

# Sinteza zeolita u prisutnosti algi *Chlorella vulgaris* i *Dunaliella tertiolecta*

---

Fiolić, Tamara

Master's thesis / Diplomski rad

2019

*Degree Grantor / Ustanova koja je dodijelila akademski / stručni stupanj:* **University of Zagreb, Faculty of Chemical Engineering and Technology / Sveučilište u Zagrebu, Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije**

*Permanent link / Trajna poveznica:* <https://urn.nsk.hr/urn:nbn:hr:149:353967>

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

*Download date / Datum preuzimanja:* **2025-03-29**



*Repository / Repozitorij:*

[Repository of Faculty of Chemical Engineering and Technology University of Zagreb](#)



SVEUČILIŠTE U ZAGREBU  
FAKULTET KEMIJSKOG INŽENJERSTVA I TEHNOLOGIJE  
SVEUČILIŠNI DIPLOMSKI STUDIJ

TAMARA FIOLIĆ

**Sinteza zeolita u prisutnosti algi *Chlorella vulgaris* i *Dunaliella tertiolecta***

DIPLOMSKI RAD

Mentor: Prof. dr. sc. Juraj Šipušić, FKIT

Članovi ispitnog povjerenstva: Prof. dr. sc. Juraj Šipušić, FKIT

Izv. prof. dr. sc. Helena Otmačić Ćurković, FKIT

Doc. dr. sc. Dajana Kučić Grgić, FKIT

Zagreb, rujan 2019.

### *Zahvala*

*Zahvaljujem svome mentoru prof. dr.sc. Jurju Šipušić (FKIT) te svojoj komentorici dr. sc. Ani Palčić (IRB) na uloženom vremenu, strpljenju i pomoći pri izradi ovog rada.*

*Hvala mojoj obitelji, prijateljima i kolegama koji su me hrabрили i bili mi podrška tijekom studiranja.*

## SAŽETAK

Zeoliti su kristalni hidratizirani alumosilikati alkalijskih i zemnoalkalijskih metala opće formule  $M_{2/n}O \times Al_2O_3 \times x SiO_2 \times y H_2O$ . Industrijski su vrlo važni materijali koji se koriste kao ionski izmjenjivači, molekularna sita, katalizatori, deterdženti, itd.

U ovom radu sintetiziran je zeolit Silikalit-1 (strukturni tip MFI) pri temperaturama 100 °C i 150 °C te pri različitim vremenima sinteze. Sinteza je provedena u prisutnosti prirodnih sirovina, algi *Chlorella vulgaris* i *Dunaliella tertiolecta*. Pripremljenim uzorcima zeolita određena je veličina čestica te ovisnost volumnog udjela o veličini čestica (Masterseizer). Kemijski sastav elemenata prisutnih u uzorcima zeolita određen je pomoću EDX analize dok su funkcionalne skupine karakteristične za zeolite identificirane infracrvenom spektroskopijom. Pomoću optičkog i pretražnog elektronskog mikroskopa snimljene su fotografije odnosno mikrografije uzoraka. Iz rezultata je vidljivo da su čestice zeolita različitih veličina i oblika. Najzastupljeniji elementi prisutni u uzorcima zeolita su silicij i kisik, dok su manje zastupljeni elementi Ca, Mg, F, Na i P. Vrpce snimljene FTIR spektrometrijom odgovaraju vezama Si-O, Si-O-Si i Si-O-Al.

*Ključne riječi: Zeoliti, alumosilikati, Chlorella vulgaris, Dunaliella tertiolecta.*

## SUMMARY

Zeolites are crystalline hydrated aluminosilicates of alkali and alkaline earth metals of the general formula  $M_{2/n}O \times Al_2O_3 \times x SiO_2 \times y H_2O$ . They are very important industrial materials that are used as ion exchangers, molecular sieves, catalysts, detergents, etc.

In this paper Zeolite Silicalite-1 (structural tip of MFI) was synthesized at temperatures of 100 °C and 150 °C at different times of the synthesis. The synthesis was carried out in the presence of natural raw materials, algae *Chlorella vulgaris* and *Dunaliella tertiolecta*. The prepared zeolite samples were characterized by the particle size and the dependence of the volume fraction of the particle size (Masterseizer). The chemical compositions of the elements present in the zeolite samples is determined by EDX analysis, while the functional groups characteristic to the zeolite are identified by infrared spectroscopy. Photographs and micrographs of the samples were taken using an optical and scanning electron microscope. The results show that zeolite particles are of different sizes and shapes. The most abundant elements present in the zeolite samples are silicon and oxygen, while the less represented elements are Ca, Mg, F, Na, and P. The bands recorded by FTIR spectrometry correspond to the Si-O, Si-O-Si, and Si-O-Al bonds.

*Keywords: Zeolites, aluminosilicates, Chlorella vulgaris, Dunaliella tertiolecta.*

## Sadržaj:

<b>1. UVOD</b> .....	1
<b>2. OPĆI DIO</b> .....	2
2.1. ZEOLITI.....	2
2.1.1. Podjela zeolita .....	4
2.1.2. Silikalit-1 .....	5
2.2. SINTEZA ZEOLITA .....	6
2.3. PRIMJENA ZEOLITA.....	8
2.4. MIKROALGE .....	9
2.4.1. <i>Chlorella vulgaris</i> .....	10
2.4.2. <i>Dunaliella tertiolecta</i> .....	12
2.5. METODE KARAKTERIZACIJE .....	14
2.5.1. Infracrvena spektroskopija .....	14
2.5.2. Rendgenska difrakcija .....	15
2.5.3. Optička mikroskopija .....	16
2.5.4. Pretražna elektronska mikroskopija .....	17
2.5.5. Veličina čestica.....	18
2.5.6. Energetsko-disperzivna rendgenska spektroskopija .....	19
<b>3. EKSPERIMENTALNI DIO</b> .....	21
3.1. MATERIJALI .....	21
3.2. METODE KARAKTERIZACIJE .....	23
3.2.1. Infracrvena spektroskopija .....	23
3.2.2. Rendgenska difrakcija .....	23
3.2.3. Optička mikroskopija .....	24
3.2.4. Pretražna elektronska mikroskopija .....	24
3.2.5. Veličina čestica.....	25
3.2.6. Energetsko disperzivna rendgenska spektroskopija .....	25
<b>4. REZULTATI I RASPRAVA</b> .....	27
4.1. Infracrvena spektroskopija .....	27
4.2. Rendgenska difrakcija .....	28
4.3. Optička mikroskopija .....	31
4.4. Pretražna elektronska mikroskopija .....	36
4.5 Veličina čestica.....	40
4.6. Energetsko disperzivna rendgenska spektroskopija .....	41

<b>5. ZAKLJUČAK</b> .....	44
<b>6. POPIS SIMBOLA I KRATICA</b> .....	46
<b>7. LITERATURA</b> .....	47

## 1. UVOD

Zeoliti su kristalni, mikroporozni, hidratizirani alumosilikati alkalijskih ili zemnoalkalijskih metala. Struktura zeolita sastavljena je od  $[\text{SiO}_4]^{4-}$  i  $[\text{AlO}_4]^{5-}$  tetraedara spojenih preko vrhova koji tvore različite otvorene strukture. Povezani tetraedri zajedno tvore šupljine definirane veličine, te se ovisno o tipu šupljine, njihove veličine kreću od približno 0,3 – 2,0 nm. Negativni naboj na rešetki neutraliziran je pozitivnim nabojem kationa smještenih unutar šupljina materijala [1]. Zeoliti su industrijski vrlo važni materijali koji se mogu koristiti kao ionski izmjenjivači, molekularna sita, katalizatori, deterdženti, za pročišćavanje vode, separaciju plinova, itd. Kako godišnja proizvodnja zeolita stalno raste, nužno je istraživanje njihovih svojstava i razvoj novih materijala. Svi industrijski zeoliti su sintetizirani iz heterogenih sustava - amorfni alumosilikatnih hidrogelova koji nastaju miješanjem silikatnih i aluminatnih otopina (ili suspenzija). Potom slijedi taloženje hidrogela, njegov hidrotermički tretman te uklanjanje neizreagiranih vrsta iz krajnjeg kristalnog produkta [2]. Hidrotermički tretman hidrogela ili bistre otopine provodi se u zatvorenoj posudi pri temperaturi od 25 - 250 °C [3].

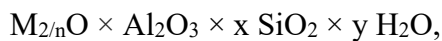
Sintezu zeolita moguće je provesti iz prirodnih sirovina ili u prisutnosti prirodnih sirovina. U ovom radu, provedena je sinteza zeolita u prisutnosti biološkog materijala, mikroalgi *Chlorella vulgaris* i *Dunaliella tertiolecta*.



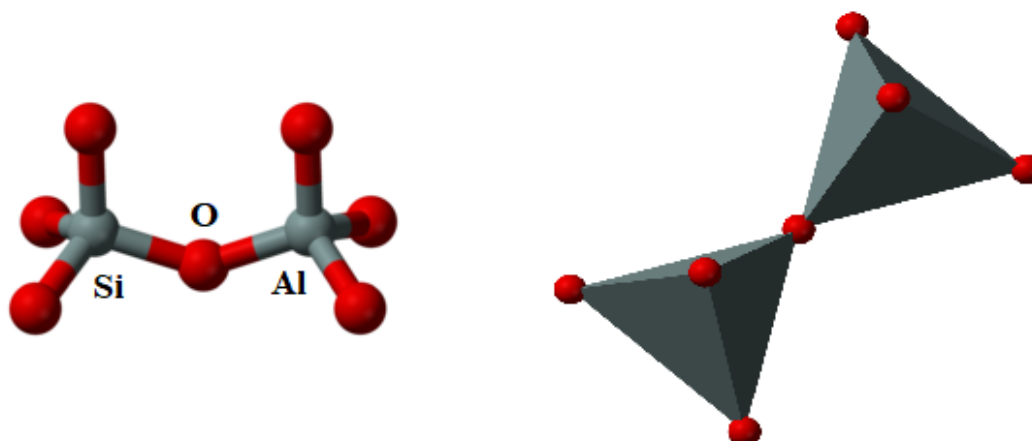
## 2. OPĆI DIO

### 2.1. ZEOLITI

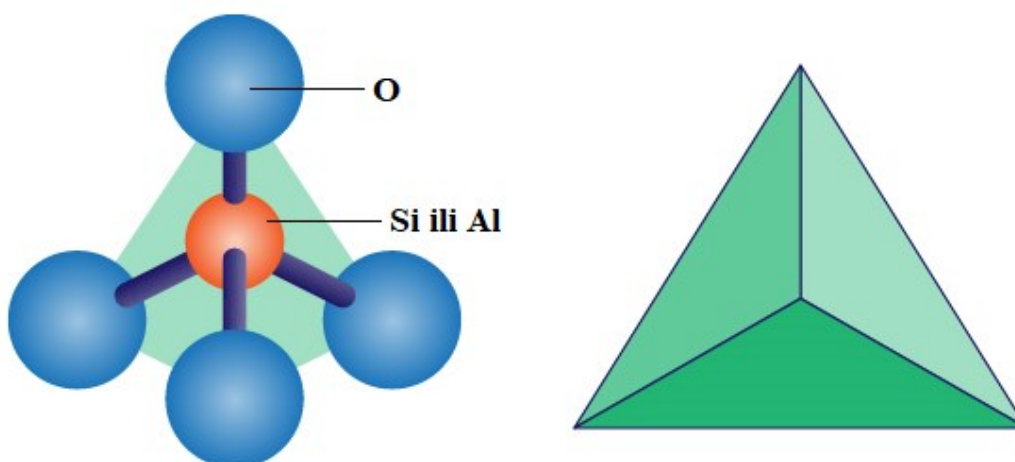
Zeoliti su hidratizirani kristalni alumosilikati alkalijskih i zemnoalkalijskih metala koji strukturno pripadaju skupini tektosilikata [4]. Empirijska formula zeolita je:



gdje M predstavlja izmjenjivi kation (najčešće atom alkalijskog ili zemnoalkalijskog metala), n je naboj na tom atomu, x je broj tetraedara Si, a y je broj molekula vode. Si i Al zajedno tvore tetraedre [3, 5]. Zeoliti su građeni od  $[SiO_4]^{4-}$  i  $[AlO_4]^{5-}$  tetraedara koji su beskonačno prošireni u trodimenzionalnu rešetku u kojoj su tetraedri međusobno povezani kisikovim atomima (slika 1) [5, 6].  $[SiO_4]^{4-}$  i  $[AlO_4]^{5-}$  tetraedri mogu se prikazati kao  $TO_4$  (primarna građevna jedinica), gdje T predstavlja  $Si^{4+}$  ili  $Al^{3+}$  ione dok  $O_4$  predstavlja atome kisika koji su koordinirani oko atoma Si ili Al (slika 2) [5].



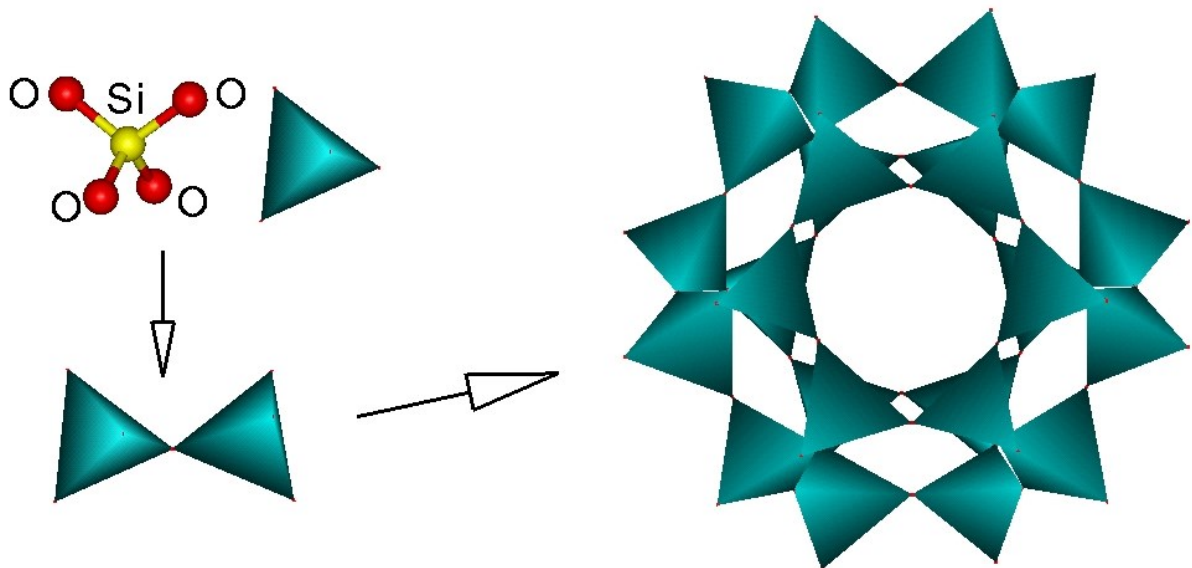
Slika 1. Način povezivanja  $[SiO_4]^{4-}$  i  $[AlO_4]^{5-}$  tetraedara kisikovim atomima [7, 8].



Slika 2. Shematski prikaz primarne građevne jedinice u strukturi zeolita [9].

Strukturna formula zeolita bazirana je na jediničnoj kristalnoj rešetki (uz pretpostavku da su  $\text{SiO}_2$  i  $\text{AlO}_2$  varijable), može se prezentirati s  $M_{a/n} \times (\text{AlO}_2)_a \times (\text{SiO}_2)_b \times w \text{H}_2\text{O}$ , gdje je  $w$  broj molekula vode po jediničnoj ćeliji, dok su  $a$  i  $b$  ukupni brojevi tetraedara aluminija i silicija po jediničnoj ćeliji [10].

Sekundarna građevna jedinica predstavlja geometrijski raspoređene primarne građevne jedinice odnosno tetraedre ( $\text{TO}_4$ ) [11]. Slika 3 prikazuje odnos između tetraedra, primarnih i sekundarnih građevnih jedinica. Strukture zeolita mogu se prikazati ponavljanjem sekundarnih građevnih jedinica. Postoji devet poznatih sekundarnih građevnih jedinica koje opisuju sve dosad poznate strukture zeolita [6, 11]. Neke jednostavne sekundarne građevne jedinice i njihove oznake prikazane su u tablici 1 [11].



Slika 3. Prikaz odnosa između tetraedra, primarnih i sekundarnih građevnih jedinica [12].

Tablica 1. Jednostavne sekundarne građevne jedinice i njihove oznake [11].

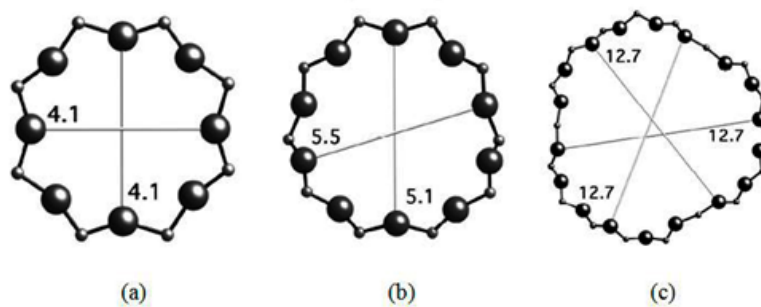
Broj povezanih tetraedara	Sekundarna građevna jedinica	Oznaka
4	četveročlani prstenovi	S4R
5	peteročlani prstenovi	S5R
6	šesteročlani prstenovi	S6R
8	osmeročlani prstenovi	S8R
8	dvostruki četveročlani prstenovi	D4R
12	dvostruki šesteročlani prstenovi	D6R
16	dvostruki osmeročlani prstenovi	D8R

(eng. S = *single*, D = *double*, R = *ring*)

Nomenklatura zeolita mijenjala se tijekom godina. Zeoliti koje je sintetizirao D. W. Breck i njegovi kolege, imenovani su korištenjem arapskih slova (npr. zeolit A, X i Y). Zeoliti koje su razvili istraživači „Mobil Oil Company“ imenovani su grčkim slovima (pr. zeolit  $\beta$ , zeolit  $\Omega$ ).

Nadalje, odbor za strukturu zeolita pri Međunarodnoj zeolitnoj udruzi (International Zeolite Association, IZA) sastavio je atlas zeolitnih struktura unutar kojeg je svakoj zeolitnoj strukturi dodijeljen troslovni kod koji se koristi za opisivanje i definiranje različitih vrsta zeolita. Tri slova su izvedena iz naziva izvornog materijala. Primjeri nekih najvažnijih zeolita i njihovih kodova su: zeolit A s kodom LTA, što znači „Linde type A“, zeoliti X i Y s kodom FAU, što znači zeolit s faujasitskom topologijom, ZSM-5 i silikalit-1 s ilustrativnim kodom MFI, što znači „Mordenite framework inverted“. Danas je prihvaćena nomenklatura zeolita prema tri navedene glavne konvencije [6, 13].

Zeoliti imaju strukturu koju karakteriziraju šupljine i kanali koji se nalaze unutar rešetke te se mogu klasificirati ovisno o veličini šupljina prisutnih u strukturi. Volumen i promjer šupljina tipični su za svaki zeolit. Sustav otvora šupljina utječe na adsorpcijska i katalitička svojstva zeolita, prema tome razlikujemo zeolite s malim (osmeročlani prsten), srednjim (deseteročlani prsten), velikim (dvanaesteročlani prsten) i ultra velikim šupljinama (osamnaesteročlani prsten) (slika 4) [6, 14].



Slika 4. Klasifikacija zeolita ovisno o veličini pora: a) male šupljine, zeolit A; b) srednje šupljine, ZSM-5; c) ultra velike šupljine, VPI-5 [14].

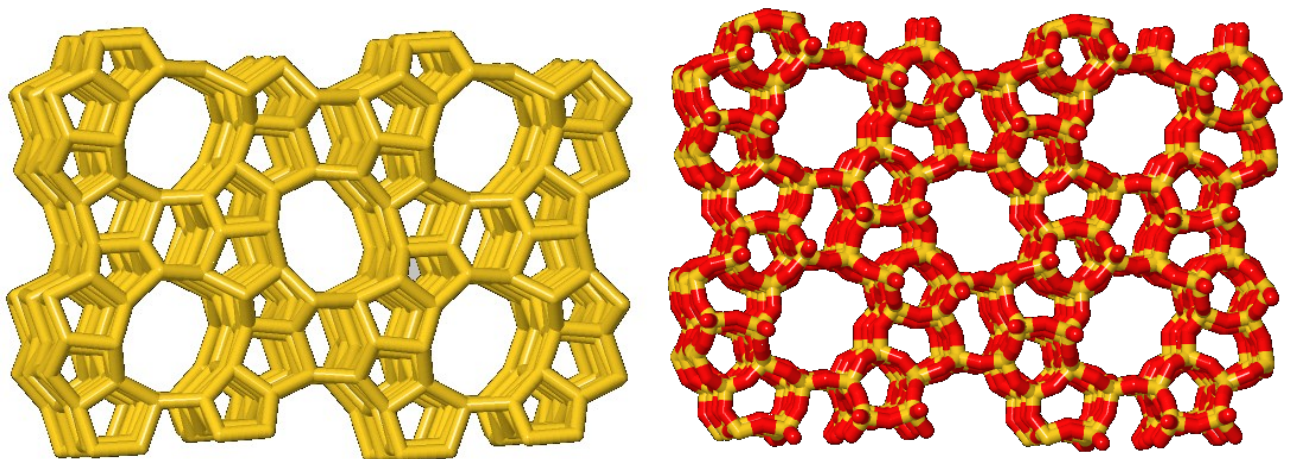
### 2.1.1. Podjela zeolita

Zeoliti se dijele na prirodne i sintetske zeolite [6]. Zeolitni minerali nastaju hidrotermičkim razlaganjem magmatskih stijena djelovanjem lužina, temperature, koncentracije soli, uz prisutnost izvora aluminija i silicija [15]. Zeoliti u prirodi često nastaju kao kristali u malim šupljinama bazaltnih stijena (godinama) ili kao vulkanska tufa ili staklo izmijenjeno interakcijom sa slanom vodom. Pojavljuju se pri relativno niskim temperaturama u brojnim geološkim sredinama kao što su alkalne pustinje, jezerski sedimenti, ribnjaci i morski sedimenti. Trenutno postoji 248 vrsta sintetskih zeolita, a mogu se proizvoditi iz prirodnih sirovina kao što je kaolin ili iz sintetskih sirovina kao što su natrijev aluminat i silika [6, 16, 17]. Danas se sintetski zeoliti koriste češće od prirodnih zeolita zbog čistoće kristalnih

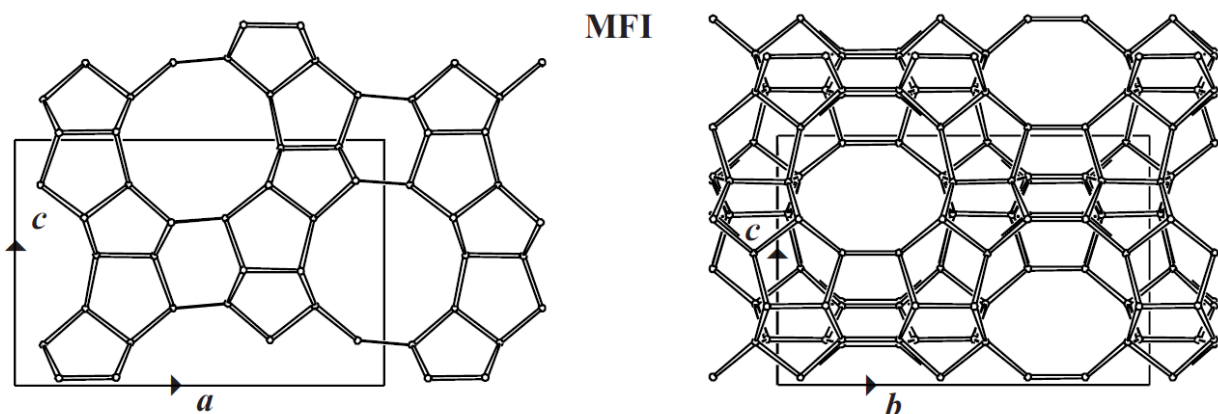
produkata i ujednačenosti veličina čestica. Glavne prednosti sintetskih zeolita u odnosu na zeolite koji se javljaju u prirodi su da se mogu proizvesti sa širokim rasponom kemijskih svojstava i veličina šupljina te imaju veću termičku stabilnost [16].

### 2.1.2. Silikalit-1

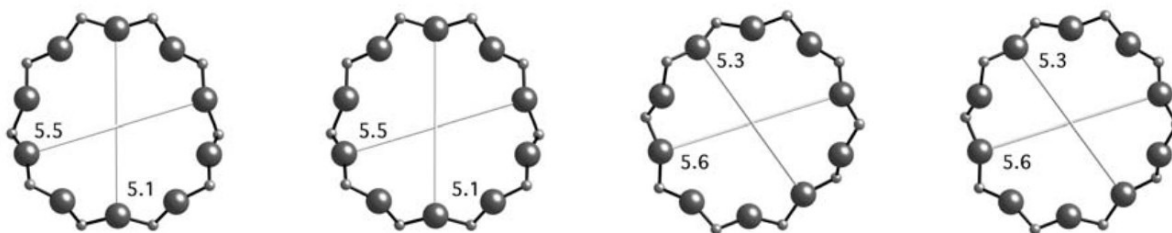
Silikalit-1 (strukturni tip MFI) je važan sintetski zeolit koji se, uz industrijsku uporabu, koristi kao modelni sustav u istraživanju rasta kristala zeolita. MFI struktura (slika 5) sastoji se od 12 kristalografskih T položaja, a može se prikazati preko dvije 5-1 jedinice. Jedinična ćelija MFI strukture je ortorombska (slika 6). Unutar strukture dolazi do povezivanja dva sustava kanala: sinusoidalni kanali sastavljeni od deseteročlanih prstenova (srednje šupljine) koji se protežu duž kristalografskih osi  $a$  i  $c$ , povezani su ravnim kanalima sastavljenim od deseteročlanih prstenova, koji se protežu duž osi  $b$  (slika 7) [17].



Slika 5. Struktura MFI. Žuta boja predstavlja Si, crvena boja predstavlja O [17].



Slika 6. Ortorombska jedinična ćelija MFI strukture [17].

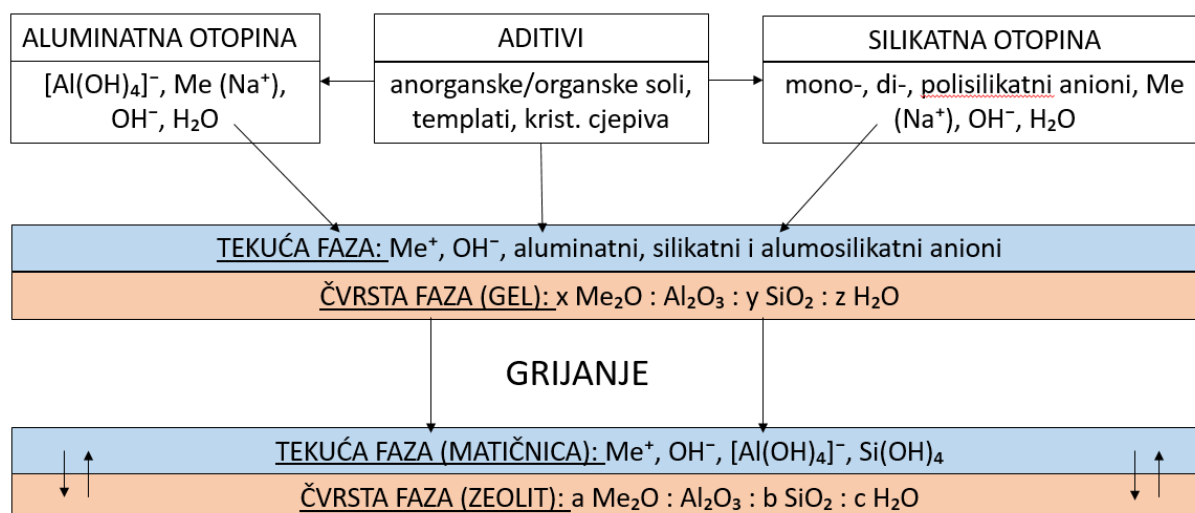


Slika 7. Kanali prisutni unutar strukture tipa MFI. Prikaz kanala duž osi b (lijevo), duž osi a (desno) [17].

## 2.2. SINTEZA ZEOLITA

Prvi prirodni zeolit, stilbit, otkrio je švedski mineralog A. F. Crönstedt 1756. godine. Nazvao ga je „vrijućim kamenom“ jer je uočio da mineral brzo gubi vodu i zbog toga izgleda kao da vrije [3, 15]. H. de St. Claire Deville je 1862. godine hidrotermičkom sintezom prvi pripremio zeolit (levinit). R. M. Barrer je 1940-ih godina pripremio prvi sintetički zeolit ZK-5, pretvorbom minerala u koncentriranim otopinama soli te pri visokim temperaturama. Istih godina Milton je uveo sinteze iz istaloženih reakcijska smjesa, čime je došlo do razvoja novih vrsta zeolita (npr. A, X). 1960-ih godina u sintezu zeolita su uključene različite organske vrste poput kvaternih amonijevih kationa, što je rezultiralo otkrićem visokosilikatnih tipova zeolita (npr. beta, ZSM-5) [3].

Sinteza zeolita je postupak kod kojeg miješanjem lužnatih silikatnih i aluminatnih otopina nastaje hidrogel u obliku reakcijske smjese ili bistre otopine koja se zagrijava u zatvorenoj posudi, pri temperaturama od 25 - 250 °C. Ponekad se jednoj ili čak obje komponente dodaju tvari koje djeluju kao templati (određuju strukturu produkta zbog svog oblika, veličine i naboja), služe za kontrolu ionske jakosti i pH vrijednosti tekuće faze, potiču kristalizaciju, itd. Prije zagrijavanja nastala reakcijska smjesa može se obraditi ispiranjem, liofilizacijom, starenjem na određenim temperaturama, dodavanjem otapala ili raznih drugih tvari. Vrijeme nakon zagrijavanja reakcijske smjese, kada se počinju primjećivati kristalni produkti, naziva se indukcijsko vrijeme. Reakcija traje sve dok se sav amorfni materijal ne otopi i pretvori u zeolit (kristalna faza). Moguć je nastanak i više tipova zeolita iz istog amorfnoeg prekursora. Slika 8 prikazuje uobičajenu sintezu zeolita [3].



Slika 8. Shematski prikaz sinteze zeolita. Slika preuzeta i modificirana [3].

Reakcijska smjesa za pripremu zeolita sastoji se od tekuće i krute faze. Kod pripreme visokosilikatnih zeolita tekuća faza je umjereno ili blago lužnata ( $\text{pH} = 7 - 12$ ), dok je kod pripreme niskosilikatnih zeolita lužnatost viša ( $\text{pH} = 13 - 14$ ). Kemijskom reakcijom silikatnih i aluminatnih vrsti nastaje reakcijska smjesa, odnosno amorfni alumosilikatni prekursor [3].

Sintezu zeolita poželjno je provesti korištenjem prirodnih sirovina (ugljen, industrijska troska, industrijski otpad, glina, itd.) zbog brojnih prednosti koje nude u odnosu na ostale materijale, a neke od njih su dostupnost, niske cijene, raznovrsnost struktura i morfologija, ekološka prihvatljivost [6, 18]. Kod sinteze zeolita u prisutnosti prirodnih sirovina, prirodne sirovine se upotrebljavaju kao biotemplati, odnosno tvari koje određuju strukturu produkta svojim oblikom i veličinom, poput drva (cedar, bambus), preslice (lišće, stabljika), alge kremenjašice (dijatomeje). Kao primjer sinteze zeolita u prisutnosti prirodnih sirovina može se navesti preslica čiji postupak sinteze započinje miješanjem silikatne i aluminatne otopine kako bi nastao gel u koji se dodaje osušena preslica. Reakcijska smjesa se zatim hidrotermički obrađuje u peći te dolazi do kristalizacije zeolita u strukturi preslice. Ovisno o udjelima silicija odnosno aluminijska u svojoj strukturi, prirodne sirovine poput pšenične slame, rižinih ljusaka i bambusovog lišća, upotrebljavaju se kod sinteze zeolita iz prirodnih materijala. Kao primjer postupka sinteze vrijedi opisati sintezu zeolita iz rižinih ljusaka [18 – 24]. Rižine ljuske se ispiru vodom i suše nakon čega može uslijediti izravno žarenje ljusaka ili prvo predobrada kiselinom ili lužinom ( $\text{NaOH}$ ,  $\text{HCl}$ ) te naknadno žarenje. Prah dobiven žarenjem (tzv. pepeo rižinih ljusaka) izvor je silicija, odnosno aluminijska te se koristi u reakcijskoj smjesi za sintezu zeolita [20, 24].

Neke prirodne sirovine poput dijatomeja izvor su silicija i aluminijske te se zbog svog kemijskog sastava koriste za sintezu zeolita iz prirodnih materijala i u prisutnosti prirodnih materijala. Dijatomeje korištene za proizvodnju hijerarhijskih zeolitnih struktura najprije su impregnirane nanozeolitima te hidrotermički obrađene u otopinama koje sadrže aluminij i silicij, pri čemu se silicij iz dijatomeje procesom sinteze u otopini ugrađuje u zeolit [18].

### 2.3. PRIMJENA ZEOLITA

Upotreba zeolita proizlazi iz njihovih posebnih svojstava: djeluju s vodom kako bi apsorbirali ili oslobodili ione (ionska izmjena); selektivno apsorbiraju ione koji odgovaraju šupljinama u njihovim strukturama (molekularna sita); zadržavaju velike molekule i pomažu im da se razbiju na manje dijelove (katalitički kreking). Koriste se za odvajanje plinova divodikovog monoksida, ugljikovog dioksida i sumporovog dioksida iz niskokvalitetnih tokova prirodnog plina te za odvajanje drugih plinova poput plemenitih plinova, dušika, freona i formaldehida. Zbog sposobnosti interakcije s organskim molekulama, zeoliti su važni u rafiniranju i pročišćavanju prirodnog plina i nafte. Kod procesa rafiniranja zeoliti ostaju kemijski nepromijenjeni, stoga se naširoko upotrebljavaju kao katalizatori. Osim kod katalitičkog kreiranja nafte (razgradnja velikih organskih molekula u nafti u manje molekule koje čine benzin) zeoliti se koriste i u mnogim drugim industrijskim procesima, koji uključuju hidrogeniranje biljnih ulja, hidrokreiranje, reakcije katalizirane kiselinom (izomerizacija, alkilacija) [25, 26].

Zeoliti se koriste kao omekšivači vode, kako bi se uklonili kalcijevi ioni koji reagiraju sa sapunom u obliku pjene. Voda se filtrira kroz zeolit koji sadrži natrij, koji apsorbira kalcij i oslobađa natrijeve ione u vodu. Kada zeolit ne može apsorbirati više kalcija, može se rekuperirati zasićenom otopinom natrijevog klorida (slana voda), koja istiskuje kalcijeve ione i zamjenjuje ih natrijem [25]. Također, sintetski zeoliti (zeolit A, X, Y i P) se zbog izvrsnih svojstava ionske izmjene koriste u deterdžentima za pranje rublja u obliku čistih prašaka koji ne sadrže veziva ili aditive [27].

Zeoliti se primjenjuju u nuklearnoj industriji jer učinkovito uklanjaju mnoge proizvode fisije iz nuklearnog otpada na način da ih zarobljavaju unutar alumosilikatne strukture koja je izuzetno izdržljiva i otporna na zračenje čak i u poroznom obliku [26].

Klinoptilolit (najzastupljeniji prirodni zeolit) koristi se u poljoprivredi (poboljšavanje svojstava tla) kao izvor kalija koji se polako otpušta u tlo. Ukoliko se taj zeolit prethodno tretira



amonijevim ionima, može se koristiti za sporo otpuštanje dušika u tlo čime se ubrzava rast biljaka. Zeoliti mogu djelovati i kao moderatori vode, pri čemu apsorbiraju do 55 % svoje težine u vodi i polagano je oslobađaju pod potražnjom biljaka [26].

Zeoliti se upotrebljavaju u medicini kao molekularna sita za stvaranje pročišćenog kisika iz zraka u procesu koji uključuje apsorpciju neželjenih plinova i drugih atmosferskih komponenti, pri čemu nastaje pročišćeni kisik i do 5 % argona [26].

Zeoliti se mogu koristiti u solarnim termalnim kolektorima i za adsorpcijsko hlađenje. U tim primjenama iskorištava se njihova visoka toplina adsorpcije i sposobnost hidriranja i dehidriranja uz održavanje strukturne stabilnosti. Ova higroskopna svojstva, povezana s egzotermnom reakcijom pri prelasku iz dehidriranog u hidratizirani oblik (toplinska adsorpcija), čine zeolite učinkovitim u skladištenju sunčeve energije i otpadne topline [26].

Zeoliti se koriste u građevinarstvu kao dodatci u procesu proizvodnje toplog asfaltnog betona. Zeolit omogućava smanjenje temperature tijekom proizvodnje i polaganja asfaltnog betona što dovodi do manje potrošnje fosilnih goriva i manjeg ispuštanja ugljičnog dioksida, aerosola i para u zrak. Kada se sintetski zeolit doda portland cementu, kao pucolan, može smanjiti propusnost klorida i poboljšati njegovu obradivost [26].

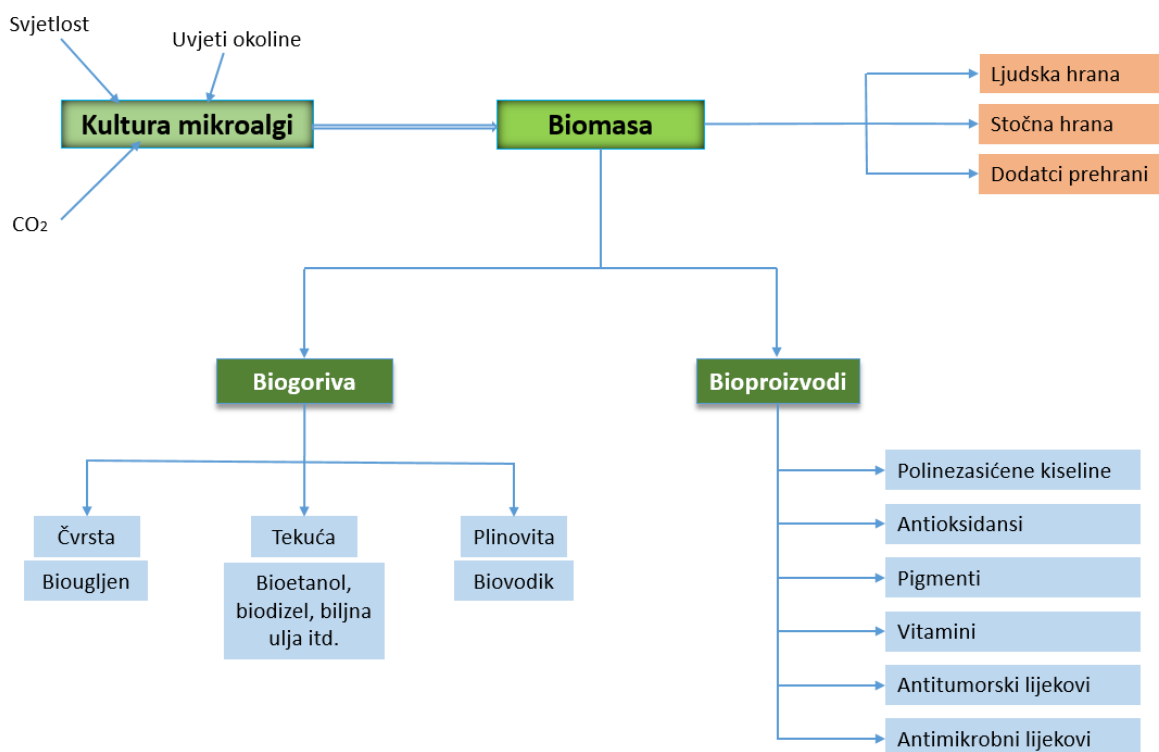
#### 2.4. MIKROALGE

Alge su vrlo raznolika skupina pretežno vodnih fotosintetskih organizama koje obavljaju gotovo 50 % od ukupnih procesa fotosinteze koji se odvijaju na Zemlji. Zbog mogućnosti korištenja ugljikovog dioksida kao anorganskog izvora ugljika, alge imaju bitnu ulogu u globalnom ciklusu ugljika te redukciji emisije stakleničkih plinova [28, 29]. Ovisno o veličini, alge se klasificiraju kao mikroalge ili makroalge. Mikroalge su jednostanični mikroorganizmi s veličinom stanica do 200  $\mu\text{m}$ , a mogu biti kategorizirane kao prokarioti i eukarioti [28, 29, 30, 31]. Mikroalge se nadalje, s obzirom na udio pigmenata dijele na plavo-zelene, zelene, žuto-zelene, crvene, smeđe i zlatne alge. Trenutno se procjenjuje da postoji 50 000 različitih vrsta mikroalgi [28, 29].

Širom svijeta uzgaja se nekoliko sojeva mikroalgi za različite svrhe, npr. kao suha biomasa, dodatak hrani za ljude i životinje ili kao izvor bioaktivnih spojeva koji se koriste u farmaceutskoj i kozmetičkoj industriji. Najveći dio godišnje proizvodnje biomase odnosi se na tri vrste - cijanobakterije roda *Spirulina* i zelene alge roda *Chlorella* i *Dunaliella* [32, 33].



Mikroalge predstavljaju izvor različitih bioprodukata, uključujući polisaharide, lipide, proteine, pigmente, vitamine, bioaktivne spojeve i antioksidanse (slika 9). [34, 35].

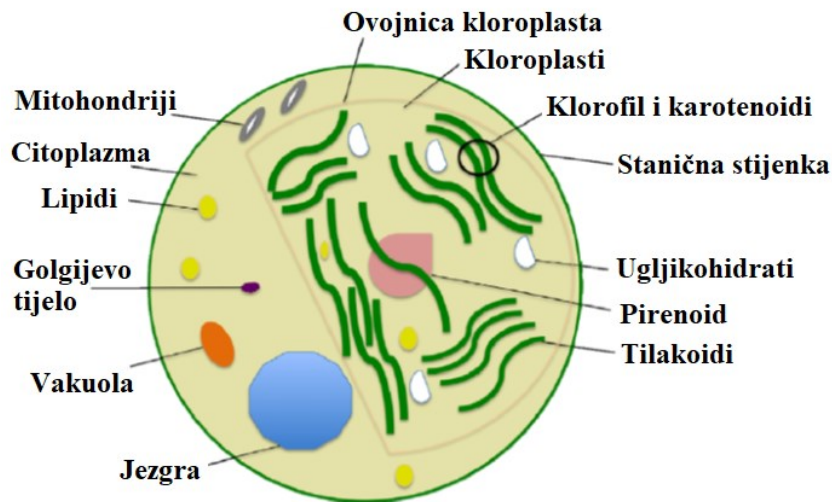


Slika 9. Shematski prikaz potencijala upotrebe biomase mikroalgi. Slika preuzeta i modificirana [35].

#### 2.4.1. *Chlorella vulgaris*

*Chlorella vulgaris* (Beijerinck, 1890.) je slatkovodna, jednostanična, zelena alga koja se svrstava u porodicu Chlorellaceae, red Chlorellales [36, 37]. Ime *Chlorella* potječe od grčke riječi „chloros“, što znači zelen i latinskog sufiksa „ella“, što znači malen [37]. Stanica *C. vulgaris* je sferičnog oblika, promjera od 2 - 8  $\mu\text{m}$  te nema bičeve [36, 37]. Stanice alge

posjeduju sličnu strukturu kao i stanice biljaka, sadrže staničnu stijenku, citoplazmu, mitohondrije i kloroplaste (slika 10) [37].



Slika 10. Shematski prikaz strukture *C. vulgaris*. Slika preuzeta i modificirana [37].

*C. vulgaris* se sastoji od zelenih fotosintetskih pigmenata (1 - 4 %), proteina (55 - 60 %), dijetalnih vlakana (9 - 18 %), vitamina i minerala [36]. U uvjetima optimalnog rasta *C. vulgaris* postiže udio lipida od 5 - 40 % koji se uglavnom sastoje od glikolipida, voskova, ugljikovodika, fosfolipida i malih količina masnih kiselina. Tijekom nepovoljnih uvjeta rasta, sadržaj lipida može iznositi do 58 % te se sastoji uglavnom od triacilglicerola [37]. Glavne lipidne komponente *C. vulgaris* su oleinska, palmitinska i linoleinska kiselina [36]. Ugljikohidrati predstavljaju skupinu reducirajućih šećera i polisaharida, kao što su škrob i celuloza. Škrob koji se sastoji od amiloze i amilopektina najzastupljeniji je polisaharid u *C. vulgaris*, a nalazi se unutar kloroplasta. Celuloza je strukturni polisaharid smješten u staničnoj stijenki alge te služi kao zaštitna barijera [37]. Nadalje, najvažniji polisaharid prisutan u *C. vulgaris* je  $\beta$  - 1,3 - glukan koji djeluje kao antioksidans i imunostimulator [36, 37]. Stanična stijenka je, uz već spomenutu celulozu, sastavljena od kitozana, hemiceluloze, proteina, lipida, minerala i šećera. Sastav šećera prisutnih u staničnoj stijenki prikazan je u tablici 2. Najzastupljeniji pigmenti u *C. vulgaris* su klorofil a i b koji se nalaze u tilakoidnim membranama kloroplasta. U tablici 3 prikazan je sadržaj pigmenata prisutnih u *C. vulgaris* [37]. Vitamini koje *C. vulgaris* sadrži u većim količinama su alfa- i beta- karoten, vitamini B1, B2, B3, B5, B6, vitamin E i K, dok u manjim količinama sadrži folnu kiselinu, biotin, inositol, kolin i vitamin B12 [36]. Minerali prisutni u *C. vulgaris* su mikroelementi Na, K, Ca, Mg, P i makroelementi Cr, Cu, Zn, Mn, Se, I, Fe [37, 38].

Tablica 2. Sadržaj jednostavnih šećera u staničnoj stijenci *C. vulgaris* [37].

Jednostavni šećeri	Maseni udio (%)
<b>Raminoza</b>	45 – 54
<b>Arabinoza</b>	2 – 9
<b>Ksiloz</b>	7 – 19
<b>Manoza</b>	2 – 7
<b>Galaktoza</b>	14 – 26
<b>Glukoza</b>	1 – 4

Tablica 3. Sadržaj potencijalnih pigmenata mikroalge *C. vulgaris* dobiven uzgojem u različitim uvjetima rasta (rezultati tekućinske kromatografije i spektrofotometrije) [37].

Pigment	Količina [ $\mu\text{g g}^{-1}$ (DW)]
<b><math>\beta</math>-karoten</b>	7 – 12,000
<b>Astaksantin</b>	550,000
<b>Kantaksantin</b>	362,000
<b>Lutein</b>	52 – 3830
<b>Klorofil-a</b>	250 – 9630
<b>Klorofil-b</b>	72 – 5770
<b>Feofitin-a</b>	2310 – 5640
<b>Feofitin-b</b>	-
<b>Violaksantin</b>	10 – 37

*C. vulgaris* se primjenjuje u farmaceutskoj i kozmetičkoj industriji, kao dodatak stočnoj i ribljoj hrani, dodatak ljudskoj prehrani, za dobivanje biodizela, bioetanola i glicerola, kao i prilikom pročišćavanja otpadnih voda te u poljoprivredi [36, 37].

#### 2.4.2. *Dunaliella tertiolecta*

*Dunaliella tertiolecta* (Teodoresco, 1905) je biflagelatna jednostanična zelena alga [39] koja se svrstava u skupinu *Chlorophyceae*, red *Volvocales*. Rod *Dunaliella* obuhvaća niz slabo definiranih jednostaničnih vrsta koje imaju sposobnost rasta u slanim, morskim i slatkovodnim staništima [40]. Stanice su zelene, radijalno simetrične, elipsoidne, ovalne ili jajolike te sadrže organele karakteristične za zelene alge, kao što su membrana, jezgra, mitohondriji, vakuola, Golgijevo tijelo. Stanica je smještena unutar elastične membrane [41, 42, 43]. Kloroplast alge je u obliku čaše, a bočni režnjevi kloroplasta su relativno uski i ne dosežu prednji kraj stanice. Prednja strana stanice je bez kloroplasta i bezbojna, ispunjena brojnim bezbojnim, refrakcijskim granulama [42]. *D. tertiolecta* je halotolerantna fotoautotrofna mikroalga koja sintetizira različite ekonomski važne organske spojeve. Neke vrste algi *Dunaliella* mogu proizvesti veliku

količinu  $\beta$ -karotena kao odgovor na reakciju uzrokovanu visokim intenzitetom svjetla, visokom koncentracijom natrij klorida, nedostatkom hranjivih tvari, itd. Karotenoidi, osobito  $\beta$ -karoten, najvažniji su i najzastupljeniji pigmenti u prirodi, a samo ih biljke, alge i mikroorganizmi mogu prirodno proizvesti. Poznato je da se organizmi roda *Dunaliella* odupiru iznenadnim promjenama saliniteta, zračenja i dostupnosti hranjivih tvari u njihovim staništima. Rod *Dunaliella* je, uz nepostojanje krute stanične stijenke, razvio nekoliko fizioloških prilagodbi uključujući varijabilnu unutarstaničnu koncentraciju glicerola, promjene u fotosintetskim pigmentima i strukturne modifikacije u kloroplastima [40].

*D. tertiolecta* sadrži visok sadržaj lipida, od 57,02 do 71,00 % [44, 45]. Tablica 4 prikazuje minerale i prosječan sastav alge *D. tertiolecta* [46].

Tablica 4. Prosječan kemijski sastav alge *D. tertiolecta* (rezultati tekućinske kromatografije i masene spektroskopije, HPLC-DAD/MS<sup>2</sup>) [46].

<b>Parametar</b>	<b>Količina [ g g<sup>-1</sup> (DW)]</b>
<b>Ugljikohidrati</b>	0,31 ± 0,05
<b>Proteini</b>	0,43 ± 0,03
<b>Lipidi</b>	0,17 ± 0,02
<b>Pepeo</b>	0,08 ± 0,02
<b>Minerali</b>	<b>Količina [mg g<sup>-1</sup> (DW)]</b>
<b>Na</b>	8,0 ± 0,2
<b>K</b>	5,3 ± 0,4
<b>Ca</b>	7,1 ± 1,0
<b>Mg</b>	3,5 ± 1,2

*D. tertiolecta* se primjenjuje za proizvodnju vodika i metana, kao sirovina za proizvodnju biogoriva, izvor je  $\beta$ -karotena i karotenoida koji se koriste u farmaceutskoj i kozmetičkoj industriji [43, 47, 48, 49]. Nadalje, *D. tertiolecta* koristi se za dobivanje suhe biomase koja nastaje nakon uklanjanja glicerola i  $\beta$ -karotena iz algi roda *Dunaliella*. Suha biomasa sadrži do 40 % proteina i izvor je masnih kiselina. Koristi se kao hrana za ljude i hrana za životinje. U uvjetima visokog saliniteta, alga *D. tertiolecta* može akumulirati glicerol do 50 % suhe tvari biomase alge. Glicerol je važan organski spoj koji se koristi u kozmetičkoj, farmaceutskoj i prehrambenoj industriji te kao sredstvo protiv sušenja.

Također, *D. tertiolecta* se koristi u pročišćavanju otpadnih voda. Postoje tri stupnja pročišćavanja otpadnih voda: primarni, sekundarni i tercijski. Na primarnoj razini uklanjaju se materijali kao što su pijesak, krhotine i velike čestice, filtracijom ili drugim uobičajenim metodama. Sekundarni stupanj obično uključuje razgradnju organske tvari u biološkom tretmanu koji koristi razne mikroorganizme. Alge mogu doprinijeti sekundarnom procesu pročišćavanja

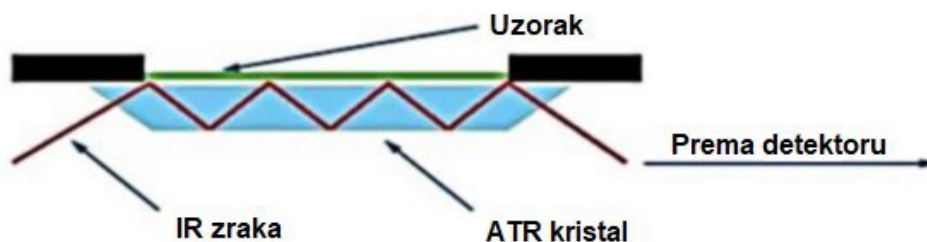
otpadnih voda u simbiozi u kojoj alge konzumiraju anorganski dušik, fosfor i CO<sub>2</sub> produkte organske tvari. Alge poput *D. tertiolecta* se zbog izrazite osjetljivosti koriste se kao bioindikator za procjenu ekotoksičnosti antropogenih spojeva u okolišu. Upotreba takvih bioloških testova tijekom biomonitoringa stanja otpadnih voda i otpada u okolišu može dovesti do prevencije zagađenja i zaštite okoliša. Sposobnost rasta u nepovoljnim okolišnim uvjetima čini algu *Dunaliella* izvrsnim modelnim organizmom za provođenje ekotoksikoloških testova [49].

## 2.5. METODE KARAKTERIZACIJE

### 2.5.1. Infracrvena spektroskopija

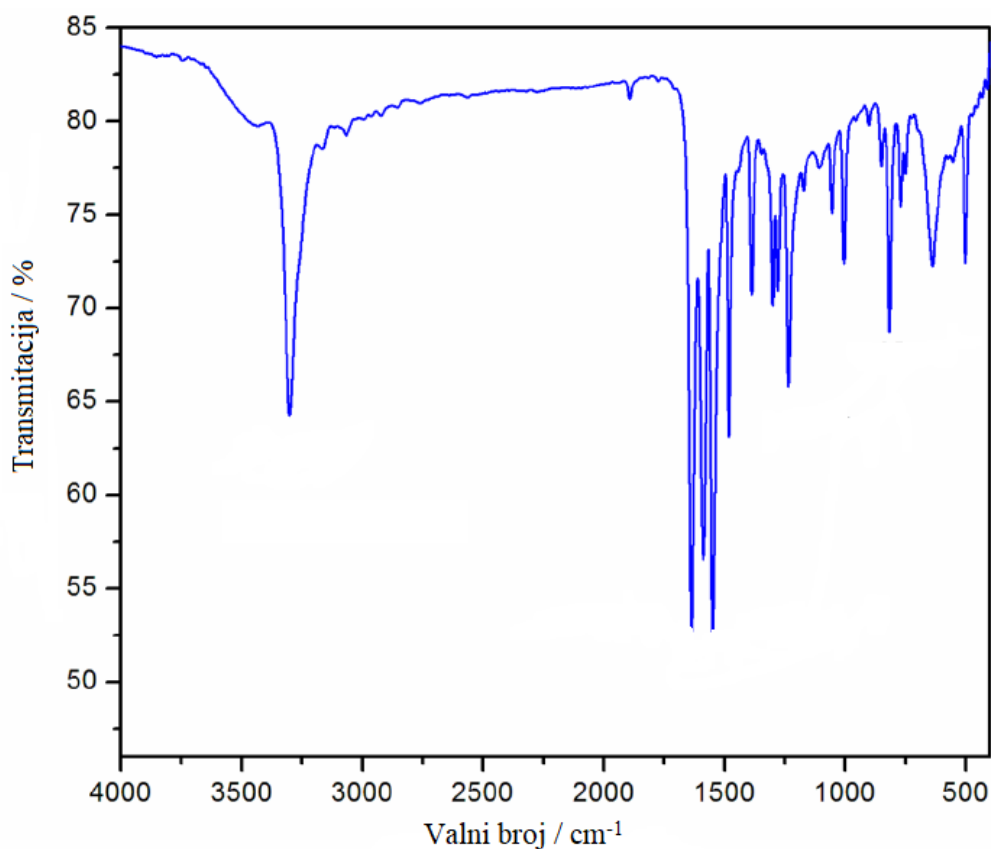
Spektroskopija je znanost koja proučava interakciju elektromagnetskog zračenja i materije. Primjenjuje se u mnogim granama prirodnih znanosti, daje informacije o sastavu i građi tvari, njezinom tlaku i temperaturi. Spektroskopija je najčešće upotrebljavana metoda u analitici. Prema spektralnom području može se podijeliti na rotacijsku, vibracijsku i elektronsku spektroskopiju. Spektroskopija infracrvenog zračenja (IR spektroskopija) upotrebljava infracrveno zračenje kao izvor zračenja, dok IR zračenje emitiraju molekule zbog svog vibracijskog stanja. Apsorbiranjem IR zračenja dolazi do pobuđivanja molekulskih vibracija, te molekule počinju sve jače vibrirati. Postoje karakteristične vibracije za svaku molekulu, dok kod slobodnih atoma ne dolazi do emitiranja infracrvenog zračenja. Položaj apsorpcijske vrpce u infracrvenom spektru ovisi o polarnosti molekule, relativnoj masi atoma, jakosti veze među atomima, a moguće su i interakcije između vibracija unutar iste molekule. IR spektroskopijom moguće je odrediti funkcionalne skupine od kojih se molekula sastoji, zbog čega se s obzirom da svaka molekula ima različiti infracrveni spektar, primjenjuje pri identifikaciji tvari [50, 51, 52].

Prigušena totalna refleksija (eng. *Attenuated total reflectance*, ATR) je metoda koja se koristi za analizu površine materijala, omogućuje stvaranje mape i dubine profila raspodjele funkcionalnih grupa. Prigušena totalna refleksija mjeri promjene koje nastaju kad zraka ulazi u kontakt s uzorkom. Uzorak se stavlja u bliski kontakt s prizmom materijala visokog indeksa loma, a infracrveno zračenje se reflektira od međupovršine prizma/uzorak (slika 11) [53, 54].



Slika 11. Princip rada ATR tehnike [53].

Infracrveni spektar (slika 12) dobiven infracrvenom spektroskopijom prikazuje se kao ovisnost transmittancije ( $T$ ) ili apsorbancije ( $A$ ) o valnom broju ( $\nu$ ) ili valnoj duljini ( $\lambda$ ) [55].

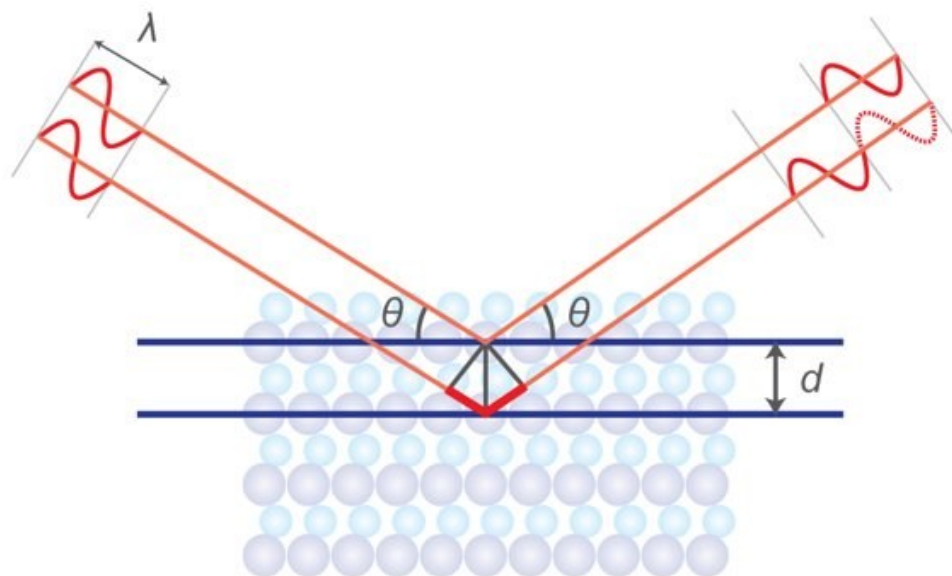


Slika 12. Primjer IR spektra prikazanog kao ovisnost transmittancije o valnom broju. Slika preuzeta i modificirana [56].

### 2.5.2. Rendgenska difrakcija

Rendgenska difrakcija (eng. *X-ray diffraction*, XRD) je nedestruktivna analitička metoda koja se primjenjuje za strukturnu analizu i karakterizaciju materijala. Uzorci (prirodni ili sintetski) mogu biti monokristalni, polikristalni i praškasti, također uzorci mogu biti tekućine i plinovi. Osnovni cilj XRD analize je određivanje kristalne i molekulske strukture ispitivanog materijala (apsolutna konformacija, dužine veza između atoma, kutovi među vezama). Rezultat rendgenske difrakcije je difraktogram, odnosno difrakcijska slika koja nastaje raspršivanjem

rendgenskog zračenja na ispitivanom materijalu. Rendgenska difrakcija se temelji na Braggovoj jednadžbi,  $n\lambda = 2d\sin\theta$  gdje  $n$  predstavlja cijeli broj,  $\lambda$  karakterističnu valna duljinu rendgenskih zraka na uzorku,  $d$  međuplošni razmak između redova atoma i  $\theta$  kut snopa X zraka u odnosu na te ravnine (slika 13). Zadovoljavanjem ove jednadžbe, rendgenske zrake raspršene od strane atoma u ravnini periodične strukture su u fazi te se difrakcija događa u smjeru definiranom kutom  $\theta$ . Difrakcija rendgenskih zraka sastoji se od skupa difrakcijskih intenziteta i kutova. Difrakcijski uzorak može se smatrati kemijskim otiskom prsta, dok se kemijska identifikacija može provesti usporedbom difrakcijskog uzorka s bazom podataka poznatih uzoraka [57, 58, 59, 60]. Baza podataka „Powder Diffraction File“ sadrži preko 300.000 difrakcijskih slika pojedinih kristalnih faza. XRD metodom može se odrediti mineralni sastav uzorka (kvalitativni i kvantitativni), parametri jedinične ćelije, zaostala naprezanja (makronaprezanja), kristalna struktura, veličina kristalita i mikronaprezanja [61].



Slika 13. Princip rada rendgenske difrakcije [59].

### 2.5.3. Optička mikroskopija

Optička mikroskopija je tehnika koja se koristi za gledanje uzorka na blizinu kroz povećanje objektivna s vidljivom svjetlošću. Uobičajeno se koristi u mnogim područjima istraživanja, uključujući mikrobiologiju, mikroelektroniku, nanofiziku, biotehnologiju i farmaceutska istraživanja. Optički mikroskop (ili svjetlosni mikroskop) koristi jednu ili više leća za uvećanje slika malih uzoraka s vidljivom svjetlošću. Leće su postavljene između uzorka i promatračevog oka kako bi uvećale sliku tako da se može detaljnije ispitati. Optički mikroskop sastoji se od uzorka koji se promatra, osvjetljenja, okulara, objektivna (nalazi se najbliže promatračevom oku), leće okulara i leće objektivna. Moć povećanja slike optičkog mikroskopa ovisi o lećama

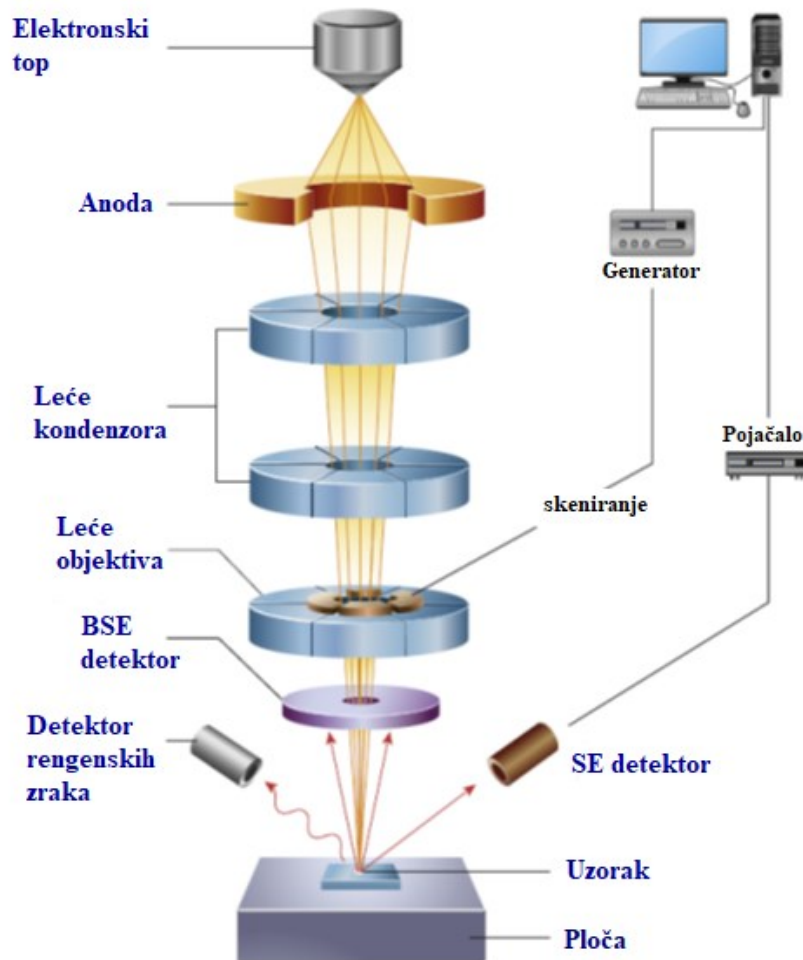
okulara i objektiva te je jednaka umnošku povećanja objiju leća. Na primjer, kada se koristi leća okulara sa povećanjem 10x i leća objektiva sa povećanjem 100x, ukupno povećanje slike je 1000x. Leća objektiva smještena je na bočnoj strani uzorka i ona omogućuje primjećivanje uzorka povećanjem slike. Kako bi se optički mikroskop učinkovito koristio, leću objektiva treba približiti ispitivanom uzorku kako bi se omogućio ulazak svjetlosti unutar cijevi mikroskopa. Na taj način stvara se povećana, obrnuta slika uzorka, koju je moguće vidjeti kroz okular mikroskopa [62, 63].

#### 2.5.4. Pretražna elektronska mikroskopija

Pretražna elektronska mikroskopija (eng. *Scanning Electron Microscopy*, SEM) je metoda identifikacije uzoraka na bazi ultra-visokog vakuuma (UHV). Ovom metodom karakterizira se površina uzorka koji je prethodno prevučen slojem vodljivog materijala te se dobiva slika uzorka koja se može povećati do 100.000 puta. Kod SEM-a dolazi do emitiranja snopa elektrona koji pobuđuju atome na površini vodljivog uzorka te time nastaje više različitih signala. Sustav detektora pretvara signale u promjene intenziteta na zaslonu te stvara sliku. Signali koji se najčešće koriste za proizvodnju slike su sekundarni elektroni (secondary electrons, SE) i povratni raspršeni elektroni (backscattered electrons, BSE). Standardni detektor „Everhart-Thornley“ (E-T) skuplja sekundarne i povratno raspršene elektrone. SE i BSE signali se sakupljaju kada se na zaslon kolektora ispred detektora primijeni pozitivni napon, dok se primjenom negativnog napona BSE signali sakupljaju, a nisko energetske SE signali odbijaju. Elektroni zarobljeni fotomultiplikatorom tada se pojačavaju što je vidljivo na slici zaslona [64, 65].



Upotrebom pretražnog elektronskog mikroskopa (slika 14) dobiva se 3D slika uzorka te informacije o topografiji površine uzorka, uređenosti strukture, obliku, veličini i raspodjeli čestica u uzorku [53].



Slika 14. Shematski prikaz glavnih dijelova pretražnog elektronskog mikroskopa. Slika preuzeta i modificirana [66].

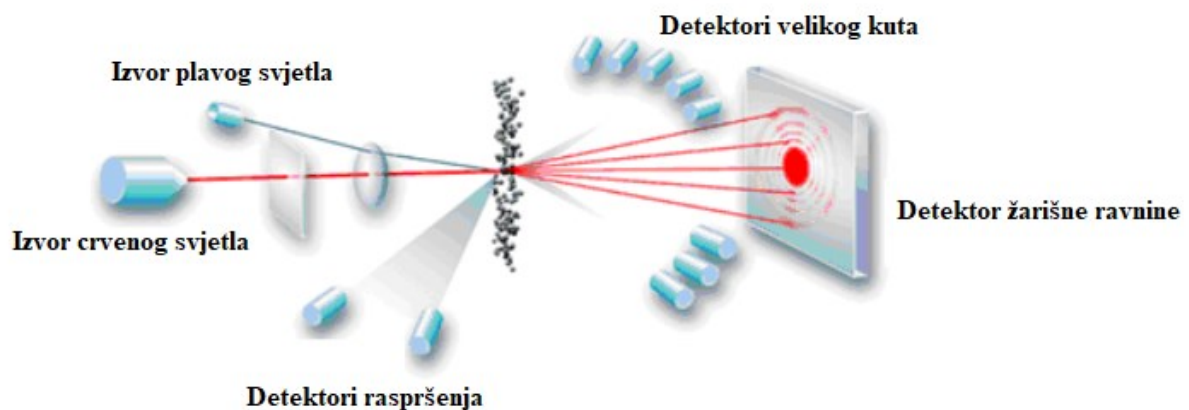
#### 2.5.5. Veličina čestica

Potpuno opisivanje sustava i efektivna primjena materijala u željene svrhe zahtjeva poznavanje svojstava čestica (broj, oblik i raspodjela veličina čestica). Svojstva čestica kristala zeolita igraju važnu ulogu u njihovoj primjeni [3].

Opisivanje veličina pravilno oblikovanih čestica (sferične, kubične, tetraedarske) zahtjeva informaciju o samo jednoj dimenziji čestica. Neke pravilno oblikovane čestice (npr. kubične, igličaste) definiraju se sa dva ili više parametra. Veličina nepravilnih čestica je obično opisana korištenjem aproksimacije ekvivalentne sfere. Veličina čestica se izražava kao promjer sfere koji je na neki način ekvivalentan čestici. Neki od najčešće korištenih promjera su: volumni

(promjer sfere je jednakog volumena kao promatrana nepravilna čestica), površinski (promjer sfere ima jednaku površinu kao promatrana čestica), Stokes'ov, Ferets'ov, Martins' ov [3].

Neki od najpopularnijih proizvođača instrumenata za određivanje veličine čestica su Coulter, Malvern, Horiba, Leeds, Northrup i Shimadzu. U ovome radu, za određivanje veličina čestica, korištena je metoda laserskog raspršivanja svjetlosti. Mjerenje je provedeno na Malvern Mastersizer 2000 instrumentu koji ima dva lasera (crveni i plavi) te detektore na različitim mjestima kako bi se moglo promatrati zračenje raspršeno pod različitim kutevima (slika 15). Mjerenja su brza, dok su reproducibilnost i rezolucija visoke. Mastersizer 2000 se koristi za analizu čestica u rasponu veličina od 20 nm do 3.5 mm. Uzorci za mjerenje mogu biti suhi, suspendirani u otapalu, aerosoli, sprejevi itd. Metoda je nedestruktivna te, ukoliko je potrebno, uzorci se mogu ponovno koristiti [3].



Slika 15. Shematski prikaz principa rada instrumenta za lasersko raspršivanje svjetlosti (LLS), Malvern Masterseizer 2000. Slika preuzeta i modificirana [67].

#### 2.5.6. Energetsko-disperzivna rendgenska spektroskopija

Energetska disperzijska analiza rendgenske zrake (eng. *Energy-Dispersive X-ray spectroscopy*, EDX) je tehnika rendgenskog zračenja koja se koristi za identifikaciju elementarnog sastava materijala [54]. EDX se može koristiti za određivanje kemijskih elemenata koji su prisutni u uzorku i može se koristiti za procjenu njihove relativne zastupljenosti. [64] EDX sustavi primjenjuju se uz instrumente s elektronskom mikroskopijom [skenirajuća elektronska mikroskopija (SEM) ili transmisijska elektronska mikroskopija (TEM)], gdje sposobnost snimanja mikroskopom identificira uzorak od interesa. Podaci dobiveni EDX analizom sastoje se od spektara koji pokazuju pikove koji odgovaraju elementima koji čine pravi sastav uzorka

koji se analizira. Moguće je i elementarno mapiranje uzorka i analiza slike. Tehnika može biti kvalitativna, polukvantitativna, kvantitativna te može osigurati prostornu raspodjelu elemenata kroz mapiranje. Tehnika EDX je nedestruktivna i uzorci od interesa mogu se ispitati in situ uz prethodnu pripremu uzorka ili bez pripreme uzorka. EDX analiza se primjenjuje kod deformacija proizvoda i analiza konkurenata, ispitivanja adhezije, spajanja i raslojavanja, optičkog izgleda, spornih tužbenih istraga i vještačenja, istraga o neuspjehu, identifikaciji uzroka, procjeni emisije čestica biljaka, itd. [68].

Četiri osnovne komponente EDX-a su izvor pobude (elektronski snop ili rendgenske zrake), detektor Rendgenskih zraka, procesor impulsa i analizator. Pobuda elektronskim snopom koristi se u elektronskim mikroskopima, skenirajućim elektronskim mikroskopima (SEM) i skenirajućim transmisijskim elektronskim mikroskopima (STEM). Pobuda rendgenskog snopa koristi se u XRF spektrometrima. Detektor se koristi za pretvaranje energije rendgenskog zračenja u naponske signale čije informacije se šalju impulsnom procesoru koji mjeri signale i prosljeđuje ih na analizator za prikaz podataka i analizu. Najčešći detektor koji se koristio je Si(Li) detektor ohlađen tekućim dušikom do kriogene temperature. U novije vrijeme, sustavi su često opremljeni silikonskim detektorima pomaka (SDD) s Peltierovim sustavima hlađenja [69].

### 3. EKSPERIMENTALNI DIO

#### 3.1. MATERIJALI

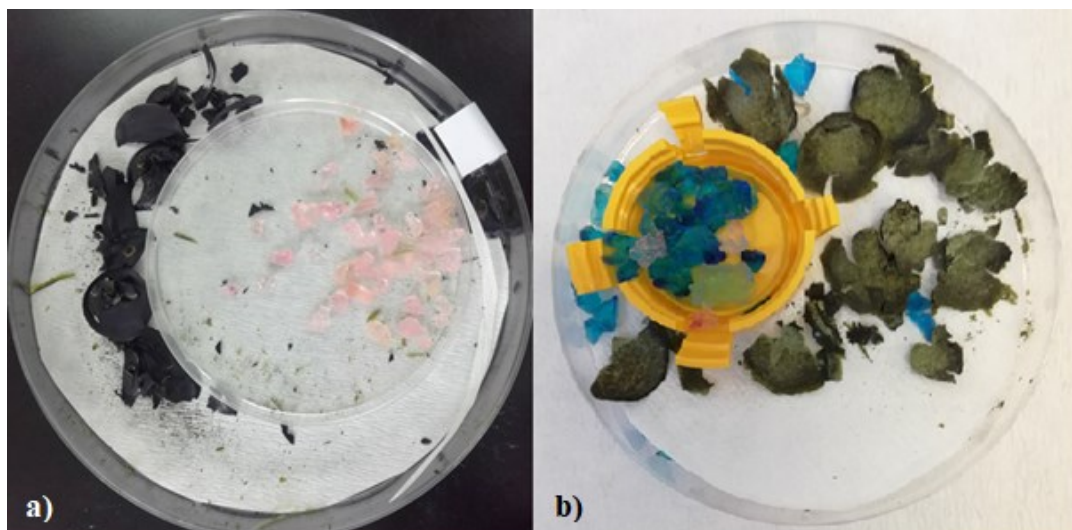
Tijekom eksperimentalnog rada korištene su kemikalije i materijali: tetraetoksisilan ( $w(\text{TEOS}) = 98 \%$ , Aldrich), tetrapropilamonij hidroksid ( $w(\text{TPAOH}, 1\text{M}) = 20 \%$ , Alfa Aesar), destilirana i redestilirana voda te alge *C. vulgaris* i *D. tertiolecta* (neisprana i isprana).

##### 3.1.1 Priprema uzoraka zeolita

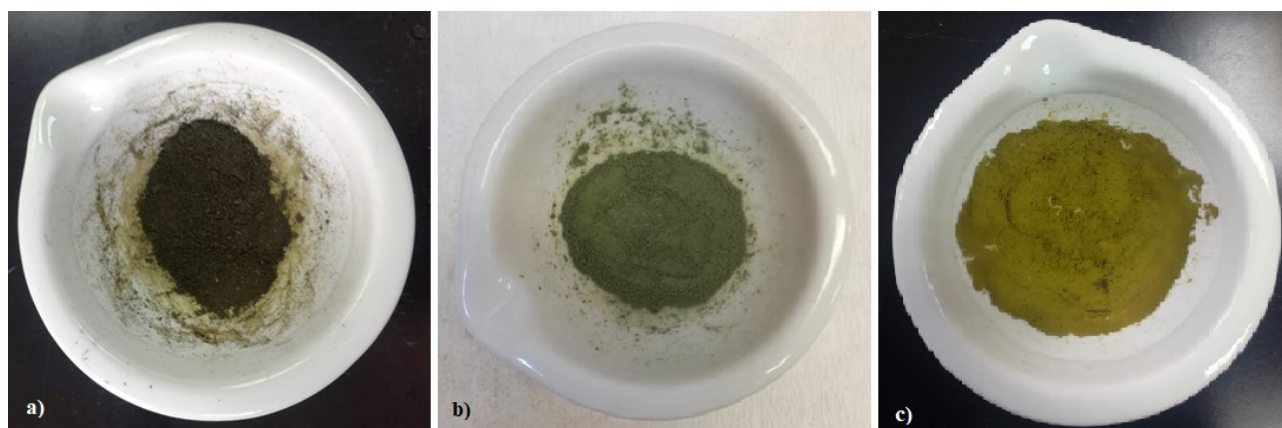
Miješanjem otopina TEOS-a i TPAOH uz dodatak algi pripravljene su reakcijske smjese AA-10, AA-14, AA-15, AA-17, AA-20 i AA-21 slijedećeg molarnog sastava:

24,6 SiO<sub>2</sub> : 9 TPAOH : 412,5 H<sub>2</sub>O.

Mokra biomasa algi (slika 16) *C. vulgaris* i *D. tertiolecta* sakupljena je centrifugiranjem pri 2 000 x g, 10 min. Dio algi vrste *D. tertiolecta* ispran je destiliranom vodom, dok je drugi dio ostao neispran kako bi se tijekom istraživanja mogao uočiti utjecaj soli. Alge su zatim osušene na 80 °C do postizanja konstantne mase. Suhi uzorci su potom usitnjeni u prah (slika 17) te dodani otopini nastaloj miješanjem TEOS-a i TPAOH u PE bočici (20 mL) pri sobnoj temperaturi. Točni sastavi reakcijskih smjesa AA-10 do AA-21 proučavanih u ovom radu prikazani su u tablici 5. Reakcijske smjese su miješane magnetskom miješalicom tijekom 24 h pri sobnoj temperaturi uz brzinu miješanja 300 okr / min kako bi se postigla hidroliza TEOS-a. Nakon miješanja, reakcijske smjese AA-10, AA-15 i AA-20 su odmah prebačene u peć zagrijanu na 100 °C, dok su reakcijske smjese AA-14, AA-17 i AA-21 prebačene u teflonske posude koje su stavljene u reaktor od nehrđajućeg čelika. Reaktori su potom stavljani u peć prethodno zagrijanu na 150 °C. Reakcijske smjese su stajale u peći određeno vrijeme (tablica 6) nakon čega su bočice odnosno reaktori izvađeni iz peći i ohlađeni pri sobnoj temperaturi. Svaka reakcijska smjesa je centrifugirana (Scanspeed 2236R) i dekantirana (tablica 7) dok nije postignut pH = 7 – 8, nakon čega je čvrsta faza stavljena na sušenje u sušionik (oko 70 °C). Dobiveni materijali su nakon sušenja usitnjeni unutar tarionika te u praškastom obliku podvrgnuti metodama analize.



Slika 16. Uzorci algi a) *C. vulgaris* i b) *D. tertiolecta* (neisprana).



Slika 17. Uzorci algi usitnjeni pomoću tarionika s tučkom: a) *C. vulgaris*, b) *D. tertiolecta* neisprana prije sušenja c) *D. tertiolecta* isprana prethodno sušenju.

Tablica 5. Točni sastavi reakcijskih smjesa koje su proučavane u prisutnosti algi *C. vulgaris* i *D. tertiolecta*.

Reakcijska smjesa	AA-10	AA-14	AA-15	AA-17	AA-20	AA-21
Alga	<i>C. vulgaris</i>	<i>C. vulgaris</i>	<i>D. tertiolecta</i> neisprana	<i>D. tertiolecta</i> neisprana	<i>D. tertiolecta</i> isprana	<i>D. tertiolecta</i> isprana
<i>m</i> (prah alge) (g)	0,314	0,1501	0,1508	0,1503	0,153	0,152
<i>m</i> (TEOS) (g)	3,9942	0,7270	0,7255	0,7364	0,7270	0,7314
<i>m</i> (TPAOH) (g)	7,0129	1,2866	1,2830	1,2873	1,2950	1,2899

Tablica 6. Temperatura peći (*T*) i vrijeme reakcije (*t*) ispitivanih smjesa AA-10 do AA-21.

Reakcijska smjesa	AA-10	AA-14	AA-15	AA-17	AA-20	AA-21
<i>T</i> (°C)	100	150	100	150	100	150
<i>T</i> (dan)	3	6	8	6	8	6

Tablica 7. Parametri centrifugiranih reakcijskih smjesa: broj ciklusa centrifugiranja ( $N$ ), vrijeme trajanja pojedinog ciklusa centrifugiranja ( $t_c$ ) i broj okretaja centrifuge po minuti ( $n_c$ ).

Reakcijske smjese	AA-10	AA-14	AA-20	AA-21
$N$	4	4	4	4
$t_c$ (min)	6	6	5	5
$n_c$ (okr $\text{min}^{-1}$ )	10 000	10 000	9 000	9 000

## 3.2. METODE KARAKTERIZACIJE

### 3.2.1. Infracrvena spektroskopija

FTIR spektri uzoraka algi i zeolita snimljeni su na FTIR-ATR PerkinElmer Frontier instrumentu s dijamantnim kristalom (slika 18). Praškasti uzorci zeolita i algi direktno su špatulom nanoseni na dijamanti kristal te je za svaki uzorak snimljen FTIR spektar (aritmetička sredina 15 ponovljenih mjerenja) u mjernom području  $4000 - 370 \text{ cm}^{-1}$ .



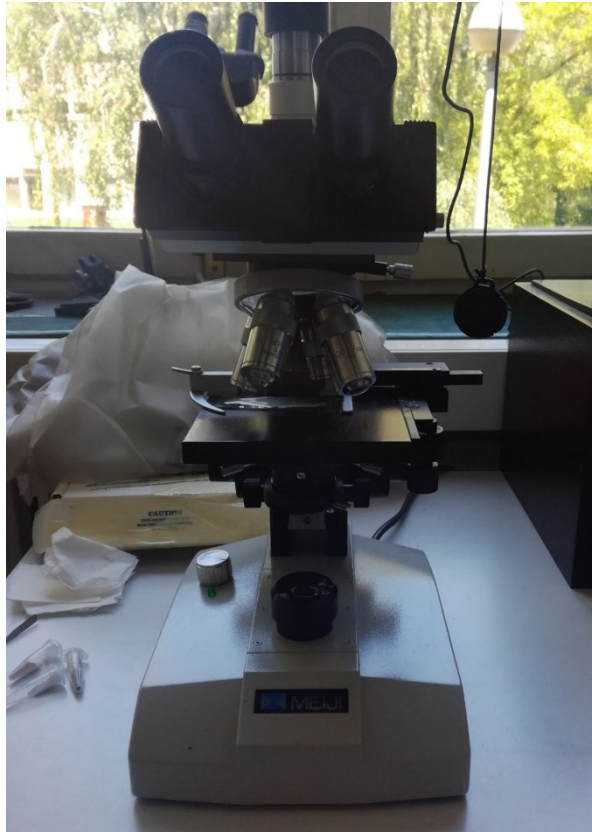
Slika 18. FTIR-ATR PerkinElmer instrument s dijamantnim kristalom.

### 3.2.2. Rendgenska difrakcija

Rendgenski difraktogrami uzoraka algi i zeolita sintetiziranih u prisutnosti algi snimljeni su na PANalytical Aeris uređaju s  $\text{CuK}\alpha$  zračenjem pri 40 kV i 20 mA u mjernom području  $5 - 50^\circ$ .

### 3.2.3. Optička mikroskopija

Uzorci za mikroskopiju pripremljeni su na način da je malo praškastog uzorka špatulom stavljeno na stakalce za mikroskopiju uz dodatak nekoliko kapljica destilirane vode. Uzorci zeolita i algi snimljeni su na optičkom mikroskopu Meiji koji je opremljen digitalnom kamerom Nikon Coolpix 990 (slika 19) uz povećanje 300x (manje povećanje) i 1.000x (veće povećanje).



Slika 19. Optički mikroskop Meiji opremljen digitalnom kamerom Nikon Coolpix 990 pomoću kojeg su snimljeni promatrani uzorci uz povećanje slike 300x i 1000x.

### 3.2.4. Pretražna elektronska mikroskopija

Fotografije ispitivanih uzoraka zeolita snimljene su na pretražnom elektronskom mikroskopu JEOL JSM 5600. Uzorci su prije ispitivanja presvučeni slojem vodljivog materijala.



### 3.2.5. Veličina čestica

Mjerenje veličine čestica uzoraka algi i zeolita provedeno je na Malvern Mastersizer 2000 instrumentu (slika 20) koji se koristi za analizu čestica u rasponu veličina od 20,0 nm do 3,5 mm. Tekući uzorci za analizu pripremljeni su suspendiranjem praškastih uzoraka algi odnosno zeolita (30,0 - 35,0 mg) u 2 - 3 mL otapala (destilirana voda), dok je miješanje suspenzije pospješeno korištenjem ultrazvučne sonde.

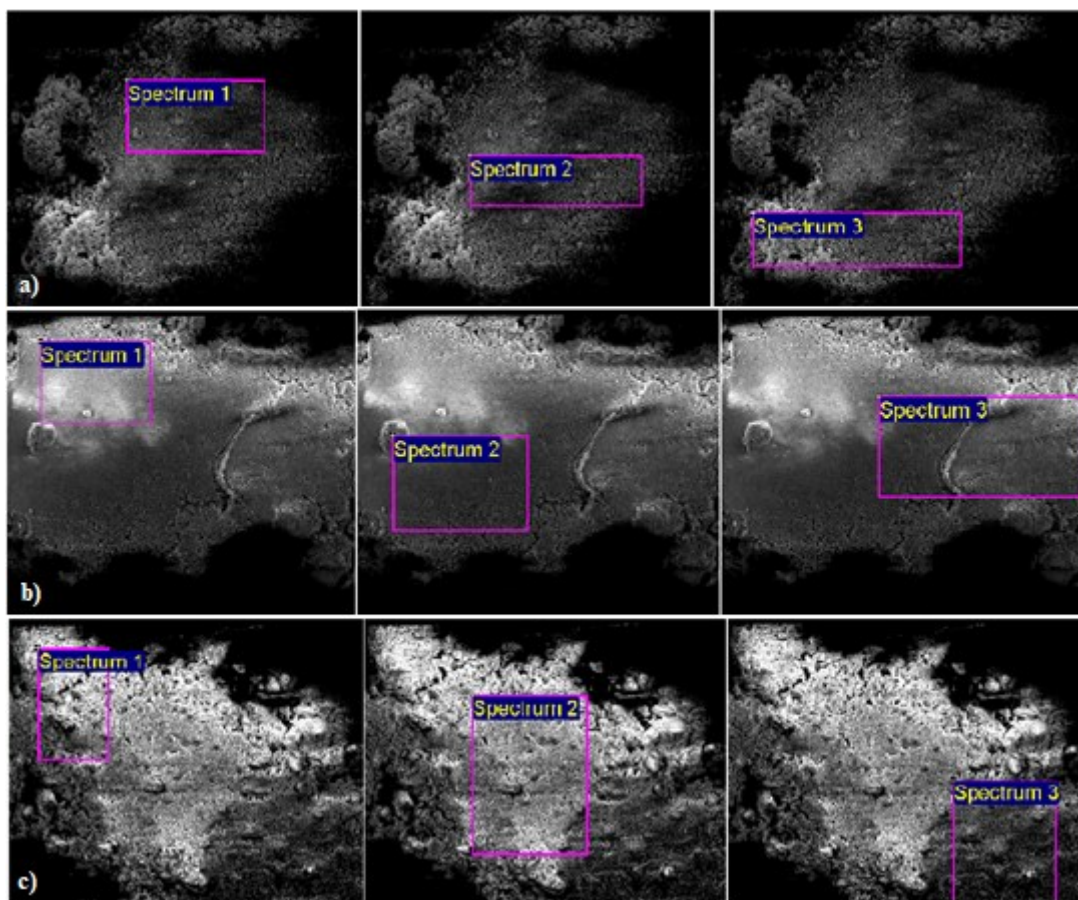


Slika 20. Malvern Mastersizer 2000 instrument za mjerenje veličine čestica.

### 3.2.6. Energetsko disperzivna rendgenska spektroskopija

Identifikacija elementarnog sastava ispitivanih uzoraka zeolita provedena je na EDX sustavu Oxford INCA Energy 200 uz primjenu skenirajuće elektronske mikroskopije. Na svakom uzorku zeolita detektirana su 3 područja (spektri) u kojima se odredio elementarni sastav (slika 21). Kod svakog uzorka identificirani su različiti elementi. Referentni materijali korišteni kod mjerenja su SiO<sub>2</sub> (O, Si), MgF<sub>2</sub> (F), GaP (P), MAD-10 Feldspar (K), Volastonit (Ca), MgO (Mg) i Albit (Na).



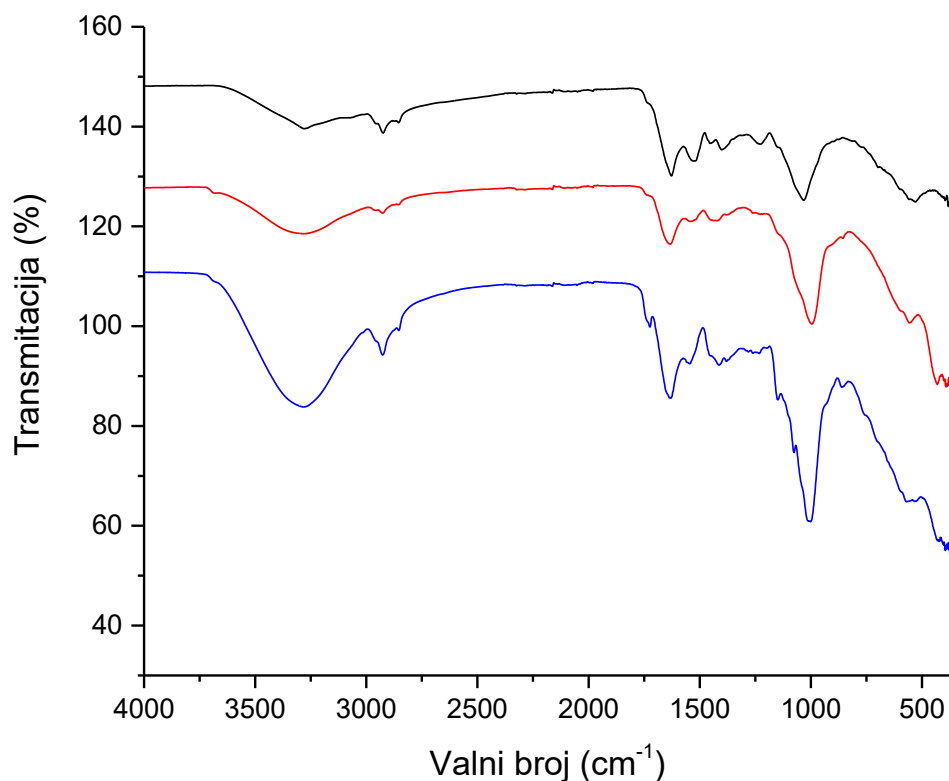


Slika 21. Detektirana područja (spektri) uzoraka zeolita: a) AA-14, b) AA-15, c) AA-17.

## 4. REZULTATI I RASPRAVA

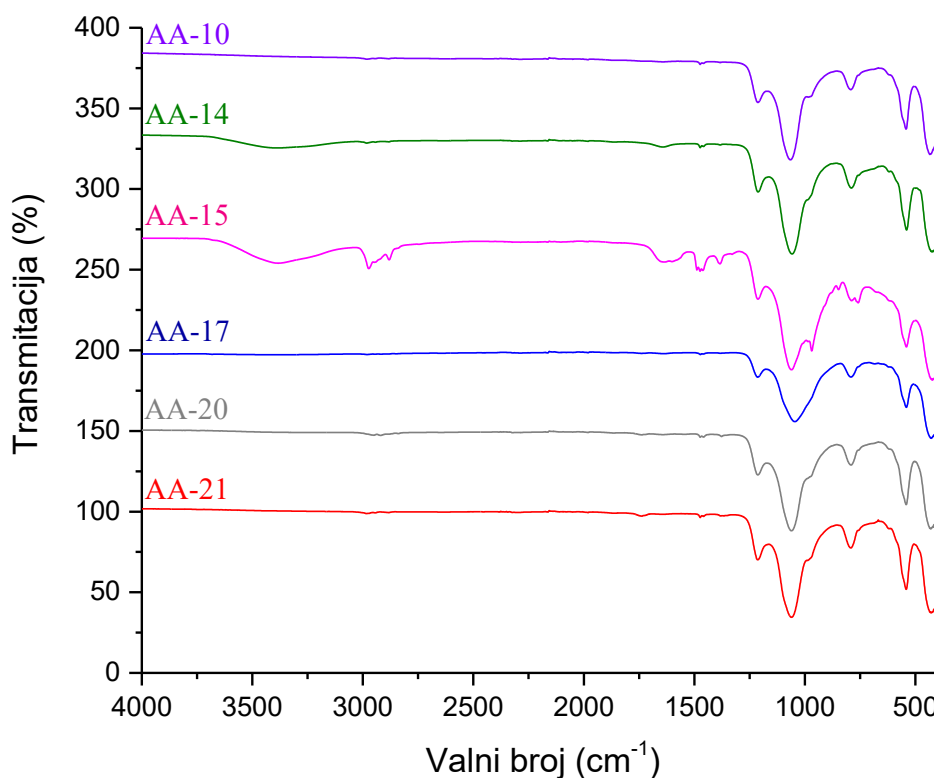
### 4.1. Infracrvena spektroskopija

Slika 22 prikazuje FTIR spektar alge *C. vulgaris* te isprane i neisprane alge *D. tertiolecta*. Vidljivo je da isprana *D. tertiolecta* ima izraženije vrpce u odnosu na ostale alge, posebno u valnom području  $3.000 - 3.500 \text{ cm}^{-1}$  i  $1.500 - 1.700 \text{ cm}^{-1}$  koji su karakteristični za vodu i hidroksilne skupine (tablica 8).



Slika 22. Prikaz infracrvenih spektara kao ovisnost transmitacije o valnom broju za uzorke algi: *C. vulgaris* (crna boja), *D. tertiolecta* neisprana (crvena boja) i *D. tertiolecta* isprana (plava boja).

Slika 23 prikazuje FTIR spektre uzoraka zeolita u valnom području  $4.000 - 370 \text{ cm}^{-1}$ . Kod uzoraka AA-15 i AA-14 pojavljuju se vrpce karakteristične za vodu i hidroksilne skupine pri valnim brojevima oko  $3300$  i  $1700 \text{ cm}^{-1}$  (izraženije za uzorak AA-15). Kod svih uzoraka zeolita prisutne su veze Si-O-Al i Si-O-Si pri valnim brojevima  $370 - 650 \text{ cm}^{-1}$  te veze Si-O i Si-O-Si u područjima valnih brojeva  $650 - 800 \text{ cm}^{-1}$  i  $800 - 1.300 \text{ cm}^{-1}$  (tablica 8), što dokazuje da se kod sintetiziranih materijala pojavljuju funkcionalne skupine karakteristične za alumosilikate odnosno zeolite.



Slika 23. FTIR spektri uzoraka zeolita sintetiziranih u prisutnosti algi prikazani kao ovisnost transmitacije o valnom broju.

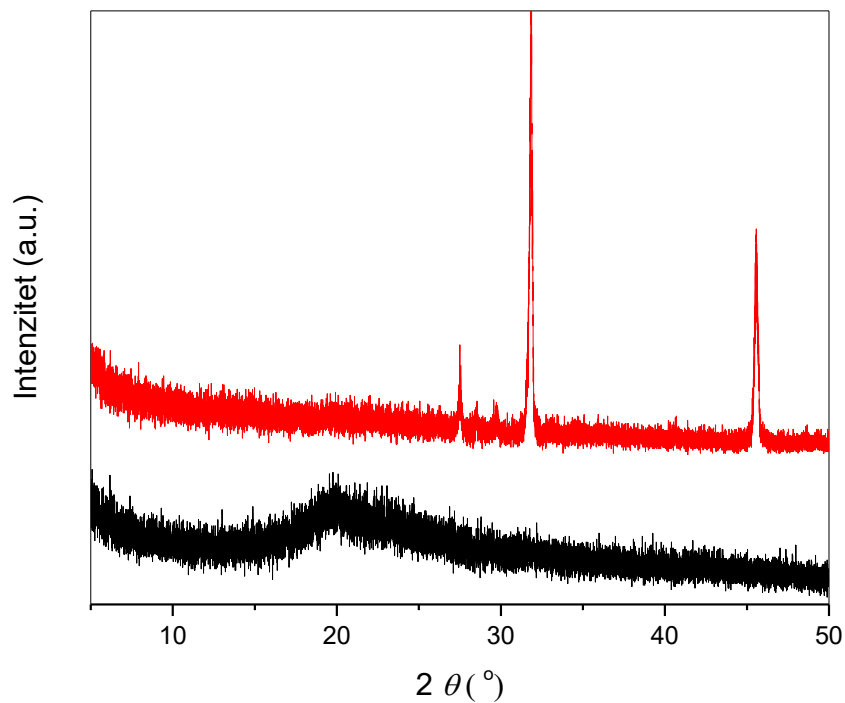
Tablica 8. Funkcionalne skupine koje se pojavljuju kod analize uzoraka zeolita i algi pri određenom rasponu valnih brojeva [50].

Valni broj, $\text{cm}^{-1}$	Funkcionalna skupina
<b>Uzorci zeolita</b>	
370 - 650	Si-O-Al deformacija, Si-O-Si deformacija
650 - 800	Si-O istezanje, Si-O-Si
800 - 1.300	Si-O istezanje, Si-O-Si savijanje
1.500 - 1.700	-OH
3.000 - 3.500	H <sub>2</sub> O, -OH
<b>Uzorci algi</b>	
1.500 - 1.700	-OH
3.000 - 3.500	H <sub>2</sub> O, -OH

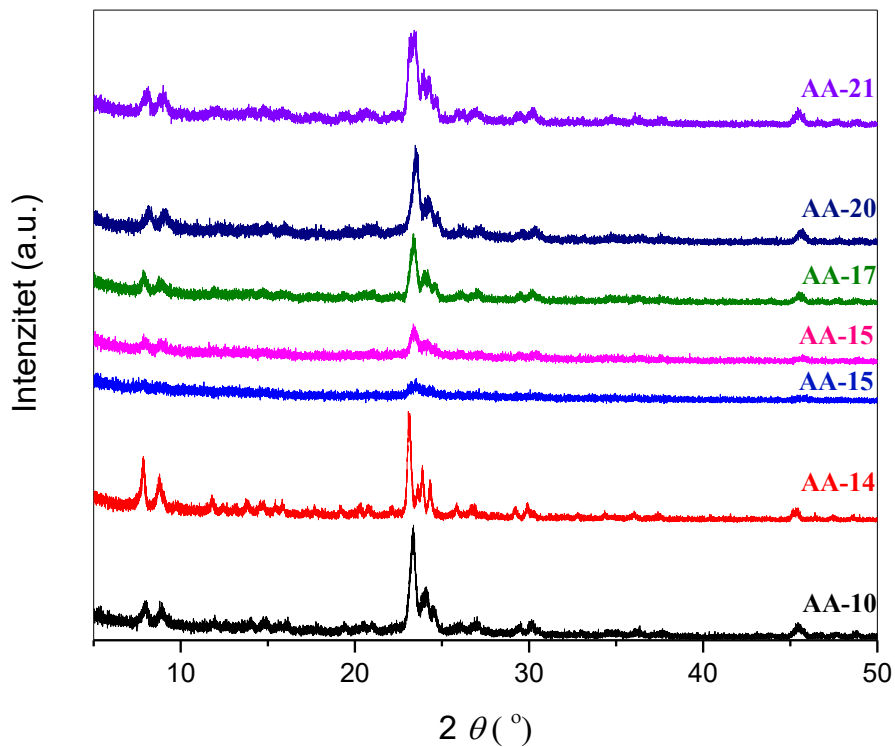
#### 4.2. Rendgenska difrakcija

Na slici 24 prikazani su difraktogrami uzoraka algi, dok slika 25 prikazuje difraktograme uzoraka zeolita sintetiziranih u prisutnosti algi. Difraktogram uzorka *C. vulgaris* odgovara amorfnom materijalu što se može zaključiti po izgledu intenziteta difrakcijskog maksimuma, difraktogram neisprane *D. tertiolecta* odgovara halitu (NaCl) što se može povezati sa

izloženosti alge područjima visokog saliniteta, dok difraktogrami svih uzoraka zeolita odgovaraju silikalitu-1 (strukturni tip MFI). Identifikacija intenziteta difrakcijskih maksimuma i kuteva ispitivanih uzoraka provedena je korištenjem literature [17, 70].

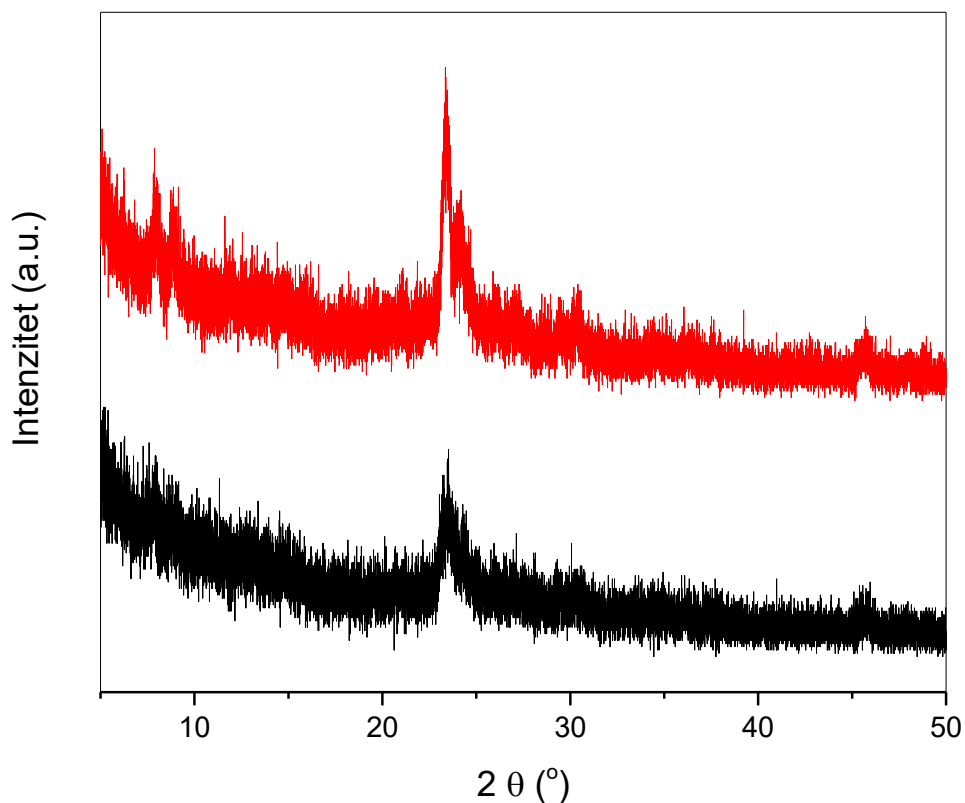


Slika 24. Difrakcijske slike ispitivanih uzoraka algi *C. vulgaris* (crna boja) i *D. tertiolecta* (crvena boja) prikazane kao ovisnost intenziteta o difrakcijskom kutu.



Slika 25. Difrakcijske slike ispitivanih uzoraka zeolita sintetiziranih u prisutnosti algi prikazane kao ovisnost intenziteta o difrakcijskom kutu.

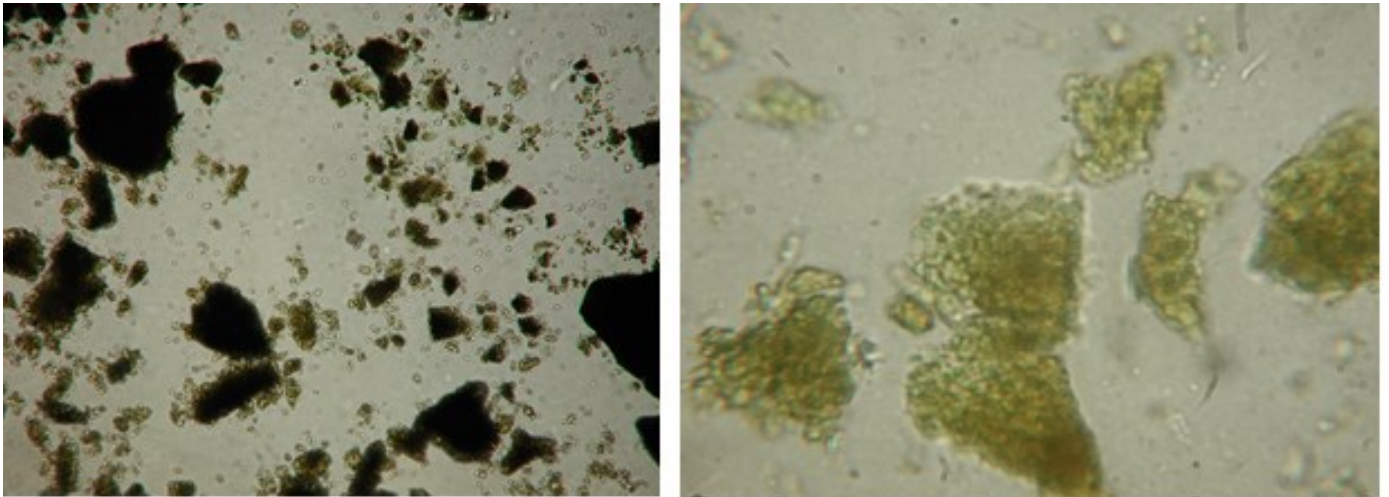
Na slici 26 prikazani su difraktogrami uzorka AA-15 nakon 3 i 8 dana sinteze. Iz difrakcijskih maksimuma je vidljivo da povećanjem vremena trajanja reakcije dolazi do povećanja kristalnosti uzorka AA-15, što se očituje u povećanju intenziteta difrakcijskih maksimuma i pojavi intenziteta difrakcijskih maksimuma koji nakon 3 dana sinteze nisu bili vidljivi.



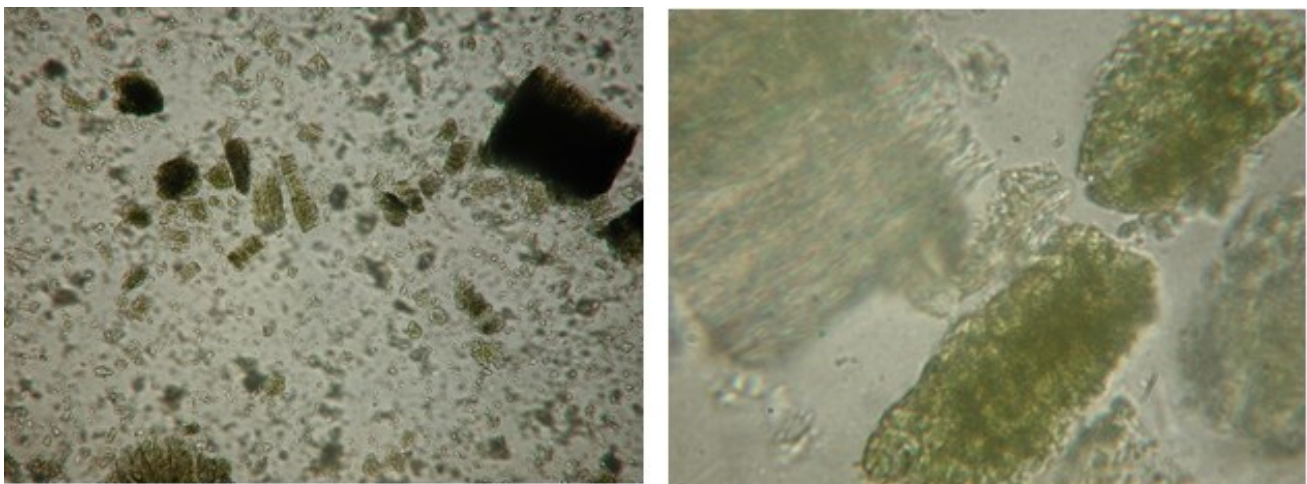
Slika 26. Difraktogrami uzorka AA-15 nakon 3 dana (crna boja) i 8 dana (crvena boja) sinteze prikazani kao ovisnost intenziteta o difrakcijskom kutu.

#### 4.3. Optička mikroskopija

Na slici 27 i 28 prikazane su fotografije uzoraka algi snimljenih na optičkom mikroskopu uz povećanja 300x i 1.000x. Opažena je homogenija struktura kod alge *D. tertiolecta* (povećanje 300x). Kod povećanja 300x i povećanja 1000x vidljivi su aglomerati čestica, dok se na povećanju 1.000x mogu primijetiti zelene tvorbe karakteristične za alge.



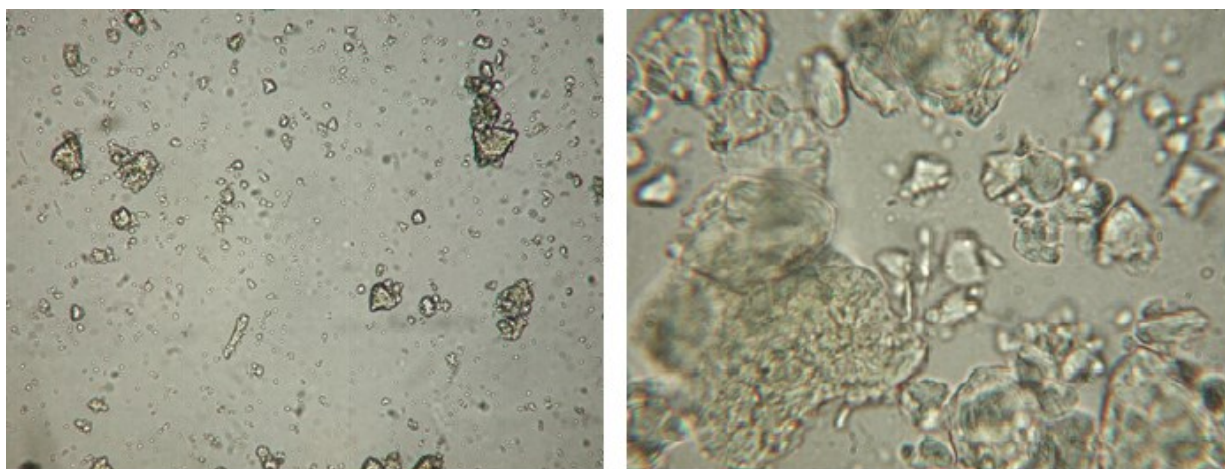
Slika 27. Fotografija uzorka alge *C. vulgaris* snimljena optičkim mikroskopom pri povećanju 300x (lijevo) i 1.000x (desno).



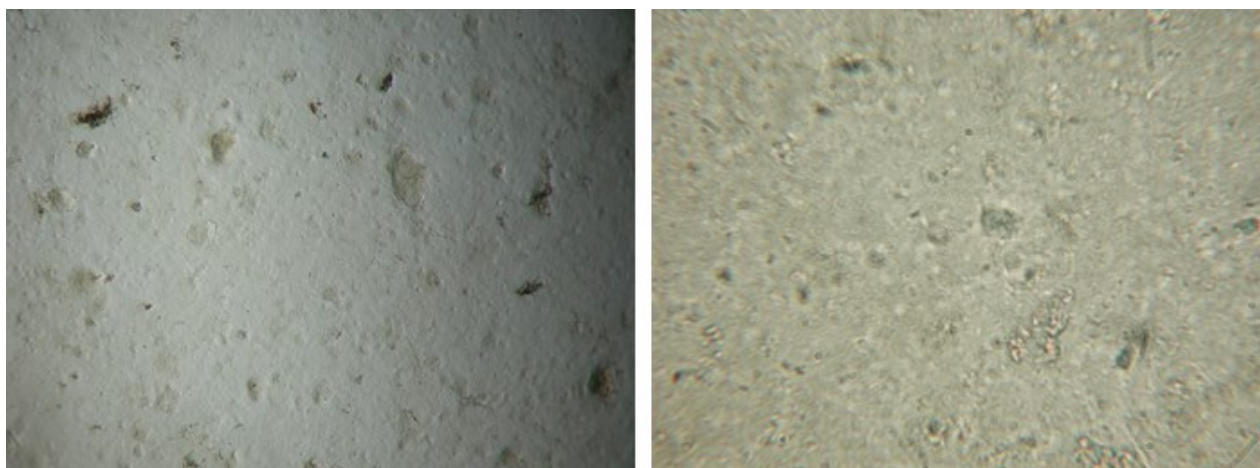
Slika 28. Fotografija uzorka alge *D. tertiolecta* snimljena optičkim mikroskopom pri povećanju 300x (lijevo) i 1.000x (desno).



Na slici 29 prikazan je nehomogeni uzorak AA-10 (povećanje 300x) te nepravilno formirane čestice (povećanje 1.000x). Slika 30 prikazuje nehomogeni uzorak AA-14 (povećanje 300 i 1000x) te čestice znatno manjih veličina u odnosu na uzorak AA-10.



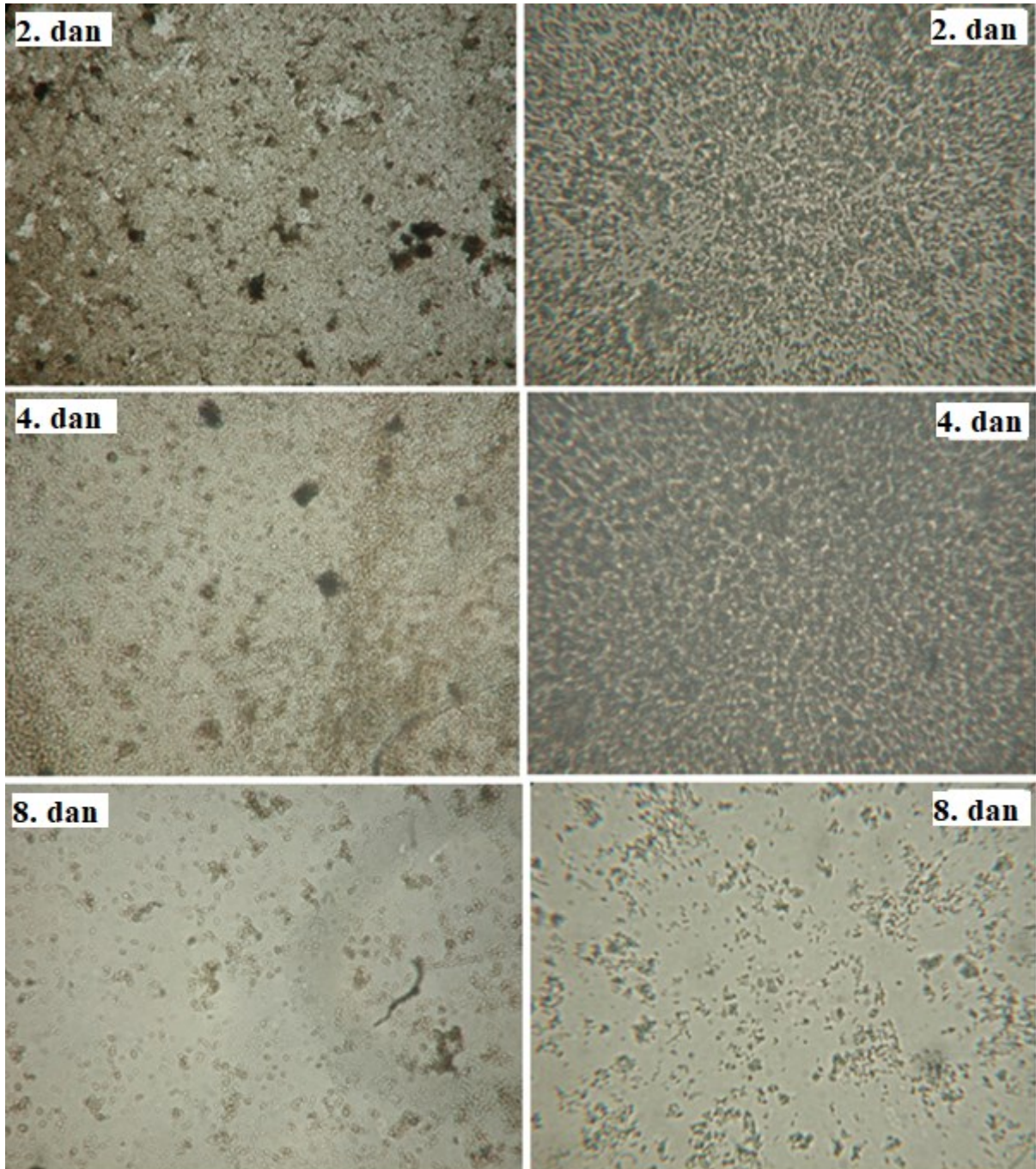
Slika 29. Fotografija uzorka zeolita AA-10 snimljena optičkim mikroskopom pri povećanju 300x (lijevo) i 1.000x (desno).



Slika 30. Fotografija uzorka zeolita AA-14 snimljena optičkim mikroskopom pri povećanju 300x (lijevo) i 1.000x (desno).

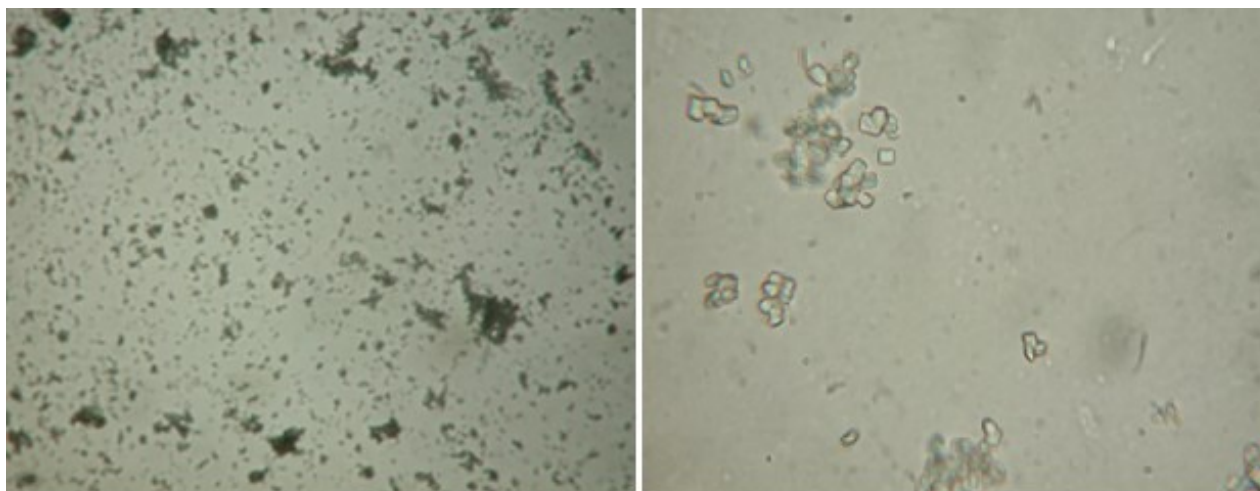


Slika 31 prikazuje fotografije uzorka zeolita AA-15 snimljene nakon dva, četiri i osam dana sinteze. Na povećanjima 1.000x vidljivo je da dolazi do povećanja veličina čestica povećanjem vremena sinteze, ali nije vidljiva promjena homogenosti ovisno o vremenu sinteze.



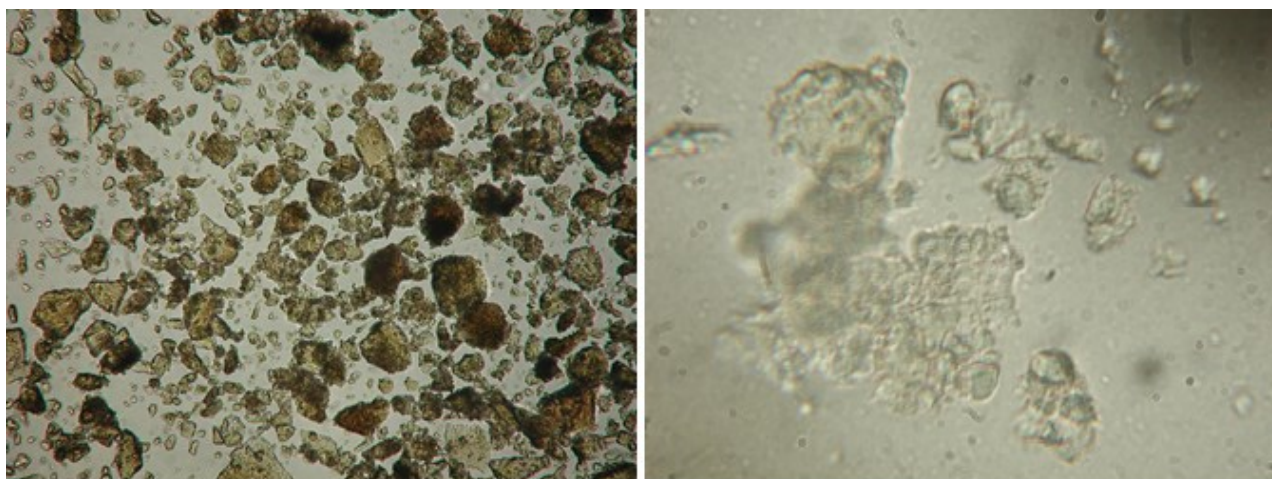
Slika 31. Fotografije uzorka zeolita AA-15 snimljene optičkim mikroskopom nakon dva, četiri i osam dana sinteze pri povećanju 300x (lijevo) i 1.000x (desno).

Na slici 32 prikazana je fotografija uzorka zeolita AA-17. Uzorak je nehomogen, čestice su kubičnog oblika i različitih veličina.



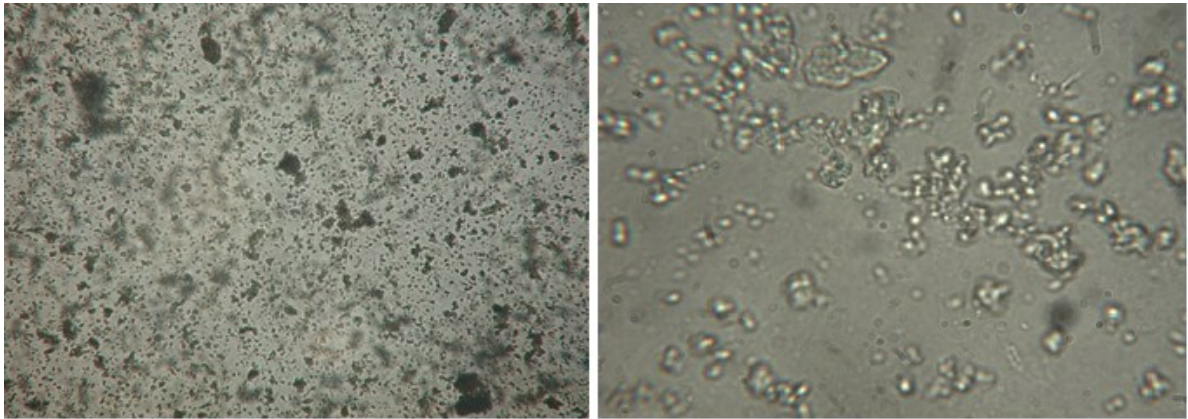
Slika 32. Fotografija uzorka zeolita AA-17 snimljena optičkim mikroskopom pri povećanju 300x (lijevo) i 1.000x (desno).

Slike 33 i 34 prikazuju fotografije uzorka zeolita AA-20 i AA-21. Oba uzorka zeolita su nehomogena, dok su kod uzorka AA-20 prisutne veće čestice u odnosu na uzorak AA-21. Kod uzorka AA-20 dolazi do formiranja nepravilnih, velikih čestica, dok kod uzorka AA-21 dolazi do formiranja sitnih sferičnih i zaobljenih čestica.



Slika 33. Fotografija uzorka zeolita AA-20 snimljena optičkim mikroskopom pri povećanju 300x (lijevo) i 1.000x (desno).

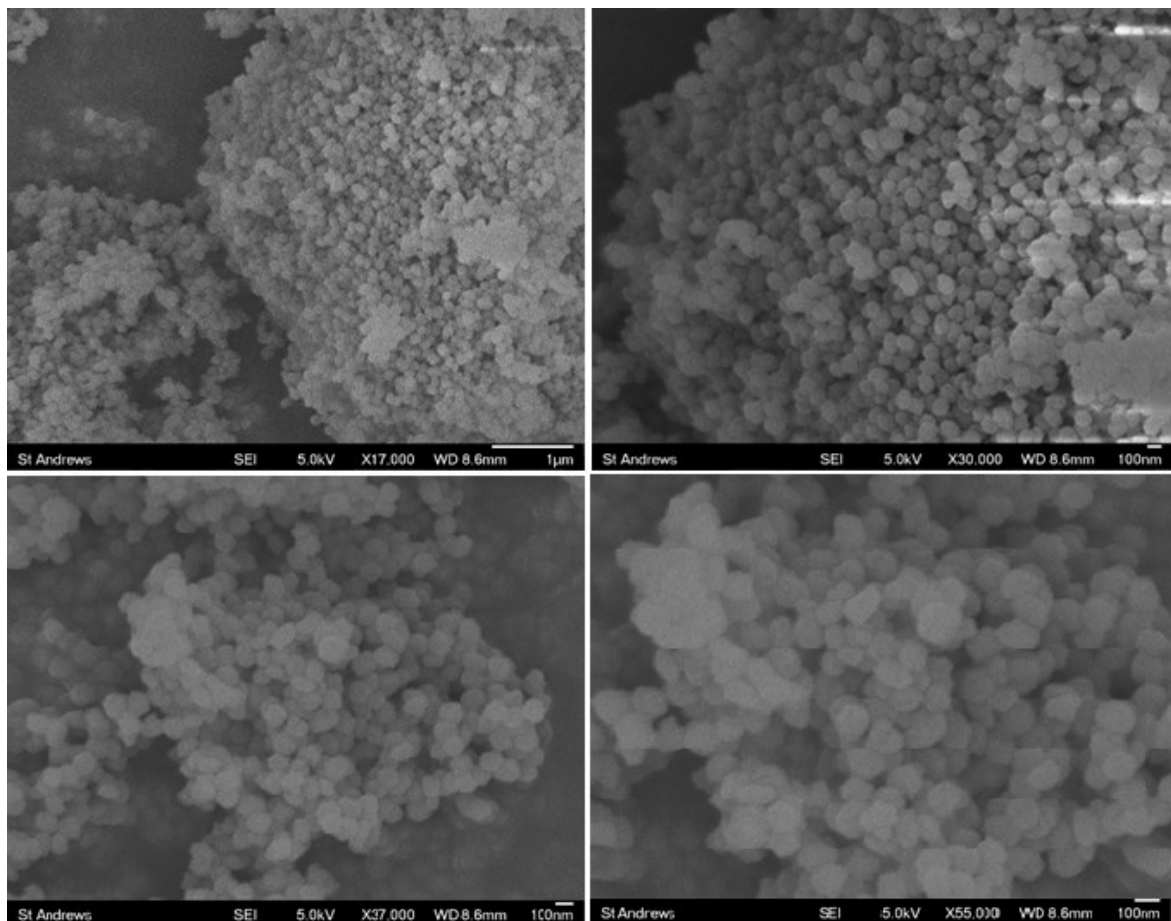




Slika 34. Fotografija uzorka zeolita AA-21 snimljena optičkim mikroskopom pri povećanju 300x (lijevo) i 1.000x (desno).

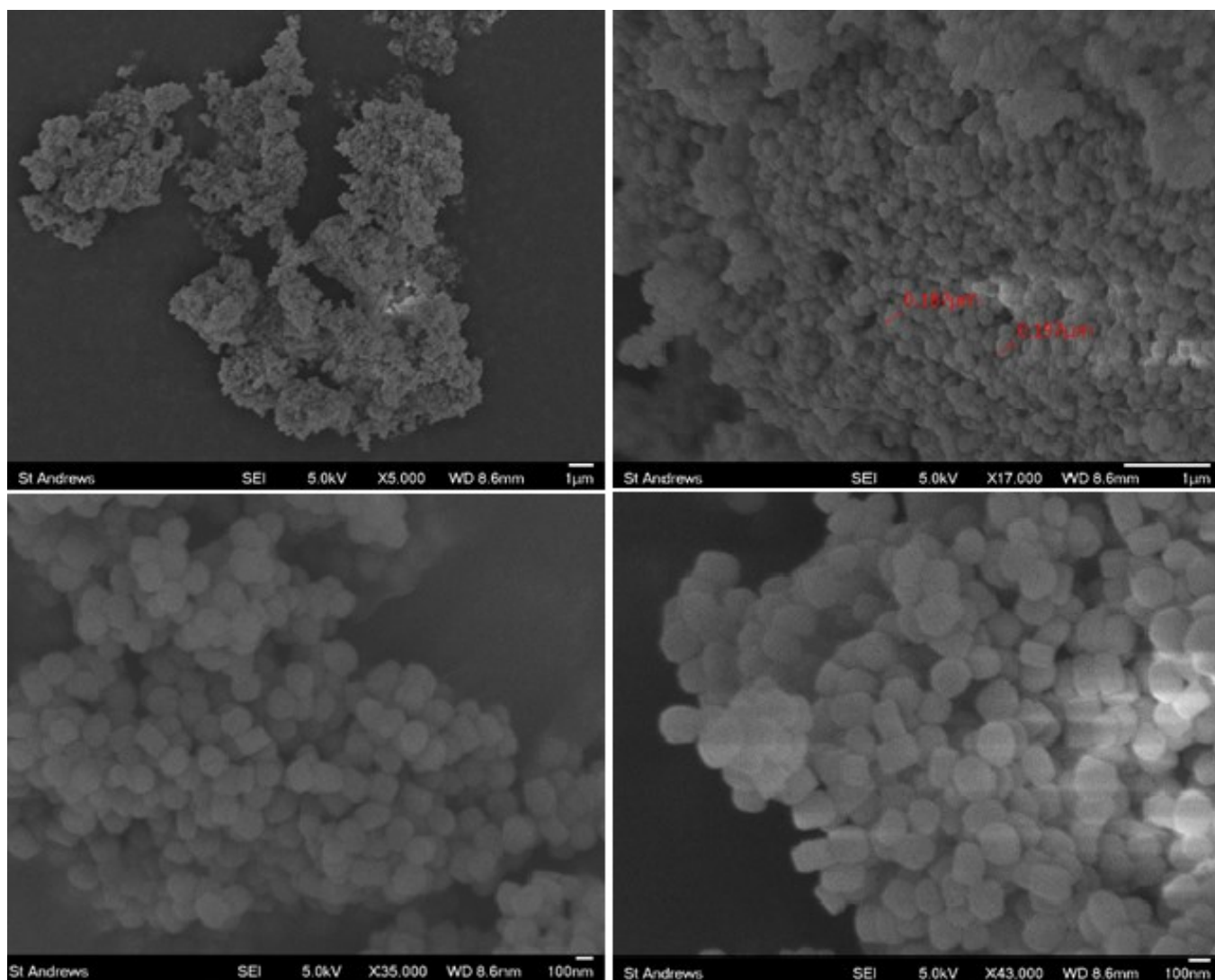
#### 4.4. Pretražna elektronska mikroskopija

Slika 35 prikazuje SEM mikrografije uzorka AA-10. Uzorak je homogen, prisutna je samo jedna faza, kristali su sferičnog oblika. Prosječna veličina čestica zeolita iznosi oko 100 nm.



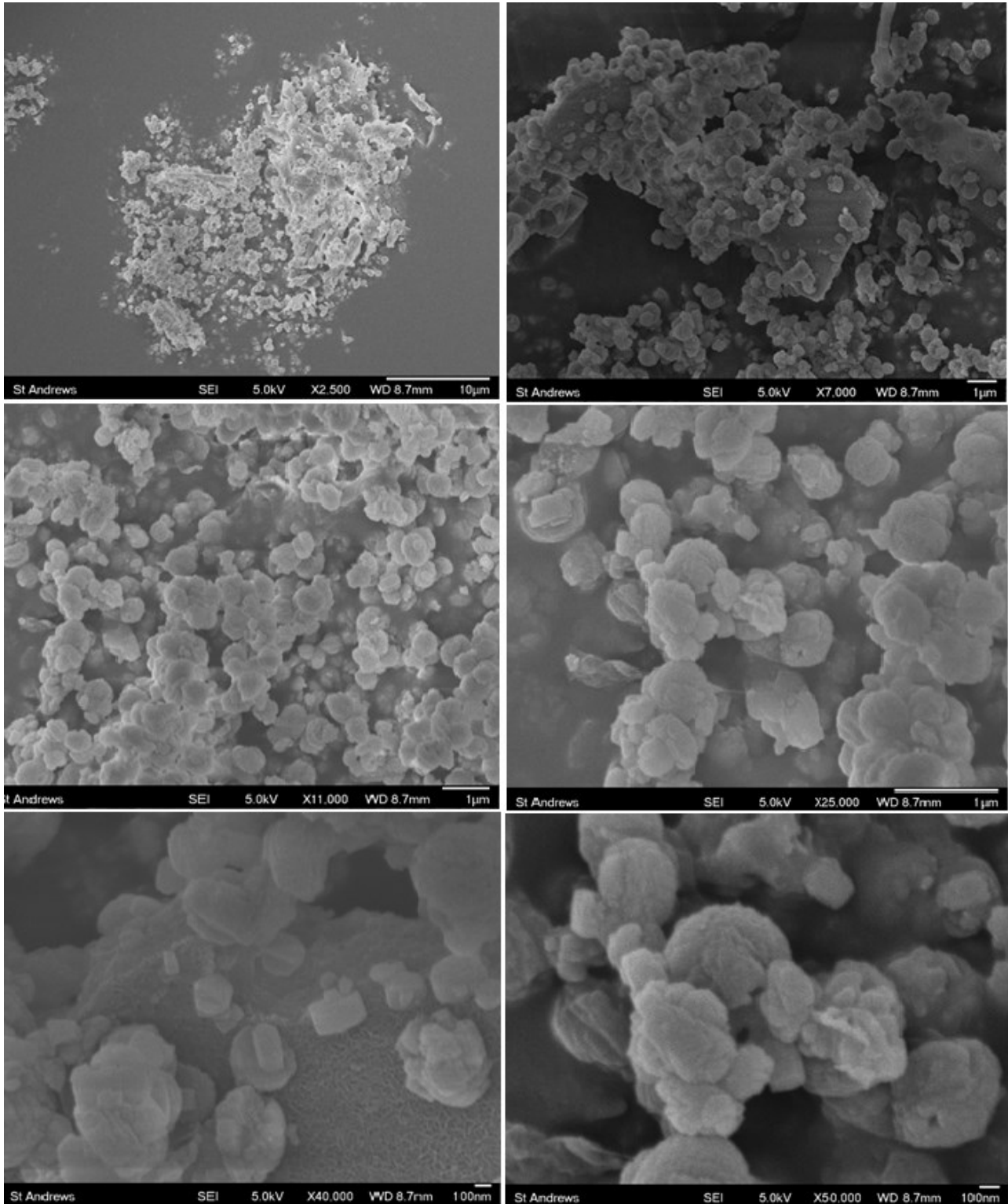
Slika 35. Mikrografije uzorka AA-10 snimljene na SEM-u uz povećanje slike 17.000x (gore lijevo), 30.000x (gore desno), 37.000x (dolje lijevo) i 55.000x (dolje desno).

Slika 36 prikazuje homogen uzorak AA-14. Prisutna je samo jedna faza, kristali su oblika lijesa karakterističnog za zeolite strukturnog tipa MFI. Prosječna veličina čestica zeolita iznosi oko 0,190  $\mu\text{m}$ .



Slika 36. Mikrografije uzorka AA-14 snimljene na SEM-u uz povećanje slike 5.000x (gore lijevo), 17.000x (gore desno), 35.000x (dolje lijevo) i 43.000x (dolje desno).

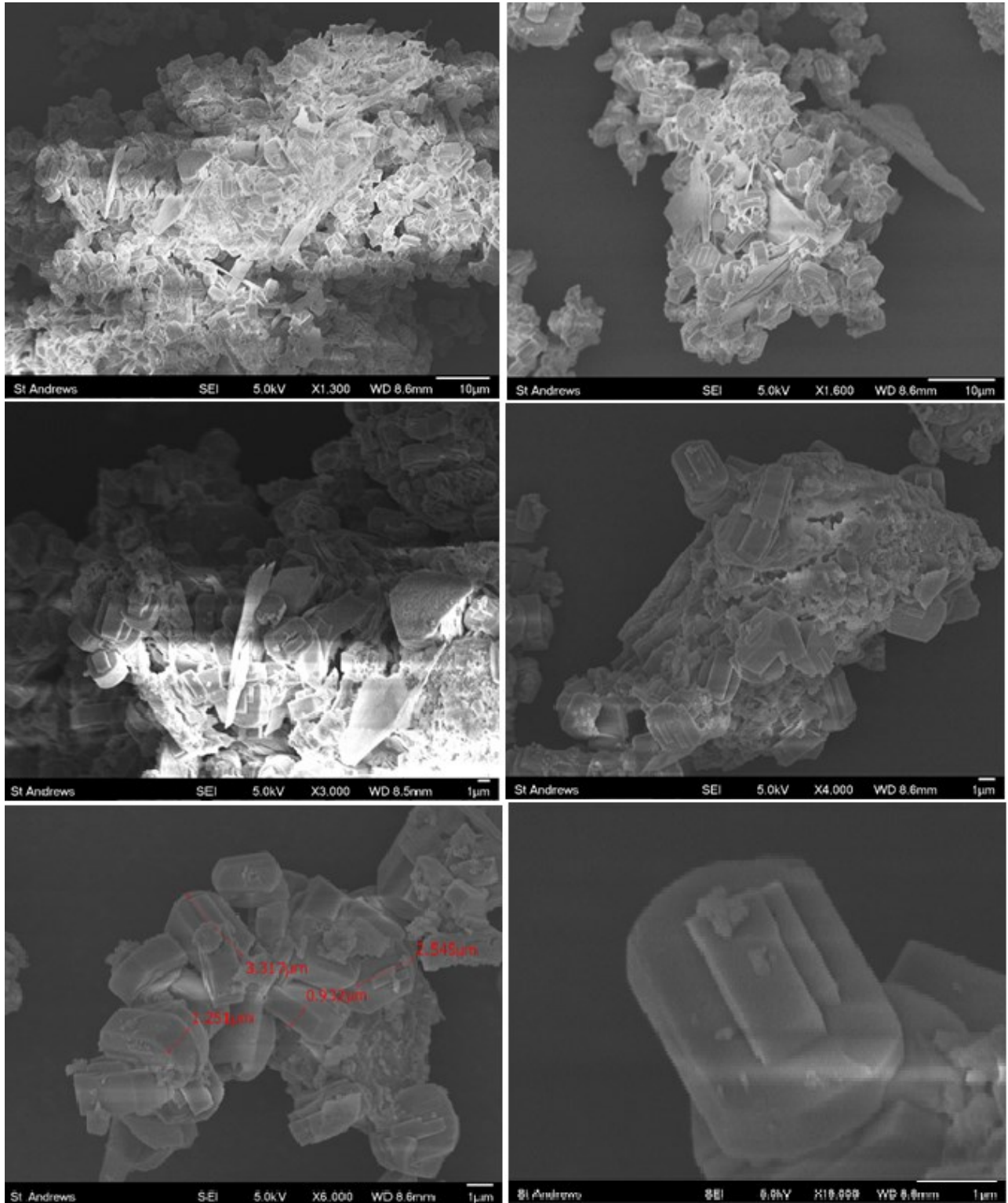
Slika 37 prikazuje SEM mikrografije uzorka zeolita AA-15. Na slici je vidljiv nehomogen uzorak u kojemu su prisutne dvije faze (najvjerojatnije su prisutne čestice nečistoća u ispitivanom materijalu), čestice zeolita su različitih veličina (veće čestice veličine oko 1  $\mu\text{m}$  te manje čestice veličine oko 100 nm).



Slika 37. Mikrografije uzorka AA-15 snimljene na SEM-u uz povećanje slike 2.500x (gore lijevo), 7.000x (gore desno), 11.000x (sredina lijevo), 25.000x (sredina desno), 40.000x (dolje lijevo) i 50.000x (dolje desno).



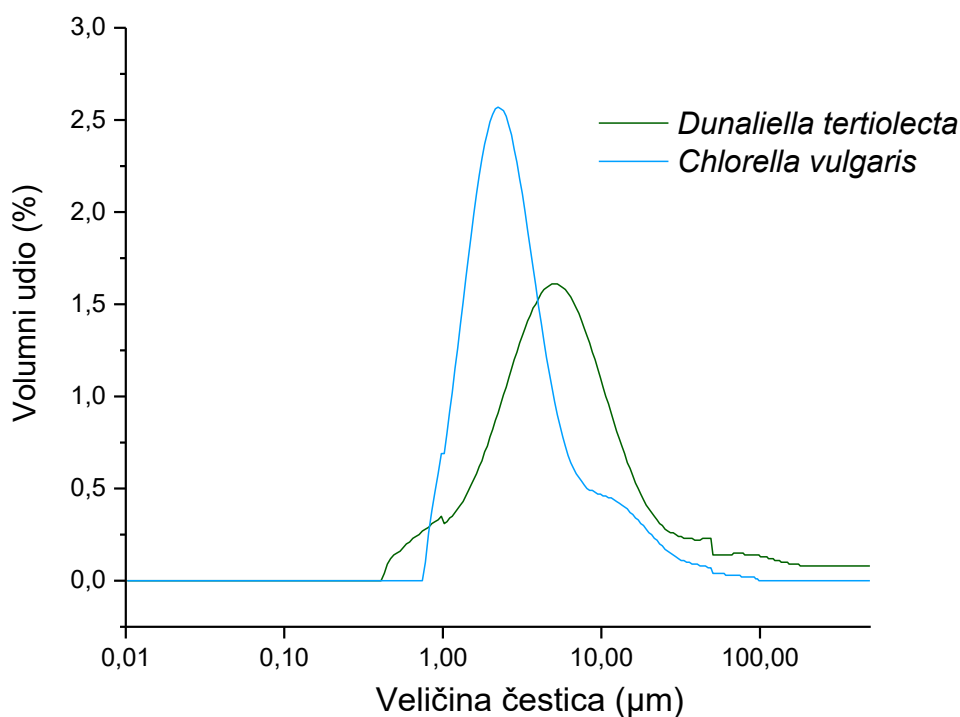
Slika 38 prikazuje nehomogen uzorak AA-17, sustav je dvofazan, kristali su različitih nepravilnih oblika. Također, vidljivi su kristali oblika lijesa karakteristični za zeolite strukturnog tipa MFI (povećanje 19 000x). Veličine čestica zeolita iznose oko 1  $\mu\text{m}$ , 2,5  $\mu\text{m}$  i 3,3  $\mu\text{m}$ .



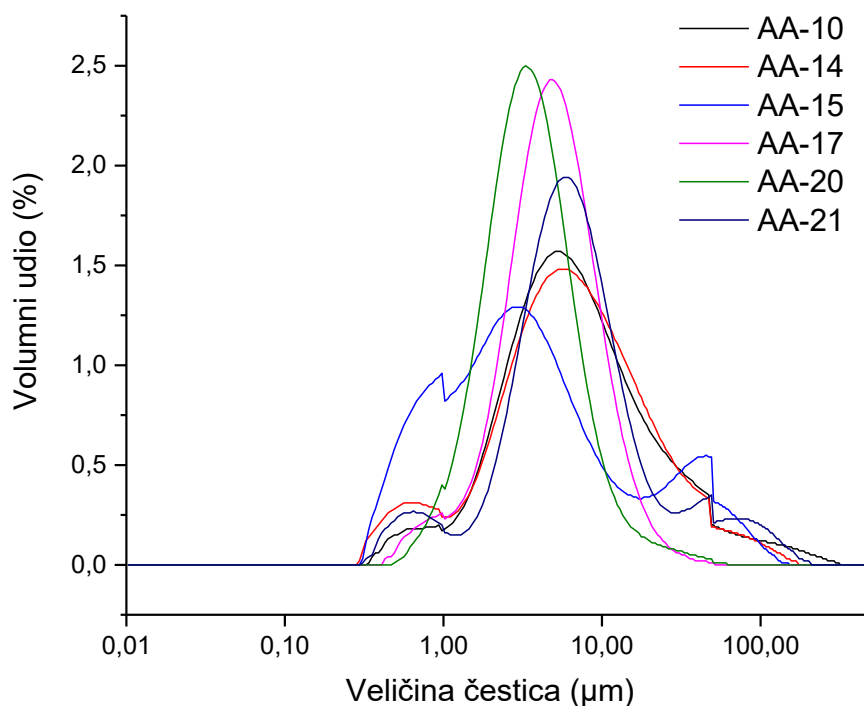
Slika 38. Mikrografije uzorka AA-17 snimljene na SEM-u uz povećanje slike 3.000x (gore lijevo), 4.000x (gore desno), 6.000x (dolje lijevo) i 19.000x (dolje desno).

#### 4.5 Veličina čestica

Slike 39 i 40 prikazuju ovisnost volumnog udjela (%) o veličini čestica ( $\mu\text{m}$ ) za uzorke algi *C. vulgaris* i *D. tertiolecta* te uzorke zeolita sintetiziranih u prisutnosti istih. Kod uzoraka algi najveća je volumna zastupljenost čestica veličine do 10  $\mu\text{m}$  (*C. vulgaris*) te 25  $\mu\text{m}$  (*D. tertiolecta*). Kod uzoraka zeolita najveća je volumna zastupljenost veličina čestica do 25  $\mu\text{m}$ . Nakon toga se volumna zastupljenost postepeno smanjuje čestice veličine od 25 do 300  $\mu\text{m}$ . Kod uzoraka algi slaba je volumna zastupljenost čestica većih od 25  $\mu\text{m}$ , dok kod uzoraka zeolita nema volumne zastupljenosti čestica veličine od 300 do 500  $\mu\text{m}$ .



Slika 39. Raspodjela veličina čestica po volumenu za uzorke algi.

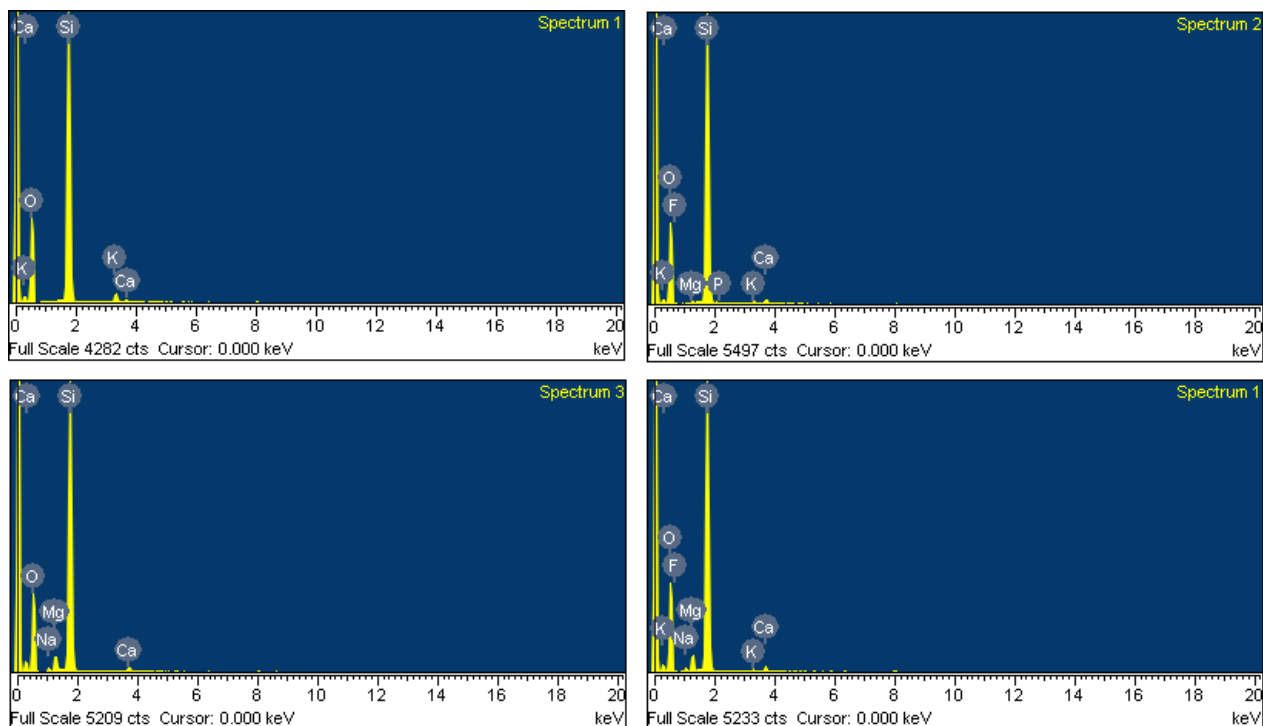


Slika 40. Raspodjela veličina čestica po volumenu za uzorke zeolita.

#### 4.6. Energetsko disperzivna rendgenska spektroskopija

Rezultati EDX analize prikazani su na slici 41 i u tablici 9. Slika 41 prikazuje elemente identificirane u različitim spektralnim područjima ispitivanih materijala, dok tablica 9 prikazuje težinske i atomske udjele pojedinih elemenata prisutnih u uzorcima, a proračunatih iz površina prikazanih na slici 41. Težinski udio predstavlja masu pojedinog elementa izmjenog u uzorku podijeljenju sa masom svih elemenata prisutnih u uzorku i pomnoženu sa 100. Atomski udio predstavlja broj atoma pojedinog elementa podijeljenog sa brojem atoma u uzorku i pomnoženih sa 100. U svim uzorcima zeolita su izmjerene najveće vrijednosti težinskih i atomskih udjela kisika i silicija. Kod uzoraka pripremljenih u prisutnosti alge *C. vulgaris* pronađen je P, dok je kod uzoraka pripremljenih u prisutnosti alge *D. tertiolecta* pronađen Na, a elementi pronađeni u prisutnosti obje alge su: Ca, Mg i F. Alge sadrže minerale Na, Ca, Mg, F i P, što je potvrđeno ovom analizom. Natrij, koji se pojavljuje u uzorcima pripremljenim u prisutnosti alge *D. tertiolecta*, može povezati sa morskim staništem i prilagodbom alge na uvjete visokog saliniteta.





Slika 41. Elementi identificirani u različitim spektralnim područjima za uzorke zeolita: AA-10 (gore lijevo), AA-14 (gore desno), AA-15 (dolje lijevo) i AA-17 (dolje desno).

Tablica 9. Rezultati EDX analize provedene na uzorcima zeolita AA-10 do AA-21. Spektri analiziranih uzoraka označeni su oznakom S, težinski udjeli oznakom  $w_t$ , atomski udjeli oznakom  $w_a$  dok su srednje vrijednosti težinskih i atomskih udjela označene kao  $w_{t, sr}$  odnosno

$w_{a, sr}$ .

Element	$w_t$	$w_a$	$w_t$	$w_a$	$w_t$	$w_a$	$w_{t, sr}$	$w_{a, sr}$
	(%)	(%)	(%)	(%)	(%)	(%)	(%)	(%)
	S1	S1	S2	S2	S3	S3		
<b>AA-10</b>								
<b>O</b>	59,17	72,02	58,03	71,06	57,62	70,71	58,27	71,26
<b>Si</b>	39,17	27,16	40,24	28,07	40,69	28,44	40,03	27,89
<b>K</b>	1,39	0,69	1,45	0,73	1,41	0,71	1,42	0,71
<b>Ca</b>	0,27	0,13	0,29	0,14	0,28	0,14	0,28	0,14
<b>AA-14</b>								
<b>O</b>	57,61	70,06	56,62	69,24	56,22	68,67	56,82	69,32
<b>Si</b>	38,61	26,75	39,33	27,40	38,78	26,98	38,91	27,04
<b>K</b>	0,40	0,20	0,41	0,20	0,41	0,21	0,41	0,20
<b>Ca</b>	0,66	0,32	0,77	0,37	0,72	0,35	0,72	0,35
<b>F</b>	2,42	2,47	2,32	2,39	3,28	3,37	2,67	2,74
<b>Mg</b>	-	-	0,25	0,20	0,25	0,20	0,17	0,13
<b>P</b>	0,31	0,19	0,30	0,19	0,35	0,22	0,32	0,20
<b>AA-15</b>								
<b>O</b>	54,59	67,63	54,31	67,39	55,14	68,11	54,68	67,71
<b>Si</b>	40,54	28,61	41,11	29,06	40,19	28,28	40,61	28,65
<b>Ca</b>	0,80	0,40	0,72	0,36	0,73	0,36	0,75	0,37
<b>Na</b>	1,21	1,04	1,01	0,87	1,01	0,87	1,08	0,93

<b>Mg</b>	2,86	2,33	2,85	2,33	2,92	2,37	2,88	2,34
<b>AA-17</b>								
<b>O</b>	54,03	66,27	52,52	64,28	53,86	65,79	53,47	65,45
<b>Si</b>	37,14	25,95	36,31	25,32	36,41	25,34	36,62	25,54
<b>K</b>	0,18	0,09	-	-	-	-	0,06	0,03
<b>Ca</b>	0,77	0,38	0,65	0,32	0,65	0,32	0,69	0,34
<b>F</b>	3,98	4,11	6,95	7,16	5,33	5,49	5,42	5,59
<b>Na</b>	1,07	0,91	0,90	0,76	1,18	1,00	1,05	0,89
<b>Mg</b>	2,83	2,28	2,67	2,15	2,57	2,07	2,69	2,17

## 5. ZAKLJUČAK

U ovome radu provedene su neke od metoda karakterizacija na uzorcima algi *Chlorella vulgaris* i *Dunaliella tertiolecta* i uzorcima zeolita sintetiziranih u prisutnosti istih. Na temelju provedenih istraživanja zaključujem:

- ✓ FTIR spektri svih uzoraka algi i zeolita prikazuju vrpce karakteristične za vodu i hidroksilne skupine, koje su izraženije kod uzoraka algi te manje izražene kod uzoraka zeolita AA-14 i AA-15. Kod svih uzoraka zeolita prisutne su Si-O, Si-O-Al i Si-O-Si veze.
- ✓ Difrakcijske slike uzorka alge *C. vulgaris* i *D. tertiolecta* odgovaraju difraktogramima amornog materijala odnosno halita (uzorak neisprane *D. tertiolecta* sadrži sol zbog povećane izloženosti alge visokom salinitetu) dok difrakcijske slike uzoraka zeolita odgovaraju difraktogramu Silikalita-1, što znači da sintetizirani zeoliti pripadaju strukturnom zeolitnom tipu MFI.
- ✓ Fotografije snimljene optičkim mikroskopom prikazuju prisutnost aglomerata čestica kod uzoraka algi te homogeniju strukturu alge *D. tertiolecta* u odnosu na algu *C. vulgaris*. Svi uzorci zeolita su nehomogeni, dok je kod uzorka AA-15 vidljivo da dolazi do povećanja veličina čestica povećanjem vremena sinteze. Pritom se ne mijenja homogenost uzorka. Kristali snimljeni optičkim mikroskopom su veliki i nepravilni kod uzorka AA-10 i AA-20, mali i nepravilni kod uzorka AA-14, različitih veličina i kubičnog oblika kod uzorka AA-17, sitni, sferični i zaobljeni kod uzorka AA-21.
- ✓ SEM mikrografije prikazuju jednofazne sustave kod uzoraka zeolita AA-10 i AA-14 te dvofazne sustave kod uzoraka AA-15 i AA-17 (ukazuje na prisutnost nečistoća). Uzorci AA-10 i AA-14 su relativno homogeni, sadrže čestice približno podjednake veličine, dok su uzorci AA-15 i AA-17 nehomogeni, odnosno sadrže čestice različitih veličina. Veličine čestica uzoraka zeolita variraju između 100 nm i 3,3  $\mu\text{m}$ . Homogenost uzoraka je preciznije prikazana SEM mikrografijama zbog većeg povećanja SEM mikroskopa u odnosu na fotografije snimljene optičkim mikroskopom.
- ✓ Rezultati mjerenja veličina čestica prikazuju najveću volumnu zastupljenost čestica od 1 – 25  $\mu\text{m}$  kod uzoraka algi i uzoraka zeolita sintetiziranih u prisutnosti algi, dok rezultati EDX analize prikazuju najveće vrijednosti težinskih i atomskih udjela kisika i silicija u svim uzorcima zeolita. Ostali elementi identificirani u uzorcima su Ca, Mg i F, Na i P. Na je identificiran u uzorcima pripremljenim u prisutnosti alge *D. tertiolecta*, što se može povezati sa izloženosti alge povišenom salinitetu. Ostali elementi

odgovaraju mineralima prisutnim u algama, dok Si i O ukazuju na to da su ispitivani uzorci zeoliti.

## 6. POPIS SIMBOLA I KRATICA

Simbol / kratica	Značenje	Jedinica
IZA	Međunarodna zeolitna udruga	
LTA	<i>Linde type A</i>	
FAU	Zeolit s faujasitskom topologijom	
MFI	<i>Mordenite framework inverted</i>	
NaOH	Natrijeva lužina	
HCl	Klorovodična kiselina	
H <sub>2</sub> O	Molekula vode	
CO <sub>2</sub>	Ugljikov dioksid	
SO <sub>2</sub>	Sumporov dioksid	
FTIR	Infracrvena spektroskopija s Fourierovim transformacijama	
ATR	Prigušena totalna refleksija	
IR	Infracrveno zračenje	
<i>T</i>	Transmitacija	%
<i>A</i>	Apsorbancija	%
<i>v</i>	Valni broj	cm <sup>-1</sup>
<i>λ</i>	Valna duljina	μm, nm
<i>n</i>	Cijeli broj	
<i>d</i>	Međuplošni razmak	
<i>θ</i>	Kut snopa rendgenskih zraka	°
XRD	X-ray diffraction (Rendgenska difrakcija)	
SEM	Scanning electron microscopy (Pretražna elektronska mikroskopija)	
SE	Secondary electrons (Sekundarni elektroni)	
BSE	Backscattered electrons (Povratni raspršeni elektroni)	
3D	Trodimenzionalno	
EDX	Energetsko-disperzivna rendgenska spektroskopija	
TEM	Transmisijska elektronska mikroskopija	
SEM	Skenirajući elektronski mikroskop	
STEM	Skenirajući transmisijski elektronski mikroskop	
SDD	Silikonski detektor pomaka	
<i>w</i>	Maseni udio	%
TEOS	Tetraetoksi silan	
TPAOH	Tetrapropilamonij hidroksid	
PE	Polietilen	
<i>m</i>	Masa	g, kg
<i>T</i>	Temperatura	°C
<i>t</i>	Vrijeme	h
<i>N</i>	Broj ciklusa centrifuge	
<i>t<sub>c</sub></i>	Vrijeme trajanja pojedinog ciklusa centrifuge	min
<i>n<sub>c</sub></i>	Broj okretaja centrifuge po minuti	okr / min
<i>w<sub>t</sub></i>	Težinski udio	%
<i>w<sub>a</sub></i>	Atomski udio	%
S	Spektar uzorka	
<i>w<sub>t, sr</sub></i>	Srednja vrijednost težinskih udjela	%
<i>w<sub>a, sr</sub></i>	Srednja vrijednost atomskih udjela	%

## 7. LITERATURA

- [1] Petrov, I., Michalev, T., Synthesis of Zeolite A: A Review, Bourgas Prof. Assen Zlatarov University, 2012., str. 30.
- [2] Palčić, A., Subotić, B., Valtchev V., Bronić, J., Nucleation and Crystal Growth of Zeolite A synthesised from Hydrogels of different Density, CrystEngComm, 15 (2013) 5784-5791.
- [3] Palčić, A., Processes of Nucleation and Crystal growth in Zeolite A Synthesis, Doctoral dissertation, Faculty of Science, Zagreb, 2012., str. IX-XII., 8-11., 13-18.
- [4] Calabrese, L., Anticorrosion Behavior of Zeolite Coatings Obtained by In Situ Crystallization: A Critical Review, Materials, 12 (2019) 59.
- [5] Ibrahim, S., A., B., Synthesis and characterization of zeolites from sodium aluminosilicate solution, Diplomski rad, 2007., str. 9.
- [6] Mgbemere, H., E., Ekpe, I. C., Lawal, G. I., Zeolite Synthesis, Characterisation and Application Areas: A Review, Int. Res. J. Environmental Sci., (2017) 45-59.
- [7] <https://upload.wikimedia.org/wikipedia/commons/thumb/b/b3/Silicate-double-tetrahedra-3D-balls.png/220px-Silicate-double-tetrahedra-3D-balls.png> (pristup: 19. srpnja 2019.)
- [8] <https://classconnection.s3.amazonaws.com/305/flashcards/2771305/png/silicate-double-tetrahedra-3d-polyhedra-1416A541D7B40084379.png> (pristup: 19. srpnja 2019.)
- [9] <https://www.visionlearning.com/images/figure-images/140-a-2x.jpg> (pristup: 19. srpnja 2019.)
- [10] Nanocrystals and Nanostructures, u: Zoubida, L., Hichem, B., The Nanostructure Zeolites MFI-Type ZSM5, IntechOpen, 2018., str. 44-45.
- [11] Georgiev, D., Bogdanov, B., Angelova, K., Markovska, I., Hristov, Y., Synthetic Zeolites- Structure, Clasification, Current Trends in Zeolite Synthesis, International Science conference Stara Zagora, Bulgaria, 2009., str. 1-3.
- [12] <http://bza.org/attachments/Image/tet2cage.jpg?template=generic> (pristup: 19. srpnja 2019.)
- [13] Flanigen, E., M., Broach, R., W., Wilson, S., T., Zeolites in Industrial Separation and Catalysis, WILEY-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim, 2010., str. 2, 3.
- [14] <https://nptel.ac.in/courses/103102022/18> (pristup: 07. kolovoz 2019.)
- [15] Barbir, D., Sinteza zeolita A hidrotermalnim postupkom, Diplomski rad, KTF, Split, 2016., str. 7.

[16] Jha B., Singh, D., N., Fly Ash Zeolites, Advanced Structured Materials 78, Singapore, 2016.

[17] <https://europe.iza-structure.org/> (Pristup: 12. srpnja 2019.)

[18] Valtchev, V., Mintova, S., Tsapatsis, M., Ordered Porous Solids, Recent Advances and Prospects, Elsevier B. V., Amsterdam, The Netherlands, 2009., str. 447 - 448.

[19] Valtchev, V., P., Smaïhi, M., Faust, A., C., Vidal, L., *Equisetum arvense* Templating of Zeolite Beta Macrostructures with Hierarchical Porosity, Chem. Mater., 16 (2004) 1350-1355.

[20] Mehmandoust, G., Pourahmad, A., Preparation of ZSM-12 Zeolite from RHS and Its Application for Synthesis of n-type ZnO Semiconductor Nanoparticles: A Green Chemistry Approach, Journal of Inorganic and Organometallic Polymers and Materials, 2018., str. 13.

[21] Ng, E., P., Chow, J., H., Mukti, R., R., Muraza, O., Ling, T., C., Wong, K., L., Hydrothermal synthesis of zeolite a from bamboo leaf biomass and its catalytic activity in cyanoethylation of methanol under autogenic pressure and air conditions, Materials Chemistry and Physics 201 (2017) 78-85.

[22] Ali, M., M., M., Ahmed, M., J., Adsorption behavior of doxycycline antibiotic on NaY zeolite from wheat (*Triticum aestivum*) straws ash, Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers, 81 (2017) 218-224.

[23] M.M. Mohammed Ali, M.J. Ahmed, B.H. Hameed, NaY zeolite from wheat (*Triticum aestivum* L.) straw ash used for the adsorption of tetracycline, Journal of Cleaner Production, 172 (2017) 602-608.

[24] Z. Ghasemi Laleh Vajheh Sari, H. Younesi, H. Kazemian, Synthesis of nanosized ZSM-5 zeolite using extracted silica from rice husk without adding any alumina source, 6 (2014) 77-745.

[25] <http://www.chemistryexplained.com/Va-Z/Zeolites.html> (Pristup: 17. ožujka 2019.)

[26] <http://www.newworldencyclopedia.org/entry/Zeolite> (Pristup: 16. ožujka 2019.)

[27] Fruijtier-Pölloth, C., The safety of synthetic zeolites used in detergents, Arch Toxicol, 83 (2009) 23–35.

[28] Blinová, L., Bartošová, A., Gerulová, K., Cultivation of Microalgae (*Chlorella vulgaris*) for Biodiesel production, 23 (2015) 36.

[29] Moroney, J., V., Dinamarca, J., Ynalvez, R., A., Algal Photosynthesis, John Wiley & Sons Ltd., 2009.

- [30] Vuppaladadiyam, A., K., Prinsen, P., Raheem, A., Luque, R., Zhao, M., Microalgae cultivation and metabolites production, *Biofuels, Bioprod. Bioref.*, John Wiley & Sons (2018).
- [31] Silva, J., Alves, C., Pinteus, S., Reboleira, J., Pedrosa R., Bernardino, S., *Plant and Algae Extracts*, Elsevier Inc., 2019., str. 187, 188.
- [32] Ścieszka, S., Klewicka, E., *Algae in food- a general review*, *Critical Reviews in Food Science and Nutrition*, 2018.
- [33] Masojidek, J., Torzillo, G., *Mass Cultivation of Freshwater Microalgae*, *Ecological Engineering | Mass Cultivation of Freshwater Microalgae*, 2008.
- [34] Priyadarshani, I., Rath, B., *Commercial and industrial applications of micro algae – A review*, *J. Algal Biomass Utln.*, 3 (2012) 89-100.
- [35] Khan, M., I., Shin, J., H., Kim, J., D., *The promising future of microalgae: current status, challenges, and optimization of a sustainable and renewable industry for biofuels, feed, and other products*, *Microb Cell Fact*, 174 (2018) 256-258.
- [36] Rani, K., Sandal, N., Sahoo, P., K., *A comprehensive review on chlorella- its composition, health benefits, market and regulatory scenario*, *Pharma Innov. J.*, 7 (2018) 584-589.
- [37] Safi, C., Zebib, B., Merah, O., Pontalier, P., Y., Vaca-Garcia, C., *Morphology, composition, production, processing and applications of Chlorella vulgaris: A review*, *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 35 (2014) 265–278.
- [38] Muys, M., Sui, Y., Schwaiger, B., Lesueur, C., Vandenneuvel, D., Vermeir, P., Vlaeminck, S., E., *High variability in nutritional value and safety of commercially available Chlorella and Spirulina biomass indicates the need for smart production strategies*, *Bioresource Technology* 275 (2019) 247-257.
- [39] Fabregas, J., Abalde, J., Herrero, C., *Biochemical Composition and Growth of the Marine Microalga Dunaliella tertiolecta (Butcher) with Different Ammonium Nitrogen Concentrations as Chloride, Sulphate, Nitrate and Carbonate*, *Aquaculture*, 83 (1989) 289-304.
- [40] Arun, N., Singh, D., P., *Differential response of Dunaliella salina and Dunaliella tertiolecta isolated from brines of Sambhar Salt Lake of Rajasthan (India) to salinities: A study on growth, pigment and glycerol synthesis*, *J. Mar. Biol. Ass. India*, 1 (2013) 65-70.
- [41] Butcher, R., W., *An Introductory Account of the Smaller Algae of British Coastal Waters*, London, 1959., str. 22.
- [42] [http://www.algaebase.org/search/species/detail/?species\\_id=51616](http://www.algaebase.org/search/species/detail/?species_id=51616) (Pristup: 17. svibanj 2019)



- [43] Tafreshi, A., H., Shariati, M., *Dunaliella* biotechnology: methods and applications, *J. Appl. Microbiol.*, 107 (2009) 14–35.
- [44] Chen, H., H., Xue, L., L., Liang, M., H., Jiang, J., G., Sodium azide intervention, salinity stress and two-step cultivation of *Dunaliella tertiolecta* for lipid accumulation, *Enzyme and Microbial Technology*, (2019) 17.
- [45] Liang, M., H., Xue, L., L., Jiang, J., G., Two-stage cultivation of *Dunaliella tertiolecta* with glycerol and triethylamine for lipid accumulation: A viable way to alleviate the inhibitory effect of triethylamine on biomass, *Appl. Environ. Microbiol.*, (2018) 18.
- [46] Diprat, A., B., Menegol, T., Boelter, J., F., Zmozinski, A., Rodrigues, M., G., Rodriguesa, E., Recha, R., Chemical composition of microalgae *Heterochlorella luteoviridis* and *Dunaliella tertiolecta* with emphasis on carotenoids, *J Sci Food Agric*, 97 (2017) 3463–3468.
- [47] Lakaniemi, A., M., Hulatt, C., J., Thomas, D., N., Tuovinen, O., H., Puhakka J., A., Biogenic hydrogen and methane production from *Chlorella vulgaris* and *Dunaliella tertiolecta* biomass, *Biotechnology for Biofuels*, 4 (2011) 34.
- [48] Tang, H., Abunasser, N., Garcia, M., E., D., Chen, M., Ng, K., Y., S., Salley, S., O., Potential of microalgae oil from *Dunaliella tertiolecta* as a feedstock for biodiesel, *Applied Energy* 88 (2011) 3324–3330.
- [49] Tafreshi, A., H., Shariati, M., *Dunaliella* biotechnology: methods and applications, *Journal of Applied Microbiology*, 107 (2009) 14–35.
- [50] Fiolić, T., Martinko, G., FTIR spektroskopija silikata, *Vježbe iz inženjerstva materijala*, FKIT, Zagreb, 2019.
- [51] <https://hr.wikipedia.org/wiki/Spetroskopija> (Pristup: 22. svibanj 2019.)
- [52] Popović, Z., Infracrvena spektroskopija, *Interna skripta*, PMF, Zagreb, 1999., str. 6.
- [53] Mandić, L., Turković, A., Utjecaj kompatibilizatora na primjenska svojstva biorazgradljivih PE-LD/TPS mješavina, *Rektorova nagrada*, 2018.
- [54] Lučić Blagojević, S., *Inženjerstvo površina*, *Interna skripta*, FKIT, 2016.
- [55] Đorđević, D., Krstić, N., *Moderne metode i tehnike karakterizacije neorganskih jedinjenja*, *Master akademske studije*, Hemija 2014, 2016/2017 god.
- [56] [https://www.researchgate.net/figure/Figure-S3-FT-IR-spectrum-of-receptor-L-1-recorded-in-KBr-pellet-y-cm-1-1005-C-I\\_fig3\\_265137273](https://www.researchgate.net/figure/Figure-S3-FT-IR-spectrum-of-receptor-L-1-recorded-in-KBr-pellet-y-cm-1-1005-C-I_fig3_265137273) (Pristup: 02. rujun 2019.)

- [57] Modrić, S., Rendgenska difrakcija u polikristalu, Diplomski rad, PMF, Zagreb, 2006., str. 8.
- [58] Macan, J., Interna skripta za vježbe iz kolegija Struktura i svojstva anorganskih nemetalnih materijala, FKIT, Zagreb, 2008.
- [59] <https://www.rigaku.com/en/techniques/xrd> (Pristup: 12. travanj 2019.)
- [60] Hlupić, I., Priprava miješanih oksida ZrO<sub>2</sub> i TiO<sub>2</sub> sol-gel postupkom, Završni rad, FKIT, Zagreb, 2019., str. 9.
- [61] Ivanković, H., Interna skripta iz kolegija Karakterizacija materijala, FKIT, Zagreb, 2016.
- [62] <https://www.news-medical.net/life-sciences/What-is-Optical-Microscopy.aspx> (Pristup: 24. svibnja 2019.)
- [63] <https://www.nanophoton.net/raman-spectroscopy/microscopy> (Pristup: 24. svibnja 2019.)
- [64] Leskovic, M., Lucić-Blagojević, S., Interna skripta za vježbe iz kolegija Inženjerstvo površina, Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije Sveučilišta u Zagrebu, 2017/2018.
- [65] Goldstein, J., I., Yakowitz, H., Practical scanning electron microscopy, New York, 1975.
- [66] Inkson, B., J., Scanning electron microscopy (SEM) and transmission electron microscopy (TEM) for materials characterization, The University of Sheffield, United Kingdom, str. 26.
- [67] [http://www.ga.gov.au/\\_\\_\\_data/assets/image/0017/10367/GA18946.jpg](http://www.ga.gov.au/___data/assets/image/0017/10367/GA18946.jpg) (Pristup: 04. lipanj 2019.)
- [68] <http://www.intertek.com/analysis/microscopy/edx/> (Pristup: 04. lipanj 2019.)
- [69] [https://en.wikipedia.org/wiki/Energy-dispersive\\_X-ray\\_spectroscopy](https://en.wikipedia.org/wiki/Energy-dispersive_X-ray_spectroscopy) (Pristup: 04. lipanj 2019.)
- [70] <http://rruff.info/> (Pristup: 31. srpnja 2019.)