

Istraživanje adsorpcije organskih kiselina na metalnu površinu primjenom kvarc-kristalne mikrovage

Mumelaš, Martina

Undergraduate thesis / Završni rad

2016

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:149:692540>

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

Download date / Datum preuzimanja: **2024-11-25**



Repository / Repozitorij:

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



SVEUČILIŠTE U ZAGREBU
FAKULTET KEMIJSKOG INŽENJERSTVA I TEHNOLOGIJE
SVEUČILIŠNI PREDDIPLOMSKI STUDIJ

Martina Mumelaš

ZAVRŠNI RAD

Zagreb, rujan 2016

SVEUČILIŠTE U ZAGREBU
FAKULTET KEMIJSKOG INŽENJERSTVA I TEHNOLOGIJE
SVEUČILIŠNI PREDDIPLOMSKI STUDIJ

Martina Mumelaš

**ISTRAŽIVANJE ADSORPCIJE ORGANSKIH KISELINA NA
METALNU POVRŠINU PRIMJENOM KVARC-KRISTALNE
MIKROVAGE**

ZAVRŠNI RAD

Voditelj rada: doc.dr.sc. Helena Otmačić Čurković

Članovi ispitnog povjerenstva:
doc.dr.sc. Helena Otmačić Čurković
doc.dr.sc. Marijana Kraljević Roković
dr.sc. Zana Hajdari

Zagreb, rujan 2016.

SAŽETAK

Samoorganizirajući monoslojevi (SAM) su tanki, uređeni filmovi koji nastaju spontano adsorpcijom organskih molekula na površinu supstrata iz kapljevite ili parne faze, nakon čega slijedi samoorganizacija alkilnih lanaca. Budući da se uobičajeno karakteriziraju završna svojstva nastalog tankog filma, glavni cilj ovog rada bio je pratiti proces njegova formiranja odnosno adsorpcije stearinske kiseline na bakrenu elektrodu pomoću elektrokemijske kvarc-kristalne mikrovage te ispitati utjecaj otapala i koncentracije molekula u otopini na proces adsorpcije. Za ispitivanja korištena je kvarc-kristalna mikrovaga s rezonantnom (osnovnom) frekvencijom ~9 MHz, osjetljiva na promjenu mase reda veličine nanograma. Ispitivana je adsorpcija stearinske kiseline u vodi ($c(\text{SK}) = 5 \cdot 10^{-4} \text{ M}, 10^{-4} \text{ M}$) i etanolu ($c(\text{SK}) = 10^{-4} \text{ M}, 10^{-3} \text{ M}, 10^{-2} \text{ M}$). Kao rezultat ispitivanja dobivene su ovisnosti promjena frekvencije titranja kvarca o vremenu izlaganja elektrode pojedinoj otopini stearinske kiseline. Na temelju dobivene rezultata procijenjeno je da li je na površinu bakrene elektrode vezan monosloj, dvosloj ili pak sloj micela. Time je dobiven uvid o načinu i vrsti vezanja organske kiseline na metalnu površinu u ovisnosti o koncentraciji stearinske kiseline i korištenom otapalu što je od velike važnosti za njihovu praktičnu primjenu.

Ključne riječi: kvarc-kristalna mikrovaga, bakar, stearinska kiselina, SAM-ovi

SUMMARY

Self-assembled monolayers (SAM) are thin and well ordered films which form spontaneously by adsorption of organic molecules on the substrate surface from liquid or vapour phase, followed by alkyl chain self-organization. Whereas mostly the final properties of SAMs are characterized, the main goal of this work was to follow formation of film through the stearic acid adsorption on the copper electrode by using the electrochemical quartz-crystal microbalance and to examine the influence of solvent and the stearic acid concentration in solution on the adsorption process. The quartz-crystal microbalance with resonant (basic) frequency ~ 9 MHz was used, which is sensitive to mass change in nanograms. Adsorption of stearic acid in water ($c = 5 \cdot 10^{-4} \text{M}$, 10^{-4}M) and ethanol ($c = 10^{-4} \text{M}$, 10^{-3}M , 10^{-2}M) solutions was examined. As the result the dependence of frequency changes on time of electrode immersion in studied solutions was obtained from which it was possible to draw a conclusion whether monolayer, bilayer or micelles layer is formed on the copper electrode surface. Thereby, insight in adsorption mode dependence on solvent and stearic acid concentration was gained which is important for practical application of SAMs.

Key words: quartz-crystal microbalance, stearic acid, SAM's

SADRŽAJ

1. UVOD	1
2. TEORIJSKI DIO	2
2.1. Elektrokemijska kvarc-kristalna mikrovaga.....	2
2.1.1. Povijesni pregled	2
2.1.2. Svojstva EQCM.....	3
2.1.3. Princip rada EQCM	4
2.1.4. Kvarc-kristalne elektrode	7
2.2. pristupi modifikacije površine.....	7
2.2.1. Samoorganizirajući monoslojevi	8
2.2.2. Struktura i način vezanja SAM-ova.....	9
2.2.3. SAM-ovi karboksilnih kiselina.....	11
3. EKSPERIMENTALNI DIO.....	14
3.1. Priprema odgovarajućih otopina stearinske kiseline	14
3.2. Provedba eksperimenta.....	15
3.2.1. Aparatura	15
3.2.2. Mjerni postupak.....	16
3.2.3. Izvedba mjerenja	18
4. REZULTATI.....	20
4.1. Praćenje adsorpcije stearinske na kvarcnu elektrodu: ovisnost $\Delta f - t$	20
4.1.1. Adsorpcija iz etanola ($\Delta f - t$).....	20
4.1.2. Adsorpcija iz vode ($\Delta f - t$)	22
4.2. Ovisnost $\Delta m - t$	24
4.2.1. Izračun ovisnosti $\Delta m - t$ za proces adsorpcije stearinske kiseline iz etanola.....	25
4.2.2. Izračun ovisnosti $\Delta m - t$ za proces adsorpcije stearinske kiseline iz vode.....	27
4.3. Ponašanje kvarcne elektrode u čistim otapalima	28
5. RASPRAVA.....	29
5.1. Stearinska kiselina u etanolu	29
5.2. Stearinska kiselina u vodi.....	31
6. ZAKLJUČAK	33
7. LITERATURA.....	34
ŽIVOTOPIS	36

1. UVOD

Današnji tehnološki napredak i nova istraživanja u brojnim područjima, kao što su zaštita od korozije ili razvoj biosenzora, teže pronalaženju ekološki prihvatljivih metoda modifikacije metalne površine u svrhu zaštite od korozije. Jedna od novijih metoda je primjena samoorganizirajućih monoslojeva (SAM, engl. *Self-assembled monolayer*) organskih spojeva. SAM-ovi se na površinu metala, metalnog oksida ili legure vežu kemisorpcijom tvoreći gusto pakirane, uređene tanke filmove. Priprema SAM-ova je jednostavna i ne iziskuje velike količine kemikalija, stoga je ta metoda veoma jeftina te ima sve veću tehnološku primjenu. Pri praćenju adsorpcije SAMova na molekulskoj razini na metalnoj površini koristi se kvarc-kristalna mikrovaga sa kvarcnim elektrodama, na koje je naparen tanak sloj ispitivanog metala. Kvarc-kristalna mikrovaga može detektirati formiranje monoslojeva na površini elektrode *in situ* u vakuumu, zraku ili tekućini u realnom vremenu jer omogućuje praćenje smanjenja frekvencije na elektrodi uzrokovane adsorpcijom i rasta frekvencije uzrokovane desorpcijom. Uz pomoć Sauerbray-ove relacije koja govori da je rezonantna frekvencija kristala kvarca proporcionalna masi na elektrodi, omogućeno je određivanje ovisnosti mase o vremenu u kojem je provedeno mjerenje, te se tako dobiva saznanje o sloju koji je vezan na elektrodu.

U ovom radu ispitivana je adsorpcija stearinske kiseline, otopljene u etanolu i vodi, na bakrenu elektrodu. Stearinska kiselina je karboksilna kiselina koja je jedna od ekološki najprihvatljivijih kiselina korištenih u modifikaciji metalne površine. Adsorpcija stearinske kiseline na površinu elektrode najčešće se provodi metodom uranjanja metalne elektrode u odgovarajuću otopinu stearinske kiseline.

2. TEORIJSKI DIO

2.1. Elektrokemijska kvarc-kristalna mikrovaga

Elektrokemijska kvarc-kristalna mikrovaga (EQCM – engl. *Electrochemical quartz crystal microbalance*) dio je obitelji uređaja koji se baziraju na piezoelektričnom rezonatoru čiji odaziv frekvencije ovisi o svojstvima okoliša s kojim je u doticaju, neovisno radi li se o fluidu, površinskom filmu ili o njihovoj kombinaciji.¹ EQCM je vrlo osjetljiv mjerni instrument koji ima sposobnost mjerenja vrlo malih promjena masa na površini elektrode u realnom vremenu.^{2,3} Kvarc kristalna mikrovaga može detektirati promjenu mase u rangu od ng/cm^2 i dovoljno je osjetljiva kako bi detektirala atomske pojedinačne slojeve na površini elektrode, odnosno formiranje monoslojeva atoma na površini elektroda *in situ* u zraku, vakuumu i tekućinama.⁴ U vakuumu služi za praćenje brzine depozicije tankog filma, dok, primjerice, u tekućinama može služiti za određivanje afiniteta vezanja biomolekula, virusa ili polimera na površinu ili pak za istraživanje korozivskih fenomena.⁵ EQCM se koristi i za proučavanje velikog broja površinskih procesa koji se odvijaju na ili u neposrednoj blizini površine elektrode, a najznačajniji od tih procesa su adsorpcija i desorpcija.² Fenomeni koji se mogu proučavati primjenom EQCM-a su brojni, a najčešće se upotrebljava prilikom mjerenja ukupne struje procesa kod elektroda podvrgnutima procesu korozije, praćenja adsorpcije inhibitora korozije, praćenja brzine stvaranja oksidnog filma na pasivnom metalu i slično.¹ Korištenjem EQCM-a može se na osnovi promjene rezonantne frekvencije kristala odrediti masa neke tvari koja, ili se deponira na površinu elektrode ili sudjeluje u nekoj redoks reakciji na površini elektrode. Kako se kvarc kristalnom mikrovagom mogu istovremeno pratiti voltametrijske i nanogravimetrijske karakteristike, EQCM-u se pripisuje naziv elektrokemijska nanogravimetrija.²

2.1.1. Povijesni pregled

U posljednja dva desetljeća dvadesetog stoljeća pojavljuje se velik broj radova baziranih na površinama elektrode modificiranim s tankim filmom, u čijem kontekstu „tanak“ upućuje na film debljine od nekoliko nanometara, odnosno monosloja. Pri tome neophodno je bilo razviti tehniku dovoljne osjetljivosti, koja može provoditi mjerenja u elektrolitu kako bi se kontrolirali procesi putem narinutog potencijala, mjerenja *in situ* te koja može provoditi dinamično mjerenje. Prvo rješenje dala je kvarc-kristalna mikrovaga (QCM) još davne 1950-te, koja je korištena u svrhu procesa depozicije, odnosno taloženja iz plinovite

faze. Koncept QCM temeljio se na korištenju piezoelektričnog kvarcnog rezonatora i iskorištavanju osjetljivosti njegove rezonantne frekvencije na inercijsku masu sustava. No tada se smatralo da će prisutnost tekućine ovlažiti kvarcni kristal i time smanjiti njegovo titranje, ili će oscilaciju toliko oslabiti da će dobiveni rezultati biti nepouzdana. To saznanje nije omelo nekoliko grupa istraživača koji su počeli istraživati utjecaj kapljice tekućine ili filma tekućine na titranje rezonatora, odnosno kristala koji se koristio za depoziciju iz plinske faze. Tim je istraživanjem pokazano da će prisutnost tekućine spriječiti oscilaciju samo nakon neke određene točke. Prva publikacija o istraživanju elektrokemijskih fenomena u elektrolitu objavljena je od strane Kanazawa i Bruckensteina 1985.godine. Ubrzo nakon toga pojavilo se izvješće u kojem se opisuje korištenje kvarcne elektrode u kontaktu s otopinom tijekom procesa depozicije srebra iz otopine elektrolita. Broj radova na temu QCM i EQCM od tada značajno raste.¹ QCM se tradicionalno koristi za proučavanje brzine taloženja i viskoelastičnih svojstava tanke prevlake, ali odnedavno se pojačano koristi kao biosenzor u brojnim neelektrokemijskim sustavima s obzirom na visoku osjetljivost i mogućnost detektiranja reagensa u otopinama vrlo niske koncentracije. Npr., monosloj antitijela u početku može biti formiran na površini elektrode, a antigeni koji se vežu uz ta antitijela mogu se unijeti u otopine. Vezivanje antigena na antitijela na površini rezultirat će promjenom mase koja se može promatrati pomoću QCM-a. EQCM se kao elektroanalitička metoda počela razvijati 1980-ih godina. Samo tri desetljeća kasnije postala je važna tehnika u elektrokemijskom istraživanju. Bitno je spomenuti da kod elektrokemijske kvarc-kristalne mikrovage efekti velikog broja elektrokemijskih parametara kao što su potencijal, gustoća struje, kao i izmjena naboja mogu biti promatrani za vrijeme elektrokemijskih procesa.⁴

2.1.2. Svojstva EQCM

Elektrokemijska kvarc kristalna mikrovaga/nanovaga je vrlo osjetljiv mjerni sustav koji ima sposobnost mjerenja iznimno malih promjena mase na površini elektrode u realnom vremenu. Moderne analitičke vage mogu mjeriti masu s najvećom preciznošću od 10^{-7} g, dok kvarc-kristalna mikrovaga može mjeriti promjene mase od 10^{-9} g pri promjeni frekvencije reda veličine 1Hz. Stoga su dovoljno osjetljive da mogu detektirati formiranje monoslojeva atoma na površini elektroda. Prednost kvarcne vage nad analitičkim vagama je u tome što se kvarcna vaga može koristiti i u svemiru jer je neovisna o sili gravitacije; ona isključivo mjeri masu tvari koje su povezane na površinu elektrode.² Zanimljivo je kako ova metoda donosi univerzalnu detekciju. Negativna strana koju donosi univerzalna detekcija je manjak

selektivnosti. Zbog problema selektivnosti, nemoguće je prepoznati razliku između velike promjene masa zbog taloženja velike količine tvari manje mase i male promjene mase tijekom taloženja male količine tvari veće mase, odnosno teže tvari. Za mjerenje EQCM nisu potrebna posebna otapala niti indikatori kao što je to potrebno kod spektroskopskih metoda, a nije potrebna ni prisutnost naboja. Brojni parametri poput viskoelastičnosti, gustoće otopine, viskoznosti, temperature i razlika akustične impedancije između rezonatora i površinskog filma utječu na mjerenje. Pitanje gustoće i viskoznosti fluida rješava se korištenjem referentnog rezonatora koji se uroni u ispitivanu otopinu tako da razlika u rezonantnoj frekvenciji kristala kompenzira varijacije u gustoći i viskoznosti fluida.¹

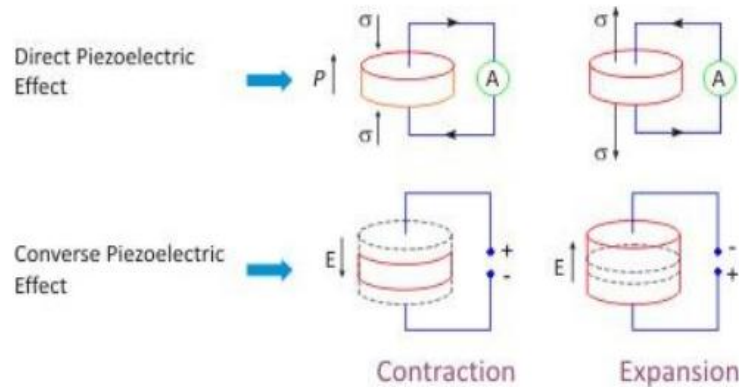
2.1.3. Princip rada EQCM

EQCM pripada skupini uređaja čiji se rad temelji na piezoelektričnom rezonatoru čiji odaziv frekvencije ovisi o svojstvima okoliša s kojim je u kontaktu. Pojava stvaranja električnog naboja na površini posebno odrezanog kristala (čvrsti dielektrik-izolator) koji je deformiran električnom vanjskom silom naziva se piezoelektričnim efektom. Braća Jacques i Pierre Curie su 1880. demonstrirali prvi piezoelektrični efekt kao sposobnost nekih materijala (osobito kristala), da generiraju električni potencijal kao odgovor na primijenjeno mehaničko naprezanje. S druge strane, mehanička deformacija nastaje kada se primjenjuje električno polje. Taj efekt je zapažen u kristalu kvarca. Samo 20 od ukupno 32 kristalografske klase pokazuje piezoelektrični fenomen, a od njih je manjina pogodna za praktičnu primjenu. Postoje dva kriterija koja piezoelektrični materijal mora zadovoljiti:

1. Tvar ili postoji u prirodi ili se umjetno proizvede kao monokristal s dovoljno velikim udjelom monokristala bez grešaka ili polikristala piezoelektrične strukture.
2. Tvar mora posjedovati izvrsna piezoelektrična svojstva, nizak unutarnji koeficijent gubitka trenja i stabilnost pri visokim temperaturama.⁵

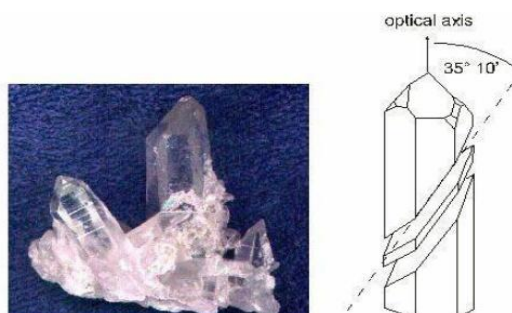
Djelovanje EQCM temelji se na efektu obrnutog piezoelektričnog efekta: primjenom električnog potencijala duž kristala inducira se odgovarajuće mehaničko posmično naprezanje koje je proporcionalno primijenjenom potencijalu. Kao posljedica javlja se raspodjela naboja

u kristalu dielektrika pa se pozitivni ioni pomiču u jednu stranu, a negativni u drugu. Tako unutar dielektrika nastaju dipoli, odnosno kristal (dielektrik) postaje električni polariziran. Preraspodjela naboja dovodi do širenja ili stezanja elementarnih kristalnih rešetki te ukupnu mehaničku deformaciju kristala koja je elastična.²



Slika 1. Prikaz piezoelektičnog efekta i obrnutog piezoelektičnog efekta²

Mehaničko naprezanje koje se javlja unutar kristala kvarca izaziva vibracije koje ovise o načinu rezanja kristala i o njegovoj debljini. Kvarcni kristali korišteni za EQCM su najčešće tzv. AT- rezani kristali (slika 2.). Orijentacija rezova u kristalu utječe na frekvencijsku stabilnost, termičke karakteristike i starenje kristala. AT-rez odgovara debljini kvarca od cca 1,661mm te rasponu frekvencije od 0,5 do 300 Hz.¹ Orijentacija je pod kutom od 35° 15' od z-osi. Prednost AT reza je ta da ima gotovo nulti pomak rezonantne frekvencije s promjenom temperature u okolini sobne temperature.⁵



Slika 2. Kvarc kristal i AT-rez.⁶

Budući da kristal kvarca oscilira na specifičnoj frekvenciji kada se uroni u tekućinu i da metalni film s obje strane dobro prijanja za kristal kvarca, može se pretpostaviti da su akustična svojstva filma identična svojstvima kvarca, odnosno da će se frekvencije metala i

kristala podudarati. Kada je osnovna ili rezonantna frekvencija kristala jednaka frekvenciji izazvanih oscilacija, uspostavljeno je ravnotežno stanje sustava. Ukoliko na radnoj elektrodi dolazi do promjene mase, rezultat će promjenom frekvencije oscilacije kvarca. Tako je omogućeno praćenje promjene mase na površini elektrode koja ga pokriva iz promjene frekvencije titranja kvarcnog kristala. Uz pretpostavke da se može zanemariti utjecaj tekućine, budući da se svojstva tekućine ne mijenjaju tijekom vođenja eksperimenta, da su gustoća i modul smicanja filma i kristala kvarca isti i da je film homogene gustoće i debljine te pokriva cijelo akustički aktivno područje kristala, Sauerbrey je 1959. godine pokazao da je promjena rezonantne frekvencije (Δf) kristala kvarca proporcionalna promjeni mase radne elektrode (Δm) prema jednadžbi (1).²

$$\Delta f = -C_f \Delta m \quad (1)$$

Sauerbrey-eva konstanta C_f dana je jednadžbom (2)

$$C_f = \frac{2 f_0^2}{A \sqrt{\mu_q \rho_q}} \quad (2)$$

gdje je f_0 rezonantna frekvencija, ρ_q gustoća kvarca, μ_q modul smicanja kristala kvarca i A površina kristala.

Godinama su se ove relacije koristile za praćenje depozicije iz zraka, a tek su 80-ih godina prošlog stoljeća korištene za istraživanje elektrokemijskih fenomena u otopini. Prisutnost tekućine uvodi novi sloj u postojeći sustav što rezultira pomakom u baznoj frekvenciji za iznos koji odgovara masi viskozno vezanog sloja tekućine. Ovaj problem uzeli su u obzir ponajprije Kanazawa i Gordon postavivši jednadžbu (3) koja pokazuje promjenu frekvencije zbog prisutnosti tekućine :

$$\Delta f = - \frac{2 f_0^2}{\sqrt{\mu_q \rho_q}} \left[\frac{\rho_L \eta_L}{4 \pi f_0} \right]^{1/2} \quad (3)$$

te jednadžbu (4) koja pokazuje efektivno vezanje tekućine opisano slojem tekućine čija je debljina:

$$x_L = \left(\frac{\eta_L}{\pi \rho_L f_0} \right)^{1/2} = \left(\frac{2 v_L}{\omega} \right)^{1/2} \quad (4)$$

gdje je η_L viskoznost tekućine, $v_L = \eta_L / \rho_L$ kinetička viskoznost i $\omega = 2\pi f_0$ kutna brzina.¹

2.1.4. Kvarc-kristalne elektrode

Kao piezoelektrični materijal u radnim elektrodama EQCM koristi se kristal kvarca, SiO₂. Radna elektroda je u obliku tankog metalnog filma (~300nm) naparena s obje strane na kristal kvarca. Glavna pretpostavka za njeno korištenje je da metalni film dobro prijanja za kristal kvarca, odnosno da oscilira kao i sama površina kvarca. Zbog toga što im se frekvencije podudaraju, promjenom frekvencije kristala kvarca, može se pratiti promjena mase na površini elektrode. Metali koji su najčešće napareni na kristal kvarca su bakar, nikal i nehrđajući čelik.^{2,4}

2.1.4.1. Bakar

Čovjek je počeo koristiti bakar već prije 10000 godina. Karakteristične je svijetlocrvene boje, relativno je mekan, ali vrlo žilav i rastezljiv. Bakar se upotrebljava ponajviše zbog izuzetno dobre toplinske i električne vodljivosti, otpornosti na koroziju i dobrih mehaničkih svojstava. Bakar ne korodira uz razvijanje vodika, no moguće je brzo otapanje u oksidirajućem mediju ili uz stvaranje kompleksa.⁷ U vlažnoj atmosferi, vodi i tlu prekriva se zelenkastim i plavkastim slojem produkata korozije, poznatom pod nazivom patina. Korodira u klorovodičnoj i sumpornoj kiselini, a ponajviše u koncentriranoj dušičnoj kiselini. Zbog svog dobrog prijanjanja na površinu kristala kvarca, bakar je često naparen na kristal kvarca gdje zauzima ulogu aktivne površine.

2.2. Pristupi modifikacije površine

Govoreći ugrubo, dva su postojeća pristupa modifikacije površine organskim molekulama. Prvi je vezanje samoorganizirajućih monoslojeva (SAM-ova), a drugi depozicija

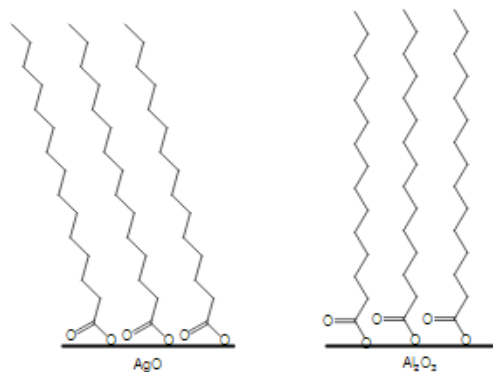
polimernih ili multi-slojeva. Svaki od tih pristupa sa sobom nosi određene prednosti i nedostatke. Monoslojevi obično omogućuju bolju kontrolu nad načinom vezanja i slaganja molekula, ali pokazuju manji stupanj kemijske i mehaničke otpornosti.⁸

2.2.1. Samoorganizirajući monoslojevi

Samoorganizirajući monoslojevi ili SAM-ovi (engl. *Self assembled monolayers*) uređene su molekularne organizacije formirane kemisorpcijom aktivnih površinskih tvari (organskih tvari) na čvrstu površinu.^{8,9}

Istraživanje SAM-ova značajno se povećalo posljednjih 25 godina. Godine 1946. William Albert Zisman je objavio pripremu monomolekularnih slojeva adsorpcijom površinski aktivne tvari na čistu metalnu površinu. Tada potencijal samoorganizacije nije prepoznat i nije pridobio veći interes. To se promijenilo nakon što su Nuzzo i Allara pokazali da se SAM-ovi alkantiola na zlatu mogu pripremiti adsorpcijom di-n-alkil disulfida iz razrijeđene otopine.⁹ Ta dva znanstvenika pokazala su da se na relativno inertnoj površini zlata mogu dobiti dobro uređene i pravilno orijentirane bifunkcionalne organske molekule. SAM-ovi omogućuju primjenu dobro organiziranih struktura na metalnoj površini i time zauzimaju važno mjesto u tehnološkim područjima kao što su podmazivanje, korozija, kataliza i optika, dio biomedicine i umjetnih enzima. Velik interes za SAM-ovima u području biomedicine javlja se zbog njihove uspješne uporabe u konstrukciji monoslojeva na nanostrukturnim metalima ili metalnim oksidima, tzv. trodimenzionalnih SAM-ova. Interes za karboksilnim kiselinama kao površinski aktivnim tvarima javlja se zbog njihove uporabe kao maziva, katalizatora te materijala koji poboljšava korozijsku otpornost, ali i zbog najmanje štetnog utjecaja na okoliš u odnosu na druge površinski aktivne tvari¹⁰. Za razliku od tiola, karboksilne kiseline mogu se vezati na oksidom prekrivene metalne površine zbog čega se sve više istražuju.

Allara i Nuzzo¹¹, te Ogawa¹² i suradnici istraživali su adsorpciju n-karboksilne kiseline na aluminijsku oksidu. Schlotter i suradnici¹³ istraživali su adsorpciju n-karboksilne kiseline na aluminijsku oksidu. Nadalje, Tao i suradnici¹⁴ su pokazali da kemisorpcija na amorfnim površinama metalnih oksida karboksilnih kiselina nije jedinstvena. Utvrđeno je da se na površinu AgO vežu gotovo simetrično dva karboksilna atoma kisika, dok se na površinama CuO i Al₂O₃ vežu gotovo asimetrično s kutom nagiba blizu nule.⁹



Slika 3. Shematski prikaz monosloja masnih kiselina na površini AgO i Al₂O₃¹⁰

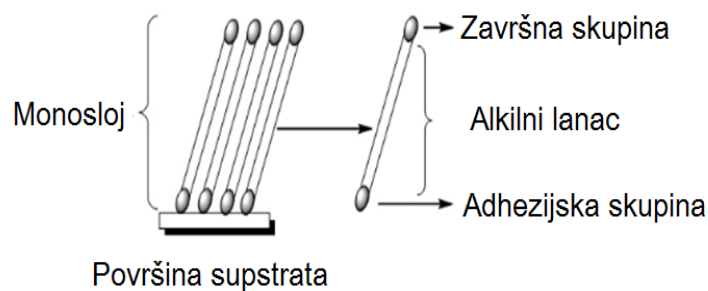
Za što bolje razumijevanje SAM-ova, valja spomenuti njihove karakteristike:

- SAM-ovi se mogu formirati na grubim i nepravilnim površinama jednako kao i na glatkim površinama, ali i na teško dostupnim površinama,
- oštećeni monoslojevi mogu se regenerirati *in situ*, ako su prisutne molekule adsorbata u njegovoj okolini,
- na svojstva SAM-ova se može utjecati promjenom komponenta molekula koje ga čine
- kako komponente SAM-ova tvore monoslojeve, mala količina adsorbata može prekriti velike površine.

Nedostatak SAM-ova proizlazi iz njihove termičke, mehaničke i oksidacijske nestabilnosti.¹⁵

2.2.2. Struktura i način vezanja SAM-ova

SAM-ovi su općenito organski spojevi koji se sastoje od tri glavne karakteristične grupe, odnosno skupine. Grupa glave ili adhezijska skupina sa specifičnim afinitetom za površinu metala, funkcionalna je skupina koja se kemisorpcijom veže na površinu i odgovorna je za adheziju supstrata, drugu grupu čini alifatski lanac čija duljina zbog elektrostatskih interakcija utječe na proces samoorganizacije i uređenosti slojeva, a treća grupa repa ili završna skupina je izložena na vrhu sloja pa se njome mogu kontrolirati fizikalna i kemijska svojstva modificirane površine.^{9,16}



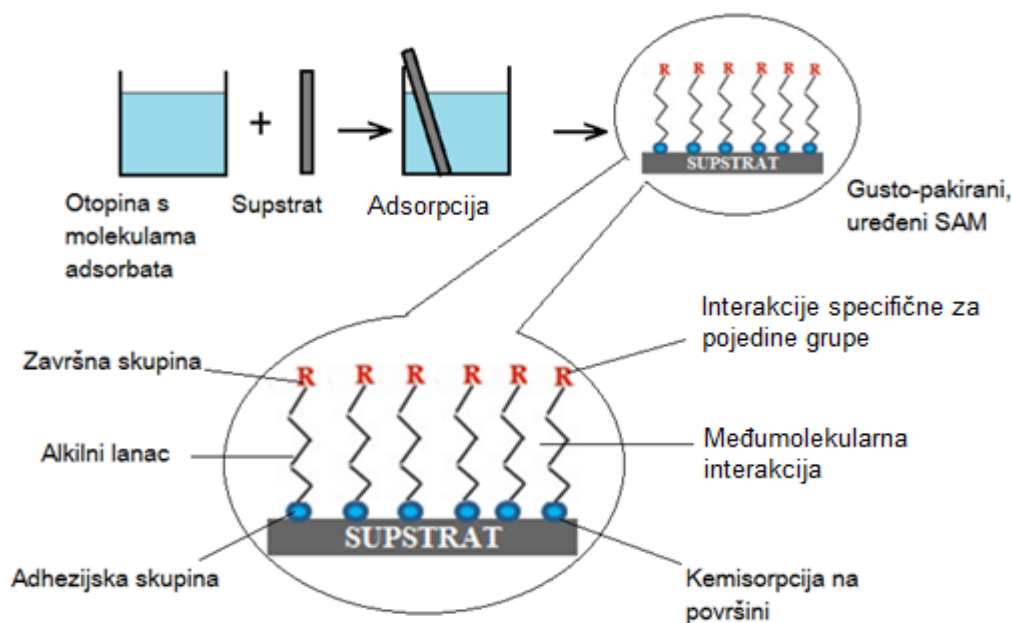
Slika 4. Prikaz osnovnih građevnih jedinica samoorganizirajućih slojeva¹⁰

Formiranje, odnosno adsorpcija SAM-ova se može opisati pomoću dva koraka:

1. brza adsorpcija u početku koja završava nakon nekoliko sekundi ili minuta
2. spora reorganizacija dok se ne stvori stabilan i uređen film⁸

Proces samoorganizacije je spontan i započinje uranjanjem pogodnog supstrata u otopinu koja sadrži molekule adsorbata, a potom slijedi adsorpcija i samoorganizirano formiranje visoko uređenih molekularnih monoslojeva koji rezultira gustom i stabilnom strukturom. Za tvorbu mono ili multi slojeva obično se koriste molekule koje sadrže alkilni lanac te 1 ili 2 funkcionalne skupine. Intermolekularne van der Waalove sile između alkilnih lanaca molekula zaslužne su za postizanje uređene, usko pakirane strukture monosloja. Funkcionalna skupina glave zaslužna je za jaku metal-molekula interakciju koja je posljedica kemisorpcije. Funkcionalna skupina repa određuje kemijska i fizikalna svojstva modificirane površine, a obično se bira ciljano.¹⁷

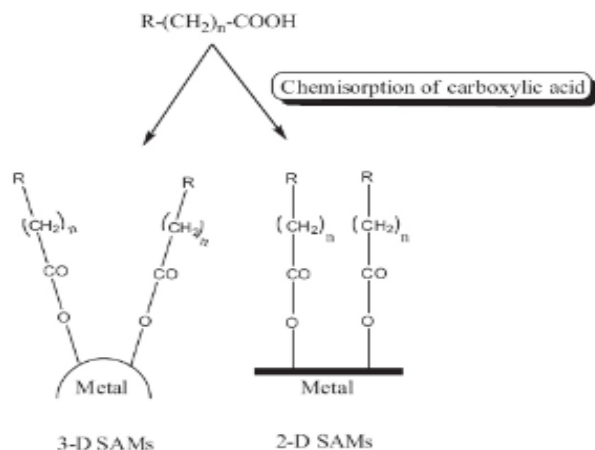
Postoji više metoda formiranja samoorganizirajućih monoslojeva organskih kiselina. Jedna od najčešće korištenih metoda je uranjanje metala, metalnog oksida ili pak legure u otopinu organske kiseline. Također, vrlo je često izlaganje supstrata parama organske kiseline, formiranjem samoorganizirajućih monoslojeva elektrokemijskom depozicijom ili prskanjem.



Slika 5. Formiranje SAM-ova metodom uranjanja u otopinu surfaktanta i prikaz njegove strukture⁹

2.2.3. SAM-ovi karboksilnih kiselina

SAM-ovi karboksilnih kiselina ubrajaju se u najstarije istraživane samoorganizirajuće sustave. Uočeno je kako dugolančane alifatske karboksilne kiseline formiraju usko pakirane i visokoorganizirane monoslojeve. Kao što je već prije navedeno, zanimanje za njih imali su brojni znanstvenici, a prvi koji su ih proučavali su Allara i Nuzzo¹¹ te Tao i suradnici¹⁴. U svim je slučajevima došlo do kiselobaznih reakcija čija je pokretačka sila formiranje površinskih soli između karboksilnog aniona i površinskog metalnog kationa.⁹ Nastale veze obično nisu jake te tvore monodentatne ili bidentatne monoslojeve koji su izuzetno nestabilni u vodenom mediju. Budući da je oslobađanje vode potaknuto visokim temperaturama ili pak vakuumom, stvrdnjavanjem ili taljenjem dolazi do formiranja puno stabilnijih SAM-ova.⁸



Slika 6. Prikaz kemisorpcije karboksline kiseline na površinu¹⁰

Dobro uređeni SAM-ovi ne formiraju se samo na plemenitim metalima, nego se mogu formirati i na brojnim drugim supstratima, pokrivaju širok raspon metala, oksidnih i poluvodičkih površina, pa su stoga iznimno kvalitetna metoda površinske modifikacije.¹⁰

2.2.3.1. Stearinska kiselina

Stearinska kiselina, poznata i pod nazivom oktadekanska kiselina prema IUPAC-u, viša je zasićena masna kiselina sastavljena od dugih lanaca 18 ugljikovih atoma, kemijske formule $C_{17}H_{35}CO_2H$.¹⁸ U prirodi je često prisutna u kombinaciji sa životinjskim ili biljnim mastima.¹⁹ Stearinska kiselina je bijeli zrnati prah masna opipa, netopljiv u vodi, ali topljiv u organskim otapalima, ponajviše u alkil acetatima, alkoholima i fenolima. Budući da je topivost u vodi izuzetno mala, pri 20 °C iznosi 0,003 g/L. Talište stearinske kiseline je oko 69,3 °C pri atmosferskom tlaku, a vrelište je na 361°C. Primjena stearinske kiseline temelji se na njenom bifunkcionalnom karakteru. Njena hidrofila (polarna) glava topiva je u vodi, a njen hidrofobni (nepolarni) rep nije topiv u vodi, ali je topiv u organskim otapalima.

Stearinska kiselina



Slika 7. Prikaz bifunkcionalnog karaktera stearinske kiseline¹⁷

Stearinska kiselina koristi se u proizvodnji deterdženata, sapuna i kozmetike poput pjena za brijanje i šampona. Izravno se iz stearinske kiseline ne mogu dobiti sapuni, već se oni dobiju indirektno saponifikacijom triglicerida koji se sastoje od estera stearinske kiseline. Stearinska kiselina koristi se isto tako i za proizvodnju olovnih baterija, svijeća, u prehrambenoj industriji, ali i kao zaštitni premaz metalnog praha u pirotehnici. Stearati soli cinka, cinka kadmija, olova i kalcija koriste se za omekšavanje PVC-a.¹⁸

3. EKSPERIMENTALNI DIO

U ovom radu ispitivana je adsorpcija stearinske kiseline iz etanola i vode na bakrenu EQCM elektrodu postupkom uranjanja.

3.1. Priprema odgovarajućih otopina stearinske kiseline

Ispitivanja su provedena korištenjem otopina stearinske kiseline različitih koncentracija. Kako je topivost stearinske kiseline u vodi vrlo malena, korištena je 2 mM vodena otopina natrijevog hidroksida (NaOH) do pH ~11.

Tablica 1. Prikaz dodanih masa stearinske kiseline za pripremu otopina određenih koncentracija u vodi i etanolu

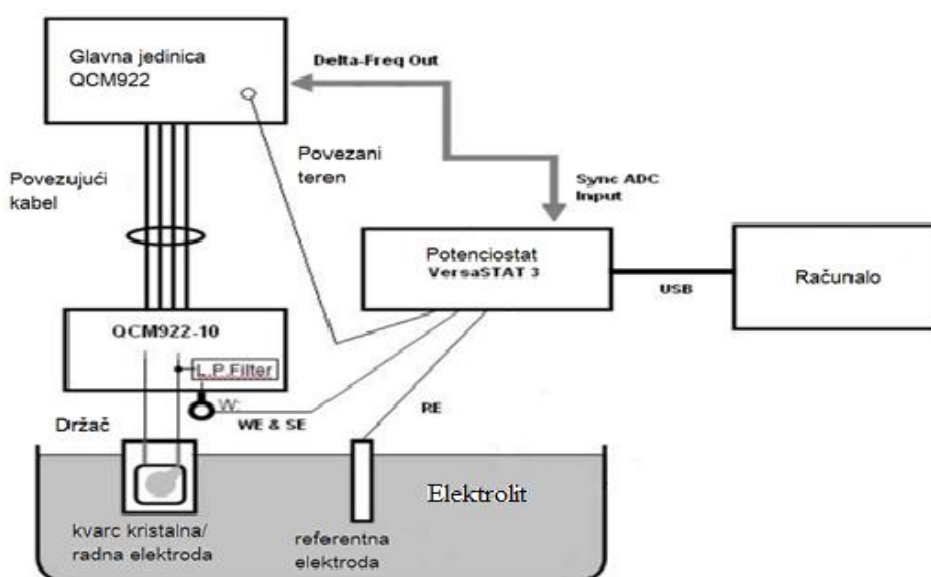
Množinska koncentracija stearinske kiseline (mol/L)	Volumen etanol (mL)	Masa stearinske kiseline (g)
10^{-2}	100	0,2845
10^{-3}	100	0,0285
10^{-4}	100	0,0028
	Volumen vode (mL)	
$5 \cdot 10^{-4}$	100	0,0142
10^{-4}	100	0,0028

Potrebno je napomenuti da iako je u vodenoj otopini stearinske kiseline dodana mala količina otopine NaOH, stearinska kiselina se nije uspjela u potpunosti otopiti i otopina je bila mutna, a na površini su bili vidljivi kristali neotopljene stearinske kiseline. U etanolnoj otopini stearinske kiseline koncentracije 10^{-2} mol/L nakon nekog vremena na površini su se pojavili kristali stearinske kiseline.

3.2. Provedba eksperimenta

3.2.1. Aparatura

Elektrokemijska mjerenja provedena su na mjernom sustavu EQCM prikazanom na slici 8. Aparatura se sastoji od elektrokemijske ćelije s radnom kvarcnom elektrodom (kvarc-kristalni rezonator), koja je povezana na oscilator. On je povezan na kvarcnu vagu koja je povezana na potenciostat.



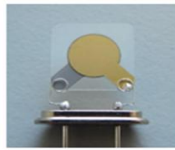
Slika 8. Shematski prikaz mjernog sustava⁵

Mjerni se sustav sastoji od :

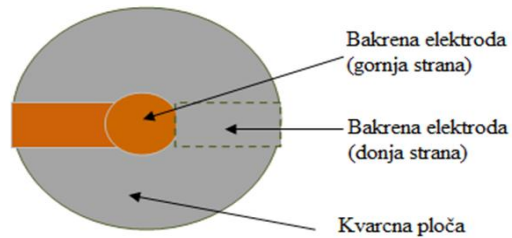
- elektrokemijske kvarc kristalne mikrovage, model QCM922,
- potenciostata/galvanostata, model BioLogic SP-300, te
- računalnog programa EC-Lab V10.32 za prikupljanje i procesiranje podataka.

Tijekom izvođenja ovog eksperimenta korišten je dvoelektrodni sustav koji se sastoji od radne elektrode ispitivanog materijala, u ovom slučaju bakra, te referentne elektrode od platine.

Radna elektroda korištena u ovom eksperimentu je zapravo tanka pločica AT kristala kvarca. Na kristal kvarca je naparen tanki sloj titana na koji je nanesen sloj bakra. Radna površina korištene radne elektrode je $0,198 \text{ cm}^2$. Prikaz takve elektrode je na slikama 9 i 10.



Slika 9. Bakrena elektroda

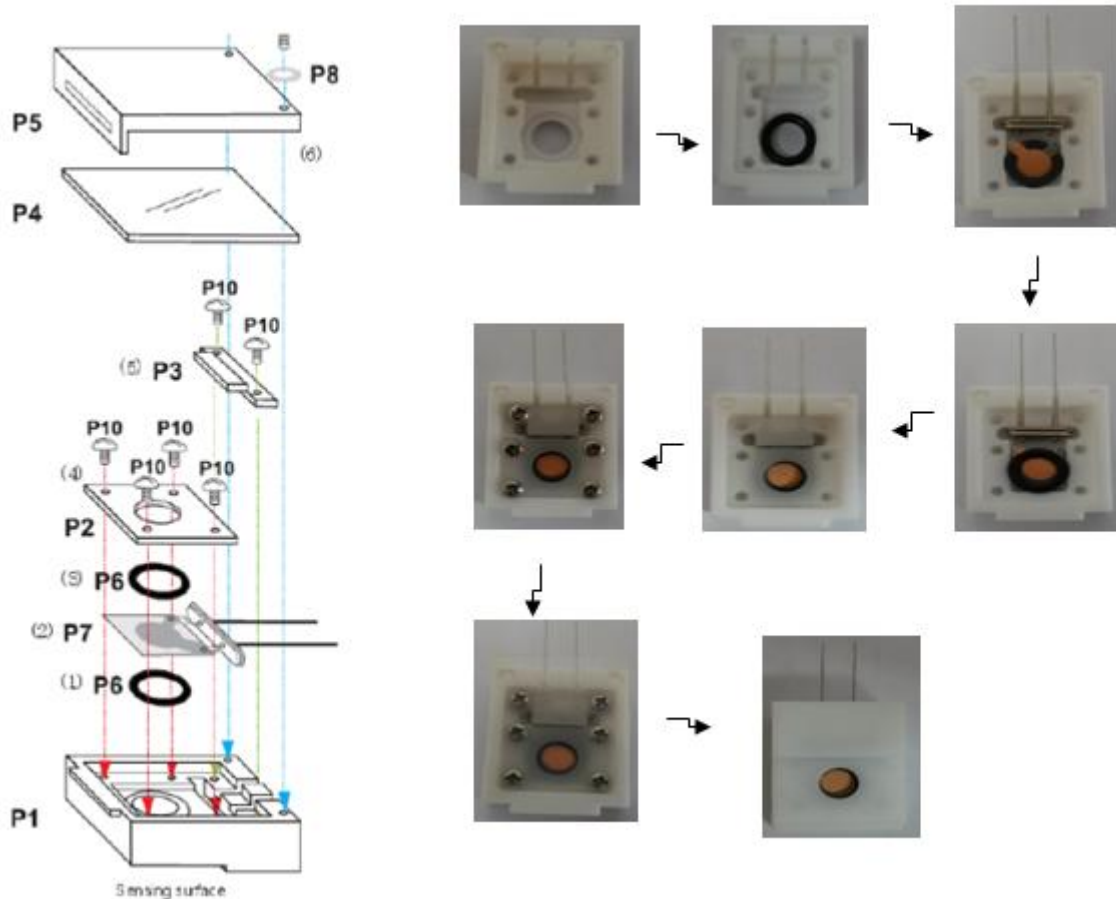


Slika 10. Shematski prikaz bakrene elektrode

3.2.2. Mjerni postupak

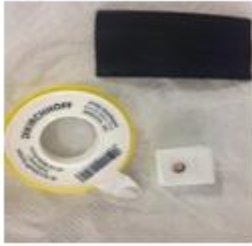
Prije samog spajanja radne ćelije, bakrena elektroda je stavljena u čašu u kojoj se nalazio etanol i stavljena je na desetak sekundi u ultrazvučnu kupelj. Ultrazvučna kupelj koristi se kako bi se nečistoće lakše uklonile s površine elektrode. Elektrode nisu polirane te se može pretpostaviti da je na njima bio prisutan tanki sloj oksida nastao na zraku.

Nakon što je elektroda očišćena, spojena je radna ćelija kao što je prikazano na slici 11.



Slika 11. Shematski i stvarni prikaz spajanja radne ćelije

Kada je ćelija spojena samo je središnje kružno područje elektrode izloženo elektrolitu. Iako tijekom izvođenja eksperimenta obje strane kristala kvarca mogu biti izložene elektrolitu, samo je jedna strana izložena kada se kristal spoji u radnu ćeliju. Bakrena elektroda trebala je biti dobro zaštićena od prodora elektrolita u ćeliju, no prilikom dugotrajnog mjerenja s otopinom stearinske kiseline u etanolu do prodora je ipak došlo. Radi dodatne zaštite, cijela je radna ćelija obložena vrpcom politetrafluoretilena (PTFE), a zatim stavljena u termoplastični materijal poznat pod trgovačkim nazivom „Termobužir“, koji se pod utjecajem topline pritisknuo uz površinu radne elektrode. Tako je onemogućen prodor elektrolita unutar radne ćelije.

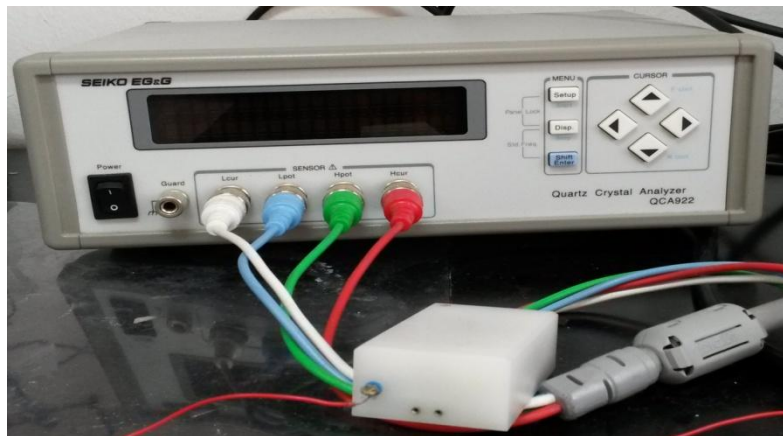


Slika 12. PTFE i „Termobužir“



Slika 13. „Termobužir“ na radnoj ćeliji

Promjene frekvencije prate se na računalu i na sučelju mikrovage prikazane na slici 14.



Slika 14. Prikaz EQCM

3.2.3. Izvedba mjerenja

Elektroda od platine je prije mjerenja isprana destiliranom vodom i odmašćena etanolom. Nakon što je radna elektroda očišćena od mogućeg sloja nečistoća u ultrazvučnoj kupelji i sastavljena u radnu ćeliju te obložena PTFE-om i „Termobužinom“, stavljena je u staklenu posudicu od 80 mL zajedno s referentnom elektrodom od platine. Potom se uključila kvarc-kristalna mikrovaga i potencijostat/galvanostat. Za praćenje eksperimenta na QCM-922 i unos potrebnih parametara koristi se program ECLab V10.32

Nakon što su svi podaci unijeti, u čašu s elektrodama je unijeta otopina elektrolita. Bitno je napomenuti kako se prije svakog mjerenja na kvarc kristalnoj mikrovagi zabilježi osnovna frekvencija Δf za $t=0$ s. Mjerenja se za svaku otopinu različite koncentracije

ponavljaju najmanje tri puta kako bi se dobio uvid u reproducibilnost primijenjene metode. Tijekom mjerenja praćene su vrijednosti promjena frekvencije s vremenom. Iz dostupnih radova je određeno kako za 9 MHz kristal, promjena frekvencije od 1 Hz odgovara promjeni mase od $5,682 \text{ ng cm}^{-2}$, odnosno $1,068 \text{ ng}$.²⁰ Na taj su način primjenom Sauerbray-ove relacije dobivene vrijednosti promjene mase u vremenu.

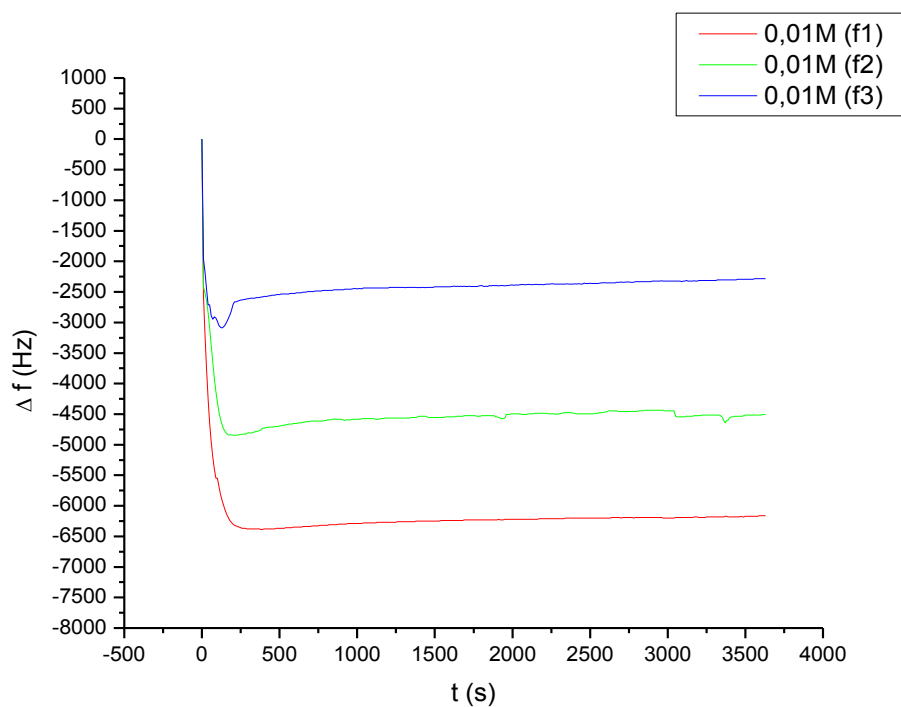
4. REZULTATI

Adsorpcija otopina stearinske kiseline u vodi i etanolu provodila se u trajanju od jedan sat i prikazana je grafički.

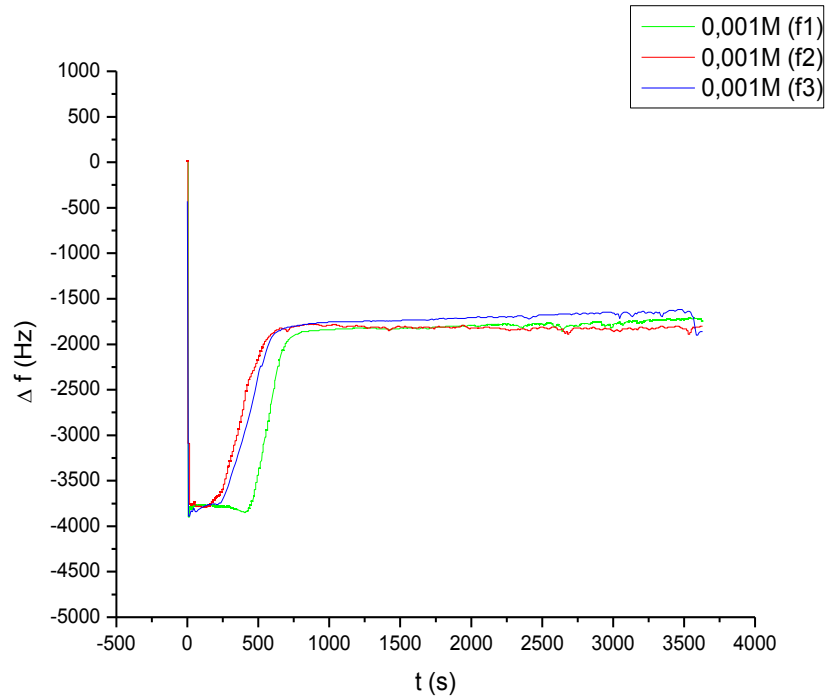
4.1. Praćenje adsorpcije stearinske na kvarcnu elektrodu: ovisnost $\Delta f - t$

4.1.1. Adsorpcija iz etanola ($\Delta f - t$)

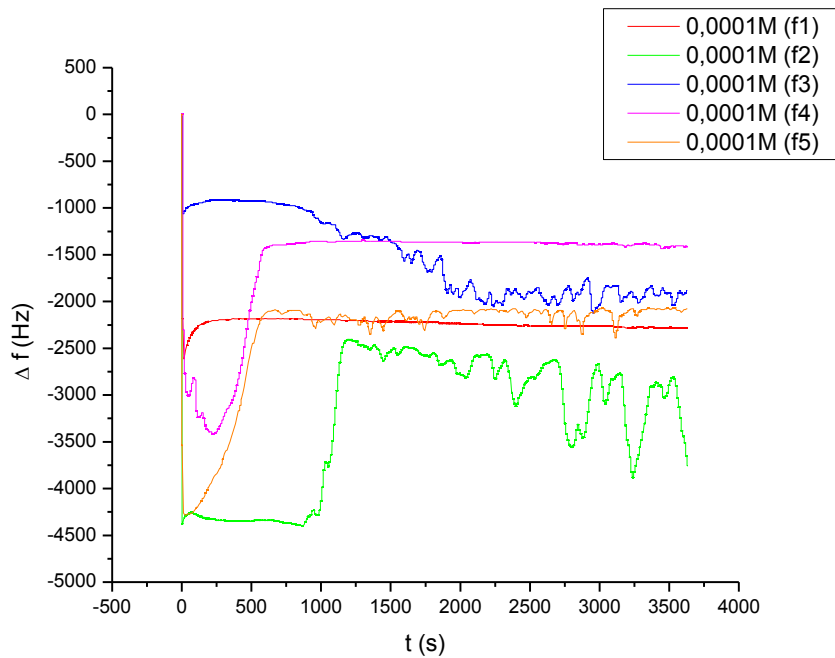
Na slikama 16., 17. i 18. prikazana je ovisnosti promjene frekvencije o vremenu stearinske otopine u etanolu koncentracije 10^{-2} , 10^{-3} , i 10^{-4} M. Mjerenje je provođeno u trajanju od 1h. Na slici 19. prikazana je i ovisnost otpora o vremenu adsorpcije stearinske kiseline iz etanolne otopine koncentracija 10^{-2} , 10^{-3} i 10^{-4} M.



Slika 16. Ovisnost $\Delta f - t$ prilikom adsorpcije stearinske kiseline iz etanolne otopine koncentracije 10^{-2} M (tri mjerenja)



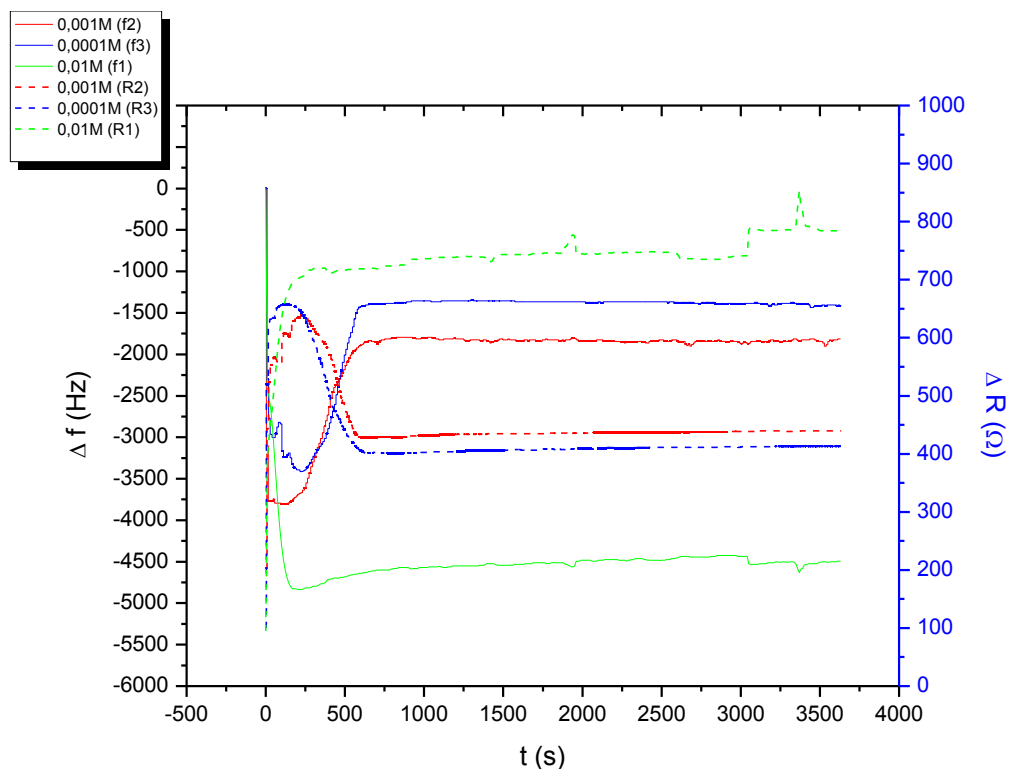
Slika 17. Ovisnost Δf - t prilikom adsorpcije stearinske kiseline iz etanolne otopine koncentracije 10^{-3}M (tri mjerenja)



Slika 18. Ovisnost Δf - t prilikom adsorpcije stearinske kiseline iz etanolne otopine koncentracije 10^{-4}M (tri mjerenja)

Tablica 2. Prikaz promjena u frekvenciji prilikom adsorpcije

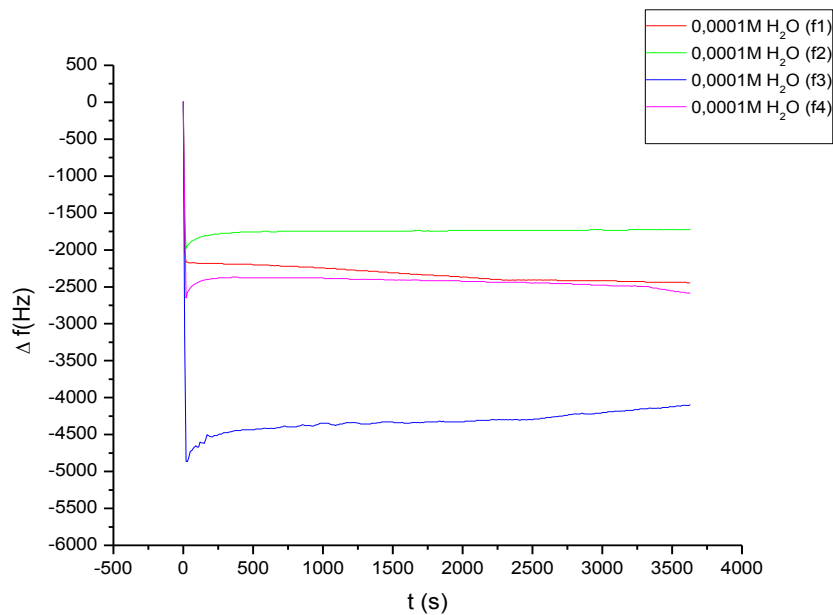
Koncentracija stearinske kiseline (mol/L)	Maksimalna promjena frekvencije (Hz)	Promjena u frekvenciji prilikom desorpcije/reorganizacije (Hz)
10^{-2}	3000, 4750, 6400	500, 250, 100
10^{-3}	3750	1850
10^{-4}	4400, 3400, 4400, 2500	1900, 2100, 2150, 250



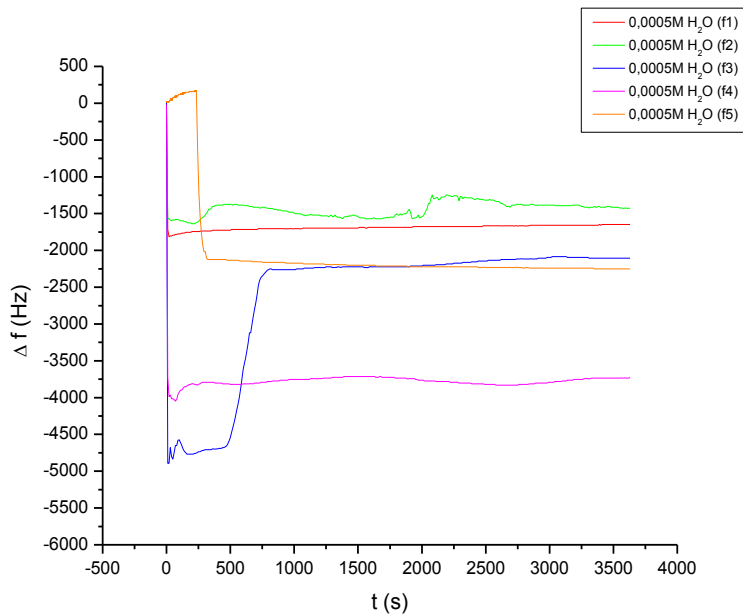
Slika 19. Grafički prikaz promjene frekvencije i otpora s vremenom adsorpcije stearinske kiseline iz etanolne otopine koncentracija 10^{-2} , 10^{-3} i 10^{-4} M

4.1.2. Adsorpcija iz vode ($\Delta f - t$)

Na slikama 20. i 21. prikazana je ovisnost promjene frekvencije o vremenu adsorpcije stearinske otopine iz vodenih otopina koncentracije 5×10^{-4} i 10^{-4} M. Mjerenje je provedeno u trajanju od 1h. Na slici 22. prikazana je i ovisnost otpora o vremenu 10^{-4} M vodene otopine stearinske kiseline.



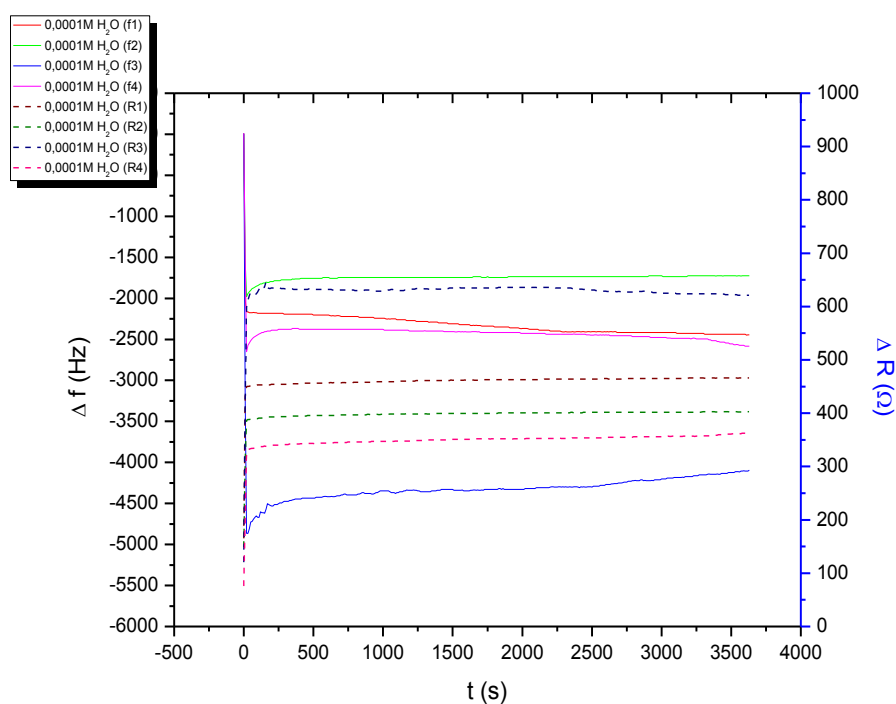
Slika 20. Ovisnost $\Delta f - t$ prilikom adsorpcije stearinske kiseline iz vodene otopine koncentracije 10^{-4}M (tri mjerenja)



Slika 21. Ovisnost $\Delta f - t$ prilikom adsorpcije stearinske kiseline iz vodene otopine koncentracije $5 \times 10^{-4} \text{M}$ (tri mjerenja)

Tablica 3. Prikaz promjena u frekvenciji prilikom adsorpcije i desorpcije

Koncentracija stearinske kiseline (mol/L)	Maksimalna promjena frekvencije (Hz)	Promjena u frekvenciji prilikom desorpcije/reorganizacije (Hz)
10^{-4}	1900, 2750, 2750, 4800	250, -, 240, 800
$5 * 10^{-4}$	1600, 1800, 4100, 4900	250, 200, 250, 2650



Slika 22. Grafički prikaz promjene frekvencije i otpora s vremenom adsorpcije stearinske kiseline iz vodene otopine koncentracije 10^{-4} mol/L.

4.2. Ovisnost $\Delta m-t$

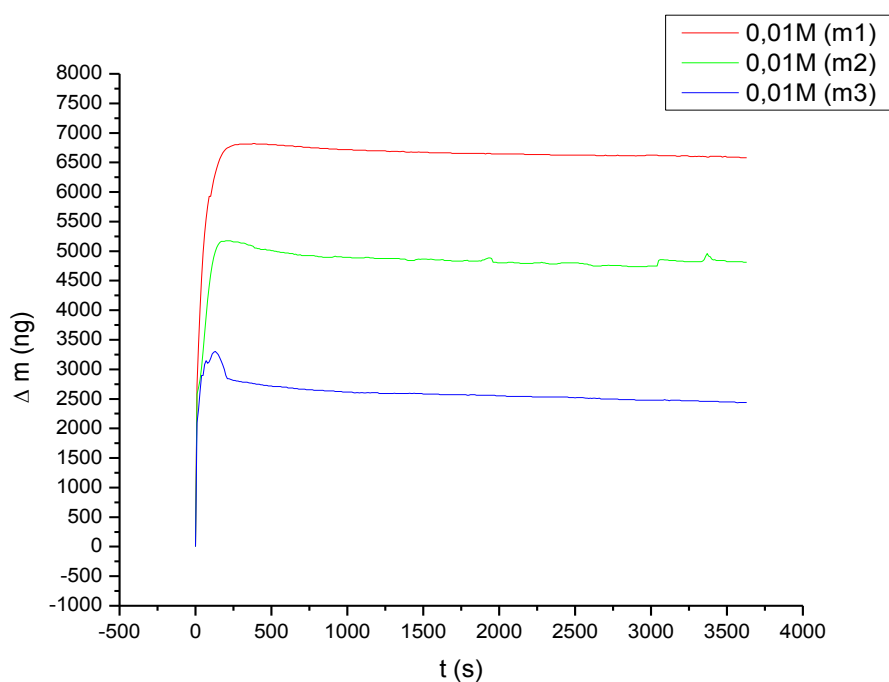
Za kvarcne elektrode nominalne frekvencije 9 MHz, korištene u ovom radu, promjena frekvencije za 1 Hz odgovara promjeni mase od 1,068 ng ili 5,682 ng/cm². Kako je prije spomenuto, Sauerbrey je pokazao kako je promjena rezonantne frekvencije (Δf) kristala kvarca proporcionalna promjeni mase radne elektrode (Δm) prema jednadžbi:

$$\Delta f = -C_f \Delta m \quad (1)$$

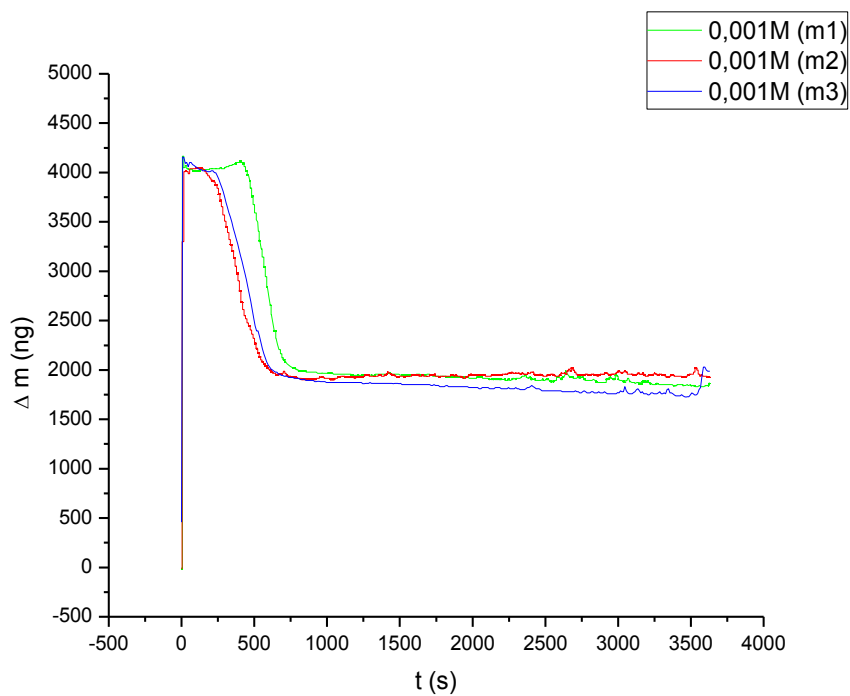
Prema tome je vrijednosti konstante $C_f = 0,936329588 \text{ Hz/ng}^{-1}$. Iz te vrijednosti se uvrštavanjem u Sauerbrey-ovu jednadžbu i s dobivenim vrijednostima promjene frekvencije Δf , izračunava promjena mase Δm .

4.2.1. Izračun ovisnosti $\Delta m-t$ za proces adsorpcije stearinske kiseline iz etanola

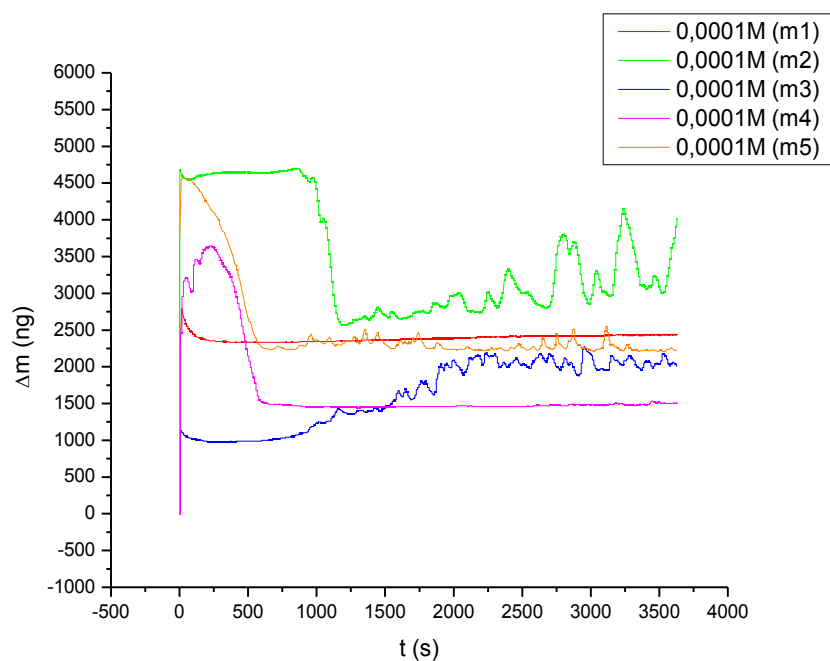
Na slikama 22., 23. i 24. prikazana je ovisnost promjene mase o vremenu adsorpcije stearinske otopine u etanolu koncentracije 10^{-2} , 10^{-3} i 10^{-4} M.



Slika 23. Grafički prikaz ovisnosti $\Delta m-t$ prilikom adsorpcije stearinske kiseline iz otopine koncentracije 10^{-2} M u etanolu



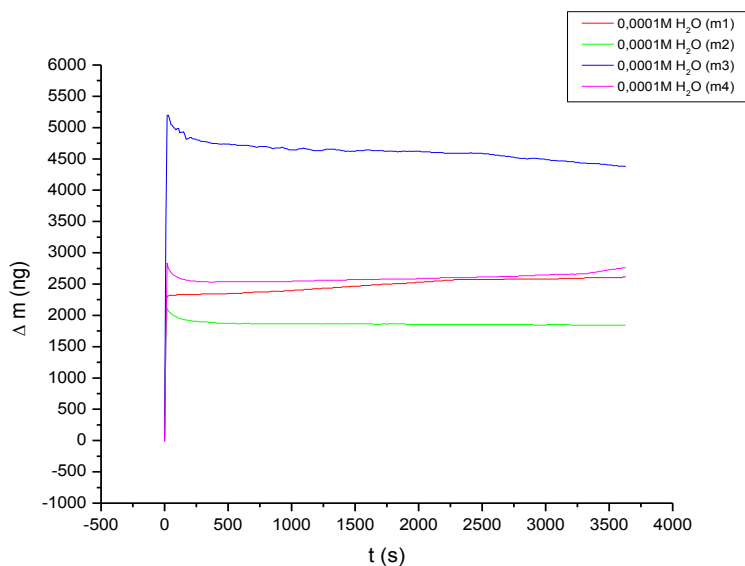
Slika 24. Grafički prikaz ovisnosti $\Delta m-t$ prilikom adsorpcije stearinske kiseline iz otopine koncentracije 10^{-3} M u etanolu



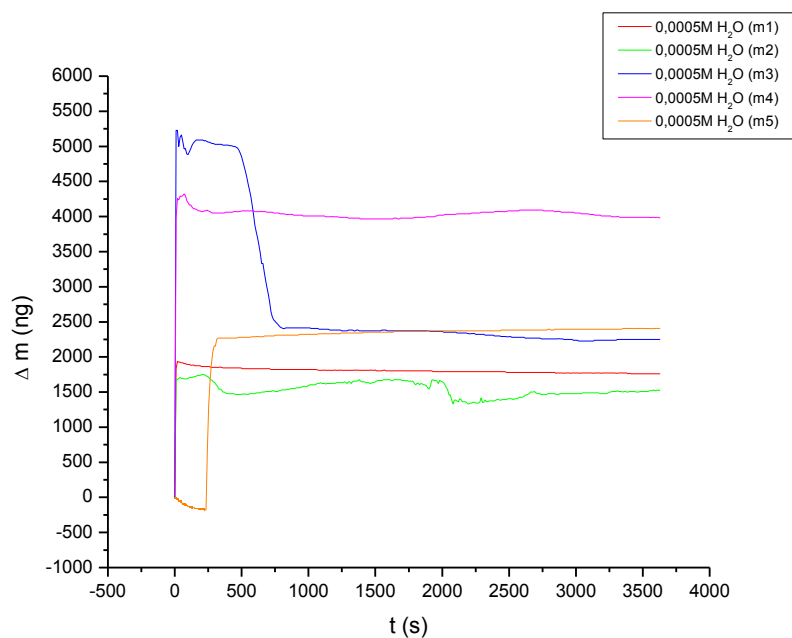
Slika 25. Grafički prikaz ovisnosti $\Delta m-t$ prilikom adsorpcije stearinske kiseline iz otopine koncentracije 10^{-4} M u etanolu

4.2.2. Izračun ovisnosti $\Delta m-t$ za proces adsorpcije stearinske kiseline iz vode

Na slikama 26. i 27. prikazana je ovisnost promjene mase o vremenu stearinske otopine u vodi koncentracije 5×10^{-4} i 10^{-4} M.



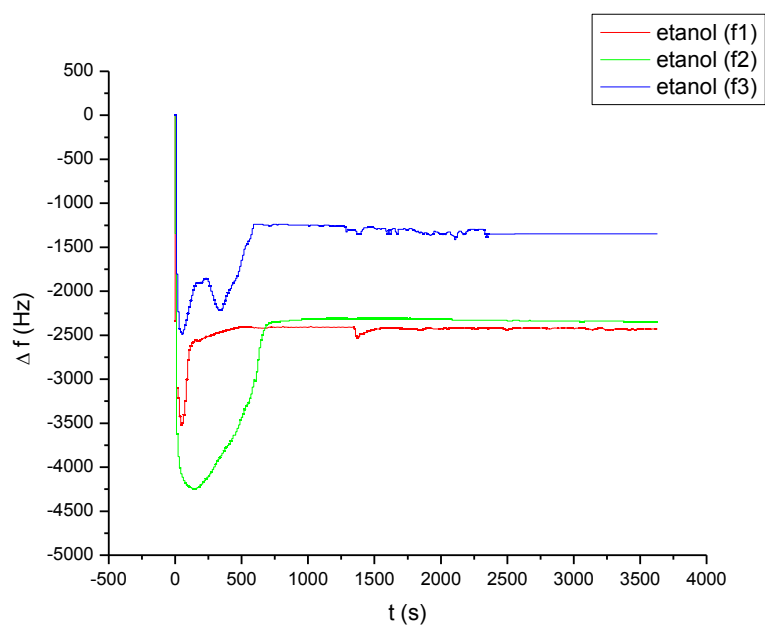
Slika 26. . Grafički prikaz ovisnosti $\Delta m-t$ prilikom adsorpcije stearinske kiseline iz otopine koncentracije 10^{-4} M u vodi



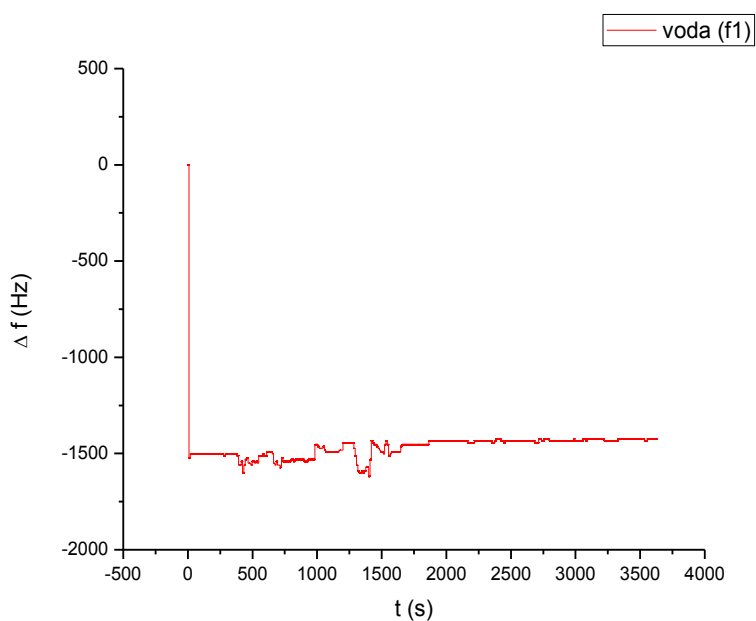
Slika 27. Grafički prikaz ovisnosti $\Delta m-t$ prilikom adsorpcije stearinske kiseline iz otopine koncentracije 5×10^{-4} M u vodi

4.3. Ponašanje kvarene elektrode u čistim otapalima

Da bi se vidjelo jesu li se uistinu molekule iz otopina stearinskih kiselina adsorbirale na površinu elektrode, napravljena su i mjerenja u čistim otapalima, etanolu i vodi. Mjerenje je odrađeno pod istim uvjetima, odnosno parametrima, u trajanju od 1 h.



Slika 28. Prikaz ovisnosti $\Delta f-t$ za bakrenu elektrodu u etanolu



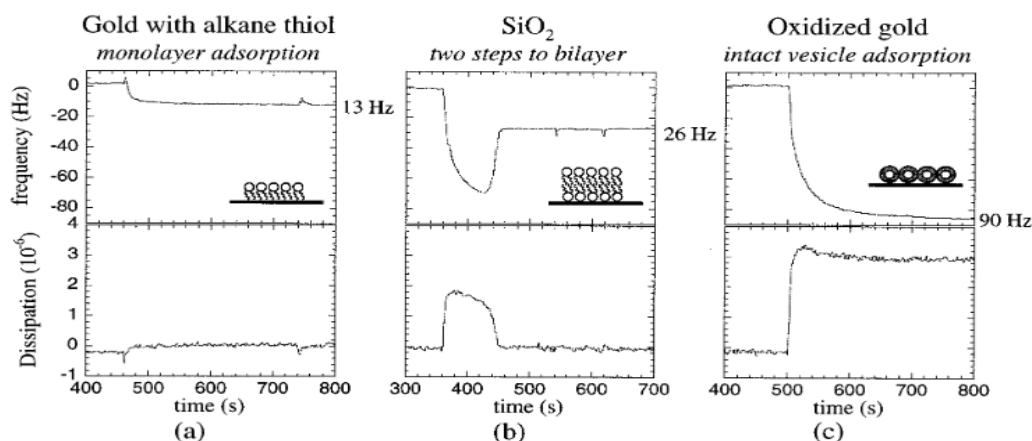
Slika 29. Prikaz ovisnosti $\Delta f-t$ za bakrenu elektrodu u vodi

5. RASPRAVA

5.1. Stearinska kiselina u etanolu

Na slici 17. je prikazana ovisnost promjene frekvencije s vremenom tijekom jednosatnog izlaganja bakrene elektrode otopini stearinske kiseline u etanolu množinske koncentracije 10^{-3} mol/L. Kod te su koncentracije krivulje približno jednake, pa se može reći da su dobiveni reproducibilni rezultati. Promjena frekvencije kod te koncentracije je otprilike 3725 Hz. Za druge koncentracije stearinske kiseline oblik krivulja kod pojedinih mjerenja se razlikuje. Promjena frekvencije kod stearinske otopine u etanolu množinske koncentracije 10^{-2} mol/L prikazanu na slici 16., pokazuje istu tendenciju pada frekvencije prilikom tri mjerenja, no postoji znatna razlika u promjeni frekvencije kod pojedinih krivulja. Do razlika u Δf moglo je doći prilikom pokretanja samog mjerenja, ukoliko nisu pokrenuta u isto vrijeme, pa se takvi rezultati mogu pripisati i eksperimentalnoj pogrešci. Naime, mjerenja su pokretana odmah nakon dolijevanja otopina u ćeliju s kvarcnom elektrodom kada dolazi do promjene medija koji okružuje kvarc (etanolna otopina umjesto zraka) što vodi promjeni frekvencije titranja kvarca. Da je ova pretpostavka točna može se vidjeti po tome što je slična promjena frekvencije zabilježena kada je elektroda izložena čistim otapalima (etanolu ili vodi - slike 28. i 29.). Istraživanja drugih autora²¹ pokazuju da prilikom adsorpcije monosloja lipida dolazi do promjene pada frekvencije za 13 Hz (na kvarcu osnovne frekvencije 5 MHz) što bi odgovaralo porastu mase od 234 ng/cm^2 . Kako se adsorpcija organskih molekula odvija u kratkom vremenu nakon uranjanja u otopinu stearinske kiseline te uzrokuje znatno manje promjene frekvencije u odnosu na promjenu frekvencije uzrokovanu promjenom medija, teško je odrediti kolika je zapravo promjena frekvencije zbog adsorpcije stearinske kiseline.

Za razumijevanje dobivenih rezultata potrebno je uzeti u obzir da zbog slabe topljivosti stearinske kiseline u etanolu, osobito u vodi, dobro otapanje stearinske kiseline očekuje se samo u otopinama niže koncentracije, dok u otopinama više koncentracije dolazi do formiranja micela. Prema tome, ovisno o upotrijebljenom otapalu, na površinu bakra adsorbiraju ili pojedinačni slojevi molekula ili micide. Nakon adsorpcije, micide mogu kolidirati te formirati dvosloj zbog čega dolazi do promjena hrapavosti i viskoelastičnosti sloja što se očituje kao porast frekvencije²¹. Treća mogućnost je da na površini ostanu adsorbirane micide pri čemu dolazi do znatno veće promjene frekvencije nego prilikom adsorpcije monosloja. Profile mase izdvojili su znanstvenici prilikom istraživanja adsorpcije lipida uz pomoć QCM.²¹



Slika 30. Prikaz profila krivulja dobivenih adsorpcijom lipida uz pomoć QCM²¹

Na slici 30. krivulja (a) prikazuje eksponencijalan pad frekvencije uzrokovan adsorpcijom monosloja prema kinetici prvoga reda. Krivulja (b) ima 2 puta veću promjenu frekvencije od krivulje (a), stoga ona opisuje adsorpciju dvosloja. Krivulja (c) pokazuje velik pad frekvencije, 7 puta veći od monosloja. To se može pripisati adsorpciji micela, odnosno gusto pakiranog sloja.

Prikazani literaturni podaci²¹ mogu se primijeniti za objašnjenje promjene u frekvenciji zabilježenih kod adsorpcije stearinske kiseline. Uistinu, različite vrijednosti Δf dobivene mjerenjem 10^{-2} mol/L otopine stearinske kiseline u etanolu tijekom adsorpcije (3000 Hz, 4750 Hz, 6400 Hz) daju slične tendencije krivulja, pa bi se moglo pretpostaviti kako su različite debljine slojeva micela adsorbirane na površini elektrode. Krivulji koja prikazuje promjenu frekvencije od 6400 Hz pripisuje se veća masa adsorpcije, zbog većeg pada frekvencije. Teško je odrediti koje vrijednosti promjene frekvencije odgovaraju jednom sloju micela, ali zna se kako se iz otopine veće koncentracije može očekivati veća adsorpcija micela i vezikula pa tako dovodi i do veće promjene frekvencije i mase. U otopini stearinske kiseline u etanolu koncentracije 10^{-3} i 10^{-4} mol/L, promjena frekvencije je manja nego kod koncentracije 10^{-2} mol/L pa se može zaključiti kako nastaje film manje debljine.

Do promjene frekvencije dolazi i prilikom promjene viskoznosti ili hrapavosti. Kako bi se vidjelo je li do promjene frekvencije došlo zbog promjene viskoznosti ili je ona rezultat adsorpcije, odnosno desorpcije, napravljen je graf ovisnosti promjene otpora i frekvencije s vremenom za po jedan profil koncentracije stearinske kiseline u etanolnoj otopini. Vrijednost otpora mora biti konstanta ako se radi isključivo o promjeni mase na elektrodi, a ako nije, to ukazuje da dolazi do promjene u viskoznosti otopine ili viskoeleastičnih svojstava sloja

vezanog uz površinu elektrode. Na slici 19. punim linijama prikazana je promjena frekvencije s vremenom, a iscrtanim linijama promjena otpora s vremenom adsorpcije iz etanolnih otopina stearinske kiseline koncentracija 10^{-2} , 10^{-3} i 10^{-4} M. Iscrtane linije koje pokazuju otpor kod adsorpcije stearinske kiseline koncentracija 10^{-3} i 10^{-4} M su promijenjene samo unutar prvih nekoliko sekundi, a kasnije su konstantne pa se promjena frekvencije ne može pripisati viskoznosti, no kod etanolne otopine stearinske kiseline koncentracije 10^{-2} M vidljive su manje promjene otpora tokom mjerenja pa se promjene frekvencije mogu pripisati i promjenama viskoznosti.

Kako je na temelju dobivenih rezultata iznimno teško odrediti da li na površini elektrode nastaje monosloj, dvosloj ili sloj micela, zaljučci o tome su doneseni na temelju prethodno opisanih istraživanje koja donose tri različita profila promjene frekvencije ovisno o strukturi nastalog filma (slika 30.). Zahvaljujući ovim podacima, može se pretpostaviti da se kod koncentracije stearinske kiseline 10^{-2} mol/L na površinu elektrode adsorbiraju slojevi micela, kao što je to vidljivo na slici 16. Dok kod koncentracije 10^{-3} mol/L profil promjene frekvencije odgovara procesu adsorpcije micela koje kolidiraju i stvaraju dvoslojne strukture kao što je vidljivo na slici 17. Slični rezultat dobiven je i za koncentraciju 10^{-4} mol/L (slika 18). Isto se može iščitati i iz grafova koji prikazuju ovisnost promjene mase o vremenu, prikazanima na slikama 23., 24. i 25.

5.2. Stearinska kiselina u vodi

Promjena frekvencije u otopini stearinske kiseline u vodi koncentracije 10^{-4} mol/L može se isto tako objasniti prije navedenim krivuljama prikazanima na slici 30. Do razlika u Δf , vjerojatno je došlo pri samom pokretanju mjerenja, ukoliko ona nisu pokrenuta u točno isto vrijeme. Kako stearinska kiselina nije u potpunosti otopljena u vodi u otopini su zasigurno prisutne micelle. Do promjena frekvencije ne mora doći samo zbog promjene mase, već i u slučaju promjene viskoznosti ili hrapavosti pa je tako i za vodene otopine stearinske kiseline napravljen je graf ovisnosti promjene otpora i frekvencije s vremenom. Na slici 22. punim linijama prikazana je promjena frekvencije s vremenom, a iscrtanim linijama promjena otpora s vremenom, vodene otopine stearinske kiseline koncentracije 10^{-4} mol/L. Do promjene frekvencije može doći zbog promjene medija, iz zraka u otopinu stearinske kiseline, ali i zbog adsorpcije stearinske kiseline. Iz grafa je vidljivo da se rezonantni otpor promijenio samo unutar prvih nekoliko sekundi, a zatim je konstantan što bi odgovaralo situaciji na slici 30.c

Kasnije je otpor konstantan, pa se promjena frekvencije ne može pripisati promjeni viskoznosti. Velika promjena mase vidljiva na slici 26. objašnjava se vezanjem micela na površinu bakrene elektrode. Budući da krivulja bilježi blagi pad mase, vjeruje se kako dolazi do reorganizacije struktura molekula, prilikom gradnje stabilnog depozita.

6. ZAKLJUČAK

Elektrokemijska kvarc-kristalna mikrovaga je vrlo osjetljiv mjerni sustav koji ima sposobnost mjerenja iznimno malih promjena mase na površini elektrode u realnom vremenu. Iz tog razloga je u ovom radu korištena za praćenje promjene frekvencije, odnosno mase na bakrenoj elektrodi prilikom adsorpcije otopine stearinske kiseline iz etanolnih i vodenih otopina različitih koncentracija.

Na temelju dobivenih rezultata ovisnosti promjene frekvencije i rezonantnog otpora o vremenu, zaključeno je kako se na bakrenu elektrodu, u otopinama veće koncentracije stearinske kiseline u etanolu, vežu isključivo slojevi micela. Smanjenjem koncentracije otopina stearinskih kiselina dolazi do formiranja dvoslojnih struktura stearinske kiseline na površini elektrode. S obzirom na to da je topivost stearinske kiseline manja u vodi nego u etanolu u ispitivanim vodenim otopinama stearinske kiseline prisutnost micela je bila neizbježna te dolazi do njihove adsorpcije umjesto adsorpcije samostalnih molekula stearinske kiseline.

7. LITERATURA

1. Hillman, R. A., The EQCM: electrogravimetry with a light touch, *J Solid State Electrochem*, **15** (2011) 1647-1660. Dostupno na: <http://link.springer.com/article/10.1007/s10008-011-1371-2> (pristup 23. svibnja 2016.)
2. Kristan Mioč, E., Vježba br. 3: elektrokemijska kvarc kristalna mikrovaga (EQCM), 2015. Dostupno na: http://www.fkit.unizg.hr/predmet/ktv_a (pristup 2. lipnja 2016.)
3. Dudášová, D., Silset, A., Sjöblom, J., Quartz Crystal Microbalance Monitoring of Asphaltene Adsorption/Deposition, *Journal of Dispersion Science and Technology*, **29** (2008) 139-146. Dostupno na: <http://www.tandfonline.com/loi/lids20> (pristup 15. lipnja 2016.)
4. Quartz Crystal Nanobalance (QCN), 2012, str. 2. Dostupno na: <http://www.ncl.ac.uk/nanolab/assets/documents/EQCNManual.pdf> (pristup 20. lipnja 2016.)
5. Kurtz, O. et.al. Quartz Crystal Microbalance used to Characterize Electrochemical Metal Deposition, 2005, str. 5. Dostupno na: http://www.atotech.com/fileadmin/GMF/FEC_Publications/Atotech_201005_Quartz_Crystal_Microbalance_en_de.pdf (pristup 17. lipnja 2016.)
6. Kombinovane metode u elektrohemijskim istraživanjima, 2015, str. 3. Dostupno na: http://www.ffh.bg.ac.rs/Dokumenti/doktorske_nove_fizickohemijske_metode/2014-2015/eqcm_-_elektrohemijska_kvarcna_mikrovaga.pdf (pristup 13. srpnja 2016.)
7. Davis, J. R. Copper and Copper Alloys, *ASM Specialty Handbook*, 2011., str. 15. Dostupno na: <http://copperalliance.org.uk/docs/librariesprovider5/resources/pub-120-copper-and-copper-alloys-pdf> (pristup 17. lipnja 2016.)
8. Pujari, S. P. et.al., Covalent Surface Modification of Oxide Surfaces, *Angew. Chem. Int.* **53** (2014) 6322-6356. Dostupno na: <http://onlinelibrary.wiley.com/doi/10.1002/anie.201306709/abstract> (pristup 2. srpnja 2016.)
9. Ulman, A., Formation and Structure of Self-Assembled Monolayers, *Chem. Rev.*, **96** (1996) 1533-1554. Dostupno na: <http://pubs.acs.org/doi/abs/10.1021/cr9502357?journalCode=chreay> (pristup 14. lipnja 2016.)

10. Jadhav, S.A., Self-assembled monolayers (SAMs) of carboxylic acids: an overview, *Cen. Eur. J. Chem.*, **9** (2011) 369-376 Dostupno na: <http://link.springer.com/article/10.2478/s11532-011-0024-8> (pristup 20. srpnja 2016.)
11. Allara, D.L., Nuzzo, R.G., Langimur, **1** (1985) 45-52
12. Ogawa, H., Chicera, T., Taya, K.J., *Am. Chem. Soc.*, **107** (1985) 1365
13. Schlotter, N.E., Porter, M.D., Bright, T.B, Allara, D.L. *Chem. Phys. Lett*, **132** (1986) 98
14. Tao, Y-T.J., *Am. Chem. Soc.*, **115** (1993) 4350
15. Whitesides, G. M. et.al., Organized Molecular Assemblies, *Critical Reviews in Surface Chemistry*, **3** (1993) 49-65. Dostupno na: <https://gmwgroup.harvard.edu/pubs/pdf/388.pdf> (pristup 13. srpnja 2016.)
16. Neves, R.S., Silva, D.P.B, Motheo, A.J., Corrosion Protection of AA7075 Aluminium Alloy by Trimethoxy-Silanes Self-Assembled Monolayers, 2013., str. 14. Dostupno na: <http://www.hindawi.com/journals/isrn/2013/142493/> (pristup 22. srpnja 2016.)
17. Felhősi, I., et.al., Kintetics of self-assembled layer formation on iron, *Electrochimica Acta* **47** (2002) 2335-23340. Dostupno na: <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0013468602000841> (pristup 19. srpnja 2016.)
18. Stearic acid. Wikipedia. Dostupno na: http://en.wikipedia.org/wiki/stearic_acid (pristup 15. lipnja 2016.)
19. Stearic acid. Encyclopedia Britannica. Dostupno na: <http://www.britannica.com/science/stearic-acid> (pristup 15. lipnja 2016.)
20. Application Note QCM-1: subject: using the QCM922 with the VersaSTAT and VersaStudio, 2015., str. 4. Dostupno na: <http://www.peincetonappliedresearch.com/download.aspx?AttributeFiled=8d32df1b-bf85-44ef-b22b-15ad924ac0c4> (pristup 2. srpnja 2016.)
21. Keller, C. A., Kasemo, B., Surface Specific Kinetics of Lipid Vesicle Adsorption Measured with a Quartz Crystal Microbalance, *Biophysical Journal*, **75** (1998) 1397-1402. Dostupno na: <http://www.ncbi.nlm.nih.gov/pmc/articles/PMC1299813/> (pristup 13. srpnja 2016.)

ŽIVOTOPIS

Martina Mumelaš rođena je 30.1.1994. godine u Zagrebu i od tada živi u selu Konak pored Vrbovca. Osnovnu školu „Druga osnovna škola Vrbovec“ u Vrbovcu završila je 2008. godine i upisala „Srednja škola Vrbovec“ u Vrbovcu, smjer Opća gimnazija. Srednju školu završila je 2012. i upisala Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije u Zagrebu, smjer Primijenjena kemija.