Academic Press, Inc., 1990.
56. Košak A., Lobnik A., Bauman M., Adsorption of Mercury(II), Lead (II), Cadmium (II) and Zinc (II) from Aqueous Solutions Using Mercapto- Modified Silica Particles, University of Mechanical Engineering, University Of Maribor, Smetanova 17, Maribor 2000, Slovenia, *Int. J. Appl. Ceram. Technol.*, 12[2] 461-472 (2015).

