



Sveučilište u Zagrebu
PRIRODOSLOVNO-MATEMATIČKI FAKULTET

Dominik Goman

**KOMPLEKSIRANJE GALNE KISELINE I KALCIJA TE
DJELOVANJE GALNE KISELINE NA TALOŽENJE
KALCIJEVA KARBONATA**

DOKTORSKI RAD

Mentori: prof. dr. sc. Martina Medvidović-Kosanović

dr. sc. Branka Njegić Džakula, v. zn. sur.

Zagreb, 2026.



University of Zagreb
FACULTY OF SCIENCE

Dominik Goman

**COMPLEXATION OF GALLIC ACID AND CALCIUM
AND THE EFFECTS OF GALLIC ACID ON THE
PRECIPITATION OF CALCIUM CARBONATE**

DOCTORAL DISSERTATION

Supervisors: Dr. Martina Medvidović-Kosanović, Professor
Dr. Branka Njegić Džakula, Senior Research Associate

Zagreb, 2026.

Predgovor

Sadržaj

SAŽETAK.....	XI
ABSTRACT	XIII
§ 1. UVOD.....	1
§ 2. LITERATURNI PREGLED	6
2.1. Fazna raznolikost i kristalne modifikacije kalcijeva karbonata.....	6
2.1.1. <i>Biom mineralizacija: biološka uloga i kemijska osnova.....</i>	7
2.1.2. <i>Kontrola kristalizacije kalcijeva karbonata: uloga eksperimentalnih uvjeta.....</i>	10
2.1.2.1. <i>Utjecaj pH na karbonatni sustav.....</i>	10
2.1.2.2. <i>Utjecaj temperature na polimorfizam kalcijeva karbonata</i>	11
2.1.2.3. <i>Utjecaj prezasićenosti na taloženje kalcijeva karbonata</i>	12
2.1.2.5. <i>Utjecaj otapala.....</i>	15
2.1.2.6. <i>Utjecaj aditiva na taloženje kalcijeva karbonata</i>	15
2.2. Galna kiselina: fizikalno – kemijska svojstva i struktura	16
2.2.1. <i>Kompleksiranje galne kiseline s različitim kationima.....</i>	17
2.2.2. <i>Fenolni spojevi u morskom okolišu.....</i>	19
2.3. Procesi taloženja.....	20
2.3.2.1. <i>Stabilnost otopine.....</i>	23
2.3.2.2. <i>Nukleacija.....</i>	25
2.3.2.3. <i>Homogena nukleacija.....</i>	27
2.3.2.4. <i>Heterogena nukleacija</i>	30
2.3.2.5. <i>Rast kristala.....</i>	31
2.3.2.6. <i>Rast kontroliran prijenosom tvari u otopini.....</i>	32
2.3.2.7. <i>Rast kontroliran procesima na površini</i>	34
2.3.2.8. <i>Otapanje kristala.....</i>	40
2.3.2.9. <i>Starenje taloga i transformacija metastabilnih faza</i>	40
2.3.2.10. <i>Učinak nečistoća</i>	43
2.3.2.11. <i>Modeli rasta kristala uz dodatak aditiva.....</i>	45
§ 3. EKSPERIMENTALNI DIO	49
3.1. Materijali	49
3.1.1. <i>Kemikalije.....</i>	49
3.1.2. <i>Elektrokemijski članak i elektrode.....</i>	49
3.2. Elektrokemijske i spektroskopske metode.....	50

3.2.1. Eksperimentalne tehnike i aparatura	50
3.2.1.1. Diferencijalna impulsna voltometrija.....	50
3.2.1.2. UV-Vis spektroskopija.....	51
3.2.1.3. Potenciometrija	54
3.3. Eksperimentalni postupci u procesima taloženja.....	56
3.3.1. Spontano taloženje kalcijeva karbonata u jednostavnom sustavu.....	58
3.3.2. Spontano taloženje u složenom sustavu.....	59
3.3.4. Rast kristala kalcijeva karbonata na kristalnom sjemenu.....	62
3.3.4. Karakterizacija taloga kalcijeva karbonata.....	63
3.3.5. Obrada eksperimentalnih podataka	65
3.3.6. Određivanje dominantnog mehanizma rasta.....	71
3.3.7. Analiza kinetike rasta kristala kalcita, vaterita i aragonita.....	72
§ 4. REZULTATI I RASPRAVA	74
4.1. Određivanje konstante stabilnosti kompleksa kalcijeva galata primjenom elektrokemijskih i spektroskopskih metoda	74
4.1.1. Diferencijalna impulsna voltometrija u ispitivanju kompleksiranja kalcijeva galata.....	74
4.1.2. Ispitivanje kompleksiranja kalcijeva galata UV-Vis.....	75
4.1.3. Potenciometrijska titracija u određivanju konstante stabilnosti kompleksa	77
4.2. Procesi nukleacije i rasta kristala kalcijeva karbonata uz dodatak galne kiseline: karakterizacija i kinetička analiza	79
4.2.1. Utjecaj galne kiseline na spontano taloženje i procese rasta kristala kalcijeva karbonata na kristalnom sjemenu kalcita ili vaterita u jednostavnom sustavu.....	80
4.2.1.1. Kinetika spontanog taloženja kalcijeva karbonata u jednostavnom sustavu uz dodatak galne kiseline	81
4.2.1.2. Polimorfizam spontano istaloženog kalcijeva karbonata u jednostavnom sustavu uz dodatak galne kiseline.....	84
4.2.1.3. Morfologija spontano istaloženog kalcijeva karbonata u jednostavnom sustavu uz dodatak galne kiseline.....	87
4.2.1.4. Rast kristala kalcita ili vaterita na kristalnom sjemenu kalcita ili vaterita u jednostavnom sustavu uz dodatak galne kiseline	90
4.2.1.5. Ugradnja galne kiseline u vaterit i kalcit.....	101
4.2.1.6. Analiza kinetika rasta kristala kalcita i vaterita u jednostavnom sustavu uz dodatak galne kiseline	104
4.2.1.7. Morfologija vaterita i kalcita dobivenih tijekom rasta kristala vaterita i kalcita na kristalnom sjemenu u jednostavnom sustavu uz dodatak galne kiseline	115
4.2.1.8. Utjecaj galne kiseline na mehanička svojstva uzoraka vaterita i kalcita iz jednostavnog sustava.....	117
4.2.2. Utjecaj galne kiseline na spontano taloženje i proces rasta kristala kalcijeva karbonata na kristalnom sjemenu aragonita u složenom sustavu.....	121

4.2.2.1. Kinetika spontanog taloženja kalcijeva karbonata u složenom sustavu uz dodatak galne kiseline	122
4.2.2.2. Strukturna analiza spontano istaloženog kalcijeva karbonata u složenom sustavu uz dodatak galne kiseline.....	126
4.2.2.3. Djelovanje galne kiseline na mehanička svojstva uzoraka aragonita iz složenog sustava	128
4.2.2.4. Morfologija spontano istaloženog kalcijeva karbonata u složenom sustavu uz dodatak galne kiseline	130
4.2.2.5. Rast kristala aragonita na kristalnom sjemenu aragonita u složenom (ASW) sustavu uz dodatak galne kiseline.....	133
4.2.2.4. Ugradnja galne kiseline u aragonit.....	142
4.2.2.6. Analiza kinetike rasta kristala aragonita u složenom sustavu uz dodatak galne kiseline	144
4.2.2.7. Morfologija aragonita dobivenih tijekom rasta kristala aragonita na kristalnom sjemenu u složenom (ASW) sustavu uz dodatak galne kiseline.....	152
§ 5. ZAKLJUČAK	154
§ 6. POPIS OZNAKÂ, KRATICÂ I SIMBOLÂ (PREMA POTREBI)	158
§ 7. LITERATURNI IZVORI.....	161
§ 8. DODATAK.....	XV
§ 9. ŽIVOTOPIS	XXIII



Sveučilište u Zagrebu
Prirodoslovno-matematički fakultet
Kemijski odsjek

Doktorska disertacija

SAŽETAK

KOMPLEKSIRANJE GALNE KISELINE I KALCIJA TE DJELOVANJE GALNE KISELINE NA TALOŽENJE KALCIJEVA KARBONATA

Dominik Goman

Odjel za kemiju, Sveučilište Josipa Jurja Strossmayera u Osijeku, Ulica cara Hadrijana 8/A, 3100 Osijek, Hrvatska

Institut Ruđer Bošković, Bijenička cesta 54, 10 000 Zagreb, Hrvatska

Kako bi se prilagodile uznapredovalim klimatskim promjenama, morske cvjetnice i alge pojačano proizvode sekundarne metabolite, uključujući fenolne spojeve. U istom okolišu prisutni su školjkaši i koralji, te povećane koncentracije tih spojeva mogu utjecati i na njih. Interakcija fenolnih spojeva s kalcijevim karbonatom (CaCO_3), glavnom komponentom njihovih čvrstih tkiva, može dovesti do promjene njegovih svojstava, a onda pontecijalno i do promjene svojstava tih biomineraliziranih čvrstih tkiva. Cilj rada bio je istražiti kompleksiranje kalcija s galnom kiselinom (Gal) te utjecaj Gal na taloženje CaCO_3 . Gal je korištena modelna molekula za fenolne spojeve. Konstanta stabilnosti kalcijeva galata određena je kombinacijom diferencijalne pulsne voltometrije, UV-VIS spektroskopije i potenciometrije te iznosi $K^{\ominus} = 4,83 \cdot 10^6$. Utjecaj Gal na taloženje kalcita i vaterita (polimorfi CaCO_3) istražen je u jednostavnom sustavu pri 25 °C, a na taloženje aragonita u složenom sustavu pri 21 °C. Dodatak Gal uzrokovao je: produljenje indukcijskog vremena u pokusima spontanog taloženja što ukazuje na inhibiciju nukleacije CaCO_3 , promjenu polimornog sastava taloga te promjenu morfologije kalcita i vaterita. U pokusima rasta na kristalnom sjemenu uočena je inhibicija rasta kristala uzrokovana dodatkom Gal za sva tri polimorfa pri čemu je u jednostavnom sustavu došlo je do promjene mehanizma rasta kalcita i vaterita iz spiralnog u polinuklearni, dok je mehanizam rast aragonita u cijelom ispitivanom području koncentracija Gal u složenom sustavu bio spiralni. Analiza rezultata dobivenih primjenom Kubota–Mullin modela ukazuje na izraženu inhibicijsku djelotvornost Gal za sva tri polimorfa. Osim toga, Gal je poboljšala efektivna mehanička svojstva kompaktiranih uzoraka kalcita, vaterita i aragonita, što se očituje povećanjem modula elastičnosti, tvrdoće i krutosti, bez značajne promjene u indentacijskom puzanju.

(169 stranica, 43 slika, 16 tablica, 254 literaturna navoda, jezik izvornika: Hrvatski)

Rad je pohranjen u Središnjoj kemijskoj knjižnici, Horvatovac 102a, Zagreb i Nacionalnoj i sveučilišnoj knjižnici, Hrvatske bratske zajednice 4, Zagreb.

Ključne riječi: galna kiselina / kalcijev karbonat / konstanta stabilnosti / kinetika taloženja / rast kristala / spontano taloženje

Mentor: prof. dr. sc. Martina Medvidović-Kosanović
dr. sc. Branka Njegić Džakula, v. zn. sur.

Rad prihvaćen: [dan sjednice Vijeća KO PMF]

Ocjenitelji:

1. prof. dr. sc. Davor Kovačević
2. izv. prof. dr. sc. Maja Dutour Sikirić, zn. savj.
3. dr. sc. Ana Šantić, zn. savj.



University of Zagreb
Faculty of Science
Department of Chemistry

Doctoral Thesis

ABSTRACT

COMPLEXATION OF GALLIC ACID AND CALCIUM AND THE EFFECTS OF GALLIC ACID ON PRECIPITATION OF CALCIUM CARBONATE

Dominik Goman

Department of Chemistry, Josip Juraj Strossmayer University of Osijek, Ulica cara Hadrijana 8/A, Osijek, Croatia

Ruđer Bošković Institute, Bijenička cesta 54, 10 000 Zagreb, Croatia

To adapt to ongoing climate change, seagrasses and marine algae increasingly produce secondary metabolites, including phenolic compounds. In the same environment, mollusks and corals are also present, and elevated concentrations of these compounds may therefore affect them as well. Interactions between phenolic compounds and calcium carbonate (CaCO_3), the main inorganic component of their hard tissues, may alter its properties and consequently may modify the properties of these biomineralized hard tissues. The aim of this study was to investigate the calcium complexation with gallic acid (Gal) and the influence of Gal on CaCO_3 precipitation. Gal was used as model molecule for phenolic compounds. The stability constant of calcium gallate was determined using a combination of differential pulse voltammetry, UV–VIS spectroscopy, and potentiometry, yielding $K^{\ominus} = 4,83 \cdot 10^6$. The effect of Gal on the precipitation of calcite and vaterite (CaCO_3 polymorphs) was examined in a simple system at 25 °C, while aragonite precipitation was studied in complex system at 21 °C. The addition of Gal resulted in prolonged induction times during spontaneous precipitation, indicating inhibition of CaCO_3 nucleation, as well as changes in polymorphic composition and in the morphology of calcite and vaterite. In seeded crystal growth experiments, Gal inhibited crystal growth for all three polymorphs. In the simple system, the crystal growth mechanism of calcite and vaterite shifted from spiral to polynuclear, whereas growth mechanism of aragonite in complex system remained spiral over the entire investigated Gal concentration range. Analysis based on the Kubota–Mullin model revealed pronounced inhibitory effectiveness of Gal for all three polymorphs. Gal also improved effective mechanical properties of the compacted CaCO_3 samples of all three polymorphs, as reflected by higher modulus, hardness, and stiffness, with no significant change in creep response.

(169 pages, 43 figures, 16 tables, 254 references, original in croatian)

Thesis deposited in Central Chemical Library, Horvatovac 102A, Zagreb, Croatia and National and University Library, Hrvatske bratske zajednice 4, Zagreb, Croatia.

Keywords: gallic acid / calcium carbonate / crystal growth / kinetics of precipitation / spontaneous precipitation / stability constant

Supervisor: Dr. Martina Medvidović-Kosanović, Professor
Dr. Branka Njegić Džakula, Senior Research Associate

Thesis accepted: [dan sjednice Vijeća KO PMF]

Reviewers:

Dr. Davor Kovačević, Full Professor
Dr. Maja Dutour Sikirić, Senior Scientist
Dr. Ana Šantić, Senior Scientist

§ 1. UVOD

Kalcijev karbonat (CaCO_3) jedan je od najrasprostranjenijih minerala u prirodi.¹ Nastaje procesima taloženja iz homogenih sustava koji uključuju nastanak nove čvrste faze, iz vodenih, najčešće elektrolitnih otopina, kao što je slučaj i u biološkim sustavima.² CaCO_3 taloži u obliku nekoliko različitih čvrstih faza: tri bezvodna polimorfa (kalcit, aragonit i vaterit) i tri hidratizirana oblika (amorfni kalcijev karbonat – ACC, kalcijev karbonat monohidrat – MHC i kalcijev karbonat heksahidrat - HHC).³⁻⁵ Najstabilniji polimorf pri uvjetima atmosferskog tlaka i temperature jest kalcit. Zbog svojih svojstava kalcijev karbonat zanimljiv je za primjenu u kemijskoj, staklarskoj, papirnoj i farmaceutskoj industriji, a također se koristi i kao sorbent za ispušne plinove.⁶

U morskom okruženju, CaCO_3 je ključna anorganska komponenta čvrstih tkiva različitih kalcificirajućih organizama poput koralja, algi, školjkaša, spužva, foraminifera.¹ Najčešće se CaCO_3 u ovim organizmima pojavljuje u obliku polimorfa aragonita i kalcita. Formiranje CaCO_3 u tim organizmima odvija se putem biomineralizacije – visoko reguliranog procesa u kojem su procesi taloženja fizičko-kemijska osnova za nastanak biominerala.¹ Glavna pokretačka sila koja kontrolira proces taloženja CaCO_3 jest prezasićenost, ali i drugi parametri poput temperature⁷, pH^{8,9}, ionske jakosti¹⁰, hidrodinamike¹¹, koncentracije konstituirajućih iona i otopljenog ugljikovog dioksida² te prisutnost aditiva^{12,13} također kontroliraju i utječu na te procese i time posljedično kontroliraju i biomineralizaciju.

Tijekom posljednja dva stoljeća koncentracija CO_2 u atmosferi neprestano raste kao izravna posljedica ljudske aktivnosti, pri čemu je izgaranje fosilnih goriva jedan od najštetnijih čimbenika. Klimatske promjene sve su izraženije što se, između ostalog, očituje kroz porast globalne temperature, zagrijavanje i zakiseljavanje oceana. Naime, povećane razine CO_2 u atmosferi dovele su do porasta koncentracije otopljenog CO_2 u morima i oceanima, uzrokujući zakiseljavanje oceana (ZO), dok je preostali dio CO_2 ostao u atmosferi, pridonoseći globalnom zagrijavanju (GZ). Morski organizmi evoluirali su tijekom milijuna godina u stabilnom okruženju: uskom rasponu pH i temperature. Međutim, kao rezultat klimatskih promjena oni su se sada prisiljeni adaptirati sve toplijim i kiselijim uvjetima. Stoga organizmi poput morskih cvjetnica i algi povećavaju sintezu sekundarnih metabolita, poput fenolnih spojeva, kao dio odgovora na stres uzrokovan klimatskim promjenama.¹⁴⁻¹⁸

Fenolni spojevi predstavljaju raznoliku skupinu sekundarnih metabolita široko rasprostranjenih u prirodi, odnosno morskim algama i biljkama. Takvi spojevi imaju brojne biološke funkcije poput antioksidativnog djelovanja, obrane od biljojeda i patogena te zaštitu od UV zračenja.¹⁹ Kada se govori o okolišnom stresu, zakiseljavanje oceana i povišena temperatura mogu dovesti do povećane produkcije reaktivnih kisikovih vrsta (eng. *reactive oxygen species*, ROS) i posljedičnog oksidativnog stresa u morskim organizmima, pri čemu fenolni spojevi kao neenzimatski antioksidansi doprinose ublažavanju takvih oštećenja neutralizacijom ROS.^{20,21}

Takav podatak ukazuje da pojačana sinteza fenolnih spojeva kao odgovor na GZ i ZO potencijalno može biti ključna strategija za preživljavanje morskih organizama koji sintetiziraju takve spojeve. Fenolni spojevi mogu dospjeti u okolne vode iz algi i morskih cvjetnica, tijekom njihovog oštećenja i raspada ili aktivnim izlučivanjem iz živih organizama, pri čemu alge, osobito mikroalge, izlučuju fenolne i srodne organske spojeve kao odgovor na okolišni stres.^{14,19} Količina fenolnih spojeva koja na navedene načine dospijeva u morsko okruženje stoga može pridonijeti sastavu otopljene organske tvari u oceanu. Određivanje točne koncentracije ovih spojeva u morskoj vodi složeno je te koncentracija uvelike ovisi o dubini, lokaciji i lokalnoj biološkoj aktivnosti. Otopljeni fenolni spojevi u morskim sustavima prisutni su u širokom rasponu koncentracija: koncentracije ligninskih fenola u morskom okolišu²² kreću se od $< 1 \text{ nmol L}^{-1}$ u otvorenom oceanu do približno 500 nmol L^{-1} u obalnim i estuarijskim područjima, dok se ukupne fenolne tvari,²³ ovisno o analitičkom pristupu, često izražavaju u $\mu\text{g L}^{-1}$ te u obalnim vodama mogu dosežati desetke do stotine $\mu\text{g L}^{-1}$.

Fenolni spojevi mogu sudjelovati u različitim kemijskim interakcijama s anorganskim komponentama morske vode. Naime, zbog prisutnosti fenolnih i karboksilnih funkcionalnih skupina fenolni spojevi mogu kompleksirati metalne ione²⁴⁻²⁷ ili se adsorbirati na površine mineralnih faza.²⁸ Takve interakcije mogu utjecati na procese nukleacije i rasta kristala slabo topljivih soli, uključujući kalcijev karbonat. Stoga povećana koncentracija fenolnih spojeva u morskom okolišu potencijalno može utjecati na procese taloženja CaCO_3 , a time i na biomineralizaciju kalcificirajućih organizama.

Iako povećana proizvodnja fenolnih spojeva (među kojima je i galna kiselina), kao odgovor na okolišne stresore, može pružiti zaštitu algama i morskim cvjetnicama od štetnih učinaka GZ i ZO, postavlja se pitanje kakve bi posljedice povećana koncentracija tih spojeva mogla imati na druge morske organizme, poput školjkaša ili koralja, koji također obitavaju u istom okolišu.

Može li doći do interakcije fenolnih spojeva s kalcijevim karbonatom koji je osnovni gradivni element čvrstih tkiva mekušaca i koralja, te time potencijalno utjecati na strukturu i svojstva tih čvrstih tkiva?

Brojna istraživanja^{12,29-46} pokazala su da organski aditivi poput biopolimera, peptida, polisaharida, jednostavnih karboksilnih kiselina i aminokiselina, mogu značajno utjecati na procese nukleacije i rasta kristala kalcijeva karbonata. Takve molekule mogu kompleksirati kalcijeve ione ili se adsorbirati na površine kristala, te tako modificirati kinetiku rasta, morfologiju kristala i stabilnost pojedinih polimorfa. Međutim, iako su procesi taloženja kalcijeva karbonata intenzivno istraživani, utjecaj fenolnih spojeva prisutnih u morskom okolišu na procese nukleacije i rasta CaCO_3 još uvijek nije u potpunosti razjašnjen.

Pojedini radovi pokazali su da fenolni spojevi mogu utjecati na procese taloženja kalcijeva karbonata. Primjerice, galna kiselina pokazala se učinkovitim inhibitorom stvaranja kamenca (CaCO_3) u sustavima tvrde vode, gdje i pri vrlo niskim koncentracijama značajno usporava taloženje i mijenja strukturu nastalih kristala.⁴⁷ Za druge fenolne spojeve poput taninske kiseline, pokazano je da mogu koordinirati kalcijeve ione i sudjelovati u nukleaciji CaCO_3 , pri čemu nastaju funkcionalizirani CaCO_3 materijali s promijenjenom morfologijom i dodatnim funkcionalnim svojstvima.⁴⁸ Osim toga, taninska kiselina može djelovati i kao ekološki prihvatljiv inhibitor nastanka kamenca, pri čemu modificira morfologiju kristala i stabilnost pojedinih polimorfa.⁴⁹ U novijim radovima pokazano je i da polifenoli mogu utjecati na procese mineralizacije CaCO_3 vezivanjem Ca^{2+} iona i promjenom kinetike nukleacije te stabilizacijom metastabilnih faza, poput vaterita.⁵⁰ Međutim, većina tih istraživanja su provedena u kontekstu sprječavanja nastanka kamenca u industrijskim vodenim sustavima ili razvoja funkcionalnih CaCO_3 materijala i njihove primjene kao nosača bioaktivnih tvari, dok je utjecaj fenolnih spojeva na procese nukleacije i rasta kristala CaCO_3 u morskom okolišu i dalje slabo istražen. Posebno je malo istraživanja koja sustavno ispituju utjecaj fenolnih spojeva na kinetiku nukleacije i rasta kristala CaCO_3 u dobro definiranim modelnim sustavima.

Interakcije pojedinih fenolnih spojeva, uključujući galnu kiselinu, s različitim metalnim ionima predmet su brojnih istraživanja.²⁴⁻²⁶ Međutim, dostupni podaci o kompleksiranju kalcijevih iona s takvim spojevima u uvjetima relevantnima za procese taloženja CaCO_3 u morskom okolišu, kao i o mogućem utjecaju tih interakcija na ionski sastav otopine te kinetiku procesa nukleacije i rasta kristala i dalje su vrlo ograničeni.

S obzirom na očekivano povećanje koncentracije fenolnih spojeva u morskom okolišu kao posljedicu klimatskih promjena i pojačanog metaboličkog odgovora morskih organizama na stres, razumijevanje njihove interakcije s kalcijevim karbonatom postaje važno za bolje razumijevanje procesa biomineralizacije u promijenjenim okolišnim uvjetima.

Galna kiselina (Gal, poznata i kao 3,4,5 – trihidroksibenzojeva kiselina) je primjer fenolnih spojeva. Ona je prirodni antioksidans prisutan u brojnim biljkama, morskim cvjetnicama, algama / mikroalgama kao i u hrani i pićima (npr. grožđu i čaju).^{51,52} Gal posjeduje brojna biološki značajna svojstva kao što su antioksidativna, antibakterijska, antikancerogena, antiupalna, antigljivična i antivirusna.^{51,53} Za potrebe istraživanja u ovom radu Gal je odabrana kao modelna molekula fenolnih spojeva jer se sastoji od jednog benzenskog prstena na koji su vezane tri hidroksilne i jedna karboksilna skupina, a koje omogućuju potencijalno kompleksiranje metalnih iona, uključujući Ca^{2+} . Osim toga, Gal je relativno jednostavan i dobro okarakteriziran fenolni spoj s izraženim antioksidativnim svojstvima te se često koristi kao referentni ili standardni spoj u istraživanjima antioksidativne aktivnosti fenolnih spojeva.^{53–55}

Dva su primarna cilja ovog istraživanja: 1) istražiti proces kompleksiranja kalcija s Gal i odrediti konstantu stabilnosti kalcijeva galata te 2) istražiti djelovanje Gal na procese taloženja kalcijeva karbonata (CaCO_3). Određena konstanta stabilnosti kalcijeva galata biti će upotrijebljena u nastavku istraživanja za izračun ionskog sastava otopine kao i drugih relevantnih parametara (prezasićenost, pH i ionska jakost...) u taložnim sustavima CaCO_3 . Pri tom je Gal modelna molekula za fenolne spojeve, sekundarne metabolite koje morske alge i morske cvjetnice proizvode kao izravan odgovor na klimatske promjene tj. na različite okolišne stresore, uključujući porast temperature (GZ) i smanjenje pH (ZO) mora i oceana.

Pretpostavka je da kalcij kompleksira s Gal pri pH vrijednostima $\text{pH} \geq 8$ te da će dodatak Gal inhibirati procese taloženja kalcijeva karbonata uzrokujući promjene u mineralnom sastavu taloga, morfologiji i mehaničkim svojstvima istaloženog CaCO_3 .

U svrhu ostvarenja navedenih ciljeva potrebno je istražiti utjecaj pH i koncentracije galne kiseline i kalcija na proces kompleksiranja kalcija s Gal te utjecaj dodatka Gal na kinetiku taloženja CaCO_3 , mineralni fazni sastav, morfologiju i mehanička svojstva istaloženog kalcijeva karbonata.

Iako su procesi taloženja kalcijeva karbonata intenzivno istraživani, interakcije između fenolnih spojeva prisutnih u morskom okolišu i CaCO_3 tijekom kristalizacije još uvijek nisu u potpunosti razjašnjene, osobito u pogledu njihove uloge u kompleksiranju kalcijevih iona,

promjeni specijacije Ca^{2+} u otopini te posljedičnom utjecaju na kinetiku nukleacije i rasta kristala. U ovom radu istražuje se galna kiselina kao modelni fenolni spoj te se sustavno ispituje njezina uloga u kompleksiranju kalcija i u procesima nukleacije i rasta kristala CaCO_3 . Dobiveni rezultati doprinose boljem razumijevanju interakcija između fenolnih spojeva i kalcijeva karbonata te pružaju nove spoznaje o ulozi takvih organskih molekula u procesima taloženja i biomineralizacije u morskom okolišu, a u kontekstu uznapredovalih klimatskih promjena na Zemlji.

§ 2. LITERATURNI PREGLED

2.1. Fazna raznolikost i kristalne modifikacije kalcijeva karbonata

Kalcijev karbonat (CaCO_3) je alkalni sediment te jedan od najrasprostranjenijih minerala u prirodi koji sačinjava 4% Zemljine kore.¹ CaCO_3 se zbog svoje dostupnosti i fizikalno-kemijskih svojstava koristi u mnogim granama industrije. Primjerice, u građevinskoj industriji za proizvodnju cementa, u medicini kao bioaktivni materijal ili dodatak u nekim kompozitima, a u kemijskoj industriji kao punilo u bojama, premazima, pigmentima i gumi.^{29,56-60} Osim toga, široko je komercijaliziran u farmaceutske svrhe kao pomoćna ili aktivna tvar u oralnim pripravcima (npr. kao antacidi ili u lijekovima za nadomjestak kalcija) zbog čega je naveden u farmakopejama. U novije vrijeme, korišten je kao vektor za isporuku lijekova i kao razgradivi predložak koji potom može služiti za sastavljanje višeslojnih kapsula.⁶¹

Nastanak CaCO_3 iz vodenih otopina važan je proces, osobito u kontekstu nastanka sedimenta putem sedimentacije fosiliziranih mikroorganizama te u procesu biomineralizacije. Prema opće prihvaćenom modelu, mineralizirani dijelovi fosiliziranih mikroorganizama, koji sadrže CaCO_3 , mogu biti podložni otapanju te ponovnoj precipitaciji u jednu od polimornih modifikacija kalcijeva karbonata.⁶² U patološkoj biomineralizaciji CaCO_3 također ima važnu ulogu obzirom na to da je ključna komponentna brojnih kamenaca žuči i gušterače.⁶³⁻⁶⁵ Svojstva istaloženog CaCO_3 , u prirodnom i industrijskom okruženju, mogu biti značajno izmijenjena uslijed djelovanja organskih i anorganskih iona ili molekula.

Kalcijev karbonat je mineral koji se u prirodi pojavljuje u tri različita anhidridna kristalna oblika (aragonit, vaterit i kalcit), kako je prikazano na slici 1. te tri hidratna koja se rjeđe susreću, to jest kalcijev karbonat heksahidrat ($\text{CaCO}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) i kalcijev karbonat monohidrat ($\text{CaCO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$) te amorfni kalcijev karbonat.⁶⁶⁻⁶⁸ Amorfni oblik (ACC) iznimno je nestabilan te brzo transformira u metastabilni ili stabilni polimorf. Pri uvjetima atmosferskog tlaka i temperature prisutnim na Zemljinoj površini upravo je kalcit najstabilnija čvrsta faza CaCO_3 dok su ostale nestabilne i podliježu transformaciji. Kalcit kristalizira u heksagonskom sustavu, prostornoj grupi $R\bar{3}c$ (kalcijev atom koordiniran sa šest kisikovih atoma) te njegovi kristali imaju romboedarski oblik.⁶⁹ Kristalizacija u ortorompskom sustavu, prostorne grupe $Pmcn$, karakteristična je za aragonit koji nastaje u obliku igličastih kristala.⁶⁹ Taloženje nanometarskih

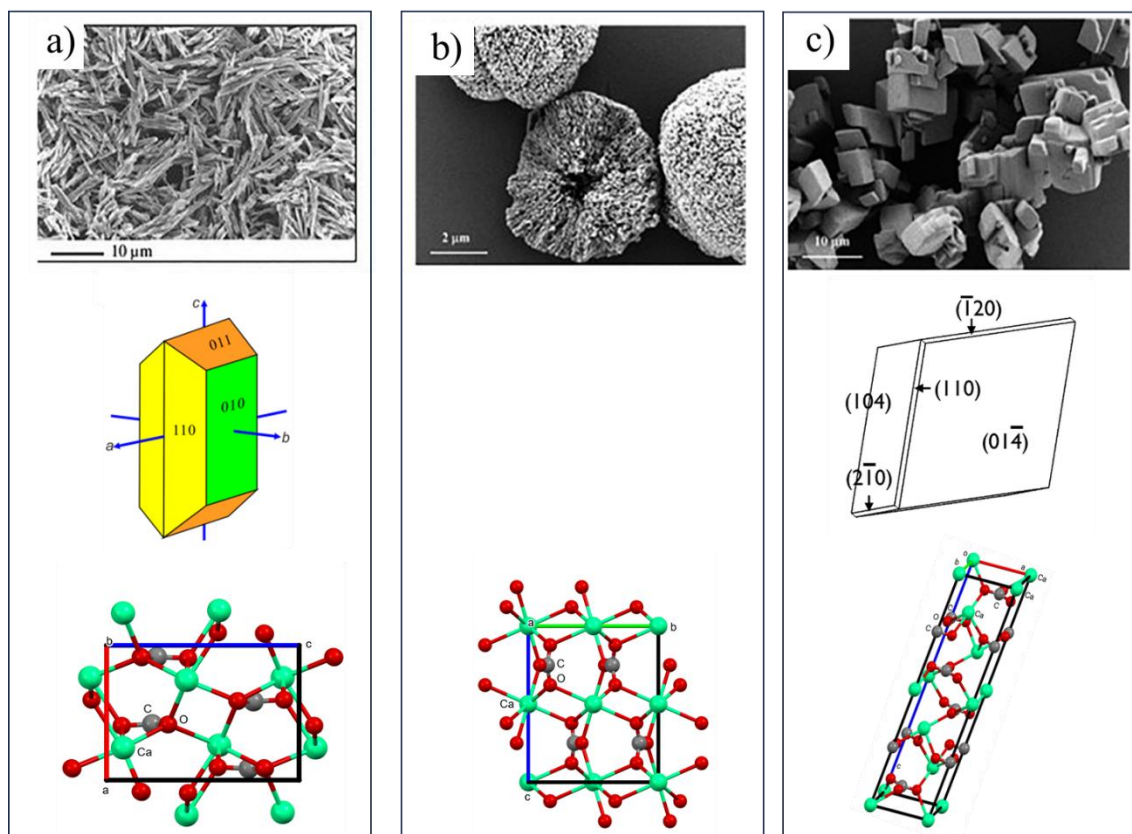
kristala koji formiraju mikrometarske kugličaste agregate uobičajeno je za sintetski vaterit, međutim postoje nedoumice oko njegove kristalne strukture.⁷⁰ Jedna od najznačajnijih karakteristika vaterita je sposobnost poprimanja brojnih oblika i morfologija, zbog njegove visoke površinske energije. Ipak, istraživači do sada nisu uspjeli sintetizirati monokristal vaterita odgovarajuće čistoće za precizno određivanje strukture pomoću XRD analize. Stoga, kristalna struktura vaterita ostaje nedovoljno shvaćena i kontroverzna. Tek su nedavno Kabalah – Amitai i sur. primjenom transmisijskog elektronskog mikroskopa visoke razlučivosti (HR – TEM) pokazali da u monokristalu vaterita, izoliranom iz biogenih iglica vrste *H.momus*, uz pretežno heksagonsku strukturu koegzistira barem još jedna ili čak i više različitih kristalografskih struktura.⁷¹

Oblik i stabilnost CaCO₃ kristala uvjetovani su nizom parametara među kojima su najistaknutiji: pH,^{8,9} temperatura,⁷ prezasićenost i omjer [Ca²⁺] : [CO₃²⁻], transport i hidrodinamički uvjeti⁷² te utjecaj aditiva.¹² Kristali vaterita općenito su nestabilni, posebice u vodenom mediju te ih je stoga teško pronaći u prirodi kao mineral, obzirom da unutar nekoliko sati ili dana transformiraju u termodinamički stabilniji - kalcit. Međutim, za razliku od geološkog okruženja, CaCO₃ je u kalcificiranim biološkim sustavima pronađen i u obliku HHC i MHC kao i u obliku sva tri anhidridna polimorfa.^{1,4,73} Takva raznolikost polimorfnih i hidratnih oblika CaCO₃, može se objasniti na način da bioorganske molekule, prisutne u biološkim sustavima, stabiliziraju nestabilnije modifikacije.^{74,75} U kontekstu biominerala, najčešće uloge CaCO₃ su: strukturna potpora, gravitacijski senzor (unutarnje uho sisavaca) te zaštita (npr. oklop školjaka koji je izgrađen od kalcita i aragonita).¹

2.1.1. Biomineralizacija: biološka uloga i kemijska osnova

Biomineralizacija je proces koji se odvija u živim organizmima, tijekom kojeg nastaju biominerali, odnosno funkcionalni anorgansko – organski hibridni materijali.¹ Trenutno poznati biominerali dolaze pretežno u kristaliničnom obliku (oko 80 %) iako ih se može pronaći i u amorfnom obliku (oko 20 %).¹ Međutim, treba napomenuti da amorfni minerali vrlo često dolaze u smjesi s kristaliničnim materijalom te je stoga udio amorfne tvari zasigurno i veći obzirom da ju je vrlo teško detektirati kada se takva smjesa analizira. Proces biomineralizacije su pod strogom biološkom kontrolom, u koje se ubrajaju izdvajanje organskih i anorganskih iona ili molekula iz organizma te ugradnja istih u funkcionalne nadstrukture. Važnost

biomineraliziranih organa i tkiva vidljiva je kroz brojne funkcije poput: mrvljenja hrane (zubi), nakupljanje minerala (kalcij), optičko – magnetske – gravitacijske senzore, strukturne potpore organizmu te kao njegova zaštita (oklope). Osim toga, navedeni organi omogućavaju i pokretanja organizma te regulaciju uzgona i položaja u vodenom stupcu, što je osobito važno za organizme koji žive u vodenom okolišu.¹



Slika 1. SEM mikrografije i strukturni prikazi polimorfa kalcijeva karbonata: a) aragonita – SEM mikrografija, shematski prikaz morfologije te jedinična ćelija u ortorombskom kristalnom sustavu (prostorna grupa $Pmcn$), b) vaterit – SEM mikrografija i odgovarajući prikaz jedinične ćelije, c) kalcit – SEM mikrografija, shematski prikaz romboedarskog oblika kristala te jedinična ćelija u heksagonskom kristalnom sustavu (prostorna grupa $R\bar{3}c$).^{76–79}

Istraživanje biomineralizacije može biti sve važnije, zbog čega se i razvija kao posebna grana bioanorganske kemije, posebice tijekom posljednja dva desetljeća, zbog sve većeg interesa za razumijevanjem mehanizama biomineralizacije i njihove primjene u razvoju

naprednih materijala.⁸⁰ Prema do sada spomenutom, jasno je da se biomineralizacija nalazi na međi biologije, kemije i znanosti o materijalima, zbog čega se ubraja u interdisciplinarnu granu znanosti. Upravo zbog toga istraživanje biomineralizacije je značajno i za stomatologiju, odnosno medicinu, sedimentologiju, paleontologiju, geokemiju te znanosti o materijalima.⁸¹

Dva su glavna tipa biomineralizacije: biološki kontrolirana te biološki inducirana mineralizacija.¹ Biološki kontrolirana mineralizacija odvija se u strogo reguliranom biološkom okruženju, pri čemu organizam aktivno upravlja kemijskim uvjetima poput pH vrijednosti, koncentracije iona i transporta tvari, što omogućuje nastanak visoko uređenih funkcionalnih mineralnih struktura.⁸¹ Takvi materijali sačinjavaju tkivo i organe poput oklopa školjkaša, kostiju i zuba. Nasuprot tome, biološki inducirana mineralizacija rezultat je interakcije metaboličkih produkata organizma s okolišem, pri čemu organizam ne kontrolira proces taloženja, već on nastaje kao produkt biokemijske aktivnosti.⁸² Mineralne čestice nastale tim mehanizmom imaju slabo definiranu organizaciju, sastav, oblik i veličinu. Međutim, pod pojmom biomineralizacije se gotovo uvijek podrazumijeva biološki kontrolirana mineralizacija.^{1,81,82}

U biološkim sustavima proces biomineralizacije se odvija na četiri specifična mjesta:

- Ekstracelularno - izvan stanice, unutar ili na površini netopljive makromolekulske matrice
- Epicelularno – na stijenkama stanice
- Intercelularno – između gusto složenih stanica
- Intracelularno – unutar stanice, u ograđenom prostoru, odnosno odjeljcima

Biološki kontrolirana mineralizacija najčešće se odvija na ekstracelularno i intracelularno . Parametri koji kontroliraju proces nastanka biominerala kao i njihova svojstva su: gradivni, prostorni, strukturni, morfološki i kemijski. Zajednička polazna točka svih procesa kontrolirane biomineralizacije upravo je kemijska kontrola koja se manifestira kroz svojstva sustava poput brzine nukleacije i rasta kristala, prezasićenosti i topljivosti. Upravo je topljivost anorganskog materijala ključna prilikom određivanja termodinamičkih uvjeta taloženja. Glavni parametar koji određuju brzinu nukleacije i rasta kristala je prezasićenost. Svi navedeni čimbenici na molekularnoj razini mogu se postići podešavanjem kemijskih uvjeta biološke otopine locirane na ili u mjestu mineralizacije. Takva kontrola primarno se postiže regulacijom transporta iona

te dodatkom molekula koje se adsorbiraju na površine rastućih ploha kristala, odnosno aktivna mjesta rasta, pri čemu mogu imati inhibicijski ili promocijski učinak na rast i transformaciju kristala.^{30,74}

Među najistaknutijim te ujedno i najistraživanijim biomineralima, izdvaja se kalcijev karbonat koji je ujedno i bio u fokusu ove disertacije. Njegova rasprostranjenost, a time i velika raznolikost oblika uočena u biološkim sustavima, opravdava njegovo iscrpno istraživanje. Osobito je zanimljiva interakcija CaCO_3 s aditivima, tijekom rasta kristala, što će se detaljnije razmotriti u daljnjem tekstu.

2.1.2. Kontrola kristalizacije kalcijeva karbonata: uloga eksperimentalnih uvjeta

Različiti eksperimentalni uvjeti poput brzine i načina miješanja reaktanata, prisutnosti aditiva, pH, vrste otapala, koncentracije reaktanata, prezasićenosti i temperature bitno utječu na svojstva formiranih kristala. Istražen je njihov utjecaj na nastajanje CaCO_3 kao i najpogodniji eksperimentalni uvjeti za dobivanje produkata željene veličine, polimorfnog oblika ili nekih drugih traženih svojstava.

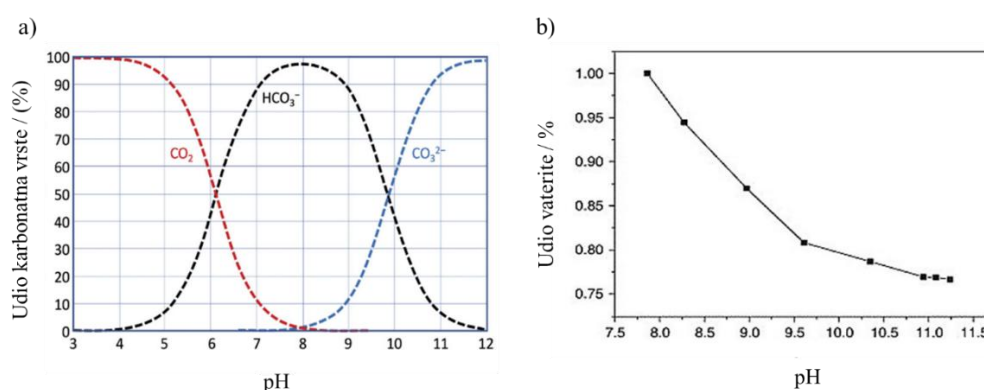
2.1.2.1. Utjecaj pH na karbonatni sustav

Glavni efekt pH odnosi se na količinu dostupnih CO_3^{2-} iona kako je prikazano na slici 2.a prema Bjerrumovom dijagramu.⁸³ Budući da prezasićenost ovisi i o koncentraciji karbonatnih iona, promjena pH vrijednosti izravno utječe i na stupanj prezasićenosti sustava, time i na kinetiku nukleacije i rasta kristala. Pri $\text{pH} \leq 8$ karbonatni ioni su većinom protonirani u bikarbonatne ione HCO_3^- , koji potom predstavljaju ometajuće vrste tijekom taloženja CaCO_3 te je stoga pogodnije raditi u lužnatijem području. Međutim, niti previsok pH nije pogodan jer uzrokuje vrlo brzo stvaranje nukleusa potičući tako nekontrolirani kristalni rast i u konačnici nastanak velikih nepravilnih kristala.²⁹ Osim toga, pH utječe i na djelovanje pojedinih aditiva, uglavnom onih koji u svojoj strukturi imaju (funkcionalne) skupine podložne ionizaciji. Primjer takve skupine je karboksilna skupina koja je u lužnatom mediju ionizirana te na taj način nastaju mjesta za interakciju s Ca^{2+} ionima. Time se kontrolira nastanak kristala i čestica produkta s uniformnijom raspodjelom veličine.

Oral i sur. istraživali su utjecaj pH tijekom sinteze CaCO_3 pri sobnoj temperaturi metodom taloženja u otopini uz prisutnost etilen-glikola (EG).⁸⁴ Iz prikazanih rezultata može se zaključiti da čestice vaterita nastaju neovisno o omjeru $[\text{CO}_3^{2-}] : [\text{Ca}^{2+}]$ kada su pH vrijednosti početnih

otopina reaktanata pH = 8 i pH = 10. Međutim, u lužnatijem mediju (pH > 10) omjer koncentracija iona u otopini počinje značajnije utjecati na vrstu polimorfa. Daljnjim rezultatima je prikazano da povećanjem pH vrijednosti polaznih otopina reaktanata ujedno nastaju i veće čestice produkta.

Također, dvije istraživačke skupine, Tai i sur.⁸⁵ te Han i sur.⁸⁶, istraživali su utjecaj uvjeta taloženja na polimorfizam, a jedan od uvjeta bio je upravo pH. Prva skupina odlučila se za metodu konstantnog sastava kako bi se pri stalnoj prezasićenosti pratili procesi taloženja CaCO₃. Pokazano je da miješanjem otopina CaCl₂ i Na₂CO₃ pri temperaturi od 24 °C i pH intervalu od 8,5 do 10,0 primarno nastaje vaterit kako je prikazano na slici 2.b. Druga grupa znanstvenika je potvrdila spomenuti rezultat. Naime, oni su u svojem istraživanju koristili metodu propuhivanja CO₂ te zaključili da se pri višim pH vrijednosti smanjuje udio kristala vaterita u korist kalcita (slika 2.).⁸⁶



Slika 2. a) Bjerrumov dijagram karbonatnih vrsta u morskoj vodi u ovisnosti o pH vrijednostima⁸³ b) maseni udio vaterita u talogu, nastao kao rezultat metode propuhivanja CO₂ / N₂ kroz otopinu CaCl₂ pri 20 °C, u ovisnosti o pH.⁸⁶

2.1.2.2. Utjecaj temperature na polimorfizam kalcijeva karbonata

Temperatura ima iznimno značajan efekt na sintezu CaCO₃ tako što utječe na polimorfizam nastalih čestica. Naime, temperatura djeluje na proces taloženja na dva osnovna načina: utječe na kinetiku nukleacije i rasta kristala, koja raste s temperaturom u skladu s Arrheniusovim jednadžbom te utječe i na topljivost pojedinih polimorfa, odnosno njihove produkte topljivosti (K_{sp}), čime se mijenja stupanj prezasićenosti sustava i relativna stabilnost pojedinih faza.⁸⁷ Istražujući utjecaj temperature na taloženje kalcijeva karbonata u sustavu u kojem je do taloženja došlo miješanjem otopina Na₂CO₃ ($c = 9,26 \text{ mmol dm}^{-3}$) i CaCl₂ ($c = 19,3 \text{ mmol dm}^{-3}$)

³), Ogioni T. i sur.⁸⁸ ustanovili su da različiti polimorfi nastaju pri različitim temperaturama. Kalcit je bio dominantni polimorf pri temperaturama $\theta \leq 20$ °C, dok je u području između 30 °C i 40 °C vaterit sintetiziran u većoj količini. Aragonit kao prevladavajući polimorf nastao je pri temperaturi oko 70 °C. Ipak, do nešto drugačijih zaključaka s obzirom na vaterit došli su Ševčík i sur.⁸⁹ Naime, miješanjem ekvimolarnih otopina K_2CO_3 i $CaCl_2$ ($c(K_2CO_3) = c(CaCl_2) = 2,0 \text{ mol dm}^{-3}$) uspjeli su sintetizirati vaterit čak i pri 60 °C što se može povezati s višim molarnim omjerom Ca^{2+}/CO_3^{2-} , nego što je to bio slučaj u prethodno spomenutom istraživanju. Ovo ukazuje na činjenicu da i početne koncentracije reaktanata kao i njihovi omjeri mogu utjecaj na taloženje kalcijeva karbonata, a samim time i polimorf koji će nastati.

2.1.2.3. Utjecaj prezasićenosti na taloženje kalcijeva karbonata

Dosadašnja istraživanja^{29,87,90,91} su pokazala da je u taložnim sustavima, različite kemijske kompleksnosti, prezasićenost ključan parametar koji utječe na morfologiju, polimorfizam te kinetiku taloženja $CaCO_3$.

Promjene početne prezasićenosti mogu značajno utjecati na mehanizam taloženja i redoslijed nastajanja pojedinih faza kalcijeva karbonata. Primjerice, pri umjerenim prezasićenostima spontano taloženje često dovodi do početne formacije metastabilnih faza poput vaterita, dok pri većim prezasićenostim može doći do inicijalnog nastanka amornog kalcijeva karbonata (ACC), koji zatim prelazi u kristalne polimorfe kroz proces transformacije posredovan otopinom.⁹² Općenito, povećanje prezasićenosti dovodi do smanjenja indukcijskog vremena nukleacije i povećanja brzine taloženja, pri čemu istovremeno može utjecati na stabilnost i relativnu zastupljenost pojedinih polimorfa kalcijeva karbonata. Pri visokim prezasićenostima povećava se broj nastalih nukleusa, što rezultira formiranjem većeg broja manjih kristala, dok manje vrijednosti prezasićenosti pogoduju sporijem rastu manjeg broja nukleusa i nastanku većih kristala. Takvo ponašanje dobro je poznato u taloženju teško topljivih soli, gdje je prezasićenost glavna pokretačka sila nukleacije i rasta kristala te jedan od najvažnijih parametara koji određuje kinetiku taloženja.^{93,94}

Prezasićenost se definira kao stupanj zasićenosti (S) pri čemu je u slučaju kalcijeva karbonata stupanj zasićenosti izračunat na temelju ionskog produkta aktiviteta Ca^{2+} i CO_3^{2-} iona (π_{CaCO_3}) te termodinamičkog produkta topljivosti kalcijeva karbonata (polimorfa i hidratnih faza) (K_{sp}^{\ominus}):

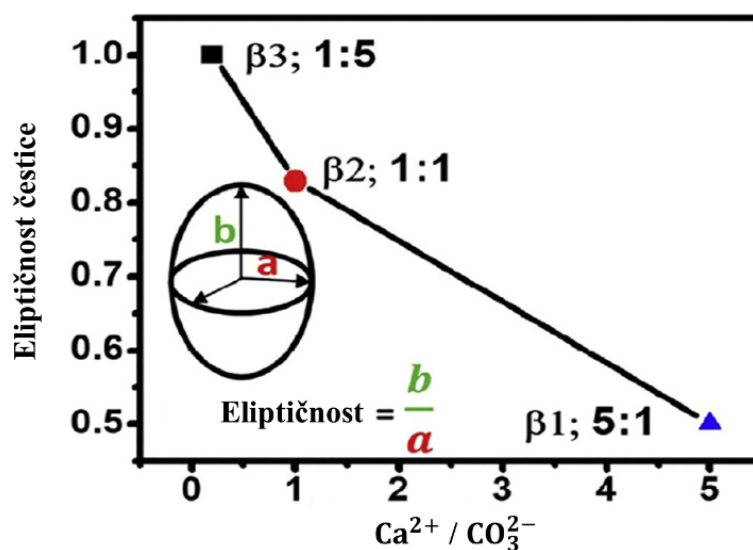
$$S = (\pi_{CaCO_3} / K_{sp}^{\ominus})^{1/2} \quad (1)$$

Vrijednost prezasićenosti u otopini izravno ovisi o koncentracijama reaktanata. Promjenom tih parametara moguće je regulirati kinetiku nukleacije i rasta kristala, kao i morfologiju te polimorfni sastav taloga. Posebno važan čimbenik predstavlja omjer koncentracije kalcijevih i karbonatnih iona (konstitucijskih iona CaCO_3) u otopini, koji može značajno utjecati na morfologiju i strukturu nastalih kristala.^{95,96}

Omjer koncentracija polaznih otopina soli ponajviše utječe na veličinu i oblik kristala, a pri visokim pH vrijednostima također i na vrstu polimorfa. Sustavnim istraživanjem utjecaja koncentracije otkriveno je da će ukoliko je odnos koncentracija u sustavu $c(\text{CO}_3^{2-}) > c(\text{Ca}^{2+})$, doći do nastanka kristala elipsoidalne geometrije.⁹⁷ U suprotnom, kada je omjer koncentracija karbonatnih i kalcijevih iona obrnut, formirat će se izotropne sferne čestice (slika 4.). Takve promjene morfologije posljedica su različitih brzina rasta pojedinih ploha kristala, a koje ovise o lokalnim uvjetima prezasićenosti i dostupnosti ionskih vrsta u otopini.

Sličan utjecaj prezasićenosti i kemijskog sastava sustava na morfologiju i fazni sastav istaloženog CaCO_3 opisan je i u radu Bahrom i sur.⁹⁷, koji su istraživali formiranje kalcijeva karbonata u definiranim eksperimentalnim uvjetima. Autori su pokazali da povećanje koncentracije reaktanata i prezasićenosti pogoduje nastanku većeg broja nukleusa i formiranju sitnijih agregata primarnih kristala. Također je uočeno stabiliziranje metastabilnih polimorfa odabirom odgovarajućih početnih uvjeta kristalizacije, što dodatno potvrđuje važnost prezasićenosti i koncentracije reaktanata u kontroli procesa taloženja CaCO_3 .

Detaljnije razmatranje prezasićenosti dano je u poglavlju 2.3. *Procesi taloženja*.



Slika 3. Utjecaj omjera koncentracija $c(\text{Ca}^{2+}) : c(\text{CO}_3^{2-})$ na eliptičnost čestica, metodom taloženja u otopini (miješanjem otopina CaCl_2 i Na_2CO_3) pri sobnoj temperaturi.⁹⁷

2.1.2.4. Uloga hidrodinamičkih uvjeta u kontroli raspodjele veličine kristala

Redosljed dodavanja reaktanata u sustav te brzina i način miješanja, utječu na proces nukleacije i rasta kristala putem promjene lokalne prezasićenosti i brzine miješanja reaktanata, a time posljedično i na morfologiju, veličinu te raspodjelu veličine kristala. Volodkin D. i sur.⁷² su istraživali utjecaj brzine (400, 650 i 900 okr/min) i vremena miješanja (15, 20, 30 i 40 sekundi) na veličinu te raspodjelu veličine čestica tijekom taloženja CaCO₃. Zaključili su da u sustavima u kojima je brzina miješanja bila veća te vrijeme trajanja sinteze bilo duže, nastaje veliki broj nukleusa te posljedično veći broj manjih kristala pri čemu je efekt još dodatno pojačan zbog heterogene nukleacije koja je bila dominantan tip nukleacije u ovim sustavima. Podešavanjem samo ta dva parametra tijekom pokusa moguće je dobiti čestice različitih veličina od 3 μm do 20 μm.^{72,91}

Utjecaj brzine miješanja dolazi do izražaja posebice kada se radi o vrlo visokim početnim koncentracijama (1 – 2 mol dm⁻³) što će rezultirati dominantnim taloženjem jedne vrste polimorfa u proučavanim uvjetima.^{89,98} Nehomogeno miješanje može uzrokovati lokalne razlike u koncentraciji pojedinih ionskih specija u otopini ili gelu, odnosno stvoriti područja veće koncentracije u otopini. Takva područja u ovim uvjetima imaju veću prezasićenost i viši pH promovirajući tako nastanak kalcita. S druge strane, ukoliko je miješanje homogeno i jednoliko, koncentracija iona u cijelom sustavu će biti jednaka što će se rezultirati većom količinom nastalog vaterita.⁸⁸ To je u skladu s rezultatima istraživanja prikazanim u radu Kontrec i sur.⁹⁹ prema kojem porast početnog pH povećava udio kalcita u talogu neovisno o vrsti miješanja, dok pri istom pH mehaničko miješanje pogoduje većem udjelu kalcita, a magnetsko miješanje nastanku vaterita. U istom radu pokazano je i da vrsta miješanja utječe na veličinu kristala, ali ne značajno i na morfologiju, pri čemu je promjena morfologije ponajprije određena pH vrijednošću sustava.

Kao što je spomenuto, redosljed dodavanja reaktanata također utječe na karakteristike produkta. Brzim ulijevanjem ili dokapavanjem otopine CO₃²⁻ u otopinu Ca²⁺ dobit će se manji kristali uniformne veličine. Iznimno je zanimljivo što će obrnuti redosljed dodavanja iona u sustav producirati veće kristale nejednolike veličine, što je još izraženije ukoliko se koristi dokapavanje.⁹⁶ Različiti rezultati povezani su s pH vrijednostima početnih otopina. Prema literaturi⁸⁰, kada se otopina kalcijevih iona ($2,0 \text{ mmol dm}^{-3} \leq c(\text{CaCl}_2) \leq 0,8 \text{ mol dm}^{-3}$, pH ~ 6,41 do 8,83) dodaje karbonatnoj otopini ($2,0 \text{ mmol dm}^{-3} \leq c(\text{CO}_3^{2-}) \leq 0,8 \text{ mol dm}^{-3}$, pH ~

11,0) pri 25 °C, kratkotrajni početni pH i prezasićenost takvog sustava su veće, nego u slučaju kada se reaktantne otopine dodaju obrnutim redoslijedom. Posljedica opisanog redoslijeda dodatka reaktantnih otopina biti će nastanak brojnih nukleusa koji mogu prerasti u relativno velike čestice privlačenjem slobodnih Ca^{2+} iona. Time će se u konačnici smanjiti uniformnost veličine čestica.²⁹

2.1.2.5. Utjecaj otapala

Najčešće korišteno i vrlo dobro istraženo otapalo za sintezu kalcijeva karbonata je voda.⁸⁸ Nije neobično i da se koriste smjese različitih otapala kao što je voda u kombinaciji s metanolom, etanolom, propanolom, glicerinom, etilen glikolom (EG) ili polietilen glikolom (PEG). Općenito, dodatak drugih otapala vodi smanjuje topljivost CaCO_3 što rezultira većom prezasićenošću CaCO_3 te posljedično nastankom većeg broja manjih čestica. Neka od navedenih otapala kao što su EG, glicerol ili PEG povećavaju gustoću medija. Na taj način smanjuju difuziju molekula, mogućnost i vjerojatnost nukleacije te brzinu rasta kristala. Zamjena vode nekim drugim otapalom može imati i prednosti jer čestice nastale u ranim fazama sinteze ostaju stabilnije tijekom procesa. Otapala, kao i većina prethodno navedenih parametara, također utječu na odabir polimorfa koji će nastati što se vidi i u istraživanju Sand K. i sur.¹⁰⁰ u kojem je težište bilo na proučavanju važnosti otapala i njihovog međusobnog kombiniranja u sintezi aragonita pri nižoj temperaturi. Smjesa koja se sastojala od vode i etanola u omjeru 1:1 omogućila je nastanak aragonita pri 24 °C, koji obično nastaje pri višim temperaturama u vodenoj otopini.

2.1.2.6. Utjecaj aditiva na taloženje kalcijeva karbonata

Mnoga istraživanja²⁹⁻³⁸ bavila su se pitanjem utjecaja aditiva na svojstva CaCO_3 , međutim mehanizmi i interakcije aditiva s kalcijevim karbonatom još uvijek nisu u potpunosti razjašnjene. Ispitivani aditivi uključivali su sintetske polimere, biopolimere, surfaktante, biomolekule i anorganske spojeve. Navedeni spojevi utječu na ključne faze procesa taloženja (nukleaciju, rast kristala), ali se njihov utjecaj odražava i na kinetiku rekristalizacije te promociju rasta određene vrste polimorfa u odnosu na ostale. Utjecaj aditiva očituje se i kroz promjenu veličine i morfologije kristala. Ovisno o vrsti i koncentraciji aditiva koji su dodani u taložni sustav dobiveni kristali mogu biti u obliku cvjetova, kikirikija ili piramida. Pokusima ugradnje aditiva u strukturu CaCO_3 pokušava se, oponašati sposobnost kontrole određenih organizama, kao što su npr. školjke ili koralji, u formiranju biominerala kalcijeva karbonata.

Tako formirani biominerali se dominantno sastoje od anorganske komponente te vrlo malog udjela organske komponente (npr. maseni udio je svega 5% u ljušturama školjaka). Međutim iako je udio organske komponente mali, svojstva takvog materijala se značajno razlikuju od čistog CaCO_3 . Naime, CaCO_3 nastao procesom biomineralizacije u odnosu na čisti kalcijev karbonat, ima dramatično poboljšana svojstva, što se očituje u značajno poboljšanim mehaničkim svojstvima biominerala u odnosu na čisti CaCO_3 .¹

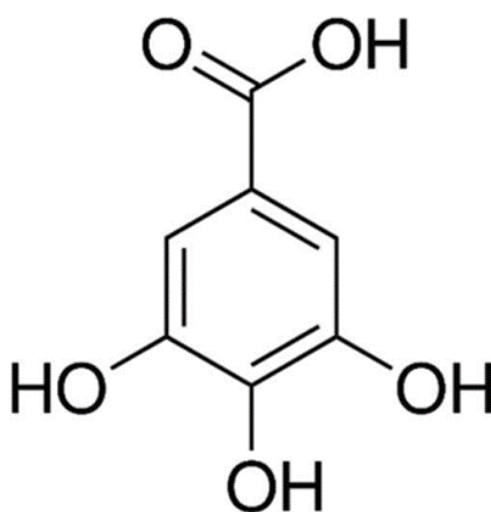
Istraživanje djelovanja sintetskih polimera su potvrdila da ukoliko se upotrijebe u odgovarajućoj koncentraciji, potiču nastanak vaterita u sferičnom obliku uniformne veličine.^{29,101} Biomolekule i biopolimeri poput polisaharida (npr. škroba), proteina (npr. ovalbumina) i spojeva s katekolnim skupinama (npr. dopamina) poznati su po tome da stabiliziraju i/ili potiču nastanak vaterita adsorpcijom na površinu kristala te inhibicijom njegova otapanja i rekristalizacije u kalcit.¹⁰²⁻¹⁰⁴ Fenolni spojevi, uključujući jednostavne fenole (npr. galnu kiselinu) i polifenole (npr. taninsku kiselinu), također mogu značajno utjecati na procese taloženja CaCO_3 vezivanjem Ca^{2+} iona, adsorpcijom na kristalne površine te promjenom kinetike nukleacije i rasta. Pritome mogu djelovati kao inhibitori taloženja ili stabilizatori metastabilnih faza (npr. vaterita), uz istodobnu promjenu morfologije i strukture nastalih kristala.⁴⁷⁻⁵⁰ Većina tih istraživanja pretežno su usmjerena na industrijske sustave i razvoj funkcionalnih materijala, te utjecaj fenolnih spojeva na nukleaciju i rast CaCO_3 u prirodnim, osobito morskim, sustavima ostaje nedovoljno istražen.

2.2. Galna kiselina: fizikalno – kemijska svojstva i struktura

Galna kiselina je jednostavna molekula koja se ubraja u skupinu polifenola. Može se pronaći u brojnim biljkama (npr. grožđe i čajevi) te u hrani i piću.⁵¹ Galna kiselina indentificirana je i u nekim morskim cvjetnicama i mikroalgama kao jedna od fenolnih kiselina prisutnih u morskim organizmima.^{51,105,106} Često se koristi i kao standard prilikom određivanja antioksidacijske aktivnosti (DPPH metoda) ili kvantifikacije polifenola. Folin – Ciocalteu metoda često se koristi u svrhu određivanja ukupne količine (poli)fenola u biljnom tkivu i prehrambenim proizvodima biljnog podrijetla. Galna kiselina se u takvim testovima koristi kao referentni materijal zbog svoje visoke čistoće, stabilnosti i niske cijene. Prilikom Folin – Ciocalteu testa odvija se izmjena elektrona uslijed koje dolazi do promjene boje u plavu prilikom formiranja kompleksa između Gal i Folin – Ciocalteu reagensa (smjesa fosfomolibdata i fosfovolframata).⁵⁴

Galna kiselina posjeduje brojna zanimljiva svojstva kao što su antioksidacijska, antibakterijska, protutumorska te protuupalna svojstva.⁵¹ Zahvaljujući navedenim svojstvima, vrlo dobro je prepoznata u farmaceutskoj industriji za izradu pripravaka s ciljem uklanjanja reaktivnih kisikovih vrsta kako bi se spriječilo oksidativno oštećenje biomolekula. Osim toga, dodatan cilj može biti inhibicija razvoja i progresije različitih stanica raka. Također se može upotrijebiti i kao blagi adstringens u slučajevima unutarnjeg krvarenja, dijabetesa, psorijaze i prevenciju prekomjernih upalnih odgovora.^{107,108} Kompleksi Gal s različitim metalnim ionima potencijalno može imati kliničku primjenu jer su galna kiselina i galati izvrsni antioksidansi te mogu biti korišteni kao alternativa dodacima prehrani.¹⁰⁹

Galna kiselina, strukturno gledajući, sastoji se od jednog benzenskog prstena na koji su vezane tri hidroksilne i jedna karboksilna skupina (slika 4.). Svaka od skupina može biti ionizirana ovisno o pH vrijednosti otopine. Prva stupanj disocijacije ~~ionizacija~~ odvija se na karboksilnoj skupini pri $pK_{a1} = 4,2$ dok se druga ionizacija odvija na hidroksilnoj skupini u para položaju (4 – C) pri $pK_{a2} = 8,6$. Ionizacija trećeg protona odvija se pri $pK_{a3} = 11,4$ na hidroksilnoj skupini vezanoj na 3 – C ili 5 – C atomu.^{110–113}



Slika 4. Struktura galne (3,4,5 – trihidroksibenzojeve) kiseline.

2.2.1. Kompleksiranje galne kiseline s različitim kationima

Kompleksiranje galne kiseline s različitim metalnim ionima (npr. Cd^{2+} , Co^{2+} , Cu^{2+} , Fe^{2+} , Mn^{2+} , Ni^{2+} , Zn^{2+}) značajno ovisi o pH vrijednosti koja određuje ionizacijsko stanje Gal.

Kompleksiranje takvog polifenola najčešće se odvija pri višim pH vrijednostima ($\text{pH} > 5$). Prema tome, karboksilna skupina najčešće sudjeluje u formiranju kompleksa.¹¹⁰

Pregledom literature koja se odnosi na kompleksiranje Gal s metalnim ionima (Ca^{2+} , Cd^{2+} , Co^{2+} , Cu^{2+} , Fe^{2+} , Mn^{2+} , Ni^{2+} , Se^{4+} , Zn^{2+} ,) uočen je dodatan prostor za istraživanje, osobito u pogledu kinetike kompleksiranja, utjecaja ionske jakosti i složenosti sustava. Također, nedovoljno je istražena povezanost između kompleksiranja galne kiseline s Ca^{2+} ionima i procesa nukleacije te rasta kristala CaCO_3 .²⁴⁻²⁶ Osim toga, dosadašnja istraživanja su omogućila višestruke načine sinteze metalnih kompleksa galne kiseline, poput izravnog miješanja otopina metala i liganda, sinteze uz kontrolu pH vrijednosti, sinteze uz zagrijavanje (refluks),^{24,26,114} kao i njihovu karakterizaciju različitim analitičkim tehnikama. U tom kontekstu, za elementnu analizu najčešće se koriste infracrvena spektroskopija s Fourierovim transformacijama (FT-IR), nuklearna magnetska rezonancija NMR, magnetska susceptibilnost, skenirajuća elektronska mikroskopija (SEM), transmisijska elektronska mikroskopija (TEM), kristalografija X-zraka (XRD), termogravimetrijska analiza (TGA) i atomska apsorpcijska spektrometrija (ASS). Također je utvrđeno da takvi kompleksi pokazuju veliki potencijal u zaštiti od oksidativnog oštećenja.^{26,115} Istraživanje kinetike kompleksiranja galne kiseline s FeSO_4 provedeno je UV – Vis spektroskopijom,¹¹⁴ dok je UV – Vis spektroskopija u kombinaciji s DFT kalkulacijama korištena za praćenje pH ovisnih interakcija galne kiseline s Fe^{2+} ionima.²⁴ DFT kalkulacije također su korištene i za ispitivanje elektronskih struktura željeznih kompleksa s Gal.¹¹⁶ Spektrofotometrijskom analizom proučavan je utjecaj koncentracije, interferenata i pH na kompleksiranje Gal s Ti^{4+} ionima, dok je izravna potenciometrija kombinirana s ion – selektivnom dvovalentnom elektrodom korištena za određivanje konstanti stabilnosti kompleksa Ca^{2+} , Mg^{2+} i Zn^{2+} s Gal.¹¹⁷ Potenciometrijski rezultati su pokazali nastanak binuklearnih kompleksa s omjerom metal : ligand u iznosu 2 : 1 te su ujedno izračunate i njihove konstante stabilnosti. Nadalje, potenciometrija je korištena i za proučavanje nastanka binarnih (1 : 1 i 2 : 1) i ternarnih (1 : 1 : 1) kompleksa dvovalentnih iona (Ni^{2+} , Ca^{2+} , Co^{2+} i Zn^{2+}) s galnom kiselinom i biološki značajnim alifatskim kiselinama (oksalnom, jabučnom, maleinskom, vinskom, malonskom, adipinskom i sukcinatnom kiselinom). Dodatna konduktometrijska mjerenja korištena su za određivanje načina keliranja ternarnih kompleksa.¹¹⁸ Nastanak metalo – galnih kompleksa potvrđen je uporabom polarografije koja je omogućila proučavanje kompleksiranja metalnih iona (Cr^{3+} , Cu^{2+} , Fe^{3+} , Gd^{3+} , Mo^{6+} , Nd^{3+} , Pr^{3+} , Sm^{3+} , U^{6+} , V^{5+} , W^{6+}) s galnom kiselinom.¹¹⁹ Na temelju prikazanih istraživanja može se

zaključiti da galna kiselina s metalnim ionima najčešće tvori mono- i binuklearne komplekse različitih stehiometrijskih omjera (1 : 1 i 2 : 1), kao i ternarne komplekse u prisutnosti dodatnih liganada. Struktura kompleksa najčešće uključuje koordinaciju preko karboksilne skupine i fenolnih hidroksilnih skupina Gal. Stabilnost nastalih kompleksa ovisi o pH vrijednosti i vrsti metalnog iona, pri čemu se povećava s porastom pH i stupnja deprotonacije liganda, a u pravilu je izraženija za prijelazne i trovalentne metalne ione.

2.2.2. Fenolni spojevi u morskom okolišu

Tijekom posljednja dva stoljeća koncentracija CO₂ u atmosferi neprestano raste što rezultira povećanjem temperature te smanjenjem pH mora i oceana. Osim toga, povećanje koncentracije CO₂ u atmosferi dodatno uzrokuje i sve intenzivnije promjene fizikalnih i kemijskih svojstava morske vode, što u konačnici utječe na dinamiku ekosustava.¹²⁰ Oko 30% CO₂ emitiranog u atmosferu, nastalog uslijed ljudskih aktivnosti u predindustrijskom razdoblju, apsorbirano je u oceanima što se očituje kroz značajne promjene u kemijskim svojstvima (kemizmu) karbonatnog sustava u morskom okruženju.¹²¹ Štoviše, prema projekcijama emisije CO₂ za 21. stoljeće, očekuje se dodatan porast ukupno otopljenog anorganskog ugljika te posljedično smanjenje pH vrijednosti s trenutnih 8,1 na 7,8. Takav proces je poznat kao ZO koji može povećati brzinu vezanja ugljika kod određenih fotosintetskih organizama.¹²² Stoga, organizmi poput fitoplanktona, makroalgi i koraljnih organizama, koji putem fotosinteze ili biomineralizacije utječu na koncentraciju CO₂ u površinskim vodama imaju izuzetno važnu ulogu u globalnom biogeokemijskom ciklusu ugljika obzirom da utječu na ukupan tok CO₂ u graničnom sloju voda – zrak.¹²³ Međutim, predviđene promjene u kemijskim svojstvima karbonatnog sustava u morskom okolišu, potencijalno bi mogle smanjiti potrebu za mehanizmima koncentriranja CO₂ (eng. *CO₂ concentrating mechanism*, CCM) kod autotrofnih organizama. Takva bi promjena utjecala na vezanje ugljika, ali i na oslobađanje organske tvari iz morskih fitoplanktona.¹²²

Fenolni spojevi prirodno su prisutni u morskom okolišu, te se smatraju jednim od glavnih funkcionalnih komponenti huminske tvari.¹²⁴ Njihovo oslobađanje moguće je tijekom biorazgradnje prirodne organske tvari ili fotokemijske razgradnje polimera.^{125,126} Ulogu u kontroli koncentracije i distribucije fenolnih spojeva u oceanu imaju i riječni dotok i naknadni procesi miješanja morske vode.¹²⁷ Fenolni derivati čine značajan udio u količini otopljenog organskog ugljika (eng. *dissolved organic carbon*, DOC) dosežući do 5 % ukupne količine u površinskim vodama suptropskih oceanski cirkulacijskih sustava.¹²⁸ Štoviše, brojne morske

makroalge izlučuju fenolne spojeve kao sekundarne metabolite.¹²⁸ Poznato je i da morske alge i cvjetnice, mogu povećati proizvodnju i izlučivanje fenolnih spojeva kao dio odgovora na okolišne stresore povezane s klimatskim promjenama.

Premda regulacijski mehanizmi izlučivanja fenola iz fitoplanktona nisu u potpunosti razjašnjeni, istraživanjima je ipak pokazano da dolazi do intenzivnijeg izlučivanja fenola iz zelenih algi (*Dunaliella tertiolecta*) i dijatomeja (*Phaeodactylum tricornutum*) kada takvi mikroorganizmi rastu u uvjetima nedostatka željeza.^{129,130} Takav podatak ukazuje na pojačano izlučivanje fenolnih spojeva kao odgovor na nepovoljne uvjete rasta prilikom ograničene dostupnosti željeza.¹²⁷

2.3. Procesi taloženja

Taloženje se može opisati kao proces formiranja nove faze iz homogenog sustava, primjerice iz prezasićenih vodenih otopina elektrolita kao što su otopine kalcijevih i karbonatnih iona ili drugih slabo topljivih soli.⁹⁵ Pod pojmom taloženja, u užem smislu, misli se na nastanak čvrste faze iz najčešće elektrolitnih vodenih otopina. Ukoliko iz takvih otopina nastaje talog kristalne strukture, proces se tada naziva kristalizacijom. Proces taloženja općenito je vrlo značajan u mnogim granama znanosti poput oceanologije, geologije, biologije, kemije te metalurgije. Navedeni proces je također od velike važnosti i u proizvodnji pigmenta, punila, keramike, katalizatora te fotografskih i polimernih materijala. Međutim, postoje i primjeri kada je taloženje nepoželjno, poput nastanka kamena kotlova ili tijekom patogene mineralizacije ljudskog i životinjskog tkiva.^{1,131}

Taloženje se može pokrenuti promjenom sastava otopine, temperature ili pH sustava te miješanjem otopine reaktanata.⁹⁵ Cjelokupan proces odvija se u nekoliko koraka. Opće je prihvaćena Nielsenova shema (slika 5.) koja prikazuje taložni proces.¹³² Prezasićena (nestabilna) otopina glavni je preduvjet za početak procesa u kojemu će nakon indukcijskog vremena (t_{ind}) doći do pojave čvrste faze. Prvi korak u izdvajanju čvrste faze je nukleacija, koja je ujedno i energetska najzahtjevniji korak zbog potrebe za svladavanjem energetske barijere za formiranje kritičnog nukleusa (o čemu će biti više rečeno u nastavku). Nukleacija može započeti na česticama nečistoća prisutnim u otopini (heterogena nukleacija) ili udruživanjem iona ili molekula u asocijate, embrije ili nukleuse (homogena nukleacija). Dalje se u procesu taloženja odvija rast formiranog nukleusa te nastanak kristala. Osim toga, uz navedene procese moguća je i sekundarna nukleacija, a cjelokupni proces završava starenjem taloga. Teorijski gledajući,

starenje taloga (Ostwaldovo zrenje) dovodi do smanjenja ukupne površinske energije sustava, pri čemu se manji kristali postupno otapaju, a veći rastu te pri tome sustav teži stanju u kojemu se dominantno pojavljuju veći kristali koji su u ravnoteži s otopinom. Međutim, u realnim sustavima koji se odvijaju u konačnom vremenu, proces se često prekida taloženjem čvrste faze uslijed sedimentacije, pri čemu dolazi do izdvajanja čestica iz suspenzije.¹³²

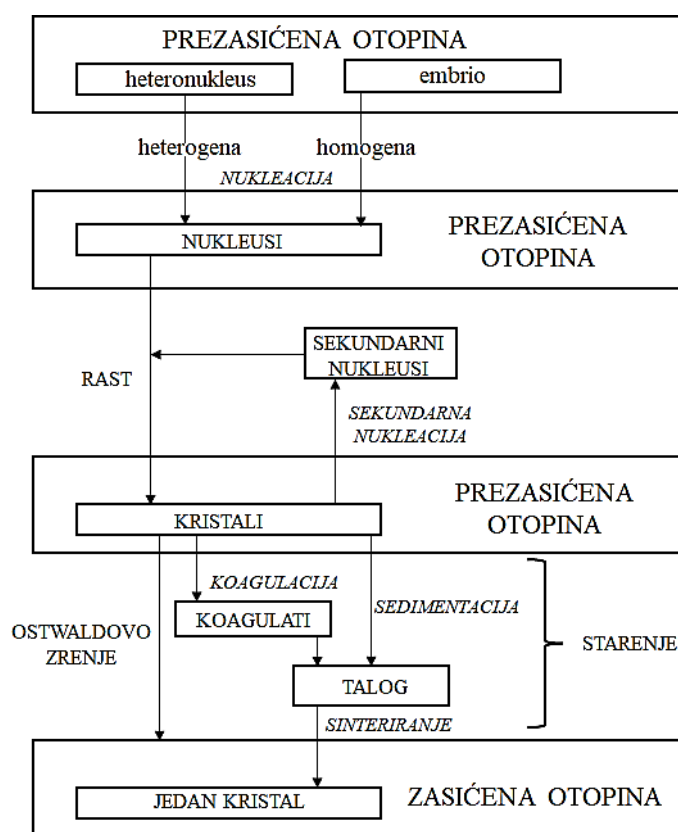
Porast broja istraživanja kristalnog rasta u vodenim sustavima, potaknut je popriličnim zanimanjem za kemiju i fiziku čvrstoga stanja. U samim počecima, publikacije su pretežno bile usmjerene na fizikalne karakteristike procesa kristalnog rasta, dok je kemijski aspekt bio zapostavljen. Međutim, s vremenom je prepoznata važnost kemijskih procesa u kristalizaciji, zbog čega je istraživački fokus proširen i na kemijske aspekte rasta kristala.¹³³

Mjerenja brzine rasta kristala iz otopine, najprije su izvršena na dobro topljivim tvarima, nakon čega su na temelju stečenih znanja, istraživanja proširena i na teško topljive soli poput kalcijeva karbonata (CaCO_3).¹³³ Kristalizacija se pri tome definira kao proces nastanka i rasta kristalne čvrste faze iz prezasićene otopina. U takvim taložnim sustavima obuhvaćen je niz međusobno povezanih procesa, uključujući nukleaciju, rast kristala, i eventualne transformacije faza.⁹⁵ Njihovo pojedinačno proučavanje, odnosno razdvajanje doprinosa pojedinih koraka u ukupnoj kinetici taloženja, otežano je zbog relativno visoke prezasićenosti potrebne za pokretanje procesa, kao i zbog njihove brzine te istodobne pojave. Ipak, kada se radi o teško topljivim tvarima moguće je uspostaviti šire područje prezasićenosti čime se ostvaruje mogućnost pojedinačnog istraživanja kinetike procesa kristalizacije.¹³⁴

Opisani slijed procesa taloženja, prikazan Nielsenovom shemom, pruža kvalitativni uvid u pojedine faze kristalizacije, no za njihovo kvantitativno opisivanje i interpretaciju potrebno je uvesti odgovarajući teorijski okvir. U tom smislu, klasična teorija nukleacije (eng. *Classical Nucleation Theory*, CNT)⁹³ unatoč svojim pojednostavljenjima, predstavlja najrašireniji kvantitativni okvir za opis nastajanja nove faze iz prezasićene otopine. U posljednja dva desetljeća predloženo je više neklasičnih pristupa nukleaciji, uključujući dvofaznu (eng. *two-step*) nukleaciju, te modele temeljene na prenukleacijskim klasterima (eng. *prenucleation clusters*, PNC), koji su osobito često razmatrani u sustavima kalcijeva karbonata.^{135–139} Takvi modeli upućuju na mogućnost složenijih putova formiranja kristalne faze, no još uvijek ne predstavljaju jedinstven i univerzalno prihvaćen kvantitativni okvir kakav pruža klasična teorija nukleacije. Važno je naglasiti da se navedeni pristupi primarno odnose na početne faze formiranja nukleusa, dok se rast kristala nakon nastanka stabilne faze često može uspješno

opisati unutar okvira klasičnih modela rasta. Eksperimentalno opažena kinetika rasta u mnogim sustavima može se pritom interpretirati pomoću modela koji povezuju brzinu rasta s prezasićenosti. U ovom radu naglasak je stavljen na kvantitativnu analizu kinetike rasta kristala primjenom takvih modela, koji omogućuju identifikaciju dominantnih mehanizama rasta, poput spiralnog i polinuklearnog rasta.⁹⁶ S druge strane, kristalizacija može uključivati agregaciju nanočestica i njihovo orijentirano povezivanje, što je osobito izraženo pri formiranju mezokristala.¹³⁷ Iako se takvi procesi često povezuju s neklasičnom kristalizacijom, njihovo postojanje ne isključuje mogućnost da se kinetika rasta pojedinih kristalnih domena i dalje interpretira unutar okvira klasičnih modela rasta.¹⁴⁰

Stoga se u ovom radu nukleacija i rast kristala analiziraju unutar okvira klasične teorije nukleacije i pripadajućih modela rasta.



Slika 5. Nielsenova shema procesa taloženja.¹³²

2.3.2.1. Stabilnost otopine

Razumijevanje mehanizama i kinetike rasta kristala, zahtijeva znanja o svojstvima i termodinamici otopina. Prema sklonosti taloženja elektrolita (A_aB_b) iz otopine, razlikujemo podzasićenu, zasićenu te prezasićenu otopinu. Stabilne otopine su one koje su podzasićene ili zasićene, dok su prezasićene otopine nestabilne.⁹⁵ Stabilnost otopine je stoga definirana odnosnom između vrijednost produkta aktiviteta iona (π):

$$\pi = a_A^\alpha a_B^\beta \quad (2)$$

i ravnotežne koncentracije tog elektrolita prikazane u obliku konstante ravnoteže otapanja (produkta topljivosti) K_{SP} . U jednadžbi (2) a predstavlja aktivitet otopljene tvari, A i B predstavljaju specije elektrolita, dok α i β predstavljaju stehiometrijske koeficijente specija. Kada je $\pi \leq K_{SP}$, taloženje čvrste faze neće biti moguće jer je otopina stabilna, odnosno podzasićena ili zasićena. U slučaju kada je $\pi < K_{SP}$, doći će do otapanja kristala koji su u kontaktu s otopinom, dok se pri $\pi = K_{SP}$ neće odvijati niti taloženje, niti otapanje jer je sustav stabilan.⁹⁵

Kruta faza (jedna ili više njih) formirat će se jedino kada je $\pi > K_{SP}$.⁹⁵ Indukcijsko vrijeme može se definirati kao vrijeme koje protekne od formiranja prezasićene otopine do nastanka prve uočljive promjene u sustavu koja se odnosi na formiranje kristala. Indukcijsko vrijeme može biti, trajati od nekoliko sekundi do nekoliko godina, zahvaljujući najvjerojatnije drukčijim mehanizmima nukleacije pri različitim prezasićenostima.⁹⁵

Ovisno o svojstvima elektrolitne otopine, a često i o dostupnim podacima, ovisit će odabir određene definicije prezasićenosti.

Ukoliko je koncentracija otopljene tvari u suvišku, stupanj zasićenosti se može definirati preko kemijskog potencijala:⁹⁵

$$\ln S = \frac{\Delta\mu}{RT} \quad (3)$$

Gdje S predstavlja stupanj zasićenosti, T predstavlja termodinamičku temperaturu, a R opću plinsku konstantu. Razlika između kemijskog potencijala ($\Delta\mu$) predstavlja razliku kemijskog potencijala otopljene tvari u prezasićenoj otopini (μ_2) te kemijskog potencijala otopljene tvari u ravnoteži s kristalom u otopini (μ_1):

$$\Delta\mu = \mu_1 - \mu_2 \quad (4)$$

Obično se kemijski potencijal izražava jednadžbom:

$$\mu = \mu^\ominus + R T \ln a \quad (5)$$

U jednadžbi (5) μ^\ominus predstavlja standardni kemijski potencijal otopljene tvari.

Upotrebom jednadžbi (3), (4) i (5) moguće je izraziti prezasićenost kao stupanj zasićenosti (S):

$$S = \frac{a}{a_S} \quad (6)$$

gdje je S bezdimenzijska veličina, a označava aktivitet otopljene tvari u prezasićenoj otopini te a_S označava aktivitet otopljene tvari u ravnoteži. Aktivitet se izražava kao:

$$a = \gamma \frac{c}{c^\ominus} \quad (7)$$

gdje je γ koeficijent aktiviteta, c koncentracija otopljene tvari te c^\ominus standardna vrijednost koncentracije koja iznosi $c^\ominus = 1 \text{ mol dm}^{-3}$. Koeficijentom aktiviteta označava se odstupanje realne otopine od idealne otopine u kojoj nema međudjelovanje konstitucijskih iona. Vrijednost koeficijenta aktiviteta idealne otopine iznosi 1.⁹⁵ Razrijeđene otopine prema tome su bliže idealnoj otopini, u odnosu na koncentrirane. Kada je riječ o teško topljivim solima, u računima se često koristi pojednostavljene $\frac{a}{a_S} \approx \frac{c}{c_S}$ (c označava koncentraciju otopljene tvari u prezasićenoj otopini, a c_S je koncentracija otopljene tvari u ravnoteži ili tzv. topljivost).⁹⁵ Određivanje γ poprilično je zahtjevno osobito kada se radi o jako prezasićenim otopinama. Pri tome se javlja nepouzdanost zbog nestabilnosti takvih otopina. Vrijednosti koeficijenta aktiviteta moguće je procijeniti primjenom Debye-Hückelove teorije. Za vrlo razrijeđene otopine u kojima je $I \leq 0,001 \text{ mol dm}^{-3}$, srednji koeficijenti aktiviteta (γ_{\pm}) računaju se prema graničnom Debye-Hückelovom zakonu:¹⁴¹

$$\log \gamma_{\pm} = -|z_+ z_-| A_{\text{DH}} \sqrt{\frac{I_c}{c^\ominus}} \quad (8)$$

u kojemu je Debye-Hückelova konstanta označena s A_{DH} , ovisna o dielektričnoj konstanti otapala i apsolutnoj temperatur, z_+ je nabojni broj kationa, z_- je nabojni broj aniona, dok je ionska jakost (I_c) definirana izrazom:

$$I_c = \frac{1}{2} \sum_{i=1}^n (c_i z_i^2). \quad (9)$$

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

Međutim, za izračunavanje koeficijenta aktiviteta z -valentnih iona, (γ_z) koristi se modficirana Debye-Hückelova jednažba koja se još naziva i Daviesova jednažba, a koja vrijedi u širem intervalu ionske jakosti, $0 < I_c < 0,5 \text{ mol dm}^{-3}$.¹⁴¹ Daviesova jednažba definirana je izrazom:¹⁴¹

$$\log \gamma_z = -A_{\text{DH}} z^2 \left(\frac{\sqrt{I_c / \text{mol dm}^{-3}}}{1 + \sqrt{I_c / \text{mol dm}^{-3}}} - 0,3 \cdot (I_c / \text{mol dm}^{-3}) \right) \quad (10)$$

Vrijednost Debye-Hückelove konstanta, A_{DH} , za različite temperature računata je korištenjem interpolacijske formule:¹⁴²

$$A_{\text{DH}} = 0,492 + 0,00063 \cdot \frac{t}{^\circ\text{C}} + 0,0000054 \cdot \left(\frac{t}{^\circ\text{C}} \right)^2 \quad (11)$$

u kojoj je temperatura označena s t izražena u $^\circ\text{C}$. Ionska jakost računata je prema jednažbi (9).

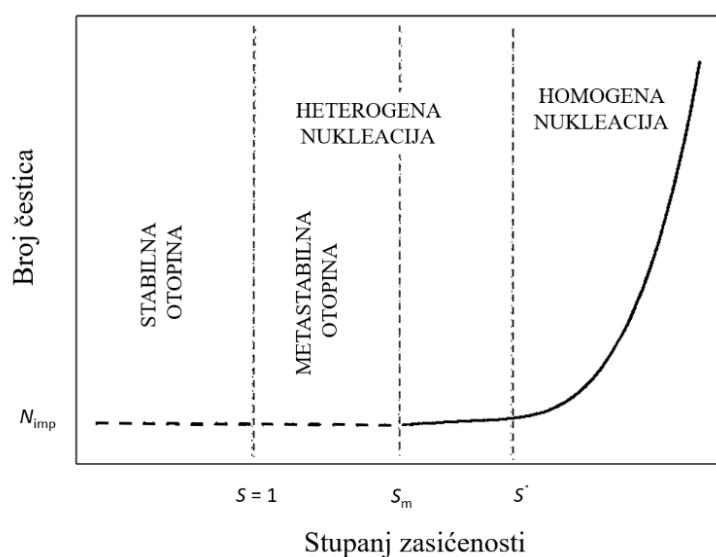
Praktično se prezasićena otopina može prirediti iz podzasićene ili zasićene otopine dodatkom otapala u kojemu se promatrani spoj slabo otapa u otopinu u kojoj j njegova topljivost veća, čime se smanjuje ukupna topljivost i inducira taloženje. Prezasićenost se također može postići pogodnom kemijskom reakcijom ili promjenom pH vrijednosti odnosno temperature. Najčešći pristup su kemijske reakcije između dvije otopine. Također se mogu primijeniti i reakcije između otopine i plina ili otopine i krutine. Kako bi se miješanjem ostvarila odgovarajuća prezasićenost, potrebno je poznavati topljivost reaktanata i konačne krute faze pri zadanoj temperaturi. Razina prezasićenosti utječe na brzine taložnih procesa, kao i na svojstva elektrolitnih otopina te konačne krute faze.⁹⁵

2.3.2.2. Nukleacija

Prvi i ujedno energetski najzahtjevniji korak, taloženja jest nukleacija. Ta faza procesa taloženja započeti će tek nakon što se savlada energetska barijera povezana s površinskom energijom

formiranja nukleusa. Do njegovog nastanka doći će kada je u sustavu postignuta dovoljna prezasićenost, koja predstavlja termodinamičku pokretačku silu nukleacije, uz odgovarajuće kinetičke uvjete poput miješanja i koncentracije otopine. Nukleus se može shvatiti kao mali dio čvrste faze koji posjeduje snažne međuionske veze. Jednom kada nukleacija započne u zatvorenom sustavu, u kojemu nema izmjene tvari s okolinom, započet će i cijeli niz koraka od kojih se sastoji proces taloženja. Svaki od pojedinih koraka praćen je postupnom promjenom prezasićenosti što se ujedno može iskoristi i za praćenje nukleacije. Proces izdvajanja čvrste faze podrazumijeva udruživanje iona ili molekula u kristalnu cjelinu te odupiranje ponovnom otapanju kako bi se mogla uklopiti u nastajuću čvrstu fazu. Sam nukleus karakteriziraju izuzetno male dimenzije (svega stotinjak iona, atoma ili molekula) te jake međuionske veze, ali i krajnja nestabilnost. Stoga je teško predvidjeti mjesto njegovog pojavljivanja u sustavu što je ujedno i razlog posrednog praćenja procesa nukleacije pomoću karakteristika stvorenog taloga kao što su broj ili veličina.⁹³

Dva su različita mehanizma nukleacije koja odlikuju različite vrijednosti prezasićenosti pri kojima se odvijaju kao što je prikazano na slici 6. Metastabilna granica (S_m) predstavlja najnižu prezasićenost pri kojoj je moguća nukleacija u prisutnosti stranih površina ili nečistoća, odnosno heterogena nukleacija. U tom području sustav je termodinamički sklon taloženju, ali je energetska barijera formiranja nukleusa još uvijek relativno visoka pa do nukleacije najčešće dolazi na postojećim površinama koje smanjuju energiju formiranja nukleusa. U potpuno čistom sustavu, u kojem nema heterogenih nukleacijskih centara, nukleacija će se stoga pojaviti tek pri dovoljno visokoj prezasićenosti kada je postignut uvjet za nastanak stabilnog kritičnog nukleusa. Ovisno o tipu nukleacije u sustavu će nastati različiti broj čestica. Ukoliko proces taloženja započne heterogenom nukleacijom, krajnji broj čestica biti će u velikoj mjeri određen brojem prisutnih nukleacijskih centara, odnosno nečistoća, uz karakterističan broj čestica reda veličine $10^6 - 10^7 / \text{cm}^3$ otopine.⁹⁵ Povećanjem prezasićenosti dolazi do poticanja homogene nukleacije, koja pri dovoljno visokim prezasićenostima može postati dominantan mehanizam nukleacije te će u konačnici i prevladati što će na kraju rezultirati većim brojem čestica u otopini ($10^8 - 10^{12} / \text{cm}^3$). Navedeni procesi predstavljaju primarnu nukleaciju. Osim primarne postoji i sekundarna nukleacija koja se odvija na već nastaloj čvrstoj fazi, kao posljedica interakcije između postojećih kristala i prezasićene otopine te sudara među kristalima ili sudara kristala s mješačem i stijenkama reakcijske posude.⁹⁵

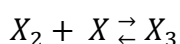
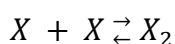


Slika 6. Ovisnost stupnja zasićenosti o brojčanoj gustoći taložnih čestica u sustavu u kojem je nastanak taloga iniciran česticama nečistoće (N_{imp}), tj. heteronukleusa. S_m je metastabilna granica za heterogenu nukleaciju, dok je S^* kritična prezasićenost za homogenu nukleaciju.⁹⁵

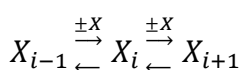
2.3.2.3. Homogena nukleacija

Homogena nukleacija započinje nakon što se postigne kritična prezasićenost (S^*). Sudarom konstituirajućih iona ili molekula doći će do nastanka nove čvrste faze poput asocijata, embrija ili nukleusa.⁹⁵

Kinetički mehanizam koji opisuje prezasićenu otopinu prikazan je jednadžbama:⁹⁵



...



...

Prema navedenom mehanizmu jedan ion ili molekula, X , formira asocijat i iona ili molekula, X_i , koji gubitkom ili vezanjem još jedne konstituirajuće jedinice tvori, X_{i+1} ili X_{i-1} agregate, formirajući na kraju nukleuse. Prikazani mehanizam nastanka nukleusa iz prezasićene otopine usporediv je s klasičnom teorijom homogene nukleacije u plinovitoj fazi. Prema toj teoriji homonukleus, je agregat kritične veličine koji je u dinamičkoj ravnoteži s otopinom. Uslijed izoternog nastajanja nukleusa čvrste faze volumena V i površine A dolazi do promjene Gibbsove energije (ΔG), što se može izraziti kao:¹³⁴

$$\Delta G = \Delta G_{\text{volumen}} + \Delta G_{\text{površina}} = V \Delta \mu_V + A \sigma \quad (12)$$

pritom, $\Delta \mu_V = \frac{\Delta \mu}{V_m}$ predstavlja promjenu Gibbsove energije nove faze po molarnom volumenu,

a σ označava međupovršinsku napetost. Pri manjim volumenima, prvi član jednadžbe (12) nema značajan doprinos ukupnoj promjeni Gibbsove energije (ΔG). Pri većim volumenima drugi član postaje zanemariv.¹⁴³ Ukoliko se pretpostavi približna jednakost oblika svih čestica čvrste faze tada vrijedi, $A = f V^{2/3}$ pri čemu je geometrijski faktor $f = 4 A^3 / 27 V^2$ konstantan.⁹⁵ Iz navedenih jednadžbi slijedi:

$$\Delta G = V \Delta \mu + f V^{2/3} \sigma \quad (13)$$

Odnosno za sferični nukleus radijusa r :

$$\Delta G = \frac{4r^3\pi}{3} \Delta \mu_V + 4r^2\pi\sigma \quad (14)$$

Na slici 7. grafički je prikazana jednadžba (14), uz pretpostavku konstantnih vrijednosti $\Delta \mu$ i σ . Može se uočiti da kada r doseže vrijednost r^* , funkcija postiže svoj maksimum (ΔG^*). Taj maksimum prema analogiji kemijskih reakcija, kada je riječ o homogenim sustavima, odgovara energiji aktivacije za formiranje nove faze. Kritični nukleusi, odnosno embriji radijusa r^* s jednakom vjerojatnošću se mogu ili otapati ili rasti.⁹¹ Smanjenje Gibbsove energije nukleacije manifestirati će se otapanjem embrija radijusa manjeg od kritičnog ($r < r^*$), dok će se embriji radijusa većeg od kritičnog ($r > r^*$) stabilizirati daljnjim rastom.⁹⁵

Izjednačavanjem prve derivacije jednadžbe (14) s nulom, (što je postupak za određivanje maksimuma ove funkcije), moguće je izvesti jednadžbu koja povezuje prezasićenost te radijus kritičnog nukleusa (Gibbs-Thomsonova (Kelvinova) jednadžba):^{95,134}

$$r^* = -\frac{2\sigma}{\Delta \mu_V} = -\frac{2\sigma V_m}{R T \ln S} \quad (15)$$

Uvrštavanjem jednadžbe (15) u jednadžbu (14) slijedi:

$$\Delta G = \frac{16\pi\sigma^3}{3\Delta\mu_v^2} = \frac{16\pi\sigma^3 V_m^2}{3(RT)^2 \ln^2 S} \quad (16)$$

Brzina nukleacije (J), prema klasičnom modelu homogene nukleacije, definira se kao porast broja nukleusa s vremenom:⁹³

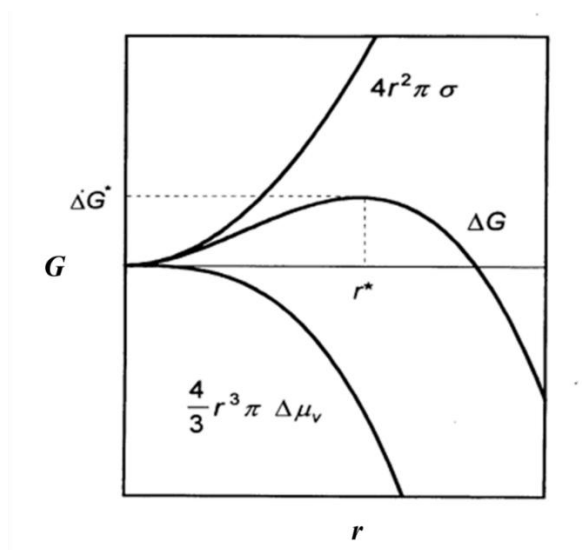
$$J = \frac{dN}{dt} = B \exp\left(\frac{-\Delta G^*}{RT}\right) \quad (17)$$

gdje je broj nukleusa nastalih po volumenu označen s N , dok B predstavlja predeksponencijalni faktor koji se odnosi na učestalost sudara iona i molekula, a čija teorijski procijenjena vrijednost iznosi $10^{39\pm 3} \text{ m}^{-3} \text{ s}^{-1}$.⁹³

Uvrštavanjem jednadžbe (16) u jednadžbu (17) slijedi:

$$J = B \exp\left(\frac{16\pi\sigma^3 V_m^2}{3(RT)^3 \ln^2 S}\right) \quad (18)$$

Iz gornje jednadžbe se može vidjeti kako brzina nukleacije ovisi o međupovršinskoj napetosti (σ) i prezasićenosti (S).



Slika 7. Promjena Gibbsove energije nukleacije u ovisnosti o radijusu nukleusa prema jednadžbi (14).⁹⁵

2.3.2.4. Heterogena nukleacija

Formiranje nove čvrste faze, inicirano prisutnošću nečistoća u prezasićenoj otopini, naziva se heterogena nukleacija. Spomenute nečistoće poznate, heteronukleusi, kataliziraju proces nukleacije smanjenjem energetske barijere same nukleacije. U tom slučaju proces nukleacije otpočinje pri nižim vrijednostima prezasićenosti od kritične (S^*) potrebne za homogenu nukleaciju. Prema ranijim istraživanjima^{144,145} uočeno je da katalitička sposobnost heteronukleusa u većoj mjeri ovisi o stupnju slaganja kristalnih rešetki nečistoće i nove čvrste faze, nego o njihovoj kemijskoj sličnosti.

Mehanizam heterogene nukleacije moguće je zamisliti kao adsorpciju iona ili molekula na površinu heteronukleusa, a potom kao formiranje dvodimenzionalnog nukleusa na toj površini ili kao početak rasta na dislokacijama (aktivnim mjestima).

Prema Waltonu¹⁴⁶ heterogenu nukleaciju čvrste faze iz otopine, moguće je opisati jednadžbom:

$$\Delta G_{\text{het}}^* = \Delta G^* \frac{(1 - \cos \theta)^2 (2 + \cos \theta)}{4} \quad (19)$$

gdje je θ kut kvašenja čvrste faze tekućinom. Kvašenja nema kada je $\theta = 180^\circ$ te su tada Gibbsove energije za heterogenu (ΔG_{het}^*) i homogenu nukleaciju (ΔG^*) jednake.

Brzina heterogene nukleacije dana je jednadžbom:

$$J_{\text{het}} = B_{\text{het}} \exp\left(\frac{-\Delta G_{\text{het}}^*}{RT}\right) \quad (20)$$

gdje je $B_{\text{het}} < B$.

Obzirom da se brzina primarne nukleacije, upravo zbog malih dimenzija nukleusa, nepredvidivosti mjesta njegove pojave u sustavu i nestabilnosti, ne može izravno mjeriti, brzina nukleacije procjenjuje se mjerenjem indukcijskog perioda (t_1) i brojčane gustoće formiranih nukleusa u sustavu (N), upotrebom sljedeće jednadžbe:

$$J \approx \frac{kN}{t_1} \quad (21)$$

gdje je k konstanta.⁹⁵

U slučaju kada su „nečistoće“ (supstrat) i faza u nastajanju jednake tvari, tada se govori o rastu na kristalnom sjemenu te je energija aktivacije (E_a) jednaka nuli.¹³⁴

2.3.2.5. Rast kristala

Početna prezasićenost ne mijenja se značajno procesom nukleacije jer nastaje zanemarivo mala količina taloga. Značajnija promjena sastava otopine odvija se rastom nukleusa u kristale, uslijed čega će doći i do izdvajanja većeg dijela čvrste faze.⁹⁵ Razmatrajući s molekulske razine, rast kristala može se zamisliti kao kontinuirana nadogradnja jednog sloja (plohe) molekula ili iona iznad drugog. Mehanizam te kinetika nukleacije uvjetovat će broj i raspodjelu kristala te fizikalna i kemijska svojstva taloga. Međutim, kinetika rasta kristala diktira brzinu smanjenja prezasićenosti sustava što ujedno ima utjecaj na nukleaciju. Mehanizam rasta kristala moguće je odrediti mjerenjem brzine rasta kristala kao funkcije koncentracije otopine te usporedbom s teorijskim modelima.⁹⁵

Brzina rasta općenito se može izraziti kao:⁹⁵

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

Postoji nekoliko načina mjerenja i izražavanja brzine rasta. Kada su kristali dovoljno veliki, brzina njihovog rasta može se iskazati kao brzina linearnog rasta neke kristalne plohe (v_g), koju definira brzina pomaka te plohe u smjeru njezine okomice. Brzine linearnog rasta obično se razlikuju kada je riječ o različitim kristalografskim ploham. Brzinu rasta moguće je izraziti i putem gustoće tijeka (J) kao količine tvari istaložene na jedinici površine (A) u jedinici vremena. Gustoća tijeka je povezana s tijekom tvari (j):⁹⁵

$$J = \frac{j}{A} \quad (21)$$

te brzinom linearnog rasta na prikazani način:

$$v_g = V_m J = \left(\frac{V_m}{A}\right) j \quad (22)$$

gdje je V_m molarni volumen taloga.

U situacijama kada su kristali veličine svega nekoliko mikrometara te kada njihove linearne dimenzije nije moguće točno odrediti, brzina linearnog rasta je definirana kao promjena polumjera ekvivalente kugle (volumen jednakog volumenu kristala) po vremenu (dr/dt). Takav pristup može se koristiti sve do trenutka kada se oblik čestica počinje bitno razlikovati od kugle (iglice, pločice i dendriti).⁹⁵

Rast kristala je rezultat skupa procesa koji se odvijaju u otopini te na samoj površini kristala. Procesi koji se zbivaju u volumenu otopine tj. na nekoj udaljenosti od površine (miješanje reakcijskih komponenti, transport materijala difuzijom ili konvekcijom do površine kristala) prethode procesima na površini (adsorpcija molekula i iona na površinu, njihova migracija po površini, dehidratacija – desolvatacija, stvaranje površinskih nukleusa i ugradnja u aktivna mjesta kristalne rešetke). Najsporiji od navedenih procesa određuje ukupnu brzinu te posljedično određuje mehanizam rasta kristala.⁹⁵ Prema tome kristalni rast može biti kontroliran prijenosom tvari u otopini ili procesima na površini kristala.

2.3.2.6. Rast kontroliran prijenosom tvari u otopini

Tvari se kroz otopinu do površine kristala mogu prenositi difuzijom ili konvekcijom. Pomoću prvog Fickovog zakona brzina rasta kontroliranog difuzijom može se izraziti kao:⁹³

$$\frac{dn}{dt} = D \cdot A \frac{dc}{dx} \quad (23)$$

Ta jednadžba opisuje količinu tvari koja u nekom vremenu (tijek dn/dt) difundira kroz površinu A okomitu na os x . Koeficijent difuzije označen je s D , a dc/dx predstavlja gradijent koncentracije u smjeru osi x . Ukoliko se rast kompaktnih kristala u otopini opisuje aproksimirajući njihov oblik kuglom radijusa r , koncentracijski gradijent se može definirati kao:¹⁴⁷

$$\frac{dc}{dx} = \frac{c - c_s}{r} \quad (24)$$

Depozicijom materijala u količini dn povećava se volumen kugle za dr :

$$dV = 4r^2\pi dr = V_m dn \quad (25)$$

Upotrebom jednadžbi (23), (24), (25) može se izvesti izraz za brzinu rasta kristala kontroliranu difuzijom koja je izravno proporcionalna prezasićenosti, a ujedno obrnuto proporcionalna veličini čestica.^{95,145}

$$\frac{dr}{dt} = DV_m \frac{c - c_s}{r} \quad (26)$$

Iz jednadžbe (26) vidljivo je da manji kristali rastu brže od velikih, što rezultira prilično uniformnom raspodjelom veličine čestica koja je na početku procesa rasta kontroliranog difuzijom bila polidisperzna.⁹³ Spomenuta jednadžba vrijedi kada se radi o jednomolekularnim

sustavima, odnosno kada se koncentracija otopljene tvari (c) ili topljivost (c_s) mogu opisati jednim parametrom. Izraz će biti nešto složeniji kada je riječ o elektrolitima ili otopinama dvostrukih soli, jer su koeficijenti difuzije različitih iona različiti. Stoga će za elektrolit tipa AB, uz odgovarajuće koeficijente difuzije D_A i D_B te produkt topljivosti K_{SP} brzina rasta biti definirana kao:¹⁴⁵

$$\frac{dr}{dt} = \frac{V_m}{2r} \left[c_A D_A + c_B D_B - \sqrt{(c_A D_A - c_B D_B)^2 + 4D_A D_B K_{SP}} \right] \quad (27)$$

Obzirom da se koeficijenti difuzije obično značajnije ne razlikuju, vrijedi aproksimacija $D_A \approx D_B = D$ pa se tako jednadžba (27) može pojednostaviti:¹⁴⁵

$$\frac{dr}{dt} = \frac{DV_m}{2r} \left[c_A + c_B - \sqrt{(c_A - c_B)^2 + 4K_{SP}} \right] \quad (28)$$

Jednostavnim testiranjem može se provjeriti pretpostavka je li riječ o difuzijski kontroliranom mehanizmu. Ukoliko se brzina linearnog kristalnog rasta, pri određenoj prezasićenosti mijenja s promjenom intenziteta miješanja otopine, može se s velikom sigurnošću zaključiti da je riječ o difuzijski kontroliranom mehanizmu. Još jedna potvrda navedenoj pretpostavci je računanje brzine rasta kristala, kao i koeficijenta difuzije koristeći jednadžbu (26) te usporedba s empirijskim vrijednostima dobivenim u jednakim uvjetima prezasićenosti i veličine kristala.¹³⁴

Primijećeno je da povećanje brzine rasta kristala uglavnom ovisi o veličini čestica, razlici gustoća čestica i otopine, te o jačini miješanja otopine. Nielsen¹⁴⁸ je izveo izraz za veličinu čestica kod koje konvekcija počinje značajno utjecati na difuzijski kontroliranu brzinu rasta:⁹⁵

$$r_{CD} = \left(\frac{9D\eta}{2a|\Delta\rho|} \right)^{1/3} \quad (29)$$

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

Utjecaj miješanja na brzinu rasta, posljedica je postojanja nepokretnog sloja otopine debljine δ oko kristala. Miješanjem otopine taj sloj se stanjuje čime se omogućuje brži transport iona. Korekcija za debljinu spomenutog sloja uvodi se u jednadžbu (26) pomoću faktora F :⁹⁵

$$\frac{dr}{dt} = DV_m \frac{c - c_s}{r} F = DV_m \frac{c - c_s}{\delta} \quad (30)$$

gdje je $\delta = r/F$. Za male kristale $\delta = r$, dok za velike kristale ($10 \text{ }\mu\text{m} < r < 1 \text{ mm}$) koji rastu u vodenoj otopini pri sobnoj temperaturi δ je definiran jednadžbom:⁹⁵

$$\delta \approx \frac{r}{(1 + Pe^*)^{0,285}} \quad (31)$$

gdje je Pe^* Pecletov broj za prijenos mase,

$$Pe^* = \frac{2r^3 g \Delta\rho}{9\eta D} \equiv \frac{r^3}{r_{CD}^3} \quad (32)$$

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

U slučaju velikih čestica, koje rastu pri jakom miješanju otopine, brzina rasta kontrolirana je isključivo konvencijom (D nije uključen u izraz):⁹⁵

$$\frac{dr}{dt} = 1,26 \left(\frac{\rho}{\rho_0}\right)^{\frac{1}{3}} L^{-\frac{1}{3}} \cdot V_m \cdot U \cdot (c - c_s) \quad (33)$$

gdje je L promjer reakcijske posude, a U ukupna brzine tekućine.

2.3.2.7. Rast kontroliran procesima na površini

Proces rasta kristala uvjetovan je transportom tvari kroz otopinu te različitim procesima na površini kristala^{97,101,102} kao što su:^{145,149,150147}

- adsorpcija iona ili molekula na površinu kristala,
- dehidratacija iona ili molekula na površini kristala,
- difuzija iona ili molekula po površini,

- stvaranje dvodimenzijskih nukleusa,
- ugradnja konstitucijskih jedinica (iona ili molekula) u aktivna mjesta rasta.

Svaki od navedenih temeljnih procesa može određivati brzinu rasta. Uočeno je da u elektrolitnim otopinama brzinu rasta kristala najčešće određuju adsorpcija i ugradnja u kristalnu rešetku.¹⁴⁹

1) Adsorpcija i dehidracija

Vrlo česti su slučajevi u kojima je brzina rasta kristala kontrolirana procesom adsorpcije. Ioni prisutni u otopini, privučeni električnim nabojem na površini, na svome putu iz otopine na površinu kristala moraju otpustiti dio ili sve molekule vode iz svog hidratacijskog sloja te proći kroz hidratacijski sloj oko kristala.¹⁵⁰

Brzina linearnog rasta kristala koja je kontrolirana tim procesima definirana je kao:¹⁴⁵

$$v_g = V_m d v_{ad} c_s (S - 1) = k_1 (S - 1) \quad (34)$$

gdje je d promjer molekule (iona), v_{ad} frekvencija skoka molekule (iona) i c_s topljivost soli.

Brzinu adsorpcije mogu kontrolirati dehidracija iona ili što je još vjerojatnije prolazak kroz hidratacijski sloj kristala.⁹⁵

2) Difuzija po površini, površinska nukleacija i ugradnja

Mehanizam formiranja površinskih dvodimenzionalnih nukleusa naliči mehanizmu nastanka trodimenzionalnih nukleusa. Tim mehanizmom je pretpostavljeno kako se ioni adsorbirani na površini nasumično gibaju te se sudaraju. Stabilni površinski nukleusi nastaju u nizu uspješnih sudara te rastući stvaraju novu plohu.⁹⁵ Broj stabilnih nukleusa nastalih na površini ovisi o koncentraciji otopine i veličini kristala. Pri uvjetima male prezasićenosti te u slučaju kristala malih veličina ($< 0,1 \mu\text{m}$) formiranje površinskog nukleusa može biti proces koji određuje brzinu rasta kristala. Prema tome brzina rasta ovisi i o brzini površinske nukleacije i o brzini dvodimenzionalnog rasta površinskog nukleusa. Kada je stvaranje novih nukleusa sporije od dvodimenzionalnog rasta postojećih površinskih nukleusa (slika 8.a), rast kristala slijedi mehanizam tzv. mononuklearnog sloja. Kod takvog mehanizma brzina linearnog rasta (v_g) je proporcionalna dostupnoj površini (A), brzini površinske nukleacije (J') i debljini sloja (d):⁹⁵

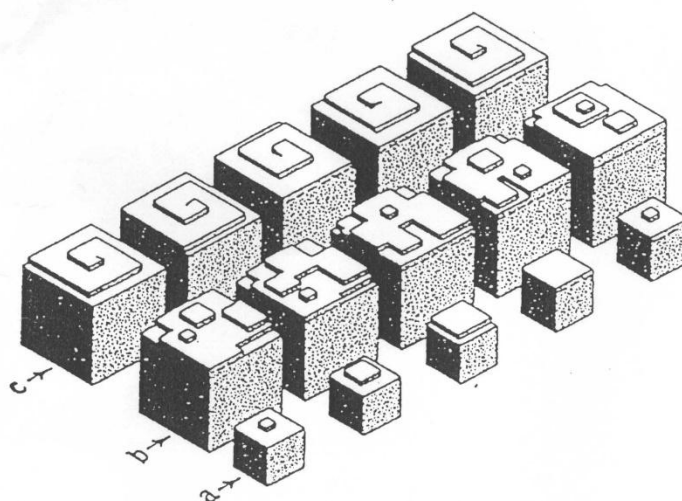
$$v_g = A d J' = A d \left(\frac{D_s}{d^4} \right) \exp\left(\frac{-\Delta G'^*}{k_B T}\right) = \left(\frac{6r^2 D_s}{d^3} \right) \exp\left(-\frac{\beta' \sigma^2 v^{4/3}}{(k_B T)^2 v \ln S}\right) \quad (35)$$

gdje je D_s koeficijent difuzije na površini, $\Delta G'^*$ Gibbsova energija stvaranja kritičnog nukleusa, k_B Boltzmannova konstanta, β' geometrijski faktor ovisan o površini i promjeru površinskog nukleusa, σ međupovršinska napetost i v broj iona u molekuli.^{95,151}

Pritom, pretpostavka je da kristal rastom zadržava svoj oblik. U ovom slučaju radi se o obliku kocke duljine brida r ($A = 6r^2$).⁹⁵

U mehanizmu mononuklearnog sloja brzina rasta ovisi o veličini kristala ili duljini brida kristala (A ili r u jednadžbi (35)). Stoga se, uz pretpostavku da je koncentracija tijekom početne faze taloženja konstantna, što predstavlja dobru aproksimaciju za kristale manje od $0,1 \mu\text{m}$, jednadžba (35) može zapisati u sljedećem obliku:¹⁴⁵

$$\frac{dr}{dt} = \text{konstanta} \cdot r^2 \quad (36)$$



Slika 8. Shematski prikaz rasta kristala mehanizmom: a) mononuklearnog sloja, b) polinuklearnog sloja, c) stvaranja neprekinute spiralne plohe.¹⁴⁷

Povećanjem prezasićenosti i veličine kristala, povećava se i vjerojatnost postojanja više nukleusa na površini. U tom slučaju, novi sloj, koji je jednako tako pravilan kao i prethodni, nastaje urastanjem nukleusa. Rast kristala se u tom slučaju odvija mehanizmom tzv. polinuklearnog sloja. Prema tom mehanizmu brzina linearnog rasta ne ovisi o veličini kristala,

budući da je površina cijelo vrijeme rasta prekrivena nukleusima (slika 8.b). te je dana izrazom:¹⁴⁵

$$v_g = k_e S^{7/6} (S-1)^{2/3} (\ln S)^{1/6} \exp\left(\frac{-K_e}{\ln S}\right) \quad (37)$$

gdje je

$$K_e = \left(\frac{\pi \gamma^2}{3(k_B)^2 T} \right) \quad (38)$$

$$k_e = 2 d v_{in} (K_{ad} c_s V_m)^{4/3} \exp\left(\frac{-\gamma}{k_B T}\right) \quad (39)$$

te v_{in} i γ predstavljaju frekvenciju ugradnje iona i slobodnu energiju brida.

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

Brzina rasta kristala bilo u slučaju mononuklearnog, bilo u slučaju polinuklearnog mehanizma, može se aproksimirati jednadžbom:^{95,101}:

$$v_g = k_g (S-1)^n \quad (40)$$

U jednadžbi (40) k_g predstavlja konstantu brzine lineranog rasta, dok n predstavlja kinetički red reakcije rasta kristala koji može imati gotovo bilo koju pozitivnu vrijednost (1, 2, 3, ...) ovisno o prezasićenosti, fizikalnim svojstvima čvrste faze, pa čak i o načinu izražavanja prezasićenosti.^{145,151} Valja napomenuti kako je teorija o rastu polinuklearnog sloja izvorno razvijena za rast iz talina, a tek kasnije je prilagođena za rast iz elektrolitnih otopina.^{145,151}

3) Spiralna dislokacija

Nisu rijetki slučajevi u kojima kristali rastu čak i pri uvjetima prezasićenosti $S-1 \leq 0,01$ koja je znatno manja od one potrebne za nastajanje površinskih nukleusa. Objašnjenje takvog fenomena krije se u činjenici da realni kristali nisu savršeni te obično sadrže defekte u strukturi poznate kao dislokacije. Najčešći oblik dislokacije je spiralna dislokacija. Takva dislokacija omogućuje rast kristala mehanizmom stvaranja neprekinute spiralne plohe (slika 8.c).^{145,147} Struktura kristalne površine sa spiralnom plohom (slika 9.) karakterizirana je visinom plohe (d),

prosječnom udaljenosti između aktivnih mjesta rasta (x_0) te udaljenosti između dviju susjedne plohe (y_0):

$$x_0 = d S^{1/2} \exp\left(\frac{\gamma}{k_B T}\right) \quad (41)$$

$$y_0 = \frac{19 d \gamma}{k_B T \ln S} \quad (42)$$

Iz prethodno navedenih jednadžbi (41) i (42) te upotrebom karakterističnih vrijednosti, slobodnih energija brida (γ) za elektrolite koji talože u vodenim otopinama, određeno je da je udaljenost između aktivnih mjesta rasta pri malim prezasićenostima manja od udaljenosti između dvije susjedne plohe ($x_0 < y_0$ kad god je $1 < S < 1,6$). Površinska koncentracija aktivnih mjesta rasta opisana je jednadžbom⁹⁵:

$$\frac{1}{x_0 y_0} = \frac{S^{1/2} \ln S}{19 d^2 \left(\frac{\gamma}{k_B T}\right) \exp\left(\frac{\gamma}{k_B T}\right)} \quad (43)$$

Pri relativno većim prezasićenostima (do $S = 10$), $S^{1/2} \ln S$ može se aproksimirati s $S - 1$, pa je jednadžbu (43) moguće napisati na sljedeći način:

$$\frac{1}{x_0 y_0} \approx \frac{S - 1}{19 d^2 \left(\frac{\gamma}{k_B T}\right) \exp\left(\frac{\gamma}{k_B T}\right)} \quad (44)$$

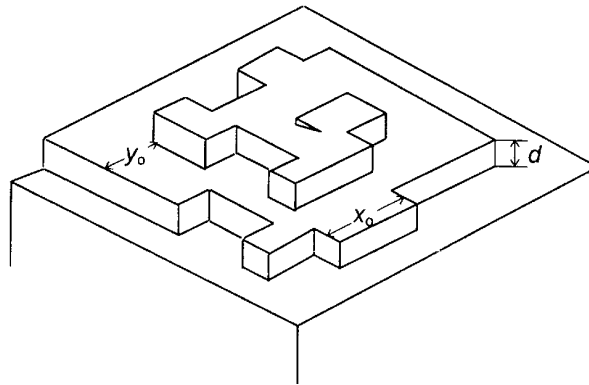
Analiza kinetike rasta za kristale sa spiralnom dislokacijom, pokazala je da se rezultati mogu dobro opisati paraboličkim zakonom brzine u širokom području prezasićenosti. Tako se pri vrlo malim prezasićenostima može pretpostaviti da će difuzija po površini biti korak koji određuje brzinu rasta, jer su adsorpcija i ugradnja relativno brze. Pri $S < 1,6$ i $x_0 < y_0$ i brzina linearnog rasta kristalne plohe je proporcionalna brzini lateralnog rasta plohe („adsorpcija“ duž stuba).⁹⁵ Također, brzina lateralnog rasta je tada proporcionalna $(S-1)$ (jednadžba (34)) i gustoći stuba, y_0^{-1} , (jednadžba (42)) iz čega slijedi:

$$v_g \sim k_2 (S - 1) \ln S \quad (45)$$

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

$$v_g \sim k_2 (S - 1)^2 \quad (46)$$

gdje je k_2 konstanta brzine rasta kristala. Parabolička zakonitost rasta u skladu je sa spiralnim mehanizmom rasta kristala na spiralnoj dislokaciji.



Slika 9. Struktura kristalne površine sa spiralnom plohom: d – visina plohe, x_0 – prosječna udaljenost između aktivnih mjesta rasta te y_0 – udaljenost između dvije susjedne plohe.¹⁴⁷

Parabolička zakonitost uočena je i pri vrlo velikim prezasićenostima, može se objasniti tako što se pretpostavlja da je ugradnja u aktivna mjesta rasta osnovni proces koji određuje brzinu rasta. U tom slučaju brzina ovisi o difuziji iona do aktivnih mjesta rasta i gustoći tih mjesta na površini, a jednačba za brzinu tada poprima sljedeći oblik:⁹⁵

$$v_g \sim k_2 (x_0 y_0)^{-1} j \sim k_2 S^{1/2} (S - 1) \ln S \quad (47)$$

Uvođenjem izraza za paraboličku konstantu (k_2) koja je definirana nizom teorijskih parametara u jednačbu (47) dobiva se izraz:¹⁵⁰

$$v_g = \frac{2v_{in} d^3 K_{ad} V_m c_S (S - 1)}{x_0 y_0} \approx \frac{0,1 v_{in} d K_{ad} V_m c_S}{\left(\frac{\gamma}{k_B T}\right) \exp\left(\frac{\gamma}{k_B T}\right)} (S - 1)^2 \quad (48)$$

Tijekom rasta kristala jedne čvrste faze može doći do promjene dominantnog mehanizma rasta kristala. Kako je već i bilo spomenuto, primjerice kod mononuklearnog mehanizma rasta kristala i rasta kontroliranog difuzijom, kojima su brzine ovisne o veličini čestica, nakon postizanja određene veličine, moguće je da neki drugi mehanizmi postanu odgovorni za rast čvrste faze. Kada se dva procesa odvijaju istovremeno, kao što to zna biti kada je riječ o rastu na spiralnim dislokacijama i rastu koji je određen površinskom nukleacijom, njihove se brzine zbrajaju. Za razliku od tog slučaja, dva uzastopna procesa imaju istu pokretačku silu.⁹⁵

2.3.2.8. Otapanje kristala

Otapanje i rasta kristala su u načelu jednaki procesi koji se odvijaju u suprotnim smjerovima. Tako se otapanje kristala može se definirati kao taloženje pri prezasićenostima $S < 1$. Razlika između procesa rasta i otapanja jest u činjenici da su konstitucijske jedinice, osobito na rubovima i uglovima kristala, lako dostupne otapalu te se otapanje ne odvija procesima ekvivalentnim površinskoj nukleaciji ili pak rastu spiralne plohe. Zbog toga brzinu otapanja najčešće određuje difuzija iona s površine u otopinu.⁹⁵ Za brojne elektrolite vrijedi da je, pri sličnim relativnim prezasićenostima i podzasićenostima, rast kontroliran procesima na površini, dok je otapanje kontrolirano difuzijom.¹⁴⁶

Jednadžbe koje se koriste za opis kinetike kristalnog rasta ((26), (37) i (48)) slične su onima koje opisuju otapanje. uz razliku u načinu izražavanja prezasićenosti. Primjerice za paraboličku zakonitost, umjesto $(S - 1)^2$ upotrebljava se $(1 - S)^2$. Nadalje, za difuzijski kontrolirano otapanje umjesto $(a - a_s)$, upotrebljava se $(a_s - a)$. U slučaju difuzijski kontroliranog otapanja važno je poznavati odnos između količine nastalog taloga i otapala. Ukoliko je količina taloga manja od količine koja se ukupno može otopiti, neće se moći prirediti zasićena otopina, a talog će se potpuno otopiti u nekom konačnom vremenu. Međutim, moguć je da i nakon uspostavljanja ravnoteže u sustavu još zaostaje taloga. Takav proces karakterizira vrijeme poluživota.¹⁴⁸

2.3.2.9. Starenje taloga i transformacija metastabilnih faza

Nakon formiranja, čvrste čestice (eng. *particles*) u kontaktu s matičnom otopinom podliježu daljnjim fizikalnim i kemijskim promjenama. Sve te promjene rezultat su težnje sustava da uspostavi ravnotežu, čime se minimizira ukupna Gibbsova energija. Prema jednadžbi (12), takav efekt se postiže smanjenjem međupovršinske energije između površine čvrste faze i otopine na najmanju moguću vrijednost, budući da je doprinos međupovršinske napetosti

ukupnoj Gibbsovoj energiji proporcionalan međupovršini. Proces koji se takav doprinos smanjuje općenito se opisuje kao starenje (eng. *aging*), a uključuju flokulaciju (agregaciju, koagulaciju i aglomeraciju), rast većih čestica na račun manjih (Ostwaldovo zrenje) te transformacija čestica iz metastabilnih u stabilnu modifikaciju.⁹⁵

1) Flokulacija

Čestice prisutne u suspenziji sudaraju se međusobno, što može završiti formiranjem većih entiteta ili se čestice mogu ponovno razdvojiti. Svi uspješni sudari rezultiraju smanjenjem ukupnog broja čestica, a time i smanjenjem međupovršine. Flokulacija čestica uslijed toplinskog (Brownovog gibanja) opisana je jednačinom:¹⁵²

$$N_i = \frac{N_0 \left(\frac{t}{t_{1/2}}\right)^{i-1}}{\left(1 + \frac{t}{t_{1/2}}\right)^{i+1}} \quad (49)$$

gdje je N_i brojčana gustoća čestica u vremenu t , koja se sastoji od i primarnih čestica, N_0 predstavlja početnu brojčanu gustoću, a $t_{1/2}$ vrijeme potrebno da se početni broj čestica smanji na polovicu što se može prikazati izrazom:⁹⁵

$$t_{1/2} = \frac{3\eta}{4kTN_0} \quad (50)$$

u kojem η predstavlja viskoznost. Iz jednačine (50) proizlazi približno vrijeme poluživota za flokulaciju čestica iniciranih homogenom i heterogenom nukleacijom. Primjerice, u vodenom sustavu pri temperaturi od 300 K u kojemu brojčana gustoća čestica u vremenu iznosi $N_0 \approx 10^{17} \text{ m}^{-3}$ i $N_0 \approx 10^{12} \text{ m}^{-3}$, $t_{1/2}$ se mijenja od približno 1 s, za veće N_0 , do nekoliko sati za manje N_0 . To znači da flokulacija jezgri nastalih homogenom nukleacijom vjerojatno započinje već tijekom samog procesa nukleacije ili neposredno nakon njega,^{153,154} dok flokulacija u sustavima s heterogenom nukleacijom vjerojatno ne nastupa u početnim trenucima stvaranja čestica.

2) Ostwaldovo zrenje

Ostwaldovo zrenje predstavlja proces kojim heterogeni sustav, koji se sastoji od polidisperzne čvrste faze u kontaktu s matičnom otopinom, smanjuje svoju međupovršinu. Takav proces se

ostvaruje otapanjem malih čestica i istovremenim rastom velikih.⁹⁵ Budući da, male čestice imaju veću površinu po molekulskoj jedinici i stoga veću Gibbsovu energiju od velikih čestica (jednadžba (12)), procesi koji vode prema ravnoteži (smanjenjem međupovršine i minimiziranjem Gibssove energije) odvijaju se spontano. Ravnoteža u takvom sustavu može se postići tek kada svi kristali postignu jednaku veličinu^{95,155} ili kada se čvrsta faza u konačnici objedini u jedan veliki kristal. Ostwald⁹⁵ je prvi objasnio fenomen koristeći Gibbs – Tomsonovu jednadžbu (15). Iz navedene jednadžbe koja pokazuje ovisnost veličine kristala o prezasićenosti, proizlazi da otopina može biti u ravnoteži samo s talogom koji se sastoji od čestica iste veličine. U slučaju polidisperznog taloga, otopine će biti podzasićena u odnosu na čestice manje od onih koje su u ravnoteži i prezasićena u odnosu na veće. Kao rezultat toga, dogodit će se otapanje manjih i rasta većih čestica.⁹⁵

3) Transformacija metastabilnih faza

Može se reći da su flokulacija i Ostwaldovo zrenje procesi koji se gotovo uvijek odvijaju u ranim fazama formiranja čestica. Transformacija započinje kada se metastabilna modifikacija čvrste faze najprije formira, a tek kasnije prelazi u termodinamički stabilnu modifikaciju. Činjenicu da čvrsta faza može postojati u više modifikacija, od kojih je samo jedna termodinamički stabilna u danim uvjetima, prepoznao je Ostwald.^{95,156} Prema njegovom „pravilu stupnjeva“, formiranju stabilne modifikacije prethodi formiranje manje stabilnih, odnosno topljivijih modifikacija. Prioritet u redosljedu pojavljivanja mogućih modifikacija određen je njihovim topljivostima i relativnim brzinama nukleacije i rasta kristala za te modifikacije.^{95,157} Takvo shvaćanje potvrđeno je jednadžbom (15), prema kojoj je r^* proporcionalan međupovršinskoj napetosti, σ . Iz toga slijedi da će pri određenoj prezasićenosti modifikacija s manjom σ , biti topljivija i manje stabilna modifikacija, odnosno stvarati manji, a time i termodinamički povoljniji kritični nukleus. Budući da se identičan zaključak može izvesti iz izraza za brzinu nukleacije (jednadžba (18)), može se reći da će iz prezasićene otopine najprije taložiti modifikacija koja odgovara nukleusu s najmanjom vrijednosti σ .

Postoji više oblika u kojima čvrste faze mogu postojati, kao što su hidrati, solvati, polimorfi i amorfne čvrste tvari. Pod odgovarajućim uvjetima, neka tvar može postojati u nekoliko različitih modifikacija, a dobar primjer je upravo CaCO_3 . Pri uvjetima visoke prezasićenosti u kojima dolazi do homogene nukleacije, osobito kada su prisutni visoko hidratizirani kationi, može se očekivati formiranje amorfne hidratne faze i metastabilnih viših hidrata. Takvo ponašanje u taloženju određenih tvari može se povezati s činjenicom da pri vrlo visokim

početnim prezasićenostima kritični nukleus može biti vrlo malen, čak i manji od jedinične ćelije kristala u koji se razvija. Budući da takvi mali nukleusi rastu flokulacijom, a ne izgradnjom kristalne rešetke od konstitucijskih jedinica iz otopine, u početnim fazama taloženja biti će vjerojatnije formiranje hidratiziranih amorfnih i slabo kristaliničnih struktura.⁹⁵

Postoje dva moguća načina prijelaza iz jedne čvrste faze u drugu. U prvom slučaju, metastabilna faza prelazi u termodinamički stabilnu fazu putem unutarnjeg preuređenja iona, atoma ili molekula (transformacija unutar čvrste faze). U drugom slučaju, metastabilna faza se otapa u otopini s kojom je u kontaktu, a istovremeno dolazi do neovisne nukleacije i rasta stabilne faze iz iste otopine (transformacija posredovana otopinom). Ukupna brzina ove vrste transformacije određena je mjerenjem udjela čvrstih faza prisutnih u sustavu tijekom procesa, kao i brzina otapanja metastabilne faze i rasta stabilne faze.⁹⁵

2.3.2.10. Učinak nečistoća

Ioni i molekule koji nisu konstitucijske komponente neke čvrste faze, a prisutne su u suspenziji, smatraju se nečistoćama. Osim onih koje su prirodno prisutne u svim sustavima, svaka namjerno dodana „nečistoća“ sustavu naziva se aditiv.⁹⁵ Čak i najmanja količina nečistoća može značajno utjecati na veličinu i oblik čestica, kinetiku taloženja, kemijski sastav i druga svojstva čvrste faze. Prema načinu djelovanja razlikuju se dva općenita tipa nečistoća: adsorbirane i ugrađene. Ugrađene nečistoće lako ulaze u kristalnu rešetku i zamjenjuju konstitucijske ione stvarajući tako čvrste otopine, uslijed čega nastaju defekti u strukturi, a time ujedno dolazi do smanjenja sveukupne brzine rasta kristala. Najčešće su to anorganski ioni i metalni kompleksi čije se efektivne koncentracije smatraju većima od $0,01 \text{ mmol dm}^{-3}$, dok drugi tip aditiva čine tvari poput polielektrolita, različitih organskih molekula i polimera.

Za razliku od malih ionskih nečistoća, makromolekule (osobito polielektroliti) mogu istovremeno utjecati na više koraka procesa taloženja, uključujući nukleaciju, rast kristala, transformaciju faza, agregaciju i starenje taloga. Njihov učinak ne očituje se samo u promjeni brzine pojedinih procesa, već i u raspodjeli veličine čestica, stupnju agregacije te morfologiji i polimorfnom obliku taloga.¹⁵⁸ Slični učinci makromolekula, osobito u biološkim sustavima, dodatno su potvrđeni u istraživanjima biomineralizacije gdje organske matrica ima ključnu ulogu u kontroli rasta i organizacije mineralne faze.¹⁵⁹ Ti aditivi imaju sposobnost stvaranja veza između funkcionalnih skupina ili negativno nabijenih liganada te kationa a površini kristala. Adsorbirane se nečistoće vežu na specifičnim mjestima na određenoj kristalnoj plohi,

usporavajući tako rast te plohe čime se ujedno mijenja oblik kristala. Međutim, kod makromolekula je posebno važno da njihov učinak nije jednoznačan, ovisno o koncentraciji i omjeru kristal : aditiv, iste tvari mogu djelovati kao inhibitori rasta ili kao nukleacijski centri koji ubrzavaju nastanak nove faze.¹⁵⁸ Mehanizam djelovanja makromolekula temelji se prvenstveno na njihovoj adsorpciji na granici faza između otopine i kristala, pri čemu je presudno strukturno i stereokemijsko slaganje između rasporeda i funkcionalnih skupina u makromolekuli i ionskih udaljenosti na kristalnim plohama. Što je slaganje izraženije to će i interakcija biti jača i selektivnija, što dovodi do izraženijih promjena kinetike rasta i morfologije kristala.¹⁵⁸

Također su osmišljeni i modeli interpretacije mehanizama zasnovanih na promjenama oblika kristala te inhibiciji ili katalizi rasta kristala uslijed prisutnih nečistoća.¹⁶⁰ Pritom su bitni parametri: koncentracija nečistoća i tip površine kristala. Odnosno, što je površina hrapavija, to jest ima više aktivnih mjesta rasta, veća je i vjerojatnost adsorpcije nečistoća. Time će ujedno biti potrebna i veća koncentracija nečistoća, u odnosu na glatku površinu.⁹⁶

Pri relativno niskim koncentracijama nečistoća, brzina rasta kristala u prisutnosti nečistoće (v_{imp}), koja se reverzibilno adsorbira na površini kristala opisana je sljedećim izrazom:⁹⁵

$$v_{\text{imp}} = v_g(1 - \theta_{\text{imp}}) \quad (51 \text{ a})$$

gdje je v_g brzina rasta kristala bez nečistoća, θ_{imp} udio mjesta na površini kristala zaposjednut reverzibilno adsorbiranim nečistoćama u uvjetima jednake prezasićenosti i jednakog oblika kristala.⁹⁵

U slučaju ireverzibilne adsorpcije nečistoća na površini kristala, brzina rasta plohe dana je izrazom:⁹⁵

$$v_r = v_\infty \left(1 - \frac{r^*}{r}\right) \quad (51 \text{ b})$$

gdje je v_r brzina rasta plohe radijusa zakrivljenosti r , v_∞ brzina rasta pravilne plohe i r^* predstavlja radijus kritičnog nukleusa. Pri visokoj koncentraciji nečistoća, za smanjenje brzine rasta odgovorno je stvaranje dvodimenzionalnog adsorpcijskog sloja ili trodimenzionalnih klastera nečistoća.¹⁶⁰ Dvodimenzionalni adsorpcijski sloj nastaje ukoliko postoji strukturno

slaganje između rastuće plohe i stvorenog sloja. Dok je mehanizam njegovog nastanka sličan onome pri epitaksijalnom rastu ili pri stvaranju tankih filmova.⁹⁵

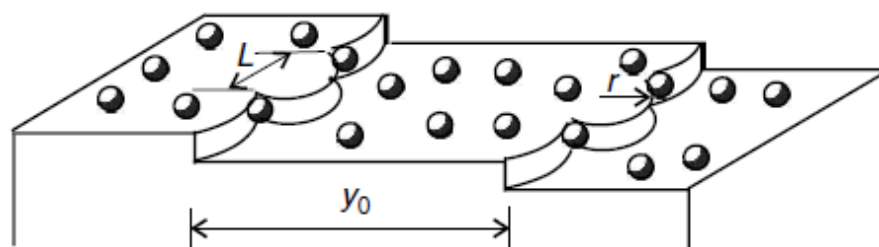
Općenito se učinak nečistoća na kinetiku kristalnog rasta¹⁶¹ može izraziti putem omjera (e) ukupne brzine kristalnog rasta bez prisutnih nečistoća (dr/dt) i s nečistoćama ($(dr/dt)_{imp}$):

$$e = \frac{dr/dt}{(dr/dt)_{imp}}. \quad (52)$$

Navedena jednažba vrijedi jedino ukoliko su obje brzine određene pri jednakoj prezasićenost te je i u oba slučaja oblik kristala jednak.

2.3.2.11. Modeli rasta kristala uz dodatak aditiva

Usporavanje brzine rasta kristala, odnosno ograničenje napredovanja stuba koje rastu na pojedinim kristalnim plohami, može se dogoditi uslijed adsorpcije aditiva na površinu kristala (slika 10.). Prema Cabrera-Vermilyea modelu¹⁶² ukoliko je udaljenost između adsorbiranih aditiva veća od promjera kritičnog površinskog nukleusa doći će do obavijanja stuba oko molekule aditiva, što će za posljedicu imati promjenu morfologije i usporavanje rasta kristala. Ako je udaljenost adsorbiranih aditiva manja od promjera odgovarajućeg kritičnog površinskog nukleusa lateralno širenje stuba, a time i rasta kristala, bit će zaustavljeno. Ovisno o mehanizmu adsorpcije djelovanja adsorbiranih molekula na rast kristala može biti manje ili više naglašeno. U tom kontekstu razlikuju se dva slučaja: adsorpcija aditiva na kristalnim plohami (adsorbirane molekule nepokretne po površini) te njihova adsorpcija na uglovima i bridovima koji su ujedno i aktivna mjesta rasta (adsorbirane molekule pokretne po površini).⁹⁶



Slika 10. Shematski prikaz usporavanja napredovanja rastućih stuba uslijed adsorpcije molekula aditiva. Udaljenost između dvije susjedne plohe označena je s y_0 , udaljenost između adsorbiranih čestica s L te polumjer zakrivljenosti stuba s r .⁹⁶

Kubota i Mullin predložili su model koji omogućuje kvantitativnu procjenu utjecaja aditiva na brzinu rasta kristala.^{96,163} Prema njihovom modelu inhibicija kristalnog rasta smatra se funkcijom djelotvornosti aditiva te površinske prekrivenosti aktivnih mjesta. Međutim, povećanje koncentracije aditiva neće uvijek rezultirati snažnijom inhibicijom rasta kristala. Model je opisan sljedećom jednačinom:¹⁶³

$$\frac{R}{R_0} = 1 - \alpha\theta_{eq} \quad (53)$$

u kojoj R označava brzinu rasta stube na plohi kristala uz prisutnost aditiva, R_0 označava brzinu rasta stube na plohi kristala bez prisutnosti aditiva, θ_{eq} predstavlja površinsku prekrivenost aditivom, dok je α faktor djelotvornosti aditiva, o čemu će biti više rečeno u nastavku teksta. Langmuirovom (adsorpcijskom) izotermom, može se opisati površinska prekrivenost (θ_{eq}), upotrebom sljedeće jednačine:¹⁶³

$$\theta_{eq} = \frac{K_{ad}c}{1 + K_{ad}c} \quad (54)$$

u kojoj K_{ad} označava Langmuirovu konstantu ravnoteže adsorpcije, a c koncentraciju aditiva u otopini.

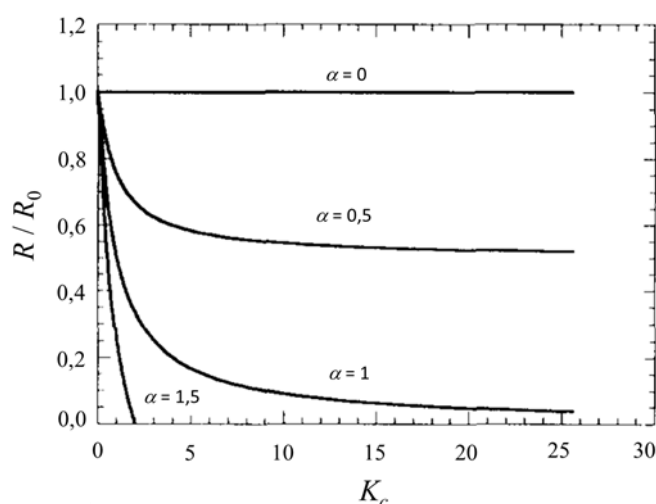
Kombiniranjem jednačini (53) i (54) dobije se izraz:¹⁶³

$$\frac{R}{R_0} = 1 - \alpha \frac{K_{ad}c}{1 + K_{ad}c}. \quad (55)$$

Ukoliko je brzina rasta kristala proporcionalna brzini rasta stube na plohi kristala, tada se relativna brzina rasta stube, v / v_0 , može zamijeniti s relativnom brzinom rasta kristala, R / R_0 .¹⁶³

$$\frac{R}{R_0} = 1 - \alpha \frac{K_{ad}c}{1 + K_{ad}c}. \quad (56)$$

Na slici 11. prikazana je relativna brzina rasta kristala (R / R_0) u ovisnosti o bezdimenzijskoj koncentraciji aditiva (Kc) pri različitim vrijednostima faktora djelotvornosti (α).



Slika 11. Teorijski prikaz relativne brzine rasta (R / R_0) kao funkcije bezdimenzijske koncentracije aditiva (K_c) pri različitim vrijednostima faktora djelotvornosti aditiva (α).¹⁶³

Iz slike 15. može se uočiti nekoliko različitih slučajeva:

- 1) Potpuna inhibicija kristalizacije može se očekivati kada je $\alpha > 1$, to jest već pri vrlo niskim koncentracijama aditiva R / R_0 imati će vrijednost 0 iako površina rastućeg kristala nije u potpunosti prekrivena ($\theta_{eq} < 1$). Pri navedenim uvjetima adsorpcija molekula aditiva na površini kristala je jaka i ireverzibilna.
- 2) Ukoliko je $\alpha = 1$, tada se R/R_0 asimptotski približava vrijednosti 0. Potpuna inhibicija biti će ostvarena samo u slučaju potpune prekrivenosti površine aditivom ($R / R_0 = 0$ kada je $\theta_{eq} = 1$).
- 3) Kada je $\alpha = 0$, inhibicija nije izražena te R / R_0 doseže vrijednost 1 što ukazuje na to da koncentracija aditiva ne utječe na relativnu brzinu rasta kristala.
- 4) Kada je $\alpha < 1$, R / R_0 ne može poprimiti vrijednost 0 čak ni pri potpunoj prekrivenosti površine ($\theta_{eq} = 1$). U tom slučaju inhibicija može biti značajna, ali neće biti u potpunosti zaustavljena čak ni pri znatno visokim koncentracijama aditiva.¹⁶³

Pri uvjetima konstantne temperature i prezasićenosti, djelotvornost aditiva se može izraziti pomoću omjera polumjera površinskog kritičnog nukleusa (r_{2D}^*) te prosječne udaljenosti između aktivnih mjesta adsorpcije (L)^{96,164}:

$$\alpha = \frac{r_{2D}^*}{L}. \quad (57)$$

Vrijednost prosječne udaljenosti između aktivnih mjesta adsorpcije ovisi o površini kristala te jačini veze između aditiva te može iznositi približno kao vrijednost prosječne veličine konstitucijske jedinice kristala (a), ali može biti i veća. Prilagodбом Gibbs-Thomsonovom jednadžbe (15) za dvozimenzionalni nukleus moguće je prikazati odnos i veličine površinskog kritičnog nukleusa:^{42,96,163,165}

$$r_{2D}^* = \frac{\gamma a^2}{k_B T \nu \ln S}. \quad (58)$$

U jednadžbi (58) površinska energija bridova stube označena je s γ , dok ν predstavlja broj iona u jediničnoj formuli rastućeg kristala. Iz jednadžbi (56), (57), (58) proizlazi novi izraz kojim se relativna brzina rasta kristala može prikazati kao funkcija prezasićenosti te koncentracije aditiva prisutnih u sustavu:^{42,96,163,165}

$$\frac{R}{R_0} = 1 - \frac{\gamma a^2}{k_B T \nu \ln SL} \left(\frac{Kc}{1 + Kc} \right). \quad (59)$$

Uvođenjem konstante, odnosno kritične prezasićenosti (S^*) kao vrijednosti ispod koje kristal ne raste ($R = 0$):^{42,96,163,165}

$$\ln S^* = \frac{\gamma a^2}{k_B T \nu L} \left(\frac{Kc}{1 + Kc} \right), \quad (60)$$

moguće je izvesti izraz kojim se opisuje brzina rasta kristala uz dodatak aditiva kao funkcija reducirane kritične prezasićenosti:^{96,165}

$$R = R_0 \cdot \frac{\ln S - \ln S^*}{\ln S}. \quad (61)$$

§ 3. EKSPERIMENTALNI DIO

3.1. Materijali

3.1.1. Kemikalije

U radu su korištene sljedeće kemikalije analitičke čistoće:

- kalcijev klorid dihidrat ($\text{CaCl}_2 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$, Acros Organics, Geel, Belgija)
- natrijev karbonat (Na_2CO_3 , Sigma – Aldrich, St. Louis, MO, SAD)
- natrijev klorid (NaCl , Sigma – Aldrich, St. Louis, MO, SAD)
- natrijev hidroksid (NaOH , Sigma – Aldrich, St. Louis, MO, SAD)
- kalijev klorid (KCl , Kemika, Zagreb, Hrvatska)
- natrijev sulfat (Na_2SO_4 , Kemika, Zagreb, Hrvatska)
- magnezijev klorid heksahidrat ($\text{MgCl}_2 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$, Kemika, Zagreb, Hrvatska)
- galna kiselina (3,4,5 – trihidroksibenzojeva kiselina, Sigma – Aldrich, St. Louis, MO, SAD)
- tris (hidroksimetil) – metilamin ($\text{NH}_2\text{C}(\text{CH}_2\text{OH})_3$, Fisher chemical, Loughborough, UK)
- klorovodična kiselina (HCl , Gram-mol, Zagreb, Hrvatska)
- etilendiamintetraoctena kiselina (EDTA, Gram-mol, Zagreb, Hrvatska)
- amonijev hidroksid (NH_4OH , Gram-mol, Zagreb, Hrvatska)
- amonijev klorid (NH_4OH , Gram-mol, Zagreb, Hrvatska)
- prah α – aluminijev oksid, α – Al_2O_3 (0,05 μm) (BAS Inc.)
- standardni puferi pH = 4, pH = 7, pH = 10 (Hanna, Woonsocket, RI, USA)

3.1.2. Elektrokemijski članak i elektrode

Mjerenja diferencijalnom impulsnom voltametrijom provedena su u staklenoj troelektrodnoj elektrokemijskom članku volumena 15 cm^3 s teflonskim poklopcem kroz koji prolaze radna, referenta i protuelektroda. Elektroda od staklastog ugljika (eng. *glassy carbon*), ALS ($A = 0,02 \text{ cm}^2$) korištena je kao radna elektroda. Površina elektrode polirana je suspenzijom α - Al_2O_3 (veličine čestica 0,05 μm) do zrcalnog sjaja neposredno prije svakog mjerenja. Kao referentna elektroda korištena je Ag/AgCl elektroda (unutrašnji elektrolit je NaCl , $c = 3,00 \text{ mol dm}^{-3}$), dok

je platinska žica korištena kao protuelektroda. Inertna atmosfera u elektrokemijskom članku postignuta je propuhivanjem otopine prije mjerenja argonom visoke čistoće Ar 5 ($\phi_{\text{Ar}} = 99,999\%$).

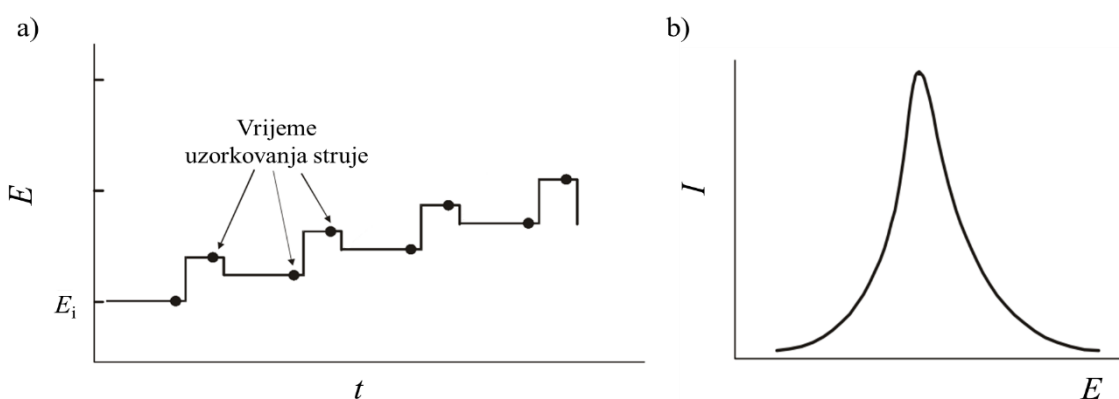
3.2. Elektrokemijske i spektroskopske metode

3.2.1. Eksperimentalne tehnike i aparatura

3.2.1.1. Diferencijalna impulsna voltometrija

Diferencijalna impulsna voltometrija (eng. *Differential Pulse Voltammetry*, DPV) ubraja se u skupinu voltometrijskih tehnika s pravokutnim naponskim signalom pobude.¹⁶⁶ Takav signal sastoji se od niza kratkotrajnih impulsa potencijala (amplitude od 10 mV do 100 mV) superponiranih na stepenastu rampu, odnosno na linearno rastući potencijal. Razlika jakosti struje prije i nakon impulsa potencijala zapisuje se u obliku signala kao funkcija potencijala elektrode. Time je ujedno i objašnjen sam naziv tehnike u kojoj se mjeri diferencija u struji članka uzorkovana naponskim impulsom.¹⁶⁶

Oblik signala odziv (slika 12.) ima oblik zvonolike krivulje (I vs. E) koji nastaje kao rezultat promjene razlike struje prije i nakon primjene impulsa potencijala u ovisnosti o potencijalu radne elektrode. Oblik krivulje određen je strujnim maksimum koji je razmjeran koncentraciji reaktanta u otopini.¹⁶⁶



Slika 12. Grafički prikaz: a) signal pobude i b) signal odziva za diferencijalnu impulsnu voltometriju.¹⁶⁶

Diferencijalna impulsna voltametrijia korištena je za istraživanje kompleksiranja galne kiseline s kalcijem pri sobnoj temperaturi. Mjerenja su izvedena pomoću PalmSens potencioštata / galvanostata (PalmSens BV, Utrecht, Nizozemska) upravljano računanim programom PStTrace 4.2. Mjerenja diferencijalnom impulsnom voltametrijom provedena su u staklenoj troelektrodnoj elektrokemijskom članku volumena 15 cm³ s teflonskim poklopcem kroz koji prolaze radna, referenta i protuelektroda. Elektroda od staklastog ugljika (eng. *glassy carbon*), ALS ($A = 0,02 \text{ cm}^2$) korištena je kao radna elektroda. Površina elektrode polirana je suspenzijom α -Al₂O₃ (veličine čestica 0,05 μm) do zrcalnog sjaja neposredno prije svakog mjerenja. Kao referentna elektroda korištena je Ag/AgCl elektroda (unutrašnji elektrolit je NaCl, $c = 3,00 \text{ mol dm}^{-3}$), dok je platinska žica korištena kao protuelektroda. Inertna atmosfera u elektrokemijskom članku postignuta je propuhivanjem otopine prije mjerenja argonom visoke čistoće Ar 5 ($\phi_{\text{Ar}} = 99,999 \%$).

Otopina Tris – HCl pufera pH = 9 je korištena kao inertni elektrolit i priređena je otapanjem 121 g tris (hidroksimetil) – metilamina u ultračistoj vodi ($\kappa \leq 0,055 \mu\text{S cm}^{-1}$) te je odgovarajući pH podešen dodatkom 1,145 cm³ koncentrirane klorovodične kiseline ($w(\text{HCl}) = 36 \%$) za pripremu 1 dm³ pufera. Ishodne otopine koncentracije ($c = 0,01 \text{ mmol dm}^{-3}$) dobivene su otapanjem kalcijevog klorida, odnosno galne kiseline u ultračistoj vodi. Ishodna otopina galne kiseline svježe je priređivana svaki dan prije početka mjerenja. Otopine željene koncentracije priređene su razrjeđivanjem ishodnih otopina s otopinom Tris – HCl pufera (pH = 9) neposredno prije mjerenja.

Diferencijalni impulsni voltamogrami snimljeni su u granicama potencijala od -0,2 V do 1,0 V, u odnosu na referentnu Ag/AgCl elektrodu u vodenom mediju. Brzina promjene potencijala iznosila je 5 mVs⁻¹, širina impulsa 70 ms, visina impulsa 25 mV te je *scan increment* iznosio 5 mV.

3.2.1.2. UV-Vis spektroskopija

Ultraljubičasto-vidljiva spektroskopija (UV-Vis) je nedestruktivna, jednostavna, jeftina i široko primjenjiva analitička tehnika, pogodna za prikupljanje apsorpcijskih spektara organskih ili anorganskih spojeva u otopini ili čvrstom stanju. Spektroskopijom se zapravo promatra apsorpcija elektromagnetskog zračenja koja pobuđuje elektrone iz njihovog osnovnog stanja u prvo singletno stanje.¹⁶⁷ Energijski raspon UV-Vis elektromagnetskog zračenja obuhvaća područje od 1,5 eV do 6,2 eV što odgovara rasponu valnih duljina od 800 nm do 200 nm.¹⁶⁷

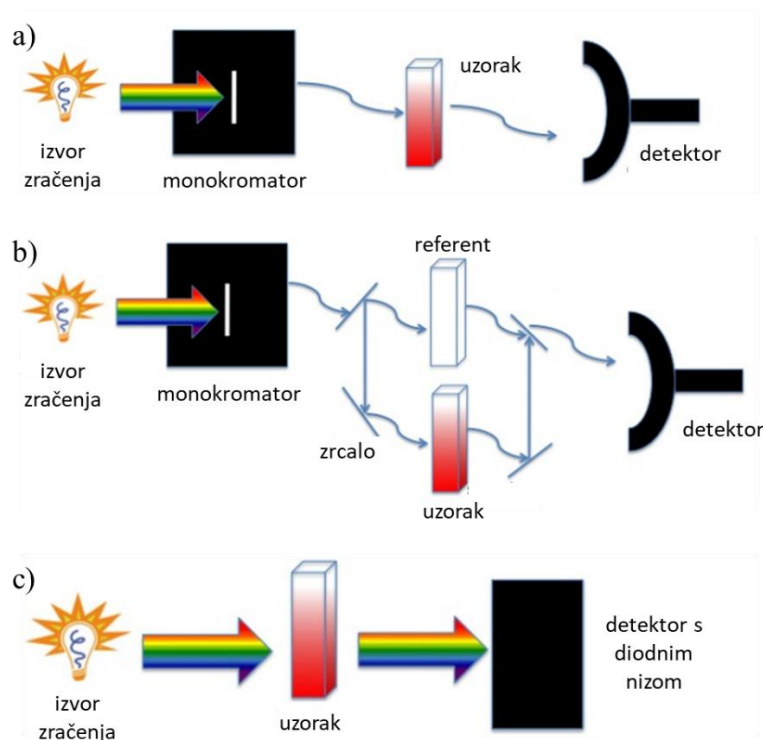
Osnovni princip spektroskopije temelji se na Lambert – Beerovom zakonu, prikazanim jednadžbom:¹⁶⁷

$$A = \varepsilon bc \quad (62)$$

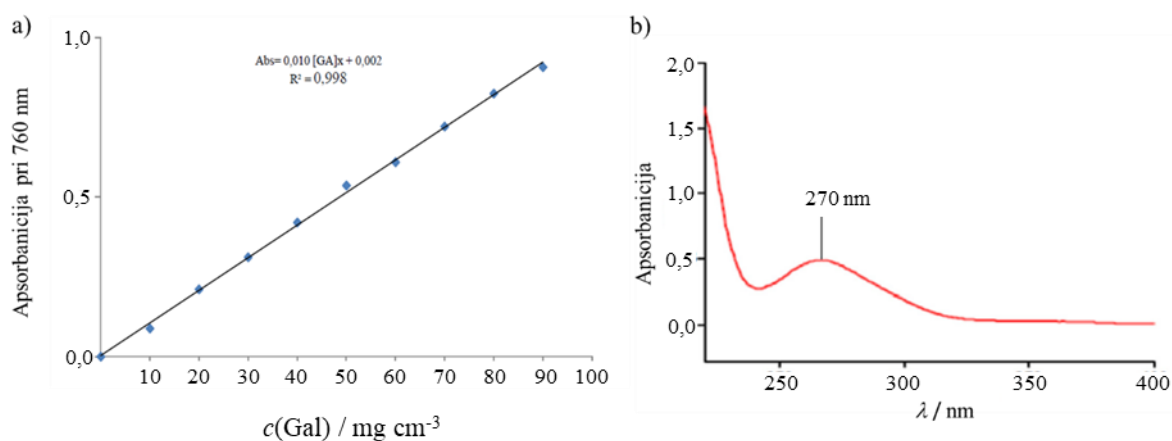
u kojoj A predstavlja apsorbanciju, ε molarni apsorpcijski koeficijent izražen u $\text{mol dm}^{-3} \text{ cm}^{-1}$, b duljinu puta koju svjetlost prođe kroz uzorak (kivetu) te c množinsku koncentraciju otopine spoja izraženu u mol dm^{-3} .

Shematski prikaz uređaja za dobivanje apsorpcijskog spektra analita, jednosnopnog (slika 13.a), dvosnopnog (slika 13.b) i simultanog spektrofotometra (slika 13.c), prikazan je na slici 13. Glavne komponente spektrofotometra su: izvor zračenja, držač za kivete i detektor. Prilikom UV-Vis spektroskopije kao izvor zračenja najčešće se koriste deuterijeva i volframova žarulja za ultraljubičasto, odnosno vidljivo područje svjetlosti. Jednosnopni spektrofotometar uz navedene komponentne sadrži dodatno filter ili monokromator, pozicioniran između izvora i uzorka kako bi se analizirala apsorbancija samo jedne valne duljine u određenom trenutku.¹⁶⁷ Dvosnopni spektrofotometar dodatno sadrži razdjelnik i sustav zrcala pozicioniran između monokromatora i uzorka, na kojemu se snop svjetlosti dijeli, čime se omogućava istovremeni prolazak svjetlosti kroz referent i uzorak. Simultani spektrofotometar (slika 13. c) za razliku od prethodnih ne sadrži monokromator, već koristi detektor s diodnim nizom koji omogućava istovremeno mjerenje apsorbancije na svim valnim duljinama. Takav sklop ga čini bržim i učinkovitijim instrumentom u odnosu na prethodne.¹⁶⁷

Rezultati UV-Vis spektroskopije mogu dati kvantitativne i kvalitativne podatke o određenom spoju ili molekuli. Neovisno o tome koji se podaci želi prikupiti, važno je koristiti referentni uzorak za postavljanje instrumenta na nultu vrijednost (eng. *auto zero*) u odnosu na otapalo u kojemu je spoj otopljen.¹⁶⁷ U svrhu provedbe kvantitativne analize potrebno je napraviti kalibracijski dijagram (slika 14.a), koristeći poznate koncentracije analiziranog spoja u otopini s istim otapalom kao i za uzorak nepoznate koncentracije. Međutim, ako je cilj samo potvrditi prisutnost spoja u uzorku, tada kalibracijski dijagram nije nužan, već je dovoljno snimiti apsorpcijski spektar (slika 14.b).



Slika 13. Shematski prikaz a) jednosnopnog, b) dvosnopnog i c) simultanog spektrofotometra.¹⁶⁷



Slika 14. Grafički prikaz a) kalibracijskog dijagrama i b) apsorpcijskog spektra galne kiseline.^{168,169}

UV-Vis apsorpcijski spektri snimljeni su pomoću UV-1700 Pharma Spec spektrofotometra (Shimadzu, Japan) u području valnih duljina od 200 nm do 1100 nm koristeći standardne kvarcne kivete širine 1,00 cm. Ishodne otopine CaCl_2 ($c = 1,00 \text{ mmol dm}^{-3}$) i Gal

($c = 5,00 \text{ mmol dm}^{-3}$) priređene su u ultračistoj vodi ($\kappa \leq 0,055 \text{ } \mu\text{S cm}^{-1}$). Otopine željene koncentracije priređene su razrjeđivanjem ishodnih otopina s otopinom Tris – HCl pufera (pH = 9) neposredno prije mjerenja.

Spektroskopska mjerenja provedena su u koncentracijskom području od $0,01 \text{ mmol dm}^{-3} \leq c(\text{CaCl}_2) \leq 0,05 \text{ mmol dm}^{-3}$, dok je koncentracija galne kiseline bila konstantna i iznosila je, $c(\text{Gal}) = 0,01 \text{ mmol dm}^{-3}$. Prema tome, priređene su otopine različitih množinskih omjera Ca : Gal (1:1, 2:1, 3:1, 4:1, 5:1). Iz dobivenih spektara određena je valna duljina apsorpcijskog maksimuma (650 nm) te određen omjer koncentracija pri kojem je intenzitet apsorpcijskog maksimuma najveći.

Metoda kontinuirane varijacije (Jobova metoda) u ovom istraživanju provedena je prema proceduri opisanoj u radu Tirmizi i sur.¹⁷⁰. Pripremljen je niz otopina različitih koncentracija CaCl_2 ($0 \leq c(\text{CaCl}_2) \leq 0,12 \text{ mmol dm}^{-3}$) i Gal ($0,12 \text{ mmol dm}^{-3} \leq c(\text{CaCl}_2) \leq 0$), ali stalnog množinskog omjera, uz dodatak Tris-HCl pufera pH = 9 što je uzrokovalo promjenu obojenja otopine iz bezbojne u plavu. Mjerenja su provedena pri sobnoj temperaturi i valnoj duljini 650 nm

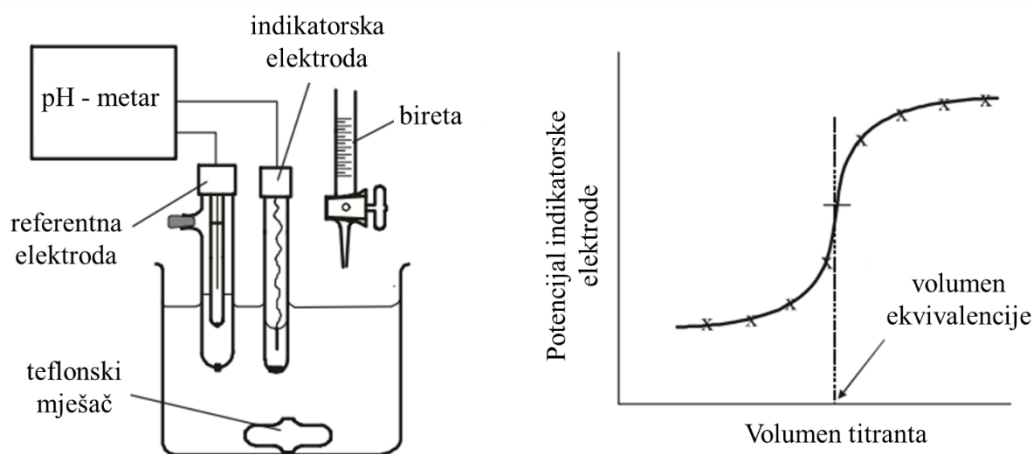
Mjerenja su provedena pri sobnoj temperaturi i valnoj duljini 650 nm

3.2.1.3. Potencijometrija

Potencijometrija se ubraja u skupinu elektroanalitičkih metoda kojom se, pri ravnotežnim uvjetima, mjeri razlika potencijala među elektrodama elektrokemijskog članka. Prilikom mjerenja napona članka kroz isti teče električna struja koja nema mjerljivi utjecaj na ravnotežno stanje na elektrodama. Potencijometrija pruža mogućnost određivanja konstante ravnoteže i promjene slobodne entalpije kemijskih reakcija, koncentracije i koeficijenta aktiviteta, odnosno aktiviteta brojnih molekulskih vrsta u otopinama. Međutim, sve navedeno je moguće odrediti ukoliko su reakcije koje se odvijaju na elektrodama elektrokemijski reverzibilne.¹⁶⁶

Potencijometrijska mjerenja uobičajeno se provode koristeći dvije elektrode. Jedna od njih je referentna elektroda čiji potencijal ne ovisi o aktivitetima analiziranih molekulskih vrsta prisutnih u potencijometrijskom članku. Stoga se elektrodni potencijal referente elektrode ne mijenja tijekom mjerenja. Elektroda čiji elektrodni potencijal, tijekom mjerenja, ovisi o aktivitetu jedne ili više molekulskih vrsta prisutnih u članku, naziva se indikatorska elektroda. Razlika potencijala između referente i indikatorske elektrode mjeri se koristeći osjetljivi mjerni uređaj poput pH-metra koji omogućava mjerenje razlike potencijala uz minimalan tok struje kroz članak.¹⁶⁶

Metoda potenciometrijske titracije temelji se na dodatku titranta u elektrokemijski članak koji sadrži analit. Otopina titranta sadrži molekulska ili ionsku vrstu koja kemijski reagira s određivanim analitom. Uslijed toga dolazi do promjene aktiviteta molekulske ili ionske vrste analita, a time ujedno i potencijala indikatorske elektrode. Tijekom titracije bilježi se promjena potencijala indikatorske elektrode u ovisnosti o volumenu dodanog titranta. Uređaj za provođenje potenciometrijske titracije naziva se automatski titrator (slika 15.a), kojim se analit dodaje prema zadanim parametrima te ujedno prati promjena potencijala indikatorske elektrode. Zabilježeni podaci promjene potencijala indikatorske elektrode u ovisnosti o volumenu dodanog titranta najčešće se prikazuju titracijskom krivuljom (slika 15.b).¹⁶⁶



Slika 15. a) Shematski prikaz aparature za potenciometrijsku titraciju i b) grafički prikaz potenciometrijske krivulje.¹⁶⁶

Podaci za izračunavanje konstante stabilnosti kompleksa kalcijeva galata prikupljeni su potenciometrijskom titracijom pri sobnoj temperaturi ($\theta = 25 \pm 1^\circ \text{C}$). U tu svrhu korišten je Dozimati 765 (Metrohm, Švicarska) u kombinaciji s Metrohm 780 pH-metrom (Metrohm, Švicarska) za dodavanje kelirajućeg reagensa EDTA u otopinu CaCl_2 i galne kiseline čija je pH vrijednost iznosila 9,5. Navedena pH vrijednost je izabrana kao optimalna za rad s ion – selektivnom kalcijevom elektrodom s kombiniranom polimernom membranom (Metrohm, Švicarska) prema prijedlogu proizvođača. Tijekom titracije, otopina se miješala pomoću teflonskog mješača na magnetskoj mješalici 728 (Metrohm, Švicarska). Kompleksiranje suviška Ca^{2+} iona s EDTA praćeno je pomoću kalcijeve ion – selektivne elektrode s polimernom

membranom kao potenciometrijskim senzorom (Metrohm, Švicarska). Kao referentna elektroda korištena je Ag/AgCl elektroda (unutrašni elektrolit je NaCl, $c = 3,00 \text{ mol dm}^{-3}$). Vrijeme potrebno za uspostavljanje ravnoteže prije titracije iznosilo je 60 s, dok je vrijeme između svakog dodanog inkrementa bilo 10 s. Dodatak inkremenata EDTA u otopinu analita bio je u skladu s prethodno kreiranom metodom te je ukupni volumen dodanog kelirajućeg reagensa iznosio 30 cm^3 .

Ideja je bila prirediti otopinu, koja sadrži dva i pol puta veću koncentraciju kalcija u odnosu na galnu kiselinu, čija pH vrijednost iznosi 9,5 kako bi nastao kompleks kalcijeva galata. Potenciometrijskom titracijom navedene otopine s EDTA određena je koncentracija suviška kalcija koji nije kompleksirao. Prije početka titracije, $1,50 \text{ cm}^3$ otopine CaCl_2 ($c = 0,10 \text{ mol dm}^{-3}$) dodano je u $5,75 \text{ cm}^3$ otopine galne kiseline ($c = 0,01 \text{ mmol dm}^{-3}$) nakon čega je pH podešen na 9,5 dodatkom približno 1 cm^3 otopine NaOH ($c = 1,00 \text{ mol dm}^{-3}$) i amonijačnog pufera ($V = 5,00 \text{ cm}^3$), na ukupan volumen od $55,00 \text{ cm}^3$. Tako priređena otopina titrirana je otopinom EDTA ($c = 0,01 \text{ mmol dm}^{-3}$).

3.3. Eksperimentalni postupci u procesima taloženja

Dva taložna sustava različite kemijske složenosti ispitivana su u ovom dijelu istraživanja:

- 1) jednostavni sustav – sadrži ekvimolarne koncentracije ($c = 2,5 \text{ mmol dm}^{-3}$) konstitucijske ione kalcijeva karbonata (Ca^{2+} i CO_3^{2-}) te ione Na^+ i Cl^- ; početni pH sustava iznosio je $10,42 \pm 0,02$
- 2) složeni sustav (umjetna morska voda ASW od eng. *artificial seawater*) – predstavlja sustav u kojemu su reaktantni otopljeni u ASW. Osim konstitucijskih iona (Ca^{2+} i CO_3^{2-}) sadrži i: Mg^{2+} , Na^+ , K^+ , SO_4^{2-} i Cl^- . Složenim sustavom simuliran je ionski sastav morske vode i izvanplaštana tekućina u morskim vrstama (poput beskralježnjaka, npr. školjkaša i koralja)¹⁷¹ te je početni pH iznosio $10,06 \pm 0,02$.

U navedenim taložnim sustavima provedene su sljedeće vrste eksperimenata:

- spontano taloženje u jednostavnom i složenom sustavu;
- rast kristala iniciran dodatkom kristalnog sjemena kalcita ili vaterita u jednostavni sustav te kristalnog sjemena aragonita u složenom sustavu

Svi taložni eksperimenti provedeni su u termostatiranoj staklenoj posudi dvostrukih stijenki (reaktor, $V = 400 \text{ cm}^3$) pri konstantnoj temperaturi $25 \text{ }^\circ\text{C}$ (jednostavni sustav) ili $21 \text{ }^\circ\text{C}$ (složeni sustav (ASW)). Tijekom svakog pojedinog eksperimenta reaktor je uvijek bio zatvoren poklopcem od teflona koji je vrlo tijesno prilijegao uz unutrašnje stijenke reaktora kako bi se spriječila kontaminacija sustava ugljikovim dioksidom iz zraka te time osigurala precizna kontrola pH i prezasićenosti. Kontrolni sustav pripremljen je dodavanjem otopine CaCl_2 ($V = 200 \text{ cm}^3$) u otopinu Na_2CO_3 ($V = 200 \text{ cm}^3$) koja se nalazila u reaktoru. Sustavi koji su sadržavali Gal su se razlikovali utoliko što je otopina Na_2CO_3 sadržavali odgovarajući volumen ishodne otopine Gal u svrhu postizanja željene koncentracije. Reaktor je zatvoren teflonskim poklopcem. Reakcijska smjesa uvijek je bila miješana pomoću teflonskog mješača pri jednakom i stalnom broju okretaja. Također, poklopac je na sebi imao otvore za elektrodu i uzorkovanje. Kod kontrolnog sustava važno je naglasiti da sadržavao jednaku početnu koncentraciju reaktanata te po potrebi odgovarajuću koncentraciju kristalnog sjemena, a nije sadržavao galnu kiselinu. Napredovanje procesa taloženja praćeno je potenciometrijski, koristeći kombiniranu staklo-kalomel elektrodu (GK 2401C) povezanu na digitalni pH-metar (PHM 290, Radiometer). 30 min nakon što je postignut plato na potenciometrijskim krivuljama, eksperiment je zaustavljen. Na kraju svakog eksperimenta nastali talog je izoliran iz otopine. Cjelokupni volumen suspenzije profiltriran je kroz $0,22 \text{ }\mu\text{m}$ membranski filter te je dobiveni talog ispran s malom količinom ultračiste vode i sušen pri $100 \text{ }^\circ\text{C}$ tijekom 1 h. Talog do analize čuvan na sobnoj temperaturi bez prisutnosti svjetla.

Zabilježene potenciometrijske krivulje ovisnosti pH o vremenu tijekom spontanog taloženja CaCO_3 mogu se podijeliti na tri karakteristična dijela. U prvom dijelu krivulje pH vrijednost je relativno konstantna (pad pH vrijednosti je zanemariv). Nakon određenog vremena, takozvanog indukcijskog vremena (t_{ind}), koje je proteklo od trenutka formiranja prezasićene otopine do pojave prve uočljive / mjerljive promjene u sustavu, započinje rast kristala CaCO_3 što se očituje kao značajan pad pH vrijednosti tj. kao vidljivo zamućenje otopine (drugi dio krivulje). U završnom dijelu krivulje promjene pH vrijednosti su ponovo manje izražene što ukazuje na završetak rasta određene kristalne faze CaCO_3 . Osim vizualno (uočavanjem zamućenja otopine i značajnog pada pH) indukcijsko vrijeme određuje se iz presjecišta tangenata na prvi i drugi dio krivulje taloženja (dodatak slika D1.). Eksperiment taloženja zastavljeni su nakon uspostave stabilne pH vrijednosti tijekom 10 min, pri čemu promijene nisu bile veće od $\pm 0,001$.

3.3.1. Spontano taloženje kalcijeva karbonata u jednostavnom sustavu

Otopina reaktanata je za jednostavni taložni sustav uvijek su bile svježe pripravljene neposredno prije pokusa. Karbonatna otopina je priređena otapanjem 0,1060 g bezvodnog Na_2CO_3 prethodno sušenog na $100\text{ }^\circ\text{C}$ tijekom 1h, prije početka eksperimenta. Ishodna otopina otopina CaCl_2 ($c = 1\text{ mol dm}^{-3}$) pripravljena je otapanjem 147,02 g krutine u ultračistoj vodi. Nakon potpunog otapanja krutine otopina je profiltrirana kroz membranski filter papir, veličine pora $0,22\text{ }\mu\text{m}$. Nakon pripreme otopine uslijedila je standardizacija iste na način da je najprije odpipetiran alikovit od 10 cm^3 zasebno u tri Erlenmeyerove tikvice u koje je dodano 5 cm^3 amonijačnog pufera i 8 kapi eriokrom crno T. Otopine u Erlenmeyerovim tikvicama titriane su standardiziranom otopinom EDTA (titrival, $c = 0,1000\text{ mol dm}^{-3}$). Otopina kalcijevih iona priređena razrjeđivanjem odgovarajućeg volumena ishodne otopine CaCl_2 (faktor = 1,0579) koristeći ultračistu vodu. Za sve eksperimente taloženja korištena je uvijek ista ishodna otopina CaCl_2 . Početne koncentracije navedenih otopina bile su ekvimolarne, odnosno iznosile su $c(\text{Ca}^{2+}) = c(\text{CO}_3^{2-}) = 2,5\text{ mmol dm}^{-3}$. Prezasićenost sustava izražena kao relativna prezasićenost u odnosu na kalcit iznosila je $(S_k - 1) = 7,7$, u odnosu na vaterit $(S_v - 1) = 3,5$ te u odnosu na aragonit $(S_a - 1) = 6,4$. Početni pH (pH_0) bio je jednak u svim eksperimentima te je podešen na $\text{pH}_0 = 10,42 \pm 0,02$ dodatkom odgovarajućeg volumena ishodne otopine NaOH ($c_1(\text{NaOH}) = 1,02\text{ mol dm}^{-3}$ ili $c_2(\text{NaOH}) = 0,10\text{ mol dm}^{-3}$), dok je ionska jakost (I_c) namještena na $0,10\text{ mol dm}^{-3}$, dodatkom potrebnog volumena ishodne otopine NaCl ($c(\text{NaCl}) = 3,00\text{ mol dm}^{-3}$). U svim eksperimentima, uključujući i one s dodatkom galne kiseline, početni kemijski uvjeti sustava, koji obuhvaćaju pH_0 , prezasićenost, ionska jakost i početnu koncentraciju reaktanata, bili su jednaki. U sustavima s dodatkom Gal ionska jakost je prema potrebi korigirana dodatkom NaCl, a pH dodatkom NaOH kako bi se kompenzirao njezin utjecaj na kemijsku ravnotežu i osigurala ista početna prezasićenost jednaka onoj u kontrolnom sustavu. Time je omogućena izravna usporedivost svih sustava i tumačenje rezultata kojim uočene promjene u kinetici procesa taloženja i morfologije kristala primarno proizlaze zbog prisutnosti Gal, a ne iz promjene početnih uvjeta sustava.

Pokus spontanog taloženja u jednostavnom sustavu započet je ulijevanjem 200 cm^3 karbonatne otopine u reaktor u koji je zatim dodano i 200 cm^3 kalcijeve otopine. U pokusima ispitivanja utjecaja galne kiseline na taloženje kalcijeva karbonata, prije početka eksperimenta pripravljena je svježa ishodna otopina ($c(\text{Gal}) = 1\text{ mmol dm}^{-3}$) u ultračistoj vodi. Odgovorajući volumen ishodne otopine galne kiseline, svaki je put prije miješanja otopina reaktana, dodan u

karbonatnu otopinu. Utjecaj aditiva (Gal) ispitivan je u koncentracijskom području od $0,005 \text{ mmol dm}^{-3} \leq c(\text{Gal}) \leq 0,010 \text{ mmol dm}^{-3}$.

3.3.2. Spontano taloženje u složenom sustavu

Prije provođenja eksperimenta, najprije je bilo potrebno pripremiti dvije otopine reaktanata. Otopina A priređena je otapanjem kloridnih soli kalcija, magnezija i kalija, dok je otopina B priređena otapanjem natrijeva karbonata i sulfata. Odgovarajući volumen ishodne otopine Gal ($c = 1 \text{ mmol dm}^{-3}$), koja je bila svježe pripremljena prije eksperimenta, dodan je u otopinu B. Nakon dodatka Gal provjeren je pH te po potrebi dodana odgovarajuća količina NaOH u otopinu B. Ukupan volumen natrijeva klorida jednako je raspodijeljen na otopine A i B. Pokusi su započeti miješanjem otopina reaktanata A i B jednakih volumena ($V = 200 \text{ cm}^3$) pri čemu je postignuta početna koncentracija iona prikazanih u tablici 1. Ciljana koncentracija natrij karbonata i kalcij klorida u ASW sustavu postignuta je, kao i u jednostavnom sustavu, otapanjem odgovarajuće mase Na_2CO_3 i dodatkom odgovarajućeg volumena ishodne otopine CaCl_2 . Dok su koncentracije ostalih iona u ASW sustavu (prikazane u tablici 1.) priređene otapanjem kloridnih soli kalcija, magnezija i kalija te otapanjem natrijeva sulfata. Prezasićenost sustava izražena kao relativna prezasićenost u odnosu na kalcit iznosila je $(S_k - 1) = 9,0$; u odnosu na aragonit $(S_a - 1) = 7,4$ te u odnosu na vaterit $(S_v - 1) = 4,1$. U pokusima ispitivanja utjecaja galne kiseline, aditiv je uvijek prije pokusa dodan u otopinu koja je sadržavala CO_3^{2-} ione. Niz provedenih eksperimenata sastojao se od pokusa bez dodatka Gal (kontrolni sustav) te pokusa s dodatkom Gal u koncentracijskom području $0,005 \text{ mmol dm}^{-3} \leq c(\text{Gal}) \leq 0,050 \text{ mmol dm}^{-3}$. Početni eksperimentalni uvjeti bili su: $\text{pH}_0 = 10,06 \pm 0,02$ te ionska jakost $I_c = 0,55 \text{ mol dm}^{-3}$ te koncentracije ionskih vrsta navedene u tablici 1. Početni pH sustava kao i ionska jakost podešeni su na prethodno spomenute vrijednosti dodatkom odgovarajućeg volumena ishodne otopine NaOH ($c_1(\text{NaOH}) = 1,02 \text{ mol dm}^{-3}$ ili $c_2(\text{NaOH}) = 0,10 \text{ mol dm}^{-3}$) te ishodne otopine NaCl ($c(\text{NaCl}) = 3,00 \text{ mol dm}^{-3}$).

Analogno jednostavnom taložnom sustavu i u ASW sustavu početni kemijski uvjeti (pH_0 , prezasićenost, ionska jakost i koncentracija reaktanata) bili su jednaki u svim eksperimentima. U sustavima s dodatkom Gal ionska jakost je prema potrebi korigirana dodatkom NaCl, a pH dodatkom NaOH kako bi se očuvali zadani početni uvjeti. Stoga je i u ASW sustavu osigurano da uočene promjene u kinetici taloženja i morfologiji kristala primarno proizlaze zbog prisutnosti Gal.

Tablica 1. Sastav otopine potreban za pripremu složenog sustava.^{171,172}

Ion	$c / \text{mmol dm}^{-3}$
Ca^{2+}	10,00
Mg^{2+}	50,00
Na^+	470,00
Cl^-	540,00
CO_3^{2-}	5,00
SO_4^{2-}	30,00
K^+	10,00

3.3.3. Priprema kristalnog sjemena

Kristalno sjeme kalcita pripravljeno je postupkom karbonatizacije u taložnom sustavu $\text{Ca}(\text{OH})_2(\text{s})-\text{H}_2\text{O}(\text{l})-\text{CO}_2(\text{g})$. Na početku eksperimenta reaktor je napunjen s $3,0 \text{ dm}^3$ ultračiste vode koja termostatirana na $25 \text{ }^\circ\text{C}$ i kontinuirano mehanički miješana, pri brzini od $800 \text{ okr} / \text{min}^{-1}$. Sustav je zatim prezasićen smjesom plinova sastava 20% CO_2 i 80% N_2 (Inertal 20%, Messer) uz protok plina $Q(\text{CO}_2) = 3,0 \text{ dm}^3 \text{ min}^{-1}$. Postizanje stacionarnog stanja praćeno je mjerenjem provodnosti te je konstanta vrijednost od 1 mS cm^{-1} postignuta nakon 60 s. Tijekom procesa karbonatizacije održavana je približno konstantna vrijednost prezasićenosti, pri čemu je provodnost sustava kontinuirano praćena i regulirana dodavanjem termostatirane suspenzije $\text{Ca}(\text{OH})_2$ peristaltičkom pumpom. $\text{Ca}(\text{OH})_2$ suspenzija je prethodno bila pripremljena otapanjem $\text{Ca}(\text{OH})_2$ u ultračistoj vodi pri čemu je dobivena masena koncentracija suspenzije iznosila 50 g dm^{-3} . Dodatak suspenzije $\text{Ca}(\text{OH})_2$ je zaustavljen nakon 15 min od početka eksperimenta, dok je protok plinske smjese održavan konstantnim sve do završetka reakcije, što je bilo naznačeno padom provodnosti. Iz dobivene suspenzije talog je izoliran centrifugiranjem tijekom 10 min pri brzini od $4000 \text{ okr} / \text{min}^{-1}$. Dobiveni produkt ispran je u par navrata s ultračistom vodom te je sušen na $105 \text{ }^\circ\text{C}$ tijekom 3 h. Specifična površina uzroka određena je BET metodom (Micrometrics, Gemini), te je iznosila $3,0185 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$.

Za pripremu kristalnog sjemena vaterita korištene su otopine natrijeva karbonata i kalcijeve klorida ($V = 200 \text{ cm}^3$) ekvimolarne koncentracije $c(\text{CaCl}_2) = c(\text{Na}_2\text{CO}_3) = 0,33 \text{ mol dm}^{-3}$, termostatirane na $25 \text{ }^\circ\text{C}$. Otopine su međusobno pomiješane uz istovremeno djelovanje ultrazvuka koje je nastavljeno tijekom 10 min, a nakon čega je suspenzija ostavljena bez

miješanja 5 minuta na sobnoj temperaturi. Trajanje ultrazvučnog miješanja određeno je preliminarnim ispitivanjem s ciljem minimiziranja porasta temperature uzrokovanog prijenosom energije u sustav, budući da povišenje temperature može utjecati na morfologiju i polimorfni sastav istaloženog produkta. Tijekom pripreme kristalnog sjemena korišten je ultrazvučni homogenizator *Branson Sonifier 250* (frekvencija 20 kHz), pri izlaznoj snazi od 8 W. Ultrazvučna sonda je bila uronjena u središte reakcijske posude s vrhom promjera 5 mm na dubini od 5 cm od dna posude. Po završetku miješanja, korištenjem celulozno-nitratnog membranskog filtera (Millipore) veličine pora 0,22 μm talog je odvojen od otopine, ispran s malom količinom vode te sušen na 100 °C sat vremena. Specifična površina uzroka određena je BET metodom (Micrometrics, Gemini), uz dušik adsorbant te je iznosila 10,2437 $\text{m}^2 \text{g}^{-1}$.

Za pripravu kristalnog sjemena aragonita korištena su otopina kalcijeva klorida dihidrata ($\text{CaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$), natrijeva karbonata (Na_2CO_3) i magnezijeva klorida heksahidrata ($\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$), analitičke čistoće (Sigma – Aldrich), pripremljene u deioniziranoj vodi visoke čistoće (vodljivost $< 0,055 \mu\text{S cm}^{-1}$). Sve korištene otopine pripravljene su odgovarajućim razrjeđivanjem ishodnih otopina. Eksperimenti taloženja provedeni su u termostatiranoj staklenoj posudi dvostrukih stijenki. Prije početka eksperimenta, otopine su termostatirane na odgovarajuću temperaturu, a proces taloženja odvijao se pri 80 °C. Eksperimenti su provedeni istodobnim dodavanjem jednakih volumena ($V = 20 \text{ cm}^3$) otopine Na_2CO_3 i CaCl_2 ekvimolarnih koncentracija $0,05 \text{ mol dm}^{-3}$ u $60 \text{ cm}^3 \text{ H}_2\text{O}$ pomoću injekcijske pumpe (eng. *syringe pump*) uz kontinuirano miješanje magnetskom mješalicom s teflonskim mješačem. Istodobno doziranje otopina trajalo je 15 min (brzina dodavanja je iznosila $1,333 \text{ cm}^3 \text{ min}^{-1}$), nakon čega je dobivena suspenzija ostavljena stariti najmanje 75 min. Po završetku procesa, ukupni volumen suspenzije filtriran je kroz membranski filter veličine pora 0,22 μm . Dobiveni talog ispran je s manjim količinama vode te sušen na 105 °C sat vremena. Specifična površina uzroka određena je BET metodom (Micrometrics, Gemini), uz dušik adsorbant te je iznosila 2,5808 $\text{m}^2 \text{g}^{-1}$.

Masena koncentracija kristalnog sjemena upotrijebljenog za inokulaciju prezasićene otopine bila je u slučaju kalcita $\gamma = 0,250 \text{ g dm}^{-3}$ (što odgovara ukupnoj površini kristalnog sjemena kalcita, $A_{\text{kalcit}} = 0,302 \text{ m}^2$), u slučaju vaterita $\gamma = 0,625 \text{ g dm}^{-3}$ ($A_{\text{vaterit}} = 2,561 \text{ m}^2$), dok je u slučaju aragonita bila $\gamma = 1,250 \text{ g dm}^{-3}$ ($A_{\text{aragonita}} = 1,290 \text{ m}^2$). Navedene vrijednosti određene su na temelju preliminarnih mjerenja rasta kristala na kristalnom sjemenu, čiji je cilj bio odrediti optimalnu masu, odnosno ukupnu površinu sjemena koja omogućuje pouzdano praćenje kinetike rasta kristala u kontrolnom sustavu te u sustavima s dodatkom galne kiseline,

kako u jednostavnom tako i u složenom sustavu. Pomoću tih eksperimenata ispitana je i mogućnost postizanja jednake specifične površine kristalnog sjemena za različite polimorfe, međutim takav pristup nije doveo do odgovarajuće kinetike rasta kristala. Stoga su odabrane različite mase kristalnog sjemena koje osiguravaju uvjete u kojima se rast kristala odvija isključivo na dodanom sjemenu, bez doprinosa spontane ili sekundarne nukleacije. Kao kriterij odabira korišten je oblik kinetičkih krivulja, pri čemu su odabrani oni uvjeti koji rezultiraju kontinuiranim i ujednačenim padom pH vrijednosti, bez pojave spontane ili sekundarne nukleacije. Istovremeno, odabrane mase kristalnog sjemena omogućuju dovoljno sporu kinetiku procesa kako bi se promjene mogle pouzdano pratiti tijekom vremena. Krivulje preliminarnih mjerenja prikazane su u dodacima za kristalno sjeme kalcita (slika D2.a), vaterita (slika D2.b) i aragonita (slika D2.c)

3.3.4. Rast kristala kalcijeva karbonata na kristalnom sjemenu

Rast kristala kalcijeva karbonata proučavan je u pokusima s dodatkom kristalnog sjemena. Eksperimentalni postupak kako u jednostavnom tako i u ASW sustavu slijedio je postupak spontanog taloženja u odgovarajućim sustavima, uz iznimku da su pokusi rasta kristala provedeni u prisutnosti kristalnog sjemena odgovarajućeg polimorfa (kristalno sjeme kalcita ili vaterita je dodavano u jednostavni sustav, a aragonita u ASW sustav), čime je omogućeno proučavanje rasta kristala na postojećoj kristalnoj površini. Neovisno o polimorfu, svako kristalno sjeme u pojedinom pokusu je dodano u reaktor 30 sekundi nakon miješanja reakcijskih otopina, prije nego što bi započelo spontano taloženje. Na temelju preliminarnih mjerenja kod te vrste eksperimenata kristalno sjeme je uvijek dodano na prethodno opisan način, neovisno o tome je li u pitanju bio kontrolni sustav ili je u sustavu bila dodana i galna kiselina. Prilikom istraživanja kinetike rasta kalcita, vaterita i aragonita, kristalno sjeme svakog pojedinog polimorfa dosljedno je korišteno iz iste serije, pri čemu je za svaki polimorf korištena ista šarža. Time je značajno smanjena mogućnost pogreške koja bi mogla nastati kao rezultat različitog metodološkog pristupa prilikom sintetiziranja kristalnog sjemena.

Specifična površina kristalnog sjemena kalcita i vaterita korištenih u jednostavnom sustavu iznosila je SSA (kalcit) = $3,018 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ i SSA (vaterit) = $10,24 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$. Koncentracija dodanog kristalnog sjemena iznosila je za kalcita $0,25 \text{ g dm}^{-3}$, a za vaterit $0,63 \text{ g dm}^{-3}$. Početna površina kristalnog sjemena kalcita po volumenu otopine iznosila je $0,75 \text{ m}^2 \text{ dm}^{-3}$, a za vaterit $6,40 \text{ m}^2 \text{ dm}^{-3}$. Početni pH (pH_0) bio je jednak u svim eksperimentima te je podešen na $pH_0 = 10,42 \pm$

0,02 dodatkom odgovarajućeg volumena ishodne otopine NaOH ($c_1(\text{NaOH}) = 1,02 \text{ mol dm}^{-3}$ ili $c_2(\text{NaOH}) = 0,10 \text{ mol dm}^{-3}$), dok je ionska jakost (I_c) namještena na $0,10 \text{ mol dm}^{-3}$, dodatkom potrebnog volumena ishodne otopine NaCl ($c(\text{NaCl}) = 3,00 \text{ mol dm}^{-3}$). Početna prezasićenost, kao jedan od ključnih parametara za kontroliranje procesa taloženja CaCO_3 , također je bila jednaka u svim eksperimentima. Ukoliko se izrazi kao stupanj zasićenosti u odnosu na kalcit (S_K), vaterit (S_V) i aragonit (S_A) vrijednosti su tom slučaju bile podešene na $S_K = 8,7$; $S_V = 7,4$ i $S_A = 4,5$.

Specifična površina kristalnog sjemena aragonita korištenog u ASW sustavu iznosila je $SSA(\text{aragonit}) = 2,58 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$. Početna masena koncentracija kristalnog sjemena aragonita iznosila je $1,25 \text{ g dm}^{-3}$, dok je početna površina po volumenu otopine iznosila $3,23 \text{ m}^2 \text{ dm}^{-3}$. pH_0 u složenom sustavu bio je jednak u svim eksperimentima te je podešen na $\text{pH}_0 = 10,06 \pm 0,02$ dodatkom odgovarajućeg volumena ishodne otopine NaOH. Također i u ovom nizu eksperimenata početna je prezasićenost bila jednaka u svim eksperimentima. Ukoliko se izrazi kao stupanj prezasićenosti u odnosu na pojedini polimorf, tada iznosi $S_A = 8,4$; $S_K = 10,0$ i $S_V = 5,1$.

3.3.4. Karakterizacija taloga kalcijeva karbonata

Sastav sintetiziranih uzoraka analiziran je infracrvenom spektroskopijom s FT-IR i rendgenskom difrakcijom na prahu (PXRD). FT-IR spektroskopijom moguće je točno odrediti koji polimorf je prisutan u talogu na temelju karakteristične vrpce za $\nu_4 = \text{O-C-O}$ savijanje (deformacija u ravnini). Takva vrpca prilikom mjerenja apsorbancije kod kalcita se pojavljuje pri 713 cm^{-1} , kod vaterita pri 745 cm^{-1} te kod aragonita pri 700 cm^{-1} i 713 cm^{-1} .¹⁷³ Za potrebe FT-IR analize najprije su priređene KBr pastile uzoraka, a zatim snimljeni infracrveni spektri istih u području od $400 - 4000 \text{ cm}^{-1}$, koristeći 16 skeniranja po mjerenju pri rezoluciji 2 cm^{-1} pomoću uređaja Tensor II (Bruker). FT-IR spektri kristalnih sjemena oba polimorfa uspoređeni su s referentnim uzorcima čistog kalcita i vaterita. Slika D3. u Dodacima prikazuje baždarne pravce oba polimorfa koje su konstruirali članovi Laboratorija za procese taloženja u svrhu određivanja masenog udjela pojedinog polimorfa u dobivenim talozima prema metodi koju su napravili Vagenas i sur.¹⁷⁴ Difraktogrami rendgenske difrakcije na prahu prikupljeni su pomoću Philips X'Pert PRO PW 3050/60 difraktometra. Izvor zračenja prilikom ove analize bilo je $\text{CuK}\alpha$ zračenje ($\lambda = 1,54055 \text{ \AA}$), pri naponu od 45 kV i struji od 40 mA, u Bragg-Brentano geometriji. Upadni snop prolazio je kroz zrcalo za X-zrake i divergentnu pukotinu širine $0,5^\circ$, dok je difraktirani snop detektiran pomoću proporcionalnog detektora kroz kolimator s

paralelnim pločama (ekvatorijalni kut prihvata $0,18^\circ$). Sollerove pukotine bile su postavljene u oba snopa kako bi se smanjila divergencija. Uzorci su bili montirani na disk od monokristala silicija, odrezani tako da ne pokazuje difrakciju, čime se osigurava niska pozadinska buka. Difraktogrami uzoraka snimljeni u području $20^\circ \leq 2\theta \leq 60^\circ$ (128,27 s / korak, veličina koraka $2\theta \leq 0,026^\circ$). Rietveldovom metodom utočnjavanja analizirani su podaci dobivenih difraktograma, kako bi se utvrdilo jesu li se promijenili parametri jedinične kristalne rešetke kalcita, vaterita i aragonita, uslijed ugradnje galne kiseline. Dobiveni difraktogrami analizirani su pomoću softvera X'Pert HighScore Plus (verzija 2.1), a identifikacija kristalnih faza izvršena je prema bazama ICDD *Powder Diffraction Files*, pri čemu su za kalcit^{175,176} i vaterit^{177,178} korišteni brojevi kartica 81–2027 i 33–0268 te za aragonit^{179,180} i monohidrokalцит¹⁸¹ brojevi kartica 76–0606 i 83–1922. Kvantitativna analiza provedena je primjenom metode relativnog intenziteta referentne faze (RIR), što omogućuje procjenu udjela pojedinih kristalnih faza u ukupnom uzorku. Ta kombinacija analitičkih tehnika osigurala je detaljan uvid u mineralnu strukturu taloga i omogućila proučavanje utjecaja različitih dodataka na selektivnu kristalizaciju i faznu transformaciju unutar sustava kalcijeva karbonata.

Morfologija istaloženog CaCO_3 određena je pretražnom elektronskom mikroskopijom (eng. *scanning electron microscopy*, SEM) na uređaju JEOL GSM – 7000F. Suhi uzorak je za potrebe mikroskopiranja pričvršćen ljepljivom ugljičnom trakom na aluminijski nosač bez premaza.

Specifična površina kristala CaCO_3 (SSA) određena je višestrukom BET metodom (Micrometrics, Gemini) koristeći dušik kao adsorbens.

Cjelokupna mehanička karakterizacija uzoraka provedena je instrumentiranom indentacijskom metodom u režimu nanoindentacijskog ispitivanja (instrumentirana nanoindentacija, eng. *instrumented indentation testing*, IIT) koristeći uređaj Micro Combi Tester MCT³ (Anton Paar GmbH). Uzorci za analizu pripremljeni su prešanjem 40 mg istaloženog CaCO_3 pod pritiskom od 2 tone tijekom 2 minute pomoću hidrauličke preše, stoga dobiveni indentacijski parametri predstavljaju efektivna mikromehanička svojstva kompaktiranih CaCO_3 uzoraka, koja uključuju doprinos mikrostrukture i međučestične kohezije. Vickersov dijamantni indenter u obliku piramide korišten je prilikom nalize. Mikromehanička svojstva procijenjena su pri sobnoj temperaturi koristeći silu od 1000 mN (uz zadržavanje 15 s na F_{\max}) primjenjujući linearni način rada u skladu s EN ISO 14577 – 1:2015 normom. Na svakom ispitivanom uzorku provedeno je deset mjerenja. Rezultati su dobiveni metodom Olivera i Pharra na temelju kontinuirano bilježene primijenjene sile i dubine nastale indentacijom, pri brzini opterećenja i

rasterećenja 6000 mN / min. Tijekom ispitnog postupka zabilježeni su ispitna sila (F), pripadajuća dubina utiskivanja (h) i vrijeme. Također je za sve uzorke pretpostavljen i Poissinov omjer 0,3; što je uobičajena literaturna vrijednost za krute anorganske materijale i standardna aproksimacija u nanoindentacijskim mjerenjima u slučajevima kada se eksperimentalno određivanje ne provodi. Naposljetku su određene sljedeće mehaničke veličine: indentacijski modul elastičnosti (E_{IT}), indentacijska tvrdoća (H_{IT}), krutost (S), indentacijsko puzanje (C_{IT}), rad elastične deformacije (W_{elast}) i rad plastične deformacije (W_{plast}). Indentacijski modul elastičnosti (E_{IT}) predstavlja mjeru elastične krutosti materijala, dok indentacijska tvrdoća (H_{IT}) opisuje otpornost materijala na plastičnu deformaciju. Krutost (S), definirana kao nagib krivulje rasterećenja, povezana je s elastičnim odzivom kontakta između indentora i uzorka. Indentacijsko puzanje (C_{IT}) kvantificira vremenski ovisnu deformaciju pri konstantnom opterećenju. Rad elastične (W_{elast}) i plastične deformacije (W_{plast}) određeni su iz površine ispod krivulje opterećenje–pomak te predstavljaju udjele reverzibilne i ireverzibilne deformacije tijekom indentacijskog ciklusa. Sve navedene veličine određene su u skladu s metodom Olivera i Pharra i normom EN ISO 14577-1:2015.

Količina adsorbirane ili okludirane galne kiseline u kristalima CaCO_3 određena je termogravimetrijskom analizom pomoću uređaja STA 449 F5 Jupiter (Netzsch) i TG 50+TC 11 procesora (Mettler Toledo) te koristeći TOC – analizator (Elementar) za određivanje ukupne količine organskog ugljika. Uzorci za analizu ukupnog organskog ugljika otopljeni su u klorovodičnoj kiselini ($c(\text{HCl}) = 0,6 \text{ mol dm}^{-3}$), a mjerenja su provedena u tri ponavljanja izgaranjem 800 μL otopine pri 850 °C.

Termogravimetrijska mjerenja suhih uzoraka provedena su u temperaturnom rasponu od 30 °C – 900 °C u atmosferi sintetskog zraka (svi uzorci su snimljeni u tripletima). Brzina zagrijavanja iznosila je 10 K min^{-1} dok je protok plina nosioca iznosio 50 mL min^{-1} .

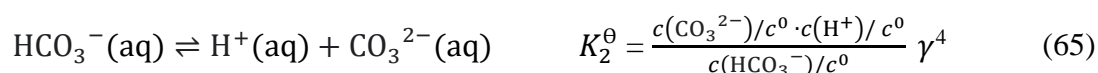
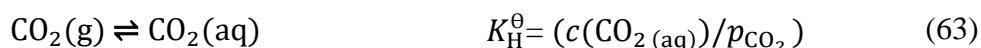
3.3.5. Obrada eksperimentalnih podataka

Računanje sastava otopine (množinska koncentracija i aktivitet relevantnih ionskih vrsta) moguće je tijekom cijelog procesa rasta kristala CaCO_3 na osnovu poznatih vrijednosti početnih koncentracija. Jednostavni sustav obuhvaća 20 relevantnih ionskih vrsta prisutnih u otopini: H^+ , OH^- , CO_3^{2-} , HCO_3^- , H_2CO_3^0 , NaCO_3^- , CaCO_3^0 , CaHCO_3^+ , CaOH^+ , CaCl^+ , Ca^{2+} , Na^+ , Cl^- , NaHCO_3^0 , NaCl^0 i NaOH^0 , H_4GA (nedisocirani oblik galne kiseline), H_3GA^- , H_2GA^{2-} , $\text{Ca}_2\text{H}_2\text{GA}^{2+}$ koje se također nalaze i u složenom sustavu. Složeni sustav sadrži i dodatne ionske vrste: SO_4^{2-} , NaSO_4^- , CaSO_4^0 , CaCO_3^0 , MgSO_4^0 , Mg^{2+} , K^+ , MgCO_3^0 , MgHCO_3^+ , MgCl^+ i

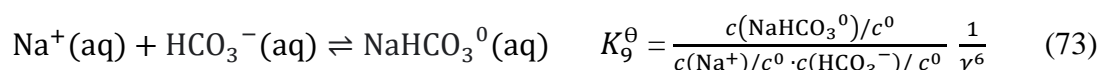
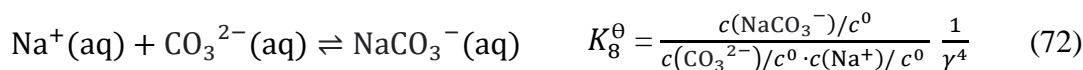
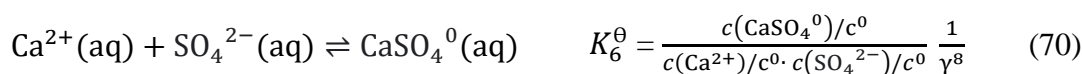
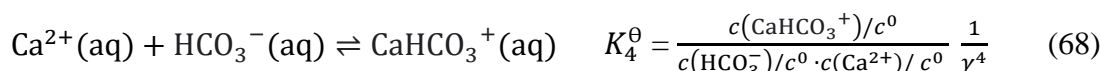
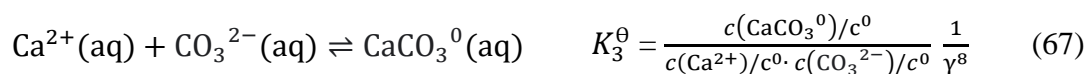
MgOH⁺. Izračuni su provedeni pomoću algoritma razvijenog unutar laboratorija, a rezultati su uspoređeni s onima dobivenim pomoću VMINTEQ 3.0. (dostupno na <http://vminteq.lwr.kth.se/download/>).

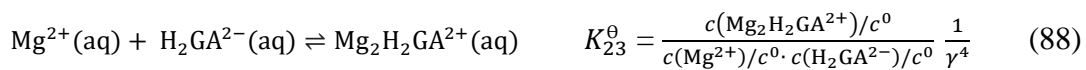
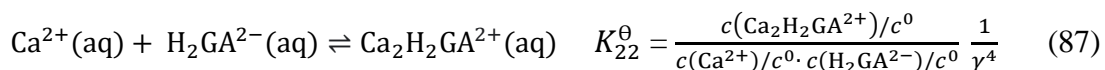
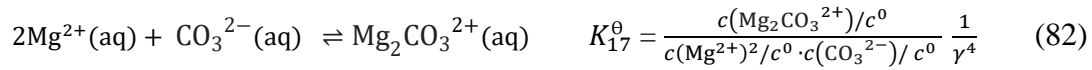
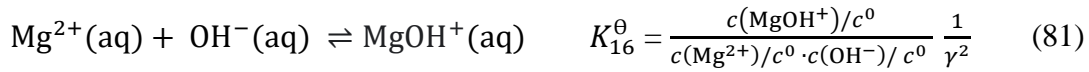
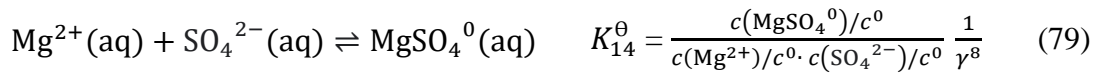
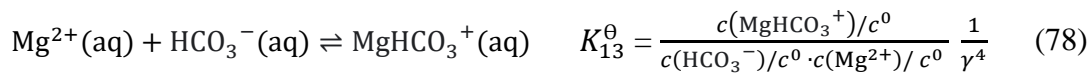
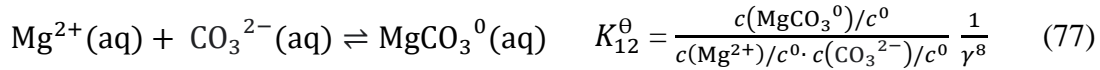
Za računanje sastava otopine korištene su sljedeće ionske ravnoteže:

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



(2) ravnoteža nastajanja ionskih parova:

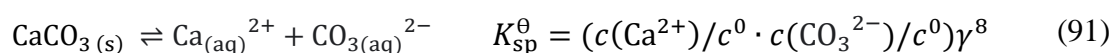




(3) ravnoteža disocijacije galne kiseline:



(4) ravnoteža otapanja čvrstih faza:



K^θ predstavlja termodinamičku konstantu ravnoteže, a γ je prosječni koeficijent aktiviteta iona definiran prema jednadžbi 10, $\gamma_z = (\gamma)^{z^2}$. U obradi eksperimentalnih podataka korištene su literaturne vrijednosti za termodinamičke konstante ravnoteže:

1. konstante disocijacije ugljične kiseline, K_1^θ i K_2^θ , konstanta disocijacije vode, K_w^θ , konstante nastajanja ionskih parova $K_3^\theta(\text{CaCO}_3^0)$ i $K_4^\theta(\text{CaHCO}_3^+)^{182}$, konstanta otapanja kalcita, $K_{\text{sp}(\text{K})}^\theta$, vaterita $K_{\text{sp}(\text{V})}^\theta$ i aragonita, $K_{\text{sp}(\text{A})}^\theta$ te konstanta Henryeve ravnoteže, K_{H}^θ ¹⁸²,
2. konstanta nastajanja ionskog para $K_8^\theta(\text{NaCO}_3^-)^{183}$,
3. konstante nastajanja ionskih parova $K_6^\theta(\text{CaSO}_4^0)$, $K_{12}^\theta(\text{MgCO}_3^0)$, $K_{13}^\theta(\text{MgHCO}_3^+)$, $K_{14}^\theta(\text{MgSO}_4^0)$, $K_{15}^\theta(\text{MgCl}^+)^{184}$
4. konstante disocijacije galne kiseline $K_{24}^\theta(\text{H}_4\text{GA})$ i $K_{25}^\theta(\text{H}_3\text{GA}^-)^{118}$
5. konstante nastajanja ionskih parova $K_5^\theta(\text{CaCl}^+)$, $K_7^\theta(\text{CaOH}^+)$, $K_9^\theta(\text{NaSO}_4^-)$, $K_{10}^\theta(\text{NaCl}^0)$, $K_{11}^\theta(\text{NaOH}^0)$, $K_{16}^\theta(\text{MgOH}^+)$, $K_{17}^\theta(\text{Mg}_2\text{CO}_3^{2+})$, $K_{18}^\theta(\text{HSO}_4^-)$, $K_{19}^\theta(\text{KSO}_4^-)$, $K_{20}^\theta(\text{KCl}^0)$, $K_{21}^\theta(\text{KOH}^0)^{185}$
6. konstante nastajanja ionskih parova $K_{22}^\theta(\text{Ca}_2\text{H}_2\text{GA}^0)^{186}$ i $K_{23}^\theta(\text{Mg}_2\text{H}_2\text{GA}^0)^{25}$

Za računanje sastava otopine u jednostavnom sustavu korištene su sljedeće ravnoteže masa:

$$c(\text{Ca})_{\text{tot}} = c(\text{Ca}^{2+}) + c(\text{CaHCO}_3^+) + c(\text{CaCl}^+) + c(\text{CaCO}_3^0) + c(\text{CaOH}^+) + c(\text{Ca}_2\text{H}_2\text{GA}^{2+}) + c_{\text{ppt}} \quad (92)$$

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

$$c(\text{Na})_{\text{tot}} = c(\text{Na}^+) + c(\text{NaCO}_3^-) + c(\text{NaHCO}_3^0) + c(\text{NaCl}^0) + c(\text{NaOH}^0) \quad (94)$$

$$c(\text{Cl})_{\text{tot}} = c(\text{Cl}^-) + c(\text{CaCl}^+) + c(\text{NaCl}^0) \quad (95)$$

$$c(\text{H}_4\text{GA})_{\text{tot}} = c(\text{Ca}_2\text{H}_2\text{GA}^0) + c(\text{H}_4\text{GA}^0) + c(\text{H}_3\text{GA}^-) + c(\text{H}_2\text{GA}^{2-}) \quad (96)$$

te ravnoteža naboja:

$$2 c(\text{Ca}^{2+}) + c(\text{Na}^+) + c(\text{CaHCO}_3^+) + c(\text{CaCl}^+) + c(\text{CaOH}^+) + 2 c(\text{Ca}_2\text{H}_2\text{Gal}^+) = 2 c(\text{CO}_3^{2-}) + c(\text{HCO}_3^-) + c(\text{NaCO}_3^-) + c(\text{OH}^-) + c(\text{Cl}^-) + c(\text{H}_3\text{Gal}^-) + c(\text{H}_2\text{Gal}^{2-}) \quad (97)$$

Za računanje sastava otopine u ASW sustavu korištene su sljedeće ravnoteže masa:

$$c(\text{Ca})_{\text{tot}} = c(\text{Ca}^{2+}) + c(\text{CaHCO}_3^+) + c(\text{CaCl}^+) + c(\text{CaCO}_3^0) + c(\text{CaOH}^+) + c(\text{CaSO}_4^0) + 2 c(\text{CaH}_2\text{GA}^{2+}) + c_{\text{ppt}} \quad (98)$$

$$c(\text{CO}_3)_{\text{tot}} = c(\text{CO}_3^{2-}) + c(\text{HCO}_3^-) + c(\text{CaCO}_3^0) + c(\text{CaHCO}_3^+) + c(\text{NaCO}_3^-) + c(\text{MgCO}_3^0) + c(\text{MgHCO}_3^+) + c(\text{Mg}_2\text{HCO}_3^{2+}) + c(\text{NaHCO}_3^0) + c(\text{H}_2\text{CO}_3^0) + c_{\text{ppt}} \quad (99)$$

$$c(\text{Mg})_{\text{tot}} = c(\text{Mg}^{2+}) + c(\text{MgHCO}_3^+) + c(\text{MgCl}^+) + c(\text{MgCO}_3^0) + c(\text{MgOH}^+) + 2 c(\text{Mg}_2\text{HCO}_3^{2+}) + c(\text{MgSO}_4^0) + 2 c(\text{MgH}_2\text{GA}^{2+}) \quad (100)$$

$$c(\text{Na})_{\text{tot}} = c(\text{Na}^+) + c(\text{NaCO}_3^-) + c(\text{NaHCO}_3^0) + c(\text{NaCl}^0) + c(\text{NaOH}^0) + c(\text{NaSO}_4^-) \quad (101)$$

$$c(\text{Cl})_{\text{tot}} = c(\text{Cl}^-) + c(\text{CaCl}^+) + c(\text{NaCl}^0) + c(\text{KCl}^0) \quad (102)$$

$$c(\text{K})_{\text{tot}} = c(\text{K}^+) + c(\text{KOH}^0) + c(\text{NaSO}_4^-) + c(\text{KCl}^0) \quad (103)$$

$$c(\text{SO}_4)_{\text{tot}} = c(\text{SO}_4^{2-}) + c(\text{NaSO}_4^-) + c(\text{MgSO}_4^0) + c(\text{HSO}_4^-) + c(\text{CaSO}_4^0) + c(\text{KSO}_4^-) \quad (104)$$

$$c(\text{H}_4\text{GA})_{\text{tot}} = c(\text{Ca}_2\text{H}_2\text{GA}^{2+}) + c(\text{H}_4\text{GA}) + c(\text{H}_3\text{GA}^-) + c(\text{H}_2\text{GA}^{2-}) + c(\text{Mg}_2\text{H}_2\text{GA}^{2+}) \quad (105)$$

te ravnoteža naboja:

$$\begin{aligned} & 2 c(\text{Ca}^{2+}) + c(\text{Na}^+) + c(\text{CaHCO}_3^+) + c(\text{MgHCO}_3^+) + 2 c(\text{Mg}^{2+}) + c(\text{CaCl}^+) + \\ & c(\text{MgCl}^+) + 2 c(\text{Mg}_2\text{CO}_3^{2+}) + c(\text{MgOH}^+) + c(\text{CaOH}^+) + 2 c(\text{Ca}_2\text{H}_2\text{GA}^{2+}) + 2 \\ & c(\text{Mg}_2\text{H}_2\text{GA}^{2+}) = 2 c(\text{CO}_3^{2-}) + c(\text{HCO}_3^-) + c(\text{NaCO}_3^-) + c(\text{OH}^-) + c(\text{Cl}^-) + \\ & c(\text{KSO}_4^-) + c(\text{HSO}_4^-) + c(\text{NaSO}_4^-) + 2 c(\text{SO}_4^{2-}) + c(\text{H}_3\text{GA}^-) + 2 c(\text{H}_2\text{GA}^{2-}) \end{aligned} \quad (106)$$

Postupkom istovremenog rješavanja sustava nelinearnih jednadžbi koristeći prethodno navedene ravnoteže i konstante, izračunate su koncentracije i aktivitet ionskih vrsta prisutnih u otopini. Koristeći modificiranu Debye - Hückelovu jednadžbu tzv. Daviesovu jednadžbu (10)¹⁴¹ izračunat je koeficijent aktiviteta $z -$ valentnih iona (γ_z) dok je ionska jakost izračunata korištenjem jednadžbe (9). U ovom istraživanju, prezasićenost je izražena kao relativna prezasićenost ($S - 1$). Stupanj zasićenosti (S) izračunat je na osnovu termodinamičke konstante otapanja kalcita, aragonita ili vaterita te aktiviteta CO_3^{2-} i Ca^{2+} iona:

$$S = \frac{\sqrt{a(\text{Ca}^{2+}) \cdot a(\text{CO}_3^{2-})}}{\sqrt{K_{sp}^\theta}} \quad (107)$$

Koncentracija istaloženog CaCO_3 (c_{ppt}) izračunata je iz razlike početne koncentracije (c_0) iona kalcija (ili karbonata), $c_{\text{početni}}$, i ukupno otopljenog kalcija (ili karbonata), c_{tot} , u zatvorenom sustavu.

Za jednostavni sustav:

$$\begin{aligned} c_{\text{ppt}} = c(\text{Ca}^{2+})_0 - [c(\text{Ca}^{2+}) + c(\text{CaCO}_3^0) + c(\text{CaHCO}_3^+) + c(\text{CaOH}^+) + c(\text{CaCl}^+) \\ + c(\text{Ca}_2\text{H}_2\text{GA}^{2+})] \end{aligned} \quad (108)$$

ili

$$c_{\text{ppt}} = c(\text{CO}_3^{2-})_0 - [c(\text{CO}_3^{2-}) + c(\text{HCO}_3^-) + c(\text{CaCO}_3^0) + c(\text{CaHCO}_3^+) + c(\text{NaCO}_3^-) + c(\text{NaHCO}_3^0) + c(\text{H}_2\text{CO}_3^0)] \quad (109)$$

odnosno složeni (ASW) sustav:

$$c_{\text{ppt}} = c(\text{Ca}^{2+})_0 - [c(\text{CaHCO}_3^+) + c(\text{CaCO}_3^0) + c(\text{CaCl}^+) + c(\text{CaOH}^+) + c(\text{CaSO}_4) + c(\text{Ca}_2\text{H}_2\text{GA}^{2+})] \quad (110)$$

ili

$$c_{\text{ppt}} = c(\text{CO}_3^{2-})_0 - [c(\text{CO}_3^{2-}) + c(\text{HCO}_3^-) + c(\text{CaCO}_3^0) + c(\text{CaHCO}_3^+) + c(\text{NaCO}_3^-) + c(\text{MgCO}_3^0) + c(\text{MgHCO}_3^+) + c(\text{Mg}_2\text{HCO}_3^{2+}) + c(\text{NaHCO}_3^0) + c(\text{H}_2\text{CO}_3^0)] \quad (111)$$

Brzina rasta kristala računata je numeričkim deriviranjem ukupne koncentracije otopljenog kalcija, c_{Ca} , kao funkcije vremena, t , i normalizirana s obzirom na površinu, A , u određenom vremenu:

$$R = -\frac{dc_{\text{Ca}}}{dt \cdot A} = k(S - 1)^n \quad (112)$$

$$A = A_0 \left(\frac{m_t}{m_0}\right)^p = A_0 \left(\frac{m_0 + x}{m_0}\right)^{2/3} = A_0 \left(1 + \frac{x}{m_0}\right)^{2/3} = A_0 \left(1 + \frac{c_{\text{ppt}} \cdot M}{\gamma_0}\right)^{2/3} \quad (113)$$

gdje c_{Ca} označava ukupnu koncentraciju otopljenog kalcija, A ukupnu površinu kristala CaCO_3 u danom volumenu u vremenu t , M molarnu masu CaCO_3 , A_0 početnu površinu kristalnog sjemena, m_0 početnu masu CaCO_3 i m_t ukupnu masu CaCO_3 u vremenu t .

3.3.6. Određivanje dominantnog mehanizma rasta

Određivanje dominantnog mehanizma rasta provedeno je testiranjem različitih teorijskih modela koji opisuju kinetiku rasta sljedećim zakonima:

- 1) parabolički zakon rasta kristala, koji opisuje spiralni mehanizam, prikazan je jednadžbom:⁹⁵

$$R = k_s (S - 1) \ln S \quad (114)$$

u kojemu k_s predstavlja konstantu brzine rasta kristala (brzina rasta kristala određene je procesom ugradnje aktivnih jedinica rasta u spiralnu dislokaciju), S je stupanj zasićenosti, te je $(S - 1)$ relativna prezasićenost, i

- 2) eksponencijalni zakon rasta kristala, koji opisuje polinuklearni mehanizam, prikazan jednadžbom:⁹⁵

$$R = k_e S^{7/6} (S - 1)^{2/3} (\ln S)^{1/6} e^{-K_e/\ln S} = k_e F(S) e^{-K_e/\ln S} \quad (115)$$

gdje k_e predstavlja konstantu brzine rasta kristala (brzina rasta kristala određena je površinskom nukleacijom), K_e konstanta eksponencijalne zakonitosti, koja opisuje energijsku barijeru za površinsku nukleaciju te ujedno određuje eksponencijalnu osjetljivost mehanizma rasta na prezasićenost. S je stupanj zasićenosti, $(S - 1)$ relativna prezasićenost, dok c_{ppt} označava koncentraciju istaloženog CaCO_3 u vremenu t . Dominantni mehanizam rasta utvrđen je grafičkim testiranjem slaganja eksperimentalnih podataka s teorijskim modelima, koji su opisani jednadžbama (114) i (115).

3.3.7. Analiza kinetike rasta kristala kalcita, vaterita i aragonita

Analiza kinetika rasta kristala kalcita i vaterite provedena je koristeći program Origin pro, primjenom općeg kinetičkog izraza oblika:⁹⁵

$$R = k (S - 1)^n \quad (116)$$

gdje je k konstanta brzine rasta, $(S - 1)$ je relativna prezasićenost tj. S je stupanj zasićenosti i n je red reakcije. Brzina rasta kristala često se opisuje empirijskim kinetičkim izrazom navedenog oblika $R = k (S - 1)^n$ koji predstavlja općeniti oblik ovisnosti brzine rasta o prezasićenosti i široko se primjenjuje u analizi kinetike kristalnog rasta u vodenim sustavima. Pritom je poznato da u slučaju spiralnog mehanizma rasta vrijednost eksponenta iznosi približno $n \approx 2$.⁹⁵

Za sustave kalcita i vaterita s dodatkom galne kiseline, korišten je prošireni izraz za brzinu rasta koji uključuje korekciju za kritičnu prezasićenost (S^*):^{96,165}

$$R = k (S - 1)^n \left(\frac{\ln S - \ln S^*}{\ln S} \right) \quad (117)$$

Primijenjeni izraz predstavlja semi-empirijski model u kojem član $((\ln S - \ln S^*) / \ln S)$ opisuje smanjenje efektivne pokretačke sile za rast u prisutnosti aditiva, u skladu s modelom inhibicije rasta kristala temeljenom na adsorpciji nečistoća/aditiva na aktivna mjesta rasta (Kubota – Mullin model).^{96,163,165} S fizikalnog aspekta, navedeni faktor predstavlja omjer efektivne pokretačke sile za rast u prisutnosti aditiva i ukupne pokretačke sile, pri čemu se smanjenje efektivne pokretačke sile pripisuje blokiranju aktivnih mjesta rasta uslijed adsorpcije molekula aditiva.^{96,163} U prisutnosti aditiva ista vrijednost prezasićenosti ne odgovara istoj efektivnoj pokretačkoj sili za rast, budući da adsorpcija aditiva smanjuje dostupnost aktivnih mjesta na površini kristala pa stoga izravna usporedba kinetičkih podataka dobivenih pri istoj nominalnoj prezasićenosti, ali u različitim sustavima, nije fizikalno opravdana bez uvođenja odgovarajuće korekcije.¹⁶⁵ Članom $((\ln S - \ln S^*) / \ln S)$ uvodi se korekcija za inhibicijsko djelovanje aditiva, čime se efektivna pokretačka sila za rast normalizira s obzirom na prisutnost aditiva te se omogućuje određivanje efektivnih kinetičkih parametara (k , n , S^*) i njihova međusobna usporedba, pri čemu su dobiveni parametri u skladu s primijenjenim modelom. Usklađenost modela s eksperimentalnim podacima procijenjena je na temelju koeficijenta determinacije (R^2), čije su s vrijednosti kretale u rasponu od 0,81 do 0,98.

Analiza kinetika rasta kristala aragonita provedena je primjenom kinetičkog izraza za spiralni rast (u kontrolnom sustavu, bez aditiva) koristeći jednadžbu (114)⁹⁵, dok je za sustave s dodatkom galne kiseline, korišten prošireni izraz za brzinu rasta koji uključuje korekciju za kritičnu prezasićenost (S^*):^{42,96,163,165}

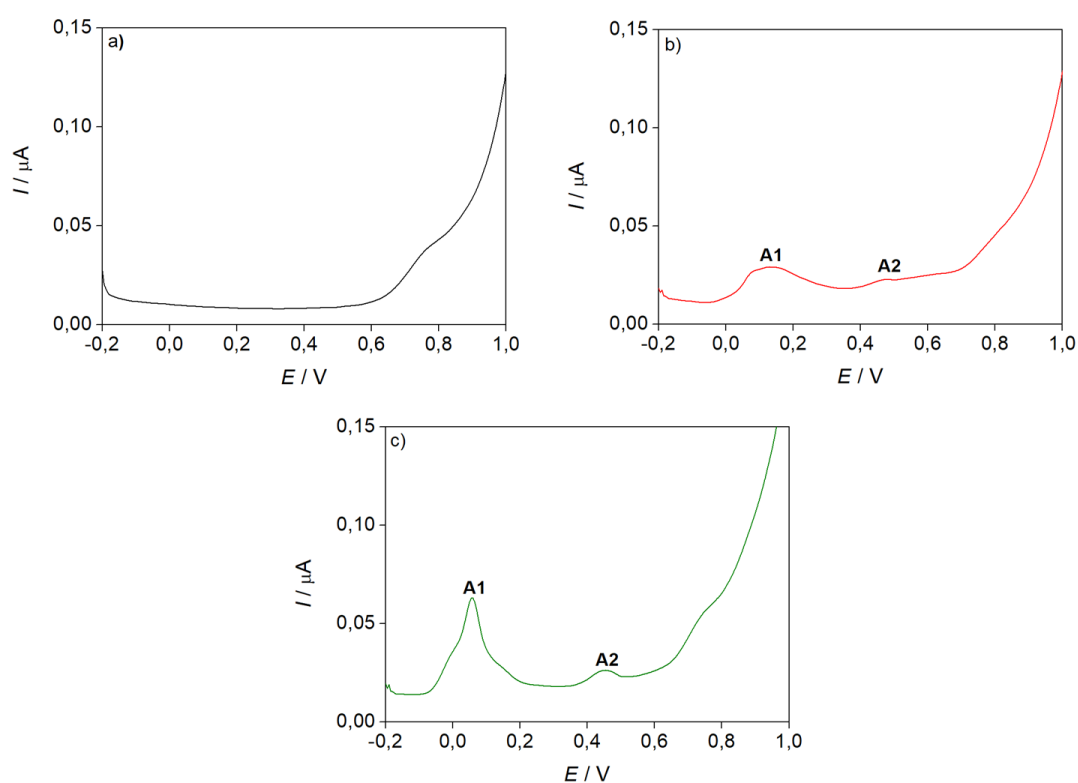
$$R = k (S - 1)^n (\ln S - \ln S^*) \quad (118)$$

§ 4. REZULTATI I RASPRAVA

4.1. Određivanje konstante stabilnosti kompleksa kalcijeva galata primjenom elektrokemijskih i spektroskopskih metoda

4.1.1. Diferencijalna impulsna voltametrija u ispitivanju kompleksiranja kalcijeva galata

Kompleksiranje galne kiseline s kalcijem pri $\text{pH} = 9$ istraženo je diferencijalnom impulsnom voltametrijom. Pri tom pH galna kiselina nalazi se u H_2GA^{2-} obliku koji ima veći afinitet vezanja za kalcij.¹¹⁰ Slika 16. prikazuje diferencijalne impulsne voltamograme kalcijeva klorida (Slika 16.a), galne kiseline (Slika 16.b) i otopine koja sadrži galnu kiselinu i kalcijev klorid u omjeru 1:2 (Slika 16.c), snimljene u Tris-HCl puferu $\text{pH} = 9$.

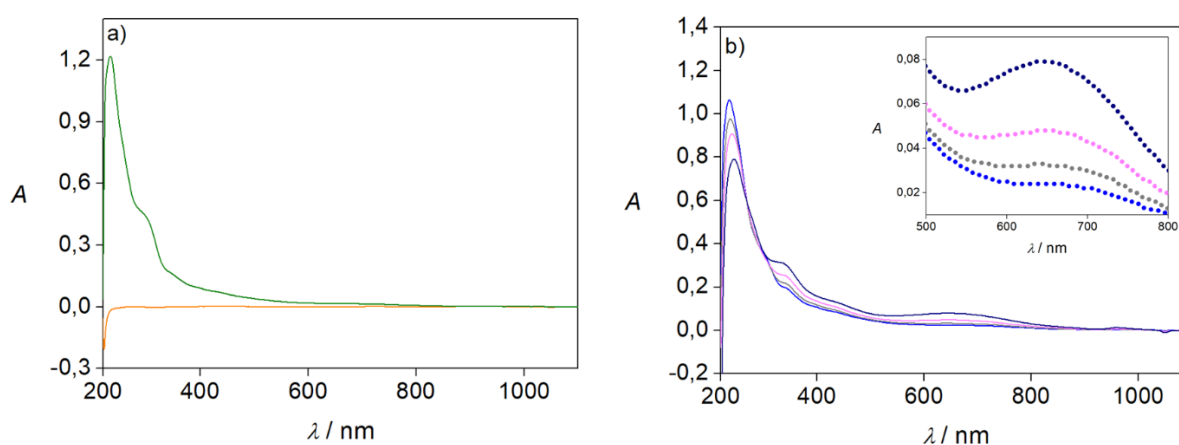


Slika 16. Diferencijalni impulsni voltamogrami: a) otopine CaCl_2 ($c = 0,018 \text{ mmol dm}^{-3}$) b) otopine galne kiseline ($c = 0,018 \text{ mmol dm}^{-3}$) te c) otopine koja sadrži CaCl_2 ($c = 0,036 \text{ mmol dm}^{-3}$) i galnu kiselinu ($c = 0,018 \text{ mmol dm}^{-3}$) u omjeru 1 : 2 u Tris – HCl puferu $\text{pH} = 9$. Brzina polarizacije elektrode iznosila je 100 mV s^{-1} .

Na prikazanoj slici 16.a može se uočiti kako CaCl_2 nema oksidacijski strujni vrh, odnosno nije elektroaktivan, dok galna kiselina pokazuje dva oksidacijska strujna vrha na potencijalima $E_{p,a,1} = 0,14 \text{ V}$ (A1) i $E_{p,a,2} = 0,55 \text{ V}$ (A2). Navedeni strujni vrhovi odgovaraju oksidaciji 4- i 5-hidroksilne skupine galne kiseline.¹⁸⁷ Diferencijalni impulsni voltamogram otopine koja sadrži galnu kiselinu i CaCl_2 u omjeru 1 : 2 jasno pokazuje jedan izraženiji oksidacijski strujni vrh na potencijalu $E_{p,a,1} = 0,07 \text{ V}$ (A1) te drugi na potencijalu $E_{p,a,2} = 0,46 \text{ V}$ (A2) koji ukazuju na oksidaciju galne kiseline u kompleksu.¹⁸⁸ Prikazani rezultati pokazuju kako je došlo do kompleksiranja galne kiseline s kalcijem u odabranim uvjetima.

4.1.2. Ispitivanje kompleksiranja kalcijeva galata UV-Vis

UV-Vis spektroskopija također je korištena u svrhu istraživanja nastajanja kompleksa kalcijeva galata, odnosno za utvrđivanje omjer metalnog iona i liganda u kompleksu (Jobova metoda).¹⁷⁰ Slika 17. prikazuje UV-Vis spektre CaCl_2 i galne kiseline (slika 17.a) te kompleksa kalcijeva galata (slika 17.b) u lužnatom mediju (Tris-HCl pufer pH = 9).



Slika 17. UV-Vis apsorpcijski spektri: a) CaCl_2 ($c = 0,01 \text{ mmol dm}^{-3}$) (—), galne kiseline ($c = 0,01 \text{ mmol dm}^{-3}$) (—) te b) otopine koja sadrži CaCl_2 i galnu kiselinu u omjerima: (—) 1 : 1, (—) 2 : 1, (—) 3 : 1, (—) 5 : 1 u Tris – HCl puferu pH = 9. Umetak : uvećani prikaz apsorpcijskog maksimuma kompleksa Ca^{2+} iona s galnom kiselinom pri 650 nm.

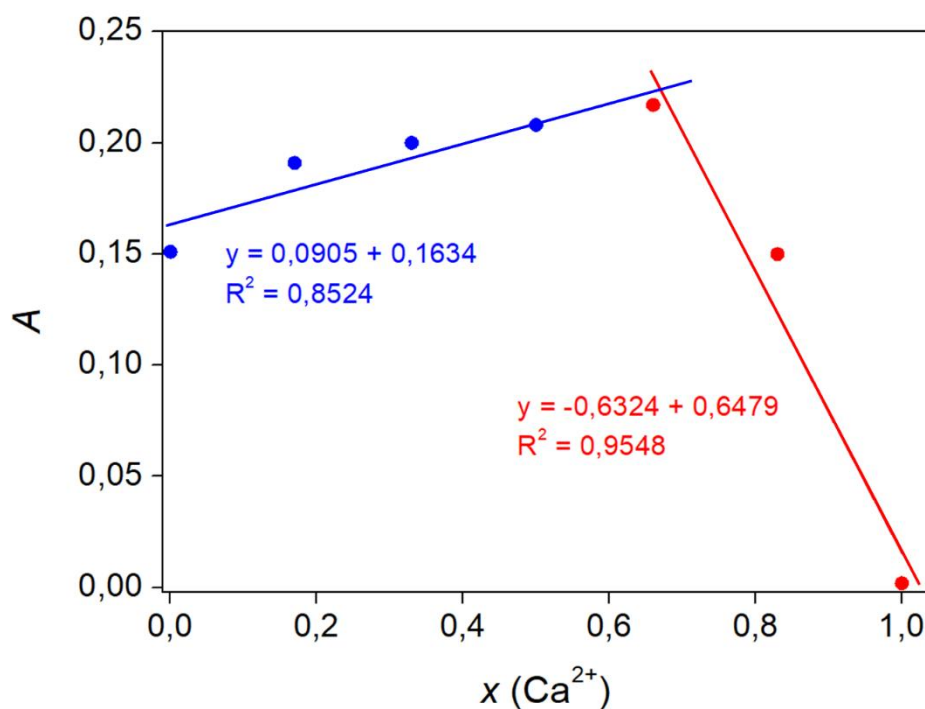
Apsorpcijski maksimum galne kiseline uočen je pri 240 nm¹⁸⁹, dok CaCl_2 nije pokazao apsorpcijski maksimum, što je u skladu s literaturnim podacima¹⁹⁰. U slučaju galne kiseline

navedeni apsorpcijski maksimum se pomicao prema većim valnim duljinama s povećanjem omjera $\text{Ca}^{2+} : \text{H}_2\text{GA}^{2-}$ (od 1 : 1 do 5 : 1). Navedeni pomak uzrokovan je interakcijom kalcija i galne kiseline i naziva se batokromni pomak (eng. *bathochromic shift*). Osim toga, pojavio se i novi apsorpcijski maksimum na 650 nm koji se povećavao s povećanjem koncentracije Ca^{2+} iona (umetak slika 3b). Pojavom novog apsorpcijskog maksimuma u vidljivom dijelu spektra ($\lambda = 650 \text{ nm}$) te promjenom boje otopine potvrđen je nastanak kompleksa galne kiseline s Ca^{2+} ionima.¹⁹¹

Jobovom metodom određena je apsorbanacija svake od ranije navedenih otopina pri valnoj duljini koja odgovara maksimalnoj apsorbanaciji kompleksa ($\lambda = 650 \text{ nm}$). U tablici 2. prikazani su eksperimentalno dobiveni rezultati, a na slici 18. prikazan je Jobov dijagram korišten za određivanje množinskog udjela konstituenata kompleksa kalcijeva galata odnosno za određivanje stehiometrije nastalog kompleksa.

Tablica 2. Intenzitet apsorbanacije (A) otopina različitih koncentracija kalcijevog klorida ($c(\text{CaCl}_2)$) i galne kiseline ($c(\text{Gal})$) u Tris-HCl puferu $\text{pH} = 9$ pri 650 nm i $25 \pm 1 \text{ }^\circ\text{C}$ te molni udio kalcija ($x(\text{Ca}^{2+})$). Sivom bojom u tablici označen je maksimum Jobovog dijagrama koji daje omjer kalcij : galna kiselina u kompleksu.

$c(\text{CaCl}_2) / \text{mmol dm}^{-3}$	$c(\text{Gal}) / \text{mmol dm}^{-3}$	$x(\text{Ca}^{2+})$	$A (\lambda = 650 \text{ nm})$
0	1,2	0	0,151
0,2	1,0	0,17	0,191
0,4	0,8	0,33	0,200
0,6	0,6	0,50	0,208
0,8	0,4	0,66	0,217
1,0	0,2	0,83	0,150
1,2	0	1	0,002



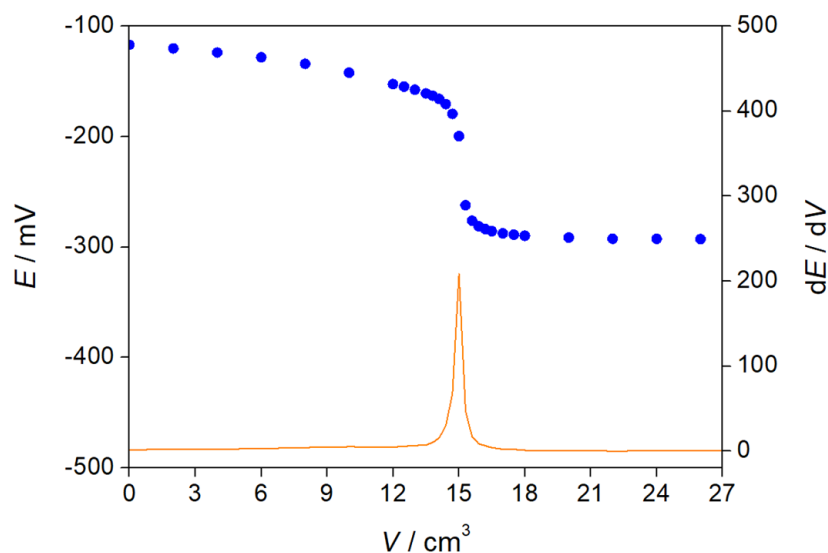
Slika 18. Određivanje molnog udjela ($x(\text{Ca}^{2+})$) u kompleksu kalcijeva galata metodom kontinuirane varijacije (Jobovom metodom). Pri sobnoj temperaturi pri $\lambda = 650 \text{ nm}$.

Molni udio kalcija pri kojem se nalazi maksimum Jobove krivulje omogućava određivanje stehiometrije koordinacijskog kompleksa. Apsorpcijski maksimum Jobove krivulje dobiven je pri apsorpciji od 0,217 za otopinu u kojoj je koncentracija Ca^{2+} iona iznosila $8,0 \cdot 10^{-4} \text{ mol dm}^{-3}$ te galne kiseline $4,0 \cdot 10^{-4} \text{ mol dm}^{-3}$. Vrh krivulje odgovara maksimumu koji predstavlja množinski udio $x_{\text{Ca}^{2+}} = 0,66$. Taj podatak prema tablici 2. ukazuje na formiranje kompleksa kalcijeva galata koji sadrži dvostruko više iona kalcija u odnosu na ione galne kiseline, što je u skladu s literaturom.²⁵ Prema literaturnim podacima utvrđen je nastanak binuklearnih kompleksa galne kiseline s metalnim ionima (Zn^{2+} , Mg^{2+} i Ca^{2+}). Određeni omjer metal : ligand u kompleksu iznosio je 2 : 1 za sve ispitivane katione.²⁵

4.1.3. Potencijometrijska titracija u određivanju konstante stabilnosti kompleksa

Osim prethodne dvije metode (diferencijalne impulsne voltometrije i UV-Vis spektroskopije) korištena je i potencijometrija za istraživanje kompleksiranja kalcija s galnom kiselinom, to jest za određivanje konstante stabilnosti kompleksa. Krivulja potencijometrijske titracije

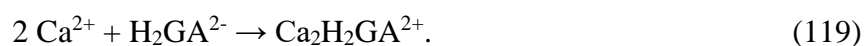
nekompleksiranog kalcija te njezina prva derivacija, dobivene u amonijačnom puferu pri pH = 9,5 prikazane su na slici 19.



Slika 19. Krivulja potenciometrijske titracije kalcija ($c = 2,7 \cdot 10^{-3} \text{ mol dm}^{-3}$) s EDTA ($c = 0,01 \text{ mol dm}^{-3}$) (•) u amonijačnom puferu (pH = 9,5) te njezina prva derivacija (—).

Obzirom da je metodom kontinuirane varijacije utvrđen nastanak kompleksa, u omjeru 2 Ca^{2+} : 1 H_2GA^{2-} , potenciometrijom je dodatno određen suvišak kalcija koji nije kompleksirao. Mjerenja su provedena koristeći komercijalnu ion-selektivnu kalcijevu elektrodu. Jasno definirana točka infleksije pokazala je uspješno kompleksiranje iona Ca^{2+} s EDTA te je točka ekvivalencije postignuta pri 15 cm^3 dodanog titranta. Time je dobiven rezultat koji pokazuje da koncentracija nekompleksiranog kalcija u ispitivanom sustavu iznosi $2,15 \cdot 10^{-3} \text{ mol dm}^{-3}$. Upravo taj podatak iskorišten je za određivanje koncentracije kalcija u kompleksu te za izračunavanje konstante stabilnosti kalcijeva galata.

Obzirom da je metodom kontinuirane varijacije utvrđen omjer metala i liganda u kompleksu 2 : 1, pretpostavljeno je da se nastajanja kompleksa može opisati jednadžbom:



Konstanta stabilnosti kompleksa (K^θ) izračunata je prema sljedećoj jednadžbi:

$$K^\theta = \frac{[\text{Ca}_2\text{H}_2\text{GA}^{2+}] \cdot \gamma_{2+}}{([\text{Ca}^{2+}] \cdot \gamma_{2+})^2 [\text{H}_2\text{GA}^{2-}] \cdot \gamma_{2-}} \quad (120)$$

u kojoj su množinske koncentracije ionskih vrsta koje sudjeluju u reakciji naznačene uglatim zagradama, dok su s γ_z označeni koeficijenti aktiviteta z – valentnih iona. Koeficijenti aktiviteta izračunati si prema Daviesovoj jednadžbi (10). Koncentracije aniona galne kiseline i kompleksa kalcijeva galata izračunate su prema sljedećim jednadžbama:

$$[\text{Ca}_2\text{H}_2\text{GA}^{2+}] = \frac{1}{2}([\text{Ca}^{2+}]_0 - [\text{Ca}^{2+}]) \quad (121)$$

$$[\text{H}_2\text{GA}^{2-}] = [\text{H}_2\text{GA}^{2-}]_0 - [\text{Ca}_2\text{H}_2\text{GA}^{2+}] \quad (122)$$

u kojima predstavlja $[\text{Ca}_2\text{H}_2\text{GA}^{2+}]$ koncentraciju kompleksa, $[\text{H}_2\text{GA}^{2-}]_0$ početnu koncentraciju aniona galne kiseline, $[\text{Ca}^{2+}]_0$ početnu koncentraciju kalcija te $[\text{Ca}^{2+}]$ koncentraciju kalcija određenu potenciometrijskom titracijom koristeći ion – selektivnu kalcijevu elektrodu. Izračunata konstanta stabilnosti kompleksa kalcijeva galata u ovom istraživanju iznosi $4,83 \cdot 10^6$ ($\log K^\theta = 6,68$). Literaturna vrijednost konstante stabilnosti kompleksa kalcijeva galata iznosi $2,82 \cdot 10^{11}$ ($\log K^\theta = 11,45$). Navedena vrijednost je određena potenciometrijskom titracijom u puferu $\text{pH} = 8$.²⁵ Obzirom na važnost vrijednosti konstante za daljnje istraživanje utjecaja galne kiseline na procese taloženja CaCO_3 , ponovili smo istraživanje s komercijalnom kalcijevom ion – selektivnom elektrodom pri višoj pH vrijednosti kako bismo se približili realnim uvjetima u morskom okolišu.

4.2. Procesi nukleacije i rasta kristala kalcijeva karbonata uz dodatak galne kiseline: karakterizacija i kinetička analiza

Kako bi se ostvario cilj ovog istraživanja te ispitaio utjecaj galne kiseline na kinetiku taloženja CaCO_3 , kao i na njegova svojstva, provedeni su pokusi u sustavima s relativno visokom početnom prezasićenošću, uz brzo miješanje reaktanata te primjenu širokog raspona koncentracija galne kiseline, a u svrhu postizanja mjerljivih učinaka na polimorfni sastav taloga,

morfologiju CaCO_3 i ugradnju (adsorpcija / okluzija) galne kiseline u CaCO_3 . Kako je ranije navedeno, odabrana su dva taložna sustava kalcijeva karbonata. Prvi sustav nazvan je „jednostavni sustav“ i predstavljao je najjednostavnije anorgansko kemijsko okruženje. Sastojao se isključivo od otopljenog natrijeva klorida, (koji je služio za podešavanje ionske jakosti), te kalcijevih i karbonatnih iona kao iona koji sudjeluju u formiranju taloga kalcijeva karbonata (konstitucijski ioni). Zbog jednostavnog kemijskog sastava i jednostavno definiranog omjera konstitucijskih iona ($c(\text{Ca}^{2+}) : c(\text{CO}_3^{2-}) = 1 : 1$) u takvom sustavu omogućeno je izolirano proučavanje osnovnih mehanizama nukleacije i rasta kristala CaCO_3 , bez utjecaja dodatnih ionskih vrsta i složenijih kemijskih interakcija. Drugi sustav, nazvan „složeni sustav“, bio je kemijski kompleksniji jer je, uz Ca^{2+} i CO_3^{2-} ione, te otopljeni NaCl sadržavao i dodatne ione koji su prisutni u značajnim količinama u morskoj vodi i izvanplaštanoj tekućini morskih organizama (tablica 1.).^{171,172} Zbog takvog sastava, ovaj sustav predstavlja umjetnu morsku vodu te omogućuje eksperimentalno približavanje uvjetima u prirodnim sustavima. Takav eksperimentalni pristup koji se temeljio na postupnom povećanju složenosti sustava omogućio je da se u prvom koraku, u jednostavnom taložnom sustavu, izolira direktni utjecaj galne kiseline na nukleaciju i rast CaCO_3 , bez potencijalnog doprinosa ili interakcije s drugim ionima, a potom da se u ionski složenijem sustavu koji simulira sastav morske vode, procijeni njezin učinak u uvjetima bližim prirodnima. Također, provedene su dvije vrste eksperimenata: 1) spontano taloženje s ciljem boljeg razumijevanja procesa nukleacije te 2) taloženje potaknuto dodatkom (inokulacijom) kristalnog sjemena u taložni sustav kako bi se detaljnije proučavao rast kristala triju polimorfa kalcijeva karbonata. Naime, iniciranjem rasta kristala na kristalnom sjemenu moguće je izbjeći nukleaciju te jasno razlikovati proces rasta od procesa nukleacije. Promjene u sustavima tijekom taloženja CaCO_3 praćene su potenciometrijski, kontinuiranim mjerenjem pH u ovisnosti o vremenu. Dobivene pH krivulje poslužile su za izračun relativne prezasićenosti u svakom trenutku taloženja, čime su dobivene krivulje relativne prezasićenosti u ovisnosti o vremenu. Te krivulje predstavljaju osnovu za daljnju analizu kinetike taloženja, budući da relativna prezasićenost izravno utječe na brzinu i tijek nukleacije i rasta kristala.

4.2.1. Utjecaj galne kiseline na spontano taloženje i procese rasta kristala kalcijeva karbonata na kristalnom sjemenu kalcita ili vaterita u jednostavnom sustavu

Kako bi se odredio utjecaj galne kiseline na taloženje CaCO_3 u jednostavnom sustavu, u prvom dijelu istraživanja provedeni su eksperimenti spontanog taloženja CaCO_3 , u jednostavnom

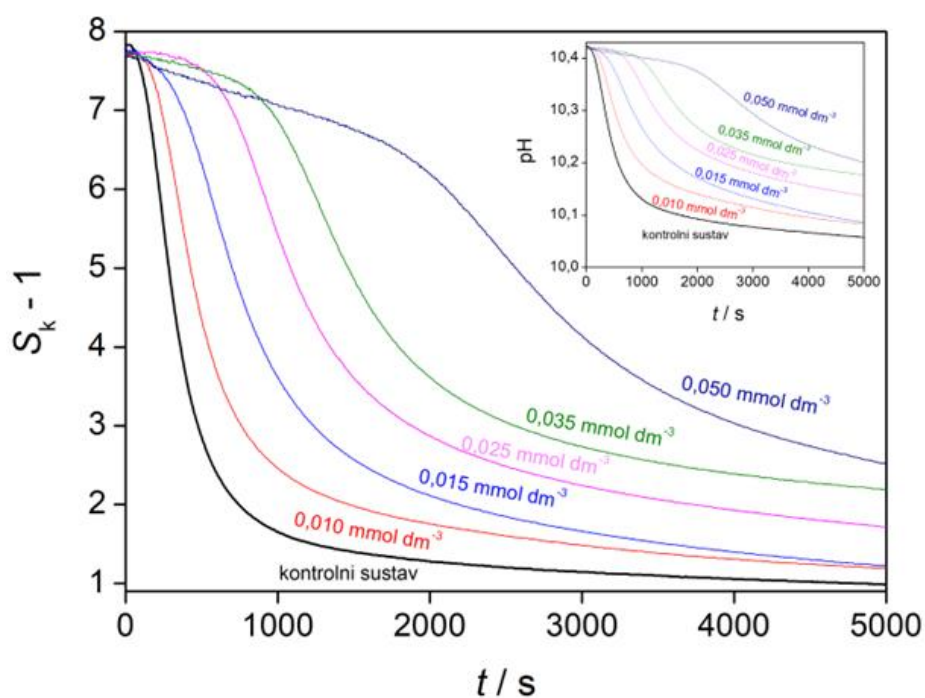
sustavu uz dodatak galne kiseline te su utvrđene promjene u kinetici spontanog taloženja CaCO_3 , u sastavu i morfologiji istaloženih krutih faza.

4.2.1.1. Kinetika spontanog taloženja kalcijeva karbonata u jednostavnom sustavu uz dodatak galne kiseline

Istraživanje utjecaja galne kiseline na spontano taloženje CaCO_3 provedeno je u taložnom sustavu u kojemu je početna relativna prezasićenost u odnosu na kalcit iznosila $(S_k - 1) = 7,7$, a u odnosu na vaterit $(S_v - 1) = 3,5$. Spontano taloženje CaCO_3 , ostvareno naglim miješanjem otopina konstitucijskih iona, praćeno je potencimetrijski kontinuiranim mjerenjem pH vrijednosti koristeći kombiniranu pH elektrodu. Početni eksperimentalni uvjeti bili su: koncentracija reaktanata $c_i(\text{Ca}^{2+}) = c_i(\text{CO}_3^{2-}) = 2,5 \text{ mmol dm}^{-3}$, pH sustava $\text{pH}_0 = 10,42$, temperatura $25 \text{ }^\circ\text{C}$ te ionska jakost $I_c = 0,1 \text{ mol dm}^{-3}$. S obzirom na početnu pH vrijednost sustava, galna kiselina je imala jednu deprotoniranu karboksilnu i jednu deprotoniranu hidroksilnu skupinu na 4-C atomu te joj je ukupni naboj iznosio -2 . Proveden je niz eksperimenata bez dodatka Gal (kontrolni sustav) i s dodatkom različitih koncentracija Gal, ($0,010 \text{ mmol dm}^{-3} \leq c(\text{Gal}) \leq 0,050 \text{ mmol dm}^{-3}$). Na slici 20. prikazan je niz krivulja promjene relativne prezasićenosti $(S_k - 1)$ u ovisnosti o vremenu tijekom spontanog taloženja CaCO_3 , u jednostavnom sustavu, uz dodatak različitih koncentracija Gal. Umetak prikazuje izvorno zabilježene krivulje promjene pH u ovisnosti o vremenu.

Promatranjem prikazanih krivulja ovisnosti relativne prezasićenosti o vremenu (kao i pH krivulja u umetku), moguće je uočiti da sve krivulje (i one zabilježene u kontrolnom sustavu kao i one zabilježene uz dodatak galne kiseline) imaju sličan oblik, što ukazuje na to da je kinetika formiranja čvrstih faza slična kod svake ispitivane koncentracije galne kiseline. U prvom dijelu krivulje relativna prezasićenost ima relativno konstantnu vrijednost. Nakon određenog vremena, takozvanog indukcijskog vremena (t_{ind}), započinje taloženje što se očituje kao značajan pad relativne prezasićenosti. U završnom dijelu krivulje promjene relativne prezasićenosti su manje izražene. Usporedbom krivulja moguće je uočiti da s povećanjem koncentracije Gal raste t_{ind} , dok se nagib krivulja, u dijelu koji se odnosi na rast kristala (nagli pad pH odnosno prezasićenosti), smanjuje. Detaljnom analizom zabilježenog indukcijskog vremena u ovisnosti o svakoj pojedinačnoj koncentraciji dodane Gal, koja je prikazana na slici 21. moguće je uočiti da se t_{ind} povećalo od $145 \pm 8 \text{ s}$ u kontrolnom sustavu do $1735 \pm 318 \text{ s}$ pri $c(\text{Gal}) = 0,05 \text{ mmol dm}^{-3}$ što znači da se indukcijsko vrijeme povećalo gotovo 12 puta.

Produženje induksijskog vremena ukazuje na inhibiciju nukleacije CaCO_3 do koje dolazi uslijed dodatka Gal u sustav te je inhibicija najizraženija pri najvišoj koncentraciji dodane Gal ($c(\text{Gal}) = 0,050 \text{ mmol dm}^{-3}$). U proučavanom rasponu koncentracija Gal u svim slučajevima je ipak došlo do taloženja, tj. nije uočena totalna inhibicija.

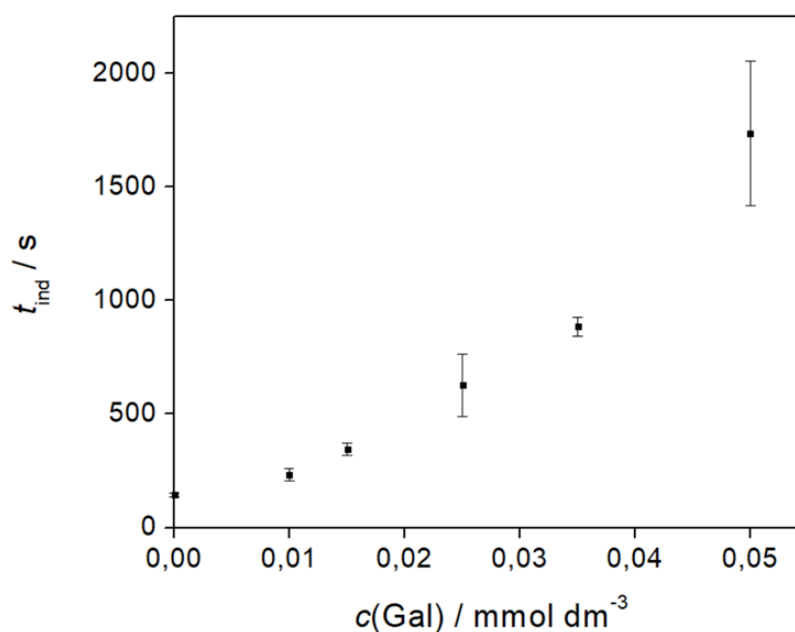


Slika 20. Promjena relativne prezasićenosti u odnosu na kalcit ($S_k - 1$) u ovisnosti o vremenu (t) tijekom spontanog taloženja CaCO_3 pri $25 \text{ }^\circ\text{C}$, u jednostavnom sustavu, početnih koncentracija reaktanata $c_i(\text{Ca}^{2+}) = c_i(\text{CO}_3^{2-}) = 2,5 \text{ mmol dm}^{-3}$, ionske jakosti $I_c = 0,1 \text{ mol dm}^{-3}$ i pH vrijednosti $\text{pH}_0 = 10,42 \pm 0,02$, bez dodatka (kontrolni sustav) te uz dodatak galne kiseline (Gal) različitih koncentracija ($0,010 \text{ mmol dm}^{-3} \leq c(\text{Gal}) \leq 0,050 \text{ mmol dm}^{-3}$). Umetak prikazuje izvorno zabilježene pH krivulje.

Prema literaturi, dodatak organskih aditiva, uključujući (male) molekule s karboksilnim i fenolnim skupinama, uzrokuje produljenje induksijskog vremena CaCO_3 , pri čemu se učinak povećava s njihovom koncentracijom u sustavu.^{192–195} Sličan trend uočen je i za citrat, gdje dolazi do značajnog odgađanja nukleacije uslijed kompleksiranja Ca^{2+} iona i smanjenja efektivne prezasićenosti sustava. Pri tome je pokazano da prisutnost citrata može povećati induksijsko vrijeme s 46 s za kontrolni sustav, do 1620 s za sustav koji je sadržavao najveću

koncentraciju citrata ($c(\text{citrát}) = 4 \text{ mmol dm}^{-3}$).¹⁹² Iako su u navedenom radu početne koncentracije otopina reaktanata bile gotovo dvostruko veće (u odnosu na ovo istraživanje) te se citrat pokazao kao učinkovit aditiv, galna kiselina pokazuje svoju djelotvornost u primijenjenim uvjetima, o čemu će biti više prikazano u nastavku.

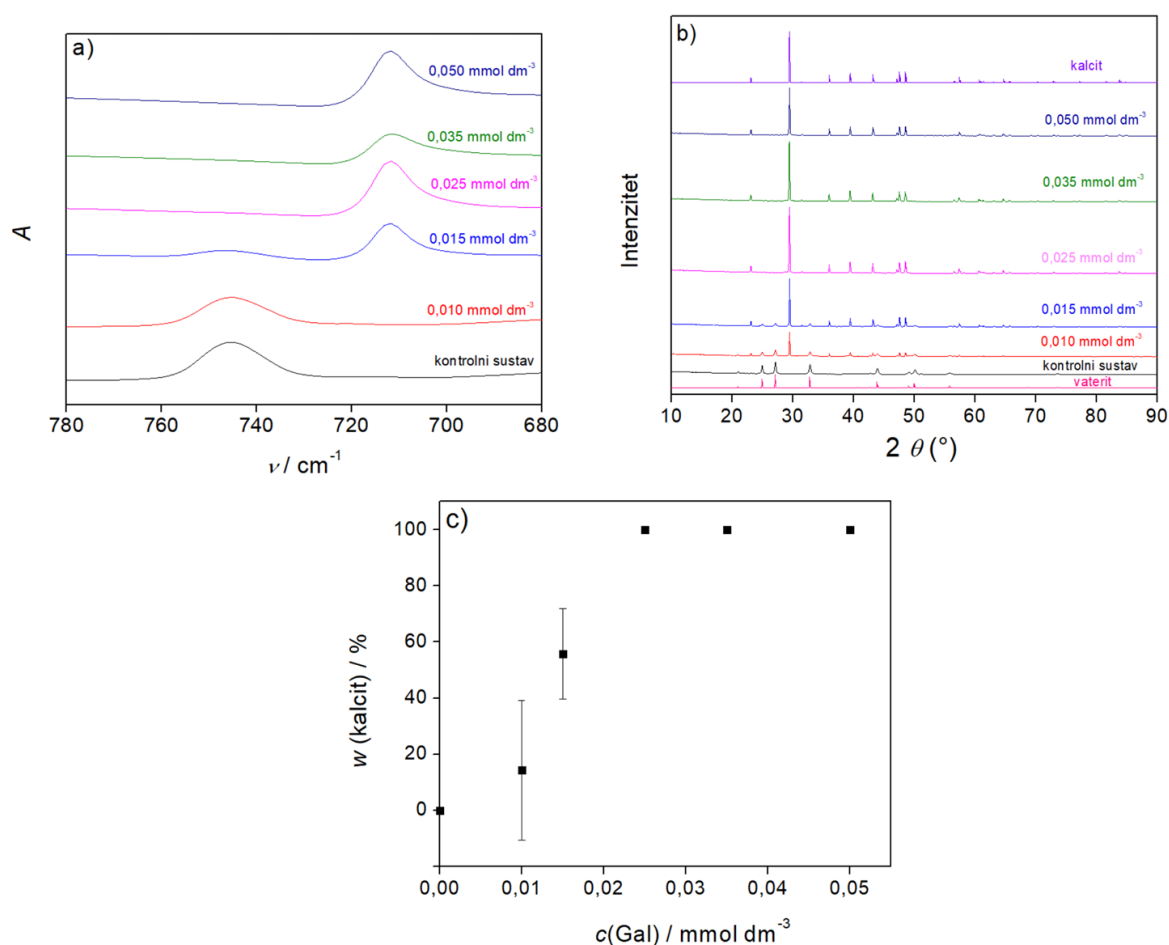
Osim produženje indukcijuskog vremena i smanjenja nagiba krivulja, na slici 20. moguće je uočiti da je dodatak Gal u taložni sustav doveo do uspostavljanja relativno konstantne pH vrijednosti (odnosno prezasićenosti) u završnoj fazi eksperimenta, ali pri različitim konačnim pH vrijednostima (odnosno konačnim prezasićenostima). Štoviše, kako se koncentracija Gal povećavala, konačna pH vrijednost (odnosno konačna prezasićenost) je također rasla. Slično ponašanje aditiva prilikom dodatka u taložni sustav kalcijeva karbonata zabilježeno je i u istraživanju djelovanja aditiva poli-L-asparaginske kiseline¹⁹⁶ i fragmenta proteina izoliranog iz zelenog organskog sloja ljuštore mekušca *Haliotis rufescens*¹⁹⁷ na taloženje CaCO_3 . U oba slučaja, njihov uočeni utjecaj na precipitaciju CaCO_3 objašnjen je adsorpcijom aditiva na rastuće kristale CaCO_3 .^{196,197}



Slika 21. Grafički prikaz promjene indukcijuskog vremena (t_{ind}) u ovisnosti o različitim koncentracijama galne kiseline ($0,00 \text{ mmol dm}^{-3} \leq c(\text{Gal}) \leq 0,050 \text{ mmol dm}^{-3}$) dodane u jednostavni sustav početnih koncentracija reaktanata $c_i(\text{Ca}^{2+}) = c_i(\text{CO}_3^{2-}) = 2,5 \text{ mmol dm}^{-3}$, ionske jakosti $I_c = 0,1 \text{ mol dm}^{-3}$ i pH vrijednosti $\text{pH}_0 = 10,42 \pm 0,02$ pri $25 \text{ }^\circ\text{C}$, tijekom spontanog taloženja CaCO_3 .

4.2.1.2. Polimorfizam spontano istaloženog kalcijeva karbonata u jednostavnom sustavu uz dodatak galne kiseline

Mineraloška analiza uzoraka taloga pripremljenih pokusima spontanog taloženja u jednostavnom sustavu provedena je koristeći FT-IR i PXRD analizu. Snimljeni FT-IR spektri uzoraka istaloženih u jednostavnom sustavu bez dodatka galne kiseline (kontrolnom sustav) i uz dodatak različitih koncentracija galne ($0,010 \text{ mmol dm}^{-3} \leq c(\text{Gal}) \leq 0,050 \text{ mmol dm}^{-3}$), prikazani su na slici 22.



Slika 22. a) FT-IR spektri i b) PXRD difraktogrami uzoraka nastalih u kontrolnom sustavu te uz dodatak različitih koncentracija galne kiseline (Gal) i c) promjena masenog udjela istaloženog kalcita uslijed dodatka različitih koncentracija Gal ($0,010 \text{ mmol dm}^{-3} \leq c(\text{Gal}) \leq 0,050 \text{ mmol dm}^{-3}$) u jednostavni taložni sustav početnih koncentracija reaktanata $c_1(\text{Ca}^{2+}) = c_1(\text{CO}_3^{2-}) = 2,5 \text{ mmol dm}^{-3}$, ionske jakosti $I_c = 0,1 \text{ mol dm}^{-3}$ i pH vrijednosti $\text{pH}_0 = 10,42 \pm 0,02$, tijekom pokusa spontanog taloženja CaCO_3 pri $25 \text{ }^\circ\text{C}$, određena PXRD analizom.

Analizom snimljenih FT-IR spektara (slika 22.a) utvrđeno je da su nastale samo dvije čvrste faze CaCO_3 , kalcit i vaterit što potvrđuju karakteristične apsorpcijske vrpce pri 713 cm^{-1} za kalcit i 745 cm^{-1} za vaterit koje odgovaraju ν_4 modu savijanja u ravnini karbonatne skupine. U FT-IR spektru uzorka izoliranog iz kontrolnog sustava, vidljiva je samo karakteristična apsorpcijska vrpca za vaterit pri 745 cm^{-1} što ukazuje na to da je u ovom sustavu istaložio čisti vaterit. U FT-IR spektru uzorka izoliranog iz sustava s najmanjom primijenjenom koncentracijom Gal ($0,010\text{ mmol dm}^{-3}$) opažena je apsorpcijska vrpca vaterita pri 745 cm^{-1} velikog intenziteta, te karakteristična apsorpcijska vrpca za kalcit pri 713 cm^{-1} vrlo slabog intenziteta. FT-IR spektar uzorka izoliranog iz sustava s dodatkom Gal koncentracije $0,015\text{ mmol dm}^{-3}$, sadrži karakteristične apsorpcijske vrpce obje faze iz čega je moguće zaključiti da je u ovom sustavu istaložila smjesa kalcita i vaterita. U preostala tri FT-IR spektra uzorka izoliranih iz sustava s dodatkom galne kiseline koncentracija $0,025\text{ mmol dm}^{-3}$, $0,035\text{ mmol dm}^{-3}$ i $0,050\text{ mmol dm}^{-3}$, moguće je uočiti samo karakterističnu apsorpcijsku vrpcu za kalcit pri 713 cm^{-1} što znači da je u ta dva sustava nastao čisti kalcit.

Na slici 22.b prikazani su difraktogrami izoliranih taloga. Difraktogrami fazno čistih kalcita i vaterita, prikazani su radi usporedbe. Rendgenskom difrakcijom potvrđeni su rezultati dobiveni FT-IR analizom. Naime, difraktogram uzorka izoliranog iz kontrolnog sustava pokazuje samo karakteristične difrakcijske maksimume za vaterit pri $2\theta = 20,93^\circ$; $24,8^\circ$; $27,0^\circ$; $32,7^\circ$; $43,8^\circ$; $49,05^\circ$; $50,0^\circ$ i $55,75^\circ$ koji su u skladu s literaturom (*ICCD powder diffraction files: 33–0268*).^{177,178} Na osnovu tog podatka moguće je zaključiti da je u sustavu istaložio čisti vaterit. U difraktogramu uzorka izoliranog iz sustava s najnižom primijenjenom koncentracijom Gal ($0,010\text{ mmol dm}^{-3}$) dominantni su difrakcijski maksimumi karakteristični za vaterit, ali je moguće i uočiti difrakcijski maksimum pri $29,3^\circ$, koji je najjači difrakcijski maksimum kalcita, što ukazuje na to da je u ovom uzorku osim vaterita nastala i vrlo mala količina kalcita. U difraktogramu uzorka izoliranog iz sustava s dodatkom Gal koncentracije $0,015\text{ mmol dm}^{-3}$ moguće je uočiti difrakcijske maksimume karakteristične za vaterit, ali i za kalcit pri $2\theta = 23,0^\circ$; $29,3^\circ$; $35,9^\circ$; $39,3^\circ$; $43,1^\circ$; $47,4^\circ$; $48,4^\circ$; $56,5^\circ$ i $57,3^\circ$ koji su također u skladu s literaturom (*ICCD powder diffraction files: 33–0268*).^{175,176} Iz navedenog je utvrđeno da je u ovom sustavu istaložila smjesa vaterita i kalcita. U preostala tri difraktograma uzoraka izoliranih iz sustava s dodatkom Gal koncentracija $0,025\text{ mmol dm}^{-3}$, $0,035\text{ mmol dm}^{-3}$ i $0,050\text{ mmol dm}^{-3}$ moguće je uočiti samo karakteristične difrakcijske maksimume za kalcit što znači da je u ova tri sustava nastao čisti kalcit.

Rezultati PXRD su korišteni za semikvantitativnu analizu uzoraka kako je opisano u poglavlju 3.3.3. te je na slici 22.c prikazana promjena masenog udjela kalcita u sintentiziranom talogu uslijed povećanja koncentracije dodane Gal u jednostavni taložni sustav. Moguće je uočiti da je u kontrolnom sustavu nastao čisti vaterit. Međutim, porastom koncentracije dodane Gal povećavao se i maseni udio kalcita u talogu. Pri najnižoj dodanoj koncentraciji galne kiseline 0,010 mmol dm⁻³, sastav nastalog taloga bio je 85,67 % vaterita i 14,33 % kalcita. Daljnjim porastom koncentracije na 0,015 mmol dm⁻³ udio kalcita je narastao na 55,67 %, dok je udio vaterita bio 44,33 %, a potom je pri koncentraciji $c(\text{Gal}) \geq 0,025$ mmol dm⁻³ nastao čisti kalcit. Dobiveni rezultati ukazuju na to da dodatak Gal u jednostavni taložni sustav uzrokuje značajne promjene u sastavu taloga pri čemu je s porastom koncentracije galne kiseline došlo do promocije taloženja kalcita. Takav trend može se objasniti snažnijim inhibicijskim djelovanjem galne kiseline na taloženje vaterita u odnosu na kalcit, što u konačnici dovodi do povećanog udjela kalcita u istaloženoj krutoj fazi.

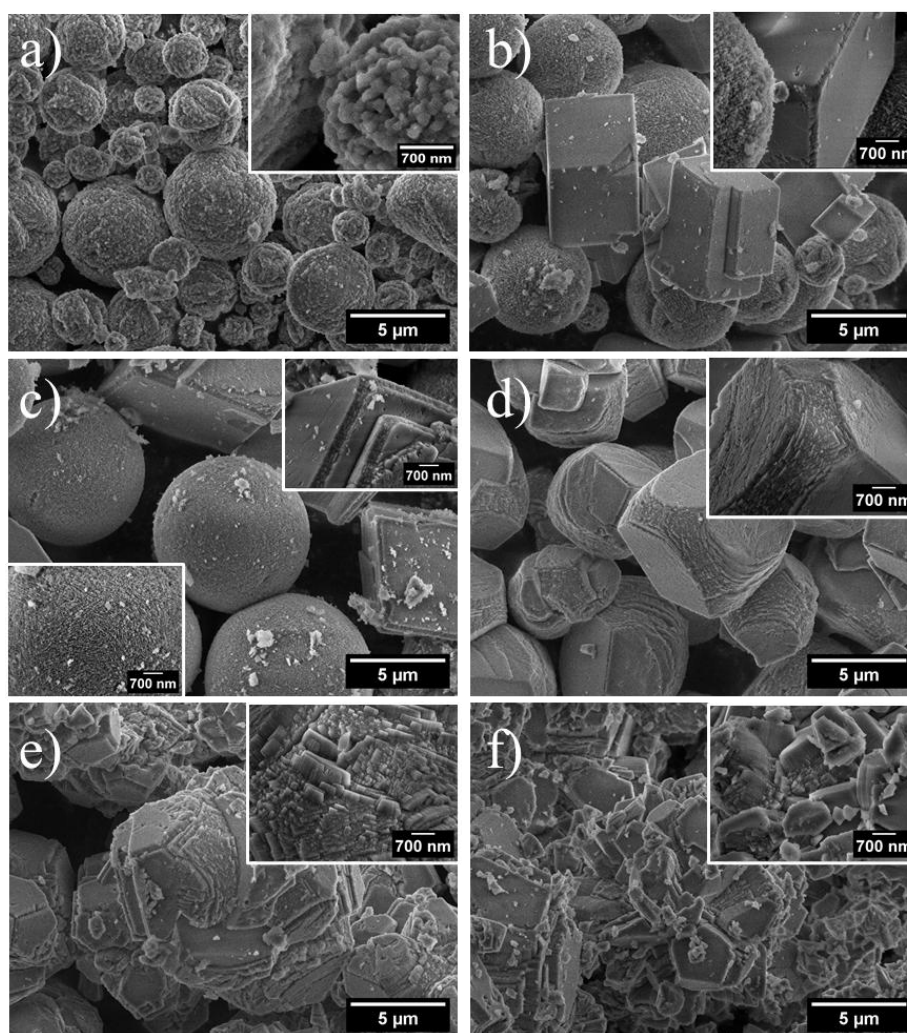
Sličan koncentracijski ovisan učinak zabilježen je i u sustavima s dodatkom L – aparaginske kiseline (Asp), gdje pri višim koncentracijama dolazi do porasta udjela kalcita, odnosno do taloženja gotovo isključivo kalcita.⁴⁵ U oba slučaja (i Gal i Asp) ključnu ulogu imaju karboksilatne skupine (deprotonirane, negativno nabijene karboksilne skupine pri danim eksperimentalnim uvjetima), koje omogućavaju snažnu interakciju s Ca²⁺ ionima na površini kristala. Takva interakcija rezultira selektivnom adsorpcijom aditiva na aktivna mjesta rasta, pri čemu je učinkovitije inhibirana nukleacija i / ili rast metastabilnog vaterita, dok je rast kalcita relativno manje inhibiran.³⁸

Slični rezultati zabilježeni su i u slučaju dodatka limunske kiseline. U provedenom istraživanju ispitan je utjecaj limunske kiseline na taloženje vaterita te je uočen sporiji rast kristala čak i pri nižim koncentracijama dodanog aditiva ($c = 0,0001$ mmol dm⁻³).¹⁹⁸ Povećanje koncentracije limunske kiseline ($c = 0,1$ mmol dm⁻³) u taložnom sustavu uzrokovalo je značajnu inhibiciju rasta vaterita. Naime, FT-IR analizom i mikroskopskim promatranjem potvrđen je nastanak taloga koji se pretežno sastojao od kalcita u sustavu u kojem bez dodatka limunske kiseline nastaje vaterit. Osim toga, zeta-potencijal vaterita nastalog u prisutnosti limunske kiseline bio je manje pozitivan u odnosu na vaterit nastao u kontrolnom sustavu što ukazuje na njezinu adsorpciju na površinska, pozitivno nabijena mjesta kristala vaterita. Pretpostavlja se da je takav efekt posljedica elektrostatske privlačnosti između karboksilatnih skupina citrata i površinskih Ca²⁺ iona. Drugi, vjerojatni mehanizam vezanja je putem stvaranja Ca-citrat

kompleksa, obzirom da je u otopini za limunsku kiselinu karakteristično kompleksiranje s dvovalentnim kationima, uključujući Ca^{2+} ione.¹⁹⁸ Takav podatak je u skladu s istraživanjem provedenim kroz ovu disertaciju, a koji je opisan u poglavlju 4.1. gdje smo uočili da dolazi do kompleksiranja između Ca^{2+} iona i galne kiseline. Adsorpcija citrata na pozitivno nabijena mjesta vezanja na površini vaterita predstavlja jedan od mogućih mehanizama kojima se modificira rast kristala u smjeru formiranja kalcita. Međutim, takav učinak nije isključivo rezultat adsorpcije na površinu. Naime, pokazano je da prisutnost organskih molekula može značajno utjecati na elektrokinetička svojstva čestica, odnosno smanjiti pozitivni naboj površine vaterita, što dovodi do promjene koloidne stabilnosti sustava i može potaknuti transformaciju metastabilnog vaterita u termodinamički stabilniji kalcit.¹⁹⁸ U tom kontekstu, promjena polimorfnog sastava sastava taloga može biti posljedica kombiniranog djelovanja adsorpcije, kompleksiranja i promjene elektrokinetičkih svojstava čestica. Upravo takav efekt je uočen i prilikom dodatka galne kiseline u taložni sustav CaCO_3 , što je grafički prikazno na slici 22.c Uslijed povećanja dodane koncentracije galne kiseline u taložni sustav CaCO_3 dolazi do povećanja masenog udjela kalcita u talogu. Međutim, za detaljnije objašnjenje uočenog efekta galne kiseline na polimorfni sastava taloga potrebno je provesti i pokuse rasta kristala na kristalnom sjemenu, što je u nastavku ovog rada i napravljeno (podpoglavlje 4.2.1.4.) .

4.2.1.3. Morfologija spontano istaloženog kalcijeva karbonata u jednostavnom sustavu uz dodatak galne kiseline

Primjenom pretražne elektronske mikroskopije određen je utjecaj Gal na morfologiju spontano istaloženog CaCO_3 . Pretražni elektronski mikrografi uzoraka izoliranih iz jednostavnog taložnog sustava, bez i s dodatkom galne kiseline različitih koncentracija ($0,010 \text{ mmol dm}^{-3} \leq c(\text{Gal}) \leq 0,050 \text{ mmol dm}^{-3}$) prikazani su na slici 23. Prema rezultatima IR i PXRD analize u kontrolnom sustavu je nastao čisti vaterit. Na slici 23.a koja prikazuje čestice snimljene u kontrolnom sustavu moguće je uočiti da su u pitanju relativno pravilne sfera s hrapavom površinom što jest najčešće zabilježena morfologija vaterita.¹³ Kako je ranije utvrđeno¹³ prikazani sferuliti vaterita predstavljaju agregate primarnih nanokristala veličine u rasponu od 25 do 35 nm.



Slika 23. SEM mikrografije spontano istaloženih kristala kalcita i vaterita pri 25 °C, u jednostavnom sustavu početnih koncentracija reaktanata $c_i(\text{Ca}^{2+}) = c_i(\text{CO}_3^{2-}) = 2,5 \text{ mmol dm}^{-3}$ ionske jakosti $I_c = 0,1 \text{ mol dm}^{-3}$ i pH vrijednosti $\text{pH}_0 = 10,42 \pm 0,02$, uz dodatak različitih koncentracija galne kiseline: a) kontrolni sustav, b) $c(\text{Gal}) = 0,010 \text{ mmol dm}^{-3}$, c) $c(\text{Gal}) = 0,015 \text{ mmol dm}^{-3}$, d) $c(\text{Gal}) = 0,025 \text{ mmol dm}^{-3}$, e) $c(\text{Gal}) = 0,035 \text{ mmol dm}^{-3}$ i f) $c(\text{Gal}) = 0,050 \text{ mmol dm}^{-3}$.

Prisutnost galne kiseline u jednostavnom taložnom sustavu utjecala je na hrapavost sferulita, oblikujući ih u relativno glatke sfere. S obzirom na to da galna kiselina u zadanim eksperimentalnim uvjetima ima dvije deprotonirane, pa time i negativno nabijene skupine (jednu karboksilnu i jednu hidroksilnu) njene efekte na morfologiju moguće je usporediti s djelovanjem kiselih poliaminokiselina na morfologiju vaterita. Naime, takvo zaglađivanje

površine vateritnih sferulita zabilježeno je i u slučaju čestica vaterita istaloženih u prisutnosti poli(amino)kiselina (poli-L-asparaginske (pAsp) i poli-L-glutaminske kiseline (pGlu)) koje su također pri oko pH = 10 bogate deprotoniranim karboksilnim skupinama. Taj učinak objašnjava se adsorpcijom navedenih molekula na površine rastućih primarnih nanokristala. Time se usporava njihov rast i agregacija, što rezultira formiranjem manjih i ujednačenijih primarnih čestica te, u konačnici, dovodi do nastanka sferulita s glađom i kompaktnijom površinom.^{92,196} Važno je istaknuti da takav učinak nije opažen u slučaju jednostavnih aminokiselina. Naime, u literaturi je pokazano da male molekule poput glicina, alanina i asparaginske kiseline, unatoč prisutnosti negativno nabijenih karboksilnih skupina, ne uzrokuju značajne promjene morfologije vaterita, koji zadržava karakterističnu sferulitnu strukturu s izraženom hrapavom površinom. Razlika u djelovanju rezultat je višestruke adsorpcije poliaminokiselina, koja omogućuje učinkovitiju interakciju s površinom kristala i posljedičnu modifikaciju rasta, što je u skladu s opaženim učinkom Gal u ovom radu.⁴⁵

Iako značajna, promjena morfologije vaterita bila je manje izražena u usporedbi s promjenom morfologije kalcita. Kristali kalcita u njihovom karakterističnom romboedarskom obliku (slika 23.b) uočeni su pri nižim koncentracijama galne kiseline ($c(\text{Gal}) = 0,010 \text{ mmol dm}^{-3}$) dodane u sustav. Povećanje koncentracije aditiva na $c(\text{Gal}) = 0,025 \text{ mmol dm}^{-3}$ rezultiralo je formiranjem kristala kalcita sa zakrivljenim rubovima i pojavom novih kristalnih ploha, koje nisu prisutne u uobičajenoj romboedarskoj morfologiji s dominantnim stabilnim $\{104\}$ plohami (slika 23.d). Vrhovi romboedara postaju zaobljeniji zbog čega se pri najvišoj koncentraciji dodanog aditiva oblik romboedara teško prepoznaje. Te morfološke promjene povezane su s adsorpcijom galne kiseline na bridove stuba rastućih kristala, pri čemu dolazi do inhibicije lokalnog rasta i pojave novih kristalnih ploha. S obzirom na negativno nabijene karboksilne skupine, adsorpcija se odvija dominantno putem karboksilatnih skupina koje stupaju u interakciju s izloženim kalcijevim ionima na površinama kristala. Takvo međudjelovanje posljedica je njihovog izraženog afiniteta prema Ca^{2+} ionima i mogućnosti stvaranja stabilnih koordinacijskih veza na aktivnim mjestima rasta, poput bridova i stuba na površini kristala. Navedena interakcija je znatno jača i usporedbi s interakcijama fenolnih hidroksilnih skupina koje se uglavnom ostvaruju putem slabijih vodikovih veza ili elektrostatskih interakcija. Osim kemijske prirode funkcionalnih skupina, važnu ulogu ima i njihova prostorna raspodjela unutar molekule, koja omogućuje učinkovitiju adsorpciju i blokiranje aktivnih mjesta rasta kristala. Iako se mogu uključiti i fenolne hidroksilne skupine

njihov doprinos adsorpciji je sekundaran u odnosu na karboksilatne skupine.^{199–201} Sličan učinak na morfologiju kalcita koji uključuje stvaranje nestabilnih, visokoenergetskih {001} ploha umjesto stabilnih {104} ploha, zabilježen je kao posljedica djelovanja nabijenih polielektrolita koji u svojoj strukturi sadrže benzenski prsten (npr. polistirensulfonat), kao i u slučaju djelovanja aminokiseline tirozina koja također kao i galna kiselina u svojoj strukturi ima i benzenski prsten, hidroksilnu i karboksilnu skupinu.^{45,201,202}

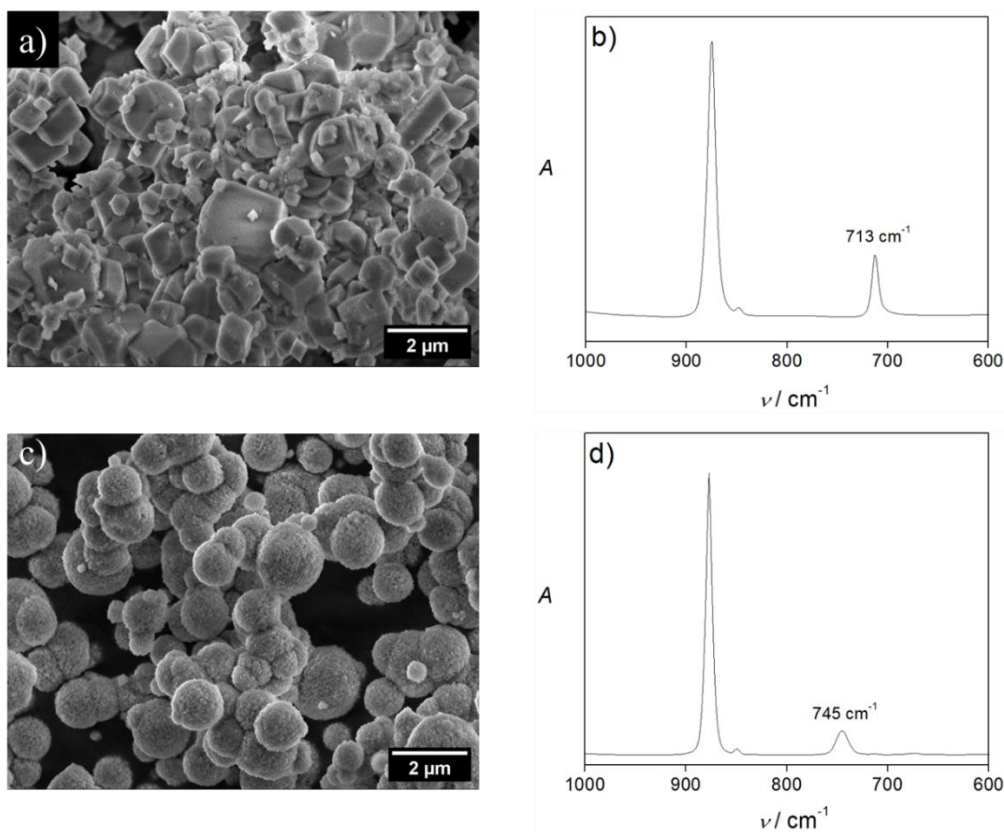
Kako bi se dublje razumjeli mehanizmi koji stoje iza promjene polimorfnog sastava taloga uslijed dodatka Gal u sustav spontanog taloženja CaCO_3 , provedeni su dodatni eksperimenti rasta kristala na kristalnom sjemenu kalcita odnosno vaterita. Naime, rezultati spontanog taloženja pokazali su da porast koncentracije dodane galne kiseline dovodi do postupnog smanjenja udjela vaterita i porasta udjela kalcita, sve do formiranja taloga u kojem je nastao isključivo kalcit. S ciljem razjašnjavanja ovog fenomena, posebno s obzirom na moguće selektivno djelovanje Gal na rast pojedinih polimorfa, istražen je rast CaCO_3 kristala na kristalnom sjemenu kalcita i vaterita, a u prisutnosti Gal. Takvim pristupom omogućeno je promatranje specifičnih učinaka Gal na rast svakog polimorfa zasebno, što može doprinijeti boljem razumijevanju uloge ovog aditiva u kontroli polimorfnog sastava tijekom taloženja.¹³

4.2.1.4. Rast kristala kalcita ili vaterita na kristalnom sjemenu kalcita ili vaterita u jednostavnom sustavu uz dodatak galne kiseline

Kako bi se istražilo djelovanje Gal na rasta kristala vaterita i kalcita, Gal je dodavana u jednostavni taložni sustav u rasponu koncentracija $0,015 \text{ mmol dm}^{-3} \leq c(\text{Gal}) \leq 0,100 \text{ mmol dm}^{-3}$. Početna prezasićenost sustava izražena kao relativna prezasićenost u odnosu na kalcit iznosila je $(S_K - 1) = 7,7$, a u odnosu na vaterit $(S_V - 1) = 3,5$. Proces rasta kristala iniciran je, kako u kontrolnom sustavu tako i u sustavima uz dodatak različitih koncentracija galne kiseline, inokulacijom kristalnog sjemena kalcita ili vaterita u taložni sustav. Pri tom je u svim eksperimentima korištena ista serija prethodno pripremljenog kristalnog sjemena kalcita i vaterita. Time je izbjegnuta moguća pogreška uzrokovana minimalnim razlikama u fizikalno – kemijskim svojstvima krute faze inokulirane u sustav. Masena koncentracija kristalnog sjemena upotrijebljenog za inokulaciju prezasićene otopine bila je u slučaju kalcita $\gamma = 0,250 \text{ g dm}^{-3}$ dok je u slučaju vaterita bila $\gamma = 0,625 \text{ g dm}^{-3}$. Različite masene koncentracije kristalnog sjemena vaterita u odnosu na kalcit korištene kako bi se tijekom pokusa kristalnog rasta osigurali uvjeti u kojima neće doći do neželjene spontane nukleacije u volumenu otopine. U tim

uvjetima sav rast odvija se isključivo na dodanom kristalnom sjemenu. Kako bi se postigli takvi uvjeti, prethodno su provedena preliminarna ispitivanja (prikazana u dodacima na slici D1.a i slici D1.b), na temelju kojih su odabrane upravo ove koncentracije kristalnog sjemena.

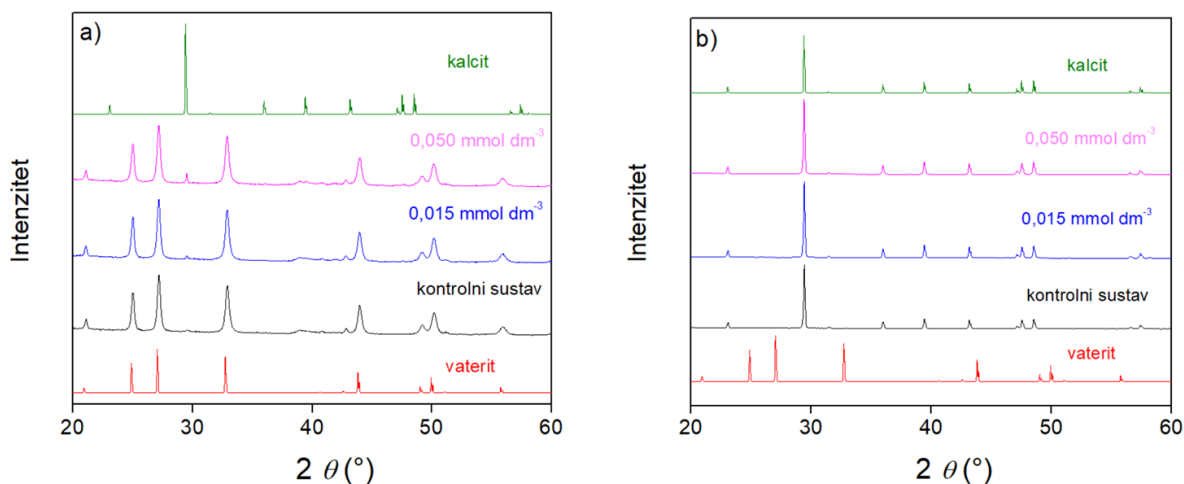
Slika 24. prikazuje pretražne elektronske mikrografije kristalnih sjemena kalcita i vaterita korištenih za inokulaciju prezasićenih otopina kalcijeva karbonata te odgovarajuće infracrvene spektre analiziranih kristalnih sjemena kalcita i vaterita. FT-IR spektri kristalnog sjemena kalcita (slika 24.b) i vaterita (slika 24.d) su potvrdili prisutnost samo jedne čvrste faze u svakom od korištenih kristalnih sjemena, pri čemu su u području ν_4 vibracijskog moda (savijanja u ravnini) karbonatne skupine zabilježene isključivo karakteristične apsorpcijske vrpce kalcita na 713 cm^{-1} (kristalno sjeme kalcita) te vaterita na 745 cm^{-1} (kristalno sjeme vaterita), što potvrđuje čistoću(kvalitetu)kristalnih sjemena u ovom dijelu istraživanja.



Slika 24. SEM mikrografije kristalnog sjemena a) kalcita i c) vaterita korištenih za inokulaciju prezasićene CaCO_3 otopine u jednostavnom sustavu za pokuse rasta kristala te FT-IR spektri kristalnog sjemena b) kalcita i d) vaterita s naznačenim apsorpcijskim vrpcoma karakterističnim za pojedini polimorf .

Na snimljenim pretražnim elektronskim mikrografijama moguće je uočiti da su kristali kalcita (slika 24.a) romboedarskog oblika, što je najčešća morfologija kristala kalcita,²⁰³ dok je vaterita (slika 24.c) sferičnog oblika, kao i u pokusima spontanog taloženja (poglavlje 4.2.1.3.). Sferuliti su karakteristična morfologija vaterita te se radi o relativno pravilnim sferama hrapave površine koje predstavljaju agregate primarnih nanokristala veličine u rasponu od 25 do 35 nm¹³. Specifična površina kristalnog sjemena kalcita iznosila je 3,019 m² g⁻¹, a vaterita 10,244 m² g⁻¹.

Budući da je u ovom dijelu istraživanja riječ o sustavima rasta kristala na kristalnom sjemenu kalcita ili vaterita, FT-IR i PXRD analiza su provedene na reprezentativnim uzorcima, kako bi se provjerilo dolazi li do eventualne promjene faznog sastava i ako da u kojoj mjeri. Na slici 25. prikazani su PXRD difraktogrami uzoraka dobivenih tijekom pokusa rasta kristala na kristalnom sjemenu vaterita (slika 25.a) i kalcita (slika 25.b) u jednostavnom sustavu bez i uz dodatak galne kiseline. Radi veće jasnoće i usporedivosti kristalografskih podataka na obje slike dodani su referentni difraktogrami kalcita (zeleno linija)^{175,176} i vaterita (crvena linija).^{177,178} Analizirani uzorci dobiveni tijekom rasta kristala na kristalnom sjemenu kalcita pokazali su faznu čistoću (slika 25.b) tj. u svim uzorcima identificiran je isključivo kalcit, dok je u uzorcima dobivenim tijekom rasta kristala na kristalnom sjemenu vaterita zabilježena prisutnost kalcita (slika 25.a). Metodom Rietveldova utočnjavanja PXRD difraktograma određen je udio kalcita u ovim uzorcima vaterita te je utvrđeno da je maseni udio kalcita pri najvišoj primijenjenoj koncentraciji Gal (0,050 mmol dm⁻³) iznosio 3,5 %. Takav rezultat nije neočekivan, s obzirom na to da je vaterit metastabilna faza CaCO₃ te u vodenoj otopini relativno brzo transformira u stabilnu fazu, odnosno kalcit pa stoga kristalno sjeme vaterita može sadržavati male količine kalcita. Navedena količina kalcita smatra se zanemarivom u kontekstu kinetičkih analiza s obzirom na to da vaterit čini dominantnu fazu i ima znatno veću specifičnu površinu te se rast odvija pretežito na njegovim kristalnim plohama. Stoga se svi kinetički podaci, uključujući one vezane uz mehanizam rasta i adsorpcijsku djelotvornost aditiva, mogu opravdano pripisati vateritu kao glavnoj nastaloj fazi. Takav pristup prihvaćen je i u literaturi, gdje se male količine neželjene faze (najčešće ≤ 5 %) ne smatraju relevantnima za kinetičku analizu dominantne faze kristalnog rasta.^{204–206}

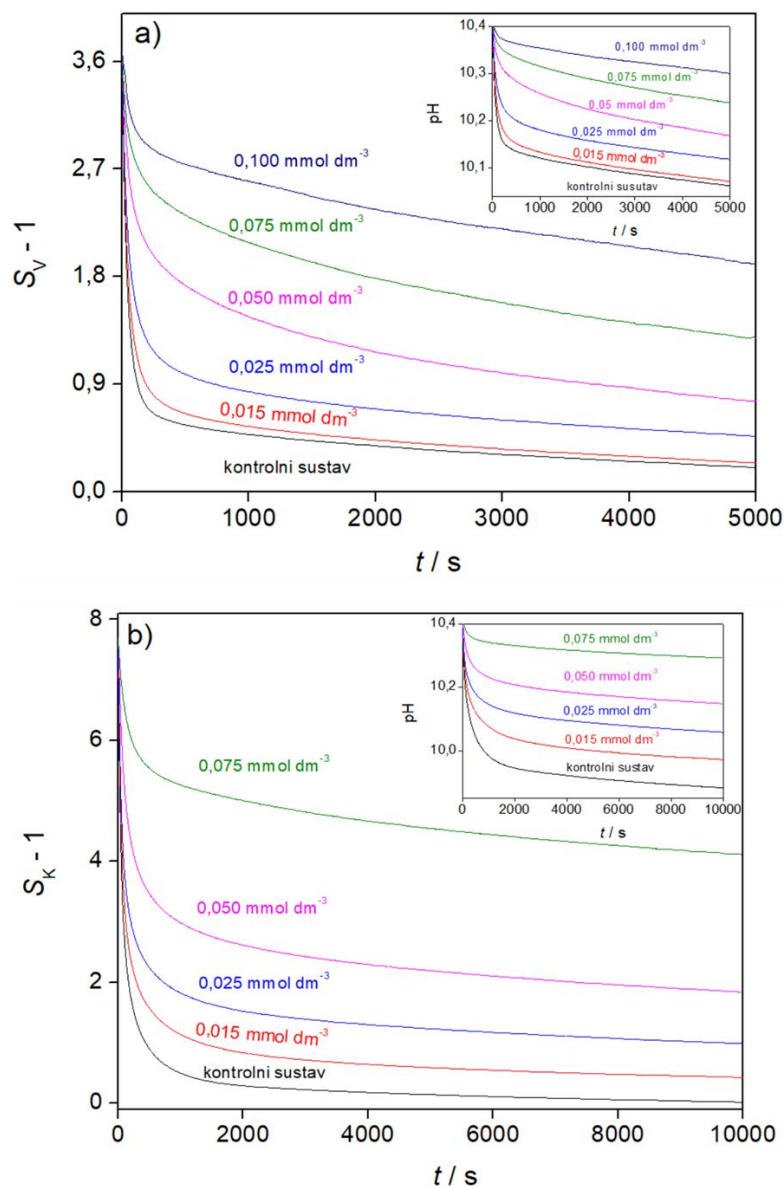


Slika 25. PXRD difraktogrami istaloženih uzoraka na kristalnom sjemenu a) vaterita i b) kalcita, bez i uz dodatak različitih koncentracija Gal ($0,015 \text{ mmol dm}^{-3}$, $0,050 \text{ mmol dm}^{-3}$) u jednostavnom taložnom sustavu početnih koncentracija reaktanata $c_i(\text{Ca}^{2+}) = c_i(\text{CO}_3^{2-}) = 2,5 \text{ mmol dm}^{-3}$, ionske jakosti $I_c = 0,1 \text{ mol dm}^{-3}$ i pH vrijednosti $\text{pH}_0 = 10,42 \pm 0,01$ tijekom rasta kristala kalcita i vaterita pri $25 \text{ }^\circ\text{C}$. Masene koncentracije kristalnih sjemena su iznosile: $\gamma(\text{vaterit}) = 0,625 \text{ g dm}^{-3}$ i $\gamma(\text{kalcit}) = 0,250 \text{ g dm}^{-3}$. Prikazani difraktogrami analiziranih uzoraka uspoređeni su s referentnim difraktogramima kalcita (zelena linija)^{175,176} i vaterita (crvena linija).^{177,178}

Na slici 26. prikazane su krivulje promjene prezasićenosti taložnog sustava s obzirom na kalcit i vaterit s vremenom u ovisnosti o koncentraciji galne kiseline ($c(\text{Gal}) = 0 - 0,1 \text{ mmol dm}^{-3}$) u prisutnosti odgovarajućeg kristalnog sjemena (uz napomenu da kod kalcita nije prikazana krivulja pri $c(\text{Gal}) = 0,1 \text{ mmol dm}^{-3}$ jer je učinkovita inhibicija zabilježena pri nižim koncentracijam Gal). Umetci prikazuju eksperimentalno određene krivulje promjene pH u ovisnosti o vremenu. U svim slučajevima uočava se nagli pad relativne prezasićenosti neposredno nakon dodavanja kristalnog sjemena, što ukazuje na to da je u zadanim eksperimentalnim uvjetima odmah započeo rast kristala vaterita (slika 26.a) ili kalcita (slika 26.b). Također, vidljivo je da se s porastom koncentracije Gal nagib krivulja napredovanja reakcije u slučaju oba polimorfa postaje blaži što ukazuje na postupno smanjenje brzine rasta kristala tj. na inhibicijski efekt galne kiseline. Usporedni pokusi spontanog taloženja CaCO_3 u jednostavnom sustavu (prikazani u poglavlju 4.2.1.1.), provedeni pri jednakim eksperimentalnim uvjetima pokazali su da induksijsko vrijeme u kontrolnom sustavu iznosi

145 s. Budući da je kristalno sjeme (kalcita ili vaterita), u eksperimentima rasta kristala, dodano 30 s nakon miješanja reaktantnih otopina, odnosno znatno prije isteka indukcijskog vremena, te da je tek po dodatku kristalnog sjemena došlo do značajnog pada prezasićenosti može se zaključiti da prije njegovog dodavanja nije došlo do spontanog taloženja u volumenu otopine. Zabilježen pad prezasićenosti, neposredno nakon dodatka kristalnog sjemena, upućuje na početak rasta na dodanoj kristalnoj površini. Monotoni tijek potvrđuje da nije došlo do nukelacije u volumenu otopine tijekom eksperimenta. Takav eksperimentalni pristup omogućuje pouzdanu kinetičku analizu rasta na kristalnom sjemenu, što je ključno za pravilnu interpretaciju mehanizama rasta.

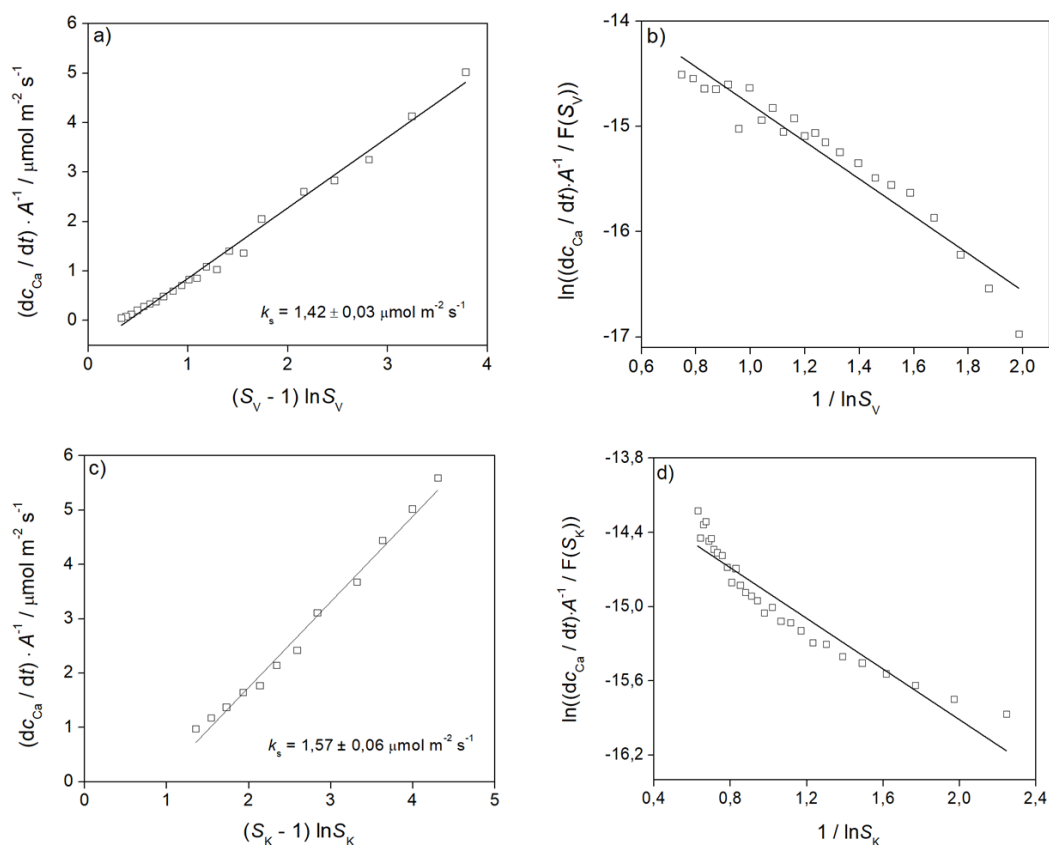
Osim uočene inhibicije rasta kristala oba polimorfa (i kalcita i vaterita), a što se manifestira smanjenjem nagiba krivulje napredovanja reakcije s porastom koncentracije dodane Gal, može se uočiti i da je dodatak Gal uzrokovao prekid taloženja odnosno rast kristala pri različitim prezasićenostima. Također, pri većim koncentracijama Gal prezasićenost pri kojoj je dolazilo do prekida rasta bila je također veća, s obzirom na to da je s porastom koncentracije Gal bilo moguće vezanje veće količine Gal na površinu rastućeg kristala. Takav prekid rasta kristala pri određenim kritičnim prezasićenostima, poznat kao „mrtva zona” (eng. *dead zone*),⁹⁶ zabilježen je već pri najnižoj primijenjenoj koncentraciji Gal u sustavu rasta na kalcitu ($c = 0,015 \text{ mmol dm}^{-3}$) kao i u sustavu rasta na vateritu pri $c(\text{Gal}) = 0,025 \text{ mmol dm}^{-3}$). Prema modelu kojeg su predložili Cabrera i Vermilyea o interakcijama između rastućeg kristala i aditiva, pojava „mrtve zone“ i prekid rasta kristala u otopini koja je još uvijek prezasićena u odnosu na određenu kristalnu fazu tumači se adsorpcijom aditiva (u ovom slučaju Gal) na površine kristala CaCO_3 .¹⁶² Slična pojava zabilježena je prilikom istraživanja djelovanja poli-L-asparaginske kiseline na taloženje kalcijeva karbonata^{45,196} kao i u istraživanju djelovanja aditiva derivata salicilne kiseline (N-Sal-Asp, N-Sal-Glu^{42,207}) te etidronske i tartaratne kiseline na taloženje CaCO_3 što potvrđuje da određeni aditivi mogu značajno modulirati rast kristala stvaranjem kinetičkih barijera na kristalnim plohama.^{42,95,207} Više o pojavi „mrtve zone“ bit će rečeno dodatno u nastavku.



Slika 26. Krivulje promjene relativne prezasićenosti kalcita ($S_k - 1$) i vaterita (ili $S_v - 1$) u ovisnosti o vremenu, zabilježene tijekom procesa taloženja CaCO_3 uz dodatak kristalnog sjemena a) vaterita i b) kalcita pri 25 °C u jednostavnom sustavu, početnih koncentracija reaktanata $c_i(\text{Ca}^{2+}) = c_i(\text{CO}_3^{2-}) = 2,5 \text{ mmol dm}^{-3}$, ionske jakosti $I_c = 0,1 \text{ mol dm}^{-3}$ i pH vrijednosti $\text{pH}_0 = 10,42 \pm 0,02$, u kontrolnom sustavu te uz dodatak različitih koncentracija Gal ($0,010 \text{ mmol dm}^{-3} \leq c(\text{Gal}) \leq 0,100 \text{ mmol dm}^{-3}$). Masene koncentracije kristalnih sjemena su iznosile: $\gamma(\text{vaterit}) = 0,625 \text{ g dm}^{-3}$ i $\gamma(\text{kalcit}) = 0,250 \text{ g dm}^{-3}$. Umetci prikazuju izvorno zabilježene krivulje promjene pH u ovisnosti o vremenu.

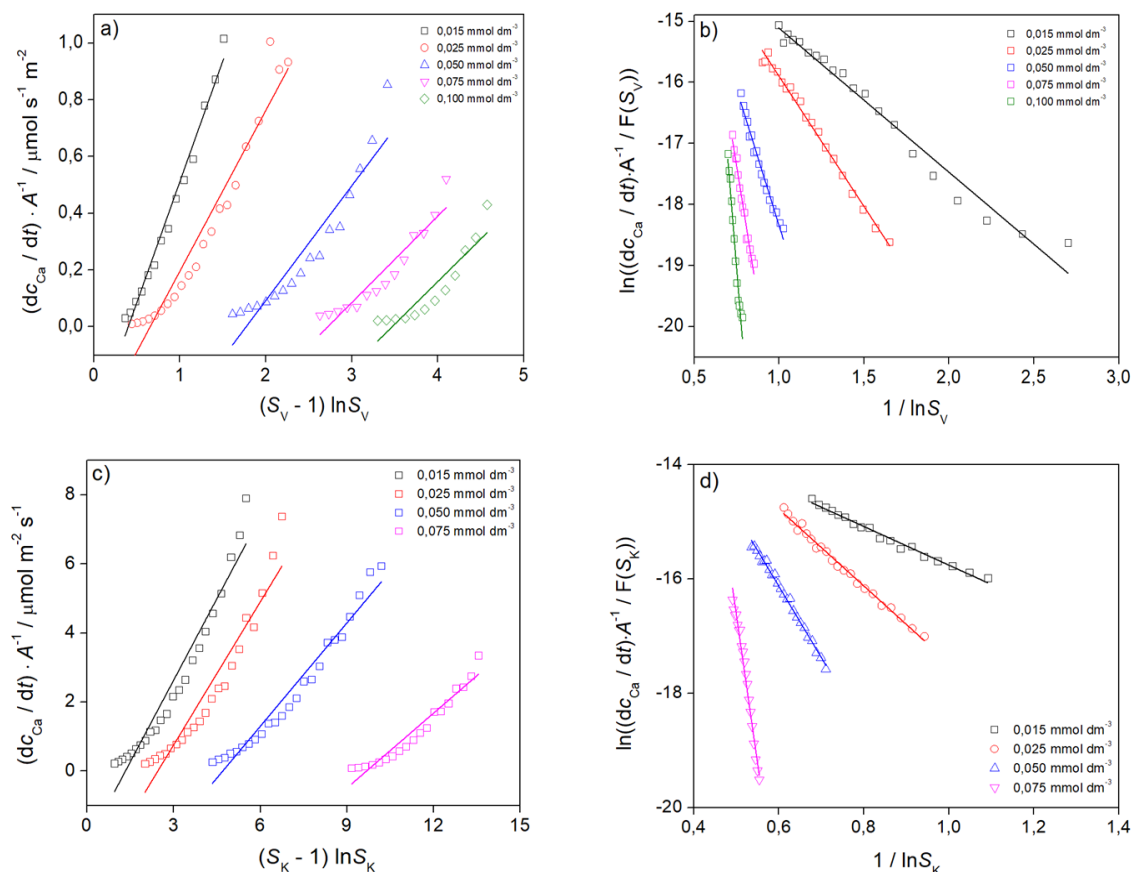
Uspoređujući kinetike i mehanizme rasta teško topljivih ionskih soli, kakva je upravo CaCO_3 , pronađeno je da velika većina njih raste nekim površinskim mehanizmom te je najčešće upravo proces ugradnje aktivnih jedinica rasta u kristalnu rešetku onaj koji određuje ukupnu brzinu rasta kristala.^{147,208} Ovisno o načinu i mjestu ugradnje razlikujemo spiralni mehanizam rasta kristala (ugradnja aktivnih jedinica rasta u spiralnu dislokaciju je proces koji određuje brzinu rasta) te mononukelarni ili polinukelarni mehanizam (površinska nukelacija određuje brzinu rasta). Kako bi se odredio dominantni mehanizam koji određuje brzinu rast kristala navedenih polimorfa te utvrdilo dolazi li do promjene mehanizma uslijed dodatka Gal u ispitivane sustave, provedena su grafička testiranja slaganja eksperimentalnih podataka s paraboličkim i eksponencijalnim zakonom rasta kristala.^{95,149,150} Parabolički zakon rasta kristala (jednadžba (114)) opisuje spiralni mehanizam rasta kristala dok eksponencijalni zakon (jednadžba (115)) opisuje polinukelarni mehanizam rasta kristala koji je uvjetovan površinskom nukelacijom (polinukelarni mehanizam se događa pri relativno visokim prezasićenostima kao što i jest slučaj u proučavanim sustavima u ovom radu). Prilikom testiranja, brzina rasta kristala kalcita i vaterita, $R = (dc_{\text{Ca}} / dt) \cdot A^{-1}$, je prikazana kao funkcija relativne prezasićenosti ($S - 1$). Površina (A) je definirana jednadžbom (113); površina je u računu normirana po volumenu otopine/sustava. Slaganje dobivenih rezultata s paraboličkim i eksponencijalnim zakonom rasta prikazano je na slici 27. (rasta kristala vaterita i kalcita u kontrolnim sustavima. Slaganje eksperimentalnih podataka s paraboličkim zakonom (slike 27.a i 27.c) uz istovremeno odstupanje od eksponencijalnog zakona (slike 27.b i 27.d), ukazuje na to da kristali vaterita i kalcita u kontrolnim sustavima dominantno rastu spiralnim mehanizmom. Za oba polimorfa kalcijeva karbonata spiralni mehanizam rasta kristala već je zabilježen u literaturi, što potvrđuje da je ugradnja konstitucijskih iona u aktivna mjesta na spiralnoj dislokaciji očekivani način rasta u sustavima bez dodatka aditiva.^{11,12,42,196,209–211} Koristeći nagib pravca dobivene linearne ovisnosti, određena je vrijednost konstante brzine rasta kristala vaterita, $k_s = 1,42 \pm 0,03 \mu\text{mol m}^{-2} \text{s}^{-1}$ i kalcita $k_s = 1,57 \pm 0,06 \mu\text{mol m}^{-2} \text{s}^{-1}$. Dobivene vrijednosti konstanti brzine rasta kristala usporedive su s vrijednostima zabilježenim u literaturi za kalcit i vaterit, koje su unutar istog reda veličine.^{11,196,211} Ipak, određena odstupanja su očekivana s obzirom na razlike u eksperimentalnim uvjetima, ponajprije u vrijednosti prezasićenosti, pH i temperature, kao i u načinu određivanja brzine rasta i procjene specifične površine kristalnog sjemena. Također razlike mogu proizaći iz različite morfologije

i stupnja agregacije čestica, osobito u slučaju vaterita, za koji je karakteristična sferulitna morfologija i hrapava površina.



Slika 27. Grafičko testiranje paraboličkog a) i c) te eksponencijalnog zakona b) i d) rasta kristala vaterita a), b) i kalcita c), d) pri 25 °C u kontrolnim taložnim sustavima početnih koncentracija reaktanata c_i (Ca^{2+}) = $c_i(\text{CO}_3^{2-})$ = 2,5 mmol dm⁻³, ionske jakosti I_c = 0,1 mol dm⁻³ i pH vrijednosti pH_0 = 10,42 ± 0,02. Masene koncentracije kristalnih sjemena su iznosile: γ (vaterit) = 0,625 g dm⁻³ i γ (kalcit) = 0,250 g dm⁻³.

Nakon što je testiranjem utvrđeno da se rast kristala oba polimorfa u kontrolnom sustavu odvija spiralnim mehanizmom, isto je provedeno i za sustave koji su sadržavali različite koncentracije galne kiseline ($0,015 \text{ mmol dm}^{-3} \leq c(\text{Gal}) \leq 0,100 \text{ mmol dm}^{-3}$) pri 25 °C. Na slici 28. prikazano je grafičko testiranje paraboličkog zakona rasta vaterita i kalcita te eksponencijalnog zakona rasta kristala vaterita i kalcita u sustavima s različitim početnim koncentracijama dodane galne kiseline.



Slika 28. Grafičko testiranje paraboličkog zakona rasta kristala a) vaterita i c) kalcita te eksponencijalnog zakona rasta kristala b) vaterita i d) kalcita u jednostavnom sustavu početnih koncentracija reaktanata c_i (Ca^{2+}) = $c_i(\text{CO}_3^{2-})$ = $2,5 \text{ mmol dm}^{-3}$ pri $25 \text{ }^\circ\text{C}$, ionske jakosti $I_c = 0,1 \text{ mol dm}^{-3}$ i pH vrijednosti $\text{pH}_0 = 10,42 \pm 0,02$, uz dodatak galne kiseline različitih početnih koncentracija ($0,015 \text{ mmol dm}^{-3} \leq c(\text{Gal}) \leq 0,100 \text{ mmol dm}^{-3}$). Masene koncentracije kristalnih sjemena su iznosile: γ (vaterit) = $0,625 \text{ g dm}^{-3}$ i γ (kalcit) = $0,250 \text{ g dm}^{-3}$.

Moguće je uočiti da je za sustav s kristalnim sjemenom kalcita dobro slaganje dobivenih rezultata s modelom zabilježeno samo u slučaju eksponencijalne zakonitosti rasta kristala, što upućuje na to da je u cijelom ispitivanom koncentracijskom području Gal brzina rasta kristala kalcita određene površinskom nukleacijom, odnosno da se rast odvija prema polinuklearnom mehanizmu. S obzirom na to da se u kontrolnim sustavima rast kristala odvijao spiralnim mehanizmom, rezultati testiranja jasno ukazuju da je uslijed dodatka Gal u taložni sustav, došlo do promjene mehanizma rasta kristala iz spiralnog u polinuklearni. U sustavu s kristalnim sjemenom vaterita pri najnižoj primijenjenoj koncentraciji galne kiseline ($0,015 \text{ mmol dm}^{-3}$),

dobra slaganje određeno je u slučaju paraboličke zakonitosti, što upućuje na to da se rast još uvijek odvija spiralnim mehanizmom, kao i u kontrolnom sustavu bez aditiva. Međutim, s porastom koncentracije Gal, pri svim preostalim istraženim koncentracijama Gal, uočeno je dobro slaganje rezultata s eksponencijalnom zakonitosti rasta kristala, što ukazuje na promjenu mehanizma rasta odnosno na promjenu u polinuklearni mehanizam rasta u kojem je površinska nukleacija proces koji određuje brzinu kristalnog rasta). Zadržavanje spiralnog mehanizma pri najnižoj primijenjenoj koncentraciji Gal u sustavu s vateritom ne iznenađuju jer najvjerojatnije proizlazi iz razlike u masi i specifičnoj površini kristalnih sjemena korištenih u eksperimentima: masa kristalnog sjemenom vaterita bila je 2,5 puta veća od masa kristalnog sjemena kalcita, te je i specifična površina kristalnog sjemena vaterita 3,4 puta veća od specifične površine kristalnog sjemena kalcita. Posljedično, ukupna dostupna površina za adsorpciju aditiva u sustavu vaterita bila je znatno veća, zbog čega je lokalna pokrivenost aditivom pri istoj koncentraciji Gal bila niža, što je smanjilo inhibicijski učinak. Stoga se promjena spiralnog u polinuklearni mehanizam u sustavu vaterita nije dogodila pri najnižoj koncentraciji aditiva, dok je kod kalcita do promjene mehanizma došlo već pri najnižoj koncentraciji Gal. Rezultati provedenog grafičkog testiranja, koji uključuju izračunate konstante brzine rasta kristala vaterita i kalcita prema paraboličkoj zakonitosti, k_s , i konstante testnog prikaza eksponencijalne zakonitosti, K_e , uz dodatak galne kiseline različitih početnih koncentracija Gal, prikazani su u tablici 3.

Iz dobivenih rezultata prikazanih u tablici vidljivo je da se vrijednost K_e , sustavno povećava s porastom koncentracije Gal. Naime, osim što se testiranjem paraboličkog i eksponencijalnog zakona rasta kristala pokazalo da uslijed dodatka Gal u taložni sustav dolazi do promjene mehanizma rasta oba CaCO_3 polimorfa iz spiralnog u polinuklearni, iz dobivenih rezultata vidljivo je i da pravci dobiveni prilikom testiranja eksponencijalne zakonitosti rasta kristala (slike 28.b i 28.d) pokazuju negativan nagib, čija se apsolutna vrijednost (parametar K_e , tablica 3.) sustavno povećava s porastom koncentracije Gal. Takva promjena nagiba ukazuje na sve izraženiju inhibiciju kristalnog rasta pri višim koncentracijama aditiva, što je u skladu s povećanjem energijske barijere rasta, najvjerojatnije uslijed adsorpcije Gal na aktivna mjesta rasta kristalnih ploha. Budući da eksponencijalni model rasta pretpostavlja površinsku nukleaciju kao proces koji određuje brzinu, povećanje apsolutne vrijednosti negativnog nagiba eksponencijalne testne krivulje, tj. K_e , može se povezati s povećanjem aktivacijske energije površinske nukleacije, čime se dodatno potvrđuje inhibicijsko djelovanje Gal.⁹⁶

Opažena promjena mehanizma rasta kristala može se objasniti uz pretpostavku da se spiralni rast i površinska nukleacija mogu odvijati paralelno, pri čemu ukupna brzina rasta ovisi o kinetički dominantnom procesu. Odnosno, ukupna brzina rasta predstavlja zbroj pojedinačnih brzina, a kada je jedan proces znatno inhibiran (npr. spiralni rast), može se aproksimirati da je brži proces onaj koji određuje ukupnu brzinu (u ovom slučaju površinska nukleacija). Adsorpcijom molekula Gal na aktivna mjesta rasta na spiralnoj dislokaciji može se učinkovito inhibirati spiralni rast, što omogućuje da površinska nukleacija postane proces koji određuje brzinu, što je u skladu s prethodno predloženim modelom paralelnih mehanizama rasta u sustavima s aditivima.¹²

Tablica 3. Izračunate konstante brzine rasta kristala vaterita i kalcita prema paraboličkoj zakonitosti, k_s , i konstante testnog prikaza eksponencijalne zakonitosti, K_e , u sustavima početnih koncentracija reaktanata $c_i(\text{Ca}^{2+}) = c_i(\text{CO}_3^{2-}) = 2,5 \text{ mmol dm}^{-3}$, ionske jakosti $I_c = 0,1 \text{ mol dm}^{-3}$ i pH vrijednosti $\text{pH}_0 = 10,42 \pm 0,02$, uz dodatak različitih početnih koncentracija galne kiseline ($c(\text{Gal}) / \text{mmol dm}^{-3}$). Masene koncentracije kristalnih sjemena su iznosile: $\gamma(\text{vaterit}) = 0,625 \text{ g dm}^{-3}$ i $\gamma(\text{kalcit}) = 0,250 \text{ g dm}^{-3}$.

Kristalno sjeme	$c(\text{Gal}) / \text{mmol dm}^{-3}$	$k_s / \mu\text{mol m}^{-2} \text{ s}^{-1}$	K_e
vaterit	0,000 (kontrolni sustav)	$1,42 \pm 0,03$	/
	0,015	$0,85 \pm 0,03$	/
	0,025	/	$4,3 \pm 0,1$
	0,050	/	$8,9 \pm 0,3$
	0,075	/	$17,4 \pm 0,7$
	0,100	/	$34,3 \pm 1,9$
kalcit	0,000 (kontrolni sustav)	$1,57 \pm 0,06$	/
	0,015	/	$3,4 \pm 0,1$
	0,025	/	$6,7 \pm 0,1$
	0,050	/	$12,5 \pm 0,2$
	0,075	/	$52,1 \pm 1,7$

Pregledom literature uočeno je istraživanje Ukrainczyka i sur. u kojem je proučavan utjecaj salicine kiseline (SA) i njezinih derivata na taloženje kristala kalcita.⁴² Salicilna kiselina strukturno je slična galnoj kiselini (sastoji se od benzenskog prstena i jedne karboksilne skupine), međutim za ostvarenje značajnijeg efekta inhibicije na rast kristala u realnom vremenu, bilo je potrebno dodati veće koncentracije $0,7 \text{ mmol dm}^{-3} \leq c(\text{SA}) \leq 7,2 \text{ mmol dm}^{-3}$, nego što je to slučaj s Gal u ovom radu. Naime, u navedenom istraživanju eksperimenti su provedeni pri nižim pH vrijednostima ($\text{pH}_0 = 7,61$) i nižim stupnjevima prezasićenosti, gdje je brzina rasta kristala manja, a adsorpcija aditiva manje izražena, zbog čega su potrebne veće koncentracije za postizanje značajnog inhibicijskog učinka. Važno je napomenuti da salicilna kiselina, za razliku od galne, ne uzrokuje promjenu mehanizma rasta kristala, odnosno rast u sustavima sa i bez SA i dalje slijedi paraboličku zakonitost karakterističnu za spiralni mehanizam. Slabiji efekt salicilne kiseline može se pripisati kombinaciji manjeg afiniteta SA prema površini kristala (uslijed manjeg broja funkcionalnih skupina) i uvjeta niže prezasićenosti, pri kojima površinska nukleacija nije dominantni mehanizam rasta.

4.2.1.5. Ugradnja galne kiseline u vaterit i kalcit

Kako bi se potvrdila pretpostavka da je zabilježena inhibicija i promjena mehanizma rasta kristala posljedica adsorpcije Gal na površinu kalcita i vaterita, bilo je potrebno eksperimentalno ispitati njezinu moguću adsorpciju / okluziju ili ugradnju u kristalnu strukturu. U tu svrhu provedene su dodatne analize dobivenih krutih faza primjenom rentgenske difrakcije (ugradnja u kristalnu rešetku CaCO_3 istražena koristeći Rietveldovo utočnjavanje podataka iz PXRD difraktograma), analize ukupnog organskog ugljika (TOC) i termogravimetrijske analize (TGA). Za potrebe ovih analiza iskorišteni su uzorci dobiveni u pokusima rasta kristala kalcita i vaterita na odgovarajućem kristalnom sjemenu (kalcita i vaterit) u jednostavnom sustavu, bez dodatka Gal (kontrolni sustav) i uz dodatak Gal početne koncentracije $c(\text{Gal}) = 0,05 \text{ mmol dm}^{-3}$. Rezultati TGA i TOC analize prikazani su u tablici 4. dok su termogrami provedenih mjerenja za kalcit i vaterit prikazani u dodacima (slika D2. i slika D3.). PXRD difraktogrami snimljenih uzoraka prikazani su na slici 29, dok je usporedba parametara kristalne rešetke prikazana u tablici 5.

Tipična termogravimetrijska krivulja kalcijeva karbonata pokazuje višestupanjski gubitak mase: početni gubitak mase do približno $130 \text{ }^\circ\text{C}$ pripisuje se desorpciji površinski vezane vode, zatim slijedi eventualna razgradnja prisutne organske tvari između otprilike $150 \text{ }^\circ\text{C}$ i $460 \text{ }^\circ\text{C}$, dok se iznad $500 \text{ }^\circ\text{C}$ – $550 \text{ }^\circ\text{C}$ bilježi dominantan gubitak mase zbog termičke

razgradnje CaCO_3 na CaO i CO_2 . Dodatni manji gubitak mase može se javiti između $400\text{ }^\circ\text{C}$ i $495\text{ }^\circ\text{C}$ što se pripisuje oslobađanju okludirane vode (voda zarobljena unutar pora ili defekata kristala, ali koja nije ugrađena u samu kristalnu rešetku kristala) tijekom fazne transformacije metastabilnih polimorfa poput vaterita ili aragonita u stabilniji kalcit.^{212,213} Termogravimetrijske krivulje u skladu su s literaturnim podacima. Kako bi se utvrdila točna količina galne kiseline u prethodno navedenim uzorcima kalcita i vaterita provedena je detaljna termogravimetrijska analiza (TGA). Gubitak mase zabilježen u temperaturnom intervalu od približno $150\text{ }^\circ\text{C}$ do $460\text{ }^\circ\text{C}$ može se povezati s razgradnjom prisutne organske tvari tj. galne kiseline, ali i s transformacijom vaterita u kalcit (u slučaju vateritnog sustava), tijekom koje dolazi do oslobađanja okludirane vode. Kako bi se isključio doprinos neorganskih procesa razgradnje i preciznije odredio maseni udio galne kiseline u uzorcima kalcita i vaterita, provedeno je usporedno TGA snimanje referentnih uzoraka (kontrolni sustav, bez dodatka Gal) i uzoraka taloženih u prisutnosti Gal. Na temelju razlike u gubitku mase unutar navedenog temperaturnog intervala između referentnog i odgovarajućeg uzorka s aditivom, procijenjena je količina galne kiseline adsorbirane / okludirane u kristale CaCO_3 . Ta metoda omogućila je kvantitativno određivanje udjela organske komponente neovisno o doprinosu gubitka mase uzrokovanog faznim transformacijama i otpuštanjem okludirane vode. U konačnici, ukupni gubitak mase u intervalu od $150\text{ }^\circ\text{C}$ do $460\text{ }^\circ\text{C}$, koji se može pripisati prisutnosti galne kiseline, iznosio je $(0,58 \pm 0,11)\%$ za uzorak kalcita i $(0,38 \pm 0,10)\%$ za uzorak vaterita.

Tablica 4. Maseni udio galne kiseline određen termogravimetrijskom analizom ($w(\text{Gal})_{\text{TGA}}$) i analizom ukupnog organskog ugljika ($w(\text{Gal})_{\text{TOC}}$) tijekom rasta kristala na kristalnom sjemenu kalcita i vaterita, u jednostavnom sustavu početnih koncentracija reaktanata $c_i(\text{Ca}^{2+}) = c_i(\text{CO}_3^{2-}) = 2,5\text{ mmol dm}^{-3}$, ionske jakosti $I_c = 0,1\text{ mol dm}^{-3}$ i pH vrijednosti $\text{pH}_0 = 10,42 \pm 0,02$, uz dodatak galne kiseline ($c(\text{Gal}) = 0,05\text{ mmol dm}^{-3}$). Masene koncentracije kristalnih sjemena su iznosile: $\gamma(\text{vaterit}) = 0,625\text{ g dm}^{-3}$ i $\gamma(\text{kalcit}) = 0,250\text{ g dm}^{-3}$.

Polimorf	$w(\text{Gal})_{\text{TGA}} / \%$	$w(\text{Gal})_{\text{TOC}} / \%$
kalcit	$0,58 \pm 0,11$	$0,64 \pm 0,03$
vaterit	$0,38 \pm 0,10$	$0,42 \pm 0,03$

Tablica 5. Usporedba parametara kristalne rešetke (duljine osi a i c te volumen jedinične ćelije (V)) uzoraka iz kontrolnih sustava te uzoraka uz dodatak koncentracije Gal ($c(\text{Gal}) = 0,05 \text{ mmol dm}^{-3}$), u jednostavnom sustavu početnih koncentracija reaktanata $c_i(\text{Ca}^{2+}) = c_i(\text{CO}_3^{2-}) = 2,5 \text{ mmol dm}^{-3}$, ionske jakosti $I_c = 0,1 \text{ mol dm}^{-3}$ i pH vrijednosti $\text{pH}_0 = 10,42 \pm 0,02$. Masene koncentracije kristalnih sjemena su iznosile: $\gamma(\text{vaterit}) = 0,625 \text{ g dm}^{-3}$ i $\gamma(\text{kalcit}) = 0,250 \text{ g dm}^{-3}$.

Uzorak	$\frac{c(\text{Gal})}{\text{mmol dm}^{-3}}$	$a / \text{Å}$	$c / \text{Å}$	$V / \text{Å}^3$
Kalcit	0	4,99242 (9)	17,0567 (5)	368,1703
Kalcit	0,05	4,99219 (9)	17,0583 (4)	368,1702
Vaterit	0	7,1511 (9)	25,397 (3)	1124,745
Vaterit	0,05	7,150 (1)	25,403 (3)	1124,817

TOC analizom istih uzoraka korištenih i u TGA analizi dobiveni su rezultati koji su pokazivali dobru podudarnost s rezultatima TGA. Udio Gal, prema TOC analizi, u uzorku kalcita iznosio je $(0,64 \pm 0,01) \%$, a u uzorku vaterita $(0,42 \pm 0,03) \%$.

Slaganje rezultata tim dvjema metodama dodatno povećava pouzdanost dobivenih podataka. Kako bi se utvrdilo jesu li se molekule Gal ugradile u kristalnu rešetku, ili su samo adsorbirane na površinu kristala, provedeno je Rietveldovo utočnjavanje podataka dobivenih PXRD analizom istih uzoraka kalcita i vaterita koji su korišteni za TGA i TOC analizu. Usporedba vrijednosti parametara kristalne rešetke (duljine osi a i c , te volumen jedinične ćelije) uzoraka kalcijeva karbonata taloženih u prisutnosti Gal s referentnim uzorcima CaCO_3 dobivenim u kontrolnom sustavu, pokazala je da nije došlo do značajne promjene u kristalnoj strukturi. To ukazuje da Gal nije ugrađena u kristalnu rešetku, već je prisutna isključivo kao adsorbirana molekula na površini kristala. Stoga se, na osnovu rezultata TGA, TOC i PXRD analiza, zabilježena prisutnost Gal u uzorcima može pripisati njenoj adsorpciji na površini rastućih kristala CaCO_3 , odnosno njezinoj okluziji bez ugradnje u kristalnu rešetku.

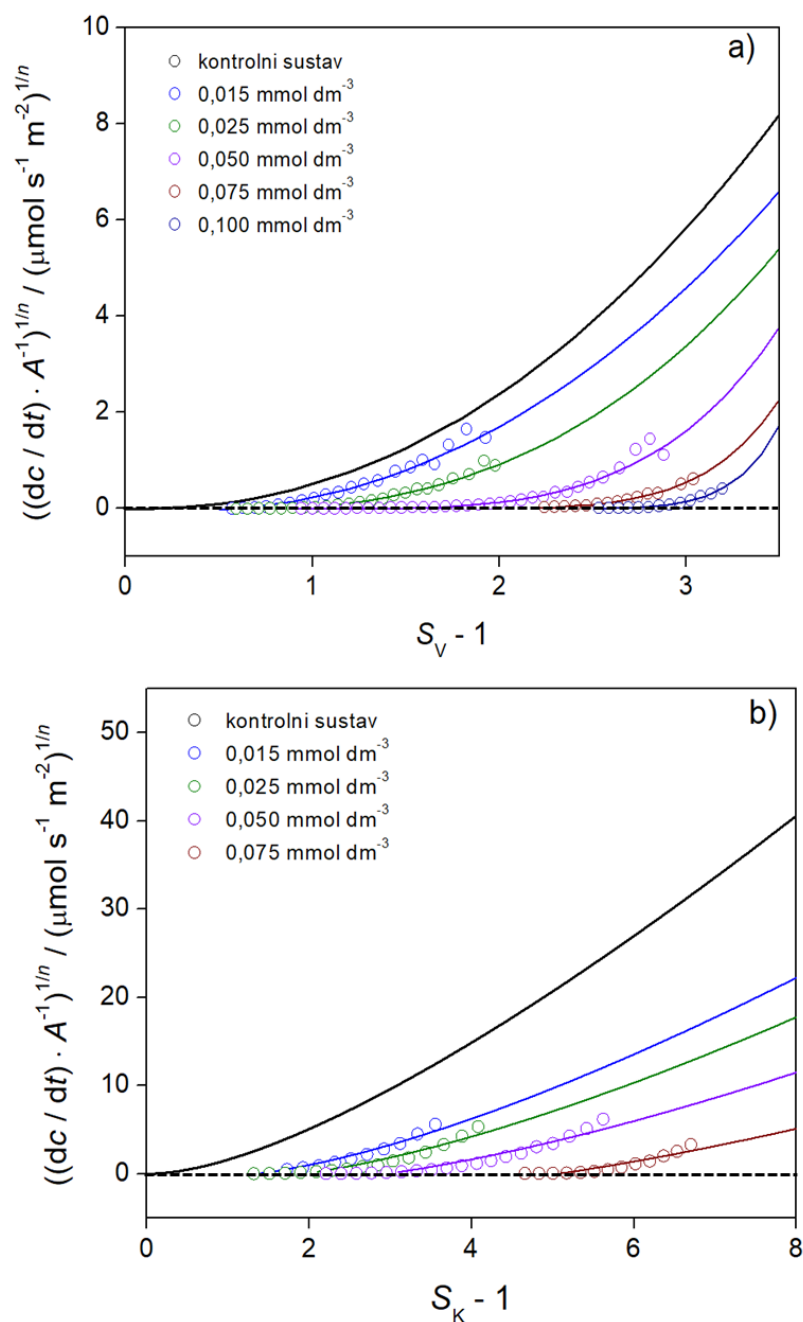
Fallini i sur. su ispitali utjecaj unutar-skeletne organske matrice (OM) izolirane iz mediteranskih koralja na taloženje kalcijeva karbonata.²¹² TGA analizom je također potvrđeno prisustvo organske tvari na temelju smanjenja mase uslijed njezine pirolize između 280 °C i 450 °C . Ukupan gubitak mase iznosio je: $3,4 \%$ za vrstu *L. pruvoti*, $3,9 \%$ za vrstu *B. europea*, $3,5 \%$ za vrstu *A. calycularis* i $3,4 \%$ za vrstu *C. caespitosa*. Iako je u našem slučaju Gal bila prisutna u maloj koncentraciji (manje od 1%), njezina adsorpcija na površini rastućih ploha

imala je značajan efekt na rasta kristala CaCO_3 , što dodatno potvrđuje njenu veliku učinkovitost.

4.2.1.6. Analiza kinetika rasta kristala kalcita i vaterita u jednostavnom sustavu uz dodatak galne kiseline

Interakcije između Gal i kristala kalcita i vaterita dodatno su istražene analizom kinetike rasta kalcita odnosno vaterita u odnosu na koncentraciju aditiva i prezasićenost. Slika 29. prikazuje dobivene brzine rasta kristala pri različitim koncentracijama Gal ($0,015 \text{ mmol dm}^{-3} \leq c(\text{Gal}) \leq 0,100 \text{ mmol dm}^{-3}$), prikazane kao funkcije relativne prezasićenosti. Kako bi se omogućila usporedba, brzine rasta kalcita dobivene u kontrolnom sustavu su također prikazane i označene podebljanom linijom. U slučaju oba polimorfa vidljivo je da s porastom koncentracije Gal dolazi do smanjenja nagiba krivulja rasta, odnosno do smanjenja brzine rasta pri istoj prezasićenosti, što ukazuje na inhibicijsko djelovanje Gal. Osim toga, moguće je uočiti da je dodatak Gal različitih koncentracija uzrokovao prestanak rasta vaterita i kalcita, pri određenim prezasićenostima, što upućuje na pojavu prethodno spomenutih „mrtvih zona“.⁹⁶ Te mrtve zone javljaju se pri dobro definiranim vrijednostima kritične prezasićenosti (S^*), pri kojima brzina rasta pada na nulu ($R = 0$),⁹⁶ što je jasno vidljivo na pripadajućim krivuljama.

S obzirom na to da je prethodnim testiranjem kinetika u oba sustava (i kalcitnom i vateritnom) utvrđena promjena mehanizma rasta kristala kalcita odnosno vaterita, pri dodatku galne kiseline, iz spiralnog mehanizma u kontrolnom sustavu u polinuklearni mehanizam u prisutnosti aditiva, analiza eksperimentalnih podataka provedena je primjenom općeg kinetičkog izraza prema jednažbi (116) (za kontrolni sustav) te za sustave s dodatkom galne kiseline, primjenom proširenog izraza za brzinu rasta koji uključuje korekciju za kritičnu prezasićenost (jednadžba (117)).^{96,163,165} Takav pristup omogućuje dosljedno određivanje kinetičkih parametara (k , n , S^*) i njihovu međusobnu usporedbu, unatoč promjeni mehanizma rasta, jer se svi podaci analiziraju primjenom istog kinetičkog izraza u osnovnom i proširenom obliku, pri čemu dobiveni parametri predstavljaju efektivne veličine ovisne o primijenjenom modelu.



Slika 29. Prikaz brzine rasta kristala a) vaterita i b) kalcita, na odgovarajućem kristalnom sjemenu, kao funkcije relativne prezasićenosti, pri različitim koncentracijama Gal ($0,00 \text{ mmol dm}^{-3} \leq c(\text{Gal}) \leq 0,100 \text{ mmol dm}^{-3}$), pri $25 \text{ }^\circ\text{C}$, u jednostavnom taložnom sustavu, početnih koncentracija reaktanata $c_i(\text{Ca}^{2+}) = c_i(\text{CO}_3^{2-}) = 2,5 \text{ mmol dm}^{-3}$, ionske jakosti $I_c = 0,1 \text{ mol dm}^{-3}$ i pH vrijednosti $\text{pH}_0 = 10,42 \pm 0,02$. Masene koncentracije kristalnih sjemena su iznosile: $\gamma(\text{vaterit}) = 0,625 \text{ g dm}^{-3}$ i $\gamma(\text{kalcit}) = 0,250 \text{ g dm}^{-3}$. Krivulje su dobivene prema jednadžbi (117).

Tablica 6. Kinetički parametri (konstante brzine rasta (k), red reakcije (n) i kritične prezasićenosti vaterita (S_V^*) i kalcita (S_K^*)) dobiveni primjenom jednažbe (117) za rast kristala vaterita i kalcita na odgovarajućem kristalnom sjemenu u jednostavnom taložnom sustavu pri 25 °C, početnih koncentracija reaktanata $c(\text{Ca}^{2+}) = c(\text{CO}_3^{2-}) = 2,5 \text{ mmol dm}^{-3}$, ionske jakosti $I_c = 0,1 \text{ mol dm}^{-3}$ i pH vrijednosti $\text{pH}_0 = 10,42 \pm 0,02$, uz dodatak različitih koncentracija Gal ($0,015 \text{ mmol dm}^{-3} \leq c(\text{Gal}) \leq 0,100 \text{ mmol dm}^{-3}$). Masene koncentracije kristalnih sjemena su iznosile: $\chi(\text{vaterit}) = 0,625 \text{ g dm}^{-3}$ i $\chi(\text{kalcit}) = 0,250 \text{ g dm}^{-3}$.

Kristalno sjeme	$c(\text{Gal}) / \text{mmol dm}^{-3}$	$k / \mu\text{mol m}^{-2} \text{s}^{-1}$	n	S_V^*
vaterit	0,015	0,67	2,1	1,6
	0,025	0,33	2,6	1,8
	0,050	0,02	4,7	2,3
	0,075	$2,53 \cdot 10^{-4}$	8,1	2,6
	0,100	$6,13 \cdot 10^{-7}$	13,1	3,3
				S_K^*
kalcit	0,015	0,18	3,0	1,7
	0,025	0,04	3,8	2,1
	0,050	$2,25 \cdot 10^{-3}$	5,2	2,8
	0,075	$2,43 \cdot 10^{-5}$	7,4	5,9

Do tog zaustavljanja dolazi kada je, pri zadanoj prezasićenosti, udaljenost između adsorbiranih molekula aditiva manja od promjera kritičnog površinskog nukleusa, čime se onemogućuje daljnje lateralno širenje kristalne plohe. U takvom slučaju, rub stube (eng. *step edge*) više ne može napredovati, što dovodi do pojave tzv. „mrtve zone“, pri čemu kristal više ne raste ako prezasićenosti nije veća od specifične vrijednosti. U takvim uvjetima, za nastavak rasta potrebna je veća prezasićenost, što se očituje kao porast vrijednosti S^* . Suprotno tome, ako je razmak između adsorbiranih molekula veći od promjera kritičnog površinskog nukleusa, rast se može nastaviti, ali će doći do usporavanja rasta kristala i promjene morfologije uslijed obavijanja rastuće stube oko adsorbirane molekule aditiva.^{96,162} Iako se apsolutne vrijednosti S^* sustava različitih polimorfa CaCO_3 ne mogu međusobno uspoređivati zbog različitih produkata topljivosti vaterita i kalcita i same termodinamičke definicije relativne

prezasićenosti, u oba sustava uočen je trend porasta S^* s povećanjem koncentracije Gal što ukazuje na snažan inhibicijski učinak Gal na rast kristala vaterita i kalcit. Ti se rezultati mogu interpretirati u okviru modela Cabrere i Vermilye-a, prema kojem se rast kristalne stube (eng. *step growth*) zaustavlja kada adsorbirane molekule fizički spriječe nastanak novog nukleusa duž ruba stube.¹⁶²

Relativno visoke vrijednosti S^* dobivene u ovom istraživanju potvrđuju učinkovitu adsorpciju galne kiseline na plohe rastućih kristala, pri čemu se pretpostavlja da se adsorpcija prvenstveno odvija na strukturno specifičnim mjestima visoke površinske energije na površini kristala, poput rubova stuba i aktivnih mjesta rasta (eng. *kink*), ali ne i na terasama. Iako su ta mjesta karakterizirana povišenom površinskom energijom, adsorpcija molekula na njima energetski je povoljnija, nego na terasama jer adsorpcijom dolazi do većeg smanjenja energije sustava.⁹⁶ Takvo ponašanje može se objasniti relativno visokom pokretljivošću molekula galne kiseline na površini kristala: nakon manje učinkovite adsorpcije na terasama, molekule se difuzijom kreću duž terasa te se usmjeravaju prema rubovima rastućih stuba, gdje se vežu na aktivna mjesta rasta (kink mjesta). Time dolazi do blokiranja ugradnje konstitucijskih iona i usporavanja napredovanja stuba tijekom spiralnog rasta. Daljnjim povećanjem koncentracije Gal, dolazi i do adsorpcije Gal na terasama, čime se smanjuje broj dostupnih mjesta za nastanak površinskih nukleusa. Time se povećava energijska barijera za površinsku nukleaciju i dodatno inhibira daljnji rast kristala. Takva interpretacija u skladu je s teorijskim razmatranjima Sangwala⁹⁶ i s rezultatima atomističkih simulacija^{38,215,216} koje pokazuju da karboksilne skupine organskih molekula stupaju u jače interakcije s kalcijevim ionima na rubovima stuba, u odnosu na one na terasama kristala kalcita

Osim promjene kritične prezasićenosti S^* uslijed dodatak Gal, na osnovu izračunatih podataka prikazanih u tablici 7. može se uočiti kako porast koncentracije galne kiseline dodane u sustav s kristalnim sjemenom kalcita kao i u sustav s kristalnim sjemenom vaterita, uzrokuje značajno

smanjenje vrijednosti konstante brzine rasta (k) te istovremeno povećanje vrijednosti reda reakcije. Uočene promjene k i n vidljive su već pri najnižoj dodanoj koncentraciji Gal, što ukazuje na izrazitu osjetljivost sustava na prisutnost aditiva. U sustavu s kristalnim sjemenom kalcita uz Gal k se smanjuje od $0,18 \mu\text{mol m}^{-2} \text{s}^{-1}$ ($c(\text{Gal}) = 0,015 \text{ mmol dm}^{-3}$) do $2,43 \cdot 10^{-5} \mu\text{mol m}^{-2} \text{s}^{-1}$ ($c(\text{Gal}) = 0,075 \text{ mmol dm}^{-3}$), a u sustavu s kristalnim sjemenom vaterita uz Gal od $0,67 \mu\text{mol m}^{-2} \text{s}^{-1}$ ($c(\text{Gal}) = 0,015 \text{ mmol dm}^{-3}$) do $6,13 \cdot 10^{-7} \mu\text{mol m}^{-2} \text{s}^{-1}$ ($c(\text{Gal}) = 0,100$

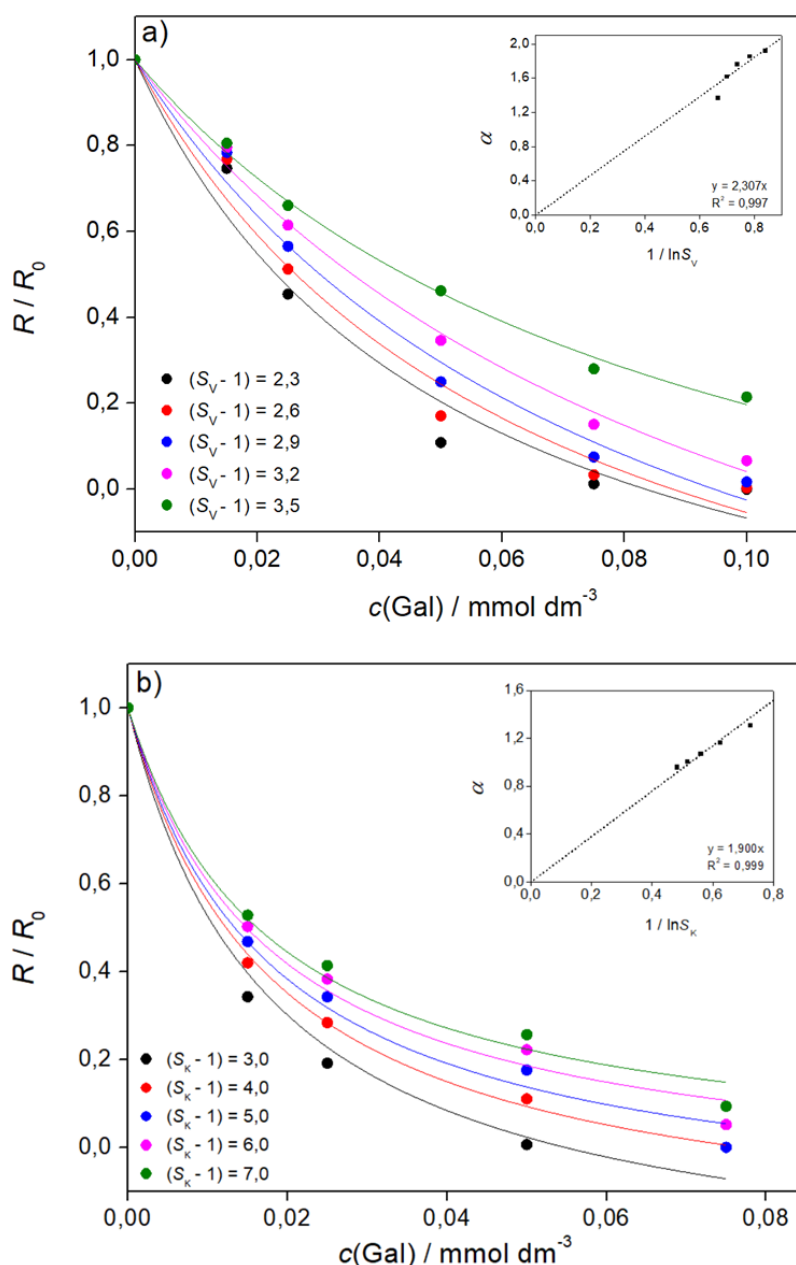
mmol dm⁻³). Istovremeno, povećanje n s vrijednosti bliske 2 (karakteristične za spiralni rast, zabilježene u kontrolnom sustavu) na znatno više vrijednosti ($n > 3$, pa i do > 13) u skladu je s prethodno utvrđenom promjenom mehanizma rasta dobivenom grafičkom analizom (grafičko testiranje slaganja eksperimentalnih podataka s paraboličkim i eksponencijalnim zakonom rasta kristala, poglavlje 4.2.1.4.) te dodatno potvrđuje promjenu mehanizma rasta u prisutnosti aditiva.^{12,95}

Smanjenje vrijednosti konstante k , može se tumačiti kao posljedica povećanja efektivne energijske barijere za rast. To je u skladu s interpretacijom Sangwala^{96,217} prema kojoj prisutnost adsorbiranih organskih molekula povećava energiju aktivacije potrebnu za ugradnju konstitucijskih iona u kristalnu rešetku. Naime, molekule Gal se vjerojatno adsorbiraju na energijski povoljna mjesta poput rubova stuba i uglova stuba (kink mjesta), uslijed čega dolazi do povećanja energijske barijere za ugradnju konstitucijskih iona te posljedične inhibicije napredovanja stuba i smanjenja brzine rasta.

Dodatna potvrda inhibicijskog djelovanja aditiva dobivena je primjenom modela Kubote i Mullina^{163,165}. Taj model koristi se za kvantitativni opis inhibicije kristalnog rasta uslijed adsorpcije aditiva, pri čemu se ukupno smanjenje brzine rasta kristala (R / R_0) izražava kao funkcija udjela površinski aktivnih mjesta zauzetih aditivima (površinska prekrivenost, θ_{eq}) i djelotvornosti aditiva (α) kako je prikazano prema jednadžbi (53).¹⁶³

Koristeći odgovarajuću adsorpcijsku izotermu (npr. Langmuirova izoterma (jednadžba 54))¹⁶³ moguće je izvesti koncentraciju aditiva u otopini. Stoga je model opisan jednadžbom (55).¹⁶³

Slika 30. prikazuje smanjenje brzine rasta kristala kalcita ili vaterita, R / R_0 , na odgovarajućem kristalnom sjemenu, pri različitim vrijednostima relativne prezasićenosti, kao funkciju različitih koncentracija dodane Gal. Brzina rasta kristala uz dodatak aditiva označena je s R , dok R_0 predstavlja brzinu rasta u kontrolnom sustavu pri danim prezasićenostima. Teorijske krivulje dobivene su ugađanjem parametara modela prema jednadžbi (55), za odgovarajući set podataka. Umetci prikazuju faktor djelotvornosti Gal kao funkciju recipročne vrijednosti prezasićenosti. Prikazani pravci su dobiveni prema jednadžbi (58).^{42,96,163,165}



Slike 30. Prikaz relativne brzine rasta kristala (R / R_0) a) vaterita i b) kalcita na odgovarajućem kristalnom sjemenu, kao funkcija koncentracije Gal ($c(\text{Gal})$) pri različitim relativnim prezasićenostima vaterita ($S_V - 1$) i kalcita ($S_K - 1$) u jednostavnom taložnom sustavu pri $25\text{ }^\circ\text{C}$, početnih koncentracija reaktanata $c(\text{Ca}^{2+}) = c(\text{CO}_3^{2-}) = 2,5\text{ mmol dm}^{-3}$, ionske jakosti $I_c = 0,1\text{ mol dm}^{-3}$ i pH vrijednosti $\text{pH}_0 = 10,42 \pm 0,02$. Masene koncentracije kristalnih sjemena su iznosile: $\gamma(\text{vaterit}) = 0,625\text{ g dm}^{-3}$ i $\gamma(\text{kalcit}) = 0,250\text{ g dm}^{-3}$. Krivulje su dobivene pomoću jednadžbe (56). Umetci prikazuju faktor djelotvornosti Gal (α) kao funkciju recipročne vrijednosti prezasićenosti ($1 / \ln S$). Prikazani pravci su dobiveni pomoću jednadžbe (58).

Analiza relativne brzine rasta na kristalnom sjemenu vaterita (slika 30.a) napravljena je za relativne prezasićenosti $(S_V - 1) = 2,3; 2,6; 2,9; 3,2$ i $3,5$, a na kristalnom sjemenu kalcita (slika 30.b) za relativne prezasićenosti $(S_K - 1) = 3,0; 4,0; 5,0; 6,0$ i $7,0$. Iz prikazanih rezultata može se uočiti sličnost u ponašanju sustava kalcita i vaterita uz dodatak Gal, odnosno mehanizmu inhibicije rasta kristala kalcita i vaterita. Relativna brzina rasta kristala na kristalnom sjemenu i kalcita i vaterita pri svim prezasićenostima, postupno se smanjuju s povećanjem koncentracije Gal, pri čemu, u oba slučaja, vrijednosti relativne brzine rasta kristala konvergiraju prema 0. Takvo ponašanje sustava, prema Kubota-Mullin modelu^{163,165}, ukazuje na to da se potpuna inhibicija rasta kristala uslijed djelovanja odabranog inhibitora/aditiva može očekivati pri relativno niskim koncentracijama aditiva te pri nepotpunoj površinskoj prekrivenosti ($\theta_{eq} < 1$) koja ukazuje na ireverzibilna i jaka adsorpciju na površini kristala.¹⁶²

Konstante adsorpcije (K_{ad}) dobivene prema Kubota-Mullin modelu iznosile su za sustav vaterit-Gal $K_{ad}(\text{vaterit-Gal}) = 13,45 \text{ dm}^3 \text{ mmol}^{-1}$, a za sustav kalcit-Gal $K_{ad}(\text{kalcit-Gal}) = 55,53 \text{ dm}^3 \text{ mmol}^{-1}$ te su korištene za analizu interakcije galne kiseline s površinom vaterita i kalcita. Vrijednosti dobivenih konstanti adsorpcije su visoke za oba polimorfa što ukazuje na jak afinitet Gal prema adsorpcijskim mjestima na površini i vaterita i kalcita. Takav zaključak može se dodatno argumentirati usporedbom s literaturnim podacima za (male) organske molekule. Primjerice, u radu Stepčić i sur. određene su vrijednosti K_{ad} za derivate aspartata na površini kalcita koje približno iznose: $K_{ad} \approx 1 \text{ dm}^3 \text{ mmol}^{-1}$ za monomer, $K_{ad} \approx 58 \text{ dm}^3 \text{ mmol}^{-1}$ za dimer te $K_{ad} \approx 397 \text{ dm}^3 \text{ mmol}^{-1}$ za trimer, pri čemu porast vrijednosti K_{ad} odgovara jačem vezanju i izraženijoj inhibiciji rasta kristala.²¹⁸ U tom kontekstu, vrijednosti dobivene u ovom radu mogu se svrstati u područje umjereno do jako izraženih interakcija, usporedivih s adsorpcijom većih organskih molekula, što potvrđuje da Gal učinkovito sudjeluje u blokiranju aktivnih mjesta rasta na površini vaterita i kalcita. Iako je vrijednost K_{ad} dobivena za sustav Gal–vaterit niža od odgovarajuće vrijednosti K_{ad} za sustav kalcit-Gal, tu razliku nije opravdano izravno tumačiti kao slabiju interakciju galne kiseline s površinom vaterita, nego baš kao i prilikom interpretacije rezultata dobivenih testiranjem mehanizama i ovdje je zabilježene promjene moguće objasniti razlikom u upotrijebljenoj masi kristalnog sjemena. Naime, u eksperimentima rasta kristala korištena je znatno veća masa kristalnog sjemena vaterita u odnosu na kalcit (približno 2,5 puta veća) kako bi se tijekom pokusa kristalnog rasta izbjegla neželjena nukleacija u volumenu otopine, pri čemu kristalno sjeme vaterita dodatno karakterizira i veća specifična površina (otprilike 3,4 puta veća u odnosu na kristalno sjeme kalcita). Posljedično, ukupna dostupna

površina za adsorpciju galne kiseline u sustavu s vateritom bila je znatno veća. Budući da su K_{ad} izračunate prilagodbom kinetičkog modela rasta, njihova vrijednost predstavlja efektivni parametar koji ovisi o eksperimentalnim uvjetima sustava, uključujući ukupnu dostupnu površinu kristala. U tom kontekstu, dobivene vrijednosti K_{ad} ne treba izravno međusobno uspoređivati kao mjeru jačine molekularne interakcije galne kiseline s pojedinim polimorfom $CaCO_3$.

Stoga, dodatni uvid u učinkovitost adsorpcije galne kiseline na različitim površinama kristala, prema Kubota-Mullin modelu, daje faktor djelotvornosti aditiva (α). Metodom optimiranja skupova eksperimentalnih podataka utvrđene su vrijednosti faktora djelotvornosti aditiva, α , za galnu kiselinu. Izračunate vrijednosti α prikazane su u tablici 8.; a umetci na slici 30. prikazuju faktor djelotvornosti Gal kao funkciju recipročne prezasićenosti, prema jednadžbi 112. Faktor djelotvornosti galne kiseline u sustavima s kristalnim sjemenom i vaterita i kalcita, prikazan u tablici 7. ima vrijednosti veće od 1, te se smanjuje s povećanjem prezasićenosti, što je u skladu s teorijskim predviđanjima Kubota-Mullin modela. Vrijednosti $\alpha > 1$ upućuju na to da se učinkovita inhibicija može postići već pri djelomičnoj prekrivenosti aktivnih mjesta rasta, jer se adsorbirane molekule nalaze na udaljenosti manjoj od veličina kritičnog površinskog nukleusa. Takvi rezultati upućuju na veliku djelotvornost galne kiseline u inhibiciji kristalnog rasta.¹⁶³

Potvrda predloženog modela interakcije između Gal te kristala vaterita i kalcita, provedena je koristeći eksperimentalno dobivene kinetičke podatke djelotvornosti aditiva (α), za izračunavanje dodatnih termodinamičkih parametara. Faktor djelotvornost aditiva (α) pri konstantnoj temperaturi i prezasićenosti može se izračunati prema jednadžbi (57) kao funkcija prosječne udaljenosti aktivnih mjesta adsorpcije, L , i polumjera površinskog kritičnog nukleusa, r_{2D}^* .^{96,163,164} Uzimajući u obzir Gibbs – Thomsonove jednadžbu (15), odnosno prilagodbu za dvodimenzionalni nukleus, moguće je prikazati odnos prezasićenosti i veličine kritičnog površinskog nukleusa kako je prikazano jednadžbom (58).^{42,96,163,165} Kombinacijom jednadžbi (57) i (58) dobiva se jednadžbu (123) koja prikazuje ovisnost α o prezasićenosti:^{163,165}

163,165

$$\alpha = \frac{\gamma a^2}{k_B T v L} \cdot \frac{1}{\ln S} \quad (123)$$

Umetci na slikama 30.a i 30.b prikazuju faktor djelotvornosti Gal (α) (određen iz pokusa rasta kristala) kao funkciju recipročne prezasićenosti ($1 / \ln S$). Prema jednadžbi (123), nagib tih pravaca je izražen kao $\gamma a^2 / k_B T \nu L$. Koristeći poznate vrijednosti površinske energije i veličine konstitucijske jedinice za vaterit ($\gamma_{\text{vaterit}} = 24,2 \text{ pJ m}^{-1}$ i $a_{\text{vaterit}} = 0,397 \text{ nm}$)²¹⁹ odnosno kalcit ($\gamma_{\text{kalcit}} = 35,4 \text{ pJ m}^{-1}$ i $a_{\text{kalcit}} = 0,450 \text{ nm}$)²¹⁹ moguće je procijeniti prosječnu udaljenost između aktivnih mjesta adsorpcije, L . Vrijednost parametra L , ovisi o specifičnoj interakciji između aditiva i površine kristala te predstavlja karakterističnu adsorpcijsku značajku svakog sustava kristal–aditiv. U ovom istraživanju udaljenost između aktivnih mjesta adsorpcije Gal na vaterit iznosi $L_{\text{vaterit}} = 0,201 \text{ nm}$, a na kalcit $L_{\text{kalcit}} = 0,486 \text{ nm}$. Minimalna vrijednost parametra L obično je približno jednaka veličini konstitucijske jedinice kristala (a), što je slučaj za sustav Gal–kalcit. Međutim, u Gal–vaterit sustavu dobivena vrijednost L manja je od konstitucijske jedinice vaterita. Takva vrijednost rezultat moguće je tumačiti kao efektivnu udaljenost, koja proizlazi iz jake adsorpcije i visoke djelotvornosti aditiva u inhibiciji kristalnog rasta, a ne kao stvarnu fizičku udaljenost između zasebnih aktivnih mjesta. Stoga, vrijednost $L < a$ u sustavu Gal–vaterit može se smatrati jednim od pokazatelja izrazitog inhibicijskog djelovanja galne kiseline na rast vaterita.

Osim prosječne udaljenosti između aktivnih mjesta adsorpcije, L , moguće je izračunati i udaljenost između adsorbiranih molekula, l , na temelju površinske prekrivenosti molekulama aditiva, θ_{eq} i udaljenosti između aktivnih mjesta, L , prema jednadžbi:^{96,163}

$$l = \frac{L}{\theta_{eq}} \quad (124)$$

Poznato je da kristali koji rastu lateralnim širenjem rastuće stube, prestaju rasti kada je udaljenost adsorbiranih molekula aditiva (l) manja od veličine kritičnog nukleusa.^{96,162} Suprotno, ako je udaljenost l veća od veličine kritičnog nukleusa, tada se stuba rastućeg kristala obavija oko molekule aditiva te na taj način molekula ostaje okludirana između slojeva ili ugrađena u strukturu što rezultira promjenom morfologije kristala te usporavanjem njegovog rasta. Dobivene vrijednosti l prikazane su u tablici 8. te ukazuju na to da u sustavu vaterit-Gal, porast koncentracije galne kiseline prati izraženije smanjenje parametra l . l je bio nešto veće za vaterit nego za kalcit pri nižim primjenjenim koncentracijama Gal, ali se vrijednost smanjivala s porastom koncentracije Gal, te je u konačnici pri najvećim primjenjenim koncentracijama Gal ($0,05 \text{ mmol dm}^{-3}$ i $0,075 \text{ mmol dm}^{-3}$) l vaterita bio manji od kalcita. To ukazuje na sve gušći

lokalni raspored adsorbiranih molekula na površini vaterita s porastom koncentracije Gal što sugerira veći stupanj adsorpcije, a time i potencijalno učinkovitije blokiranje rasta kristala odnosno učinkovitiju inhibiciju. Dodatno, vrijednost parametra L bila je niža u sustavu s vateritom ($L_{\text{vaterit-Gal}} = 0,201$ nm) u usporedbi s kalcitom ($L_{\text{kalcit-Gal}} = 0,432$ nm), što ukazuje na gušći raspored ključnih aktivnih mjesta rasta na površini vaterita. Budući da su ta mjesta međusobno bliža, adsorbirana molekula galne kiseline može učinkovitije blokirati više mjesta istovremeno, što povećava inhibicijski učinak i smanjuje potrebu za većim brojem adsorbiranih molekula.

Tablica 7. Faktor djelotvornost galne kiseline (α) u inhibiciji rasta kristala kalcita i vaterita na odgovarajućem kristalnom sjemenu dobiven prema Kubota - Mullin modelu (jednadžba (58), slika 30.), u jednostavnom taložnom sustavu pri 25 °C, početnih koncentracija reaktanata $c(\text{Ca}^{2+}) = c(\text{CO}_3^{2-}) = 2,5$ mmol dm⁻³, ionske jakosti $I_c = 0,1$ mol dm⁻³ i pH vrijednosti $\text{pH}_0 = 10,42 \pm 0,02$. Masene koncentracije kristalnih sjemena su iznosile: $\chi(\text{vaterit}) = 0,625$ g dm⁻³ i $\chi(\text{kalcit}) = 0,250$ g dm⁻³. Faktor djelotvornost aditiva prikazan je kao funkcija odabranih vrijednosti relativne prezasićenosti u odnosu na vaterit ($S_V - 1$), odnosno kalcit ($S_K - 1$).

Polimorf	$S_V - 1$	α
vaterit	2,3	1,926
	2,6	1,860
	2,9	1,768
	3,2	1,624
	3,5	1,373
	$S_K - 1$	
kalcit	3,0	1,328
	4,0	1,233
	5,0	1,173
	6,0	1,107
	7,0	1,056

Iako je konstanta adsorpcije (K_{ad}) veća za kalcit, nego za vaterit što upućuje na jači ukupni afinitet galne kiseline prema površini kalcita, detaljna analiza parametara L i l pruža dodatne uvide u mehanizam inhibicije rasta. Manja vrijednost L i izraženije smanjenje l u sustavu vaterit-Gal ukazuju na gušće pakiranje adsorbiranih molekula i učinkovitije lokalno blokiranje aktivnih mjesta rasta na površini vaterita. Takvi rezultati ukazuju da galna kiselina jače inhibira rast vaterita, što je u skladu s opažanjima iz spontanog taloženja (poglavlje 4.2.1.2.), gdje porast koncentracije Gal dovodi do smanjenja udjela vaterita u talogu, odnosno promovira formiranje termodinamički stabilnijeg kalcita.

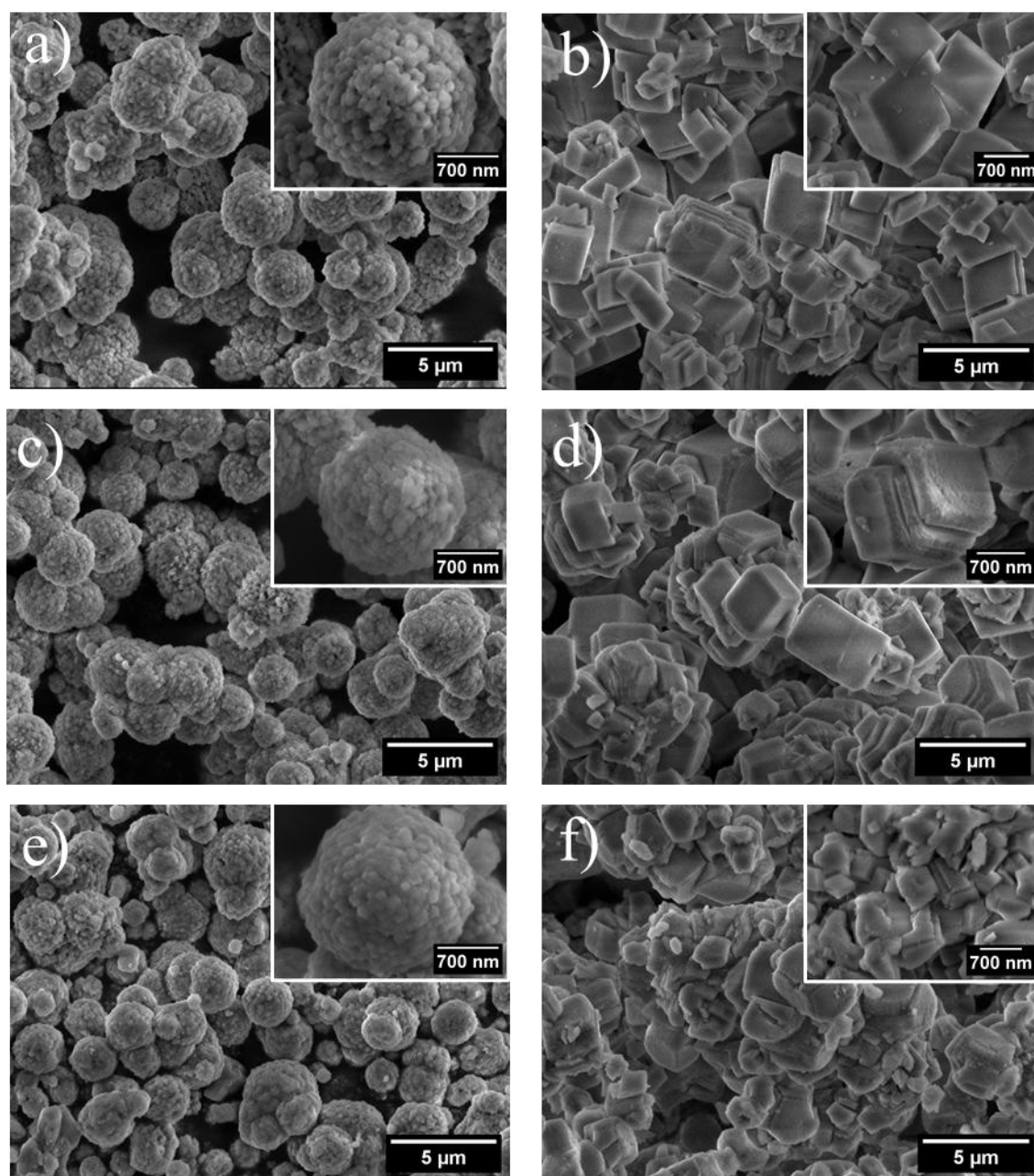
Tablica 8. Termodinamički parametri adsorpcije različite koncentracije galne kiseline $c(\text{Gal})$ na površinu vaterita i kalcita dobiveni, u jednostavnom taložnom sustavu pri 25 °C, početnih koncentracija reaktanata $c(\text{Ca}^{2+}) = c(\text{CO}_3^{2-}) = 2,5 \text{ mmol dm}^{-3}$, ionske jakosti $I_c = 0,1 \text{ mol dm}^{-3}$ i pH vrijednosti $\text{pH}_0 = 10,42 \pm 0,02$ prema Kubota - Mullin modelu (jednadžba (124), slika 30.). Masene koncentracije kristalnih sjemena su iznosile: $\chi(\text{vaterit}) = 0,625 \text{ g dm}^{-3}$ i $\chi(\text{kalcit}) = 0,250 \text{ g dm}^{-3}$. Udaljenost između adsorbiranih molekula (l) prikazana je kao funkcija prosječne veličine konstitucijskih jedinica vaterita i kalcita ($a_{\text{vaterit}} = 0,397 \text{ nm}$, $a_{\text{kalcit}} = 0,450 \text{ nm}$).

Polimorf	$c / \text{mmol dm}^{-3}$	θ_{eq}	l / nm
vaterit	0,015	0,170	1,196 (3,01 · a)
	0,025	0,252	0,798 (2,01 · a)
	0,050	0,402	0,499 (1,26 · a)
	0,075	0,502	0,399 (1,01 · a)
	0,100	0,574	0,350 (0,88 · a)
kalcit	0,015	0,454	1,009 (2,24 · a)
	0,025	0,581	0,789 (1,75 · a)
	0,050	0,735	0,623 (1,39 · a)
	0,075	0,806	0,568 (1,26 · a)

Usporedba dobivenih rezultata u ovom radu s literaturnim podacima dobivenim primjenom Kubota-Mullin modela, ukazuje na to da se Gal vrlo efikasno adsorbira. Naime, u istraživanju kojeg su proveli Ukrainczyk i sur.⁴² određene su vrijednosti konstanti adsorpcije za salicilnu kiselinu (Sal) i njezine derivate uključujući 5-aminosalicilnu kiselinu (5-ASA) te derivate s aminokiselinama, odnosno glutaminskom kiselinom (N-Sal-Glu) asparaginskom kiselinom (N-Sal-Asp). Salicilna kiselina u svojoj strukturi sadrži kao i Gal benzenski prsten i karboksilnu skupinu. Vrijednosti K_{ad} su se kretale od $K_{ad}(\text{Sal}) = 0,150 \text{ dm}^3 \text{ mmol}^{-1}$ do $K_{ad}(\text{N-Sal-Asp}) = 1,633 \text{ dm}^3 \text{ mmol}^{-1}$. Usporedbom s vrijednostima dobivenim u ovom radu ($K_{ad} \approx 13 - 55 \text{ dm}^3 \text{ mmol}^{-1}$) jasno je da Gal pokazuje za red veličine veći afinitet adsorpcije prema površini vaterita i kalcita. Takva razlika može se pripisati većem broju funkcionalnih skupina Gal, što omogućuje višestruke interakcije s površinama kristala i stabilnije vezanje na aktivna mjesta rasta.

4.2.1.7. Morfologija vaterita i kalcita dobivenih tijekom rasta kristala vaterita i kalcita na kristalnom sjemenu u jednostavnom sustavu uz dodatak galne kiseline

Kako bi se detaljnije istražio utjecaj Gal na taloženje kalcita i vaterita, morfologija izoliranih kristala kalcita i vaterita, nadraslih u pokusima kristalnog rasta kalcita i vaterita u jednostavnom sustavu u prisustvu Gal ($0,015 \text{ mmol dm}^{-3} \leq c(\text{Gal}) \leq 0,100 \text{ mmol dm}^{-3}$) istražena je pretražnom elektronskom mikroskopijom, a rezultati su prikazani na slici 31. Sastav izoliranih uzoraka je detaljno analiziran u poglavlju 4.2.1.4. te je utvrđeno da su uzorci iz pokusa rasta na kristalnom sjemenu kalcita fazno čisti, dok uzorci iz pokusa sa sjemenom vaterita sadrže pretežito vaterit uz najviše 3,5 % kalcita. Budući da je maseni udio kalcita u tim uzorcima nizak, bilo je opravdano provesti morfološku analiza izoliranih vaterita kao dominantne faze u tim uzorcima. Slika 31. prikazuje pretražne elektronske mikrofografije kristala kalcita a), c), e) i vaterita b), d) i f) izraslih na odgovarajućem kristalnom sjemenu kalcita odnosno vaterita, u jednostavnom sustavu pri 25 °C, u prisutnosti različitih koncentracija Gal ($0,015 \text{ mmol dm}^{-3} \leq c(\text{Gal}) \leq 0,100 \text{ mmol dm}^{-3}$).



Slika 31. SEM mikrografije vaterita a), c), e) i kalcita b), d) i f) izraslih na odgovarajućem kristalnom sjemenu u jednostavnom sustavu pri 25 °C, u jednostavnom sustavu početnih koncentracija reaktanata $c_i(\text{Ca}^{2+}) = c_i(\text{CO}_3^{2-}) = 2,5 \text{ mmol dm}^{-3}$ ionske jakosti $I_c = 0,1 \text{ mol dm}^{-3}$ i pH vrijednosti $\text{pH}_0 = 10,42 \pm 0,02$, u prisutnosti različitih koncentracija Gal a) i d): kontrolni sustav (bez Gal); b) i e): $0,015 \text{ mmol dm}^{-3}$ Gal; c) i f): $0,050 \text{ mmol dm}^{-3}$ Gal).

Prikazani pretražne elektronske mikrofografije pokazuju da se morfologija vaterita nije značajno promijenila u odnosu na kontrolni sustav prilikom dodatka različitih koncentracija Gal te je vidljivo da su i uz dodatak Gal u taložni sustav nastali sferuliti hrapave površine baš kao i u kontrolnom sustavu. Međutim, morfologija kristala kalcita značajnije se promijenila, od karakterističnog romboedarskog oblika (slika 31.a) do kristala s oblim rubovima te novim kristalnim plohama različitim od stabilne {104} plohe (slika 31.b i 31.c). Uzrok nastanka takvih ploha je adsorpcija galne kiseline preko karboksilatne i fenolne hidroksilne skupne na Ca^{2+} na rastućim kristalnim plohami CaCO_3 kako je to prethodno opisano u dijelu 4.2.1.3.^{199,200}

U prisutnosti aditiva mogu nastati kristali kalcita različitih morfologija od karakterističnih romboedarskih oblika koji se zatim mogu sustavno mijenjati do oblika sa zaobljenim rubovima, krnjim trokutima pa sve do konkanvno savijenih oblika nalik lećama^{202,220}. Osim tog, istraživanja utjecaja same SA i njezinih derivata pokazuju sličan efekt; promjene su bile značajnije izražene u slučaju N-Sal-Asp aditiva koji je uzrokovao zaobljenje rubova, lom ploha te diskontinuiranost bridova, što ukazuje na nastanak novih ploha različitih od stabilnih {104}⁴². Upravo takav sličan efekt vidljiv je i na kristalima kalcita dobivenim i u ovom istraživanju uslijed dodatka galne kiseline (slika 31.b i 31.c).

4.2.1.8. Utjecaj galne kiseline na mehanička svojstva uzoraka vaterita i kalcita iz jednostavnog sustava

Kako bi se istražio utjecaj Gal na mehanička svojstva kalcita i vaterita, formiranih u pokusima rasta kristala kalcita ili vaterita na kristalnom sjemenu u jednostavnom sustavu, provedeno je ispitivanje izoliranih uzoraka kalcita i vaterita metodom instrumentirane indentacije (I_{IT}). Nanoindentacijska mjerenja kalcita ili vaterita, bez i uz dodatak Gal, prikazana su kao ovisnost opterećenja o dubini utiskivanja na slici D6. za kalcit, i na slici D7. za vaterit, dok su odgovarajući mehanički parametri koji uključuju indentacijski modul elastičnosti (E_{IT}), indentacijsku tvrdoća (H_{IT}), krutost (S), indentacijsko puzanje (C_{IT}), rad elastične deformacije (W_{elast}) i rad plastične deformacije (W_{plast}), prikazani u tablici 9. Treba napomenuti kako je u navedenoj tablici kod vaterita prikazan uzorak iz kontrolnog sustava i uzorak koji sadržavao nižu koncentraciju Gal $c(\text{Gal}) = 0,05 \text{ mmol dm}^{-3}$, kako bi se izbjegao krivi zaključak, zbog pojave manje količine kalcita u uzorcima vaterita koji su sadržavali veću koncentraciju Gal.

S obzirom na razlike u kristalnoj strukturi, načinu rasta i agregaciji čestica, rezultati za kalcit i vaterit su interpretirani odvojeno. Takav pristup odabran je kako bi se izbjegle metodološki

neopravdane izravne usporedbe, budući da su indentacijski parametri izrazito osjetljivi na lokalnu mikrostrukturu, poroznost i organizaciju kristalnih domena.

Kalcit istaložen u kontrolnom sustavu (bez dodatka Gal) pokazao je modul elastičnosti od 8,5 GPa, tvrdoću od 214 MPa i krutost od 0,73 mN nm⁻¹. Zabilježena vrijednost E_{IT} (8,5 GPa) niža je od literaturnih vrijednosti za sintetizirani kalcit, pri čemu su zabilježeni rasponi modula elastičnosti od približno 9 do 35 GPa te tvrdoće od 0,4 do 2,8 GPa, a uočene razlike pripisane su mikrostrukturnim efektima i načinu pripreme uzoraka.⁸⁹ Iako manje vrijednosti E_{IT} upućuju na to da je kalcit iz našeg sustav mekši tj. manje krut u odnosu na kalcite opisane u literaturi, takav zaključak nije u potpunosti opravdan. Naime, uzorci kalcita analizirani u ovom radu nastali su nadržanjem na monokristalnom sjemenu kalcita te su analizirani u obliku kompaktiranih kalcitnih uzoraka, zbog čega izmjereni parametri predstavljaju efektivni mehanički odziv strukture koja uključuje kristalno sjeme, nadržali sloj i međučestične kontakte. Razlika u odnosu na literaturne vrijednosti stoga proizlazi prvenstveno iz mikrostrukturnih karakteristika i načina pripreme uzoraka. Kod uzoraka kalcita istaloženih uz dodatak Gal opažen je porast E_{IT} , H_{IT} i S , što je vidljivo i iz pomaka $F-h$ krivulja prema manjim dubinama utiskivanja pri istoj sili (Slika D6.). Pri $c(\text{Gal}) = 0,05 \text{ mmol dm}^{-3}$ E_{IT} je narastao na 10,2 GPa ($\approx 1,2$ puta u odnosu na uzorak iz kontrolnog sustav), tvrdoća na 258 MPa ($\approx 1,2$ puta), a krutost na 0,79 mN nm⁻¹ ($\approx 1,1$ puta). Pri $c(\text{Gal}) = 0,50 \text{ mmol dm}^{-3}$ zabilježen je izraženiji porast: E_{IT} je dosegao 15,9 GPa ($\approx 1,9$ puta u odnosu na uzorak iz kontrolnog sustav), tvrdoća 444 MPa ($\approx 2,1$ puta), a krutost 0,93 mN nm⁻¹ ($\approx 1,3$ puta). Vrijednosti C_{IT} , čak i pri višoj koncentraciji dodane Gal ostala su unutar standardne devijacije u odnosu na kalcit iz kontrolnog sustava (nema značajne razlike), što upućuje na to da dodatak Gal nije značajno utjecao na vremenski ovisnu deformaciju pod konstantnim opterećenjem, odnosno da se uzorci iz kontrolnog sustava i oni uz dodatak Gal pod opterećenjem deformiraju na isti način tijekom vremena. Zabilježeno je i smanjenje rada elastične i plastične deformacije, što ukazuje na veći otpor materijala prema utiskivanju indenterom.

S obzirom na to da Gal nije ugrađena u kristalnu rešetku kalcita, povećanje mehaničkih parametara interpretira se kao promjena efektivnih svojstava kompaktiranog kalcitnog uzorka, vjerojatno povezana s razlikama u morfologiji nadržalog sloja i međučestičnoj koheziji.²²¹

Dobiveni rezultati pokazuju da prisutnost Gal tijekom rasta kalcita dovodi do poboljšanja efektivnih mehaničkih svojstava kompaktiranog kalcitnog uzorka, uz porast modula elastičnosti, tvrdoće i krutosti, dok indentacijsko puzanje ostaje unutar eksperimentalne

nesigurnosti kontrolnog sustava. Uočeni trendovi ukazuju na povećanu otpornost kompaktiranog kalcitnog uzorka na lokalnu mehaničku deformaciju, što je u skladu s općim razumijevanjem odnosa između nanoindentacijskih parametara i mikrostrukture materijala²²¹ te potvrđuju utjecaj Gal na morfologiju i organizaciju kalcitne strukture. Slično poboljšanje mehaničkih svojstava kalcita u prisutnosti organskih dodataka zabilježeno je i u literaturi, gdje je pokazano da ugradnja aminokiselina u strukturu kalcita dovodi do povećanja tvrdoće određene nanoindentacijom.⁴⁶

Vateritno kristalno sjeme sastoji se od sferičnih agregata nanokristala, na kojima se odvijao rast kristala. Takva struktura agregata nanokristala rezultira velikim udjelom granica između kristalnih domena unutar kompaktiranog vateritnog uzorka. Vaterit istaložen u kontrolnom sustavu (bez dodatka Gal) pokazao je modul elastičnosti od 6,2 GPa, tvrdoću od 559 MPa i krutost od 0,326 mN nm⁻¹. Zabilježena vrijednost E_{IT} (6,2 GPa) niža je od literaturnih vrijednosti za sintetizirani vaterit, pri čemu su zabilježeni rasponi modula elastičnosti od približno 16 do 48 GPa, dok se tvrdoća nalazi u rasponu od 0,4 do 2,8 GPa, a uočene razlike pripisuju se mikrostrukturnim karakteristikama i načinu pripreme uzoraka.⁸⁹ I kod vaterita baš kao i kod kalcita uzorci vaterita su nastali nadržanjem na kristalnom sjemenu vaterita te su analizirani u obliku kompaktiranih vateritnih uzoraka, te izmjereni parametri predstavljaju efektivni mehanički odziv strukture koja uključuje kristalno sjeme, nadržali sloj i međučestične kontakte pa od tuda proizlazi razlika između literaturnih vrijednosti i izmjerenih u ovom radu. Povećanja svih glavnih mehaničkih parametara (E_{IT} , H_{IT} i S) zabilježeno je za uzorak vaterita koji je istaložen uz dodatak Gal ($c(\text{Gal}) = 0,05 \text{ mmol dm}^{-3}$): E_{IT} je narastao na 10,4 GPa ($\approx 1,7$ puta u odnosu na uzorak iz kontrolnog sustav), tvrdoća na 633 MPa ($\approx 1,1$ puta), a krutost na 0,51 mN nm⁻¹ ($\approx 1,6$ puta). To je također vidljivo i iz pomaka $F-h$ krivulja prema manjim dubinama utiskivanja pri istoj sili (Slika D7.). Vrijednost indentacijskog puzanja ostala je unutar standardne devijacije u odnosu na kontrolni uzorak što kao i u slučaju kalcita upućuje na to da dodatak Gal nije značajno utjecao na vremenski ovisnu deformaciju pod konstantnim opterećenjem, odnosno da se i uzorci vaterita bez Gal i sa Gal pod opterećenja deformiraju na isti način tijekom vremena. Vrijednost indentacijskog puzanja ostala je unutar standardne devijacije u odnosu na kontrolni uzorak. Zabilježeno je i smanjenje rada elastične i plastične deformacije, što je konzistentno s većim otporom materijala na utiskivanje indenterom.

Budući da XRD analiza (poglavlje 4.2.1.4.; slika 25.) isključuje ugradnju Gal u kristalnu rešetku vaterita, promjene mehaničkog odziva pripisuju se promjenama efektivnih svojstava

kompaktiranog vateritnog uzorka, uključujući moguće razlike u stupnju zbijenosti i međučestičnoj povezanosti unutar agregata nanokristala.

Dobiveni rezultati pokazuju da dodatak Gal tijekom rasta vaterita rezultira poboljšanjem efektivnih mehaničkih svojstava kompaktiranog vateritnog uzorka, što se očituje porastom modula elastičnosti, tvrdoće i krutosti uz nepromijenjeno indentacijsko puzanje. Takvi rezultati ukazuju na povećanu otpornost kompaktnog uzorka vaterita na lokalnu deformaciju, što je u skladu s općim razumijevanjem utjecaja mikrostrukture na nanoindentacijska svojstva²²¹ te upućuje na to da prisutnost Gal utječe na organizaciju i međučestičnu povezanost nanokristala unutar sferulitnih agregata vaterita. Dobiveni porast efektivnih mehaničkih svojstava kompaktiranog vateritnog uzorka u prisutnosti Gal može se povezati s promjenama u mikrostrukтури induciranim organskim dodatkom, što je u skladu s literaturom koja pokazuje da takvi dodaci kontroliraju morfologiju i organizaciju te međučestične interakcije unutar sferulitnih agregata vaterita, čime posredno utječu na njihova mehanička svojstva.²²²

Tablica 9. Mehanički parametri određeni instrumentiranom nanoindentacijom (IIT) uzoraka kalcita i vaterita koji su istaloženi u pokusima rasta kristala na kristalnom sjemenu kalcita, odnosno vaterita pri 25 °C, u jednostavnom sustavu početnih koncentracija reaktanata $c_i(\text{Ca}^{2+}) = c_i(\text{CO}_3^{2-}) = 2,5 \text{ mmol dm}^{-3}$ ionske jakosti $I_c = 0,1 \text{ mol dm}^{-3}$ i pH vrijednosti $\text{pH}_0 = 10,42 \pm 0,02$, bez dodatka Gal (kontrolni sustav) te uz dodatak galne kiseline $c(\text{Gal}) = 0,05 \text{ mmol dm}^{-3}$ (za kalcit i vaterit) te $c = 0,50 \text{ mmol dm}^{-3}$ (za kalcit).

Polimorf	$\frac{c(\text{Gal})}{\text{mmol dm}^{-3}}$	$\frac{E_{\text{IT}}}{\text{GPa}}$	$\frac{H_{\text{IT}}}{\text{GPa}}$	$\frac{S}{\text{mN nm}^{-1}}$	$\frac{C_{\text{IT}}}{\%}$	$\frac{W_{\text{elast}}}{\mu\text{J}}$	$\frac{W_{\text{plast}}}{\mu\text{J}}$
kalcit	0,00 (kontrolni sustav)	$8,5 \pm 0,4$	214 ± 10	$0,73 \pm 0,03$	$5,3 \pm 0,2$	$1,11 \pm 0,01$	$4,6 \pm 0,1$
	0,05	$10,2 \pm 0,3$	258 ± 10	$0,79 \pm 0,02$	$4,6 \pm 0,2$	$1,01 \pm 0,01$	$4,1 \pm 0,1$
	0,50	$15,9 \pm 0,7$	444 ± 36	$0,93 \pm 0,01$	$5,4 \pm 0,2$	$0,81 \pm 0,02$	$3,1 \pm 0,1$
vaterit	0,00 (kontrolni sustav)	$6,2 \pm 0,2$	559 ± 37	$0,326 \pm 0,002$	$6,2 \pm 0,3$	$1,77 \pm 0,01$	$2,9 \pm 0,1$
	0,05	$10,4 \pm 0,4$	633 ± 41	$0,51 \pm 0,02$	$5,9 \pm 0,2$	$1,16 \pm 0,04$	$2,7 \pm 0,1$

Uočeni porast vrijednosti mehaničkih parametara u slučaju i kalcita i vaterita uzrokovan prisutnošću Gal ukazuje na povećanu međučestičnu koheziju i stupanj zbijenosti kompaktiranih uzoraka, što može biti relevantno za primjene u kojima su potrebni materijali s poboljšanom otpornošću na mehaničku deformaciju, poput funkcionalnih punila, zaštitnih premaza ili materijala za restauraciju i očuvanje kulturne baštine.

4.2.2. Utjecaj galne kiseline na spontano taloženje i proces rasta kristala kalcijeva karbonata na kristalnom sjemenu aragonita u složenom sustavu

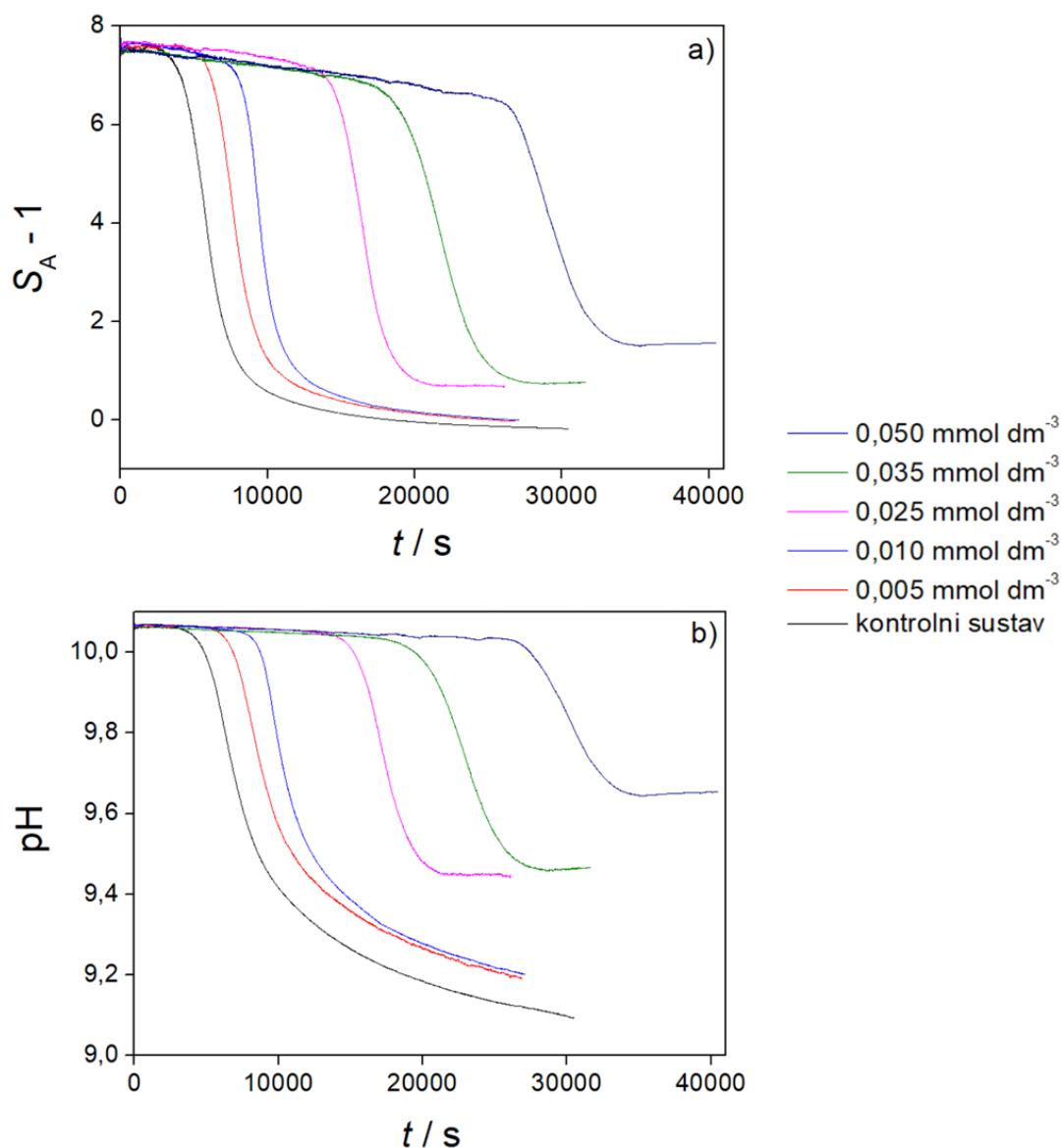
Kako je već rečeno, daljnje istraživanje utjecaja galne kiseline na taloženje kalcijeva karbonata provedeno je u složenijem sustavu (po ionskom sastavu sličnijem morskoj vodi (složeni ili sustav)) kako bi se procijenio učinak galne kiseline u uvjetima što sličnijima prirodnom morskom okruženju. S obzirom na to da je aragonit najzastupljeniji polimorf kalcijeva karbonata u morskim organizmima, primjerice koraljnim skeletima, fokus ovog dijela rada bio je na istraživanju utjecaja galne kiseline na kinetiku spontanog taloženja i rasta kristala aragonita, njihovu morfologiju i strukturnu analizu.

Kalcijev karbonat, kako je već ranije spomenuto, čini temelj skeletnih struktura brojnih morskih organizama uključujući školjkaše, koralje, alge i foraminifere. Među navedenim organizmima CaCO_3 najčešće se pojavljuje u obliku kalcita i aragonita, pri čemu aragonit prevladava osobito kod koralja i školjkaša. Za razliku od anorganskih sustava u kojima je polimorfni sastav primarno određen kemijskim uvjetima poput omjera Mg^{2+} i Ca^{2+} iona, u morskim organizmima kontrola polimorfizma dodatno je regulirana organskim makromolekulama (npr. proteinima i polisaharidima). Njihova selektivna adsorpcija na rastuće plohe kristala može usmjeravati proces prema kalcitu ili aragonitu. Pokazano je da takve biomolekule mogu čak potaknuti prijelaz između polimorfa te kontrolirati orijentaciju i morfologiju kristala neovisno o uvjetima u otopini.^{39,223,224} Dominacija aragonita u suvremenim oceanima usko je povezana s povišenom koncentracijom Mg^{2+} iona, budući da karakteristični omjer $c(\text{Mg}^{2+}) : c(\text{Ca}^{2+})$ u morskoj vodi iznosi približno 5,2 : 1.²²⁵ Mg^{2+} ioni značajno inhibiraju rast kristala kalcita, dok istovremeno pogoduju formiranju aragonita, čime se u sustavima s visokim udjelom magnezija aragonit nameće kao kinetički povoljniji polimorf.^{226–228} Inhibicija rasta kalcita postaje izražena čak i pri nižem $c(\text{Mg}^{2+}) : c(\text{Ca}^{2+})$ omjeru 2 : 1,²²⁹ dok pri omjeru 4 : 1 aragonit postaje prevladavajući polimorf u odnosu na kalcit bogat magnezijem.^{230,231} Osim što potiče nastanak aragonita, Mg^{2+} utječe i na stabilizaciju te transformaciju metastabilnih faza kalcijeva karbonata, poput ACC i monohidrokalcita ($\text{CaCO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$, MHC). Mg^{2+} je poznat po

stabiliziranju ACC čime inhibira njegovu transformaciju u kristalne polimorfe, što se pripisuje visokoj entalpiji hidratacije Mg^{2+} iona u odnosu na Ca^{2+} .²³²⁻²³⁴ Time se smanjuje pokretljivost iona i njihova reorganizacija unutar amorfne matrice, stabilizirajući tako ACC u otopini. Djelovanje Mg^{2+} iona ima i termodinamičku i kinetičku komponentu. Pri tome se misli na promjenu produkta topljivosti pojedinih $CaCO_3$ faza, utjecaj na ionsku specijaciju u otopini te na selektivnu adsorpciju na rastuće kristalne plohe, modificirajući površinsku slobodnu energiju i barijeru nukleacije.²³¹ Selektivna adsorpcija Mg^{2+} iona na kristalografske ravnine predstavlja ključan mehanizam kontrole polimorfizma i stabilizacije aragonita u sustavima visoke ionske jakosti,²²⁶ poput umjetne morske vode korištene u ovom istraživanju.

4.2.2.1. Kinetika spontanog taloženja kalcijeva karbonata u složenom sustavu uz dodatak galne kiseline

Istraživanje utjecaja galne kiseline na spontano taloženje $CaCO_3$ u ASW sustavu provedeno je u taložnom sustavu u kojemu je početna relativna prezasićenost u odnosu na aragonit iznosila $(S_a - 1) = 7,43$. Kao i u jednostavnom sustavu spontano taloženje $CaCO_3$, započeto je naglim miješanjem reaktantnih otopina koje su osim konstitucijskih iona tj. Ca^{2+} i CO_3^{2-} sadržavale i Mg^{2+} , Na^+ , K^+ , Cl^- i SO_4^{2-} . Proces taloženja praćen je potenciometrijski, kontinuiranim mjerenjem pH vrijednosti pri temperaturi sustava od 21 °C. Početni ionski sastav otopine tj. ASW sustava prikazan je u tablici 1. iz kojeg je vidljivo da je omjer $c(Mg^{2+}) : c(Ca^{2+}) = 5 : 1$ što odgovara molarnom omjeru tih iona u morskoj vodi, te je jedan od važnijih parametara po pitanju ionskog sastava morske vode.^{171,172} Početni pH sustava bio je $10,06 \pm 0,02$ dok je ionska jakost iznosila $I_c = 0,55 \text{ mol dm}^{-3}$. Prezasićenost sustava u odnosu na aragonit, izražena kao $(S_a - 1)$, izračunata je na temelju izmjerenih vrijednosti pH, uzimajući u obzir protolitičke ravnoteže karbonatnog sustava, odgovarajuće konstante ravnoteže te jednadžbe ravnoteže naboja i mase, kako je opisano u poglavlju 3.3.4. Pritom su koeficijenti aktiviteta z -valentnih iona (γ_z) procijenjeni Daviesovom jednadžbom (jednadžba 10) pri ionskoj jakosti $I_c = 0,55 \text{ M}$. Iako je primjenjivost Daviesove jednadžbe najpouzdanija do $I_c \approx 0,5 \text{ M}$, u ovom radu svi su izračuni i usporedbe unutar serije pokusa provedeni konzistentno istim pristupom, čime je osigurana pouzdana interpretacija relativnih promjena prezasićenosti.



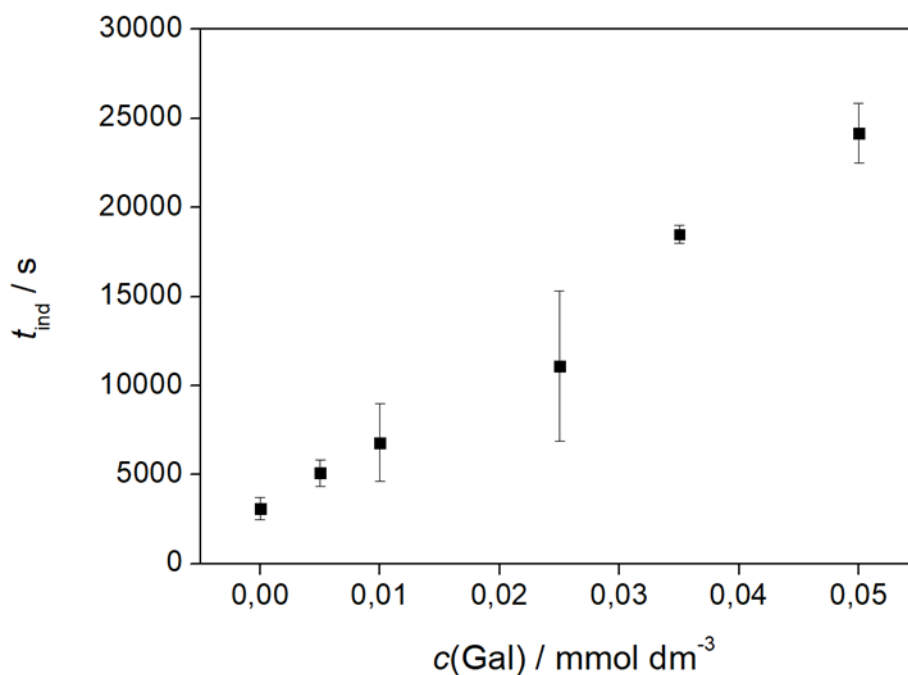
Slika 32. a) Promjena relativne prezasićenosti ($S_a - 1$) u ovisnosti o vremenu (t) i b) izvorno zabilježene pH krivulje u ovisnosti o vremenu (t), tijekom spontanog taloženja CaCO_3 pri 21 °C, u složenom sustavu, početnih koncentracija $c(\text{Ca}^{2+}) = 10 \text{ mmol dm}^{-3}$ i $c(\text{CO}_3^{2-}) = 5 \text{ mmol dm}^{-3}$, ionske jakosti $I_c = 0,55 \text{ mol dm}^{-3}$ i pH vrijednosti $\text{pH}_0 = 10,06 \pm 0,02$, bez dodatka Gal (kontrolni sustav) te uz dodatak Gal različitih koncentracija ($0,005 \text{ mmol dm}^{-3} \leq c(\text{Gal}) \leq 0,050 \text{ mmol dm}^{-3}$).

S obzirom na početnu pH vrijednost sustava, galna kiselina je kao i u eksperimentima provedenim u jednostavnom sustavu imala ukupni naboj -2 . Proveden je niz eksperimenata bez dodatka Gal (kontrolni sustav) i s dodatkom različitih koncentracija Gal, ($0,005 \text{ mmol dm}^{-3} \leq$

$c(\text{Gal}) \leq 0,050 \text{ mmol dm}^{-3}$). Na slici 32. prikazane su krivulje promjene relativne prezasićenosti ($S_a - 1$) u ovisnosti o vremenu tijekom spontanog taloženja CaCO_3 pri $21 \text{ }^\circ\text{C}$, u ASW sustavu, bez Gal (kontrolni sustav) i uz dodatak različitih koncentracija Gal. Dodatno su prikazane i izvorno zabilježene eksperimentalne krivulje promjene pH u ovisnosti o vremenu.

Može se primijetiti da sve krivulje zabilježene i u kontrolnom sustavu (bez dodatka Gal) i one u sustavima uz dodatak Gal, imaju sličan oblik: početni dio krivulje s relativno konstantnim pH (odnosno konstantnom prezasićenosti) koji definira t_{ind} potom dio krivulje s naglim padom pH (odnosno naglim padom prezasićenosti), a koji je vezan uz rast kristala te završni dio krivulje gdje se ponovno uspostavlja konstantni pH (odnosno konstantna prezasićenost).⁹⁶ Sličan oblik svih krivulja ukazuje na sličnu kinetiku formiranja čvrstih faza u ispitivanom koncentracijskom području. Usporedbom krivulja moguće je uočiti da s porastom koncentracije Gal raste t_{ind} , dok se nagib krivulja u području koji se odnosi na rast kristala (nagli pad pH odnosno prezasićenosti), smanjuje. Produljenje induksijskog vremena uslijed porasta koncentracije Gal dodane u sustav prikazano je na slici 33. U kontrolnom sustavu t_{ind} je iznosilo 3088 ± 610 sekundi, dok je u sustavu s galnom kiselinom najviše primijenjene koncentracije $c(\text{Gal}) = 0,050 \text{ mmol dm}^{-3}$, iznosilo 24169 ± 1664 sekundi.

Takav trend produljenja induksijskog vremena tijekom spontanog taloženja aragonita uslijed porasta koncentracije aditiva zabilježen je u istraživanju u kojem se proučavala uloga topljive organske matrice (SOM), izolirane iz skeleta različitih vrsta koralja, na taloženje aragonita.²³⁵ Rezultati tog istraživanja pokazali su da dodatak SOM makromolekula uzrokuje značajno produljenje induksijskog vremena, što upućuje na njihovo izraženo sudjelovanje u ranim fazama nukleacije dok je analiza kinetičkih parametara jasno ukazala na inhibiciju taloženja aragonita u uvjetima visoke i niske prezasićenosti, pri čemu je inhibicijski učinak dosljedno rastao s povećanjem koncentracije dodane organske matrice.²³⁵ Takvo ponašanje tumači se interakcijom SOM makromolekula s aktivnim mjestima rasta kristala aragonita, što je rezultiralo smanjenjem brzine nukleacije i rasta. Sličan trend produljenja induksijskog vremena s porastom koncentracije aditiva zabilježen je i za druge skupine organskih molekula, uključujući citrate, biopolimere i aminokiseline, kao i za različite polimorfe CaCO_3 , što upućuje na to da je riječ o općem učinku organskog aditiva na rane stupnjeve nukleacije i rasta kristala.^{192,193,236}



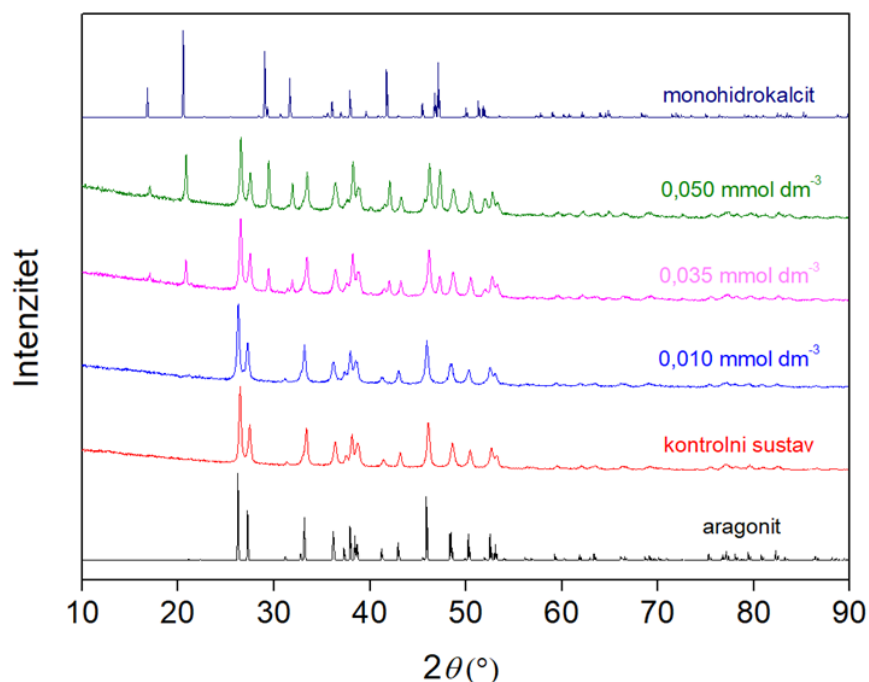
Slika 33. Grafički prikaz promjene induksijskog vremena (t_{ind}) u ovisnosti o različitim koncentracijama galne kiseline ($0,00 \text{ mmol dm}^{-3} \leq c(\text{Gal}) \leq 0,050 \text{ mmol dm}^{-3}$) dodane u složeni sustav pri $21 \text{ }^\circ\text{C}$, početnih koncentracija $c(\text{Ca}^{2+}) = 10 \text{ mmol dm}^{-3}$ i $c(\text{CO}_3^{2-}) = 5 \text{ mmol dm}^{-3}$, ionske jakosti $I_c = 0,55 \text{ mol dm}^{-3}$ i pH vrijednosti $\text{pH}_0 = 10,06 \pm 0,02$, tijekom spontanog taloženja CaCO_3 .

Kao i u pokusima spontanog taloženja u jednostavnom sustavu (poglavlje 4.2.1.1., slika 20.) osim produženja induksijskog vremena i smanjenja nagiba krivulja, na slici 32. moguće je uočiti da je dodatak galne kiseline u taložni sustav doveo do uspostavljanja relativno konstantne pH vrijednosti (odnosno prezasićenosti) u završnoj fazi eksperimenta, ali pri različitim konačnim pH vrijednostima (odnosno konačnim prezasićenostima). Pritom je ta konačna vrijednost pH tj. prezasićenosti rasla što je u skladu s rezultatima istraživanja djelovanja sintetskih⁹² i prirodnih makromolekula¹⁹⁷ na spontano taloženje CaCO_3 , a čije je djelovanje objašnjeno adsorpcijom aditiva na rastuće kristale CaCO_3 .

4.2.2.2. Strukturna analiza spontano istaloženog kalcijeva karbonata u složenom sustavu uz dodatak galne kiseline

Mineraloška analiza uzoraka taloga dobivenih u pokusima spontanog taloženja provedena je koristeći PXRD analizu. Snimljeni difraktogrami uzoraka istaloženih u ASW sustavu bez dodatka Gal (kontrolni sustav) te uz dodatak Gal različitih koncentracija ($0,010 \text{ mmol dm}^{-3} \leq c(\text{Gal}) \leq 0,050 \text{ mmol dm}^{-3}$) prikazani su na slici 34. Analizom difraktograma uzorka izoliranog iz kontrolnog sustava uočeni su karakteristični difrakcijski maksimumi za aragonit pri $2\theta = 26,53^\circ; 27,55^\circ; 33,44^\circ; 36,47^\circ; 37,55^\circ; 38,19^\circ; 38,72^\circ; 41,49^\circ; 43,21^\circ; \text{ te } 46,15^\circ$ što odgovara literaturno poznatom rendgenskom difraktogramu aragonita (*ICCD powder diffraction files: 76–0606*).^{179,180} Takav podatak ukazuje na fazno čisti istaloženi aragonit bez prisutnosti drugih polimorfa ili hidratnih oblika CaCO_3 . Također, u difraktogramu uzorka izoliranog iz sustava u koji je dodana niža koncentracija galne kiseline ($c(\text{Gal}) = 0,010 \text{ mmol dm}^{-3}$) zabilježeni su difrakcijski maksimumi kao i u kontrolnom sustavu, što ponovno ukazuje na fazno čisti uzorak aragonita.

Međutim, uzorci dobiveni spontanom taloženjem uz dodatak viših koncentracija Gal ($c(\text{Gal}) = 0,035 \text{ mmol dm}^{-3}$ i $c(\text{Gal}) = 0,050 \text{ mmol dm}^{-3}$) nisu fazno čisti, jer su u njihovim difraktogramima zabilježeni dodatni difrakcijski maksimumi pri $2\theta = 17,06^\circ; 20,84^\circ; 29,44^\circ; 31,95^\circ; 42,017^\circ$ i $47,33^\circ$ što odgovara literaturno poznatom rendgenskom difraktogramu monohidrokalcita (*ICCD powder diffraction files: 83–1922*).¹⁸¹



Slika 34. PXRD difraktogrami spontano istaloženih uzoraka aragonita pri 21 °C, u složenom sustavu početnih koncentracija $c(\text{Ca}^{2+}) = 10 \text{ mmol dm}^{-3}$ i $c(\text{CO}_3^{2-}) = 5 \text{ mmol dm}^{-3}$, ionske jakosti $I_c = 0,55 \text{ mol dm}^{-3}$ i pH vrijednosti $\text{pH}_0 = 10,06 \pm 0,02$, bez dodatka Gal (kontrolni sustav) te uz dodatak Gal različitih koncentracija ($0,010 \text{ mmol dm}^{-3} \leq c(\text{Gal}) \leq 0,050 \text{ mmol dm}^{-3}$). Masena koncentracija kristalnog sjemena aragonita iznosila je $\gamma(\text{aragontia}) = 1,25 \text{ g dm}^{-3}$. Prikazani difraktogrami analiziranih uzoraka uspoređeni su s referentnim difraktogramom aragonita (crna linija) i monohidrokalcita (tamno plava linija).

Prema dostupnoj literaturi, uloga Mg^{2+} iona prepoznata je kao jedan od ključnih čimbenika u nastanku MHC, pri čemu povišeni omjer $c(\text{Mg}^{2+}) : c(\text{Ca}^{2+})$ značajno pogoduje stabilizaciji navedene hidratne faze CaCO_3 , u uvjetima povišenog pH ($\text{pH} \approx 8 - 10$), umjerene do visoke prezasićenosti te pri omjerima $c(\text{Mg}^{2+}) : c(\text{Ca}^{2+}) \geq 2$, kakvi su karakteristični za morske okoliš.²³⁷⁻²⁴¹ U ASW sustavu u kojem su provedeni pokusi spontanog taloženja aragonita omjer $c(\text{Mg}^{2+}) : c(\text{Ca}^{2+})$ iznosio je 5 : 1, što je vrijednost pri kojoj se uobičajeno favorizira taloženje aragonita.^{230,231} Međutim, pri primjenjenim višim koncentracijama galne kiseline ($c = 0,035 \text{ mmol dm}^{-3}$ i $c = 0,050 \text{ mmol dm}^{-3}$) uočava se pojava MHC, što upućuje na promjenu ravnoteže između tih čvrstih faza kalcijeva karbonata u istraživanom sustavu. Jedno od mogućih objašnjenja pojave MHC pri višim koncentracijama galne kiseline u proučavanom ASW sustavu temelji se na kombiniranom učinku Mg^{2+} iona i Gal na procese dehidracije i rasta

kristala. Poznato je da Mg^{2+} , zbog manjeg ionskog radijusa i posljedično veće gustoće naboja u odnosu na Ca^{2+} , pokazuje znatno veću hidratacijsku energiju u odnosu na Ca^{2+} , te snažnije veže molekule vode u svojoj primarnoj hidratacijskoj sferi. Posljedično, dehidracija Mg^{2+} iona kinetički je sporija, što može utjecati na procese kristalnog rasta. Budući da je za rast bezvodnih polimorfa $CaCO_3$, poput aragonita, nužna djelomična dehidracija Ca^{2+} iona i uklanjanje vode s površine rastućeg kristala kako bi se omogućila učinkovita ugradnja Ca^{2+} u kristalnu rešetku, prisutnost Mg^{2+} iona može usporiti taj proces. Mg^{2+} se pritom može adsorbirati na rastuće plohe kao snažno hidratizirani ion, organizirati molekule vode u svojoj okolini te povećati lokalni stupanj hidratacije, čime kinetički usporava prijelaz prema gusto pakiranoj, bezvodnoj strukturi. Takvi uvjeti pogoduju stabilizaciji hidratnih faza, poput MHC. U prisutnosti galne kiseline taj se učinak može dodatno pojačati, pri čemu je za pojačanje učinka Mg^{2+} najvjerojatnije primarno odgovorna adsorpcija Gal na rastuće plohe aragonita. Naime, iako Gal može kompleksirati Ca^{2+} ione u otopini i tako smanjiti njihovu efektivnu dostupnost za kristalni rast, te time relativno pojačati utjecaj Mg^{2+} u sustavu, u ovom radu je početna prezasićenost bila jednaka u svim sustavima (i u kontrolnom i u sustavima uz dodatak Gal) pa je doprinos efekta kompleksacije zanemariv. Istovremeno, moguća je adsorpcija Gal na rastuće plohe aragonita što onda može rezultirati inhibicijom njihovog rasta. Posljedično, relativni učinak Mg^{2+} postaje izraženiji te se kinetički favorizira stabilizacija hidratne faze tj. MHC u odnosu na bezvodni aragonit u uvjetima u kojima bi bez prisutnosti galne kiseline dominantno taložio aragonit.

4.2.2.3. Djelovanje galne kiseline na mehanička svojstva uzoraka aragonita iz složenog sustava

Kako bi se ispitaio utjecaj Gal na mehanička svojstva spontano istaloženog aragonita u ASW sustavu, provedeno je ispitivanje uzoraka aragonita metodom instrumentirane indentacije (I_{IT}). Nanoindentacijska mjerenja spontano istaloženog aragonita u ASW sustavu, bez i uz dodatak Gal, prikazana su kao ovisnost opterećenja o dubini utiskivanja na slici D8., dok su odgovarajući mehanički parametri: indentacijski modul elastičnosti (E_{IT}), indentacijska tvrdoća (H_{IT}), krutost (S), indentacijsko puzanje (C_{IT}), rad elastične deformacije (W_{elast}) i rad plastične deformacije (W_{plast}), prikazani u Tablici 10.

Aragonit istaložen u ASW kontrolnom sustavu bez dodatka Gal pokazao je relativno niske vrijednosti indentacijskog modula elastičnosti (E_{IT}) od 4,8 GPa, i tvrdoće (H_{IT}) od 255 MPa. Takve vrijednosti predstavljaju efektivni mehanički odziv kompaktiranog aragonitnog uzorka

formiranog od agregata sitnih kristalnih jedinica, što je u skladu s morfologijom opaženom SEM analizom (slika 35.a) koja upućuje na agregatnu građu sastavljenu od nanometarskih ili submikronskih kristalnih jedinica. Granice između tih jedinica i potencijalna poroznost unutar agregata mogu djelovati kao mjesta lokalizirane deformacije tijekom indentacije, što rezultira nižim modulom i tvrdoćom. Zabilježena vrijednost E_{IT} (4,8 GPa) u skladu je s nižim vrijednostima zabilježenim za sintetizirani aragonit u literaturi, pri čemu su zabilježene vrijednosti modula elastičnosti od približno 2 do 34 GPa te tvrdoće od 0,01 do 4,2 GPa, a uočene razlike pripisuju se mikrostrukturnim efektima, morfologiji kristala i načinu pripreme uzoraka.²⁴² Nanoindentacijska analiza aragonita istaloženg u ASW sustavu uz dodatak 0,01 mmol dm⁻³ Gal pokazala je značajno povećanje E_{IT} , H_{IT} i krutosti (S). Vrijednost E_{IT} porasla je više od četiri puta (na 20,9 GPa), tvrdoća se udvostručila (na 512 MPa), dok se krutost povećala gotovo tri puta (sa 0,38 mN nm⁻¹ na 1,14 mN nm⁻¹). Razlika u mehaničkom odzivu jasno je vidljiva i iz $F-h$ krivulja (Slika D8.), gdje se pri istoj maksimalnoj sili opaža manja dubina utiskivanja uzorka s dodatkom Gal. Vrijednost indentacijskog puzanja (C_{IT}) ostala je unutar standardne devijacije u odnosu na kontrolni sustav, što upućuje na to da dodatak Gal nije značajno utjecao na vremenski ovisnu deformaciju pod konstantnim opterećenjem, odnosno da se i uzorci aragonita bez i s dodatkom Gal pod opterećenja deformiraju na isti način tijekom vremena. Istodobno je zabilježeno smanjenje rada elastične deformacije (s 1,71 μJ na 0,63 μJ) te rada plastične deformacije (s 4,1 μJ na 3,2 μJ), što je konzistentno s većim otporom materijala na utiskivanje indenterom.

Budući da je XRD analizom potvrđeno da se Gal ne ugrađuje u kristalnu rešetku aragonita, opažene promjene mehaničkih parametara ne mogu se pripisati promjeni intrinzičnih elastičnih svojstava kristala već se interpretiraju kao posljedica promjena u organizaciji agregata sitnih kristalnih jedinica, njihovoj međudomenskoj koheziji i stupnju zbijenosti kompaktiranog aragonitnog uzorka. S obzirom na to da TOC i TGA analize potvrđuju prisutnost Gal u uzorcima, to ukazuje na njezinu adsorpciju na površini kristalnih jedinica aragonita i / ili raspodjelu između njih unutar agregata aragonita.

Dobiveni rezultati upućuju na to da je dodatak Gal u sustavu ASW rezultirao taloženjem aragonita s poboljšanim efektivnim mehaničkim svojstvima kompaktiranog aragonitnog uzorka, što se očituje značajnim porastom modula elastičnosti, tvrdoće i krutosti, uz nepromijenjeno indentacijsko puzanje. Uočeni trendovi ukazuju na povećanu otpornost tako formiranog kompaktiranog aragonitnog uzorka na lokalnu deformaciju, što je u skladu s općim

razumijevanjem utjecaja mikrostrukture na nanoindentacijska svojstva²²¹ te potvrđuju važnu ulogu Gal u regulaciji rasta i organizaciji agregatne strukture aragonita. Dobiveni rezultati u skladu su s literaturom koja pokazuje da prisutnost organskih molekula u aragonitnim sustavima, osobito u biomineralima, doprinosi poboljšanja mehaničkih svojstava materijala u odnosu na čisti aragonit,^{243,244} pri čemu organska matrica kontrolira organizaciju kristalnih jedinica i djeluje kao međufaza između njih, čime doprinosi povećanoj otpornosti na deformaciju i propagaciju pukotina.²⁴⁵ Takav učinak može se povezati s ulogom Gal u ovom radu, koja očito djeluje kao regulator mikrostrukture i time doprinosi poboljšanju efektivnih mehaničkih svojstava.

Tablica 10. Mehanički parametri određeni instrumentiranom nanoindentacijom (I_{IT}) uzoraka aragonita koji su istaloženi u pokusima spontanog taloženja u ASW sustavu pri 21 °C, u složenom sustavu početnih koncentracija $c(\text{Ca}^{2+}) = 10 \text{ mmol dm}^{-3}$ i $c(\text{CO}_3^{2-}) = 5 \text{ mmol dm}^{-3}$, ionske jakosti $I_c = 0,55 \text{ mol dm}^{-3}$ i pH vrijednosti $\text{pH}_0 = 10,06 \pm 0,02$ bez dodatka Gal (kontrolni sustav) te uz dodatak Gal koncentracije ($c(\text{Gal}) = 0,01 \text{ mmol dm}^{-3}$).

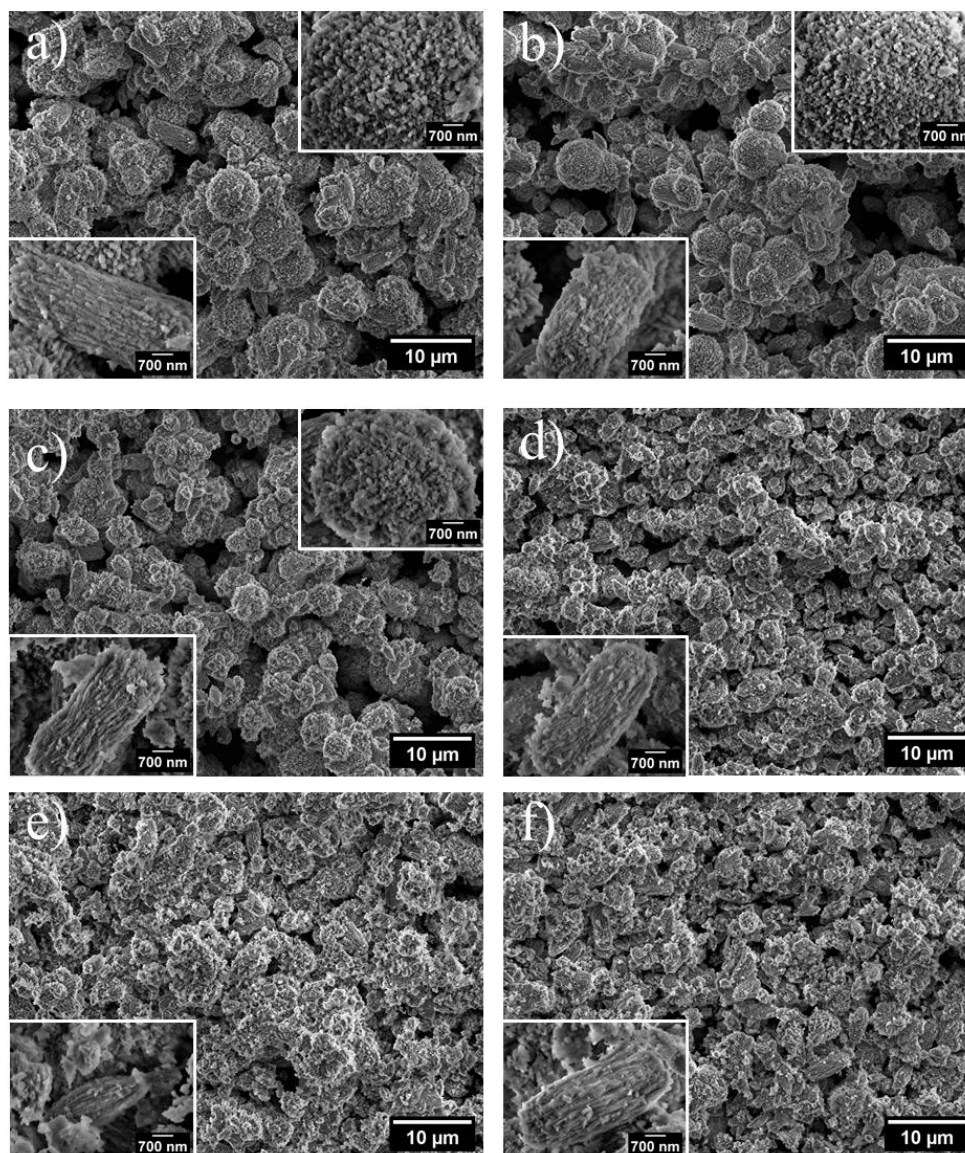
Polimorf	$\frac{c(\text{Gal})}{\text{mmol dm}^{-3}}$	$\frac{E_{IT}}{\text{GPa}}$	$\frac{H_{IT}}{\text{GPa}}$	$\frac{S}{\text{mN nm}^{-1}}$	$\frac{C_{IT}}{\%}$	$\frac{W_{\text{elast}}}{\mu\text{J}}$	$\frac{W_{\text{plast}}}{\mu\text{J}}$
aragonit	0,00 (kontrolni sustav)	$4,8 \pm 0,4$	255 ± 34	$0,38 \pm 0,01$	$5,1 \pm 0,2$	$1,71 \pm 0,04$	$4,1 \pm 0,2$
	0,01	$20,9 \pm 1,7$	512 ± 91	$1,14 \pm 0,01$	$5,0 \pm 0,6$	$0,63 \pm 0,01$	$3,2 \pm 0,1$

4.2.2.4. Morfologija spontano istaloženog kalcijeva karbonata u složenom sustavu uz dodatak galne kiseline

Pretražnom elektronskom mikroskopijom procijenjen je utjecaj Gal na morfologiju istaloženog CaCO_3 u složenom (ASW) sustavu. Pretražne elektronske mikrografije izoliranih uzoraka istaloženih pri 21 °C, bez i s dodatkom galne kiseline ($0,005 \text{ mmol dm}^{-3} \leq c(\text{Gal}) \leq 0,050 \text{ mmol dm}^{-3}$), prikazani su na slici 35. Rezultati PXRĐ analize potvrdili su nastanak fazno čistog aragonita u kontrolnom sustavu i pri nižim koncentracijama dodane galne kiseline ($c = 0,005 \text{ mmol dm}^{-3}$, $c = 0,010 \text{ mmol dm}^{-3}$ i $c = 0,025 \text{ mmol dm}^{-3}$), dok je pri višim koncentracijama aditiva ($c = 0,035 \text{ mmol dm}^{-3}$ i $c = 0,050 \text{ mmol dm}^{-3}$) u izoliranom talogu nastala smjesa aragonita i MHC. Na slici 35.a koja odgovara kontrolnom sustavu, moguće je uočiti dvije vrste

morfologije odnosno dvije vrste čestica: sferične čestice hrapave površine te izdužene čestice u obliku valjka. Obje vrste čestica pokazuju izraženu granularnu površinsku strukturu, što upućuje na agregatnu građu sastavljenu od nanometarskih ili submikronskih kristalnih jedinica. U prethodnim istraživanjima²³⁵ utvrđeno je da su takvi valjkasti agregati aragonita izgrađeni od primarnih štapičastih kristala duljine oko 100 nm i debljine oko 30 nm. Ti su primarni kristali lokalno poravnani duž svoje uzdužne osi te imaju zaobljene rubove. Istovremena prisutnost dviju vrsta morfologija čestica aragonita u uzorku u kojem je nastao čisti aragonit već je prethodno zabilježena.²⁰³ Pojava različitih morfologija aragonita unutar istog sustava može se povezati s kinetički kontroliranim uvjetima rasta pri povišenoj prezasićenosti, u kojima uz individualni rast kristala može istodobno dolaziti i do agregacije primarnih čestica. Takva kombinacija procesa može rezultirati morfološkom heterogenošću taloga što je u skladu s literaturom koja opisuje koegzistenciju individualnog rasta i agregacijskih procesa pri velikim prezasićenostima.¹³⁹ Uočena prisutnost sferičnih čestica i agregatna građa može se dodatno dovesti u vezu s mogućim formiranjem amorfnog CaCO_3 (ACC) kao prijelazne faze tijekom taloženja, pri čemu njegova transformacija u kristalni aragonit može rezultirati nastankom agregata sitnih kristalnih jedinica.^{246,247} Međutim, budući da analiza čvrste faze nije ukazala na prisutnost amorfne faze, takav mehanizam se može smatrati mogućim, ali ne i izravno potvrđenim.

Dodatkom Gal te povećanjem njene koncentracije do $c(\text{Gal}) \leq 0,025 \text{ mmol dm}^{-3}$ ne dolazi do značajne promjene morfologije čestica aragonita (sferulita i valjaka). Međutim, na slikama 35.e i 35.f koje prikazuju uzorke sintetiziranih uz dodatak najvećih upotrebljenih koncentracija Gal ($c = 0,035 \text{ mmol dm}^{-3}$ i $c = 0,050 \text{ mmol dm}^{-3}$) moguće je osim čestica u obliku sferulita i valjaka uočiti agregate nepravilnog oblika koji dominiraju uzorkom. U tim uzorcima PXRD analizom potvrđena je prisutnost smjese aragonita i MHC, zbog čega nije moguće sa sigurnošću pripisati pojedinu morfologiju određenoj čvrstoj fazi budući da MHC također može formirati čestice u obliku sferulita i valjaka, ovisno o uvjetima sinteze.^{203,248} Posljedično, nije moguće tvrditi da su uočeni agregati nepravilnog oblika čestice aragonit izmjenjene morfologije uzrokovane povišenjem koncentracije dodane galne kiseline.



Slika 35. SEM mikrografije spontano istaloženih kristala aragonita pri 21 °C, u složenom sustavu početnih koncentracija $c(\text{Ca}^{2+}) = 10 \text{ mmol dm}^{-3}$ i $c(\text{CO}_3^{2-}) = 5 \text{ mmol dm}^{-3}$, ionske jakosti $I_c = 0,55 \text{ mol dm}^{-3}$ i pH vrijednosti $\text{pH}_0 = 10,06 \pm 0,02$, uz dodatak različitih koncentracija galne kiseline: a) kontrolnom sustavu, b) $c(\text{Gal}) = 0,005 \text{ mmol dm}^{-3}$, c) $c(\text{Gal}) = 0,010 \text{ mmol dm}^{-3}$, d) $c(\text{Gal}) = 0,025 \text{ mmol dm}^{-3}$, e) $c(\text{Gal}) = 0,035 \text{ mmol dm}^{-3}$ i f) $c(\text{Gal}) = 0,050 \text{ mmol dm}^{-3}$. Umetci prikazuju elektronske mikrografije pri većem povećanju.

Sličnu morfologiju nepravilnih valjkastih agregata primarnih izduženih kristala opisali su i Han i sur.²⁴⁹ u istraživanju uloge Mg^{2+} iona u biomineralizaciji aragonita, pri čemu su takvi agregati povezani s utjecajem Mg^{2+} na rast kristala i reorganizaciju strukture. Također, u literaturi je

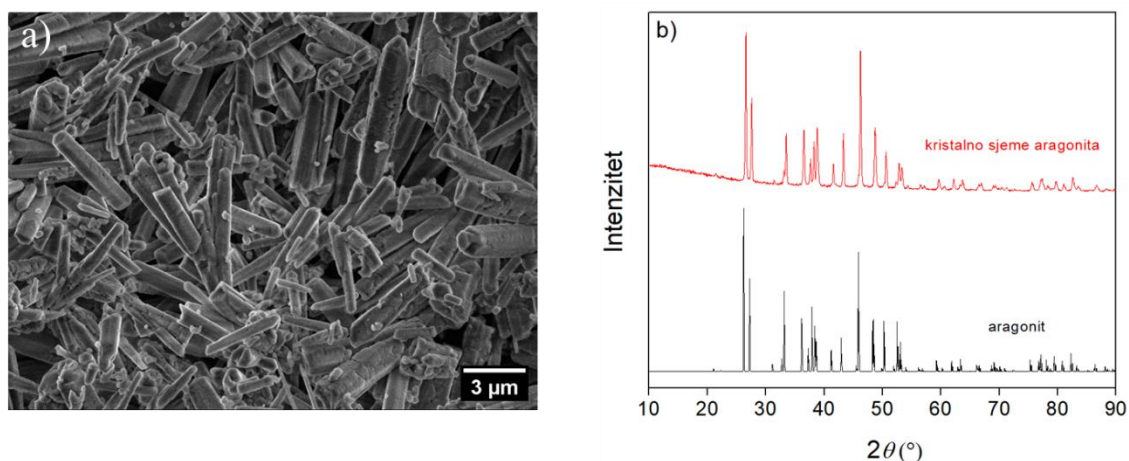
pokazano da u sličnim taložnim sustavima, uz dodatak topljivih makromolekula izoliranih iz zelenog sloja ljuštore morskog mekušca *Haliotis rufescens*¹⁹⁷ te iz skeleta koralja *Balanophyllia europaea* i *Leptopsammia pruvoti*,²³⁵ pri najvišim primijenjenim koncentracijama aditiva dolazi do promjene morfologije aragonita, ali bez promjene faznog sastava taloga. Za razliku od tih sustava, u ovom radu pri povišenim koncentracijama zabilježena je promjena faznog sastava, odnosno pojava MHC uz aragonit. Ti rezultati upućuju na to da kombinirani učinak Mg^{2+} iona i galne kiseline primarno utječe na faznu selekciju u sustavu.

4.2.2.5. Rast kristala aragonita na kristalnom sjemenu aragonita u složenom (ASW) sustavu uz dodatak galne kiseline

Kako bi se detaljnije istražilo djelovanje Gal na taloženje $CaCO_3$ u ASW sustavu te razlučio utjecaj Gal na nukleaciju od njenog utjecaja na rast kristala aragonita, provedeni su pokusi rasta kristala aragonita na kristalnom sjemenu aragonita u ASW sustavu uz dodatak Gal u rasponu koncentracija $0,025 \text{ mmol dm}^{-3} \leq c(\text{Gal}) \leq 0,100 \text{ mmol dm}^{-3}$. Trideset sekundi po miješanju otopina reaktanata, kako u kontrolnom tako i u sustavu uz dodatak Gal, sustav je inokuliran s kristalnim sjemenom aragonita. Masena koncentracija kristalnog sjemena aragonita upotrijebljena za inokulaciju prezasićene otopine iznosila je $\gamma = 1,25 \text{ g dm}^{-3}$. Navedena masena koncentracija odabrana je na temelju preliminarnih pokusa (prikazanim u dodacima na slici D3.) rasta kristala kojima je utvrđena odgovarajuća masena koncentracija kristalnog sjemena koja osigurava rast kristala isključivo na dodanom kristalnom sjemenu aragonita bez spontane nukleacije u volumenu otopine. Osim odabira odgovarajuće mase kristalnog sjemena bilo je važno i vrijeme inokulacije kristalnog sjemena u sustav. Rezultati eksperimenata spontanog taloženja u ASW sustavu, koji su provedeni pri istim početnim eksperimentalnim uvjetima (prikazani u poglavlju 4.2.2.1.), pokazali su da je induksijsko vrijeme u kontrolnom ASW sustavu tijekom spontanog taloženja ($t_{\text{ind}} = 3088 \pm 610 \text{ s}$) višestruko dulje od vremena proteklog od miješanja reaktantnih otopina do dodavanja kristalnog sjemena aragonita (kristalno sjeme aragonita je dodano u sustav 30 s nakon početka miješanja). S obzirom na to da je sjeme dodano znatno prije isteka induksijskog vremena, može se zaključiti da prije njegova dodavanja nije došlo do mjerljivog spontanog taloženja u volumenu otopine. Time su osigurani uvjeti u kojima se rast nakon dodatka sjemena odvija primarno na postojećoj kristalnoj površini, što omogućuje pouzdano razmatranje kinetike rasta bez doprinosa nukleacije u volumenu otopine.

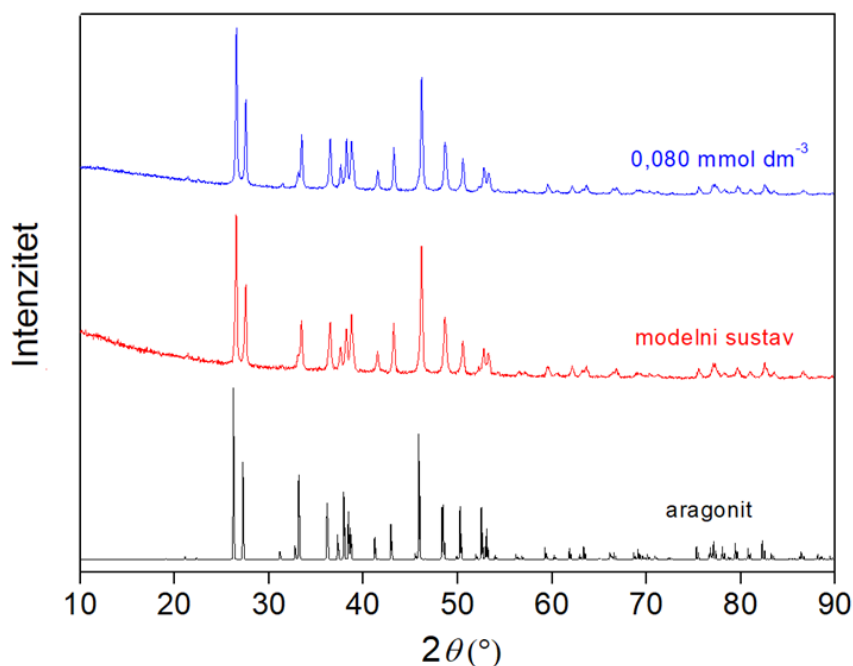
Slika 36. prikazuje pretražnu elektronsku mikrografiju kristalnog sjemena aragonita, izdužene (štapićaste) morfologije, korištenog za inokulaciju prezasićene otopine $CaCO_3$ te

odgovarajući infracrveni spektar analiziranog sjemena. FT-IR spektar kristalnog sjemena aragonita potvrdio je nastanak samo jedne čvrste faze (slika 36.b), odnosno zabilježene su karakteristične apsorpcijske vrpce za aragonit pri 700 cm^{-1} i 713 cm^{-1} koje odgovaraju $\nu_4 = \text{O-C-O}$ savijanju (deformacija u ravnini). Specifična površina prikazanih kristala aragonita iznosila $1,96 \pm 0,05\text{ m}^2\text{ g}^{-1}$. PXRD opis i dodati sliku.



Slika 36. a) Pretražne elektronske mikrografije kristalnog sjemena aragonita korištenog za inokulaciju prezasićene CaCO_3 otopine u ASW sustavu za pokuse rasta kristala i b) PXRD difraktogram kristalnog sjemena aragonita uspoređenog s referentnim difraktogramom (crna linija).²⁵⁰

U skladu s pristupom primijenjenim u sustavima rasta na kristalnom sjemenu kalcita i vaterita, a budući da je u ovom dijelu istraživanja riječ o sustavu rasta na kristalnom sjemenu aragonita, PXRD analiza provedena je na reprezentativnim uzorcima uključujući uzorak iz kontrolnog sustava i uzorak iz sustava uz dodatak najviše koncentracije galne kiseline, kako bi se provjerilo dolazi li do eventualne promjene faznog sastava tijekom eksperimenta. Slika 37. prikazuje usporedbu PXRD difraktograma uzoraka dobivenih u pokusima rasta kristala na kristalnom sjemenu aragonita u ASW sustavu, bez i uz dodatak Gal s literaturno poznatim difraktogramom aragonita.²⁵⁰



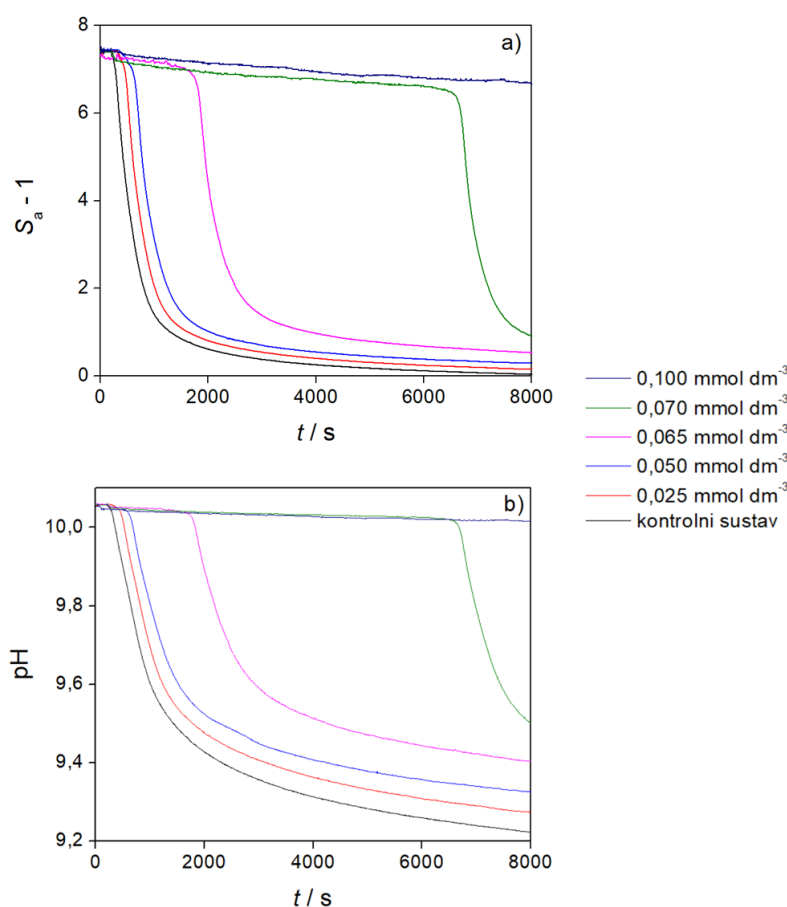
Slika 37. PXR Difraktogrami istaloženih uzoraka aragonita bez i uz dodatak Gal ($c = 0,080 \text{ mmol dm}^{-3}$) pri $\theta = 21 \text{ }^\circ\text{C}$, složenom sustavu početnih koncentracija $c(\text{Ca}^{2+}) = 10 \text{ mmol dm}^{-3}$ i $c(\text{CO}_3^{2-}) = 5 \text{ mmol dm}^{-3}$, ionske jakosti $I_c = 0,55 \text{ mol dm}^{-3}$ i pH vrijednosti $\text{pH}_0 = 10,06 \pm 0,02$, tijekom rasta kristala na kristalnom sjemenu aragonita. Masena koncentracija kristalnog sjemena aragonita iznosila je $\gamma(\text{aragontia}) = 1,25 \text{ g dm}^{-3}$. Prikazani difraktogrami analiziranih uzoraka uspoređeni su s literaturno poznatim difraktogramom aragonita.^{179,180}

Eksperimentalni difraktogrami uzorka iz kontrolnog sustava i uzorka iz sustava uz dodatak Gal ($c = 0,080 \text{ mmol dm}^{-3}$), pokazali su podudarnost s referentnim difrakcijskim maksimumima aragonita. Odabrana koncentracija predstavlja najvišu ispitivanu koncentraciju Gal pri kojoj još uvijek nije došlo do potpune inhibicije proces taloženja, čime je omogućena provjera sastava CaCO_3 u uvjetima maksimalnog inhibicijskog učinka aditiva. Time se osigurava da je dobiveni rezultat reprezentativan i za sustave pri nižim koncentracijama dodane Gal. Najintenzivniji difrakcijski maksimumi pri $2\theta = 26,2^\circ$ (odgovarajuća (111) ravnina aragonita), $27,2^\circ$; $33,2^\circ$; i $45,9^\circ$ potvrđuju prisutnost fazno čistog aragonita.

Budući da je PXR D analiza potvrdila nastanak fazno čistog aragonita u svim analiziranim uzorcima može se zaključiti da se rast kristala aragonita na kristalnom sjemenu aragonita odvijao bez nastanka uočljive količine druge faze CaCO_3 . Time su osigurani preduvjeti za pouzdanu kinetičku analizu rasta jedne kristalne strukture tj. aragonite. U takvim uvjetima

moguće je provesti grafičko testiranje ovisnosti brzine rasta o prezasićenosti radi utvrđivanja mehanizma rasta te primijeniti Kubota–Mullin model za kvantitativnu procjenu utjecaja galne kiseline na rast kristala aragonita.

Na slici 38. prikazane su niz krivulje napredovanja reakcije u obliku promjene relativne prezasićenosti aragonita ($S_a - 1$) u ovisnosti o vremenu tijekom pokusa rasta kristala aragonita potaknutog inokulacijom kristalnog sjemena aragonita pri 21 °C, u ASW sustavu, uz dodatak različitih koncentracija Gal ($0 \text{ mmol dm}^{-3} \leq c(\text{Gal}) \leq 0,100 \text{ mmol dm}^{-3}$) Dodatno su prikazane izvorno zabilježene eksperimentalne krivulje promjene pH u ovisnosti o vremenu.

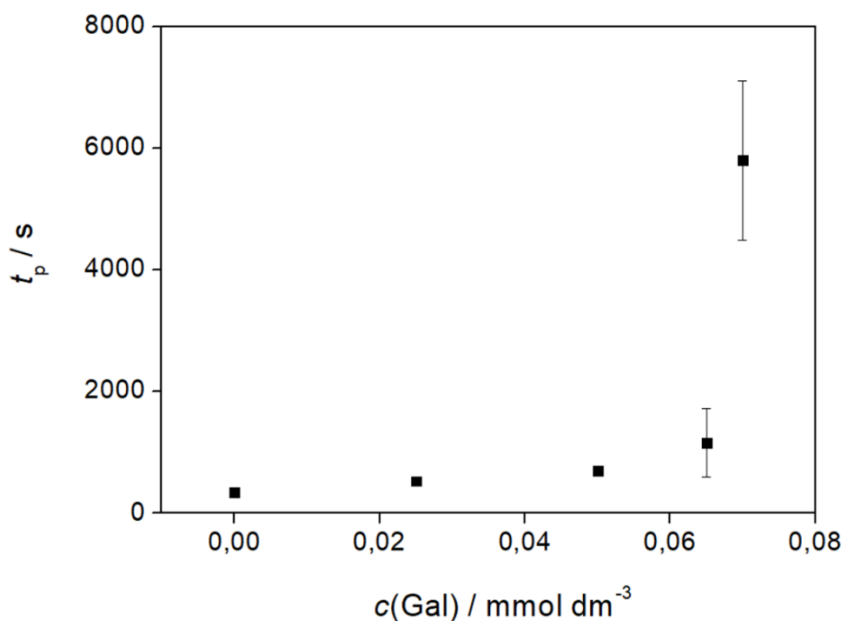


Slika 38. a) Krivulje promjene relativne prezasićenosti ($S_a - 1$) u ovisnosti o vremenu (t) i b) izvorno zabilježene pH krivulje u ovisnosti o vremenu (t), tijekom pokusa rasta kristala aragonita pri 21 °C, složenom sustavu početnih koncentracija $c(\text{Ca}^{2+}) = 10 \text{ mmol dm}^{-3}$ i $c(\text{CO}_3^{2-}) = 5 \text{ mmol dm}^{-3}$, ionske jakosti $I_c = 0,55 \text{ mol dm}^{-3}$ i pH vrijednosti $\text{pH}_0 = 10,06 \pm 0,02$, bez dodatka Gal (kontrolni sustav) te uz dodatak Gal različitih koncentracija ($0,025 \text{ mmol dm}^{-3} \leq c(\text{Gal}) \leq 0,100 \text{ mmol dm}^{-3}$). Masena koncentracija kristalnog sjemena aragonita iznosila je $\gamma(\text{aragontia}) = 1,25 \text{ g dm}^{-3}$.

Usporedbom krivulja napredovanja rasta kristala aragonita s odgovarajućim krivuljama rasta kristala kalcit i vaterit (slika 26.), uočava se razlika u njihovom obliku. Naime, kod krivulja napredovanja rasta kristala kalcita i vaterita nije zabilježen početni plato, kao što je to vidljivo na krivuljama napredovanja rasta kristala aragonita. Krivulje napredovanja rasta aragonita pokazuju izraženi početni plato prezasićenosti, odnosno pH, (u kojem se bilježi minimalan pad vrijednosti prezasićenosti / pH), a koji se produljuje s porastom koncentracije dodane Gal, te stoga te krivulje podsjećaju na krivulje spontanog taloženja s povećanjem indukcijskog vremena (slike 20. i 32.). Pri najvećoj primijenjenoj koncentraciji Gal ($c = 0,100 \text{ mmol dm}^{-3}$) nije došlo do značajnijeg pada prezasićenosti, odnosno pH, u vremenu trajanja pokusa: zabilježen je tek vrlo blagi kontinuirani pad prezasićenosti, to jest pH vrijednosti. U dijelu krivulje koji odgovara naglom, značajnom, padu prezasićenosti (odnosno pH), a koji predstavlja područje dominantnog rasta kristala, nagib krivulja blago se smanjuje s porastom koncentracije Gal, što će u nastavku biti i analizirano. Pritom je taj učinak manje izražen, nego u slučaju rasta na kristalnom sjemenu kalcita ili vaterita. Osim produženje početnog platoa krivulja te smanjenje nagiba u dijelu krivulje koji odgovara dominantnom rastu kristala s porastom koncentracije dodane Gal, također je zabilježena pojava „mrtve zone“, odnosno prividni prekid rasta kristala pri prezasićenostima (tzv. kritične prezasićenosti S^*) pri kojima je otopina još uvijek prezasićena u odnosu na aragonit. S porastom koncentracije Gal vrijednost prezasićenosti (odnosno pH) pri kojoj dolazi do prekida rasta povećava se, što je u skladu s opažanjima u sustavima rasta na kristalnom sjemenu kalcita i vaterita. Takvo ponašanje može se tumačiti istim mehanizmom adsorpcije Gal na aktivna mjesta rasta na plohama kristala aragonita, kako je prethodno raspravljeno u poglavlju o kalcitu i vateritu (poglavlje 4.2.1.6.), a prema modelu Cabrera i Vermilyea.¹⁶² Uočeno produženje početnog platoa krivulja, smanjenje nagiba u dijelu krivulje koji odgovara dominantnom rastu kristala te pojava „mrtve zone“ ukazuju na inhibicijsko djelovanje galne kiseline na kinetiku rasta aragonita. Veće koncentracije Gal nisu dodatno ispitivane u spontanim taloženjima složenog sustava, jer je već pri manjim koncentracijama uočen izražen inhibicijski učinak.

Detaljnija analiza zabilježenog produženja početnog platoa krivulja rasta aragonita prikazana je na slici 39. Naime, početno prijelazno razdoblje rasta aragonita (t_p), koje odgovara početnom platou krivulja, produžavalo se s povećanjem koncentracije Gal, od $340 \pm 35 \text{ s}$ u kontrolnom sustavu do 5798 ± 1311 pri $c(\text{Gal}) = 0,070 \text{ mmol dm}^{-3}$. Pri najvišoj primijenjenoj koncentraciji Gal nije uočen značajan pad prezasićenosti, odnosno pH.

Uočeno početno prijelazno razdoblje rasta (t_p), kako u kontrolnom sustavu tako i uz dodatak Gal, koje se očituje kao plato s vrlo malim padom prezasićenosti (odnosno pH), ne može se tumačiti kao pravo indukcijsko vrijeme nukleacije, budući da je riječ o sustavu rasta na kristalnom sjemenu, a ne o spontanom taloženju. Vjerojatnije je da taj dio krivulje predstavlja nestacionarno prijelazno razdoblje prilagodbe sustava tijekom kojeg se sustav postupno prilagođava novim uvjetima u otopini. U tom razdoblju rast kristala nije izostao, ali je spor i vremenski promjenjiv te se ne može pouzdano opisati konstantom brzine, što je u skladu s opisima kinetike rasta u prisutnosti aditiva.⁹⁶ Naime, kristalno sjeme je uneseno u sustav kao suspenzija u maloj količini zasićene otopine CaCO_3 , dok se rast odvija u ASW mediju visoke ionske jakosti ($I_c = 0,55 \text{ M}$) i uz prisutnost Mg^{2+} iona. Prijelaz kristalne površine iz zasićene otopine CaCO_3 u Mg–bogato okruženje visoke ionske jakosti može utjecati na kinetiku rasta, uključujući promjenu lokalne ionske specijacije, adsorpciju galne kiseline te reorganizaciju hidratacijskog sloja na međupovršini čvrsto/tekuće. Naime, poznato je da Mg^{2+} ioni, zbog visoke hidratacijske energije i kinetički ograničene dehidratacije (spore dehidratacije), mogu utjecati na kinetiku ugradnje Ca^{2+} u rastuću kristalnu rešetku i time usporiti početnu fazu rast.²²⁶ Stoga, zabilježeni plato s vrlo malim padom prezasićenosti (odnosno pH) ne implicira izostanak rasta, već ukazuje na kinetički ograničen, nestacionaran režim rasta znači da je rast određen brzinom površinskih procesa (npr. ugradnja iona u kristalnu rešetku), a ne količinom dostupnih iona u otopini. Tek nakon tog prijelaznog razdoblje uspostavlja se stacionarni režim rasta, u kojem je brzina rasta približno konstantna pri zadanoj prezasićenosti što omogućuje definiranje konstante brzine i primjenu kinetičkih modela interakcije kristala i inhibitora.^{163,204} Dodatno, povećanje t_p s porastom koncentracije Gal u skladu je s adsorpcijskim djelovanjem inhibitora, prema kojem Gal (inhibitor) privremeno smanjuje broj dostupnih aktivnih mjesta rasta te odgađa prijelaz iz nestacionarnog u stacionarni režim rasta, tj. odgađa uspostavu stacionarnog režima rasta u kojem se brzina rasta može pouzdano definirati.⁹⁶ U tom kontekstu zabilježeni tek vrlo blagi kontinuirani pad prezasićenosti, bez jasno definiranog segmenta ustaljenog rasta (stacionarnog režima) pri najvišoj koncentraciji ($c(\text{Gal}) = 0,100 \text{ mmol dm}^{-3}$) upućuje na izrazito inhibirani rast.



Slika 39. Promjena početnog prijelaznog razdoblja rasta kristala aragonita (t_p) pri 21 °C, u složenom sustavu početnih koncentracija $c(\text{Ca}^{2+}) = 10 \text{ mmol dm}^{-3}$ i $c(\text{CO}_3^{2-}) = 5 \text{ mmol dm}^{-3}$, ionske jakosti $I_c = 0,55 \text{ mol dm}^{-3}$ i pH vrijednosti $\text{pH}_0 = 10,06 \pm 0,02$, bez dodatka Gal (kontrolni sustav) te uz dodatak Gal različitih koncentracija ($0,025 \text{ mmol dm}^{-3} \leq c(\text{Gal}) \leq 0,070 \text{ mmol dm}^{-3}$). Masena koncentracija kristalnog sjemena aragonita iznosila je $\gamma(\text{aragontia}) = 1,25 \text{ g dm}^{-3}$.

Kako bi se odredio dominantni mehanizam rast kristala aragonita te utvrdilo dolazi li do eventualne promjene mehanizma uslijed dodatka Gal u ASW sustav provedena je kinetička analiza podataka na dijelu krivulje koji odgovara stacionarnom režimu rasta kristala, definiranom kao dio nakon početnog platoa u kojem se bilježi monotoni i značajni pad prezasićenosti, odnosno pH. Početno razdoblje vrlo malih promjena prezasićenosti tretirano je kao nestacionarno prijelazno razdoblje u kojem brzina rasta nije konstantna te se ne može pouzdano opisati kinetičkim parametrima.⁹⁶ Tek je u stacionarnom režimu moguće definirati konstantu brzine rasta i primijeniti odgovarajuće kinetičke modele.^{163,165} Isti kriterij odabira segmenta krivulje za kinetičku analizu primijenjen je na sve pokuse radi konzistentne usporedbe kinetičkih parametara i primjene Kubota–Mullin modela.

Određivanje dominantnog mehanizma rast kristala aragonita u ispitivanom području prezasićenosti, provedeno je grafičkim testiranjem teorijskih modela kojima je opisana kinetika rasta kristala (parabolički i eksponencijalni zakon rasta kristala)^{95,149,150} kao što je to opisano i

provedeno u slučaju rasta kalcita i vaterita u poglavlju 4.2.1.4. Slika 40. predstavlja prikaz grafičkog testiranja parabolikog i eksponencijalnog zakona rasta kristala aragonita u ASW sustavu, za kontrolni sustav (bez Gal) i u sustavima uz dodatak Gal različitih koncentracija ($0,025 \text{ mmol dm}^{-3} \leq c(\text{Gal}) \leq 0,070 \text{ mmol dm}^{-3}$) pri $21 \text{ }^\circ\text{C}$. Brzina rasta kristala ($R = (dc_{\text{Ca}} / dt) \cdot A^{-1}$) prikazana je kao funkcija relativne prezasićenosti ($S_a - 1$), prilikom grafičkog testiranja brzine rasta kristala aragonita.



Slika 40. Grafičko testiranje a) parabolikog i b) eksponencijalnog zakona rasta kristala aragonita za kontrolni sustav te grafičko testiranje c) parabolikog i d) eksponencijalnog zakona rasta za sustave uz dodatak Gal različitih koncentracija ($0,025 \text{ mmol dm}^{-3} \leq c(\text{Gal}) \leq 0,070 \text{ mmol dm}^{-3}$) pri $21 \text{ }^\circ\text{C}$, u složenom sustavu početnih koncentracija $c(\text{Ca}^{2+}) = 10 \text{ mmol dm}^{-3}$ i $c(\text{CO}_3^{2-}) = 5 \text{ mmol dm}^{-3}$, ionske jakosti $I_c = 0,55 \text{ mol dm}^{-3}$ i pH vrijednosti $\text{pH}_0 = 10,06 \pm 0,02$. Masena koncentracija kristalnog sjemena aragonita iznosila je $\gamma(\text{aragontia}) = 1,25 \text{ g dm}^{-3}$.

Rezultati testiranja kontrolnog sustava te sustava koji su sadržavali Gal, pokazuju dobro slaganje eksperimentalnih podataka s parabolikim zakonom rasta (opisan jednadžbom 117),

ali ne s eksponencijalnim zakonom rasta (opisan jednadžbom 118), što ukazuje na to da se i u kontrolnom sustavu i u sustavima uz dodatak Gal rast kristala aragonita dominantno odvija putem ugradnje konstitucijskih iona u aktivna mjesta na spiralnoj dislokaciji – spiralni mehanizam rasta kristala. Stoga je moguće zaključiti da u ASW sustavu uslijed dodatka Gal ne dolazi do promjene kontrolnog mehanizma rasta kristala aragonita.

Iz nagiba pravaca dobivenih grafičkim testiranjem paraboličkog zakona rasta određene su konstante brzine rasta kristala aragonita te su skupa s početnim prijelaznim razdobljem rasta kristala aragonita u ASW sustavu prikazane u tablici 10. Konstanta brzine rasta aragonita, određena za kontrolni sustavu iznosi $k_s = 0,71 \pm 0,02 \mu\text{mol m}^{-2} \text{s}^{-1}$, dok se u sustavima uz dodatak Gal konstanta smanjivala s povećanjem koncentracije Gal kako je prikazano u tablici 11. Smanjenje vrijednosti konstante brzine rasta upućuju na inhibiciju rasta kristala aragonita.

Tablica 11. Kinetički parametri rasta kristala aragonita (početno prijelazno razdoblje rasta kristala aragonita (t_p) i konstanta brzine rasta kristala aragonita prema paraboličkoj zakonitosti (k_s)) u složenom sustavu početnih koncentracija $c(\text{Ca}^{2+}) = 10 \text{ mmol dm}^{-3}$ i $c(\text{CO}_3^{2-}) = 5 \text{ mmol dm}^{-3}$, ionske jakosti $I_c = 0,55 \text{ mol dm}^{-3}$ i pH vrijednosti $\text{pH}_0 = 10,06 \pm 0,02$ uz dodatak različitih koncentracija Gal ($0,025 \leq c(\text{Gal}) \leq 0,070$). Masena koncentracija kristalnog sjemena aragonita iznosila je $\gamma(\text{aragontia}) = 1,25 \text{ g dm}^{-3}$.

$c(\text{Gal}) / \text{mmol dm}^{-3}$	t_p / s	$k_s / \mu\text{mol m}^{-2} \text{s}^{-1}$
0,025	525 ± 35	$0,74 \pm 0,01$
0,050	691 ± 50	$0,63 \pm 0,01$
0,065	1152 ± 564	$0,57 \pm 0,02$
0,070	5799 ± 1312	$0,40 \pm 0,02$

Istraživanja rasta aragonita u prisutnosti topljive organske matrice (SOM) izolirane iz skeleta koralja *Balanophyllia europaea* i *Leptopsammia pruvoti*, provedena u umjetnoj morskoj vodi pri $\text{pH} \approx 8,9$ i nižoj početnoj prezasićenosti u odnosu na aragonit ($S_a \approx 5,8$) pokazala su da je rast aragonite na kristalnom sjemenu aragonita, neovisno o tome je li u pitanju rast u kontrolnom sustavu ili u sustavu uz aditiv, slijedio kinetiku drugog reda. To ukazuje na to da se rast kristala odvijao spiralnim mehanizmom, što znači da je najsporiji korak u procesu rasta bio ugradnja konstitucijskih iona u aktivna mjesta na spiralnoj dislokaciji.²³⁵ Također, u

istraživanjima u kojima se proučavalo djelovanje fosfata na rast kristala na kristalnom sjemenu aragonita, provedenim u blago lužnatim vodenim sustavima ($\text{pH} \approx 8,5$) zabilježeno je da je rast aragonita, bez aditiva, slijedio kinetiku drugog reda (spiralni mehanizam) te da se dominantni mehanizam rasta kristala, nije promijenio prilikom dodatka aditiva.^{251,252}

4.2.2.4. Ugradnja galne kiseline u aragonit

U svrhu ispitivanja mogućnosti adsorpcije / okluzije ili ugradnje galne kiseline u kristalnu rešetku, te radi pojašnjenja mehanizma zabilježene inhibicije, provedene su sveobuhvatne analize čvrste faze (TGA, TOC i PXRD). Za ovaj dio istraživanja odabran je uzorak sintetiziran pokusom spontanog taloženja uz dodatak Gal početne koncentracije $c(\text{Gal}) = 0,01 \text{ mmol dm}^{-3}$ te uzorak sintetiziran pokusom rasta na kristalnom sjemenu aragonita uz dodatak Gal početne koncentracije $c(\text{Gal}) = 0,08 \text{ mmol dm}^{-3}$. PXRD difraktogrami snimljenih uzoraka prikazani su na slici 37. Podaci dobiveni TGA i TOC analizom prikazani su u tablici 11. i 12. dok su TGA termogrami provedenih mjerenja prikazani u Dodacima na slici D4. i na slici D5.

Oblik termogravimetrijskih krivulja analiziranih uzoraka aragonita je u skladu s karakterističnim termogravimetrijskim krivuljama, čiji je trend opisan ranije u dijelu koji se odnosi na vaterit i kalcit (poglavlje 4.2.1.4.) Kako bi se dobio što točniji podataka o količini galne kiseline u uzorku koji sadrži aditiv, potrebno je bilo analizirati i uzorak kontrolnog sustava s ciljem određivanja doprinosa anorganskog procesa razgradnje CaCO_3 . Kao i kod ranije analiziranih polimorfa i u slučaju aragonita detektiran je gubitak mase u temperaturnom intervalu od približno $180 \text{ }^\circ\text{C}$ do $520 \text{ }^\circ\text{C}$ gdje se obično događa razgradnja prisutne organske tvari, ali i potencijalna transformacija aragonita u kalcit. Uslijed transformacije može doći i do oslobađanja okludirane vode. Udio galne kiseline prisutne u uzorku taloga aragonita procijenjen je na temelju gubitka mase unutar navedenog temperaturnog raspona između uzorka kontrolnog sustava i odgovarajućeg uzorka s Gal. Takvim pristupom koristeći termogravimetrijsku analizu omogućeno je kvantificiranje udjela organske komponente, odnosno galne kiseline. Maseni udio Gal u uzorku sintetiziranom spontanom taloženjem aragonita uz dodatak galne kiseline ($c(\text{Gal}) = 0,01 \text{ mmol dm}^{-3}$) iznosi $0,34 \pm 0,04 \%$, dok u uzorku sintetiziranom tijekom rasta kristala na kristalnom sjemenu aragonita uz dodatak Gal ($c(\text{Gal}) = 0,08 \text{ mmol dm}^{-3}$) iznosi $0,37 \pm 0,08 \%$. Navedeni rezultati prikazani su u tablici 12.

TOC analizom istih uzoraka aragonita koji su taloženi uz dodatak galne kiseline (i korišteni su i u TGA analizi) dobiveni su rezultati prikazani u tablici 12. koji potvrđuju rezultate dobivene termogravimetrijskom analizom. Prema TOC rezultatima maseni udio Gal u uzorku

sintetiziranom spontanom taloženjem uz dodatak Gal ($c(\text{Gal}) = 0,01 \text{ mmol dm}^{-3}$) iznosi $0,27 \pm 0,03 \%$, dok u u uzorak sintetiziranom rastom kristala aragonita na kristalnom sjemenu aragonita uz dodatak Gal ($c(\text{Gal}) = 0,08 \text{ mmol dm}^{-3}$) iznosi $0,59 \pm 0,02 \%$. Navedeni rezultati prikazani su u tablici 12.

Tablica 12. Maseni udio galne kiseline određen termogravimetrijskom analizom ($w(\text{Gal})_{\text{TGA}}$) i analizom ukupnog organskog ugljika ($w(\text{Gal})_{\text{TOC}}$) tijekom rasta kristala na kristalnom sjemenu aragonita, u složenom sustavu početnih koncentracija $c(\text{Ca}^{2+}) = 10 \text{ mmol dm}^{-3}$ i $c(\text{CO}_3^{2-}) = 5 \text{ mmol dm}^{-3}$, ionske jakosti $I_c = 0,55 \text{ mol dm}^{-3}$ i pH vrijednosti $\text{pH}_0 = 10,06 \pm 0,02$, bez i uz dodatak galne kiseline ($c(\text{Gal}) = 0,08 \text{ mmol dm}^{-3}$). Masena koncentracija kristalnog sjemena aragonita iznosila je $\gamma(\text{aragontia}) = 1,25 \text{ g dm}^{-3}$.

Pokus	$\frac{c(\text{Gal})}{\text{mmol dm}^{-3}}$	$w(\text{Gal})_{\text{TGA}} / \%$	$w(\text{Gal})_{\text{TOC}} / \%$
rast kristala	0,08	$0,37 \pm 0,08$	$0,59 \pm 0,02$
spontano taloženje	0,01	$0,34 \pm 0,04$	$0,27 \pm 0,03$

Rezultati dobiveni TGA i TOC analizom, ukazuju na malu količinu galne kiseline ugrađene u aragonit što potvrđuje njezin značajan utjecaj na CaCO_3 . Ipak, kako bi se ustanovilo dolazi li do ugradnje ili adsorpcije / okluzije Gal, provedeno je Rietveldovo utočnjavanje podataka dobivenih PXRD analizom (tablica 13.).

Tablica 13. Usporedba parametara kristalne rešetke (duljine osi a , b i c te volumen jedinične ćelije (V)) uzorka iz kontrolnog sustava te uzorka uz dodatak galne kiseline ($c(\text{Gal}) = 0,08 \text{ mmol dm}^{-3}$), u složenom sustavu početnih koncentracija $c(\text{Ca}^{2+}) = 10 \text{ mmol dm}^{-3}$ i $c(\text{CO}_3^{2-}) = 5 \text{ mmol dm}^{-3}$, ionske jakosti $I_c = 0,55 \text{ mol dm}^{-3}$ i pH vrijednosti $\text{pH}_0 = 10,06 \pm 0,02$. Masena koncentracija kristalnog sjemena aragonita iznosila je $\gamma(\text{aragontia}) = 1,25 \text{ g dm}^{-3}$.

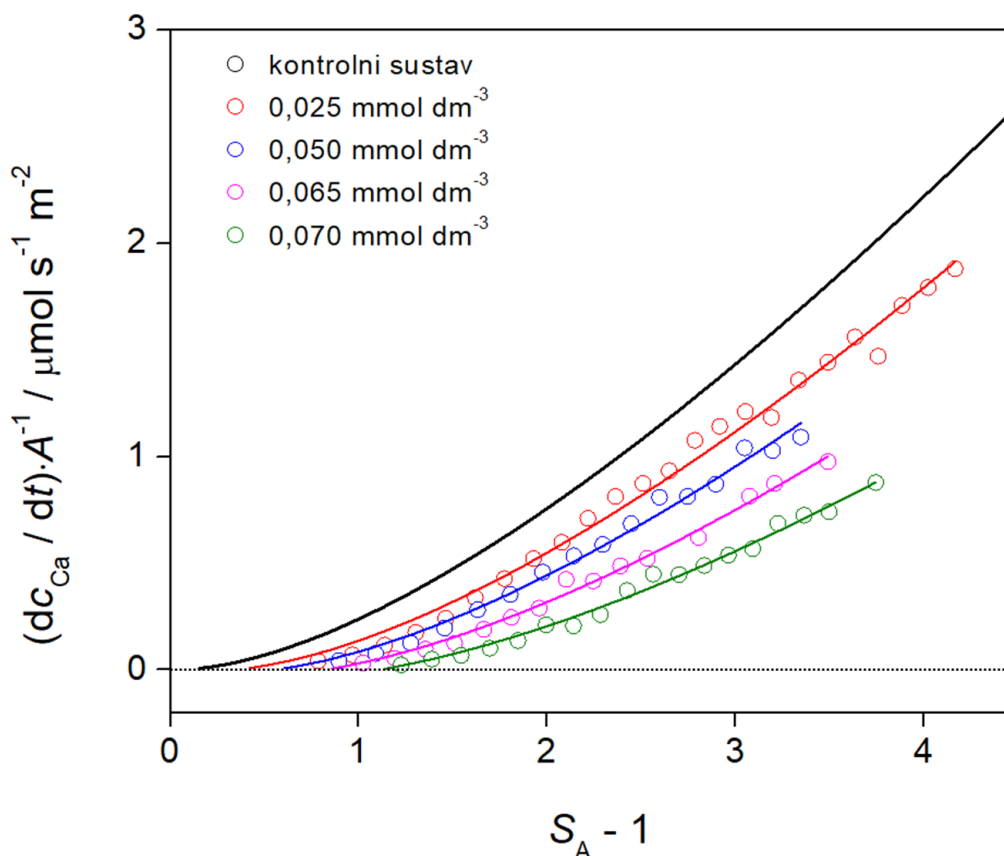
$\frac{c(\text{Gal})}{\text{mmol dm}^{-3}}$	$a / \text{Å}$	$b / \text{Å}$	$c / \text{Å}$	$V / \text{Å}^3$
0	5,7476 (5)	4,9628 (4)	7,9748 (7)	227,476
0,08	5,7470 (3)	4,9637 (3)	7,9763 (4)	227,535

Dobiveni rezultati koji se odnose na parametare kristalne rešetke aragonita (duljine osi a , b i c te volumen jedinične ćelije) uspoređeni su između uzoraka taloženih bez dodatka aditiva (referentni uzorak, kontrolni sustav) te uz dodatak aditiva ($c(\text{Gal}) = 0,08 \text{ mmol dm}^{-3}$) te je vidljivo da se vrijednosti ne razlikuju značajno. Dobiveni rezultati upućuju da nije došlo do značajne promjene kristalne strukture, što ukazuje, da se galna kiselina nije ugradila u kristalnu rešetku aragonita. Stoga, kada se objedine rezultati TGA, TOC i PXRD analiza, prisutnost Gal u uzorcima aragonita može se pripisati njezinoj adsorpciji na rastuće plohe kristala aragonita, odnosno okluziji bez strukturne ugradnje, baš kao što je bio slučaj i kod kalcita i vaterita (poglavlje 4.2.1.5.).

Siva i sur.²⁵³ su također u svom radu upotrebom TGA analize dokazali prisutnost aditiva (polietilen glikol, PEG) koji je bio adsorbiran na površini kristala: u rasponu 270 – 350 °C, uslijed razgradnje adsorbiranog polimera na površini aragonita došlo je do gubitak mase od približno 5 – 10 %. Usporedbom navedene literaturne vrijednosti s vrijednostima dobivenim u ovom istraživanju (maseni udio Gal < 1%) upućuje na to da galna kiselina može djelovati kao učinkovit aditiv te utjecati na taloženje CaCO_3 .

4.2.2.6. Analiza kinetike rasta kristala aragonita u složenom sustavu uz dodatak galne kiseline

Interpretacija podataka pokusa taloženja aragonita u kemijski složenim sustavima poput umjetne morske vode predstavlja izazov. Kompleksnost obrade podataka proizlazi iz brojnih interakcija koje se odvijaju na granici faza kristal – otopina. Stoga kako bismo detaljnije razjasnili djelovanje Gal na rast kristala aragonita interakcije između Gal i aragonita dodatno su istražene analizom kinetike rasta aragonita u odnosu na koncentraciju aditiva i prezasićenost. Pritom je, kao što je već prije napomenuto analiza kinetike provedene na dijelu krivulje koji odgovara stacionarnom režimu rasta kristala. Slika 41. prikazuje eksperimentalne (točke) i teoretske krivulje brzine rasta kristala aragonita u ovisnosti o relativnoj prezasićenosti, zabilježene u pokusima rasta kristala aragonita na kristalnom sjemenu aragonita u ASW sustavu, u prisustvu Gal različitih koncentracija ($0,025 \text{ mmol dm}^{-3} \leq c(\text{Gal}) \leq 0,070 \text{ mmol dm}^{-3}$).



Slika 41. Prikaz brzine rasta kristala aragonita na kristalnom sjemenu aragonita, kao funkcija relativne prezasićenosti pri različitim koncentracijama Gal ($0,025 \text{ mmol dm}^{-3} \leq c(\text{Gal}) \leq 0,070 \text{ mmol dm}^{-3}$) pri $21 \text{ }^\circ\text{C}$, u složenom sustavu početnih koncentracija $c(\text{Ca}^{2+}) = 10 \text{ mmol dm}^{-3}$ i $c(\text{CO}_3^{2-}) = 5 \text{ mmol dm}^{-3}$, ionske jakosti $I_c = 0,55 \text{ mol dm}^{-3}$ i pH vrijednosti $\text{pH}_0 = 10,06 \pm 0,02$. Masena koncentracija kristalnog sjemena aragonita iznosila je $\gamma(\text{aragontia}) = 1,25 \text{ g dm}^{-3}$. Krivulje su dobivene prema jednadžbi (117).

Porastom koncentracije Gal postupno se smanjenje nagib krivulja rasta, odnosno smanjuje se brzina rasta pri istoj vrijednosti prezasićenosti, što jasno ukazuje na inhibicijsko djelovanje Gal. Nadalje, pri dodatku Gal različitih koncentracija zabilježen je i prekid rasta kristala aragonita pri određenim vrijednostima prezasićenosti, kako je prikazano u tablici 14. Takvo ponašanje upućuje na pojavu prethodno opisanih „mrtvih zona“, karakteriziranih dobro definiranim kritičnim prezasićenostima (S^*), pri kojima brzina rasta pada na nulu ($R = 0$), što je vidljivo na pripadajućim krivuljama.

Prethodnim ispitivanjima kinetike u ASW sustavu utvrđeno je da je dominantni mehanizam rast kristala aragonita, kako u kontrolnom sustavu tako i u sustavima s dodatkom galne kiseline, spiralni mehanizam. Sukladno tome, eksperimentalni podaci analizirani su primjenom kinetičkog izraza koji opisuje spiralni rast kristala, prema jednadžbi (114).⁹⁵

U sustavima koji sadrže Gal također je potvrđen spiralni mehanizam rasta, pa je u izraz za brzinu rasta bilo je potrebno uključiti korekciju koja uzima u obzir pojavu kritične prezasićenosti (S^*) te je izvedena sljedeća jednadžba:^{96,165,217}

$$R = k_s (S-1) ((\ln S - \ln S^*)) \quad (125)$$

Modelne krivulje dobivene jednadžbama (114 i 125) prikazane su na slici 41. te dobro opisuju eksperimentalne podatke. Optimizacijom eksperimentalnih podataka određene su vrijednosti kinetičkih parametara k_s i S_a^* koji su prikazani u tablici 14. Može se uočiti da vrijednost S_a^* raste s povećanjem koncentracije Gal, u rasponu od 1,3 (za $c(\text{Gal}) = 0,025 \text{ mmol dm}^{-3}$) do 2,1 (za $c(\text{Gal}) = 0,070 \text{ mmol dm}^{-3}$). Istovremeno, vrijednost k_s pada s povećanjem koncentracije Gal: pri najnižoj koncentraciji Gal ($c(\text{Gal}) = 0,025 \text{ mmol dm}^{-3}$) vrijednost k_s iznosi $0,339 \text{ } \mu\text{mol m}^{-2} \text{ s}^{-1}$, a daljnje povećanje koncentracije Gal dovodi do kontinuiranog smanjenja k_s tako da je pri najvišoj koncentraciji Gal ($0,070 \text{ mmol dm}^{-3}$) $k_s = 0,289 \text{ } \mu\text{mol m}^{-2} \text{ s}^{-1}$.

Tablica 14. Kinetički parametri (konstante brzine rasta kristala spiralnim mehanizmom (k_s), i kritične prezasićenosti aragonita (S_a^*)) određeni metodom optimizacije eksperimentalnih podataka brzine rasta kristala aragonita na kristalnom sjemenu složenom sustavu početnih koncentracija $c(\text{Ca}^{2+}) = 10 \text{ mmol dm}^{-3}$ i $c(\text{CO}_3^{2-}) = 5 \text{ mmol dm}^{-3}$, ionske jakosti $I_c = 0,55 \text{ mol dm}^{-3}$ i pH vrijednosti $\text{pH}_0 = 10,06 \pm 0,02$. Masena koncentracija kristalnog sjemena aragonita iznosila je $\gamma(\text{aragontia}) = 1,25 \text{ g dm}^{-3}$, uz dodatak različitih koncentracija galne kiseline ($c(\text{Gal})$).

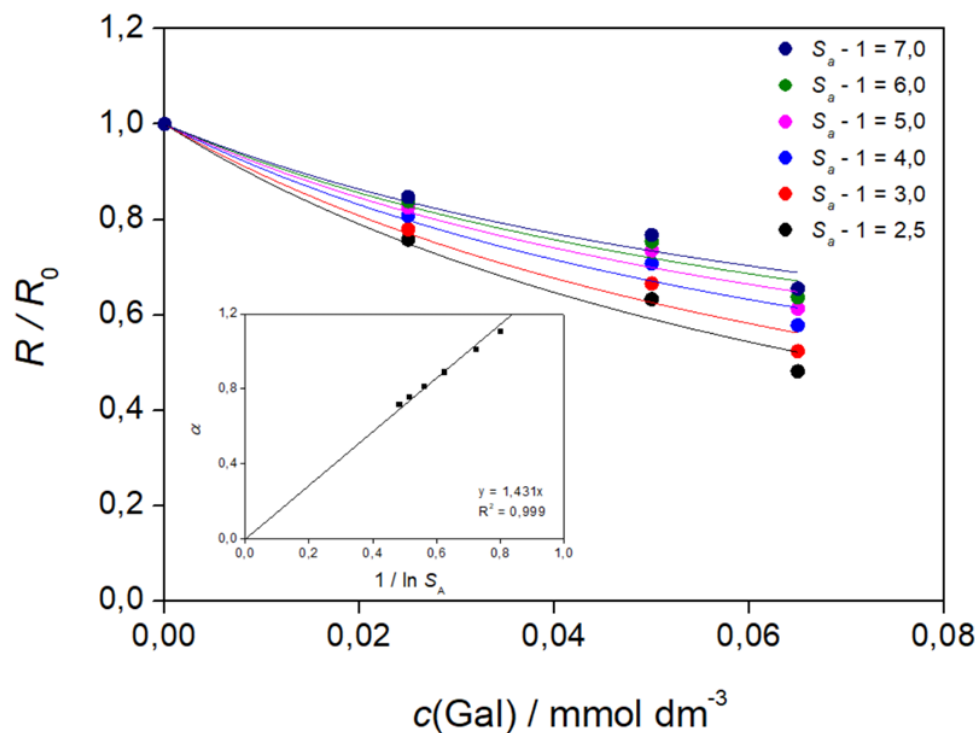
$c(\text{Gal}) / \text{mmol dm}^{-3}$	$k_s / \mu\text{mol m}^{-2} \text{ s}^{-1}$	S_a^*
0,025	0,339	1,3
0,050	0,335	1,6
0,065	0,316	1,8
0,070	0,289	2,1

Iz prikazanih vrijednosti konstanti brzine rasta (k_s) i kritičnih prezasićenosti (S_a^*) vidljivo je da povećanje koncentracije Gal dodane u ASW sustav dovodi do postupnog smanjenja k_s te do porasta S_a^* povezane s pojavom “mrtve zone”.^{162,214} Smanjenje k_s ukazuje na inhibiciju rasta kristala uslijed dodatka Gal. Takvo ponašanje može se, u skladu sa Sangwalovom interpretacijom⁹⁶ (i kako je prethodno opisano (poglavlje 4.2.1.6.)), pripisati adsorpciji molekula Gal na aktivna mjesta rasta (npr. rubove stuba i kink mjesta), čime se povećava energijska barijera za ugradnju konstitucijskih iona, usporava napredovanje stuba te posljedično smanjuje brzina rasta kristala. Također, povećanje S_a^* s porastom koncentracije Gal potvrđuje postojanje inhibicijskog učinka te ukazuje na to da u prisutnosti viših koncentracija Gal rast kristala aragonita prestaje pri višim vrijednostima prezasićenosti, odnosno da se prag prezasićenosti ispod kojeg je brzina rasta zanemariva pomiče prema višim prezasićenostima. Budući da je raspon promjene S_a^* relativno mali, može se zaključiti da Gal u ASW sustavu uzrokuje postupno, ali ne i izrazito povećanje vrijednosti minimalne prezasićenosti potrebne za rast kristala aragonita.

Pritom, dominantni učinak Gal u ASW sustavu očituje se u značajnom produljenju početnog prijelaznog razdoblja rasta, te je smanjenje brzine rasta kristala aragonita s povećanjem koncentracije Gal u stacionarnom režimu rasta iako relativno umjereno jasno uočljivo. Pri najvišoj primijenjenoj koncentraciji Gal ($c = 0,100 \text{ mmol dm}^{-3}$) stacionarni režim rasta nije uspostavljen u vremenu trajanja pokusa, nego je zabilježen vrlo blagi kontinuirani pad prezasićenosti odnosno pH, bez razvoja jasno definiranog stacionarnog režima rasta. Takvo ponašanje upućuje na izrazito potisnut rast što je uzrokovalo znatno produljeno početno prijelazno razdoblje. Navedeno se može pripisati kumulativnom učinku visoke ionske jakosti, prisutnosti Mg^{2+} iona i adsorpcije Gal, koji zajedno pomiču kinetički prag za uspostavu stacionarnog režima rasta. Posljedično, unutar vremena trajanja pokusa ne razvija se jasno definiran segment ustaljenog rasta, iako potpuna inhibicija rasta nije nužno ostvarena. Budući da stacionarni režim rasta pri toj koncentraciji Gal nije postignut, kinetička analiza u klasičnom smislu više nije u potpunosti primjenjiva.

U nastavku je stoga učinak Gal u stacionarnom režimu rasta dodatno analiziran primjenom Kubota-Mullina modela^{163,165}, kako bi se kvantitativno procijenilo djelovanje Gal na dostupnost aktivnih mjesta rasta u području prezasićenosti u kojem se može pouzdano definirati brzina rasta. Tim modelom se povezuje relativno smanjenje brzine rasta (R / R_0) s površinskom

prekrivenošću adsorbiranim molekulama (θ_{eq}) i faktorom djelotvornosti aditiva (α) kako je prikazano jednadžbom (121), odnosno (122).



Slika 42. Prikaz relativna brzina rasta kristala aragonita (R / R_0) na kristalnom sjemenu aragonita, kao funkcija koncentracije Gal ($c(\text{Gal})$) pri različitim relativnim prezasićenostima aragonita ($S_a - 1$) u složenom sustavu pri 21 °C u složenom sustavu početnih koncentracija $c(\text{Ca}^{2+}) = 10 \text{ mmol dm}^{-3}$ i $c(\text{CO}_3^{2-}) = 5 \text{ mmol dm}^{-3}$, ionske jakosti $I_c = 0,55 \text{ mol dm}^{-3}$ i pH vrijednosti $\text{pH}_0 = 10,06 \pm 0,02$. Masena koncentracija kristalnog sjemena aragonita iznosila je $\gamma(\text{aragontia}) = 1,25 \text{ g dm}^{-3}$. Krivulje su dobivene prema jednadžbi (56). Umetci prikazuju faktor djelotvornosti Gal (α) kao funkciju recipročne prezasićenosti ($1 / \ln S$). Prikazani pravci su dobiveni prema jednadžbi (58).

Na slici 42. prikazana je ovisnost relativne brzine rasta kristala aragonita (R / R_0) o koncentracije Gal pri različitim prezasićenostima ($2,5 \leq (S_a - 1) \leq 7,0$). Umetci prikazuju faktor djelotvornosti Gal (α) kao funkciju recipročne prezasićenosti ($1 / \ln S$). Prikazani pravci su dobiveni prema jednadžbi (112). Brzina rasta kristala uz dodatak aditiva označena je s R , dok R_0 predstavlja brzinu rasta u kontrolnom sustavu pri danim prezasićenostima. Krivulje koje prolaze kroz

eksperimentalne točke, kreirane su ugađanjem parametara Kubota-Mullin modela (konstanta adsorpcije, K_{ad} , i faktor djelotvornosti aditiva, α) prema jednadžbi (122), za odgovarajući set podataka.

Relativno velika vrijednost konstante adsorpcije (K_{ad}) za sustav Gal–aragonit, dobivena prema navedenom Kubota-Mullin modelu iznosi $K_{ad}(\text{Gal–aragonit}) = 11,69 \text{ dm}^3 \text{ mmol}^{-1}$, što potvrđuje jaki afinitet galne kiseline prema površini aragonita. Analiza relativne brzine rasta na kristalnom sjemenu aragonita napravljena je za relativne prezasićenosti $(S_a - 1) = 2,5; 3,0; 4,0; 5,0; 6,0$ i $7,0$. Moguće je uočiti da se relativna brzina rasta kristala na kristalnom sjemenu aragonita pri određenim prezasićenostima, postupno smanjuju s povećanjem koncentracije Gal dodane u sustav. Vrijednost α je pri najnižoj proučavanoj prezasićenosti ($(S_a - 1) = 2,5$) bila nešto veća od 1. Pri prezasićenosti $(S_a - 1) = 3,0$ je $\alpha \approx 1$, dok je pri ostalim istraženim prezasićenostima ($4,0 \leq (S_a - 1) \leq 7,0$) α bio umjereno manji od jedinične vrijednosti. Prema Kubota-Mullin modelu vrijednosti $\alpha > 1$ ukazuju na to da se potpuna inhibicija rasta može postići pri nepotpunoj površinskoj prekrivenosti. Kada je $\alpha = 1$, brzina rasta teži nuli tek pri potpunoj pokrivenosti površine, dok za $\alpha < 1$ rast nikada u potpunosti ne prestaje čak ni pri maksimalnoj pokrivenosti. Dobivene vrijednosti α (tablica 15.) kreću se u rasponu od 0,7 do 1,1, odnosno ostaju u blizini jedinične vrijednosti. Takav raspon upućuje na to da Gal u ASW sustavu tijekom rasta kristala aragonita uzrokuje smanjenje brzine napredovanja rastućih stuba, ali ne dovodi do potpune deaktivacije aktivnih mjesta rasta, tj. adsorpcija Gal na aktivna mjesta rasta nije dovoljno učinkovita da u potpunosti onemogući napredovanje rastućih stuba. Budući da aktivna mjesta rasta nisu u potpunosti blokirana, ne dolazi do promjene mehanizma rasta, već je u svim sustavima i dalje dominantan spiralni mehanizam rasta aragonita, ali uz usporeno napredovanje stuba. Takvo ponašanje je u skladu s rezultatima prethodno provedenog grafičkog testiranja mehanizama rasta kristala aragonita kojim je utvrđen spiralni mehanizam rasta i u kontrolnom sustavu i u sustavima uz dodatak Gal. (poglavlje 4.2.2.3., slika 40.).

Tablica 15. Faktor djelotvornost galne kiseline (α) u inhibiciji rasta kristala aragonita na kristalnom sjemenu aragonita dobiven prema Kubota - Mullin modelu (jednadžba (58), slika 42., u složenom sustavu pri 21 °C, početnih koncentracija $c(\text{Ca}^{2+}) = 10 \text{ mmol dm}^{-3}$ i $c(\text{CO}_3^{2-}) = 5 \text{ mmol dm}^{-3}$, ionske jakosti $I_c = 0,55 \text{ mol dm}^{-3}$ i pH vrijednosti $\text{pH}_0 = 10,06 \pm 0,02$. Masena koncentracija kristalnog sjemena aragonita iznosila je $\gamma(\text{aragontia}) = 1,25 \text{ g dm}^{-3}$. Faktor djelotvornost aditiva prikazan je kao funkcija odabranih vrijednosti relativne prezasićenosti u odnosu na aragonit ($S_a - 1$).

Polimorf	$S_A - 1$	α
aragonit	2,5	1,108
	3,0	1,014
	4,0	0,892
	5,0	0,815
	6,0	0,761
	7,0	0,721

Iz dobivenih α izračunati su dodatni termodinamički parametri kako bi se potvrdio predloženi model interakcija između Gal i kristala aragonita u ASW sustavu. Pri tome, uzeto je u obzir da se djelotvornost aditiva pri danim uvjetima rasta (pri konstantnoj prezasićenosti i temperaturi) može izraziti kao funkcija polumjera kritičnog površinskog nukleusa, r_{2D}^* , i prosječne udaljenosti, L , između aktivnih mjesta adsorpcije (jednadžba 122):^{8,72,73} Umetak na slici 42. prikazuje ovisnost faktora djelotvornosti Gal (α), određenog iz pokusa rasta kristala primjenom jednadžbe (123), o recipročnoj vrijednosti prezasićenosti ($1 / \ln S$). Linearna ovisnost α o $1 / \ln S$ u skladu je s predviđanjem Kubota–Mullinova modela, pri čemu je nagib pravaca ($\gamma a^2 / k_B T \nu L$) izražen iz jednadžbe (124). Koristeći literaturne vrijednosti površinske energije i veličine konstitucijske jedinice za aragonit ($\gamma_{\text{aragonit}} = 32,3 \text{ pJ m}^{-1}$ i $a_{\text{aragonit}} = 0,384 \text{ nm}$)²¹⁹, moguće je procijeniti prosječnu udaljenost između aktivnih mjesta, L , koja predstavlja karakterističnu adsorpcijsku značajku svakog sustava kristal–aditiv u okviru Kubota-Mullin modela. Dobivena procijenjena vrijednost za sustav Gal–aragonit iznosi $L_{\text{aragonit}} = 0,385 \text{ nm}$. Minimalna vrijednost L u pravilu je približno jednaka veličini konstitucijske jedinice kristala (a), što je u ovom slučaju i eksperimentalno potvrđeno ($L \approx a$). Osim parametra L , dodatni uvid u mehanizam inhibicije omogućuje određivanje udaljenosti između adsorbiranih molekula

aditiva (l). Ta veličina može se izračunati na temelju ravnotežne površinske prekrivenosti molekulama aditiva (θ_{eq}) i udaljenosti između aktivnih mjesta (L), prema jednadžbi (125). Kako je prethodno opisano (poglavlje 4.2.1.6.), kristali koji rastu lateralnim širenjem stube prestaju rasti kada je udaljenost između adsorbiranih molekula aditiva (l) manja od veličine kritičnog površinskog nukleusa. U tom slučaju onemogućeno je njegovo daljnje širenje, što dovodi do potpunog zaustavljanja napredovanja stube. Suprotno tome, ako je l veći od veličine kritičnog nukleusa, rastuća stuba se može obaviti oko adsorbirane molekule, pri čemu molekula ostaje okludirana između slojeva.^{96,162} Dobivene vrijednosti l prikazane su u tablici 16.

Tablica 16. Termodinamički parametri adsorpcije galne kiseline na površinu aragonita tijekom rasta kristala na kristalnom sjemenu u složenom sustavu pri 21 °C, početnih koncentracija $c(\text{Ca}^{2+}) = 10 \text{ mmol dm}^{-3}$ i $c(\text{CO}_3^{2-}) = 5 \text{ mmol dm}^{-3}$, ionske jakosti $I_c = 0,55 \text{ mol dm}^{-3}$ i pH vrijednosti $\text{pH}_0 = 10,06 \pm 0,02$, dobiveni prema Kubota - Mullin modelu (jednadžba (124), slika 42.) Masena koncentracija kristalnog sjemena aragonita iznosila je $\gamma(\text{aragontia}) = 1,25 \text{ g dm}^{-3}$. Udaljenost između adsorbiranih molekula (l) prikazana je kao funkcija prosječne veličine konstitucijske jedinice aragonita ($a_{\text{aragonit}} = 0,384 \text{ nm}$).

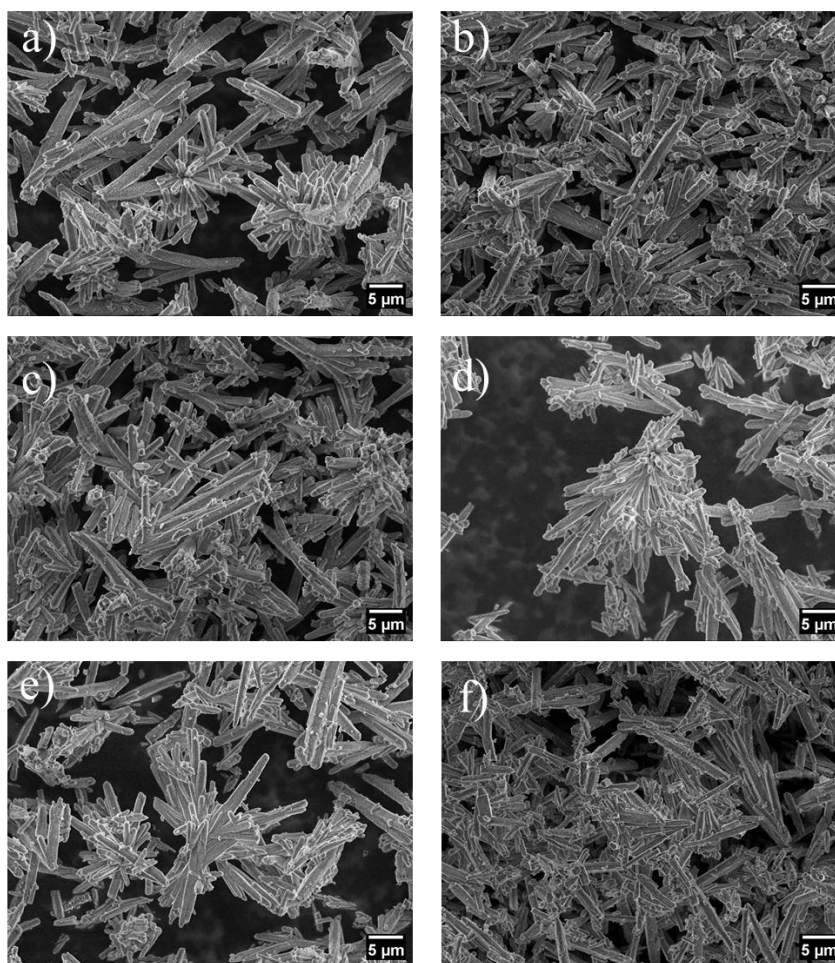
Polimorf	$c(\text{Gal}) / \text{mmol dm}^{-3}$	θ_{eq}	l / nm
aragonit	0,025	0,226	1,813 ($4,72 \cdot a$)
	0,050	0,369	1,111 ($2,89 \cdot a$)
	0,065	0,432	0,949 ($2,47 \cdot a$)
	0,070	0,450	0,911 ($2,37 \cdot a$)

Rezultati pokazuju da se u sustavu Gal–aragonit s porastom koncentracije galne kiseline parametar l sustavno smanjuje. To upućuje na gušći lokalni raspored adsorbiranih molekula na površini aragonita pri višim koncentracijama Gal, što znači veći stupanj površinske prekrivenosti (θ_{eq}) i učinkovitije blokiranje aktivnih mjesta rasta. Iako se l smanjuje, dobivene vrijednosti su ipak veće od kritičnog nukleusa, što znači da potpuna blokada napredovanja stube nije ostvarena. Stoga se inhibicijski učinak Gal očituje kroz smanjenje brzine rasta i porast kritične prezasićenosti, ali bez promjene spiralnog mehanizma rasta. Navedeni rezultati međusobno su konzistentni i u skladu su s prethodno provedenom kinetičkom analizom, koja

je pokazala smanjenje brzine rasta i umjeren porast kritične prezasićenosti bez promjene dominantnog mehanizma rasta aragonita.

4.2.2.7. Morfologija aragonita dobivenih tijekom rasta kristala aragonita na kristalnom sjemenu u složenom (ASW) sustavu uz dodatak galne kiseline

Pretražna elektronska mikrografija aragonita izraslog na kristalnom sjemenu aragonita u ASW sustavu pri 21 °C, prikazani su na slici 43. za kontrolni sustav i sustav uz dodatak Gal različitih koncentracija ($0,025 \text{ mmol dm}^{-3} \leq c(\text{Gal}) \leq 0,070 \text{ mmol dm}^{-3}$).



Slika 43. SEM mikrografije aragonita izraslog na dodanom kristalnom sjemenu u složenom sustavu pri 21 °C, početnih koncentracija $c(\text{Ca}^{2+}) = 10 \text{ mmol dm}^{-3}$ i $c(\text{CO}_3^{2-}) = 5 \text{ mmol dm}^{-3}$, ionske jakosti $I_c = 0,55 \text{ mol dm}^{-3}$ i pH vrijednosti $\text{pH}_0 = 10,06 \pm 0,02$, za a) kontrolni sustav te uz dodatak različitih koncentracija Gal: b) $0,025 \text{ mmol dm}^{-3}$, c) $0,050 \text{ mmol dm}^{-3}$, d) $0,065 \text{ mmol dm}^{-3}$, e) $0,075 \text{ mmol dm}^{-3}$ i f) $0,100 \text{ mmol dm}^{-3}$. Masena koncentracija kristalnog sjemena aragonita iznosila je $\gamma(\text{aragonita}) = 1,25 \text{ g dm}^{-3}$.

SEM analiza tih uzoraka pokazuje da u sustavima s dodatkom galne kiseline nije došlo do značajne promjene morfologije aragonita u odnosu na kontrolni sustav. Kristali su u svim ispitivanim uvjetima zadržali karakterističnu štapičastu morfologiju.

Kako smo prethodno utvrdili, u prisutnosti galne kiseline dolazi do izraženog produženja početnog prijelaznog razdoblja rasta aragonita (t_p), smanjenja nagiba kinetičkih krivulja te pojave tzv. „mrtve zone“, što jasno ukazuje na inhibicijsko djelovanje Gal na rast aragonita. Međutim, unatoč izraženom kinetičkom učinku, nije uočena promjena morfologije nadržalih kristala, koji su zadržali karakterističan štapičasti oblik. Budući da PXR D analiza ne pokazuje promjene u kristalnoj strukturi, dok TOC i TGA potvrđuju prisutnost galne kiseline u uzorcima aragonita, može se zaključiti da se galna kiselina ne ugrađuje u kristalnu rešetku, nego se adsorbira na rastuće plohe. Odsustvo promjene morfologije upućuje na to da adsorpcija galne kiseline ne mijenja značajno omjer brzina rasta pojedinih kristalografskih smjerova, već primarno uzrokuje opće usporavanje kinetike rasta. Takav podatak upućuje na nespecifičnu adsorpciju, odnosno na vezanje Gal na površinu aragonita bez izraženog afiniteta prema pojedinim ploham kristala.^{96,162} Pritom uslijed inhibicijskog djelovanja Gal ne dolazi do promjene mehanizma rasta jer je i u kontrolnom sustavu i u sustavima uz dodatak Gal utvrđen spiralni mehanizam. To ukazuje da Gal djeluje kao adsorpcijski inhibitor koji usporava ugradnju konstitutcijskih iona na aktivnim mjestima spiralnog rasta, bez značajne promjene relativnih brzina rasta pojedinih kristalografskih ploha što rezultira nepromijenjenom morfologijom rastućih kristala aragonita.

Uočeno inhibicijsko djelovanje galne kiseline na rast aragonita, uz istodobno očuvanje karakteristične štapičaste morfologije kristala, u skladu je s literaturnim podacima koji pokazuju da adsorbirani aditivi mogu usporiti rast, a da pritom ne moraju nužno uzrokovati promjenu morfologije kristala. U radu Tadier i sur.²⁵¹ ispitivan je rast aragonita na kristalnom sjemenu u prisutnosti ortofosfata, pri čemu je utvrđeno značajno smanjenje brzine rasta i produženje prijelaznog razdoblja rasta kristala aragonita (, dok je morfologija nadržalih kristala ostala tipična za aragonit. Također, Kim i sur.²⁵⁴ pokazali su da topljivi aditivi ne utječu na morfologiju kristala kalcita u ranim fazama rasta, iako utječu na kinetiku i mehanizam ugradnje na aktivnim mjestima rasta. U skladu s navedenim, očuvanje morfologije uz istodobno smanjenje nagiba kinetičkih krivulja i produženje prijelaznog razdoblja (t_p) upućuje na to da galna kiselina djeluje kao adsorpcijski inhibitor koji djelomično blokira aktivna mjesta spiralnog rasta, bez značajne promjene relativnih brzina rasta pojedinih kristalografskih ploha

§ 5. ZAKLJUČAK

U ovom radu sustavno je istraženo kompleksiranje kalcija s galnom kiselinom te utjecaj galne kiseline na proces taloženja CaCO_3 i svojstva nastalih kristala. Gal je pritom odabrana kao modelna molekula za fenolne spojeve (sekundarne metabolite koje morske alge i morske cvjetnice proizvode kao izravan odgovor na različite okolišne stresore, uključujući porast temperature (GZ) i smanjenje pH (ZO) mora i oceana). Gal je odabrana jer u svojoj strukturi sadrži više funkcionalnih skupina (jednu karboksilnu i tri hidroksilne skupina) koje omogućuju kompleksiranje metalnih iona, uključujući Ca^{2+} i adsorpciju na površinu kristala, te se često koristi kao referentni ili standardni spoj u istraživanjima antioksidativne aktivnosti fenolnih spojeva.

Rezultati DPV analize i UV-VIS spektroskopije pokazali su kako do kompleksiranja kalcija s Gal dolazi pri $\text{pH} = 9$, pri čemu omjer metal : ligand, određen metodom kontinuirane varijacije (Jobova metoda), iznosio je 2 : 1. Konstanta stabilnosti, određena potenciometrijskom titracijom iznosila je $K^\ominus = 4,83 \cdot 10^6$ ($\log K^\ominus = 6,68$), što ukazuje na relativno snažnu interakciju između Ca^{2+} i H_2GA^{2-} iona. Dobivena konstanta stabilnosti kalcijeva galata korištena je za izračun ionskog sastava otopine i relevantnih parametara (prezasićenost, pH, ionska jakost i dr.) u taložnim sustavima CaCO_3 .

Utjecaj Gal na procese taloženja CaCO_3 , istražen je u eksperimentima spontanog taloženja (utjecaj Gal na nukleaciju) te taloženja potaknutog dodatkom kristalnog sjemena u taložni sustav (utjecaj Gal na rast kristala polimorfa CaCO_3). Istraživanja su provedena u dva taložna sustava CaCO_3 : jednostavnom i složenom. Jednostavni sustav je predstavljao najjednostavnije anorgansko kemijsko okruženje i sastojao se isključivo od kalcijevih i karbonatnih iona te otopljenog NaCl, što je omogućilo određivanje izravnog utjecaja Gal na nukleaciju i rast CaCO_3 , bez potencijalnog doprinosa ili interakcije s drugim ionima. U složenom sustavu, čiji je ionski sastav oponašao sastav morske vode, bilo je moguće procijeniti učinak Gal u uvjetima bližim prirodnim.

Istraživanja spontanog taloženja CaCO_3 u jednostavnom sustavu pokazala su da se s porastom koncentracije galne kiseline, povećava indukcijsko vrijeme CaCO_3 što ukazuje na inhibiciju nukleacije. Galna kiselina utječe i na sastav i na morfologiju taloga. U kontrolnom sustavu nastaje samo vaterit, ali u prisutnosti Gal nastaje i kalcit, čiji se udio u nastalom talogu

povećava s povećanjem koncentracije Gal. Pri $c(\text{Gal}) \geq 0,025 \text{ mmol dm}^{-3}$ u jednostavnom taložnom sustavu jedina istaložena faza bio je kalcit. U prisutnosti Gal, vaterit je nastao u obliku sfera manje hrapavih površina od onih nastalih u kontrolnom sustavu. Povećanjem koncentracije Gal, morfologija kristala kalcita se promijenila od karakterističnih romboedara pri nižim koncentracijama do kristala sa zaobljenim rubovima i novim kristalnim plohama pri višim koncentracijama, pri čemu romboedarski oblik postupno postaje sve manje izražen.

Kinetička mjerenja rasta kristala u jednostavnom sustavu, induciranog dodatkom odgovarajućeg kristalnog sjemena (kalcita ili vaterita) pokazala su da u kontrolnom sustavu brzine rasta kristala vaterita i kalcita slijede parabolčku zakonitost što ukazuje na spiralni mehanizam rasta prema kojemu je ugradnja konstitucijskih iona u aktivna mjesta rasta na spiralnoj dislokaciji proces koji određuje brzinu rasta kristala. U prisutnosti Gal u oba slučaja dolazi do promjene mehanizma rasta iz spiralnog u polinuklearni mehanizam, pri čemu površinska nukleacija postaje proces koji određuje brzinu rasta kristala. Dodatak Gal u jednostavni taložni sustav uzrokovao je inhibiciju rasta kristala oba polimorfa CaCO_3 . Analizom čvrste faze utvrđeno je da se Gal ne ugrađuje u kristalnu rešetku kalcita i vaterita, nego se adsorbira na površinu rastućih kristala ili je okludirana u strukturi bez strukturne ugradnje. Inhibicijski učinak Gal stoga proizlazi iz interakcije na međupovršini kristal – otopina. Morfologija vaterita nije se značajno promijenila uslijed dodatka Gal te su nastali sferuliti hrapave površine baš kao i u kontrolnom sustavu. Međutim, morfologija kristala kalcita značajno se promijenila, od karakterističnog romboedarskog oblika do kristala sa zaobljenim rubovima i novim kristalnim plohama pri višim koncentracijama Gal.

Primjenom Kubota – Mullin modela dobivene su relativno visoke konstante adsorpcije za oba polimorfa što ukazuje na snažan afinitet Gal prema površini kalcita i vaterita. Također je pokazano da je adsorpcija Gal na površinu vaterita učinkovitija od adsorpcije na kalcit te je stoga inhibicija rasta kristala vaterita izraženija. To je u skladu s rezultatima dobivenim iz eksperimenata spontanog taloženja, gdje porast koncentracije Gal dovodi do smanjenja udjela vaterita u talogu i favorizira formiranje kalcita.

Rezultati nanoidentacijskih mjerenja ukazuju na povećanu otpornost tako formiranih kompaktiranih vateritnih i kalcitnih uzoraka na lokalnu mehaničku deformaciju te potvrđuju utjecaj Gal na organizaciju kristalne strukture kalcita i strukture agregata nanokristala vaterita.

Rezultati istraživanja spontanog taloženja CaCO_3 u složenom sustavu uz dodatak Gal u skladu su s rezultatima dobivenim u jednostavnom sustavu. Gal inhibira nukleaciju aragonita u složenom sustavu, pri čemu učinak postaje izraženiji s povećanjem koncentracije Gal. Kao i u jednostavnom sustavu, s povećanjem koncentracije Gal, dolazi do promjene sastava nastalog taloga, te uz aragonit nastaje i MHC. Za razliku od vaterita i kalcita nastalih u jednostavnom sustavu, nije primijećena značajna promjena morfologije nastalog aragonita. Pri svim istraženim koncentracijama Gal, aragonit taloži u obliku sferičnih čestica hrapave površine te izduženih čestice u obliku valjka. Rezultati kinetičkih mjerenja rasta kristala u složenom sustavu, iniciranog dodatkom kristalnog sjemena aragonita uz dodatak Gal, pokazali su da Gal i u složenom sustavu djeluje kao inhibitor rasta kristala aragonita, što je vidljivo iz povećanja početnog prijelaznog razdoblja rasta, ali ne utječe na mehanizam rasta njegovih kristala. I u kontrolnom sustavu i u prisutnosti Gal, mehanizam rasta kristala aragonita je spiralni. Kao i u slučaju vaterita i kalcita, Gal se ne ugrađuje u kristalnu rešetku aragonita, već je u malim količinama prisutna na površini kristala ili okludirana u strukturi bez strukturne ugradnje.

Relativno velika vrijednost konstante adsorpcije, određena primjenom Kubota – Mullin modela, ukazuje na snažan afinitet Gal prema površini aragonita, dok vrijednost faktora djelotvornosti upućuje na umjereno učinkovito blokiranje aktivnih mjesta rasta i posljedičnu inhibiciju rasta kristala aragonita. Međutim, dodatak Gal ne uzrokuje značajnu promjenu karakteristične štapičaste morfologije nastalih kristala aragonita. To ukazuje da se učinak Gal u složenom sustavu primarno očituje kroz inhibiciju kinetike rasta, a ne kroz promjenu kristalne morfologije.

Rezultati mjerenja mehaničkih svojstava ukazuju na povećanu otpornost tako formiranog kompaktiranog aragonitnog uzorka na lokalnu mehaničku deformaciju te potvrđuju utjecaj Gal na organizaciju agregatne strukture aragonita.

Ovim istraživanjima potvrđena je početna pretpostavka da kalcij pri $\text{pH} \geq 8$ kompleksira s Gal, pri čemu dodatak Gal dovodi do inhibicije taloženja kalcijeva karbonata te značajnih promjena u mineralnom sastavu, morfologiji i mehaničkim svojstvima istaloženog CaCO_3 .

Zaključno, rezultati ovog rada doprinose boljem razumijevanju mogućeg utjecaja fenolnih spojeva prisutnih u morskom okolišu na procese taloženja CaCO_3 te mehanizama kojima organski aditivi mogu utjecati na nukleaciju, rast i svojstva kalcijeva karbonata u jednostavnom i složenom sustavu. Dobiveni rezultati imaju značaj ne samo u kontekstu fizikalne kemije (elektrokemije i procesa taloženja), već i u razumijevanju potencijalnih posljedica promjene

kemijskog sastava morskog okruženja na mineralizirana tkiva morskih organizama. Budući da je Gal korištena kao modelna molekula za fenolne spojeve, dobiveni rezultati ukazuju na mogućnosti njihove interakcije s CaCO_3 , koji je osnovni gradivni element čvrstih tkiva mnogih morskih organizama. Pokazano je da Gal može utjecati na procese taloženja CaCO_3 te na strukturu i na mehanička svojstva nastalih mineralnih faza, *in vitro*. Ti rezultati potvrđuju da fenolni spojevi prisutni u morskome okolišu mogu imati potencijalno važnu ulogu u regulaciji taloženja CaCO_3 te pridonijeti stabilnosti i otpornosti mineraliziranih struktura morskih organizama te njihovoj prilagodbi na sve nepovoljnije uvjete morskog okoliša uzrokovane uznapređovalim klimatskim promjenama.

§ 6. POPIS OZNAKÂ, KRATICÂ I SIMBOLÂ (prema potrebi)

POPIS KRATICA

ACC	amorfni kalcijev karbonat
CaCO ₃	kalcijev karbonat
Gal	galna kiselina
H ₂ GA ²⁻	ionski oblik galne kiseline

POPIS SIMBOLA

<i>A</i>	tvar; površina; apsorbancija
<i>A_αB_β</i>	anorganska sol
<i>A_{DH}</i>	Debye-Hückelova konstanta
<i>a</i>	aktivitet; prosječna veličina konstitucijskih iona kristala
<i>a_s</i>	aktivitet otopljene tvari u ravnoteži
<i>α</i>	stupanj napredovanja reakcije; faktor djelotvornosti aditiva
<i>c</i>	koncentracija u otopini
<i>c_i</i>	početna (inicijalna) koncentracija
<i>c_{ppt}</i>	koncentracija istaloženog kalcijeva karbonata
<i>c_{tot}</i>	ukupna (totalna) koncentracija otopljene tvari
<i>c_s</i>	koncentracija otopljene tvari u ravnoteži ili tzv. topljivost
<i>D</i>	koeficijent difuzije; prosječna veličina kristalita
<i>d</i>	debljina hidratiziranog sloja oko kristala; visina plohe
<i>E_a</i>	energija aktivacije
<i>E_{IE}</i>	elektrodni potencijal indikatorske elektrode
<i>E_{MF}</i>	elektromotorna sila
<i>E_{RE}</i>	elektrodni potencijal referentne elektrode
<i>E_{p,a}</i>	potencijal anodnog (oksidacijskog) strujnog vrha
<i>E_{p,k}</i>	potencijal katodnog (redukcijskog) strujnog vrha
<i>E_{p/2}</i>	potencijal u polovici visine strujnog vrha

$E_{\text{poč}}$	početni potencijal
$E_{1/2}$	poluvalni potencijal
F	Faradayeva konstanta; predeksponencijski faktor
f	geometrijski faktor, frekvencija
ϕ	volumni udio
ΔG	Gibbsova energija
I	Intenzitet, jakost struje
i	čestica, ion
I_c	ionska jakost otopine
$I_{p,a}$	jakost struje oksidacijskog vrha
$I_{p,k}$	jakost struje redukcijskog vrha
J	gustoća tijeka materijala; brzina nukleacije
J'	brzina površinske nukleacije
j	tijek materijala
K	konstanta ravnoteže
K^\ominus	konstanta stabilnosti kompleksa
K_{ad}	Langmuirova konstanta ravnoteže adsorpcije
K_{sp}^0	termodinamička konstanta ravnoteže otapanja ili "termodinamički produkt topljivosti"
K_{sp}	stehiometrijska konstanta ravnoteže otapanja ili "produkt topljivosti"
K_e	konstanta brzine rasta kristala mehanizmom površinske nukleacije
k_{in}	konstanta brzine rasta kristala mehanizmom spiralnog rasta
k_B	Boltzmannova konstanta
L	udaljenosti između aktivnih mjesta adsorpcije
λ	valna duljina
m	masa
M	molarna masa
n	količina tvari; kinetički red reakcije
r	polumjer
R	opća plinska konstanta; makroskopska brzina rasta kristala
R_0	makroskopska brzina rasta kristala u sustavu bez aditiva
S	stupanj zasićenja

s	specifična površina
T	apsolutna temperatura
t	vrijeme
V	volumen
V_m	molarni volumen
v_g	brzina linearnog rasta
v	brzina rasta kristala u sustavu s aditivom
v_o	brzina rasta kristala u sustavu bez aditiva
z	nabojni broj
w	maseni udio
x	udaljenost od centra
x_o	prosječna udaljenost između aktivnih mjesta rasta
y_o	prosječna udaljenost između dvije uzastopne stuba
Γ	površinska koncentracija
Γ_{\max}	površinska koncentracija u zasićenju, odnosno monosloja
δ	debljina nepokretnog sloja oko kristala
γ	površinska energija brida; koeficijent aktiviteta; masena koncentracija
γ_{\pm}	srednji koeficijent aktiviteta
$\Delta \mu_v$	promjena Gibbsove energije po molarnom volumenu čvrste faze
ν	broj iona u molekuli
ν_{in}	frekvencija ugradnje iona
η	dinamički viskozitet
π	produkt aktiviteta iona
Θ	kut difrakcijske linije
θ	temperatura
ρ	masena koncentracija suspenzije; gustoća tvari (čestice)
ρ_o	gustoća otopine
σ	napetost površine; varijanca

§ 7. LITERATURNI IZVORI

- 1 Stephen Mann, *Biom mineralization: Principles and Concepts in Bioinorganic Materials Chemistry*, Oxford University Press, New York, 2001.
- 2 C. A. Carlson, N. R. Bates, D. A. Hansell and D. K. Steinberg, in *Encyclopedia of Ocean Sciences*, Elsevier, 2001, pp. 390–400.
- 3 A. Bigi, G. Falini, M. Gazzano, N. Roveri and A. Ripamonti, *Chimica e l'Industria*, 1998, **80**, 615–621.
- 4 G. Falini, S. Fermani, M. Gazzano and A. Ripamonti, *Chemistry - A European Journal*, 1998, **4**, 1048–1052.
- 5 F. Manoli and E. Dalas, *J. Cryst. Growth*, 2001, **222**, 293–297.
- 6 W. F. Tegethoff, J. Rohleder and E. Kroker, *Calcium carbonate : from the Cretaceous period into the 21st century*, Basel ; Boston : Birkhauser Verlag, 1st edn., 2001, vol. 54.
- 7 J. Peng and Z. Liu, *PLoS One*, 2019, **14**, 1–17.
- 8 E. Ruiz-Agudo, C. V. Putnis, C. Rodriguez-Navarro and A. Putnis, *Geochim. Cosmochim. Acta*, 2011, **75**, 284–296.
- 9 J. Kontrec, N. Tomašić, N. Matijaković Mlinarić, D. Kralj and B. Njegić Džakula, *Crystals (Basel)*, 2021, **11**, 1075–1087.
- 10 P. Zuddas and A. Mucci, *Geochim. Cosmochim. Acta*, 1998, **62**, 757–766.
- 11 D. Kralj, L. Brečević and A. E. Nielsen, *J. Cryst. Growth*, 1990, **104**, 793–800.
- 12 B. Njegić-Džakula, L. Brečević, G. Falini and D. Kralj, *Cryst. Growth Des.*, 2009, **9**, 2425–2434.
- 13 L. Brečević, V. Nöthig-Laslo, D. Kralj and S. Popović, *J. Chem. Soc., Faraday Trans.*, 1996, **92**, 1017–1022.
- 14 A. M. Mannino and C. Micheli, *J. Mar. Sci. Eng.*, 2020, **8**, 19.
- 15 V. Stiger-Pouvreau, C. Jégou, S. Cérantola, F. Guérard and K. Le Lann, 2014, pp. 379–411.
- 16 M. Grignon-Dubois and B. Rezzonico, *Botanica Marina*, 2015, **58**, 379–391.
- 17 C. Zidorn, *Phytochemistry*, 2016, **124**, 5–28.
- 18 I. Generalić Mekinić, D. Skroza, V. Šimat, I. Hamed, M. Čagalj and Z. Popović Perković, *Biomolecules*, 2019, **9**, 244.
- 19 R. Mateos, J. R. Pérez-Correa and H. Domínguez, *Mar. Drugs*, 2020, **18**, 501.
- 20 T. S. Catalá, P. E. Rossel, F. Álvarez-Gómez, J. Tebben, F. L. Figueroa and T. Dittmar, *Front. Mar. Sci.*, DOI:10.3389/fmars.2020.603447.
- 21 M. P. Lesser, *Annu. Rev. Physiol.*, 2006, **68**, 253–278.
- 22 C. G. Ficht, R. Benner, K. Kaiser, Y. Shen, R. M. W. Amon, H. Ogawa and C.-J. Lu, *Front. Mar. Sci.*, DOI:10.3389/fmars.2016.00007.
- 23 N. S. Kalesh, C. H. Sujatha and S. M. Nair, *J. Oceanogr.*, 2001, **57**, 29–36.
- 24 F. Frešer, G. Hostnik, J. Tošović and U. Bren, *Foods*, 2021, **10**, 2689–2708.
- 25 B. J. Sandmann, M. H. Chien and R. A. Sandmann, *Anal. Lett.*, 1985, **18**, 149–159.
- 26 S. M. El-Megharbel and R. Z. Hamza, *J. Mol. Liq.*, 2022, **358**, 119196.
- 27 P. Zhou, H. Yan and B. Gu, *Chemosphere*, 2005, **58**, 1327–1337.
- 28 A. M. Ahmat, T. Thiebault and R. Guégan, *Appl. Clay Sci.*, 2019, **180**, 105188.
- 29 Y. Boyjoo, V. K. Pareek and J. Liu, *J. Mater. Chem. A Mater.*, 2014, **2**, 14270–14288.

- 30 D. Gebauer, H. Cölfen, A. Verch and M. Antonietti, *Advanced Materials*, 2009, **21**, 435–439.
- 31 B. Gotliv, L. Addadi and S. Weiner, *ChemBioChem*, 2003, **4**, 522–529.
- 32 J. Aizenberg, S. Albeck, S. Weiner and L. Addadi, *J. Cryst. Growth*, 1994, **142**, 156–164.
- 33 Q. L. Feng, G. Pu, Y. Pei, F. Z. Cui, H. D. Li and T. N. Kim, *J. Cryst. Growth*, 2000, **216**, 459–465.
- 34 J. Aizenberg, J. Hanson, T. F. Koetzle, L. Leiserowitz, S. Weiner and L. Addadi, *Chemistry – A European Journal*, 1995, **1**, 414–422.
- 35 J. Aizenberg, L. Addadi, S. Weiner and G. Lambert, *Advanced Materials*, 1996, **8**, 222–226.
- 36 S. Raz, P. C. Hamilton, F. H. Wilt, S. Weiner and L. Addadi, *Adv. Funct. Mater.*, 2003, **13**, 480–486.
- 37 L. Addadi, D. Joester, F. Nudelman and S. Weiner, *Chemistry – A European Journal*, 2006, **12**, 980–987.
- 38 C. A. Orme, A. Noy, A. Wierzbicki, M. T. McBride, M. Grantham, H. H. Teng, P. M. Dove and J. J. DeYoreo, *Nature*, 2001, **411**, 775–779.
- 39 G. Falini, S. Albeck, S. Weiner and L. Addadi, *Science (1979)*, 1996, **271**, 67–69.
- 40 F. C. Meldrum and H. Cölfen, *Chem. Rev.*, 2008, **108**, 4332–4432.
- 41 L. Addadi and S. Weiner, *Proceedings of the National Academy of Sciences*, 1985, **82**, 4110–4114.
- 42 M. Ukrainczyk, M. Gredičak, I. Jerić and D. Kralj, *J. Colloid Interface Sci.*, 2012, **365**, 296–307.
- 43 M. Ukrainczyk, J. Stelling, M. Vučak and T. Neumann, *J. Cryst. Growth*, 2013, **369**, 21–31.
- 44 J. Kontrec, N. Matijaković Mlinarić, D. Kralj, G. Falini, A. Selmani, S. Goffredo and B. Njegić Džakula, *Colloids and Interfaces*, 2025, **9**, 50.
- 45 L. Štajner, J. Kontrec, B. Njegić Džakula, N. Maltar-Strmečki, M. Plodinec, D. M. Lyons and D. Kralj, *J. Cryst. Growth*, 2018, **486**, 71–81.
- 46 Y.-Y. Kim, J. D. Carloni, B. Demarchi, D. Sparks, D. G. Reid, M. E. Kunitake, C. C. Tang, M. J. Duer, C. L. Freeman, B. Pokroy, K. Penkman, J. H. Harding, L. A. Estroff, S. P. Baker and F. C. Meldrum, *Nat. Mater.*, 2016, **15**, 903–910.
- 47 M. Boumagoura, S. Ghizellaoui, S. Rhouati, H. Cheap-Charpentier and O. Horner, *Water and Environment Journal*, 2021, **35**, 998–1006.
- 48 S.-Y. Jung, H. Hwang, H.-S. Jo, S. Choi, H.-J. Kim, S.-E. Kim and K. Park, *Int. J. Mol. Sci.*, 2021, **22**, 4614.
- 49 M. El housse, A. Hadfi, I. Karmal, B. EL Ibrahim, S. Ben-aazza, M. Errami, M. Belattar, S. Mohareb and A. Driouiche, *J. Mol. Liq.*, 2021, **340**, 117225.
- 50 L. Shahriari, T. Antonson, S. E. Han, S. M. Han, M. Hojati and S. Kim, *Chemical Engineering Journal*, 2026, **531**, 173601.
- 51 D. Wianowska and M. Olszowy-Tomczyk, *Molecules*, 2023, **28**, 1186–1213.
- 52 J. Cichoński and G. Chrzanowski, *Molecules*, 2022, **27**, 8852.
- 53 B. Badhani, N. Sharma and R. Kakkar, *RSC Adv.*, 2015, **5**, 27540–27557.
- 54 G. R. Martins, A. F. Monteiro, F. R. L. do Amaral and A. S. da Silva, *J. Food Sci. Technol.*, 2021, **58**, 4693–4702.
- 55 L. Čížmek, M. Bavcon Kralj, R. Čož-Rakovac, D. Mazur, N. Ul’yanovskii, M. Likon and P. Trebše, *Molecules*, 2021, **26**, 5697.

- 56 D. B. Trushina, T. V. Bukreeva, M. V. Kovalchuk and M. N. Antipina, *Materials Science and Engineering: C*, 2014, **45**, 644–658.
- 57 Z. G. Wu, J. Wang, Y. Guo and Y. R. Jia, *Crystal Research and Technology*, DOI:10.1002/crat.201700120.
- 58 J. Aizenberg, A. Tkachenko, S. Weiner, L. Addadi and G. Hendler, *Nature*, 2001, **412**, 819–822.
- 59 C. W. Hargis, I. A. Chen, M. Devenney, M. J. Fernandez, R. J. Gilliam and R. P. Thatcher, *Materials*, 2021, **14**, 2709.
- 60 N. Ho, Y. Huang and E. J. Chung, *MRS Commun.*, 2025, **15**, 219–226.
- 61 D. V. Volodkin, A. I. Petrov, M. Prevot and G. B. Sukhorukov, *Langmuir*, 2004, **20**, 3398–3406.
- 62 J. W. Morse, *Am. J. Sci.*, 1978, **278**, 344–353.
- 63 D. J. Sutor and S. E. Wooley, *Science (1979)*, 1968, **159**, 1113–1114.
- 64 A. L. Rodgers, *Micron and Microscopica Acta*, 1983, **14**, 219–224.
- 65 P. Portincasa, A. Moschetta and G. Palasciano, *The Lancet*, 2006, **368**, 230–239.
- 66 R. Beck and J.-P. Andreassen, *J. Cryst. Growth*, 2010, **312**, 2226–2238.
- 67 J. W. Morse, R. S. Arvidson and A. Lüttge, *Chem. Rev.*, 2007, **107**, 342–381.
- 68 K. Song, J.-H. Bang, S.-C. Chae, J. Kim and S.-W. Lee, *RSC Adv.*, 2022, **12**, 19340–19349.
- 69 R. J. Reeder, in *Carbonates*, De Gruyter, 1983, pp. 1–48.
- 70 S. R. Kamhi, *Acta Crystallogr.*, 1963, **16**, 770–772.
- 71 L. Kabalah-Amitai, B. Mayzel, Y. Kauffmann, A. N. Fitch, L. Bloch, P. U. P. A. Gilbert and B. Pokroy, *Science (1979)*, 2013, **340**, 454–457.
- 72 D. V. Volodkin, S. Schmidt, P. Fernandes, N. I. Larionova, G. B. Sukhorukov, C. Duschl, H. Möhwald and R. Von Klitzing, *Adv. Funct. Mater.*, 2012, **22**, 1914–1922.
- 73 S. Zhang and K. E. Gonsalves, *J. Appl. Polym. Sci.*, 1995, **56**, 687–695.
- 74 H. Cölfen and L. Qi, *Chemistry (Easton)*, 2001, **7**, 106–116.
- 75 N. Spanos and P. G. Koutsoukos, *J. Cryst. Growth*, 1998, **191**, 783–790.
- 76 A. Lucas, J. Gaudé, C. Carel, J.-F. Michel and G. Cathelineau, *International Journal of Inorganic Materials*, 2001, **3**, 87–94.
- 77 D. V. Volodkin, N. I. Larionova and G. B. Sukhorukov, *Biomacromolecules*, 2004, **5**, 1962–1972.
- 78 I. W. Kim, S. Collino and J. S. Evans, *Int. J. Mol. Sci.*, 2012, **13**, 3949–3958.
- 79 R. Gao, R. Wang, X. Feng and G. Zhang, *Crystals (Basel)*, 2019, **10**, 3.
- 80 M. Ma, Y. Wang, X. Cao, W. Lu and Y. Guo, *Cryst. Growth Des.*, 2019, **19**, 6972–6988.
- 81 P. U. P. A. Gilbert, K. D. Bergmann, N. Boekelheide, S. Tambutté, T. Mass, F. Marin, J. F. Adkins, J. Erez, B. Gilbert, V. Knutson, M. Cantine, J. O. Hernández and A. H. Knoll, *Sci. Adv.*, DOI:10.1126/sciadv.abl9653.
- 82 J. Guo, F. Gao, F. Zhang, X. Zhao and R. Zhao, *JACS Au*, 2025, **5**, 4134–4154.
- 83 E. J. Rohling, *Oxford Open Climate Change*, DOI:10.1093/oxfclm/kgad004.
- 84 Ç. M. Oral and B. Ercan, *Powder Technol.*, 2018, **339**, 781–788.
- 85 C. Y. Tai and F. -B. Chen, *AIChE Journal*, 1998, **44**, 1790–1798.
- 86 Y. Sheng Han, G. Hadiko, M. Fuji and M. Takahashi, *J. Cryst. Growth*, 2006, **289**, 269–274.
- 87 Y.-Q. Niu, J.-H. Liu, C. Aymonier, S. Fermani, D. Kralj, G. Falini and C.-H. Zhou, *Chem. Soc. Rev.*, 2022, **51**, 7883–7943.

- 88 T. Ogino, T. Suzuki and K. Sawada, *The formation and transformation mechanism of calcium carbonate in water*, 1987, vol. 51.
- 89 R. Ševčík, M. Pérez-Estébanez, A. Viani, P. Šašek and P. Mácová, *Powder Technol.*, 2015, **284**, 265–271.
- 90 A. Stanković, *Taloženje kalcijevih oksalata u uvjetima hiperoksalurije: utjecaj aminokiselina relevantnih za patološku biomineralizaciju*, Zagreb, 2018.
- 91 A. M. Ferreira, A. S. Vikulina and D. Volodkin, *Journal of Controlled Release*, 2020, **328**, 470–489.
- 92 B. Njegić-Džakula, G. Falini, L. Brečević, Ž. Skoko and D. Kralj, *J. Colloid Interface Sci.*, 2010, **343**, 553–563.
- 93 Arne E. Nielsen, *Kinetics of precipitation*, Pergamon Press, 1964, vol. 18.
- 94 J. J. De Yoreo, *Rev. Mineral. Geochem.*, 2003, **54**, 57–93.
- 95 L. Brečević and D. Kralj, *Interfacial dynamics*, New York (NY): Marcel Dekker, 2000.
- 96 Keshra. Sangwal, *Additives and crystallization processes : from fundamentals to applications*, John Wiley & Sons, 2007.
- 97 H. Bahrom, A. A. Goncharenko, L. I. Fatkhutdinova, O. O. Peltek, A. R. Muslimov, O. Y. Koval, I. E. Eliseev, A. Manchev, D. Gorin, I. I. Shishkin, R. E. Noskov, A. S. Timin, P. Ginzburg and M. V. Zyuzin, *ACS Sustain. Chem. Eng.*, 2019, **7**, 19142–19156.
- 98 A. Sarkar and S. Mahapatra, *Cryst. Growth Des.*, 2010, **10**, 2129–2135.
- 99 J. Kontrec, N. Tomašić, N. M. Mlinarić, D. Kralj and B. N. Džakula, *Crystals (Basel)*., 2021, **11**, 1075–1078.
- 100 K. K. Sand, J. D. Rodriguez-Blanco, E. Makovicky, L. G. Benning and S. L. S. Stipp, *Cryst. Growth Des.*, 2012, **12**, 842–853.
- 101 A. Xu, W. Dong, M. Antonietti and H. Cölfen, *Adv. Funct. Mater.*, 2008, **18**, 1307–1313.
- 102 S. Kim and C. B. Park, *Langmuir*, 2010, **26**, 14730–14736.
- 103 J. Kontrec, D. Kralj, L. Brečević and G. Falini, *J. Cryst. Growth*, 2008, **310**, 4554–4560.
- 104 X. Wang, R. Kong, X. Pan, H. Xu, D. Xia, H. Shan and J. R. Lu, *J. Phys. Chem. B*, 2009, **113**, 8975–8982.
- 105 A. N. Shikov, E. V. Flisyuk, E. D. Obluchinskaya and O. N. Pozharitskaya, *Mar. Drugs*, 2020, **18**, 557.
- 106 J. Cichoński and G. Chrzanowski, *Molecules*, 2022, **27**, 8852.
- 107 S. Manish Pal, G. Avneet and S. S. Siddhraj, *Int. J. Pharmacogn. Phytochem. Res.*, 2018, **10**, 132–138.
- 108 J. Gao, J. Hu, D. Hu and X. Yang, *Nat. Prod. Commun.*, 2019, **14**, 1–9.
- 109 R. Y. Kosuru, A. Roy, S. K. Das and S. Bera, *Mol. Nutr. Food Res.*, 2018, **62**, 1–41.
- 110 S. Li, W. Tang, P. Shi, M. Li, J. Sun and J. Gong, *Cryst. Growth Des.*, 2020, **20**, 3173–3181.
- 111 S. P. Santoso, A. E. Angkawijaya, K.-C. Cheng, S.-P. Lin, H.-Y. Hsu, C.-W. Hsieh, A. Rahmawati, O. Shimomura and S. Ismadji, *Molecules*, 2025, **30**, 1218.
- 112 D. Aiello, T. Marino, A. Napoli, E. Furia and P. Plastina, *Inorganics (Basel)*., 2024, **13**, 2.
- 113 M. Molski, *Molecules*, 2025, **30**, 742.
- 114 L. Li-Li, L. Ying-hua and L. Xiu-yang, *Spectrochim. Acta A Mol. Biomol. Spectrosc.*, 2009, **74**, 829–834.

- 115 Hassan B. Yesufu, S. Musa Alhaji, Garba T. Mohammed and Mohammed B. Fugu, *IJRIAS*, 2020, **5**, 2454–6194.
- 116 S. Zaccaron, R. Ganzerla and M. Bortoluzzi, *J. Coord. Chem.*, 2013, **66**, 1709–1719.
- 117 Ch. Venkateswarlu, M. Sankar Das and V. T. Athavale, *Proc. Indian Acad. Sci. Sect. A*, 1954, **40**, 260–269.
- 118 A. M. Radalla, *Beni. Suef. Univ. J. Basic Appl. Sci.*, 2015, **4**, 174–182.
- 119 G. A. Elinany, F. M. Ebeid, A. M. Zahra and F. I. Ziedan, *J. Electroanal Chem*, 1976, **72**, 363–396.
- 120 J.-P. Gattuso, A. Magnan, R. Billé, W. W. L. Cheung, E. L. Howes, F. Joos, D. Allemand, L. Bopp, S. R. Cooley, C. M. Eakin, O. Hoegh-Guldberg, R. P. Kelly, H.-O. Pörtner, A. D. Rogers, J. M. Baxter, D. Laffoley, D. Osborn, A. Rankovic, J. Rochette, U. R. Sumaila, S. Treyer and C. Turley, *Science (1979)*., DOI:10.1126/science.aac4722.
- 121 C. L. Sabine, R. A. Feely, N. Gruber, R. M. Key, K. Lee, J. L. Bullister, R. Wanninkhof, C. S. Wong, D. W. R. Wallace, B. Tilbrook, F. J. Millero, T.-H. Peng, A. Kozyr, T. Ono and A. F. Rios, *Science (1979)*., 2004, **305**, 367–371.
- 122 A. Engel, N. Handel, J. Wohlers, M. Lunau, H.-P. Grossart, U. Sommer and U. Riebesell, *J. Plankton Res.*, 2011, **33**, 357–372.
- 123 M. J. Behrenfeld, R. T. O'Malley, D. A. Siegel, C. R. McClain, J. L. Sarmiento, G. C. Feldman, A. J. Milligan, P. G. Falkowski, R. M. Letelier and E. S. Boss, *Nature*, 2006, **444**, 752–755.
- 124 A. Stubbins, V. Hubbard, G. Uher, C. S. Law, R. C. Upstill-Goddard, G. R. Aiken and K. Mopper, *Environ. Sci. Technol.*, 2008, **42**, 3271–3276.
- 125 F. Li, B. Pan, D. Zhang, X. Yang, H. Li, S. Liao, A. Ghaffar, H. Peng and B. Xing, *Sci. Rep.*, 2015, **5**, 11074.
- 126 C.-J. Lu, R. Benner, C. G. Fichot, H. Fukuda, Y. Yamashita and H. Ogawa, *Front. Mar. Sci.*, DOI:10.3389/fmars.2016.00085.
- 127 G. Samperio-Ramos, J. Magdalena Santana-Casiano, M. González-Dávila, S. Ferreira and M. A. Coimbra, *AIMS Environ. Sci.*, 2017, **4**, 788–808.
- 128 J. R. Helms, J. Mao, H. Chen, E. M. Perdue, N. W. Green, P. G. Hatcher, K. Mopper and A. Stubbins, *Mar. Chem.*, 2015, **177**, 278–287.
- 129 M. Rico, A. López, J. M. Santana-Casiano, A. G. González and M. González-Dávila, *Limnol. Oceanogr.*, 2013, **58**, 144–152.
- 130 A. López, M. Rico, J. M. Santana-Casiano, A. G. González and M. González-Dávila, *Environmental Science and Pollution Research*, 2015, **22**, 14820–14828.
- 131 C. H. Kuo, *Precipitation of calcium carbonate and its impact on heat exchangers of cooling water systems*, 1984.
- 132 A. E. Nielsen, *Croatica Chemica Acta*, 1970, **42**, 319–333.
- 133 J.W. Mullin, *Crystallization*, Butterworth Heinemann, Oxford, Fourth., 2001.
- 134 D. Kralj, *Kemija u industriji*, 1995, **45**, 13–26.
- 135 D. Gebauer, P. Raiteri, J. D. Gale and H. Cölfen, *Am. J. Sci.*, 2018, **318**, 969–988.
- 136 P. G. Vekilov, *J. Cryst. Growth*, 2005, **275**, 65–76.
- 137 H. Cölfen and M. Antonietti, *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2005, **44**, 5576–5591.
- 138 D. Gebauer and H. Cölfen, *Nano Today*, 2011, **6**, 564–584.
- 139 J. J. De Yoreo, P. U. P. A. Gilbert, N. A. J. M. Sommerdijk, R. L. Penn, S. Whitelam, D. Joester, H. Zhang, J. D. Rimer, A. Navrotsky, J. F. Banfield, A. F. Wallace, F. M. Michel, F. C. Meldrum, H. Cölfen and P. M. Dove, *Science (1979)*., DOI:10.1126/science.aaa6760.

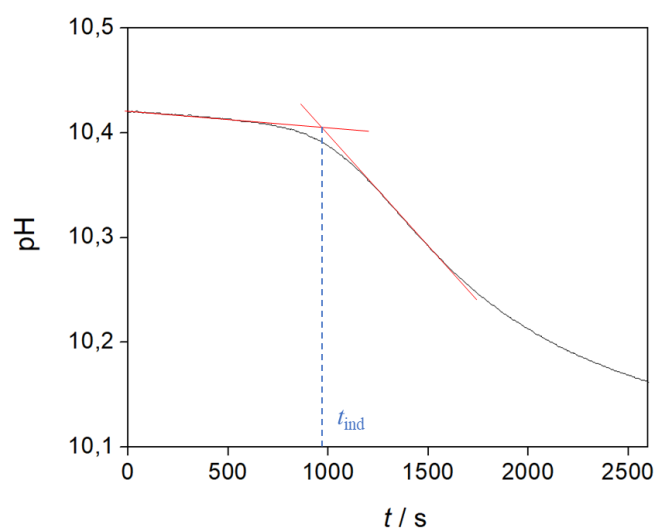
- 140 P. J. M. Smeets, A. R. Finney, W. J. E. M. Habraken, F. Nudelman, H. Friedrich, J. Laven, J. J. De Yoreo, P. M. Rodger and N. A. J. M. Sommerdijk, *Proceedings of the National Academy of Sciences*, DOI:10.1073/pnas.1700342114.
- 141 C. W. Davies, *Ion Association*, Butterworths, London, 1962.
- 142 R. A. Robinson and R. H. Stokes, *Electrolyte Solutions: Second Revised Edition*, Dover Publications, Incorporated, 2012, Second edition., 1959.
- 143 A. E. Nielsen, *Treatise on Analytical Chemistry*, Willey, New York, 2nd edn., 1983, vol. 3.
- 144 P. G. Koutsoukos and G. H. Nancollas, *J. Cryst. Growth*, 1981, **53**, 10–19.
- 145 A. E. Nielsen and J. Christoffersen, *Biological Mineralization and Demineralization; The Mechanisms of Chrystal Growth and Dissolution*, Springer, Berlin, 1982.
- 146 A. G. Welton, *Nucleation*, Dekker Marcel, New York, 1969.
- 147 Damir Kralj, *Kemija u industriji*, 1996, **45**, 13–26.
- 148 A. E. Nielsen, *Croatica Chemica Acta*.
- 149 A. Erik Nielsen and I. M. Toft, *J. Cryst. Growth*, 1984, **67**, 278–288.
- 150 A. E. Nielsen, *Electrolyte crystal growth kinetics*, 1984, vol. 67.
- 151 O. Söhnel and J. Garside, *Precipitation: basic principles and industrial applications*, Butterwort - Heinemann, Oxford, 1992.
- 152 D. L. Swift and S. K. Friedlander, *J. Colloid Sci.*, 1964, **19**, 621–647.
- 153 Lj. Brečević, V. Hlady and H. Füredi-Milhofer, *Colloids and Surfaces*, 1987, **28**, 301–313.
- 154 B. Težbak, E. Matijević, K. F. Schulz, J. Kratochvil, M. Mirnik and V. B. Vouk, *Discuss. Faraday Soc.*, 1954, **18**, 63–73.
- 155 C. Wagner, *Zeitschrift für Elektrochemie, Berichte der Bunsengesellschaft für physikalische Chemie*, 1961, **65**, 581–591.
- 156 W. Ostwald, *Grundriss der allgemeinen Chemie. W. Ostwald. Dritte umgearbeitete Auflage. Verlag von W. Engelmann, Leipzig. 1899. 549 Seiten mit 57 Textfiguren*, 1900, vol. 6.
- 157 W. J. Dunning, *Particle Growth in Suspensions*, Academic Press, London/New York, 1973.
- 158 H. Füredi-Milhofer and S. Sarig, *Progress in Crystal Growth and Characterization of Materials*, 1996, **32**, 45–74.
- 159 K. Bleek and A. Taubert, *Acta Biomater.*, 2013, **9**, 6283–6321.
- 160 B. Simon and R. Boistelle, *J. Cryst. Growth*, 1981, **52**, 779–788.
- 161 G. M. Van Rosmalen and M. C. Der Van Leeden, *Crystal Research and Technology*, 1982, **17**, 627–638.
- 162 N. Cabrera and D. A. Vermilyea, eds. R. H. Doremus, B. W. Roberts and D. Turnbull, John Wiley & Sons, New York, 1958, pp. 393–410.
- 163 N. Kubota and J. W. Mullin, *A kinetic model for crystal growth from aqueous solution in the presence of impurity*, 1995, vol. 152.
- 164 N. Kubota, H. Otosaka, N. Doki, M. Yokota and A. Sato, *J. Cryst. Growth*, 2000, **220**, 135–139.
- 165 N. Kubota, M. Yokota and J. W. Mullin, *J. Cryst. Growth*, 1997, **182**, 86–94.
- 166 Ivan Piljac, *Senzori fizikalnih veličina i elektroanalitičke metode*, Mediaprint - tiskara Hrastić d.o.o., Zagreb, 2010.
- 167 P. M. V Raja and A. R. Barron, *Physical Methods in Chemistry and Nano Science*, 2021.

- 168 A. Bouyahya, N. Dakka, A. Talbaoui, N. El Moussaoui, J. Abrini and Y. Bakri, *Journal of Materials and Environmental Sciences*, 2018, **9**, 1518–1524.
- 169 A. Mansuri and S. Desai, *Indian Journal of Pharmaceutical Education and Research*, 2019, **53**, s347–s355.
- 170 S. A. Tirmizi, F. H. Wattoo, M. H. S. Wattoo, S. Sarwar, A. N. Memon and A. B. Ghangro, *Arabian Journal of Chemistry*, 2012, **5**, 309–314.
- 171 S. L. Tracy, D. A. Williams and H. M. Jennings, *J. Cryst. Growth*, 1998, **193**, 382–388.
- 172 S. L. Tracy, C. J. P. François and H. M. Jennings, *J. Cryst. Growth*, 1998, **193**, 374–381.
- 173 F. A. Andersen, L. Brečević, G. Beuter, D. B. Dell’Amico, F. Calderazzo, N. J. Bjerrum and A. E. Underhill, *Acta Chem. Scand.*, 1991, **45**, 1018–1024.
- 174 N. V. Vagenas, A. Gatsouli and C. G. Kontoyannis, *Talanta*, 2003, **59**, 831–836.
- 175 Donald L. Graf, *American Mineralogist*, 1961, **46**, 1283–1316.
- 176 S. A. Markgraf and Richard J. Reeder, *American Mineralogist*, 1985, **70**, 590–600.
- 177 J. Wang and U. Becker, *American Mineralogist*, 2009, **94**, 380–386.
- 178 E. Mugnaioli, I. Andrusenko, T. Schüler, N. Loges, R. E. Dinnebier, M. Panthöfer, W. Tremel and U. Kolb, *Angewandte Chemie*, 2012, **124**, 7148–7152.
- 179 Johan P. R. De Villiers, *American Mineralogist*, 1971, **56**, 758–767.
- 180 A. Dal Negro and L. Ungaretti, *American Mineralogist*, 1971, **56**, 768–772.
- 181 I. P. Swainson, *American Mineralogist*, 2008, **93**, 1014–1018.
- 182 L. N. Plummer and E. Busenberg, *Geochim. Cosmochim. Acta*, 1982, **46**, 1011–1040.
- 183 R. M. Garrels and M. E. Thompson, *Am. J. Sci.*, 1962, **260**, 57–66.
- 184 R. M. Smith and A. E. Martell, *Critical stability constants: Second Supplement*, Plenum Press, New York, 1989.
- 185 J. P. Gustafsson, *KTH Royal Institute of Technology*, 2014, preprint, KTH Royal Institute of Technology: Visual MINTEQ (version 3.1).
- 186 D. Goman, A. Stanković, O. Galović, B. N. Džakula, J. Kontrec and M. Medvidović-Kosanović, *Analytical Methods*, 2024, **16**, 391–395.
- 187 S. Lisnund, V. Blay, K. Chansaenpak and P. Pinyou, *Int. J. Electrochem. Sci.*, 2020, **15**, 7214–7227.
- 188 R. Li, S. Ye and H. Jiang, *Applied Chemical Engineering*, DOI:10.24294/ace.v1i1.379.
- 189 V. Jančovičová, M. Čeppan, B. Havlínová, M. Reháková and Z. Jakubíková, *Chemical Papers*, 2007, **61**, 391–397.
- 190 C. Xixi, Z. Lina, W. Shaoyun and R. Pingfan, *Food Funct.*, 2015, **6**, 816–823.
- 191 F. Frešer, G. Hostnik, J. Tošović and U. Bren, *Foods*, DOI:10.3390/foods10112689.
- 192 G. Montanari, J. D. Rodriguez-Blanco, N. Bovet, S. L. S. Stipp and D. J. Tobler, *Cryst. Growth Des.*, 2017, **17**, 5269–5275.
- 193 K.-J. Westin and Å. C. Rasmuson, *J. Colloid Interface Sci.*, 2005, **282**, 370–379.
- 194 Z. Amjad, *Tenside Surfactants Detergents*, 2006, **43**, 184–191.
- 195 R. Isopescu, C. Mateescu, M. Mihai and G. Dabija, *Chemical Engineering Research and Design*, 2010, **88**, 1450–1454.
- 196 B. Njegić Džakula, G. Falini and D. Kralj, *Croatica Chemica Acta*, 2017, **90**, 689–698.
- 197 B. Njegić-Džakula, M. Reggi, G. Falini, I. Weber, L. Brečević and D. Kralj, *Croatica Chemica Acta*, 2013, **86**, 39–47.
- 198 N. Vdović and D. Kralj, *Colloids Surf. A Physicochem. Eng. Asp.*, 2000, **161**, 499–505.
- 199 J. Luo, F. Kong and X. Ma, *Cryst. Growth Des.*, 2016, **16**, 728–736.
- 200 H. Nada, *The Journal of Physical Chemistry C*, 2014, **118**, 14335–14345.

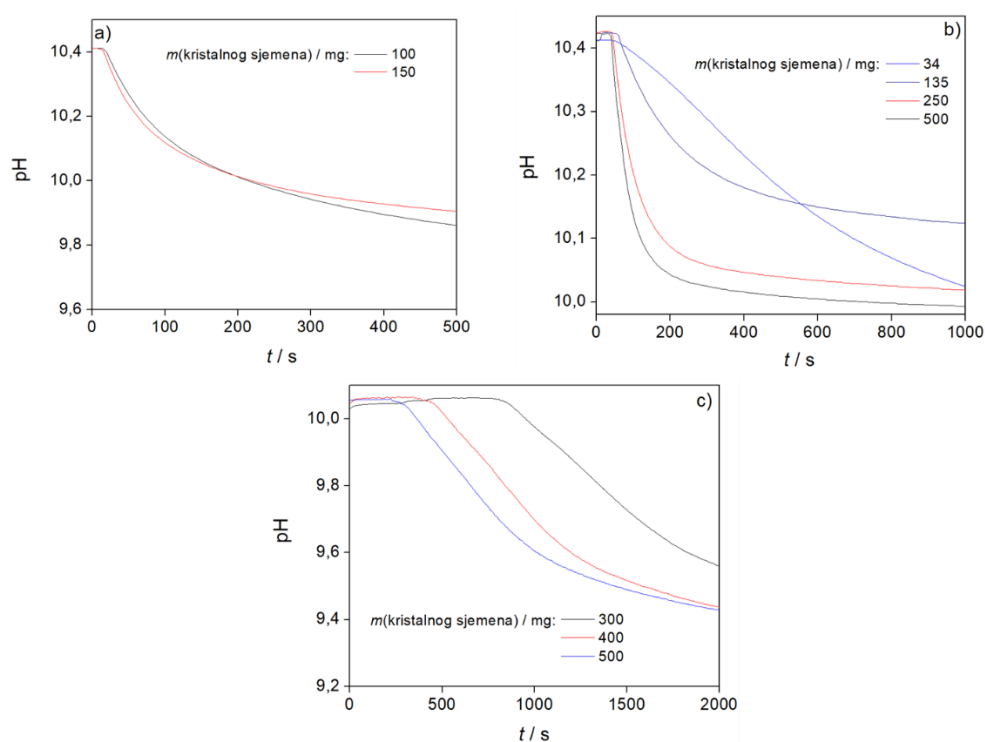
- 201 J.-W. Shen, C. Li, N. F. A. van der Vegt and C. Peter, *The Journal of Physical Chemistry C*, 2013, **117**, 6904–6913.
- 202 T. Wang, M. Antonietti and H. Cölfen, *Chemistry – A European Journal*, 2006, **12**, 5722–5730.
- 203 I. Buljan Meić, J. Kontrec, D. Domazet Jurašin, B. Njegić Džakula, L. Štajner, D. M. Lyons, M. Dutour Sikirić and D. Kralj, *Cryst. Growth Des.*, 2017, **17**, 1103–1117.
- 204 K. Sangwal, *Additives and Crystallization Processes*, Wiley, 2007.
- 205 I. V Markov, *Crystal Growth for Beginners*, WORLD SCIENTIFIC, 2003.
- 206 J. Andreassen and M. J. Hounslow, *AIChE Journal*, 2004, **50**, 2772–2782.
- 207 M. Ukrainczyk, M. Gredičak, I. Jerić and D. Kralj, *Cryst. Growth Des.*, 2014, **14**, 4335–4346.
- 208 A. E. Nielsen and J. M. Toft, *J. Cryst. Growth*, 1984, **67**, 278–288.
- 209 E. Dalas, *J. Cryst. Growth*, 2001, **222**, 287–292.
- 210 P. Malkaj and E. Dalas, *J. Cryst. Growth*, 2002, **242**, 405–411.
- 211 E. Dalas, A. Chalias, D. Gatos and K. Barlos, *J. Colloid Interface Sci.*, 2006, **300**, 536–542.
- 212 M. Reggi, S. Fermani, V. Landi, F. Sparla, E. Caroselli, F. Gizzi, Z. Dubinsky, O. Levy, J.-P. Cuif, Y. Dauphin, S. Goffredo and G. Falini, *Cryst. Growth Des.*, 2014, **14**, 4310–4320.
- 213 J. Perić, M. Vučak, R. Krstulović, Lj. Brečević and D. Kralj, *Thermochim. Acta*, 1996, **277**, 175–186.
- 214 K. Sangwal, *Progress in Crystal Growth and Characterization of Materials*, 1996, **32**, 3–43.
- 215 N. H. de Leeuw and T. G. Cooper, *Cryst. Growth Des.*, 2004, **4**, 123–133.
- 216 U. Aschauer, D. Spagnoli, P. Bowen and S. C. Parker, *J. Colloid Interface Sci.*, 2010, **346**, 226–231.
- 217 K. Sangwal, *J. Cryst. Growth*, 1999, **203**, 197–212.
- 218 R. Stepić, L. Jurković, K. Klementyeva, M. Ukrainczyk, M. Gredičak, D. M. Smith, D. Kralj and A.-S. Smith, *Cryst. Growth Des.*, 2020, **20**, 2853–2859.
- 219 S. Rosa and H. E. Lundager Madsen, *J. Cryst. Growth*, 2011, **318**, 99–102.
- 220 Y. Nakanishi, B. Cheng, J. J. Richardson and H. Ejima, *RSC Adv.*, 2023, **13**, 30539–30547.
- 221 A. C. Fischer-Cripps, *Nanoindentation*, Springer New York, New York, NY, 2011.
- 222 K. Malinova, M. Gunesch, S. M. Pancera, R. Wengeler, B. Rieger and D. Volkmer, *J. Colloid Interface Sci.*, 2012, **374**, 61–69.
- 223 A. M. Belcher, X. H. Wu, R. J. Christensen, P. K. Hansma, G. D. Stucky and D. E. Morse, *Nature*, 1996, **381**, 56–58.
- 224 J. B. Thompson, G. T. Paloczi, J. H. Kindt, M. Michenfelder, B. L. Smith, G. Stucky, D. E. Morse and P. K. Hansma, *Biophys. J.*, 2000, **79**, 3307–3312.
- 225 J. M. Astilleros, L. Fernández-Díaz and A. Putnis, *Chem. Geol.*, 2010, **271**, 52–58.
- 226 K. J. Davis, P. M. Dove and J. J. De Yoreo, *Science (1979).*, 2000, **290**, 1134–1137.
- 227 R. A. Berner, *Geochim. Cosmochim. Acta*, 1975, **39**, 489–504.
- 228 U. Balthasar and M. Cusack, *Geology*, 2015, **43**, 99–102.
- 229 D. Wang, L. M. Hamm, A. J. Giuffre, T. Echigo, J. D. Rimstidt, J. J. De Yoreo, J. Grotzinger and P. M. Dove, *Faraday Discuss.*, 2012, **159**, 371.
- 230 Y. Kitano and D. W. Hood, *Journal of the Oceanographical Society of Japan*, 1962, **18**, 141–145.

- 231 S. Fermani, B. Njegić Džakula, M. Reggi, G. Falini and D. Kralj, *CrystEngComm*, 2017, **19**, 2451–2455.
- 232 P. Bots, L. G. Benning, R. E. M. Rickaby and S. Shaw, *Geology*, 2011, **39**, 331–334.
- 233 J. Wang, Y. Xu, Y. Zhao, Y. Huang, D. Wang, L. Jiang, J. Wu and D. Xu, *J. Cryst. Growth*, 2003, **252**, 367–371.
- 234 Y. Politi, D. R. Batchelor, P. Zaslansky, B. F. Chmelka, J. C. Weaver, I. Sagi, S. Weiner and L. Addadi, *Chemistry of Materials*, 2010, **22**, 161–166.
- 235 B. Njegić Džakula, S. Fermani, Z. Dubinsky, S. Goffredo, G. Falini and D. Kralj, *Chemistry – A European Journal*, 2019, **25**, 10616–10624.
- 236 M. F. Butler, N. Glaser, A. C. Weaver, M. Kirkland and M. Heppenstall-Butler, *Cryst. Growth Des.*, 2006, **6**, 781–794.
- 237 J. D. Rodriguez-Blanco, S. Shaw, P. Bots, T. Roncal-Herrero and L. G. Benning, *Geochim. Cosmochim. Acta*, 2014, **127**, 204–220.
- 238 M. Neumann and M. Epple, *Eur. J. Inorg. Chem.*, 2007, **2007**, 1953–1957.
- 239 T. Munemoto and K. Fukushi, *Journal of Mineralogical and Petrological Sciences*, 2008, **103**, 345–349.
- 240 T. Kimura and N. Koga, *Cryst. Growth Des.*, 2011, **11**, 3877–3884.
- 241 B. Purgstaller, F. Konrad, M. Dietzel, A. Immenhauser and V. Mavromatis, *Cryst. Growth Des.*, 2017, **17**, 1069–1078.
- 242 R. Ševčík, P. Šašek and A. Viani, *J. Mater. Sci.*, 2018, **53**, 4022–4033.
- 243 F. Barthelat, C.-M. Li, C. Comi and H. D. Espinosa, *J. Mater. Res.*, 2006, **21**, 1977–1986.
- 244 M. I. Lopez, P. Chen, J. McKittrick and M. A. Meyers, 2014, pp. 37–45.
- 245 A. Lin and M. A. Meyers, *Materials Science and Engineering: A*, 2005, **390**, 27–41.
- 246 E. Macías-Sánchez, M. G. Willinger, C. M. Pina and A. G. Checa, *Sci. Rep.*, 2017, **7**, 12728.
- 247 Z. Zhang, Y. Xie, X. Xu, H. Pan and R. Tang, *J. Cryst. Growth*, 2012, **343**, 62–67.
- 248 L. Brečević and D. Kralj, *Croatica Chemica Acta*, 2007, **80**, 467–484.
- 249 Z. Han, R. Meng, H. Zhao, X. Gao, Y. Zhao, Y. Han, F. Liu, M. E. Tucker, J. Deng and H. Yan, *Front. Microbiol.*, DOI:10.3389/fmicb.2023.1078430.
- 250 D. J. M. Bevan, E. Rossmanith, D. K. Mylrea, S. E. Ness, M. R. Taylor and C. Cuff, *Acta Crystallogr. B*, 2002, **58**, 448–456.
- 251 S. Tadier, S. Rokidi, C. Rey, C. Combes and P. G. Koutsoukos, *J. Cryst. Growth*, 2017, **458**, 44–52.
- 252 E. A. Burton and L. M. Walter, *Geochim. Cosmochim. Acta*, 1990, **54**, 797–808.
- 253 T. Siva, S. Muralidharan, S. Sathiyarayanan, E. Manikandan and M. Jayachandran, *J. Inorg. Organomet. Polym. Mater.*, 2017, **27**, 770–778.
- 254 Y. Kim, C. L. Freeman, X. Gong, M. A. Levenstein, Y. Wang, A. Kulak, C. Anduix-Canto, P. A. Lee, S. Li, L. Chen, H. K. Christenson and F. C. Meldrum, *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2017, **56**, 11885–11890.

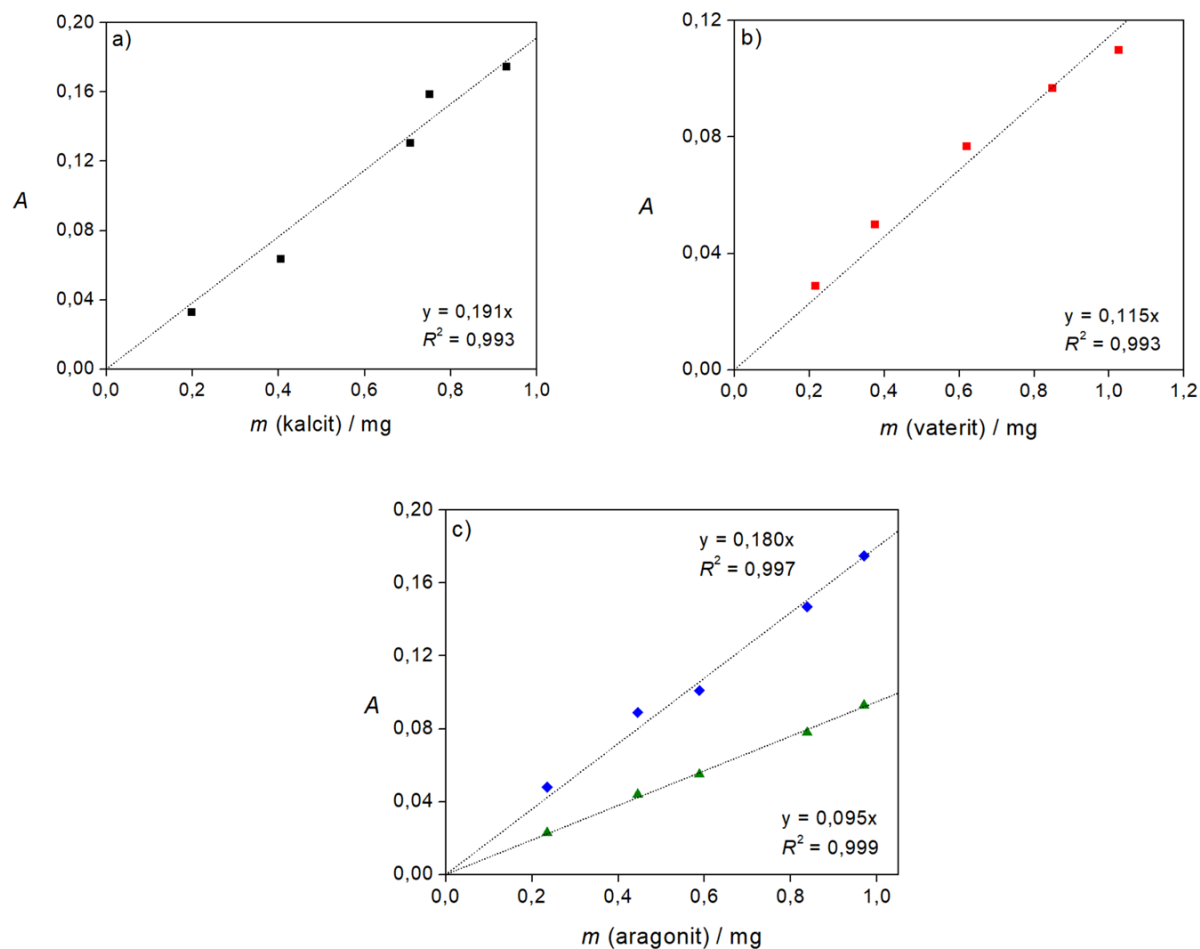
§ 8. DODATAK



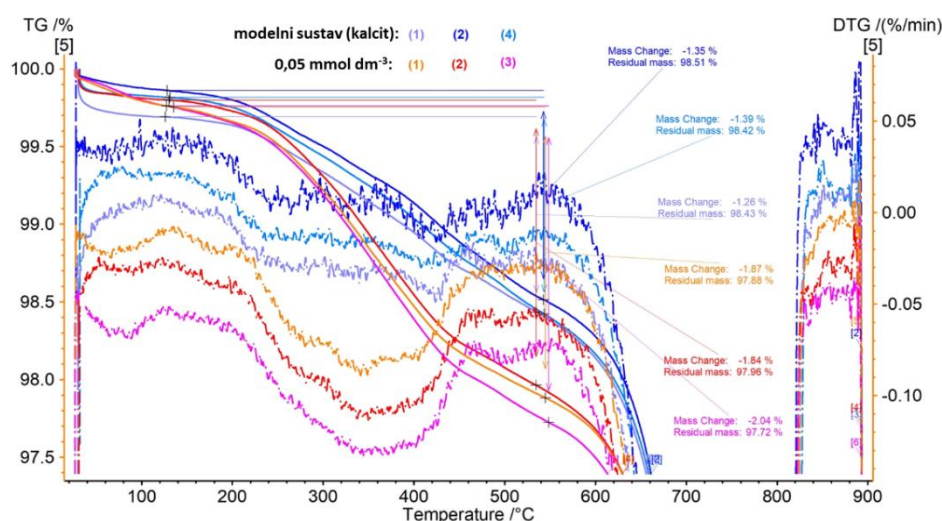
Slika D1. Određivanje indukcijskog vremena pomoću presjecišta tangenti.



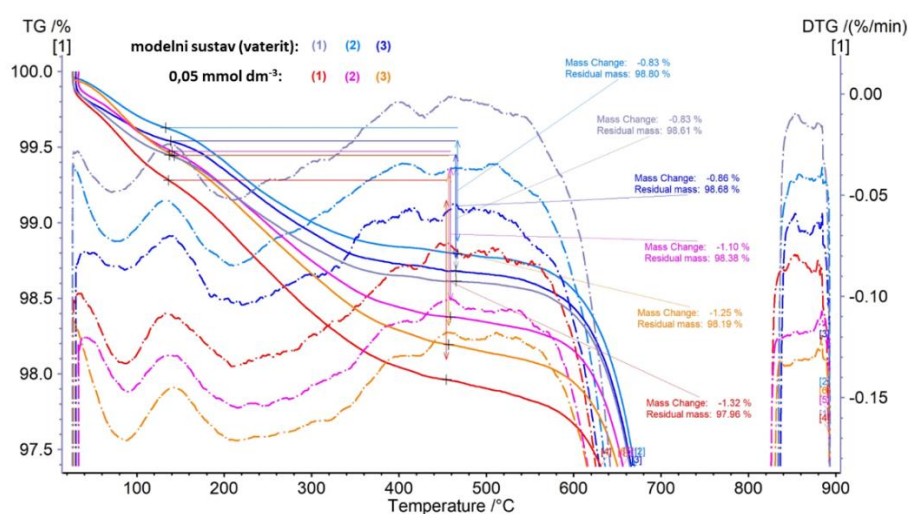
Slika D2. Preliminarna mjerenja prilikom određivanja odgovarajuće mase kristalnog sjemena a) kalcita, b) vaterita i c) aragonita



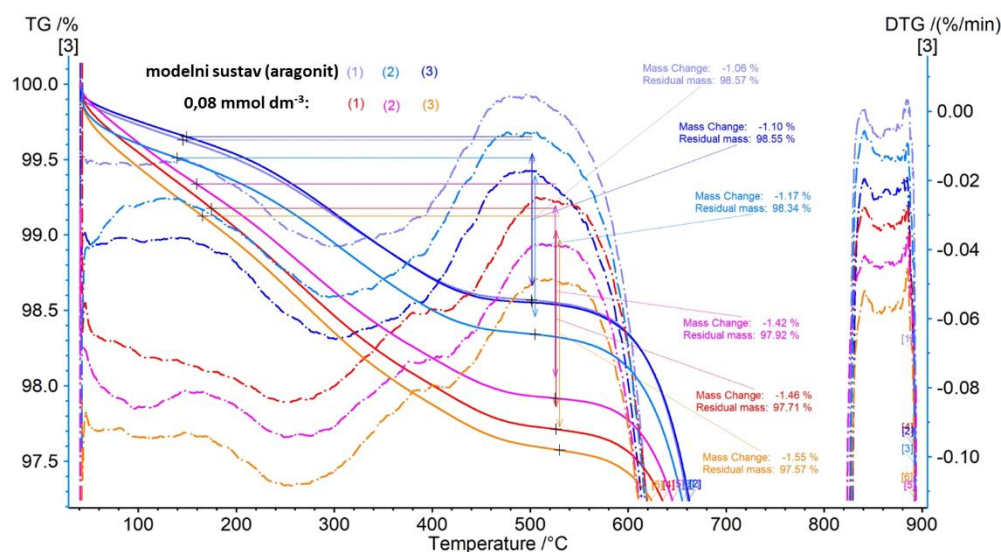
Slika D3. Baždarni pravci (priređeni u Laboratoriju za procese taloženja) korišteni za kvantitativno određivanje udjela a) kalcita, b) vaterita i c) aragonita u uzorcima CaCO_3 FT-IR metodom prema literaturi.¹⁷⁴ Prikazane apsorbancije odnose se na maksimalne apsorbancije određene pri valnoj dulji od 745 cm^{-1} za vaterit, 713 cm^{-1} za kalcit te 700 cm^{-1} i 713 cm^{-1} za aragonit.



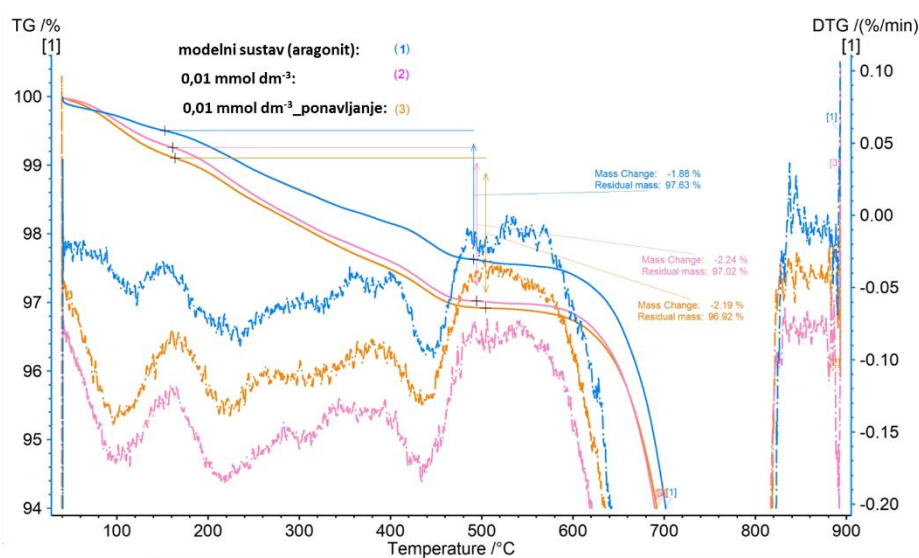
Slika D4. Termogravimetrijske krivulje (TG, --) i odgovarajuće krivulje prve derivacije (DTG, -) prikazane u ovisnosti o promjeni temperature, za uzorak iz jednostavnog kontrolnog sustava te uzorak iz jednostavnog sustava uz dodatak Gal koncentracije 0,05 mmol dm⁻³, nastali u eksperimentima rasta kristala uz inokulaciju kristalnog sjemena kalcita.



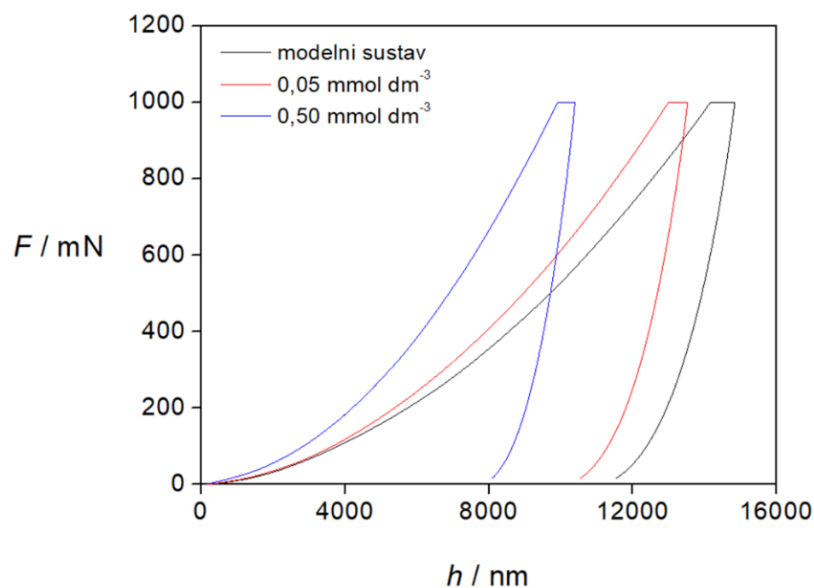
Slika D5. Termogravimetrijske krivulje (TG, --) i odgovarajuće krivulje prve derivacije (DTG, -) prikazane u ovisnosti o promjeni temperature, za uzorak iz jednostavnog modelnog sustava te uzorak iz jednostavnog sustava uz dodatak Gal koncentracije 0,05 mmol dm⁻³, dobiveni u eksperimentima rasta kristala uz inokulaciju kristalnog sjemena vaterita.



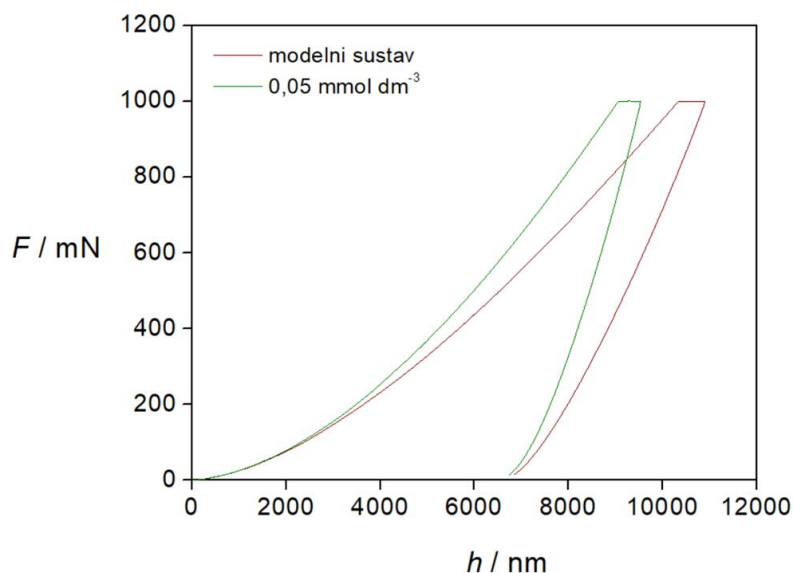
Slika D6. Termogravimetrijske krivulje (TG, -.-) i odgovarajuće krivulje prve derivacije (DTG, -) prikazane u ovisnosti o promjeni temperature, za uzorak iz modelnog ASW sustava te uzorak iz ASW sustava uz dodatak Gal koncentracije 0,08 mmol dm⁻³, dobiveni u eksperimentima rasta kristala uz inokulaciju kristalnog sjemena aragonita.



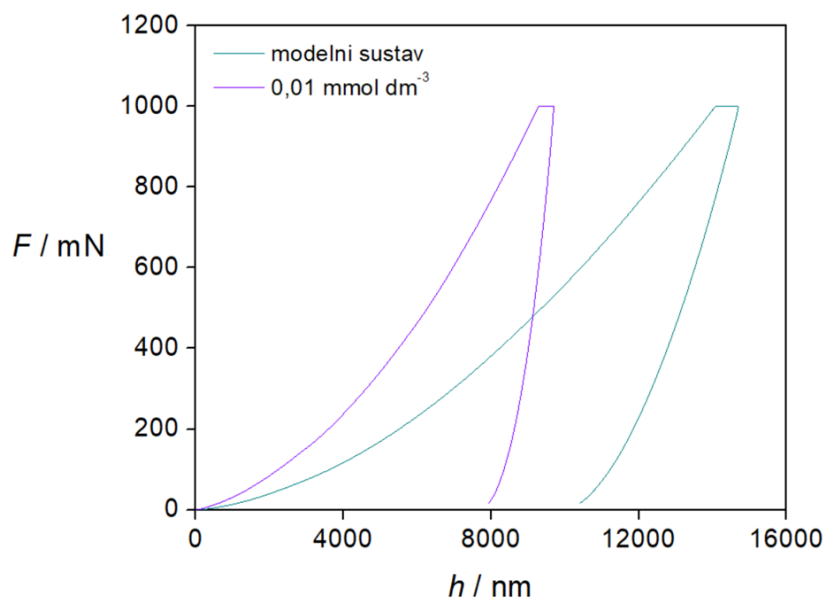
Slika D7. Termogravimetrijske krivulje (TG, -.-) i odgovarajuće krivulje prve derivacije (DTG, -) prikazane u ovisnosti o promjeni temperature, za uzorak iz modelnog ASW sustava te uzorak iz ASW sustava uz dodatak Gal koncentracije 0,01 mmol dm⁻³, dobiveni u eksperimentima spontanog taloženja aragonita.



Slika D8. Nanoindentacijska mjerenja ovisnosti opterećenja o dubini utiskivanja za uzorke kalcita istaložene u eksperimentima rasta kristala na kristalnom sjemenu kalcita u jednostavnom sustavu: bez dodatka Gal (kontrolni sustav) uz dodatak Gal koncentracije $c = 0,05 \text{ mmol dm}^{-3}$ i $c = 0,50 \text{ mmol dm}^{-3}$.



Slika D9. Nanoindentacijska mjerenja ovisnosti opterećenja o dubini utiskivanja za uzorke vaterita istaložene u eksperimentima rasta kristala na kristalnom sjemenu vaterita u jednostavnom sustavu: bez dodatka Gal (kontrolni sustav) te uz dodatak Gal koncentracije $c = 0,50 \text{ mmol dm}^{-3}$.



Slika D10. Nanoindentacijska mjerenja ovisnosti opterećenja o dubini utiskivanja za uzorke aragonita istaložene u eksperimentima spontanog taloženja u sustavu, bez dodatka Gal (kontrolni sustav) te uz dodatak Gal koncentracije $c = 0,01 \text{ mmol dm}^{-3}$.

Tablica D1. Mehanički parametri (indentacijski modul elastičnosti (E_{IT}), indentacijska tvrdoća (H_{IT}), krutost (S), indentacijsko puzanje (C_{IT}), rad elastične deformacije (W_{elast}) i rad plastične deformacije (W_{plast})) određeni instrumentiranom nanoindentacijom (IIT) za uzorke kalcita istaložene u eksperimentima rasta kristala na kristalnom sjemenu kalcita u jednostavnom sustavu, bez dodatka Gal (kontrolni sustav) te uz dodatak Gal koncentracije $c = 0,05 \text{ mmol dm}^{-3}$ i $c = 0,50 \text{ mmol dm}^{-3}$.

kontrolni sustav - kalcit								
	$C_{IT} / \%$	E^* / GPa	E_{IT} / GPa	H_{IT} / MPa	HV_{IT} [Vickers]	$S / (\text{mN/nm})$	W_{elast} / pJ	W_{plast} / pJ
Min	5,086	8,843	8,047	197,42	18,634	0,706	1 105 313,50	4 398 742,00
Max	5,538	10,328	9,399	225,971	21,328	0,795	1 116 514,00	4 745 315,00
\bar{x}	5,33	9,36	8,518	213,846	20,184	0,725	1 110 843,88	4 614 216,50
SD	0,155	0,453	0,412	9,849	0,93	0,03	3 418,84	101 417,33
$c (\text{Gal}) = 0,05 \text{ mmol dm}^{-3}$								
Min	4,16	10,674	9,713	239,986	22,651	0,76	998 404,06	3 872 966,25
Max	4,952	11,683	10,632	268,778	25,369	0,829	1 028 906,38	4 235 846,50
\bar{x}	4,642	11,165	10,16	257,961	24,348	0,786	1 012 669,81	4 088 227,75
SD	0,226	0,344	0,313	10,45	0,986	0,021	9 526,63	120 723,24
$c (\text{Gal}) = 0,50 \text{ mmol dm}^{-3}$								
Min	5,102	16,547	15,058	410,483	38,744	0,919	793 141,13	3 019 440,00
Max	5,756	18,54	16,871	495,628	46,78	0,953	836 252,13	3 382 690,25
\bar{x}	5,396	17,465	15,893	444,383	41,944	0,933	806 900,00	3 118 079,00
SD	0,243	0,749	0,682	36,354	3,431	0,011	15 990,23	120 490,12

Tablica D2. Mehanički parametri (indentacijski modul elastičnosti (E_{IT}), indentacijska tvrdoća (H_{IT}), krutost (S), indentacijsko puzanje (C_{IT}), rad elastične deformacije (W_{elast}) i rad plastične deformacije (W_{plast})) određeni instrumentiranom nanoindentacijom (IIT) za uzorke vaterita istaložene u eksperimentima rasta kristala na kristalnom sjemenu vaterita u jednostavnom sustavu, bez dodatka Gal (kontrolni sustav) te uz dodatak Gal koncentracije $c = 0,50 \text{ mmol dm}^{-3}$.

kontrolni sustav - vaterit								
	$C_{IT} / \%$	E^* / GPa	E_{IT} / GPa	H_{IT} / MPa	$HV_{IT} / [\text{Vickers}]$	$S / (\text{mN/nm})$	W_{elast} / pJ	W_{plast} / pJ
Min	5,781	6,476	5,893	507,67	47,917	0,323	1 758 325,50	2 692 084,75
Max	6,73	7,08	6,442	606,081	57,206	0,33	1 785 448,50	3 079 210,75
\bar{x}	6,202	6,78	6,17	559,376	52,797	0,326	1 770 781,88	2 879 191,50
SD	0,262	0,229	0,208	36,7	3,464	0,002	9 021,60	130 922,70
$c (\text{Gal}) = 0,05 \text{ mmol dm}^{-3}$								
Min	5,562	10,723	9,758	588,509	55,547	0,477	1 135 412,88	2 558 996,25
Max	6,147	12,129	11,037	688,484	64,983	0,526	1 228 894,25	2 772 299,75
\bar{x}	5,856	11,383	10,359	633,11	59,757	0,512	1 160 682,88	2 696 561,50
SD	0,216	0,454	0,413	40,726	3,844	0,021	41 279,63	73 567,96

Tablica D3. Mehanički parametri (indentacijski modul elastičnosti (E_{IT}), indentacijska tvrdoća (H_{IT}), krutost (S), indentacijsko puzanje (C_{IT}), rad elastične deformacije (W_{elast}) i rad plastične deformacije (W_{plast})) određeni instrumentiranom nanoindentacijom (IIT) za uzorke aragonita istaložene u eksperimentima spontanog taloženja u složenom sustavu, bez dodatka Gal (kontrolni sustav) te uz dodatak Gal koncentracije $c = 0,01 \text{ mmol dm}^{-3}$.

kontrolni sustav - aragonit								
	$C_{IT} / \%$	E^* / GPa	E_{IT} / GPa	H_{IT} / MPa	$HV_{IT} / [\text{Vickers}]$	$S / (\text{mN/nm})$	W_{elast} / pJ	W_{plast} / pJ
Min	4,839	4,568	4,157	191,974	18,120	0,368	1 671 412,875	3 907 152,500
Max	5,607	5,724	5,209	293,855	27,736	0,380	1 778 897,125	4 637 265,500
\bar{x}	5,066	5,278	4,803	255,158	24,083	0,376	1 706 381,625	4 123 950,500
SD	0,216	0,418	0,380	34,153	3,224	0,005	37 102,336	238 608,328
$c (\text{Gal}) = 0,01 \text{ mmol dm}^{-3}$								
Min	4,507	20,765	18,896	420,753	39,713	1,113	602 235,00	3 143 550,00
Max	6,126	26,430	24,051	679,991	64,182	1,153	638 082,00	3 281 092,00
\bar{x}	5,030	22,917	20,854	511,545	48,283	1,139	628 901,00	3 199 528,00
SD	0,611	1,890	1,720	91,149	8,629	0,012	12 191,00	44 105,00

§ 9. ŽIVOTOPIS

Dominik Goman rođen je 15.07.1996. u Vinkovcima, Osnovnu školu i srednju školu (Gimnazija Matije Antuna Reljkovića) završio u Vinkovcima, Iste godine nakon završetka srednje škole 2015. godine upisuje Preddiplomski sveučilišni studij kemije na Odjelu za kemiju Sveučilišta Josipa Jurja Strossmayera u Osijeku, a potom i Diplomski sveučilišni studij kemije 2018. godine, smjer Analitička kemija / Organska kemija i biokemija, Diplomirao je 11.09.2020. izradivši diplomski rad „Optimizacija hidrotermalne metode za sintezu složenih metalnih oksida na bazi mangana“ pod mentorstvom prof, dr, sc, Igora Đerđa i komentorstvom izv.prof, dr, sc, Anamarije Stanković te stekao titulu magistra kemije, zapošljava se u studenom 2020. godine na Odjelu za kemiju u Osijeku u svojstvu asistenta te iduće godine upisuje Poslijediplomski sveučilišni studij kemije na Prirodoslovno-matematičkom fakultetu, Sveučilišta u Zagrebu, smjer Fizikalna kemija, Aktivno je sudjelovao na međunarodnim i domaćim kongresima te u izvođenju nastave iz Praktikuma fizikalne kemije 1, Višeg praktikuma fizikalne kemije te Praktikuma anorganske kemije 2, Autor je sedam znanstvenih radova objavljenih u znanstvenim časopisima indeksiranim u bazi *Web of Science Core Collection* i jednog nastavnog materijala, Aktivno sudjeluje u popularizaciji znanosti kroz aktivnosti Odjela za kemiju te je član *International Society of Electrochemistry* (ISE),

Znanstveni radovi objavljeni u CC časopisima:

1. Filipović, Nikolina; Balić, Tomislav; Medvidović-Kosanović, Martina; **Goman, Dominik**; Marković, Berislav; Tatar, Dalibor; Roca, Sunčica; Mišković Špoljarić, Katarina
Chromone-Based Copper(II) Complexes as Potential Anti-tumour Agents: Synthesis, Chemical Characterisation and In Vitro Biological Evaluation // *Crystals*, 15 (2025), 5; 389, 26, doi: 10.3390/cryst15050389
2. Filipović, Nikolina; Stanković, Anamarija; Medvidović-Kosanović, Martina; **Goman, Dominik**; Šarić, Stjepan; Palijan, Goran; Balić, Tomislav
Synthesis, Crystallographic Study and Antibacterial Activity of Ternary Copper(II) Complex with Chromone-Based Ligand and Pyridine // *Crystals*, 15 (2025), 1-23
3. **Goman, Dominik**; Stanković, Anamarija; Galović, Olivera; Njegić Džakula, Branka; Kontrec, Jasminka; Medvidović-Kosanović, Martina
Complexation of gallic acid with calcium: electrochemical, potentiometric, and UV-VIS

studies // Analytical methods, 16 (2024), 391-395, doi: 10.1039/d3ay01586f

4, Balić, Tomislav ; Paurević, Marija ; Počkaj, Marta ; Medvidović-Kosanović, Martina ; **Goman, Dominik** ; Széchenyi, Aleksandar ; Preisz, Zsolt ; Kunsági- Máté, Sándor
Influence of Aliphatic Chain Length on Structural, Thermal and Electrochemical Properties of n- alkylene Benzyl Alcohols: A Study of the Odd–Even Effect // *Molecules*, 27 (2022), 3781, 20, doi: doi.org/10.3390/molecules27123781

5, Šafranko, Silvija ; Goman, Sara ; **Goman, Dominik** ; Jokić, Stela ; Delač Marion, Ida ; Matijaković Mlinarić, Nives ; Selmani, Atiđa ; Medvidović-Kosanović, Martina ; Stanković, Anamarija
Calcium oxalate and gallic acid: structural characterization and process optimization toward obtaining high contents of calcium oxalate monohydrate and dihydrate // *Crystals*, 11 (2021), 8; 954, 16, doi: 10.3390/cryst11080954

6, Šafranko, Silvija ; **Goman, Dominik** ; Stanković, Anamarija ; Medvidović-Kosanović, Martina ; Moslavac, Tihomir ; Jerković, Igor ; Jokić, Stela
An Overview of the Recent Developments in Carbon Quantum Dots—Promising Nanomaterials for Metal Ion Detection and (Bio)Molecule Sensing // *Chemosensors*, 9 (2021), 6; 138, 37, doi: 10.3390/chemosensors9060138

7, Mlinarić Matijaković, Nives ; Šafranko, Silvija ; Vidas, Bernarda ; **Goman, Dominik** ; Jokić, Stela ; Kontrec, Jasminka ; Njegić Džakula, Branka ; Delač Marion, Ida ; Medvidović-Kosanović, Martina ; Stanković, Anamarija
Precipitation of Calcium Oxalate Monohydrate Under Nearly the Same Initial Supersaturation // *Croatica chemica acta*, 94 (2021), 1; 59-66, doi: 10.5562/cca3806

Ostali znanstveni radovi:

1. **Goman, Dominik**; Danković, Valentina; Galović, Olivera; Medvidović-Kosanović, Martina
Electrochemical characterization and detection of vitamin E in real samples // *Croatian journal of food science and technology*, 16 (2024), 1; 1-9

2. Šafranko, Silvija ; **Goman, Dominik** ; Bolić, Filip ; Sekulić, Marina ; Stanković, Anamarija ; Matijaković, Nives ; Erceg, Ina ; Marković, Berislav
Mehanokemijska sinteza kalcijeva oksalata // *Kemija u industriji : časopis kemičara i tehnologa Hrvatske*, 67 (2018), 13; 73-83, doi: 10.15255/KUI.2018.021

Usmena i posterska priopćenja na znanstvenim skupovima:

1. Filipović, Nikolina; Balić, Tomislav; Medvidović Kosanović, Martina; **Goman, Dominik**; Stanković, Anamarija; Jozanović, Marija; Šrajcr Gajdošik, Martina; Šarić, Stjepan; Roca, Sunčica; Kovač-Andrić, Elvira

Coordination-driven Selectivity: Ternary Copper(II) Bipyridine Complexes with Antitumor Potential // 29th Croatian Meeting of Chemists and Chemical Engineers and 7th Symposium Vladimir Prelog : Book of abstracts / Vrsalović Presečki, Ana (ur.), Split: Croatian Chemical Society, 2025, str, 119-119

2. **Goman, Dominik**; Gajić, Tatjana; Kurtović, Iva; Đilović, Ivica; Kranjc, Krištof; Balić, Ivana; Balić, Tomislav; Medvidović-Kosanović, Martina

Electrochemical study of novel hydrazide macrocyclic compounds // 29th Croatian Meeting of Chemists and Chemical Engineers and 7th Symposium Vladimir Prelog : Book of abstracts / Vrsalović Presečki, Ana (ur.), Split: Croatian Chemical Society, 2025, str, 122-122

3. Midenjak, Silvia; Gajić, Tatjana; Dupljak, Žana; **Goman, Dominik**; Molnar, Maja; Balić, Ivana; Balić, Tomislav; Medvidović-Kosanović, Martina

PRIPRAVA I KARAKTERIZACIJA HIDRAZIDNIH MAKROCIKLIČKIH I ACIKLIČKIH SPOJEVA IZVEDENIH IZ DIPIKOLINSKE KISELINE // 20th International Conference Ružička Days "Today Science – Tomorrow Industry" : Book of Abstracts / Jukić, Ante; Očelić Bulatović, Vesna; Kučić Grgić, Dajana (ur.), Zagreb: Hrvatsko društvo kemijskih inženjera i tehnologa Sveučilište Josipa Jurja Strossmayera u Osijeku, Prehrambeno-tehnološki fakultet Osijek Croatian Society of Chemical Engineers Josip Juraj Strossmayer University of Osijek, Faculty of Food Technology, 2024, str, 35-35

4. Filipović, Nikolina; Balić, Tomislav; Medvidović-Kosanović, Martina; **Goman, Dominik**; Roca, Sunčica; Marković, Berislav; Mišković Špoljarić, Katarina

Maltol as a Carrier Ligand of Copper(II) and Vanadium(IV) Ions in Tumor Cell Lines // HDIR-7: Advances in Cancer Research and Treatment: Book of Abstracts / Ozretić, Petar (ur.), Zagreb: Hrvatsko društvo za istraživanje raka (HDIR), 2024, str, 26-26

5. Filipović, Nikolina; Balić, Tomislav; Medvidović Kosanović, Martina; **Goman, Dominik**; Marković, Berislav; Roca, Sunčica; Šarić, Stjepan; Jelavić, Ivana; Mišković Špoljarić, Katarina

THE EFFECT OF COPPER(II) COCRYSTAL WITH HETEROCYCLIC LIGANDS ON THE VIABILITY OF THE Caco-2 CELL LINE // 20th International Conference Ružička Days "Today Science – Tomorrow Industry" : Book of Abstracts / Jukić, Ante; Očelić Bulatović, Vesna; Kučić Grgić, Dajana (ur.), Zagreb: Hrvatsko društvo kemijskih inženjera i tehnologa Sveučilište Josipa Jurja Strossmayera u Osijeku, Prehrambeno-tehnološki fakultet Osijek Croatian Society of Chemical Engineers Josip Juraj Strossmayer University of Osijek, Faculty of Food Technology, 2024, str, 83-83

6. **Goman, Dominik**; Medvidović-Kosanović, Martina; Stanković, Anamarija; Njegić-Džakula, Branka; Kontrec, Jasminka
Influence of gallic acid on the spontaneous precipitation of calcium carbonate // 5th Young Scientists' Day Conference : book of abstracts / Lukačević, Igor; Varga Pajtler, Maja (ur.), Osijek: Josipa Jurja Strossmayera University of Osijek, Department of Physics, 2023, str, 12-12
7. Danković, Valentina; **Goman, Dominik**; Galović, Olivera; Medvidović-Kosanović, Martina
Electrochemical characterization and detection of vitamin E in real samples // 14, međunarodni znanstveno-stručni skup Hranom do zdravlja : zbornik sažetaka / Babić, Jurislav; Šubarić, Drago (ur.), Osijek: Faculty of Food Technology Osijek, University of Josip Juraj Strossmayer in Osijek, 2023, str, 82-82
8. Jovanović, Anamaria; Jelavić, Ivana; **Goman, Dominik**; Stanković, Anamarija; Medvidović-Kosanović, Martina
Electrochemical characterization of vitamin B12 and serotonin // 14, međunarodni znanstveno-stručni skup Hranom do zdravlja : zbornik sažetaka / Babić, Jurislav; Šubarić, Drago (ur.), Osijek: Faculty of Food Technology Osijek, University of Josip Juraj Strossmayer in Osijek, 2023, str, 50-50
9. Živković, Ines ; Katanić, Zorana ; **Goman, Dominik** ; Medvidović-Kosanović, Martina
Electrochemical characterization of salicylic acid and its influence on the phytopathogenic fungus *Ophiostoma novo-ulmi* // 2nd International Student GREEN Conference - Book of Abstracts, Osijek: Prehrambeno tehnološki fakultet Sveučilišta Josipa Jurja Strossmayera u Osijeku, 2022, str, 119-119
10. Bolješić, Petra ; **Goman, Dominik** ; Medvidović- Kosanović, Martina
Chemical robots // 2nd International Student GREEN Conference - Book of Abstracts, Osijek: Prehrambeno tehnološki fakultet Sveučilišta Josipa Jurja Strossmayera u Osijeku, 2022, str, 98-98
11. Vukić, Maja ; Groznica, Nikolina ; Danković, Valentina ; Špica, Veljko ; **Goman, Dominik** ; Medvidović-Kosanović, Martina
Physical and chemical analysis of transformer oil // 2nd International Student GREEN Conference - Book of Abstracts, Osijek: Prehrambeno tehnološki fakultet Sveučilišta Josipa Jurja Strossmayera u Osijeku, 2022, str, 118-118
12. **Goman, Dominik** ; Vidas, Bernarda ; Goman, Sara ; Šafranko, Silvija ; Medvidović – Kosanović, Martina ; Jokić, Stela ; Stanković, Anamarija
Influence of gallic acid on calcium oxalate precipitation // Book of Abstracts of the 13th International Scientific and Professional Conference WITH FOOD TO HEALTH, Osijek : Tuzla: Prehrambeno tehnološki fakultet Sveučilišta Josipa Jurja Strossmayera u

Osijeku ; Tehnološki fakultet Univerziteta u Tuzli, 2021, str, 139-139

13. Plasajec, Ana ; Glavašević Arbutina, Darija ; **Goman Dominik** ; Stanković, Anamarija ; Medvidović- Kosanović, Martina

Electrochemical detection of polyhenols in food samples // Book of abstracts of 1st international conference Food & Climate Change, Koprivnica: Sveučilište Sjever, 2021, str, 64-64

14. **Goman, Dominik** ; Jurišić, Mirjana ; Stanković, Anamarija ; Medvidović-Kosanović, Martina

Electrochemical characterization of gallic acid // Book of Abstracts of the 13th International Scientific and Professional Conference WITH FOOD TO HEALTH, Osijek : Tuzla: Prehrambeno tehnološki fakultet Sveučilišta Josipa Jurja Strossmayera u Osijeku ; Tehnološki fakultet Univerziteta u Tuzli, 2021, str, 121-121

15. Goman, Sara ; Šafranko, Silvija ; **Goman, Dominik** ; Jokić, Stela ; Medvidović-Kosanović, Martina ; Stanković, Anamarija

Precipitation of calcium oxalate monohydrate and dihydrate with gallic acid // 3rd Young Scientists' Day-Book of Abstracts, Osijek: Josip Juraj Strossmayer University of Osijek Faculty of Medicine Osijek, 2021, str, 16-16

16. **Goman, Dominik** ; Vidas, Bernarda ; Goman, Sara ; Stanković, Anamarija ; Kontrec, Jasminka ; Njegić Džakula, Branka ; Medvidović-Kosanović, Martina

The electrochemical study of gallic acid in calcium oxalate system // 10th ISE Satellite Student Regional Symposium on Electrochemistry: Book of Abstracts, Zagreb: Hrvatsko društvo kemijskih inženjera i tehnologa (HDKI), 2021, str, 23-23

17. Plasajec, Ana ; Glavašević Arbutina, Darija ; **Goman, Dominik** ; Stanković, Anamarija ; Medvidović-Kosanović, Martina

Electrochemical detection of polyphenols in food samples // 3rd Young Scientists' Day-Book of Abstracts, Osijek: Josip Juraj Strossmayer University of Osijek Faculty of Medicine Osijek, 2021, str, 30-30

18. **Goman, Dominik** ; Bijelić, Jelena ; Stanković, Anamarija ; Medvidović-Kosanović, Martina ; Basara, Roberto ; Cop, Pascal ; Smarsly, Bernd ; Đerđ, Igor

Optimizacija hidrotermalne metode pri sintezi složenih metalnih oksida na bazi molibdena // Šesti simpozij studenata kemičara - SiSK6 - Knjiga sažetaka, Zagreb: Kemijski odsjek Prirodoslovno-matematičkog fakulteta Sveučilišta u Zagrebu, 2019, str, 56-56

19. **Goman, Dominik** ; Bijelić, Jelena ; Stanković, Anamarija ; Medvidović-Kosanović, Martina ; Cop, Pascal ; Smarsly, Bernd ; Đerđ, Igor

The Optimization of Hydrothermal Method for the Synthesis of Triple Perovskites with a Sr3Mn2(W/Te)O9 Structure Type // 2nd Young Scientist Days - Book of Abstracts, Osijek: Josip Juraj Strossmayer University of Osijek, Department of Biology, Department of

Chemistry and Faculty of Food Technology Osijek, 2019, str, 16-16

20. Marković, Berislav ; Bijelić, Jelena ; Stanković, Anamarija ; **Goman, Dominik** ; Medvidović- Kosanović, Martina ; Cop, Pascal ; Sun, Yu ; Jagličić, Zvonko ; Kukovecz, Akos ; Smarsly, Bernd et al,

Hydrothermal synthesis and structural investigation of perovskite-like mixed oxides of manganese with tungsten or tellurium,

San Diego (CA): American Chemical Society (ACS), 2019, str, 104-104

21. Šafranko, Silvija ; **Goman, Dominik** ; Bolić, Filip ; Sekulić, Marina ; Stanković, Anamarija ; Matijaković, Nives ; Marković, Berislav

New methods for biomaterial preparation: Mechanochemical synthesis of calcium oxalate monohydrate // 1st International Students` GREEN Conference, Book of Abstracts, Osijek: Prehrambeno tehnološki fakultet Sveučilišta Josipa Jurja Strossmayera u Osijeku, 2018, str, 181-181

22. Šafranko, Silvija ; **Goman, Dominik** ; Bolić, Filip ; Sekulić, Marina ; Stanković, Anamarija ; Buljan Meić, Iva ; Marković, Berislav ; Kralj, Damir

Mehanokemijska sinteza kalcijeva oksalata // XII Susret mladih kemijskih inženjera : knjiga sažetaka = XII Meeting of Young Chemical Engineers : Book of Abstracts,

Zagreb: Hrvatsko društvo kemijskih inženjera i tehnologa (HDKI), 2018, str, 183-183

23. Sekulić, Marina ; **Goman, Dominik** ; Bolić, Filip ; Šafranko, Silvija ; Stanković, Anamarija ; Marković, Berislav ; Derđ, Igor

Sinteza kalcijeva oksalata monohidrata primjenom planetarnog kugličnog mlina // Knjiga sažetaka 5, Simpozij studenata kemičara,

Zagreb: PMF, Kemijski odsjek HKD, 2018, str, 31-31