

# Sinteza i karakterizacija MgO iz gorke morske vode uz dodatak poli (vinil-alkohola)

---

Grgičević, Marija

Master's thesis / Diplomski rad

2022

*Degree Grantor / Ustanova koja je dodijelila akademski / stručni stupanj:* **University of Split, Faculty of Chemistry and Technology / Sveučilište u Splitu, Kemijsko-tehnološki fakultet**

*Permanent link / Trajna poveznica:* <https://urn.nsk.hr/urn:nbn:hr:167:148593>

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

*Download date / Datum preuzimanja:* **2025-01-23**

*Repository / Repozitorij:*

[Repository of the Faculty of chemistry and technology - University of Split](#)



**SVEUČILIŠTE U SPLITU**  
**KEMIJSKO-TEHNOLOŠKI FAKULTET**

**SINTEZA I KARAKTERIZACIJA MgO IZ GORKE MORSKE VODE UZ  
DODATAK POLI(VINIL-ALKOHOLA)**

**DIPLOMSKI RAD**

**MARIJA GRGIČEVIĆ**

**Matični broj: 316**

**Split, listopad 2022.**

**SVEUČILIŠTE U SPLITU**  
**KEMIJSKO-TEHNOLOŠKI FAKULTET**  
**DIPLOMSKI STUDIJ KEMIJSKE TEHNOLOGIJE**  
**SMJER: MATERIJALI**

**SINTEZA I KARAKTERIZACIJA MgO IZ GORKE MORSKE VODE UZ  
DODATAK POLI(VINIL-ALKOHOLA)**

**DIPLOMSKI RAD**

**MARIJA GRGIČEVIĆ**

**Matični broj: 316**

**Split, listopad 2022.**

**UNIVERSITY OF SPLIT**  
**FACULTY OF CHEMISTRY AND TECHNOLOGY**  
**GRADUATE STUDY OF CHEMICAL TECHNOLOGY**  
**STUDY ORIENTATION: MATERIALS**

**SYNTHESIS AND CHARACTERIZATION OF MgO FROM SEA BITTERN  
WITH ADDITION OF POLY(VINYL-ALCOHOL)**

**DIPLOMA THESIS**

**MARIJA GRGIČEVIĆ**

**Parent number: 316**

**Split, October 2022.**

**Sveučilište u Splitu**

**Kemijsko-tehnološki fakultet u Splitu**

**Studij:** Diplomski studij kemijske tehnologije, smjer: Materijali

**Znanstveno područje:** Tehničke znanosti

**Znanstveno polje:** Kemijsko inženjerstvo

**Tema rada** je prihvaćena na 25. sjednici Fakultetskog vijeća Kemijsko-tehnološkog fakulteta održanoj dana 25. ožujka 2022.

**Mentor:** Doc. dr. sc. Jelena Jakić

**SINTEZA I KARAKTERIZACIJA MgO IZ GORKE MORSKE VODE UZ DODATAK  
POLI(VINIL-ALKOHOLA)**

Marija Grgičević, 316

**Sažetak:** Ispitivao se utjecaj dodatka poli(vinil-alkohola) kao surfaktanta tijekom sinteze na veličinu i aglomeraciju čestica magnezijeva oksida istaloženog iz gorke morske vode. Sinteza se vršila procesom precipitacije u stehiometrijskom odnosu sa zasićenom vodom vapnenicom kao taložnim reagensom. Poli(vinil-alkohola) dodavao se u masenom omjeru (1:4) i (1:5) u odnosu na masu magnezijeva hidroksida koji se procesom dobiva. Uzorci su karakterizirani kemijskom analizom, TG/DTG, TEM analizom te je određena raspodjela veličina čestica. Dobiveni rezultati ukazuju na pozitivan utjecaj dodatka surfaktanta jer je mikrostruktura svih uzoraka ujednačena, utječe na smanjenje veličine čestica i sprječava nakupljanje čestica ali ne sprječava potpuno stvaranje aglomerata. Nastali aglomerati su manji vjerojatno zbog manjih čestica koje su nastale zbog prisutnosti poli(vinil-alkohola) tijekom sinteze. Povećanjem dodatka poli(vinil-alkohola) smanjuje se veličina čestica dobivenog taloga magnezijevog oksida te se dobivaju aglomerati srednje veličine čestica 1034,18 nm.

**Ključne riječi:** sinteza, gorka morska voda, magnezijev oksid, poli(vinil-alkohola)

**Rad sadrži:** 57 stranica, 28 slika, 6 tablica, 54 literaturnih referenci

**Jezik izvornika:** Hrvatski

**Sastav povjerenstva za obranu:**

1. Izv. prof. dr. sc. Miroslav Labor – predsjednik
2. Izv. dr. sc. Damir Barbir – član
3. Doc. dr. sc. Jelena Jakić. – član-mentor

**Datum obrane:** 20. listopada 2022.

**Rad je u tiskanome i elektroničkom (pdf format) obliku pohranjen** u Knjižnici Kemijsko-tehnološkog fakulteta Split, Ruđera Boškovića 35.

## BASIC DOCUMENTATION CARD

## DIPLOMA THESIS

**University of Split**

**Faculty of Chemistry and Technology Split**

**Study:** Graduate Study of Chemical Technology, Orientation: Materials

**Scientific area:** Technical Sciences

**Scientific field:** Chemical Engineering

**Thesis subject** **Thesis subject** was approved by Faculty of Chemistry and Technology session no. 25 (March 25<sup>th</sup>, 2022.)

**Mentor:** Jelena Jakić, PhD., assistant prof.

### SYNTHESIS AND CHARACTERIZATION OF MgO FROM SEA BITTERN WITH ADDITION OF POLY(VINYL-ALCOHOL)

Marija Grgičević, 316

#### **Abstract:**

The effect of the addition of poly(vinyl–alcohol) as a surfactant during synthesis on the size and agglomeration of magnesium oxide particles precipitated from sea bittern was studied. The synthesis was carried out by a stoichiometric precipitation process using saturated limestone water as precipitation reagent. Poly(vinyl–alcohol) was added in a mass ratio of (1:4) and (1:5) in proportion to the mass of magnesium hydroxide obtained by the process. The samples were characterized by chemical analysis, TG/DTG, TEM analysis, and determination of particle size distribution. The results obtained indicate a positive influence of the addition of surfactants, since the microstructure of all samples is uniform, the particle size is reduced and the accumulation of particles is prevented, but the formation of agglomerates is not completely prevented. The resulting agglomerates are smaller, likely due to the smaller particles formed by the presence of poly(vinyl–alcohol) during synthesis. With increasing addition of poly(vinyl–alcohol), the particle size of the resulting magnesium oxide precipitate decreases and agglomerates with an average particle size of 1034.18 nm are obtained.

**Key words:** synthesis, sea bittern, magnesium oxide, poly(vinyl–alcohol)

**Thesis contains:** 57 pages, 28 figures, 6 tables and 54 references

**Origin:** in Croatian

#### **Defense committee:**

1. Miroslav Labor, Ph. D., associate prof. – chairperson
2. Damir Barbir, Ph. D., associate prof. – member
3. Jelena Jakić, Ph. D., assistant prof. – supervisor

**Defence date:** October 20<sup>th</sup>, 2022.

**Printed and electronic (pdf format) version of thesis is deposited in** Library of Faculty of Chemical and Technology Split, Ruđera Boškovića 35.

*Diplomski rad izrađen je u Zavodu za termodinamiku, Kemijsko-tehnološkog fakulteta u Splitu pod mentorstvom doc. dr. sc. Jelene Jakić u razdoblju od srpnja do listopada 2022. godine*

*Iskreno se zahvaljujem mentorici doc. dr.sc. Jeleni Jakić, te izv. prof. dr. sc. Miroslavu Laboru na nesebičnoj pomoći, stručnim savjetima i konstruktivnim kritikama tijekom izrade ovog završnog rada.*

*Također, veliko hvala mojoj obitelji i prijateljima na velikoj podršci, strpljenju i vjeri u moj uspjeh tijekom školovanja.*



## ZADATAK DIPLOMSKOG RADA

- Proučiti potencijalne resurse i metode eksploatacije magnezijeva oksida iz gorke morske vode.
- Izvršiti stehiometrijsko taloženje magnezijeva hidroksida iz gorke morske vode uz dodatak zasićene vode vapnenice kao taložnog reagensa i poli(vinil–alkohola). Tijekom procesa taloženja koristiti različite dodatke poli(vinil–alkohola) (omjer masa = 1:4 i 1:5) u svrhu smanjenja veličine čestica nastalog taloga. Proces taloženja provoditi pri  $t = 50\text{ }^{\circ}\text{C}/5\text{h}$  uz konstantno miješanje.
- Pripremiti uzorak magnezijeva hidroksida bez dodatka poli(vinil–alkohola).
- Nastale taloge isprati pet puta s vrućom destiliranom vodom u postupku filtracije ( $\text{pH} = 5,9$ ) te nastale taloge sušiti u struji zraka pri  $105\text{ }^{\circ}\text{C}/5\text{h}$ . Osušene uzorke kalcinirati pri  $950\text{ }^{\circ}\text{C}/5\text{h}$  u svrhu dobivanja magnezijeva oksida.
- Uzorcima kalciniranog magnezijeva oksida, koji se međusobno razlikuju po načinu sinteze, odrediti raspodjelu veličina čestica, kemijski sastav, TG/DTG i TEM analizu.

## SAŽETAK

Ispitivao se utjecaj dodatka poli(vinil–alkohola) kao surfaktanta tijekom sinteze na veličinu i aglomeraciju čestica magnezijeva oksida istaloženog iz gorke morske vode. Sinteza se vršila procesom precipitacije u stehiometrijskom odnosu sa zasićenom vodom vapnenicom kao taložnim reagensom. Poli(vinil–alkohola) dodavao se u masenom omjeru (1:4) i (1:5) u odnosu na masu magnezijeva hidroksida koji se procesom dobiva. Uzorci su karakterizirani kemijskom analizom, TG/DTG, TEM analizom te je određena raspodjela veličina čestica. Dobiveni rezultati ukazuju na pozitivan utjecaj dodatka surfaktanta jer je mikrostruktura svih uzoraka ujednačena, utječe na smanjenje veličine čestica i sprječava nakupljanje čestica ali ne sprječava potpuno stvaranje aglomerata. Nastali aglomerati su manji vjerojatno zbog manjih čestica koje su nastale zbog prisutnosti poli(vinil–alkohola) tijekom sinteze. Povećanjem dodatka poli(vinil–alkohola) smanjuje se veličina čestica dobivenog taloga magnezijevog oksida te se dobivaju aglomerati srednje veličine čestica 1034,18 nm.

**Ključne riječi:** sinteza, gorka morska voda, magnezijev oksid, poli(vinil–alkohola)

## **SUMMARY**

The effect of the addition of poly(vinyl–alcohol) as a surfactant during synthesis on the size and agglomeration of magnesium oxide particles precipitated from sea bittern was studied. The synthesis was carried out by a stoichiometric precipitation process using saturated limestone water as precipitation reagent. Poly(vinyl–alcohol) was added in a mass ratio of (1:4) and (1:5) in proportion to the mass of magnesium hydroxide obtained by the process. The samples were characterized by chemical analysis, TG /DTG, TEM analysis, and determination of particle size distribution. The results obtained indicate a positive influence of the addition of surfactants, since the microstructure of all samples is uniform, the particle size is reduced and the accumulation of particles is prevented, but the formation of agglomerates is not completely prevented. The resulting agglomerates are smaller, likely due to the smaller particles formed by the presence of poly(vinyl–alcohol) during synthesis. With increasing addition of poly(vinyl alcohol), the particle size of the resulting magnesium oxide precipitate decreases and agglomerates with an average particle size of 1034.18 nm are obtained.

**Key words:** synthesis, sea bittern, magnesium oxide, poly(vinyl–alcohol)

# SADRŽAJ

|   |           |
|---|-----------|
| <b>UVOD</b> .....   | <b>1</b>  |
| <b>1. OPĆI DIO</b> .....  | <b>2</b>  |
| 1.1. GORKA MORSKA VODA.....   | 3         |
| 1.2. METODE ZA PONOVRNO DOBIVANJE MINERALA IZ GORKE MORSKE VODE ..  | 5         |
| 1.2.1. Nanofiltracija.....  | 6         |
| 1.2.2. Elektroliza .....  | 7         |
| 1.2.3. Elektrodijaliza .....  | 8         |
| 1.2.4. Precipitacija.....   | 9         |
| 1.2.5. Ekstrakcija uz primjenu otapala .....  | 11        |
| 1.2.6. Ionska izmjena.....  | 12        |
| 1.2.7. Toplinski procesi .....  | 12        |
| 1.2.8. Kombinirani procesi.....   | 13        |
| 1.3. Zasićena voda vapnenica .....  | 14        |
| 1.4. SURFAKTANTI.....   | 16        |
| 1.4.1. Poli(vinil-alkohol).....   | 17        |
| 1.5. METODE SINTEZE NANOČESTICA MAGNEZIJEVA OKSIDA .....  | 20        |
| 1.5.1. Sol-gel proces .....   | 22        |
| 1.5.2. Solvo/hidrotermalna sinteza .....  | 23        |
| 1.5.3. Proces izgaranja.....  | 24        |
| 1.5.4. Koprecipitacija .....  | 25        |
| 1.5.5. Zelena sinteza .....   | 27        |
| 1.6. PROIZVODNJA MAGNEZIJEVA OKSIDA.....  | 28        |
| 1.7. PRIMJENA MAGNEZIJEVA OKSIDA.....   | 29        |
| <b>2. EKSPERIMENTALNI DIO</b> .....   | <b>31</b> |
| 2.1. Analiza polaznih sirovina .....  | 32        |
| 2.1.1. Kemikalije i materijali.....   | 32        |
| 2.1.2. Priprema zasićene vode vapnenice.....  | 34        |
| 2.2. Taloženje i sedimentacija magnezijeva hidroksida uz primjenu zasićene vode vapnenice i poli(vinil-alkohol) ..... | 35        |
| 2.3. KARAKTERIZACIJA MAGNEZIJEVA OKSIDA .....   | 37        |
| 2.3.1. Određivanje sadržaja MgO i CaO u uzorcima .....  | 38        |
| 2.3.2. Termogravimetrijska analiza.....   | 39        |
| 2.3.3. Raspodjela veličina čestica.....   | 40        |
| 2.3.4. Transmisijski elektronski mikroskop (TEM) .....  | 41        |

|                                     |           |
|-------------------------------------|-----------|
| <b>3. REZULTATI I RASPRAVA.....</b> | <b>42</b> |
| <b>4. ZAKLJUČCI .....</b>           | <b>50</b> |
| <b>5. LITERATURA .....</b>          | <b>52</b> |

## UVOD

Gorka morska voda predstavlja koncentriranu slanu otopinu, gustoće 20-30 °Bé, saliniteta 299,8-310,4 gL<sup>-1</sup> pri 25 °C koja zaostaje u bazenima solane nakon isparavanja i kristalizacije NaCl. Glavni elementi u gorkoj morskoj su ioni klorida, magnezija, sulfata, natrija, kalija i kalcija, dok sporedne elemente čine brom, bor, kobalt, krom, željezo, mangan, nikal i antimon. Gorka morska voda ili matična lužina predstavlja bogat i perspektivan izvor sirovina, posebice kada je vrlo koncentrirana. Koncentracija Mg u gorkoj morskoj vodi može doseći vrijednost od 30 do 40 kgm<sup>-3</sup> što je 20 do 30 puta više nego u svježoj morskoj vodi, stoga gorka morska voda predstavlja alternativu za proizvodnju magnezijevih soli kao što su MgCl<sub>2</sub>, MgSO<sub>4</sub>, Mg(OH)<sub>2</sub>, MgO. Također obnavljaju se i spojevi na bazi litija, rubidija, cezija i bora.

Dobivanje minerala iz gorke morske vode ekonomski je isplativiji i ekološki prihvatljiviji u odnosu na dobivanje iz ruda. Na ovakav način zbrinjava se gorka morska voda tj. minimalizira njen volumen i smanjuje negativan utjecaj na okoliš. Obradu gorke morske vode moguće je provesti metodama izravnog korištenja (koagulacija otpadne vode, apsorpcija CO<sub>2</sub>, korištenje kao rashladnog sredstva, kristalizacija-Mg) i metodama za dobivanja minerala (nanofiltracija, elektrodijaliza, elektroliza, precipitacija, ekstrakcija uz primjenu otapala, ionski i toplinski procesi, kombinirani procesi).

Danas nanostrukturirani materijali imaju značajnu pozornost u svijetu. Povećani interes proizlazi uglavnom iz činjenice da materijali u nano veličini (dimenzije ne veće od 100 nm) imaju jedinstvena svojstva koja nisu moguća u mikro ili makro veličinama. Za dobivanje nano magnezijeva oksida primjenjuju se sol-gel proces, solvo/hidrotermalna sinteza, proces izgaranja, koprecipitacija i zelena sinteza.

Cilj ovog rada je zbrinuti gorku morsku vodu tako da se primjenom procesa precipitacije dobije magnezijev oksid što manjih čestica. MgO male veličine čestica i velike površine posjeduje izvrsna adsorpcijska svojstva. Magnezijev oksid ima široku primjenu, koristi se kao antibakterijsko i antikorozivno sredstvo, vatrootporni i izolacijski materijal, aktivni adsorbent čvrstih i plinovitih nečistoća, aktivni katalizator u organskim reakcijama, dodatak za proizvodnju otpornika i grijaćih tijela, punilo za boje, lakove i cement te pomoćno sredstvo u medicini.

## **1. OPĆI DIO**

## POLAZNE SIROVINE ZA DOBIVANJE MAGNEZIJEVA OKSIDA

### 1.1. GORKA MORSKA VODA

Gorka morska voda je koncentrirana slana otopina, gustoće 29-30 °Bé, saliniteta 299,8–310,4 gL<sup>-1</sup> pri 25 °C, koja zaostaje u bazenima solane nakon isparavanja i kristalizacije NaCl.<sup>1</sup> Naziva se gorkom zbog gorkog okusa. Matičnu lužinu ili gorku morsku vodu sačinjavaju ioni klorida, magnezija, sulfata, natrija, kalija i kalcija koji predstavljaju glavne elemente, dok su sporedni elementi brom, bor, kobalt, krom, željezo, mangan, nikal i antimon. Izvori slane vode za dobivanje matične lužine su morska voda i slano jezero ali bez obzira na različite izvore, biološku aktivnost, metode i načine proizvodnje soli, te različite klimatske promjene (temperatura, isparavanje, godišnja doba) glavni elementi u gorkoj morskoj vodi su u većoj mjeri isti. U Tablici 1. navedene su zemlje koje kao izvor za dobivanje gorke morske vode koriste morsku vodu te njihove karakteristike.<sup>1</sup>

Tablica 1. Karakteristike gorke morske vode<sup>1</sup>

| Karakteristike gorke morske vode |             |                     |              |                |                                      |                                     |                |                  |                  |                 |                               |
|----------------------------------|-------------|---------------------|--------------|----------------|--------------------------------------|-------------------------------------|----------------|------------------|------------------|-----------------|-------------------------------|
| Zemlja                           | Sirovina    | Fizikalni parametri |              |                |                                      | Glavni elementi (gL <sup>-1</sup> ) |                |                  |                  |                 |                               |
|                                  |             | pH                  | Rel. gust. % | Gustoća (°Be´) | Salinitet pri 25 °C gL <sup>-1</sup> | Na <sup>+</sup>                     | K <sup>+</sup> | Ca <sup>2+</sup> | Mg <sup>2+</sup> | Cl <sup>-</sup> | SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> |
| Brazil                           | Morska voda | 7,37                | 1,30         | 33,50          | 351,7                                | /                                   | 4,50           | 0,04             | 13,00            | 235,91          | /                             |
| Libanon                          | Morska voda | /                   | 1,27         | 30,80          | 320,90                               | 64,90                               | /              | 0,00             | 53,60            | 222,50          | 35,66                         |
|                                  |             |                     | -            | -              | -                                    |                                     |                |                  | -                | -               | -                             |
|                                  |             |                     | 1,29         | 32,60          | 341,50                               |                                     |                |                  | 70,67            | 385,00          | 54,50                         |
| Italija                          | Morska voda | 5,90                | /            | /              | /                                    | 6,48                                | 1,79           | 1,05             | 69,02            | /               | /                             |
| Turska                           | Morska voda | /                   | /            | /              | /                                    | 103,50                              | 4,20           | 0,50             | 18,60            | 201,80          | 31,70                         |
| Tunis                            | Morska voda | 5,40                | 1,30         | 33,50          | 351,7                                | 2,70                                | 1,60           | 0,00             | 96,70            | 256,90          | 33,60                         |
| Južna Korea                      | Morska voda | /                   | /            | /              | /                                    | 55,84                               | 14,32          | 0,04             | 41,77            | 125,69          | 63,97                         |
| Južna Korea                      | Morska voda | /                   | /            | /              | /                                    | 29,39                               | 34,02          | 11,91            | 35,34            | /               | /                             |



|                   |             |      |      |       |        |        |       |       |       |        |       |
|-------------------|-------------|------|------|-------|--------|--------|-------|-------|-------|--------|-------|
| <b>Kina</b>       | Morska voda | /    | /    | /     | /      | 48,80  | 8,93  | 0,06  | 51,62 | 183,57 | 71,11 |
| <b>Indonezija</b> | Morska voda | /    | 1,28 | 32    | 331,20 | 17,31  | 57,57 | 30,15 | 53,37 | /      | /     |
| <b>Indonezija</b> | Morska voda | 6,50 | 1,25 | 29    | 299,80 | 166,06 | 32,60 | 0,00  | 14,91 | 256,00 | 46,92 |
| <b>Indonezija</b> | Morska voda | 6,70 | 1,24 | 28,50 | 289,20 | 181,64 | 23,23 | 0,00  | 28,71 | 280,00 | 17,72 |
| <b>Indonezija</b> | Morska voda | /    | /    | /     | /      | 3,12   | 2,99  | 0,15  | 76,69 | /      | /     |

Matična lužina ili gorka morska voda predstavlja bogat i perspektivan izvor sirovina, posebice kada je vrlo koncentrirana. Koncentracija Mg u gorkoj morskoj vodi može doseći vrijednosti od 30 do 40 kgm<sup>-3</sup> što je 20–30 puta više nego u svježoj morskoj vodi.<sup>1</sup> Iz tog razloga gorka morska voda predstavlja alternativu za proizvodnju magnezijevih soli kao što su MgCl<sub>2</sub>, MgSO<sub>4</sub>, Mg(OH)<sub>2</sub>, MgO.

Spojevi na bazi magnezija mogu se koristiti kao koagulansi u procesima pročišćavanja vode i otpadnih voda, kao sirovina u proizvodnji metalnog magnezija, te kao dodatak u drugim proizvodnim procesima kao što su usporivači gorenja i vatrostalna sredstva, punila u proizvodnji papira, boja za gumu i proizvodnji aluminija.<sup>1</sup>

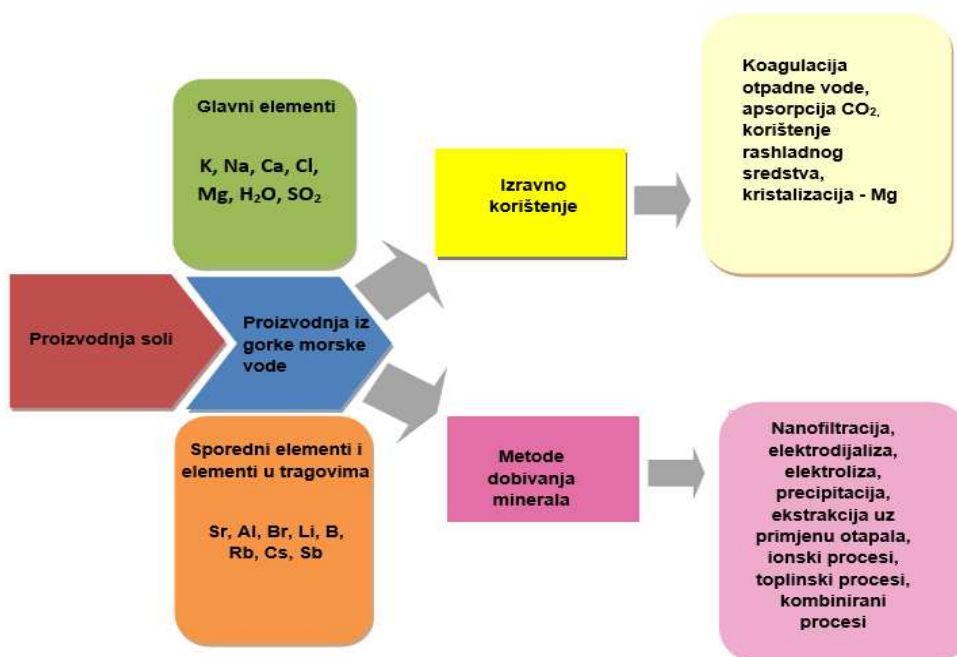
Osim spojeva na bazi magnezija, iz gorke morske vode danas se sve više od sporednih spojeva izdvaja i litij. U svijetu 90% ukupnih rezervi litija dobiveno je iz gorke morske vode, mora i slanog jezera. Takav način dobivanja litija ekonomski je isplativiji i ekološki prihvatljiviji u odnosu na dobivanje iz ruda. Spojevi na bazi litija važni su materijali za baterije i također se mogu koristiti kao aditivi u procesima proizvodnje keramike i stakla, maziva i masti i farmaceutskih proizvoda. Bor, te spojevi na bazi rubidija i cezija se također mogu izdvojiti iz gorke morske vode.<sup>1</sup>

## 1.2. METODE ZA PONOVO DOBIVANJE MINERALA IZ GORKE MORSKE VODE

Gorka morska voda kao nusproizvod industrijskih procesa najčešće se vraća u okoliš, međutim posljednjih godina sve je veći interes usmjeren na iskorištavanje tih resursa kao i sigurno odlaganje u okoliš. Direktno ispuštanje gorke morske vode u okoliš uobičajena je strategija upravljanja koja se primjenjuje u cijelom svijetu zbog niskih kapitalnih i investicijskih troškova. Neke studije su pokazale kako je izravno ispuštanje matične lužine natrag u morsku vodu otrovno i potencijalno smrtonosno za morski život i ekosustave ( za morsku travu, koralje, školjke, planktone, ribe, morske kornjače itd.).<sup>1</sup>

Drugi načini odlaganja kao što su isparavanje, ubrizgavanje u morsko dno, ispuštanje u kanalizaciju ili površinske vode također su zabranjeni zbog njihovog negativnog utjecaja na okoliš. Razvijene su brojne druge prakse upravljanja gorkom morskom vodom, a one uključuju minimalno, čak i nikakvo ispuštanje u okoliš.

Cilj ovih metoda je minimizirati volumen otpadnih voda i što učinkovitije povećati povrat korisnih sirovina iz gorke morske vode čime se znatno smanjuju negativni utjecaji na okoliš.<sup>1</sup> Daljnja tehnološka obrada gorke morske vode dijeli se na metode izravnog korištenja i metode za dobivanje minerala (slika 1.).<sup>1</sup>



Slika 1. Načini iskorištavanja minerala iz gorke morske vode.<sup>1</sup>

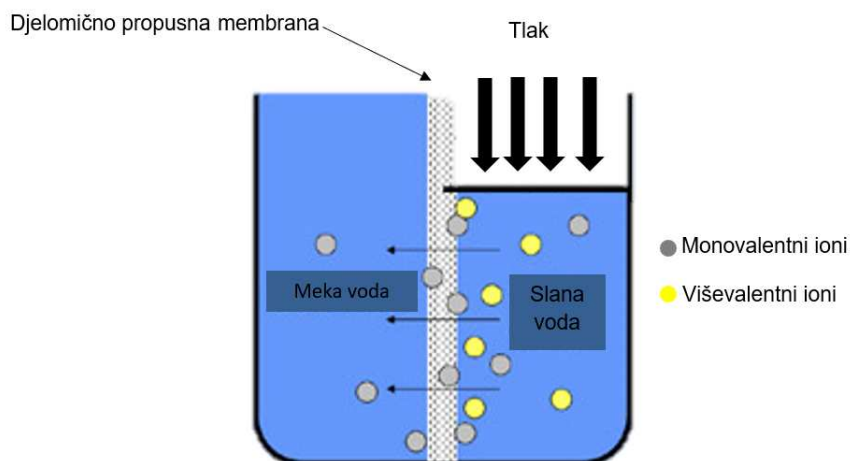
Metode izravnog korištenja su: koagulacija otpadne vode, apsorpcija CO<sub>2</sub>, korištenje rashladnog sredstva. Metode za ponovno dobivanje minerala su: nanofiltracija, elektrodijaliza, elektroliza, precipitacija, ekstrakcija otapalom, ionska izmjena, metode hlađenja i zagrijavanja.<sup>1</sup>

### 1.2.1. Nanofiltracija

Nanofiltracija predstavlja relativno noviji postupak obrade vode putem membranske filtracije, a slična je mikrofiltraciji, ultrafiltraciji te reverznoj osmozi. Nanofiltracija je membranski proces pod niskim tlakom (5-40 bar), te sadržava veličine pora u rasponu od 0,5 do 2 nm. Zbog djelovanja pri niskom tlaku smatra se ekološki prihvatljivijom metodom od reverzne osmoze, a samim time pogonski troškovi se smanjuju do 50% uz jednak učinak. U odnosu na reverznu osmozu permeabilnost nanofiltracijskih membrana je 2 do 5 puta veća.<sup>2</sup> Nanofiltracijske membrane su djelomično propusne za jednovalentne ione (Na<sup>+</sup>, K<sup>+</sup>, Cl<sup>-</sup>), dok imaju visoku sposobnost zadržavanja viševalentnih iona (Ca<sup>2+</sup>, Mg<sup>2+</sup>, SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>). Membrane su formirane iz dva sloja. Gornji, potporni sloj građen je od različitih polimernih materijala, zadržava dvovalentne i trovalentne ione te nenabijene organske čestice, a propušta monovalentne ione. Princip rada procesa nanofiltracije prikazan je na slici 2.<sup>3</sup> Prolaz tvari kroz nanofiltracijsku membranu jako ovisi o steričkoj smetnji elemenata. Ionski radijusi različitih iona ekvivalentni su srednjem polumjeru pora membrana. Sterička smetnja pojedinih iona može se prikazati sljedećim redoslijedom: Mg<sup>2+</sup> > Ca<sup>2+</sup> > Li<sup>+</sup> > Na<sup>+</sup> > K<sup>+</sup> > SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> > Cl<sup>-</sup>.<sup>1,2</sup>

Prilikom odvijanja nanofiltracije otopljene tvari u vodi zadržavaju se iz dva razloga:

- zbog elektrostatskih interakcija membrane i iona zadržani su električki nabijeni ioni većeg naboja
- zbog većih dimenzija molekula od veličine pora membrana zadržane su električki nenabijene organske čestice



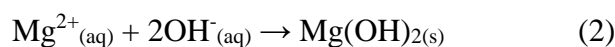
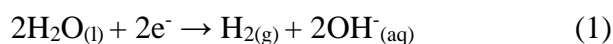
Slika 2. Shematski prikaz nanofiltracije.<sup>3</sup>

### 1.2.2. Elektroliza

Elektroliza je elektrokemijska reakcija razgradnje elektrolita pod utjecajem električne struje. Ako se elektrode, spojene s izvorom istosmjerne struje, urone u otopinu ili talinu elektrolita, ione nastale elektrolitskom razlaganjem privući će elektroda suprotnog naboja. Anioni, negativno nabijeni ioni putovati će prema pozitivnoj elektrodi (anodi), a kationi, pozitivno nabijeni ioni prema negativnoj elektrodi (katodi). Na elektrodama se istovremeno odvijaju reakcije oksidacije (anoda) i redukcije (katoda).<sup>4</sup>

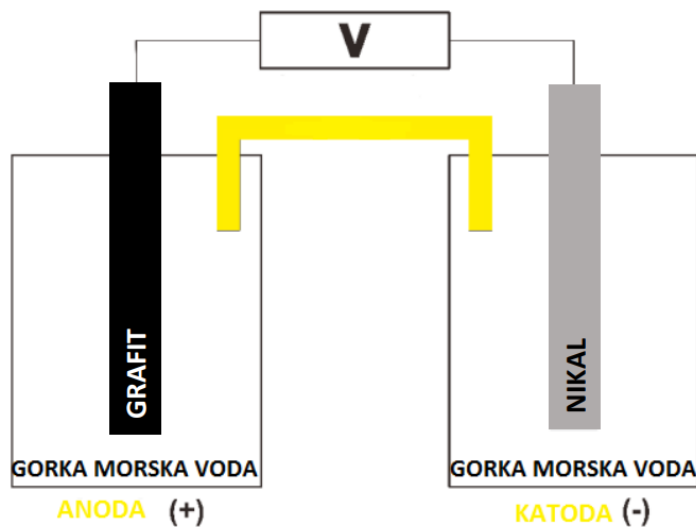
Korištenje postupka elektrolize za dobivanje minerala iz gorke morske vode nije često. Provedena su istraživanja u svrhu izdvajanja bromida i magnezija iz gorke morske vode korištenjem grafita i platine kao katode i anode.<sup>1</sup>

Magnezij se procesom elektrolize iz gorke morske vode izdvaja u obliku taloga magnezijeva hidroksida prema reakcijama (1) i (2):<sup>5</sup>



Aparatura potrebna za provođenje elektrokemijskog procesa sastoji se od elektrokemijske ćelije s dva odjeljka, kao što je prikazano na slici 3.<sup>5</sup> Elektrokemijske

ćelije povezane su slanim mostom pripremljenim od natrijevog klorida. Kao katoda koristi se niklova elektroda, a kao anoda ugljična elektroda.

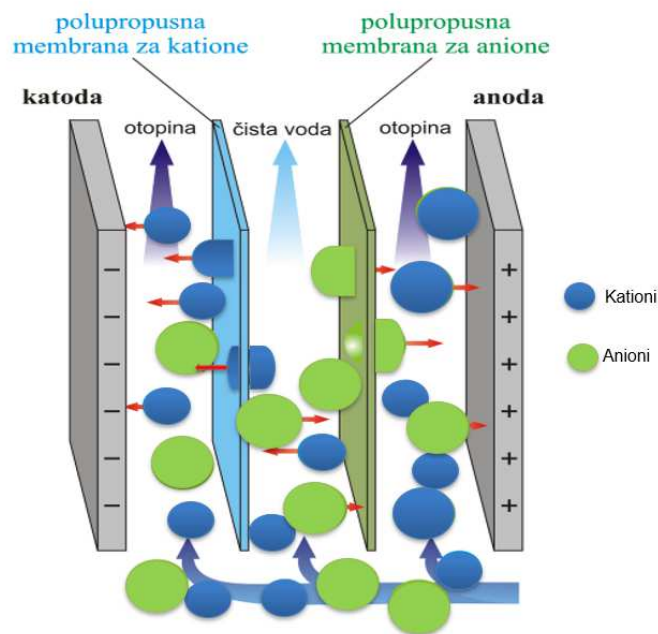


Slika 3. Shematski prikaz rada elektrolize za dobivanje  $Mg(OH)_2$ .<sup>5</sup>

Elektrolizom iz gorke morske vode može se dobiti  $Mg(OH)_2$  visokog stupnja čistoće, 91,21%, s maksimalnom stopom konverzije magnezija od 85,59% pri konstantnom naponu od 18 V. Međutim, dobiveni magnezijev hidroksid bez obzira na obećavajuće rezultate ovog postupka i dalje sadrži nečistoće u obliku  $NaCl$  i  $CaCO_3$ . Prednosti provođenja postupka elektrolize iz gorke morske vode u odnosu na morsku vodu je manje nakupljanje taloga na katodi i niža potrošnja energije zbog visoke vodljivosti.<sup>5</sup>

### 1.2.3. Elektrodijaliza

Elektrodijaliza (slika 4.) je membranski separacijski proces izdvajanja otopljenih čestica iz otopina u kojem je pokretačka sila razlika električnog potencijala. Elektrodijaliza radi na principu selektivnog uklanjanja otopljenih čvrstih tvari s obzirom na njihov naboj i koncentraciju, prenoseći ione kroz polupropusnu membranu. Glavni dio jedinice za elektrodijalizu sastoji se od dvije elektrode (katode i anode) te najmanje dvije aktivne membrane (kationske i anionske). Kroz kationsku membranu prolaze kationi, a anioni zaostaju, dok se na anionskoj membrani zbiva obrnuti proces.<sup>1,6</sup>



Slika 4. Shematski prikaz rada elektrodijalize.<sup>7</sup>

Uobičajeno iskorištenje struje iznosi više od 80% što osigurava ekonomičan rad postrojenja. Elektrodijaliza se koristi za dobivanje ionskih materijala iz industrijskih otpadnih voda, procese frakcioniranja, prvi stupanj u pripremi voda za parna postrojenja, uklanjanje pepela, šećera, desalinizaciju, danas se sve više upotrebljava i za dobivanje minerala iz gorke morske vode. Minerali koji se uspješno obnavljaju iz gorke morske vode i slanih otopina su  $\text{Li}^+$  i  $\text{Mg}^{2+}$ .<sup>1,6</sup>

#### 1.2.4. Precipitacija

Precipitacija još se naziva i taloženje. Podrazumijeva nastajanje čvrste faze iz vodenih, najčešće elektrolitnih otopina u neravnotežnim uvjetima. Do taloženja dolazi miješanjem otopina reaktanata, mijenjanjem pH, promjenom temperature sustava odnosno otopine. U sustavima visokih početnih prezasićenosti prevladavaju kinetički čimbenici nad termodinamičkim, pa se inicijalno talože metastabilne faze koje postupno prelaze u stabilne oblike.<sup>8</sup>

Dodatkom kemijskih reagensa dolazi do prezasićenja te se stvara precipitat (netopljivi talog). Potrebno prezasićenje za odvijanje taloženja brzo nastaje kemijskom reakcijom. Visoko prezasićenje osigurava veliku brzinu primarne nukleacije stoga ona ima glavnu ulogu u procesu taloženja. Velika brzina nukleacije rezultira nastajanjem

velikog broja kristala što ograničava srednju veličinu do koje kristal može rasti. Koncentracija čestica je relativno velika ( $10^{11}$  do  $10^{16}$  čestica  $\text{cm}^{-3}$ ), a veličina kristala relativno mala (0,1 do 100  $\mu\text{m}$ ).<sup>8</sup> Ako su istaloženi kristali dovoljno mali dolazi do pojave sekundarnih procesa kao što su sazrijevanje, starenje, aglomeracija i koagulacija.

Proces precipitacije uspješno se koristi za dobivanje minerala na bazi magnezija iz gorke morske vode. Za odvijanje procesa taloženja potrebna je kontrola pH parametra (9,5–10, 13–14) i temperature otopine te dodatak kemijskih reagensa ( $\text{Na}_2\text{CO}_3$ ,  $\text{NaOH}$ ,  $\text{NH}_4\text{Cl}$ ).<sup>1</sup> Provedena istraživanja ukazuju da dodatkom natrijevog karbonata ( $\text{Na}_2\text{CO}_3$ ) u gorku morsku vodu (koncentracija magnezija  $0,5\text{--}3 \text{ gL}^{-1}$ ) nastaje talog magnezijevog karbonata pri pH 10. Ukoliko se miješa gorka morska voda s  $\text{NaOH}$  pri pH vrijednosti 9,5–10 dolazi do precipitacije magnezijeva hidroksida pri molarnom omjeru  $\text{NaOH}/\text{Mg}$  od 0,7 – 2,8. Najbolji rezultati postignuti su pri molarnom omjeru  $\text{NaOH}/\text{Mg} = 2,53$ .<sup>1</sup>

$\text{Mg}(\text{OH})_2$  se također dobiva procesom precipitacije miješanjem gorke morske vode uz  $\text{NH}_4\text{Cl}$  kao kemijski reagens. Pokusi su provedeni s koncentracijama magnezijevih iona od  $0,5\text{--}4,0 \text{ mgL}^{-1}$  pri pH 7–11. Gorka morska voda i  $\text{NH}_4\text{Cl}$  se miješaju na određenoj temperaturi određeno vrijeme dok se  $\text{Mg}(\text{OH})_2$  ne istaloži. Rezultati su pokazali da se srednja veličina čestica  $\text{Mg}(\text{OH})_2$  smanjila s 2000 na 35 nm, stvarajući super fine precipitate pri povećanju pH sa 7 na 11. Osim toga, zabilježena je potpuna precipitacija magnezija pri pH 9–10. Brzi porast pH na 13–14 tijekom eksperimenta ukazuje na kraj reakcije. Dobiveni  $\text{Mg}(\text{OH})_2$  ima čistoću od 98–100%.<sup>9</sup>

Osim minerala na bazi magnezija precipitacija se primjenjuje i za dobivanje litija iz gorke morske vode i iz slane otopine, pri čemu je bitan maseni omjer  $\text{Mg}/\text{Li}$ . Prilikom taloženja iz gorke morske vode maseni omjer  $\text{Mg}/\text{Li}$  je manji od 6, za slane otopine maseni omjer je veći. Aluminijski se često koristi kao kemijski reagens za dobivanje  $\text{LiAlO}_2$ ,  $\text{MgAlCO}_3$ ,  $\text{LiCl}$  itd.<sup>1</sup> Dobivanje rubidija i cezija iz gorke morske vode vrši se uz kemijske reagense kao što su aluminijev sulfat, jodov klorid, bizmut kalijev jodid, oksalna kiselina, antimonov (III) klorid, kositar (IV) klorid.<sup>1</sup>

Procesom precipitacije moguće je obnavljanje i rubidija i cezija, međutim, ova metoda se rijetko koristi zbog složenog mehanizma, visokih investicijskih troškova i male čistoće dobivenih proizvoda. Kako bi se poboljšala čistoća produkata kao alternativa, taloženje se primjenjuje zajedno s drugim procesima odvajanja smanjenjem količine dodatnih kemijskih precipitanata.

### 1.2.5. Ekstrakcija uz primjenu otapala

Ekstrakcija<sup>10</sup> je postupak odjeljivanja sastojaka na temelju njihove relativne topljivosti u dvama različitim otapalima koji se ne miješaju s uzorkom. Prilikom odabira otapala bitne karakteristike koje je potrebno zadovoljiti su:

- otapalo mora biti kemijski inertno prema prisutnim tvarima,
- tvar koju se ekstrahira mora imati što bolju topljivost u tom otapalu
- otopina iz koje se ekstrahira željena tvar i otapalo moraju se što više razlikovati u gustoći,
- otapalo ne smije imati previsoko vrelište kako bi se, nakon ekstrakcije, moglo lako ukloniti i
- otapalo mora biti što manje zapaljivo, otrovno i jeftino.

Uzorku se dodaje otapalo kako bi se dobio dvofazni sustav. Miješanjem dolazi do razdvajanja faza, jedna faza je vodena, a druga organska. Ekstrakt sadrži selektivno otapalo i određenu količinu otopljene komponente. Na ulazu sadrži malu količinu komponente koju je potrebno ukloniti iz otapala, a na izlazu veću količinu otopljene komponente. Rafinat sadrži primarno otapalo i komponentu koja se uklanja. Na ulazu sadrži veću količinu otopljene komponente, a na izlazu manju. Učinak ekstrakcije je bolji ako se postupak ponovi više puta, odnosno ako se ekstrakcija provode više puta s manjom količinom otapala nego jedanput s većom. Ekstrakcija otapalom okarakterizirana je kao jedna od najučinkovitijih tehnologija odvajanja te se često koristi za obnavljanje mineralnih proizvoda visoke vrijednosti dodavanjem različitih kemijskih reagensa.<sup>10</sup>

Prema istraživanjima ekstrakcijom uz primjenu otapala iz gorke morske vode (bogata magnezijem) moguće je ekstrahirati litij dodatkom 40% tributil fosfat/metil izobutil ketona. U četverostupanjskom procesu 97% magnezija izdvojilo se u obliku rafinata, a 13% litija dobiveno je u ekstraktu.<sup>11</sup> Osim litija i magnezija ekstrakcija otapalom široko je korištena tehnologija za odvajanje minerala na bazi bora, rubidija i cezija visoke čistoće i visokog stupnja učinkovitosti ekstrakcije.



### 1.2.6. Ionska izmjena

Ionska izmjena je reverzibilan proces izmjene iona između krute faze i otopine elektrolita. Postupak ionske izmjene uključuje upotrebu ionskih izmjenjivača koji u kontaktu s otopinom elektrolita imaju sposobnost vezanja iona iz otopine pri čemu otpuštaju ekvivalentnu količinu vlastitih iona.<sup>10</sup> Ionski izmjenjivači su tvari netopljive u vodi. S obzirom na osnovne karakteristike, mogu se podijeliti na kationske i anionske ionske izmjenjivače.<sup>12</sup>

Ovisno o stupnju disociranosti aktivne grupe, kationski izmjenjivači mogu biti neutralni (Na-izmjenjivač), slabo kiseli (-COOH), jako kiseli (-SO<sub>3</sub>H) dok anionski mogu biti slabo bazni (-NH<sub>3</sub>OH) i jako bazni (-NR<sub>3</sub>OH). Bez obzira na vrstu sve ionske izmjenjivače klasificiraju određene veličine pomoću kojih se procjenjuje njihova kakvoća i uporabljivost u određenim procesima, a to su veličina zrna, stupanj umreženja, adsorpcija neutralnih soli, sposobnost bubrenja, kapacitet izmjene, selektivnost i brzina izmjene iona.<sup>12</sup>

Proces ionske izmjene izvrstan je postupak za obnavljanje minerala litija iz gorke morske vode prilikom čega se koristi novo razvijeni oblik litij ionskog sitastog adsorbensa. Novo razvijeni litij ionski adsorbens ima visoku selektivnost, visoku stopu adsorpcije i mogućnost recikliranja. Drugi adsorbensi koji se mogu upotrebljavati za ekstrakciju litija su LiSbO<sub>3</sub>, LiNbO<sub>3</sub>, LiMg<sub>0,5</sub>Mn<sub>1,5</sub>O<sub>4</sub>, LiAlMnO<sub>4</sub> i LiFeMnO<sub>4</sub>.<sup>5</sup>

Osim za ekstrakciju litija, ionska izmjena predstavlja najprikladniju metodu za izdvajanje rubidija i cezija, posebice iz otopina niske koncentracije. Za razliku od precipitacije i ekstrakcije uz primjenu otapala, ionska izmjena je metoda koja je najpovoljnija za izvlačenje iona litija, rubidija i cezija, međutim potrebna su daljnja istraživanja kako bi se metoda mogla koristiti u većim razmjerima.

### 1.2.7. Toplinski procesi

Toplinski procesi su alternativni procesi za obnavljanje minerala u kojem se namjerno i u kontroliranim uvjetima mijenja temperatura u svrhu izdvajanja ciljanih minerala. Ovom metodom iz gorke morske vode uspješno su izdvojeni minerali

magnezijeva sulfata, magnezijeva klorida, natrijeva sulfata, kalijeve soli, kalijeva klorida i broma.<sup>1</sup>

Osim prethodno navedenih minerala, u drugim istraživanjima proveden je postupak izdvajanja duple soli KCl i MgCl<sub>2</sub> iz gorke morske vode. Međutim ovaj postupak je dosta složeniji jer zahtijeva određene specifične postupke za izdvajanje ciljanog proizvoda. Ima visoku potrošnju energije što za sobom povlači visoke proizvodne troškove. Modifikacijama metode isparavanja, upotrebom toplinske dizalice smanjuje se potrošnja energije. Simulacijska studija pokazuje da je tehnologijom rekompresije moguće smanjenje potrošnje energije i godišnjih troškova za 80,52% odnosno 15,32%.<sup>1</sup>

### **1.2.8. Kombinirani procesi**

Kombinirani procesi danas se sve više razvijaju u svrhu poboljšanja učinkovitosti obnavljanja i čistoće proizvoda. Proces koji se mogu kombinirati uključuju elektrolizu/kalcinaciju, precipitaciju/kalcinaciju, membransku elektrolizu/precipitaciju i elektrokemijski proces/odvajanje membrane.<sup>1</sup>

Proces kalcinacije pri dobivanju minerala iz gorke morske vode obično se primjenjuje visokotemperaturnim postupkom u svrhu poboljšanja čistoće dobivenog krutog proizvoda. Elektrolizom dobiveni razrijeđeni magnezijev hidroksid kalcinira se pri temperaturi od 500 °C/4h u svrhu dobivanja magnezijeva oksida čistoće od 91,21%.<sup>5</sup> Proces taloženja može se kombinirati s procesom elektrolize uz primjenu membrana kako bi se iz gorke morske vode obnovili minerali. Proces se sastoji od elektrodne reakcije (anodna oksidacija i katodna redukcija), migracije metala i taloženja. Na ovaj način dobiva se magnezijev hidroksid iz elektrolitne otopine magnezijeva klorida.

Kombiniranjem nekoliko metoda kao što su elektrokemijska interkalacija/deinterkalacija (EID), nanofiltracija, reverzna osmoza, isparavanje i precipitacija primjenjuje se za odvajanje magnezija i litija u svrhu dobivanja Li<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> iz slanih voda.<sup>13</sup> EID i nanofiltracija uglavnom se koriste za povećanje stope odvajanja magnezija i litija. Dobivanje bromida iz gorke morske vode moguće je s nekoliko metoda recikliranja, a najznačajnija je desulfatacija jer povećava ekstrakciju bromida.<sup>14</sup>

### 1.3. ZASIĆENA VODA VAPNENICA

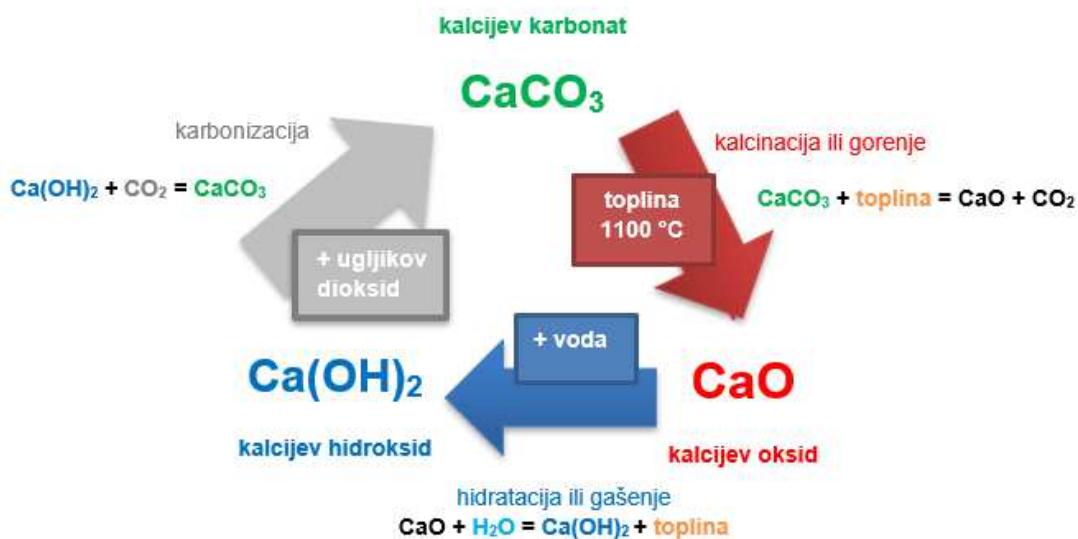
Vapnenci spadaju u sedimentne karbonatne stijene. Vapnenac je taložna stijena (*slika 5.*) koja je građena od najmanje 50% minerala kalcita te primjesa kao što su glina, hematit, limonit, kremen, cirkon, turmalin, granat.<sup>15</sup> Vapnenačke stijene poznate su još iz prvog razdoblja paleozoika, a njihovo taloženje u morima traje još i danas. Djelovanjem atmosferilija vapnenac se otapa, a netopljivi minerali zaostaju na površini zemlje i čine zemlju crvenicu. U Hrvatskoj je znatan dio reljefa nastao otapanjem vapnenačkih stijena, otoci i planine (Dinara, Velebit, Risnjak) izgrađeni su od vapnenca mezozojske starosti. U sastavu vapnenca razlikuju se 3 komponente: zrna ili alokeme, osnova (matriks) i vezivo. Zrna vapnenca mogu biti biogenog ili anorganskog podrijetla. Biogena zrna jače su ili slabije razmravljeni skeletni kalcitni ostatci izumrlih morskih organizama (mekušci, koralji, bodljikaši), anorganska zrna su čestice starijih stijena ili zaobljena zrna taložnoga mulja, a vezivo je najčešće krupnije kristalizirani kalcit (tzv. sparit).<sup>15</sup>



*Slika 5.* Vapnenačka stijena.<sup>16</sup>

Čisti vapnenac je uglavnom bijele boje, ovisno o djelovanju drugih minerala boja mu se mijenja. Od minerala željeza postaje žućkast ili crvenkast, od ugljevitih tvari tamnosiv do crn. Kalcijev karbonat zagrijan iznad 900 °C oslobađa ugljikov (IV) oksid (CO<sub>2</sub>) i nastaje živo vapno (CaO), a u prisutnosti vlage ili vode kalcijev oksid (CaO) prelazi u kalcijev hidroksid (Ca(OH)<sub>2</sub>) ili gašeno vapno. Kalcijev oksid i hidroksid vežu ponovno CO<sub>2</sub> iz atmosfere te se ponovno formira CaCO<sub>3</sub>. Vapneni ciklus bitan je u zaštiti okoliša. Količina CO<sub>2</sub> koja se iz karbonata otpusti u atmosferu ponovno se

apsorbira rekarbonizacijom vapna. Vapno<sup>17</sup> je skupni naziv za živo (CaO), gašeno (Ca(OH)<sub>2</sub>) tj. hidratizirano vapno. Vapneni ciklus prikazan je na slici 6. Vapno dobiveno u bilo kojem obliku ima široku primjenu u građevinarstvu, poljodjelstvu, keramičkoj i tekstilnoj industriji, u proizvodnji papira, obradi voda i sl.

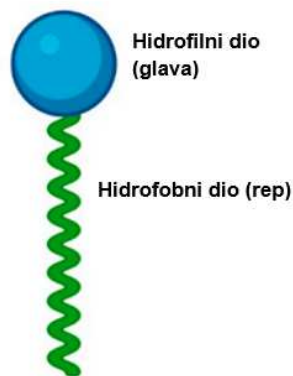


Slika 6. Vapneni ciklus.<sup>17</sup>

Zasićena voda vapnenica (bistra zasićena otopina vapna)<sup>12</sup> ili vapneno mlijeko (bijela suspenzija vapna) je suspenzija vapna i vode sa sadržajem CaO u iznosu od 25 – 40 gL<sup>-1</sup>. Topljivost CaO pri 25 °C je 1,25 gL<sup>-1</sup>. Zasićena voda vapnenica koristi se kao taložno sredstvo u reakcijama taloženja i pretvorbe topljivih soli u netopljive taloge. Veliku primjenu ima prilikom mekšanja vode, tj. uklanjanja karbonatne tvrdoće vode koju čine kalcijevi i magnezijevi ioni.

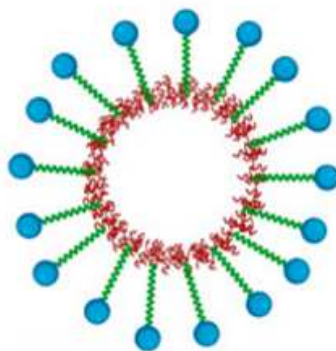
## 1.4. SURFAKTANTI

Surfaktanti su površinski aktivni agensi čiji je glavni zadatak smanjivanje površinske napetosti između tekućina, krutina i plinova. Tenzidi ili surfaktanti imaju široku primjenu u raznim granama industrije, u medicinskoj i farmaceutskoj industriji u proizvodnji i isporuci lijekova, koriste se kao inhibitori za zaštitu metala od korozije, potom kao deterdženti, sredstva za kvašenje, sredstva za emulgaciju, također i u nanotehnologiji. Surfaktanti su obično organski amfilni spojevi, građeni od dva kemijska dijela različite polarности, hidrofilnog i hidrofobnog dijela (*slika 7.*).<sup>18,19</sup>



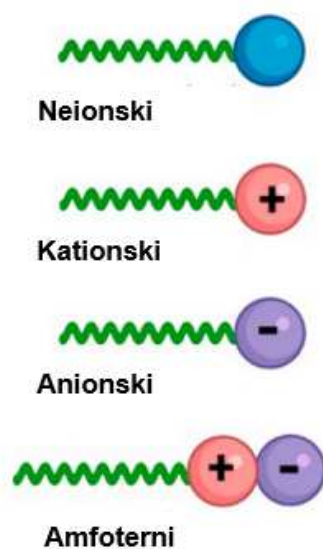
*Slika 7.* Građa surfaktanta.<sup>19</sup>

Zbog različite polarности, čelna skupina biva privučena polarnim fazama, a repna nepolarnim, te se stvaraju samoskupljene strukture, micle (*slika 8.*). Micle su građene od nekoliko stotina surfaktanata "pravilno" raspoređenih, u rasponu od nanometra do mikrona.



*Slika 8.* Micela surfaktanta.<sup>19</sup>

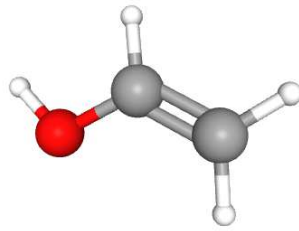
Tenzidi se klasificiraju prema skupini polarnih glava, "repove" tenzida uglavnom čini ugljikovodični lanac. Prema sastavu "glave", odnosno ionskom naboju razlikuju se neionski, anionski, kationski i amfoterni surfaktanti. Neionski surfaktanti nemaju nabijene čestice u glavi tenzida (derivati etilen oksida; etoksilati, masni alkanolamidi, amin oksidi, esteri). Tenzidi (slika 9.) s pozitivnim nabojem nazivaju se kationskim (cetil piridin klorid (CPC), bezalkonium klorid (BAC), beztionium klorid (BZT)), s negativnim nabojem anionskim (sulfonati, sulfati, fosfatni esteri, karboksilati), ukoliko su prisutna oba naboja radi se o amfoternom surfaktantu (aminopropionati i iminodipropionati, imidazolini, betaini).<sup>18,19</sup>



Slika 9. Klasifikacija tenzida.<sup>19</sup>

#### 1.4.1. Poli(vinil-alkohol)

Poli(vinil-alkohol) (slika 10.) je linearni sintetski, amfifilni, polukristalni, biokompatibilan, biorazgradiv, visoko fleksibilan i netoksičan polimer koji djeluje kao emulgator smanjena međufaznih napetosti. Molekulska formula PVA je  $(C_2H_3OR)_n$ , gdje R predstavlja C ili  $COCH_3$ .<sup>20,21</sup>



Slika 10. Struktura poli(vinil-alkohola).<sup>22</sup>

Monomer vinil-alkohola postoji jedino u tautomernom obliku pa se priprava PVA provodi djelomičnom ili potpunom hidrolizom tj. alkoholizom poli(vinil-estera), kao što je poli(vinil-acetat), PVAc. Iako se reakcija dobivanja može provoditi i u kiselom i u lužnatom mediju, lužnati medij je bolji u prisustvu alkohola (alkoholiza). Kao rezultat dobije se hidrofilni polimer jednostavne strukture s hidroksilnom skupinom koja je otporna na veliki broj otapala, kao što su dimetil sulfoksid, etilen glikol i voda kao najvažnije otapalo. PVA je otporan na ulja i masti te razna organska otapala. Na tržištu PVA je dostupan u više oblika s obzirom na viskoznost i stupanj hidrolize. Od 85–90% radi se o djelomično hidroliziranom PVA, od 92–95% umjereno hidroliziranom, a 98–99% potpuno hidroliziran PVA. Ovisno o stupnju hidrolize i molekulskoj masi, može se proizvesti PVA ciljanih svojstava. Polivinil alkohol niže molekulske mase karakterizira niska viskoznost, manja topljivost u vodi te visoka fleksibilnost, dok PVA nižeg stupnja hidrolize karakterizira povećana topljivost, fleksibilnost, selektivnost vode i prijanjanje na hidrofobne površine.<sup>22</sup>

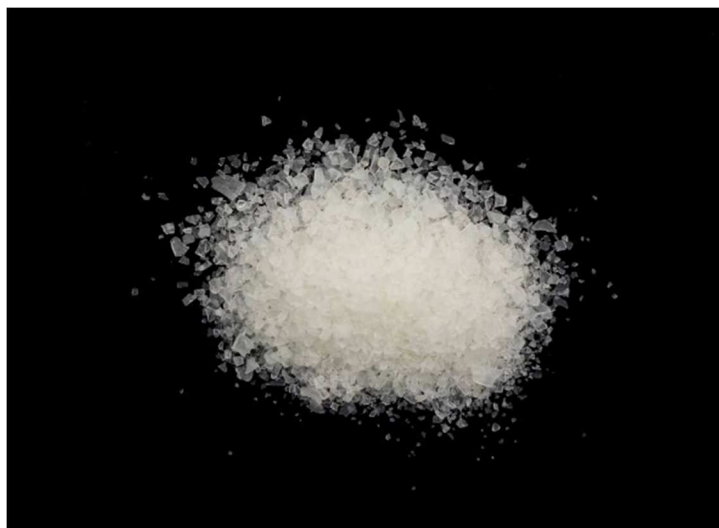
Poli(vinil-alkohol) ima široku primjenu te predstavlja najkorišteniji polimer u svijetu.

Koristi se u:<sup>22</sup>

- 3D ispisu za podupiranje 3D strukture
- Sredstvo za lijepljenje tekstila
- Zgušnjivač i modifikator u polivinil acetatnim ljepilima
- Ljepilo za papir s bornom kiselinom u proizvodnji čvrstih ploča i namatanju spiralnih cijevi
- Pakiranje predmeta topljivih u vodi
- Proizvodima za žensku higijenu

- Biorazgradiva plastična podloga
- Barijera za ugljični dioksid u bocama od polietilen tereftalata (PET)
- U formi PVA vlakna kao armatura u betonu
- U kapima za oči i u otopini za tvrde kontaktne leće
- U zaštitnim rukavicama otpornim na kemikalije
- Sredstvo za embolizaciju u medicinskim postupcima
- Sirovina pri stvaranju polivinil nitrata

PVA je bijele do žućkaste boje (*slika 11.*). Talište se razlikuje ovisno o stupnju hidrolize. Za potpuno hidrolizirane stupnjeve talište je pri 228 °C, a za djelomično hidrolizirane stupnjeve varira od 180–190 °C. Razlike u temperaturi tališta javljaju se zbog sadržaja i raspodjele acetilnih skupina, taktičnosti i sadržaja vode.



*Slika 11.* Sintetizirani poli(vinil-alkohola).<sup>23</sup>

Fizikalno–kemijska svojstva ovise o stupnju polimerizacije i stupnju hidrolize. S različitim stupnjem polimerizacije i hidrolize očituju se razlike topljivosti u vodi, adhezija i mehanička čvrstoća, kemijska otpornost, otpornost na starenje, termostabilnost, kemijska otpornost, termostabilnost, pH stabilnost, visok polarni karakter, viskoznost i laka obradivost.



## 1.5. METODE SINTENZE NANOČESTICA MAGNEZIJEVA OKSIDA

Nanotehnologija i nanostrukturirani materijali imaju značajnu pozornost zadnjih nekoliko desetljeća. Povećani interes proizlazi uglavnom iz činjenice da materijali u nano veličini (dimenzije nisu veće od 100 nm) imaju jedinstvena svojstva koja nisu moguća u mikro ili makro veličinama.

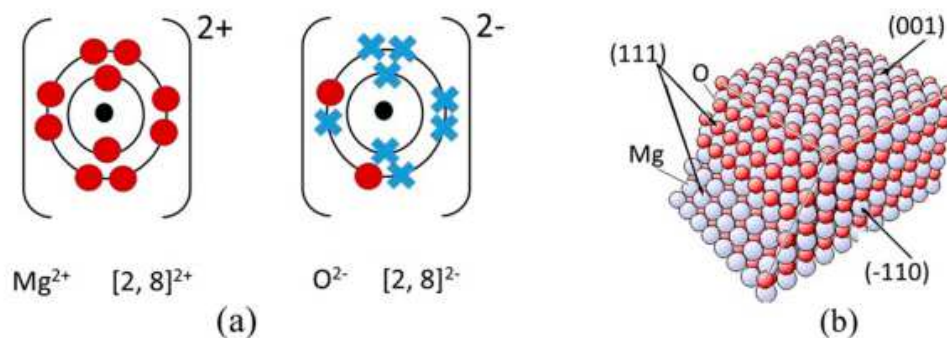
Nanomaterijali se dijele prema:<sup>24</sup>

- Dimenzionalnosti (0D i 3D)
- Morfoloiji (nanosfere, nanocijevi i nanožice)
- Stanje (izometrijsko, suspenzijsko i aglomerati)
- Kemijski sastav (organski, anorganski, jednokomponentni i kompoziti)

Nanostrukture na anorganskoj osnovi dijele se na metalne nanomaterijale i materijale na bazi metalnih oksida. Nanomaterijali na bazi metalnih materijala sinteriraju se pomoću materijala kao što su Au, Ag, Cu i Se, a uglavnom se koriste za poboljšanje radioterapije, termalna ablacija, itd. Nanomaterijali na bazi metalnih oksida nastaju kao produkt oksidacijske reakcije metalnog materijala u prisutnosti kisika.

Najvažniji predstavnici skupine pojedinačnih metalnih oksida su silicijev dioksid ( $\text{SiO}_2$ ), željezov oksid ( $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ), cinkov oksid ( $\text{ZnO}$ ), titanijev dioksid ( $\text{TiO}_2$ ) i magnezijev oksid ( $\text{MgO}$ ).<sup>24</sup> Zbog svojih posebnih svojstava navedeni materijali nalaze svoju primjenu u medicini, agrikulturi, informacijskoj tehnologiji, elektronic i zaštiti okoliša.

Magnezijev oksid,  $\text{MgO}$ , jedan je od obećavajućih materijala iz skupine nanomaterijala izgrađenih na bazi metalnih oksida. Magnezijev oksid, još se naziva i periklas, je anorganski materijal molarne mase  $40,31 \text{ g mol}^{-1}$  i gustoće  $3,58 \text{ g cm}^{-3}$ . Struktura magnezijeva oksida je tipa kamene soli, te se uobičajeno sastoji od dvije Mg i O rešetke koje se međusobno sijeku. Rešetku magnezijeva oksida sačinjavaju  $\text{Mg}^{2+}$  i  $\text{O}^{2-}$  ioni međusobno povezani ionskom vezom u  $1s^22s^2p^6$  i  $1s^22s^2p^6$  elektronskoj konfiguraciji iz čega je vidljivo da d-orbitale nisu popunjene (*slika 12.a,b*).<sup>25</sup>



Slika 22. a) Elektronska konfiguracija  $Mg^{2+}$  i  $O^{2-}$ , b) kristalna struktura  $MgO$ .<sup>25</sup>

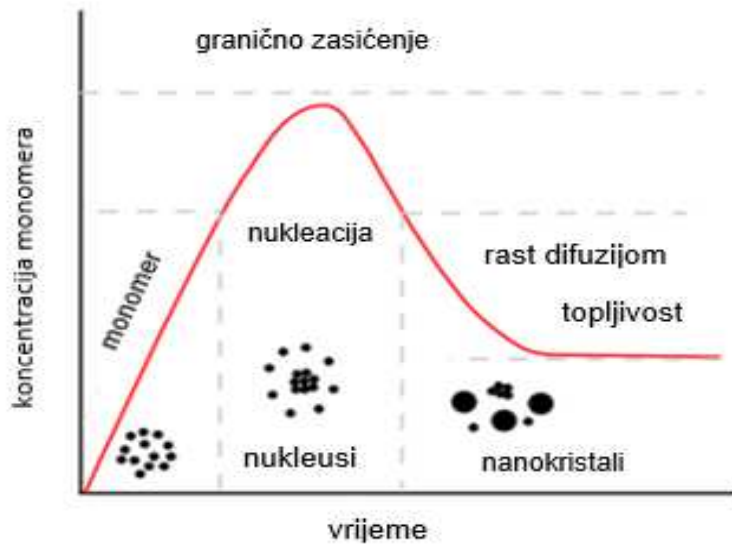
Metode koje se koriste za sintezu nanostrukturiranog magnezijeva oksida su:<sup>24</sup>

- Sol–gel proces
- Solvo/hidrotermalna sinteza
- Proces izgaranja
- Koprecipitacija
- Zelena sinteza

U ovim procesima ključne faze su nukleacija i rast kristala što se opisuje LaMer-ovim dijagramom (*slika 13.*), odnosno klasičnom teorijom nukleacije. Iz LaMer-ovog dijagrama vidljive su tri faze kristalizacije:

- a) faza prije same nukleacije ili faza u kojoj se postiže prezasićenost,
- b) nukleacija i
- c) rast kristala.<sup>26</sup>

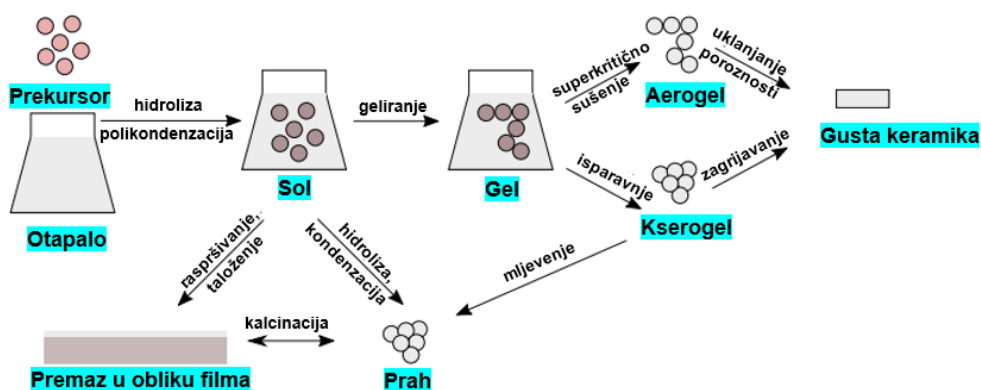
U prvoj fazi dolazi do postepenog porasta koncentracije slobodnih monomera u otopini, nakon čega slijedi naglo smanjenje koncentracije slobodnih monomera uzrokovano nukleacijom. Monomeri se talože na već postojeće nukleuse tj. dolazi do rasta kristala. Kristali rastu do određenog promjera, ovisno o koncentraciji otopine, dok prekoračenjem te koncentracije dolazi do njihovog otapanja.<sup>26</sup> Pri dobivanju nano čestica potrebno je fazu nukleacije i rasta čestica odvojiti podešavanjem reakcijskih uvjeta.



Slika 33. Prikaz fazi rasta nanočestica.<sup>26</sup>

### 1.5.1. Sol–gel proces

Sol–gel proces prvi put se koristio u 19. stoljeću za proizvodnju silikagela. Danas je jedan od najčešće korištenih metoda za sintezu novih struktura materijala (prvenstveno metalnih oksida i sličnih anorganskih materijala) u prisutnosti anorganskog prekursora i organskog otapala. Metalni alkoksidi zajedno s prikladnim otapalima i reaktantima mogu tvoriti homogene otopine koje zatim tvore koloidne suspenzije (sol) i na kraju mogu polikondenzirati u integrirane mreže (gel), koje se zatim transformiraju u kserogelove ili aerogelove ovisno o metodi sušenja.<sup>27</sup> Shema sol-gel procesa prikazana je na slici 14.<sup>24</sup>



Slika 4. Shema sol–gel procesa.<sup>24</sup>

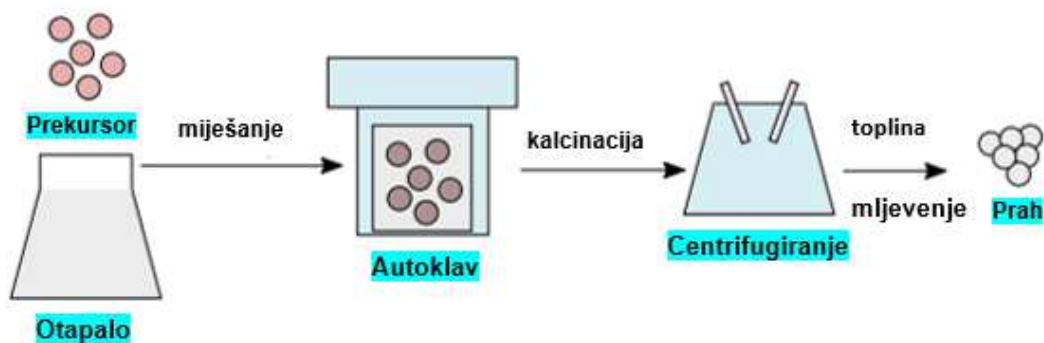
Dosada su provedena brojna istraživanja u kojima su korišteni različiti prekursori. Korištenjem magnezijeva acetatq tetrahidrata zajedno s agensom za kompleksiranje u obliku oksalne i tercijarne kiseline inhibira se rast nanokristala te se postiže toplinski stabilna nanostruktura s ujednačenom raspodjelom veličine čestica. Sintezom MgO iz magnezijeva nitrata zajedno s natrijevim hidroksidom sol-gel metodom dolazi do formiranja kubičnih čestica MgO veličine 50-60 nm.<sup>28</sup> Također se sinteza nanočestica MgO provela i s dodatkom magnezijevih vrpca kao prekursora, te u tom slučaju prvo nastaje magnezijev metoksid, a potom hidrolizom, superkritičnim sušenjem i toplinskom aktivacijom čestice koraljne strukture veličine 200–300 nm.<sup>29</sup> Magnezijev nitrat otopljen u destiliranoj vodi, obrađen mljevenjem gela i naknadnim žarenjem dostiže prosječnu veličinu čestica od 60 nm.<sup>30</sup>

Osim navedenih načina nanočestice MgO dobivaju se i kombiniranjem sol–gel procesa i izgaranja. U postupku se koristi magnezijev nitrat i različita goriva (urea, oksalna kiselina i limunska kiselina). Utvrđeno je da vrsta goriva nema učinak na veličinu i morfologiju kristala, a najmanja veličina kristala od 12 nm postignuta je korištenjem limunske kiseline.<sup>31</sup>

### 1.5.2. Solvo/hidrotermalna sinteza

Solvo/hidrotermalna sinteza je metoda koja se najčešće koristi za kontrolirani rast kristala raznih materijala. U solvo/hidrotermalnoj sintezi voda nije otapalo, već se kao otapalo koriste alkoholi, organska ili anorganska otapala. Sinteza se sastoji od postavljanja otapala i odgovarajućeg prekursora u autoklavu gdje pri istodobnom izlaganju povišenoj temperaturi i tlaku nastaju kristali željenog materijala. Kontroliranjem tlaka i temperature stvaraju se materijali visoke kristalnosti u usporedbi s koprecipitacijom.<sup>32</sup> Shema solvo/hidrotermalne sinteze prikazana je na slici 15.<sup>24</sup>

Primjenom solvo/hidrotermalne sinteze i korištenjem magnezijevog nitrata heksahidrata i natrijevog hidroksida nastaju porozne strukture magnezijeva oksida s prosječnom veličinom čestica od 25 nm.<sup>33</sup> Nanovlakna magnezijeva hidroksida moguće je dobiti izravnom reakcijom magnezijeva acetata i uree. Vlakna dobivena ovim postupkom imaju znatno manji promjer koji iznosi 6 nm i duljine 10 nm.<sup>34</sup>



Slika 5. Shematski prikaz solvo/hidrotermalne sinteze.<sup>24</sup>

Ukoliko se kao otapalo koristi voda, radi se o hidrotermalnom postupku te je omogućena laka kontrola oblika, veličine i strukture kristalita. Kao osnovni materijal za sintezu kod hidrotermalne metode korišteni su magnezijev prah, magnezijev sulfat ili magnezijev nitrat heksahidrat, a kao agensi za kontrolu morfologije polietilenglikol (PEG), cetiltrimetilamonijev bromid (CTAB) ili natrijev dodecil sulfat (SDS). S obzirom na različite eksperimentalne uvjete razlikuju se štapićasta, lamelarna i igličasta morfologija s veličinom čestica od 20 do 600 nm sa specifičnom površinom većom od  $100 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$ . MgO pripremljen hidrotermalnom metodom u kombinaciji sa surfaktantom SDS ima najveću specifičnu površinu  $126 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$ .<sup>35,36</sup>

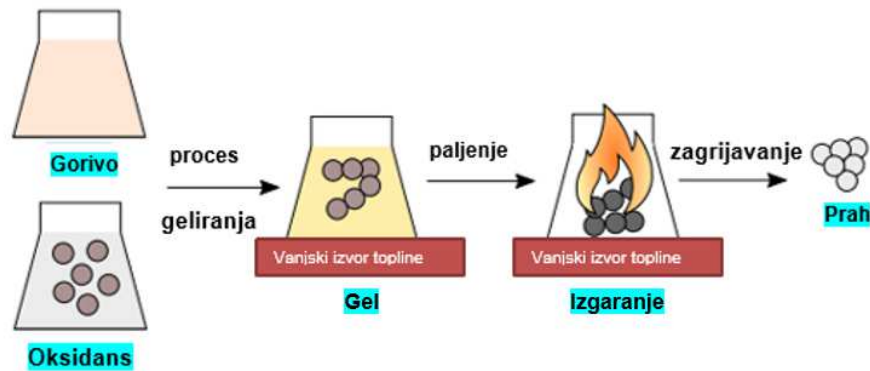
### 1.5.3. Proces izgaranja

Proces izgaranja predstavlja najkorišteniju metodu za sintezu nanočestica MgO zbog svoje niske cijene i visoke učinkovitosti. Poznata su dva različita pristupa sintezi:<sup>37</sup>

- Samopropagirajuća sinteza
- Sinteza volumnog izgaranja

Samopropagirajuća sinteza uključuje spontane redoks reakcije izazvane vanjskim izvorom koje se odvijaju između prekursora (oksidans) i reducensa (gorivo) koji su otopljeni na molekularnoj razini u otopini te nastaju kruti proizvodi bez daljnjeg dodatka energije. U drugom načinu sinteze, sintezi volumnog izgaranja,

cijeli uzorak se zagrijava dok ne dođe do reakcije po čitavom volumenu posude. Ovaj način pripreme teže je kontrolirati i preporučuje se za slabe egzotermne reakcije koje zahtijevaju prethodno zagrijavanje prije paljenja.<sup>37</sup> Shema procesa izgaranja prikazana je na slici 16.<sup>24</sup>



Slika 6. Shematski prikaz metode izgaranja.<sup>24</sup>

Prema provedenim istraživanjima sinteze volumnog izgaranja korišten je magnezijev nitrat kao oksidans i urea kao gorivo te se kao produkt dobio MgO s kubičnom strukturom i veličinom kristalita od oko 22 nm. SEM analizom potvrđena je uniformnost veličine čestica i sferičan oblik. Također istraživanje je potvrdilo da je bitan faktor koji utječe na veličinu kristalita, osim promjene temperature paljenja, brzine gorenja ili entalpije i omjer oksidans–gorivo. Utvrđeno je da kod većeg omjera goriva sintetizirane čestice imaju veću veličinu kristalita (18-53 nm). Modifikacijom ovog procesa u kojima se kao gorivo koristio glicin veličina kristalita iznosi 20,76 nm, a kada se kao gorivo koristi limunska kiselina, veličina kristalita je oko 20 nm, međutim kiselina utječe na promjenu morfologije kristalita, te kristaliti imaju oblik pahuljice, vakuole i cvijeta.<sup>38-40</sup>

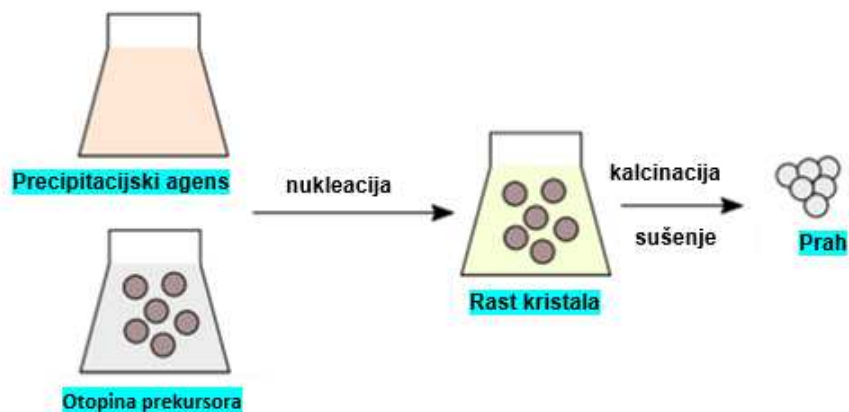
#### 1.5.4. Koprecipitacija

Koprecipitacija se široko koristi za sintezu nanočestica. Temelji se na principu taloženja i vrlo često uključuje sintezu u tekućoj fazi, a rjeđe sintezu u parnoj fazi.<sup>24</sup> Kao sredstvo za taloženje magnezijeva hidroksida obično se koristi natrijev hidroksid. Osnovni princip koprecipitacije je homogenizacija reakcije taloženja. Kritična koncentracija otopljene tvari inicira proces koprecipitacije, a difuzija otopljene tvari na

površini uzrokuje rast kristala. Dobiveni talog na kraju se ispiri i suši. Shema procesa koprecipitacije prikazana je na slici 17.<sup>24</sup>

U procesu koprecipitacije razlikuju se tri faze:<sup>24,26</sup>

- Jednostruka nukleacija i ravnomjeran rast difuzijom
- Nukleacija, rast i agregacija manjih podjedinica
- Višestruka nukleacija i rast Ostwaldovim zrenjem



Slika 7. Shematski prikaz procesa koprecipitacije.<sup>24</sup>

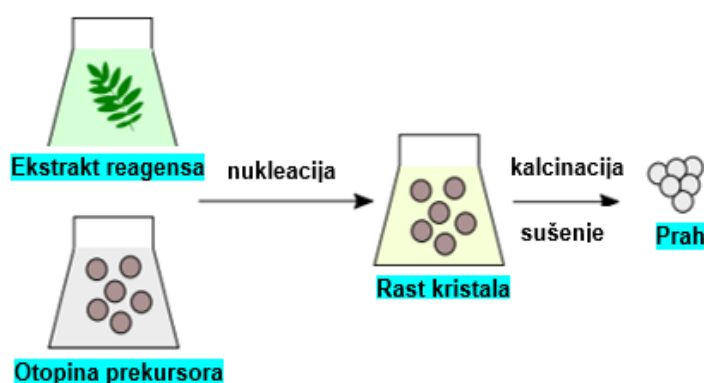
Istraživanja ukazuju da je za dobivanje nanočestica MgO moguće koristiti postupak koprecipitacije. Utvrđeno je da promjenom različitih reakcijskih uvjeta, kao što su temperatura, pH i molarni omjer prekursora (magnezijev nitrat), formiraju se nanočestice prosječne veličine 50 nm, a ukoliko se kao sredstvo za taloženje koristi otopina amonijevog hidroksida prosječna veličina čestica iznosi 11 nm.<sup>41,42</sup> Polietilen glikol (PEG) također ima utjecaja na morfologiju nanočestica MgO. Dodatkom PEG modificirani MgO posjeduje pahuljičastu strukturu, dok MgO bez dodatka PEG ima sferni oblik.<sup>43</sup> Nanočestice MgO također se mogu dobiti kalcinacijom magnezijeva karbonata koji je dobiven miješanjem amonijevog karbonata i magnezijeva klorida veličine čestica 24 nm. Procesom koprecipitacije magnezijeva nitrata i natrijeva hidroksida dobiju se čestice magnezijeva oksida veličine kristalita 14,82 nm dok koristeći magnezijev acetat i natrijev hidroksid prosječna veličina kristalita je 34,04 nm koristeći XRD.<sup>44-46</sup>

### 1.5.5. Zelena sinteza

Zelena sinteza je proces na kojeg se danas stavlja naglasak. Podrazumijeva moderan pristup sinteze nanočestica, pri čemu su zahtjevi za reakcijske uvjete (visok tlak, temperatura, energija) minimalizirani ili ih nema te se ne koriste otrovne kemikalije.<sup>24</sup> S ekološkog aspekta ovaj proces u odnosu na prethodno spomenute prednjači iz razloga što se kao reagensi koriste netoksična sredstva kao što su biljni ekstrakti, enzimi, vitamini i bakterijske vrste u cilju minimiziranja proizvedenog otpada. Kao ekstrakcijski medij u ovom procesu najčešće se koristi destilirana voda, a kao prekursor magnezijev nitrat. Shema procesa prikazana je na slici 18.<sup>24,47</sup>

Proces zelene sinteze sastoji se od 3 faze:<sup>24</sup>

- aktivacija,
- rast i
- prekid procesa.



Slika 18. Shematski prikaz procesa zelene sinteze.<sup>24</sup>



## 1.6. PROIZVODNJA MAGNEZIJEVA OKSIDA

Magnezij je zemnoalkalijski metal koji se u prirodi nalazi u obliku spojeva od kojih su značajniji minerali dolomit,  $\text{CaCO}_3 \cdot \text{MgCO}_3$ , kizerit  $\text{MgSO} \cdot \text{H}_2\text{O}$ , magnezit  $\text{MgCO}_3$ , karnalit,  $\text{MgCl}_2 \cdot \text{KCl} \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  te brucit  $\text{Mg}(\text{OH})_2$ . Magnezij se osim iz prirode dobiva i iz morske vode. U morskoj vodi magnezij je treći element po količini sa sadržajem od  $1,35 \text{ gdm}^{-3}$ , odnosno čini 0,13% u ukupnoj masi morske vode. Veliku primjenu ima u obliku magnezijeva oksida i hidroksida zbog odličnih kemijskih i fizikalnih svojstava. Magnezijev hidroksid je najvažniji spoj magnezija ima veliku primjenu u industriji papira, vatrostalnih materijala, obojenih metala, čelika, cementa, stakla, vapna, primjenu također nalazi i u poljoprivredi, proizvodnji lijekova i kemikalija.<sup>48,49</sup>

U suvremenom svijetu, zbog povećanja populacije i sa sve jačim razvojem industrije rezerve magnezita se smanjuju (npr. u Velikoj Britaniji, Japanu) stoga morska voda i slani izvori bogati magnezijem predstavljaju alternativne izvore za dobivanje magnezijevog oksida visoke čistoće.

Danas oko dvadesetak postrojenja u industrijski razvijenim zemljama (Kina, Francuska, Irska, Japan, Južna Koreja, USA, Brazila, Meksiko, Jordan, Izrael) proizvode sintetski magnezijev oksid taloženjem magnezijevog hidroksida iz morske vode i/ili slanah izvora, što iznosi oko 14% svjetske proizvodnje magnezija. Magnezijev oksid može se biti različitih fizikalno–kemijskih svojstava kao što su sinterirani ili mrtvo pečeni magnezijev oksid, kalcinirani ili kaustični magnezijev oksid te taljeni ili teško pečeni magnezijev oksid.<sup>49</sup> U tablici 2. su prikazani europski proizvođači koji uglavnom proizvode magnezijev oksid u obliku periklasa zbog njegov primjene u industriji vatrostalnih materijala.

Tablica 2. Proizvođači MgO u Europi.<sup>49</sup>

| Država    | Br. proizvođača | Sirovina | Kapacitet (kt MgO / godini) |                 |
|-----------|-----------------|----------|-----------------------------|-----------------|
|           |                 |          | Kalcinirani MgO             | Sinterirani MgO |
| Austrija  | 2               | MZ       | 35                          | 250             |
| Francuska | 1               | S        | 30                          |                 |

|                           |    |             |     |      |
|---------------------------|----|-------------|-----|------|
| Grčka                     | 1  | MZ          | 120 | 80   |
| Irska                     | 1  | MZ +<br>S/B | 90  |      |
| Izrael                    | 1  | D+B         | 10  | 60   |
| Italija                   | 3  | S           | 30  | 130  |
| Nizozemska                | 1  | MZ          | 5   | 150  |
| Norveška                  | 1  | MZ          | 25  |      |
| Poljska                   | 1  | MZ          | 10  |      |
| Rusija                    | 2  | MZ          | 10  | 2670 |
| Srbija i<br>Crna Gora     | 1  | MZ          | 40  | 200  |
| Slovačka                  | 2  | MZ          | 440 |      |
| Španjolska                | 2  | MZ          | 155 | 60   |
| Turska                    | 4  | MZ          | 50  | 310  |
| Ukrajina                  | 2  | MZ +<br>S/B | 20  | 200  |
| Ujedinjeno<br>Kraljevstvo | 1  | S/B         | 70  | 80   |
| Σ                         | 26 |             | 600 | 4730 |

\*Sirovina: MZ–Magnezit, S–morska voda, D–dolomit

Prednost magnezijeva oksida dobivenog iz morske vode je u većoj čistoći sinteriranog magnezijeva oksida i dostupnosti, budući je more neiscrpan izvor magnezijevih spojeva. Kvalitetni sinterirani magnezijev oksid sa sadržajem MgO > 98 mas.%, danas se gotovo isključivo dobiva iz mora.<sup>48</sup>

## 1.7. PRIMJENA MAGNEZIJEVA OKSIDA

Sintetski magnezijev oksid male veličine čestica i velike površine posjeduje izvrsna adsorpcijska svojstva. Katalitička i adsorpcijska svojstva magnezijevog oksida

ovise o metodi njegovog dobivanja. Dobra dielektrična svojstva, visoka dielektrična konstanta i električni otpor čine ga prikladnim za upotrebu u proizvodnji izolacijskih materijala, elektronic i elektrokemijskoj industriji. Zbog svoje visoke toplinske vodljivosti koristi se u tehnologijama za proizvodnju otpornika, grijaćih elemenata i vatrootpornih materijala. MgO zbog svoje velike mehaničke čvrstoće, netoksičnosti, antibakterijskog djelovanja, otpornosti na gorenje i koroziju i s niskom osjetljivošću na hidrataciju ima širok spektar primjena. Magnezijev oksid koristi se kao punilo u bojama i lakovima te cementu. Vrlo je važna sirovina u proizvodnji vatrootpornih materijala, proizvodnji opeka, obloga peći i lonaca. MgO se nalazi u stjenkama otvorenih ložišta i električnih peći u industriji čelika. Zbog svojstva netoksičnosti koristi se u farmaceutskoj industriji, kao pomoćni sastojak u lijekovima i kao izvor iona magnezija za liječenje nedostatka tog elementa u tijelu, koristi se sam ili u mješavinama za liječenje raznih bolesti želudca. Primjena magnezijeva oksida prikazana je na slici 19.<sup>50</sup>

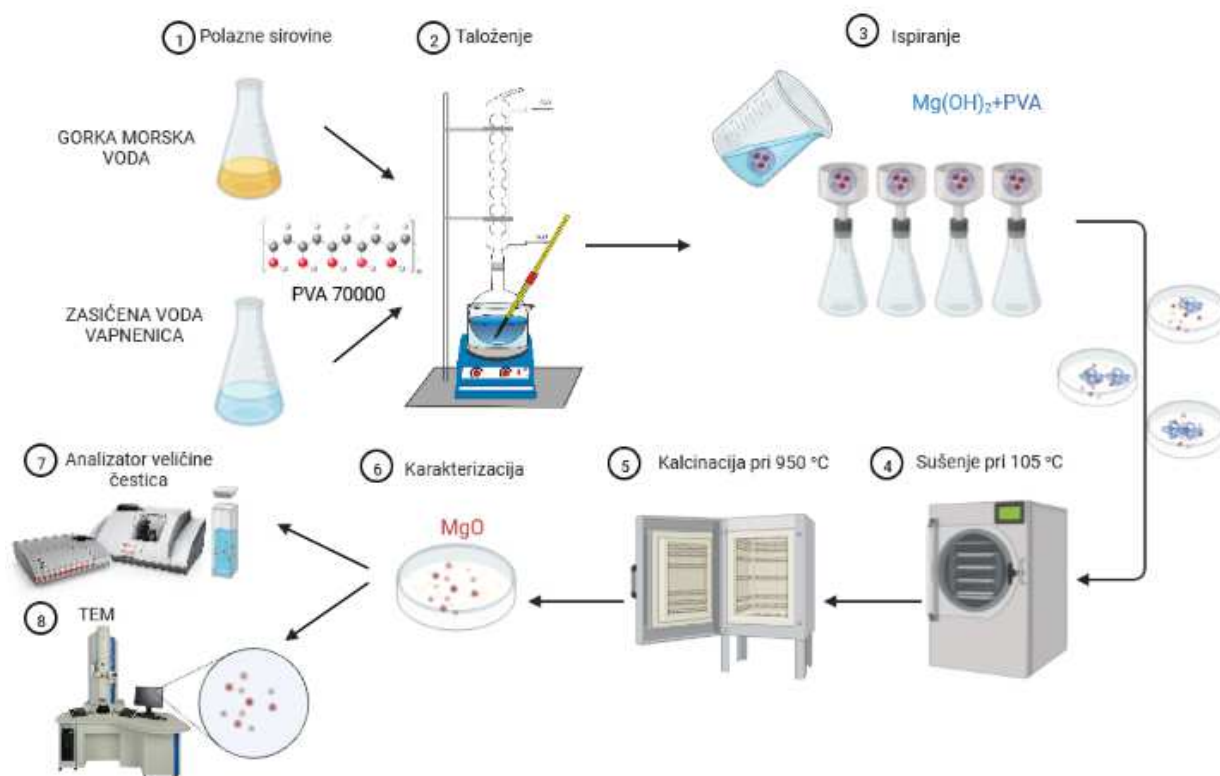


Slika 8. Primjena magnezijeva oksida.<sup>50</sup>

## **2. EKSPERIMENTALNI DIO**

## 2.1. ANALIZA POLAZNIH SIROVINA

Polazne sirovine za dobivanje magnezijeva hidroksida procesom precipitacije su gorka morska voda dobivena nakon izdvajanja NaCl i zasićena voda vapnenica. Kao surfaktant koristio se poli(vinil-alkohol). Shema procesa prikazana je na slici 20.



Slika 20. Shema procesa precipitacije magnezijeva oksida.

### 2.1.1. Kemikalije i materijali

Gorka morska voda, korištena za dobivanje magnezijeva hidroksida, uzorkovana je u Solani Ramova s lokacije Krvavica (Makarska). Elementarna analiza gorke morske voda određena je na uređaju ICP-MS (Institut Ruđer Bošković, Zagreb), a prikazana je u tablici 3.

Tablica 3. Glavni i sporedni elementi gorke morske vode (Solana Ramova, Krvavica, Makarska).

| GLAVNI ELEMENTI          |         |        |         |       |       |
|--------------------------|---------|--------|---------|-------|-------|
| Sastav                   | Na      | Mg     | Ca      | K     |       |
| Konc. /mgL <sup>-1</sup> | 10027   | 73454  | 37      | 16693 |       |
| SPOREDNI ELEMENTI        |         |        |         |       |       |
| Sastav                   | Li      | Rb     | Pb      | U     | Zn    |
| Konc. /mgL <sup>-1</sup> | 37,569  | 16,970 | 0,00083 | 0,407 | 4,695 |
| Sastav                   | B       | V      | Cr      | Mn    | As    |
| Konc. /mgL <sup>-1</sup> | 504,920 | 0,070  | 0,015   | 0,015 | 0,074 |
| Sastav                   | Fe      | Co     | Ni      | Cu    |       |
| Konc. /mgL <sup>-1</sup> | 0,015   | 0,012  | 0,024   | 2,331 |       |

U postupku taloženja koristi se zasićena voda vapnenica i poli(vinil–alkohol) kao surfakant (*slika 21.*), Mw~70000, djelomično hidroliziran.



Slika 21. Poli(vinil–alkohol), Sigma–Aldrich.

### 2.1.2. Priprema zasićene vode vapnenice

Zasićena voda vapnenica priprema se dodatkom vapna kao taložnog sredstva u količini 25–40 gL<sup>-1</sup> CaO. Točna koncentracija zasićene vode vapnenice određuje se titracijom s HCl (0,1 moldm<sup>-3</sup>) uz indikator fenolftalein. Alikvot uzorka (10 mL) zasićene vode vapnenice prenese se pipetom u tikvicu i potom se izvrši titracija do promjene boje.

#### Primjer proračuna:

Utrošak HCl (0,1 moldm<sup>-3</sup>):

$$V_1 = 4,1 \text{ ml}$$

$$V_1 = 4,2 \text{ ml}$$

$$V_1 = 4,2 \text{ ml}$$

$$V_{sr.} = 4,17 \text{ ml}$$



$$c_{z.v.v.} \cdot V_{z.v.v.} = c_{HCl} \cdot V_{HCl} \cdot \frac{1}{2} \quad (4)$$

$$c_{z.v.v.} = \frac{c_{HCl} \cdot V_{HCl} \cdot \frac{1}{2}}{V_{z.v.v.}}$$

$$c_{z.v.v.} = \frac{1 \cdot 10^{-4} \frac{\text{mol}}{\text{cm}^3} \cdot 4,17 \text{ cm}^3 \cdot \frac{1}{2}}{10 \text{ cm}^3}$$

$$c_{z.v.v.} = 0,02085 \frac{\text{mol}}{\text{dm}^3}$$

Određivanje masene koncentracije zasićene vode vapnenice

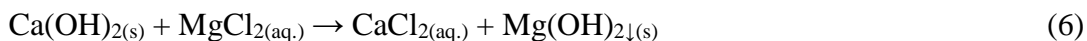
$$\gamma_{z.v.v.} = c_{z.v.v.} \cdot M(\text{Ca}(\text{OH})_2) \quad (5)$$

$$\gamma_{z.v.v.} = 0,02085 \frac{\text{mol}}{\text{L}} \cdot 74,093 \frac{\text{g}}{\text{mol}}$$

$$\gamma_{z.v.v.} = 1,54 \frac{\text{g}}{\text{L}}$$

## 2.2. TALOŽENJE I SEDIMENTACIJA MAGNEZIJEVA HIDROKSIDA UZ PRIMJENU ZASIĆENE VODE VAPNENICE I POLI(VINIL-ALKOHOLA)

Koristeći reakciju taloženja magnezijeva hidroksida (6) i sadržaj magnezija u gorkoj morskoj vodi može se izračunati volumen  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  potreban za stehiometrijsko taloženje  $\text{Mg}(\text{OH})_2$  iz 100 mL gorke morske vode nakon izdvajanja NaCl.



Primjer proračuna:

$$n(\text{Ca}(\text{OH})_2) = n(\text{MgCl}_2)$$

$$m(\text{Ca}(\text{OH})_2) = M(\text{Ca}(\text{OH})_2) \cdot \frac{m(\text{MgCl}_2)}{M(\text{MgCl}_2)} = 74,093 \frac{\text{g}}{\text{mol}} \cdot \frac{73,454 \frac{\text{g}}{\text{L}}}{95,21 \frac{\text{g}}{\text{mol}}} = 57,162 \frac{\text{g}}{\text{L}}$$

$$m(\text{Ca}(\text{OH})_2) = 5,72 \text{ g u } 100 \text{ mL gorke morske vode}$$



Volumen zasićene vode vapnenice potrebne za taloženje magnezijeva hidroksida iz 100 mL gorke morske vode:

$$V_{z.v.v.} = \frac{5,72 \frac{g}{L}}{1,54 \frac{g}{L}} = 3,714 \text{ L u } 100 \text{ mL gorke morske vode}$$

U eksperimentu je korišteno 2 L zasićene vode vapnenice radi preciznije izvedbe pa se količina gorke morske vode korigirala:

$\text{Ca(OH)}_2$  iz z.v.v.  $\approx$   $\text{MgCl}_2$  iz gorke morske vode

$$3,714 \text{ L} \approx 100 \text{ mL}$$

$$2\text{L} \approx x$$

$$x = 2\text{L} \cdot 100 \text{ mL} / 3,714\text{L} = 52,80 \text{ mL gorke morske vode}$$

Potrebno je izračunati koliko će se  $\text{Mg(OH)}_2$  dobiti taloženjem kako bi se proračunala količina surfaktanta koji se dodaje tijekom sinteze:

$$\begin{aligned} m(\text{Mg(OH)}_2) &= M(\text{Mg(OH)}_2) \cdot \frac{m(\text{Ca(OH)}_2)}{M(\text{Ca(OH)}_2)} \\ &= 58,3197 \frac{g}{mol} \cdot \frac{5,72 \frac{g}{L}}{74,093 \frac{g}{mol}} = 4,50 \frac{g}{L} \text{ u } 100 \text{ mL gorke morske vode} \end{aligned}$$

$\text{Mg(OH)}_2$  istaloženi = 100 mL gorke morske vode

$$x = 52,80 \text{ mL gorke morske vode}$$

$$x = 2,38 \text{ g Mg(OH)}_2 \text{ istaloženog}$$

Tablica 4. Omjer masa dodanog poli(vinil-alkohola)

| Uzorak  | Omjer masa | m = poli(vinil-alkohol) |
|---------|------------|-------------------------|
| MH/0PVA | 0          | 0                       |
| MH/4PVA | 1:4        | 9,52 g                  |
| MH/5PVA | 1:5        | 11,90 g                 |

Postupak rada:

U troglu tikvicu doda se gorka morska voda (volumen izmjeriti odmjernom tikvicom). Tikvica se uroni u vodenu kupelj. Na tikvicu se postavi povratno hladilo i s lijevkom se doda izvagana količina PVA. Pusti se voda u povratno hladilo, uključi se miješalo (intenzivno miješanje) te započne zagrijavanje uz refluks dok se polimer ne otopi. Suspenzija se miješa 5 sati. Temperatura se održava konstantno cijelo vrijeme sinteze i kontrolira termometrom. Suspenzija se ohladi i talog magnezijeva hidroksida se dekantira i filtrira na većem broju lijevaka (filtar papir-plava vrpca) da se odstrani tekuća faza. Talog se ispire s vrućom destiliranom vodom pet puta. Nakon završene filtracije, isprani talog se suši u sušioniku pri 105 °C. Magnezijev hidroksid se usitni mljevenjem (mikro mlin „pulverisette 0“, Fritsch), a zatim žari u mufolnoj peći pri 950 °C u trajanju od 5 sati. Navedenim procesom dobiva se kalcinirani magnezijev oksid. Poli(vinil-alkohol) ispari tijekom kalcinacije.

### 2.3. KARAKTERIZACIJA MAGNEZIJEVA OKSIDA

Uzorcima magnezijeva oksida koji su dobiveni iz gorke morske vode stehiometrijskim taloženjem uz primjenu zasićene vode vapnenice određen je kemijski sastav s obzirom na MgO i CaO. Toplinska razgradnja PVA-a i dobivenog taloga magnezijeva hidroksida provedena je termogravimetrom. Zatim je izvršena raspodjela veličina čestica uzoraka magnezijeva oksida metodom raspršenja laserskog svjetla u području od 0,3 nm do 10 μm. Mikrostruktura praha magnezijeva hidroksida određena je transmisijskim elektronskim mikroskopom (TEM).

### 2.3.1. Određivanje sadržaja MgO i CaO u uzorcima

Kemijska analiza dobivenih uzoraka magnezijevog oksida iz gorke morske vode stehiometrijskim taloženjem uz primjenu zasićene vode vapnenice određena je kompleksometrijskom metodom. Odvagne se 1,0000 g uzorka sušenog pri 105 °C i kalciniranog pri 950 °C/ 5h. Prebaci se u odmjernu tikvicu od 200 cm<sup>3</sup>, otopi u HCl (1:1) i nadopuni destiliranom vodom do oznake. Iz ovako pripremljenog uzorka uzima se alikvot za daljnju analizu.

#### Određivanje kalcija

Potrebni reagensi: – 0,05 moldm<sup>-3</sup> EDTA

- konc. trietanolamin
- 10%-tna otopina KOH
- kalcein indikator

#### Postupak rada:

U 5 cm<sup>3</sup> uzorka doda se 5 kapi konc. trietanolamina (veže se R<sub>2</sub>O<sub>3</sub>; R = Al, Fe) i uključi magnetska miješalica. Otopina se razrijedi s 50–60 cm<sup>3</sup> destilirane vode, a zatim zaluži s 10%-tnom otopinom KOH da se postigne pH = 12–13 (pri tom pH magnezij je istaložen kao Mg(OH)<sub>2</sub>) te se na kraju doda malo kalcein indikatora. Titrira se s 0,05 moldm<sup>-3</sup> EDTA do prvog izrazitog prijelaza boje iz zeleno-žute u ružičastu. Sadržaj kalcija u uzorku, izražen kao CaO, izračunava se prema izrazu:

$$CaO = \frac{B \cdot 0,05 \cdot f \cdot r \cdot M(CaO) \cdot 100}{m(\text{uzorka})} \quad \text{mas.}\% \quad (7)$$

gdje je:

B – cm<sup>3</sup> 0,05 moldm<sup>-3</sup> EDTA utrošeni za titraciju CaO

f – faktor 0,05 moldm<sup>-3</sup> EDTA

r – razrijeđenje

M (CaO) – molarna masa CaO

## Određivanje magnezija

Potrebni reagensi: – 0,05 moldm<sup>-3</sup> EDTA

- konc. trietanolamin
- pufer otopina (NH<sub>4</sub>Cl + NH<sub>4</sub>OH)
- metil-timol plavo indikator

### Postupak rada:

U 5 cm<sup>3</sup> uzorka doda se 5 kapi konc. trietanolamina (veže se R<sub>2</sub>O<sub>3</sub>; R = Al, Fe) i uključi magnetska miješalica. Otopina se razrijedi s 50–60 cm<sup>3</sup> destilirane vode. Zatim se doda pufer otopina (NH<sub>4</sub>Cl + NH<sub>4</sub>OH) da se postigne pH = 10,00. Uz dodatak male količine metil-timol plavo indikatora otopina se titrira do prijelaza modre u prljavo-sivu boju. Pri kraju titracije treba raditi sasvim polagano uz intenzivno miješanje. Ovom metodom određuje se ukupni kalcij i magnezij u uzorku. Sadržaj magnezija u uzorku, izražen kao MgO, izračunava se na sljedeći način:

$$MgO = \frac{(A-B) \cdot 0,05 \cdot f \cdot r \cdot M(MgO) \cdot 100}{m(uzorka)} \quad \text{mas. \%} \quad (8)$$

gdje je:

A – cm<sup>3</sup> 0,05 moldm<sup>-3</sup> EDTA utrošeni kod titracije (CaO + MgO)

B – cm<sup>3</sup> 0,05 moldm<sup>-3</sup> EDTA utrošeni za titraciju CaO

f – faktor 0,05 moldm<sup>-3</sup> EDTA

r – razrijeđenje

M (MgO) – molarna masa MgO

### 2.3.2. Termogravimetrijska analiza

Toplinska razgradnja magnezijeva hidroksida i PVA-a provedena je termogravimetrom Pyris 1 TGA (PerkinElmer, SAD) (slika 22.) u struji dušika (20 cm<sup>3</sup>min<sup>-1</sup>) u dinamičkim uvjetima. Masa uzoraka bila je (12±0,5) mg. Dinamička termogravimetrijska analiza provedena je u temperaturnom području (50–800) °C pri brzini zagrijavanja od 10 °Cmin<sup>-1</sup>.



*Slika 22.* Termogravimetar Pyris TGA.

### **2.3.3. Raspodjela veličina čestica**

Analiza raspodjele veličina čestica izvršena je na Litesizer™ 500 uređaju (*slika 23.*). Kao medij (otapalo), korištena je voda, a neposredno prije mjerenja uzorci su tretirani u ultrazvučnoj kupelji 10 min. Raspodjela veličina čestica uzoraka magnezijeva oksida mjeri se dinamičkim raspršenjem svjetlosti (DLS) u području od 0,3 nm do 10  $\mu\text{m}$ . Izvor svjetlosti je lasersko svjetlo valne duljine 658 nm od jednofrekventne laserske diode, pružajući 40 mW.



*Slika 23.* Litesizer™ 500, Anton Paar.

#### 2.3.4. Transmisijski elektronski mikroskop (TEM)

Mikrostruktura uzoraka magnezijeva oksida promatrana je transmisijskim elektronskim mikroskopom (TEM) model JEOL JEM-1400 Flash, 120 kV (*slika 24. a*) s katodom od wolframa (W) i lantan-heksaborida ( $\text{LaB}_6$ ) filamenta. Goniometar ima nagib  $\pm 70^\circ$ . Opremljen je integriranom CMOS kamerom s mogućnošću promatranja od minimalnih (10x) do maksimalnih povećanja (1.000.000x). U predkomori za uzorke vrši se vakuumsko ispumpavanje do visokog vakuuma za zaštitu od onečišćenja uzoraka. Uzorci se nalaze na mrežicama, a mrežice se postavljaju na standardni nosač (*slika 24. (b)*) koji se stavlja u uređaj te se vrši mjerenje pri različitim povećanjima.



a)



b)



*Slika 24. a) Transmisijski elektronski mikroskop JEOL, JEM 1400 Flash, b) nosač uzoraka.*

### **3. REZULTATI I RASPRAVA**

Istraživanja su provedena s ciljem zbrinjavanja gorke morske vode tj. minimaliziranja njenog volumena i izdvajanja magnezijeva oksida u obliku praha visoke čistoće te dimenzijama čestica u nano području.

Dosadašnja ispitivanja<sup>1,9,41,42,44-46</sup> ukazuju da se primjenom procesa precipitacije mogu dobiti minerali na bazi magnezija iz gorke morske vode. Primjenom taložnih reagensa kao što su  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ ,  $\text{NaOH}$  i  $\text{NH}_4\text{Cl}$  dobiva se talog magnezijeva hidroksida. Ovisno o uvjetima sinteze (pH i temperaturi), koncentraciji magnezija u gorkoj morskoj vodi i taložnom reagensu (molarnom omjeru reagensa i magnezija) dobiva se talog različite čistoće kao i veličine čestica.

U svrhu dobivanja nano magnezijeva oksida iz gorke morske vode kao reagens koristila se bistra zasićena voda vapnenica ( $\gamma = 1,54 \text{ gL}^{-1}$ ) u stehiometrijskom odnosu. Reakcija precipitacije odvijala se u tekućoj fazi pri povišenoj temperaturi. Kako bi se dobile nano čestice potrebno je tijekom sinteze djelovati na fazu nukleacije i spriječiti rast kristala. Također jako male čestice istaloženog magnezijeva hidroksida imaju tendenciju aglomeriranja. U svrhu sprječavanja rasta kristala i aglomeriranja koristi se surfaktant.

Surfaktanti su obično organski amfifilni spojevi, građeni od dva kemijska dijela različite polarnosti, hidrofilnog i hidrofobnog dijela, a zadatak im je smanjivanje površinske napetosti između tekućina, krutina i plinova.<sup>18,19</sup> U vodenim otopinama imaju dvije osnovne funkcije tj. adsorpciju i redukciju površinske napetosti te micelizaciju. Kada se surfaktanti koriste kao disperzna sredstva dolazi do adsorpcije na granici faza čvrsto-tekuće, stvara se sloj oko čestica i zaustavlja se međusobni sudar. Kada se čestice dovoljno približe da se njihovi adsorbirani ili vezani dijelovi preklapaju dolazi do lokalnog povećanja koncentracije te do odbojnosti čestica. Dodavanje surfaktanta također utječe i na dimenziju čestica koje se formiraju.<sup>51</sup>

U ovom radu djelovalo se na proces sinteze tj. na fazu nukleacije i rast kristala kao i na sprječavanje aglomeriranja uz primjenu surfaktanta poli(vinil–alkohola). Poli(vinil–alkohol) ima široki raspon primjene zbog dobrih svojstava. On je u vodi topljiv i biorazgradljiv polimer.

Taloženje se vršilo uz različite dodatke poli(vinil–alkohola) radi proučavanja utjecaja na veličinu čestica i na aglomeriranje dobivenoga taloga magnezijeva hidroksida. Pripremljena su tri uzorka magnezijeva hidroksida:



- uzorak  $Mg(OH)_2$  bez dodatka poli(vinil–alkohola); u gorku morsku vodu dodana je zasićena voda vapnenica, reakcija precipitacije provodila se 5 sati uz konstantno miješanje pri 50 °C, nastali talog ispire se na filter papiru 5 puta (vruća destilirana voda) a zatim suši pri 105 °C u struji zraka
- uzorak  $Mg(OH)_2$  uz dodatak poli(vinil–alkohola) u masenom odnosu 1:4; u gorku morsku vodu dodana je zasićena voda vapnenica, reakcija precipitacije provodila se 5 sati uz konstantno miješanje pri 50 °C, nastali talog ispire se na filter papiru 5 puta (vruća destilirana voda) a zatim suši pri 105 °C u struji zraka
- uzorak  $Mg(OH)_2$  uz dodatak poli(vinil–alkohola) u masenom odnosu 1:5; u gorku morsku vodu dodana je zasićena voda vapnenica, reakcija precipitacije provodila se 5 sati uz konstantno miješanje pri 50 °C, nastali talog ispire se na filter papiru 5 puta (vruća destilirana voda) a zatim suši pri 105 °C u struji zraka

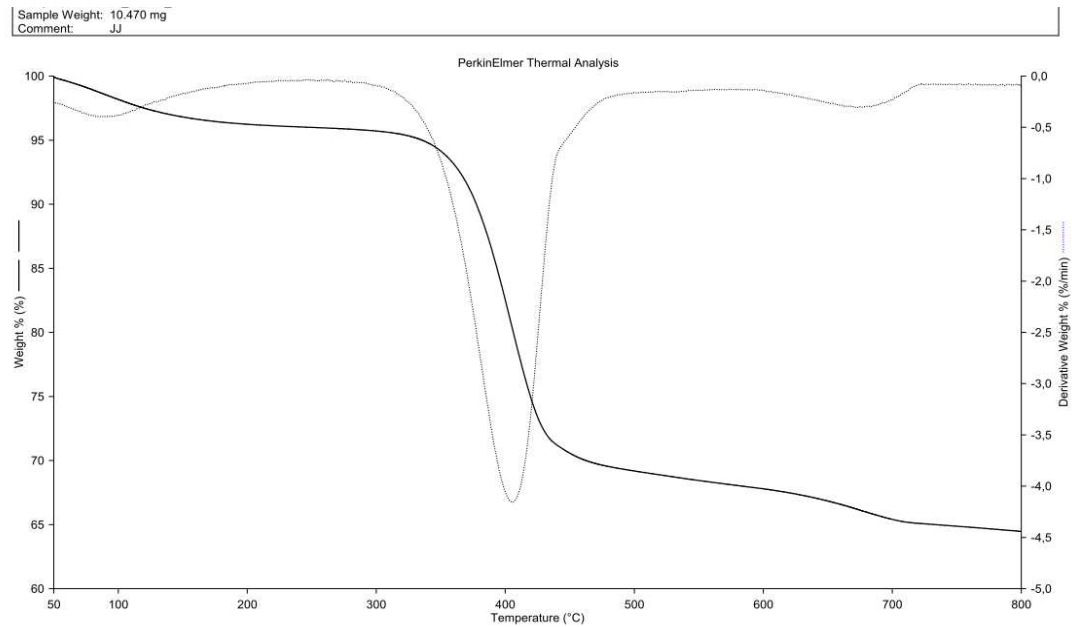
Svi uzorci su usitnjeni, a zatim žareni u mufolnoj peći pri 950 °C/5 h. Uzorcima magnezijeva hidroksida određen je sastav s obzirom na Mg i Ca, te je određena raspodjela veličina čestica, TG/DTG i TEM analiza. Sastav s obzirom na Mg i Ca dobivenog magnezijeva oksida određen je na kalciniranim uzorcima pri 950 °C/5h i izražen je u obliku oksida (tablica 5). Dobiveni rezultati ukazuju na visoki postotak MgO (97,68 %) u uzorku dok je sadržaj CaO (2,29%) znatno manji. Iz dobivenih rezultata vidljiva je visoka čistoća magnezijeva oksida.

*Tablica 5.* Maseni % glavnih elemenata (izražen u obliku oksida) istaloženog praha magnezijeva hidroksida.

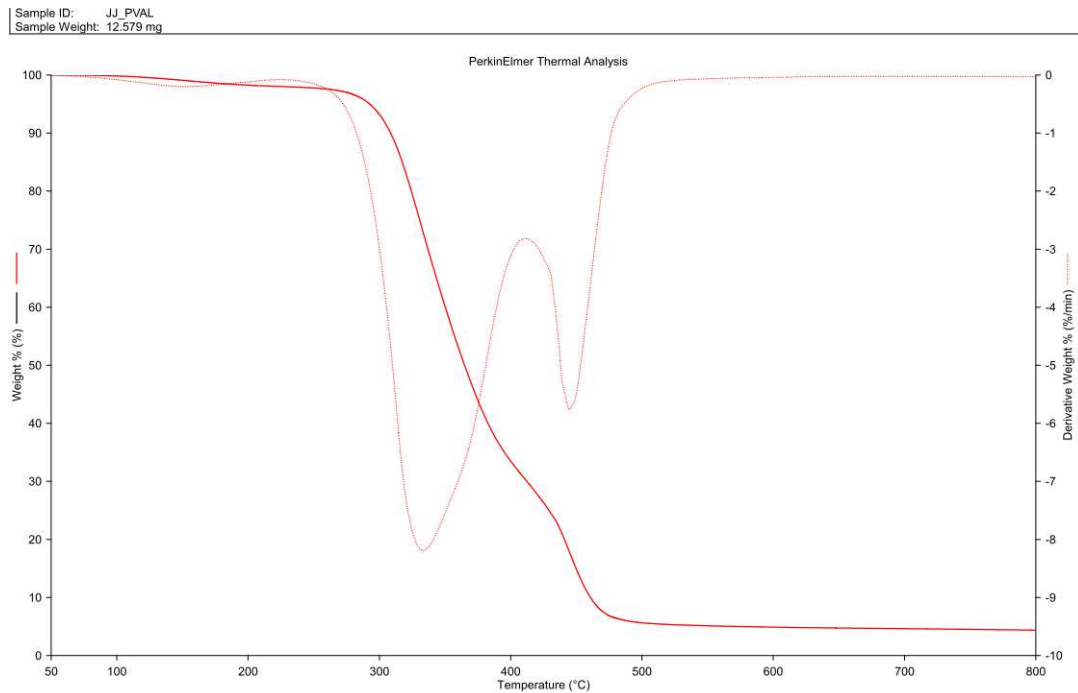
| <i>Sastojak</i> | CaO  | MgO   |
|-----------------|------|-------|
| <i>mas. %</i>   | 2,29 | 97,68 |

Uzorku magnezijeva hidroksida bez dodatka poli(vinil–alkohola) i čistom poli(vinil–alkoholu) napravljena je termogravimetrijska analiza (*slika 25.* i *26.*). Ovom metodom izmjerena je promjena mase uzorka u određenoj atmosferi u ovisnosti o temperaturi (neizotermna ili dinamička termogravimetrija). Procjenjena je toplinska

postojanost magnezijeva hidroksida i polimernog materijala, odnosno procijenjena je brzina razgradnje.



Slika 25. TG/DTG krivulja toplinske razgradnje uzorka magnezijeva hidroksida bez dodatka poli(vinil-alkohola).



Slika 26. TG/DTG krivulja toplinske razgradnje uzorka magnezijeva hidroksida uz dodatka poli(vinil-alkohola).

Dinamička toplinska razgradnja magnezijeva hidroksida odvija se u temperaturnom području od 50 °C do 700 °C kroz tri razgradna stupnja što se očituje pojavom tri minimuma, odnosno pika na odgovarajućoj DTG krivulji (*slika 25.*). U prvom stupnju oko 89 °C otpuštaju se molekule vode zarobljene u strukturi magnezijeva hidroksida (vlaga u postupku pripreme  $\Delta m=3,912\%$ ), dok u drugom stupnju razgradnje oko 406 °C dolazi do razgradnje magnezijeva hidroksida do magnezijeva oksida ( $\Delta m=27,927\%$ ; teorijska vrijednost 30,9%). U trećem razgradnom stupnju oko 673 °C dolazi do formiranja nove faze tj. magnezijeva oksida (iskrivljeni kubični) u magnezijev oksid (kubični) s gubitkom mase 3,606%.<sup>52</sup> Ostale značajke procesa dinamičke toplinske razgradnje magnezijeva hidroksida određene za sva tri stupnja razgradnje dane su u tablici 5.

Dinamička toplinska razgradnja izvornog poli(vinil–alkohola) odvija se u temperaturnom području od 100 °C do 500 °C kroz tri razgradna stupnja što se očituje pojavom tri minimuma, odnosno pika na odgovarajućoj DTG krivulji (*slika 26.*). U prvom stupnju oko 153 °C otpuštaju se molekule vode zarobljene u strukturi poli(vinil-alkohola), dok u drugom stupnju razgradnje oko 333 °C dolazi do eliminacije OH skupina. U trećem razgradnom stupnju (> 445 °C) kao rezultat pucanja glavnog lanca i produkata drugog stupnja razgradnje nastaju konjugirane nezasićene strukture.<sup>53</sup> Daljnjim povećanjem temperature zaostali organski ostatak (ugljik i ugljikovodici) ispare. Karakteristične temperature procesa dinamičke TG razgradnje poli(vinil–alkohola) određene za sva tri stupnja razgradnje prikazane su u tablici 6. Vrijednosti temperature pri kojoj poli(vinil–alkohola) izgubi 5% početne mase ( $T_{5\%}$ ), temperature početka razgradnje ( $T_{\text{onset}}$ ) i temperature pri maksimalnoj brzini razgradnje ( $T_{\text{max}}$ ) u prvom razgradnom stupnju iznose 293 °C, 126 °C i 153 °C. U drugom i trećem stupnju odgovarajuće temperature pokazuju veće vrijednosti. Ostale značajke procesa dinamičke toplinske razgradnje poli(vinil–alkohola) određene za sva tri stupnja razgradnje također su dane u tablici 6. Vrijednosti maksimalne brzine razgradnje ( $R_{\text{max}}$ ), gubitka mase ( $\Delta m$ ) i ostatne mase ( $m_f$ ) nakon prvog razgradnog stupnja iznose 0,199 %min<sup>-1</sup>, 1,957% i 98,041%. Gubitak mase od 1,957% može biti rezultat djelomičnog gubitka fizikalno ili kemijski vezanih molekula vode iz uzorka. U drugom razgradnom stupnju odgovarajuće značajke  $R_{\text{max}}$  i  $\Delta m$  imaju veće vrijednosti. Veći gubitak mase u navedenom stupnju rezultat je statističkog cijepanja polimernog lanca (C-C veze). U trećem, posljednjem stupnju razgradnje poli(vinil–alkohola),

odgovarajuće značajke  $R_{\max}$  i  $\Delta m$  pokazuju znatno manje vrijednosti, dok konačna ostatna masa ( $m_f$ ) iznosi 4,366%.

Tablica 6. Karakteristične temperature i ostale značajke procesa toplinske razgradnje uzoraka magnezijeva oksida i poli(vinil–alkohola).

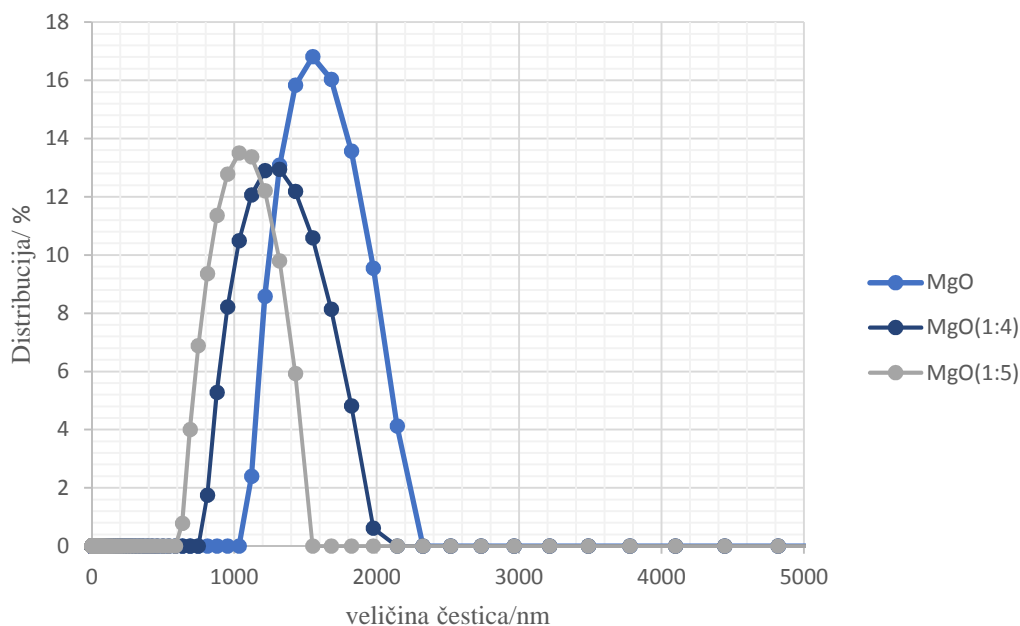
| TG razgradnja 50-800 °C |                |                         |                       |  |                |           |
|-------------------------|----------------|-------------------------|-----------------------|--|----------------|-----------|
| Uzorak                  | $T_{5\%}$ (°C) | $T_{\text{onset}}$ (°C) | $T_{\text{max}}$ (°C) | $R_{\text{max}}$ (%min <sup>-1</sup> ) | $\Delta m$ (%) | $m_f$ (%) |
| <i>Prvi stupanj</i>     |                |                         |                       |  |                |           |
| PVA                     | 293            | 126                     | 153                   | 0,199                                  | 1,957          | 98,041    |
| MgO                     | 336            | 71                      | 89                    | 0,396                                  | 3,912          | 96,001    |
| <i>Drugi stupanj</i>    |                |                         |                       |  |                |           |
| PVA                     | -              | 301                     | 333                   | 8,189                                  | 67,889         | 30,152    |
| MgO                     | -              | 366                     | 406                   | 4,159                                  | 27,927         | 68,074    |
| <i>Treći stupanj</i>    |                |                         |                       |  |                |           |
| PVA                     | -              | 433                     | 445                   | 5,76                                   | 25,786         | 4,366     |
| MgO                     | -              | 633                     | 673                   | 0,305                                  | 3,606          | 64,468    |

Kako je cilj rada dobiti čiste uzorke magnezijeva oksida tj. bez prisustva poli(vinil–alkohola) u konačnom uzorku, uzorci su žareni u mufolnoj peći pri 950 °C/5h. Cijeli magnezijev hidroksid prelazi u magnezijev oksid i ostatna masa ( $m_f$ ) poli(vinil–alkohola) u iznosu 4,366% isparava. Prisutnost poli(vinil–alkohola) u talogu magnezijeva hidroksida ima svrhu utjecati na veličinu čestica tijekom sinteze i spriječiti aglomeraciju dobivenog taloga magnezijeva hidroksida.

Analiza raspodjele veličina čestica izvršena je na svim uzorcima magnezijeva oksida (*slika 27.*) metodom raspršenja laserskog svjetla u području od 0,3 nm do 10  $\mu\text{m}$ . Uzorci su neposredno prije mjerenja tretirani ultrazvučnom kupelji u svrhu što boljeg raspršenja čestica. Iz dobivenih rezultata uočava se da je raspodjela veličine čestica magnezijeva oksida bez dodatka poli(vinil–alkohola) u području od 1034,18 do 2324,65 nm. Srednja veličina čestica je 1550,52 nm. Raspodjela veličine čestica magnezijeva oksida s dodatkom poli(vinil–alkohola) tijekom sinteze je u području od 747,99 do 2143,78 nm odnosno 586,63 do 1550,52 nm. Srednja veličina čestica je 1318,64 nm za uzorke MgO (1:4), a za uzorke MgO (1:5) 1034,18 nm.

Uočava se da dodatak poli(vinil–alkohola) utječe na veličinu čestica jer su se čestice pomaknula prema nižim vrijednostima u odnosu na čestice magnezijeva oksida bez dodatka poli(vinil–alkohola) tijekom sinteze. Povećanjem dodatka poli(vinil–alkohola) smanjuje se veličina čestica.<sup>54</sup>

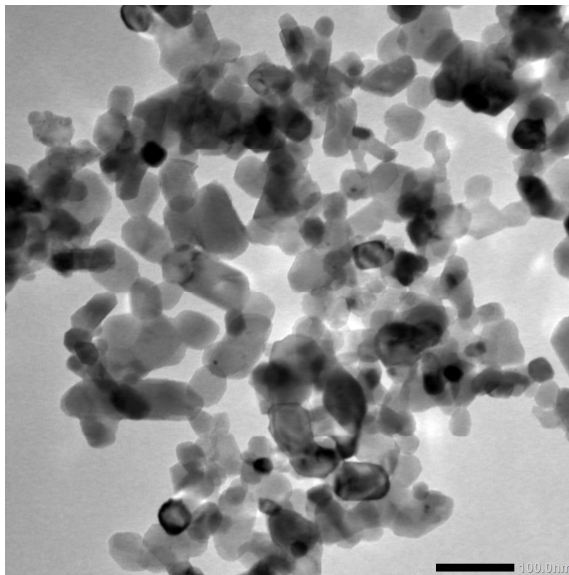
Iz dobivenih rezultata može se zaključiti da se procesom taloženja gorke morske vode sa stehiometrijskom količinom zasićene vode vapnenice može dobiti talog magnezijevog oksida srednje veličine čestica 1034,18 nm uz primjenu poli(vinil–alkohola) tijekom sinteze.



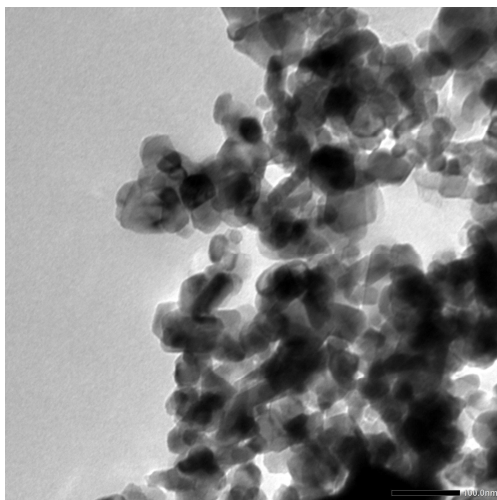
Slika 27. Raspodjela veličina čestica magnezijeva oksida.

Morfologija svih uzoraka magnezijeva oksida analizirana je transmisijskim elektronskim mikroskopom (TEM), *slika 28. a), b) i c)*. U svim uzorcima magnezijeva oksida uočava se nanokristalna struktura tj. čestice imaju kuglasti i kubični oblik i sve su manje od 100 nm te je vidljivo prisustvo aglomerata. Uzorci magnezijeva oksida koji su pripremljeni uz dodatak poli(vinil–alkohola) tijekom sinteze pokazuju manje čestice (*slika 28. b) i c)*) za razliku od uzorka magnezijeva oksida koji je pripremljen bez dodatka poli(vinil–alkohola) tijekom sinteze (*slika 28. a)*). Iz dobivenih rezultata može se zaključiti da dodatak poli(vinil–alkohola) tijekom sinteze utječe na smanjenje veličine čestica i sprječava nakupljanje čestica ali ne sprječava potpuno stvaranje aglomerata.

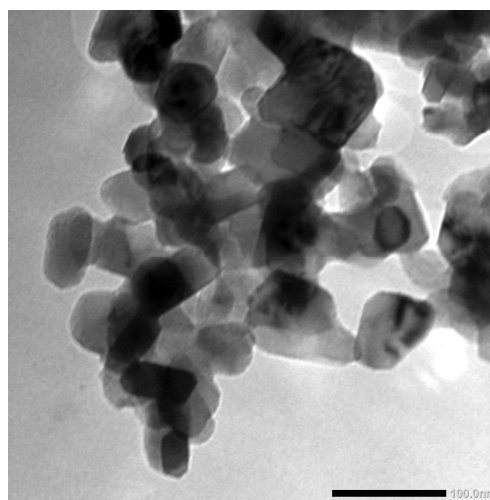
Nastali aglomerati su manji vjerojatno zbog manjih čestica koje su nastale i zbog prisutnosti poli(vinil–alkohola) tijekom sinteze.



a)



b)



c)

Slika 28. a) MgO bez PVA, b) MgO/PVA (1:4) i c) MgO/PVA (1:5).

## **4. ZAKLJUČCI**

Temeljem dobivenih rezultata može se zaključiti:

- Rezultati ukazuju da se procesom precipitacije iz gorke morske vode, zaostale nakon izdvajanja NaCl, sa zasićenom vodom vapnenicom može dobiti visoko kvalitetni talog magnezijeva oksida s 97,68% MgO i 2,29 CaO .
- Iz dinamičke toplinske razgradnje magnezijeva hidroksida i poli(vinil–alkohola) uočava se da je uzorke magnezijeva hidroksida potrebno žariti iznad 800 °C kako bi cijeli magnezijev hidroksid prešao u magnezijev oksid i kako bi ostatna masa poli(vinil–alkohola) u iznosu 4,366% isparila.
- Analizom raspodjele veličina čestica uzoraka uočava se pozitivan utjecaj dodatka poli(vinil–alkohola) na veličinu čestica jer su se čestice pomaknula prema nižim vrijednostima u odnosu na čestice magnezijeva oksida bez dodatka poli(vinil–alkohola) tijekom sinteze. Povećanjem dodatka smanjuje se veličina čestica dobivenog taloga magnezijevog oksida te se dobivaju aglomerati srednje veličine čestica 1034,18 nm.
- U svim uzorcima magnezijeva oksida uočava se nanokristalna struktura tj. čestice imaju kuglasti i kubični oblik i sve su manje od 100 nm te je vidljivo prisustvo aglomerata.
- Iz dobivenih rezultata može se zaključiti da dodatak poli(vinil–alkohola) tijekom sinteze utječe na smanjenje veličine čestica i sprječava nakupljanje čestica ali ne sprječava potpuno stvaranje aglomerata. Nastali aglomerati su manji vjerojatno zbog manjih čestica koje su nastale zbog prisutnosti poli(vinil–alkohola) tijekom sinteze.



## **5. LITERATURA**

1. A. Y. Bagastyo, A. Z. Sinatria, A. D. Anggrainy, K. A. Affandi, S. W. T. Kartika, E. Nurhayati, Resource recovery and utilization of bittern wastewater from salt production: a review of recovery technologies and their potential applications, *Environ. Technol. Rev.*, **10:1** (2021) 295–322.
2. J. M. K. Timmer, Properties of nano filtration membranes: model development and industrial application, Eds.: J.T.F. Keurentjes, J.A. Wesselingh, *Chem. Eng. Chem.*, Technische Universiteit Eindhoven, 2001.
3. <https://www.fumatech.com/EN/Membrane-processes/Process%2Bdescription/Nanofiltration/index.html> (25.08.2022.).
4. <https://hr.wikipedia.org/wiki/Elektroliza> (25.8.2022.).
5. H. Amrulloh, W. Simanjuntak, R. T. Mangapul Situmeang, S. Lasma Sagala, R. Bramawanto, A. Fatiqin, R. Nahrowi, M. Zuniati, Preparation of nano-magnesium oxide from Indonesia local seawater bittern using the electrochemical method, *Inorg. Nano-Metal Chem.*, **50:8** (2022) 693–698.
6. Y. Zhang, L. Wang, W. Sun, et al. Membrane technologies for Li<sup>+</sup>/Mg<sup>2+</sup> separation from salt-lake brines and sea-water: a comprehensive review. *J. Ind. Eng. Chem.* **81** (2020) 7–23.
7. <https://glossary.periodni.com/glosar.php?hr=elektrodijaliza> (25.08.2022.)
8. P. Karpiński, J. Bałdyga, Precipitation Processes. In A. Myerson, D. Erdemir, & A. Lee (Eds.), *Handbook of Industrial Crystallization*, Cambridge: Cambridge University Press, (2019) 216–265.
9. A. Cipollina, M. Bevacqua, P. Dolcimascolo, A. Tamburini, A. Brucato, H. Glade, L. Buether, G. Micale, Reactive crystallisation process for magnesium recovery from concentrated brines, *Desalin Water Treat.* **55** (2015) 2377–2388.
10. R. M. Douglas, *Encyclopedia of separation technology*, vol I-II., Ed., D. M. Rurhven, A. Kirk-Othmer Encyclopedia, John Wiley & Sons, Inc., New York, 1997.
11. G. Liu, Z. Zhao, A. Ghahreman, Novel approaches for lithium extraction from salt lake brines: a review. *Hydrometallurgy*, **187** (2019) 81–100.
12. P. Krolo, P. Dabić D. Barbir, *Praktikum iz tehnoloških procesa anorganske industrije*, KTF Split, Split, 2014.
13. W. Xu, D. Liu, L. He, Z. Zhao, A comprehensive membrane process for preparing lithium carbonate from high Mg/Li brine, *Membranes (Basel)*, **10** (2020) 1–14.

14. R. H. Dave, P. K. Ghosh, Enrichment of bromine in sea-bittern with recovery of other marine chemicals. *Ind. Eng. Chem. Res.*, **44** (2005) 2903–2907.
15. <https://www.enciklopedija.hr/natuknica.aspx?ID=63876> (25.08.2022.).
16. <https://www.geolearningpoint.com/2021/10/limestone-and-its-uses.html> (25.08.2022.).
17. P. Krolo, Tehnologija veziva i kompozitnih materijala, Kemijsko-tehnološki fakultet u Splitu, Split, 1999.
18. T. Joshi, A short history and preamble of surfactants. *Int. J. Appl. Chem.* **13** (2017) 283–292.
19. H. Cortés, H. Hernández-Parra, S. A. Bernal-Chávez, M. L. D. Prado-Audelo, I. H. Caballero-Florán, F. V. Borbolla-Jiménez, M. González-Torres, J. J. Magaña, G. Leyva-Gómez, Non-Ionic Surfactants for Stabilization of Polymeric Nanoparticles for Biomedical Uses. *Materials*, **14** (2021) 3197.
20. O. S. Alade, D. Al Shehri, M. Mahmoud, E. M. A. Mokheimer, J. Al Hamad, M. S. Kamal, A. Al-Nakhli, K. Sasaki, A novel technique for heavy oil recovery using poly vinyl alcohol (PVA) and PVA-NaOH with ethanol additive. *Fuel* **285** (2021), 119128.
21. M. J. Park, R. R. Gonzales, A. Abdel-Wahab, S. Phuntsho, H. K. Shon, Hydrophilic polyvinyl alcohol coating on hydrophobic electrospun nanofiber membrane for high performance thin film composite forward osmosis membrane. *Desalination*, **426** (2018), 50–59.
22. <https://aspiringyouths.com/chemistry/polyvinyl-alcohol/> (25.08.2022.).
23. <https://www.kremer-pigmente.com/en/shop/mediums-binders-glues/67760-polyvinyl-alcohol-pva-thin.html> (25.08.2022.).
24. J. Hornak, Synthesis, Properties, and Selected Technical Applications of Magnesium Oxide Nanoparticles: A Review, *Int. J. Mol. Sci.* **22** (2021) 12752.
25. J. P. Singh, K. H. Chae, D<sup>o</sup> Ferromagnetism of Magnesium Oxide. *Condens. Matter* **2** (2017) 1–13.
26. C. B. Whitehead, S. Özkar, R. G. Finke, LaMer’s 1950 Model for Particle Formation of Instantaneous Nucleation and Diffusion-Controlled Growth: A Historical Look at the Model’s Origins, Assumptions, Equations, and Underlying Sulfur Sol Formation Kinetics Data. *Chem. Mater.* **31** (2019) 7116–7132.
27. E. L. Sham, V. Murgia, J. C. Gottifredi, E. M. Farfán-Torres, V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>-SiO<sub>2</sub> Catalyst Prepared by the sol–gel Process in the Oxidative Dehydrogenation of n-butane. In

- Studies in Surface Science and Catalysis; Eds.: B. Delmon, P. A. Jacobs, R. Maggi, J. A. Martens, P. Grange, G. Poncelet, Preparation of Catalysts VII; Elsevier, Amsterdam, **118** (1998) 669–678.
28. R. Wahab, S. G. Ansari, M. A. Dar, Y. S. Kim, H. S. Shin, Synthesis of Magnesium Oxide Nanoparticles by Sol-Gel Process. *Mater.Sci. Forum*, **558-559** (2007) 983–986.
  29. V. M. Boddu, D. S. Viswanath, S. W. Maloney, Synthesis and Characterization of Coralline Magnesium Oxide Nanoparticles. *J. Am. Ceram. Soc.* **91** (2008), 1718–1720.
  30. N. Rani, S. Chahal, A. S. Chauhan, P. Kumar, R. Shukla, S. K. Singh, X-Ray Analysis of MgO Nanoparticles by Modified Scherer’s Williamson-Hall and Size-Strain Method. *Mater. Today Proc.*, **12** (2019) 543–548.
  31. M. Y. Nassar, T. Y. Mohamed, I. S. Ahmed, I. Samir, MgO Nanostructure via a Sol-Gel Combustion Synthesis Method Using Different Fuels: An Efficient Nano-Adsorbent for the Removal of Some Anionic Textile Dyes, *J. Mol. Liq.* **225** (2017) 730–740.
  32. M. J. Williams, S. A. Corr, Chapter 2-Magnetic Nanoparticles for Targeted Cancer Diagnosis and Therapy. In *Frontiers of Nanoscience*; Ed.: H. Summers, Nanomedicine, Elsevier, Amsterdam, **5** (2013) 29–63.
  33. P. B. Devaraja, D. N. Avadhani, S. C. Prashantha, H. Nagabhushana, S. C. Sharma, B. N. Nagabhushana, H. P. Nagaswarupa, Synthesis, Structural and Luminescence Studies of Magnesium Oxide Nanopowder. *Spectrochim. Acta Part Mol. Biomol. Spectrosc.*, **118** (2014) 847–851.
  34. F. Al-Hazmi, F. Alnowaiser, A. A. Al-Ghamdi, M. M. Aly, R. M. Al-Tuwirqi, F. A. El-Tantawy, New Large—Scale Synthesis of Magnesium Oxide Nanowires: Structural and Antibacterial Properties. *Superlattices Microstruct.*, **52** (2012) 200–209.
  35. Y. Ding, G. Zhang, H. Wu, B. Hai, L. Wang, Y. Qian, Nanoscale Magnesium Hydroxide and Magnesium Oxide Powders, Control over Size, Shape, and Structure via Hydrothermal Synthesis. *Chem. Mater.*, **13** (2001) 435–440.
  36. T. H. Y. Duong, T. N. Nguyen, H. T. Oanh, T. A. Dang Thi, L. N. T. Giang, H. T. Phuong, N. T. Anh, B. M. Nguyen, V. Tran Quang, G. T. Le, et al. Synthesis of Magnesium Oxide Nanoplates and Their Application in Nitrogen Dioxide and Sulfur Dioxide Adsorption, *J. Chem.* (2019) 4376429.

37. A. S. Mukasyan, K. V. Manukyan, Chapter 4-One- and Two-Dimensional Nanostructures Prepared by Combustion Synthesis, In *Nanomaterials Synthesis*, Eds.: Y. Beeran Pottathara, S. Thomas, N. Kalarikkal, Y. Grohens, V. Kokol, Micro and NanoTechnologies, Elsevier, Amsterdam, The Netherlands, (2019) 85–120.
38. K. V. Rao, C. S. Sunandana, Structure and Microstructure of Combustion Synthesized MgO Nanoparticles and Nanocrystalline MgO Thin Films Synthesized by Solution Growth Route. *J. Mater. Sci.*, **43** (2008) 146–154.
39. A. Ranjan, S. S. Dawn, J. Jayaprabakar, N. Nirmala, K. Saikiran, S. Sai Sriram, Experimental Investigation on Effect of MgO Nanoparticles on Cold Flow Properties, Performance, Emission and Combustion Characteristics of Waste Cooking Oil Biodiesel. *Fuel* **220** (2018) 780–791.
40. K. Tharani, A. Jegatha Christy, S. Sagadevan, L. C. Nehru, Fabrication of Magnesium Oxide Nanoparticles Using Combustion Method for a Biological and Environmental Cause, *Chem. Phys. Lett.*, **763** (2021) 138216.
41. A. Mahshad, J. Mona, R. Alimorad, Simple and Economical Method for the Preparation of MgO Nanostructures with Suitable Surface Area, *Iran. J. Chem. Chem. Eng.*, **33** (2014) 21–28.
42. R. Kumar, A. Sharma, N. Kishore, Preparation and Characterization of MgO Nanoparticles by Co-Precipitation Method, *IJEAM*, **7** (2013) 66–70.
43. V. Karthikeyan, S. Dhanapandian, C. Manoharan, Characterization and Antibacterial Behavior of MgO-PEG Nanoparticles Synthesized via Co-Precipitation Method, *Int. Lett. Chem. Phys. Astron.*, **70** (2016) 33–41.
44. Y. I. Frantina, F. Fajaroh, Nazriati; Yahmin; Sumari. Synthesis of MgO/CoFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> Nanoparticles with Coprecipitation Method and Its Characterization. *AIP Conf. Proc.* **2330** (2021) 070003.
45. A. Kushwaha, T. Bagchi, MgO NPs Synthesis, Capping and Enhanced Free Radical Effect on the Bacteria and Its Cell Morphology, *AIP Conf. Proc.* **1961** (2018) 030010.
46. M. Tandon, P. Chauhan, Surfactant Free Synthesis of Magnesium Oxide Nanotubes by Simple Chemical Co-Precipitation Method. *IJITEE*, **9** (2020) 2504–2506.
47. C. P. Devatha, A. K. Thalla, Chapter 7-Green Synthesis of Nanomaterials. In *Synthesis of Inorganic Nanomaterials*; Eds.: S. Mohan Bhagyaraj, O. S.

- Oluwafemi, N. Kalarikkal, S. Thomas, *Micro and Nano Technologies*, Woodhead Publishing, Cambridge, UK, (2018) 169–184.
48. V. Martinac, *Magnezijev oksid iz morske vode*, Kemijsko-tehnološki fakultet u Splitu, Split, 2011.
  49. M. A. Shand, *The Chemistry and Technology of Magnesia*, Wiley, New York, 2006.
  50. A. A. Pilarska, Ł. Klapiszewski, T. Jesionowski, Recent developments in the synthesis, modification and application of  $\text{Mg}(\text{OH})_2$  and  $\text{MgO}$ : A review, *Powder Technology*, **319** (2017) 373-407.
  51. J. Eastoe, R. F. Tabor, Chapter 6 - Surfactants and Nanoscience, Eds.:D. Berti, G. Palazzo, *Colloidal Foundations of Nanoscience (Second Edition)*, Elsevier, 2022, 153-182.
  52. G. Gözke, K. Açıklan, Pyrolysis characteristics and kinetics of sour cherry stalk and flesh via thermogravimetric analysis using isoconversional methods. *J Therm Anal Calorim.* **146** (2021), 893-910.
  53. H. AlFannakh, S.S. Arafat, S.S. Ibrahim. Synthesis, electrical properties, and kinetic thermal analysis of polyaniline/polyvinyl alcohol–magnetite nanocomposites film. *Sci. Eng. Compos. Mater.*, **26** (2019), 347–359.
  54. M Fereshteh, R. Mehran, Effect of process parameters on the synthesis of nanocrystalline magnesium oxide with high surface area and plate-like shape by surfactant assisted precipitation method, *Powder Technology* **199** (2010), 144–148.