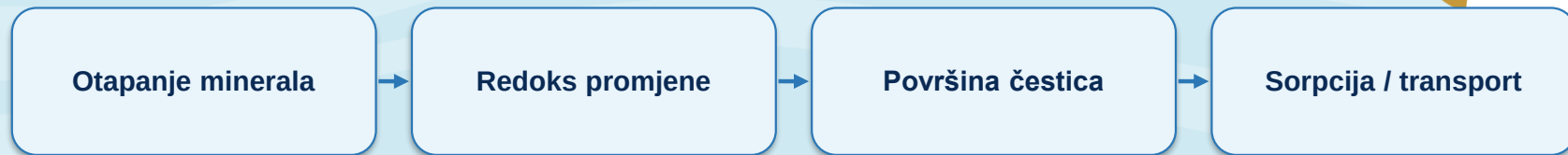


The background is a stylized illustration. On the left, a waterfall flows over grey rocks, with green plants growing from the base. The sky is light blue with white clouds and a large yellow sun. The bottom right shows blue waves with white foam.

Koloidi i sorpcija

Veza s dosadašnjim predavanjima



Isti element može biti otopljen, vezan na površinu mineralne čestice ili prenesen zajedno s koloidom.



PITANJE

Što još može zadržati element ako se ne istaloži kao mineral?

Što ćemo naučiti?

- Razlikovati otopljene tvari, koloide i krupnije suspendirane čestice.
- Objasniti površinski naboj, sorpciju i stabilnost koloida.
- Usporediti adsorpciju, apsorpciju i ionsku izmjenu.
- Primijeniti izoterme, K_d i CEC u jednostavnim računima.
- Protumačiti promjene sastava vode tijekom zaslanjivanja i ispiranja.



ZAPAMTI

Isto ponašanje tvari ne očekujemo u vodi i na površini mineralne čestice.

Gdje se odvijaju procesi na granicama faza?

I. KOLOIDNI SUSTAVI

Granica faza	Primjer iz prirode	Mogući proces
Krutina – voda	mineral glina u pornoj vodi	adsorpcija, izmjena iona
Krutina – plin	suha mineralna površina	vezanje plinova
Voda – zrak	površina izvora	razmjena CO ₂ i O ₂
Organizam – voda	biofilm u vodonosniku	mikrobna sorpcija i transformacije



POJAM

Heterogeni sustav sastoji se od najmanje dviju različitih faza.

Što je koloid?

I. KOLOIDNI SUSTAVI

Koloidni sustav = disperzna faza + disperzno sredstvo

Disperzna faza

Čestice minerala, organske tvari ili metalnih (oksi)hidroksida.

Disperzno sredstvo

Najčešće voda u kojoj se čestice mogu kretati.

U prirodnim vodama često se koristi približan raspon 1–1000 nm; izvori mogu koristiti i uži raspon.



POJAM

Koloid: vrlo mala dispergirana čestica; granice veličine ovise o primijenjenoj definiciji.

Veličina čestica: otopina, koloid ili suspenzija?

I. KOLOIDNI SUSTAVI

Otopljene vrste

< 1 nm

Koloidi

~1–1000 nm

Krupnije čestice

> 1000 nm



Molekule/ioni



Nanometarske čestice



Suspendirani sediment



ZAPAMTI

Prijelazi nisu oštre fizičke granice; važna je i metoda filtracije.

Zašto manje čestice imaju veću specifičnu površinu?

I. KOLOIDNI SUSTAVI

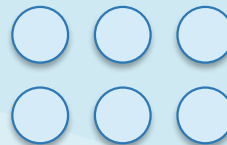
Za kuglaste čestice jednakog sastava:

$$A / V = 6 / d$$

d = promjer čestice; A = površina; V = volumen



Manje jedinica / manja ukupna površina



Više površinskih mjesta za vezanje



ZAPAMTI

Usitnjavanjem raste ukupna površina dostupna reakcijama, iako masa ostaje ista.

Zašto su površine čestica kemijski reaktivne?

I. KOLOIDNI SUSTAVI

- Na površini postoje nezasićene ili reaktivne kemijske skupine.
- Čestice mogu vezati H^+ , OH^- , katione, anione i organske molekule.
- Velika površina povećava mogući broj mjesta sorpcije.
- Površinske reakcije mogu promijeniti mobilnost elemenata.



POJAM

Površinska mjesta su atomi ili skupine na kojima se mogu vezati otopljene vrste.

Koje koloide nalazimo u podzemnim vodama?

I. KOLOIDNI SUSTAVI

Vrsta	Primjer	Zašto je važna?
Mineralni	minerali glina	sorpcija kationa, transport čestica
Metalni (oksi)hidroksidi	FeOOH, Mn-oksidi	vezanje As i drugih elemenata
Organski	huminske i fulvinske tvari	kompleksiranje metala
Biološki	stanice, biofilmovi	vezanje i biotransformacije



PRIMJENA

Koloide mogu biti prirodni ili povezani s onečišćenjem.

Sol, gel i pasta nisu isto

I. KOLOIDNI SUSTAVI

SOL

Raspršene čestice ostaju pokretne u većoj količini vode.

GEL

Povezana mreža čestica zadržava vodu i daje materijalu strukturu.

PASTA

Velik udio krutih čestica u manjoj količini vode.

Primjer: suspenzija fine gline u vodi → gelasto ponašanje → gusta glinena pasta.



POJAM

Sol je disperzija pokretnih čestica; gel ima povezanu mrežu; pasta sadrži mnogo krute faze.

Hidrofilna i hidrofobna površina

I. KOLOIDNI SUSTAVI

Značajka	Hidrofilna površina	Manje hidrofilna površina
Afinitet za vodu	izražen	slabiji
Primjeri	mnoge organske makromolekule	dio mineralnih i organskih površina
Što povećava stabilnost?	hidratacija, sterički učinci	električni naboj i drugi učinci



ZAPAMTI

Stabilnost koloida ovisi o hidrataciji, površinskom naboju i kemijskom sastavu vode.

Kako nastaju koloidne čestice?

I. KOLOIDNI SUSTAVI

DISPERZIJA

Usitnjavanje većih agregata ili čestica uz njihovo raspršenje u vodi.

NASTAJANJE IZ OTOPINE

Nukleacija, kondenzacija ili taloženje sitnih čestica.

Velike čestice



Sitni fragmenti



Koloidi



PITANJE

Hoće li se disperzirane čestice uvijek zadržati pojedinačno?

Odakle električni naboj na površini?

II. POVRŠINA I STABILNOST KOLOIDA

- Izomorfna zamjena u kristalnoj rešetki glina → često trajni negativni naboj.
- Protoniranje i deprotoniranje površinskih skupina → naboj ovisan o pH.
- Specifična adsorpcija iona može promijeniti površinski naboj.
- Ioni iz vode raspoređuju se uz nabijenu površinu.



POJAM

Površinski naboj može biti stalan ili ovisan o pH i sastavu otopine.

Električni dvosloj oko koloidne čestice

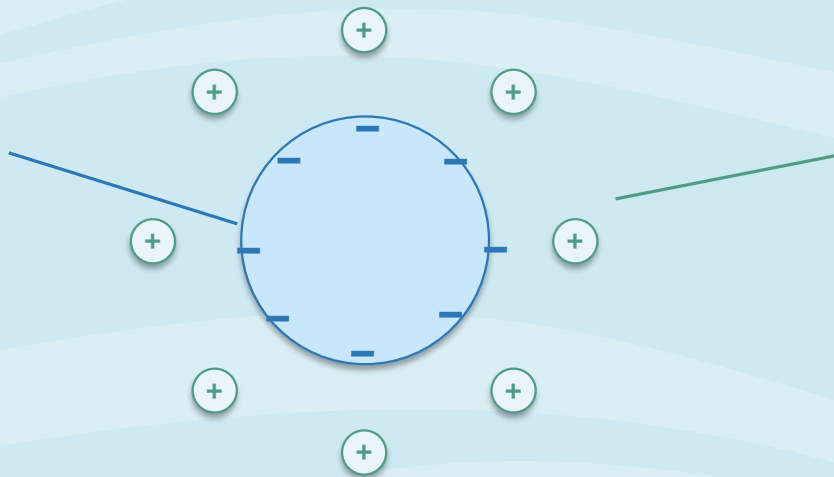
II. POVRŠINA I STABILNOST KOLOIDA

POVRŠINA

nabijene skupine

PROTUIONI

ioni suprotnog naboja



Uz površinu nastaje organizirana, a dalje od nje difuzna raspodjela iona.



POJAM

Električni dvosloj čine nabijena površina i raspodjela iona u okolnoj vodi.

Što je zeta-potencijal?

II. POVRŠINA I STABILNOST KOLOIDA

ζ -potencijal opisuje električni potencijal na plohi smicanja čestice u vodi.



Nije isto što i ukupni površinski naboj. Mijenja se s pH i ionskom jakošću.



ZAPAMTI

Visok apsolutni zeta-potencijal često pogoduje elektrostatskoj stabilnosti disperzije.

Zašto se koloidi agregiraju i talože?

II. POVRŠINA I STABILNOST KOLOIDA



Doprinos interakcija

Elektrostatske sile, van der Waalsove sile, steričke prepreke i veze preko iona.



POJAM

Koagulacija/flokulacija: povezivanje sitnih čestica u veće agregate.

Što mijenja povećanje ionske jakosti?

II. POVRŠINA I STABILNOST KOLOIDA

- Ionska jakost opisuje doprinos svih iona, uz njihove naboje.
- Veća ionska jakost često komprimira električni dvosloj.
- Elektrostatsko odbijanje može oslabjeti i agregacija se može pojačati.
- Učinak ipak ovisi o vrsti čestice, ionima, organskoj tvari i pH.



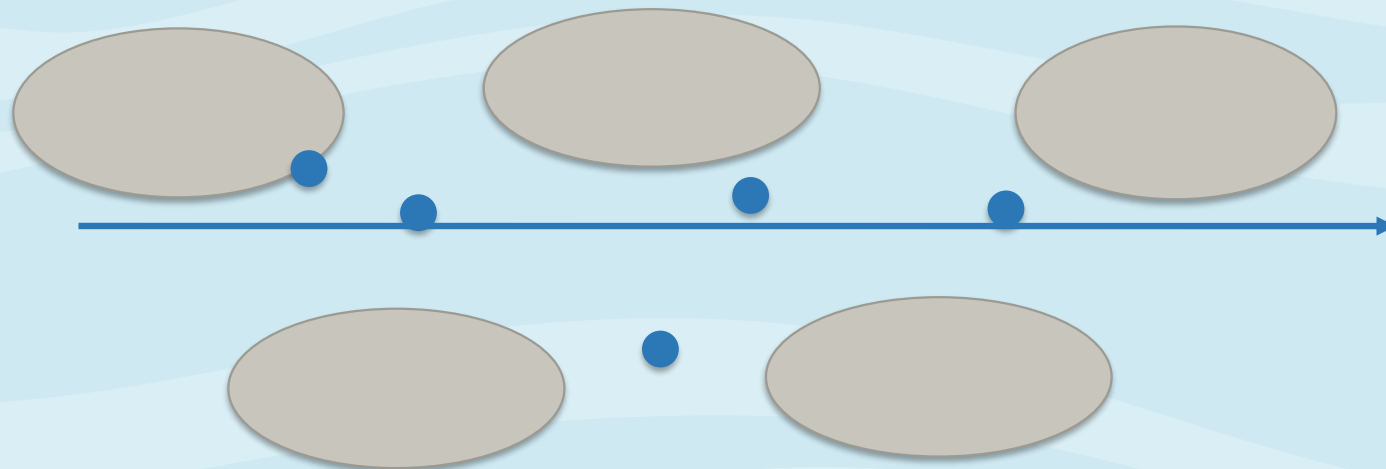
PITANJE

Zašto zaslanjivanje može promijeniti stabilnost prirodnih koloida?

Kada koloidi prenose tvari kroz vodonosnik?

II. POVRŠINA I STABILNOST KOLOIDA

TOK PODZEMNE VODE →



Koloidi prolaze kroz dio pora, ali se mogu zadržati filtracijom ili sorpcijom na zrcima.



PRIMJENA

Na koloid vezani element ne mora se ponašati kao slobodno otopljen ion.

Sorpcija: tri važna procesa

III. SORPCIJA

Proces	Što se događa?	Jednostavan primjer
Adsorpcija	tvar se veže na površinu	As na Fe-oksihidroksid
Apsorpcija	tvar ulazi u unutrašnjost faze	voda u međusloju smektita
Ionska izmjena	vezani ion zamjenjuje ion iz vode	Ca^{2+} zamjenjuje Na^+ na glini



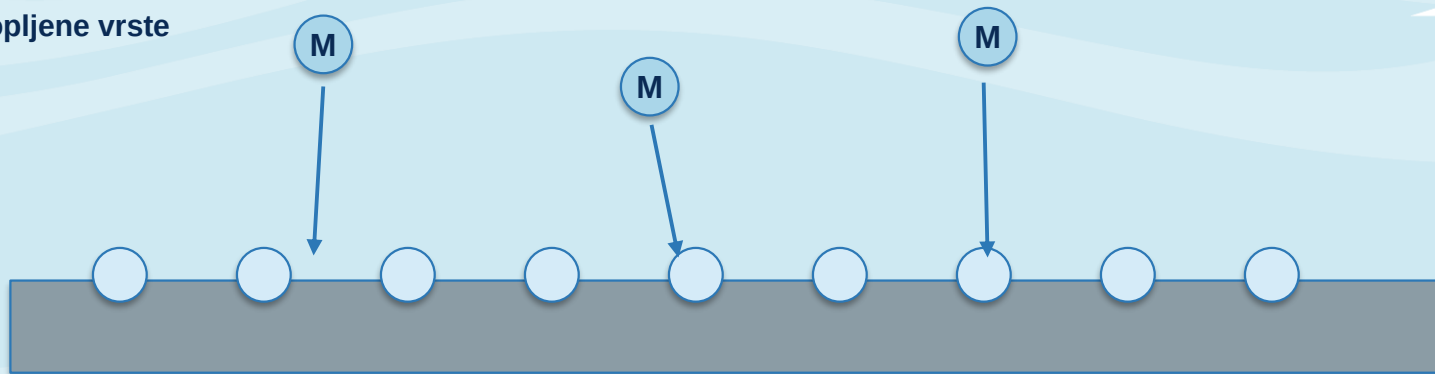
POJAM

Sorpcija je širi naziv za prijenos tvari između otopine i druge faze.

Adsorpcija – površinski proces

III. SORPCIJA

Otopljene vrste



Površina adsorbenta



ZAPAMTI

Adsorbent je površina koja veže tvar; adsorbat je tvar koja se veže.

Adsorpcija nije isto što i apsorpcija

III. SORPCIJA

ADSORPCIJA

Ion ili molekula zadržava se na površini krute čestice.

APSORPCIJA

Tvar ulazi u volumen druge faze ili materijala.

Adsorpcija ↔ desorpcija

Ulazak tvari u unutrašnjost



PITANJE

Koji će proces najviše ovisiti o broju dostupnih površinskih mjesta?

Fizička i kemijska adsorpcija

III. SORPCIJA

Značajka	Fizička adsorpcija	Kemijska adsorpcija
Prevladavaju veze	slabije međumolekulske	specifične površinske kemijske veze
Selektivnost	često niža	često izraženija
Reverzibilnost	često lakša desorpcija	može biti snažnije vezanje
Primjer	nespecifična privlačnost	površinski kompleks fosfata

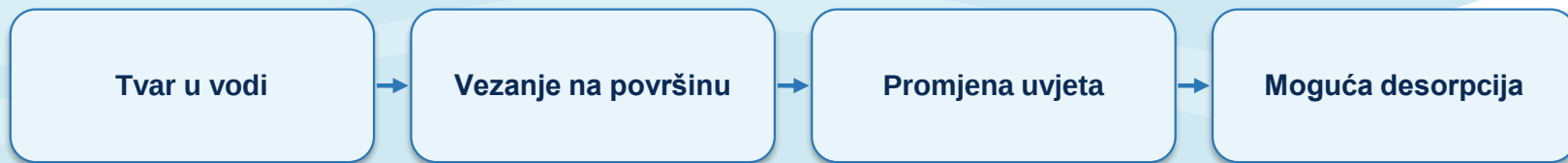


ZAPAMTI

Mehanizmi se mogu preklapati; adsorpcija ne mora uvijek biti egzotermna.

Adsorpcija i desorpcija su povezane

III. SORPCIJA



Sorpcija često uspostavlja dinamičku ravnotežu, ali put do ravnoteže može biti spor.



PITANJE

Što se događa s adsorbatom ako se promijene pH ili sastav vode?

Zašto je pH važan za adsorpciju?

III. SORPCIJA

Niži pH

Mnoge oksidne površine snažnije se protoniraju, a anionska sorpcija može rasti.

Viši pH

Površine mogu postati negativnije; često se mijenja sorpcija kationa i aniona.

Ne postoji jedno pravilo za sve minerale i sve ione: treba poznavati površinu i oblik otopljene vrste.



POJAM

pH_{pzc} je pH pri kojem je neto površinski naboj jednak nuli (pzc = point of zero charge).

O čemu ovisi vezanje na površinu?

III. SORPCIJA

Svojstvo adsorbenta	Svojstvo vode / adsorbata
površina i broj sorpcijskih mjesta	pH, ionska jakost i temperatura
mineralni sastav i naboj	naboj, radijus i hidratacija iona
organska prevlaka ili biofilm	ostali prisutni ioni i otopljene organske tvari



ZAPAMTI

Isti ion može se različito sorbirati na glini, kvarcu i željeznom oksihidroksidu.

Zašto se ioni ne (ad/de)sorbiraju jednako?

III. SORPCIJA

- Važni su valencija, hidratacija i kemijska specijacija.
- Ioni se natječu za ista mjesta na površini.
- Vrsta adsorbenta određuje selektivnost sorpcije.
- Kompleksiranje u vodi može smanjiti udio slobodnog iona.



PITANJE

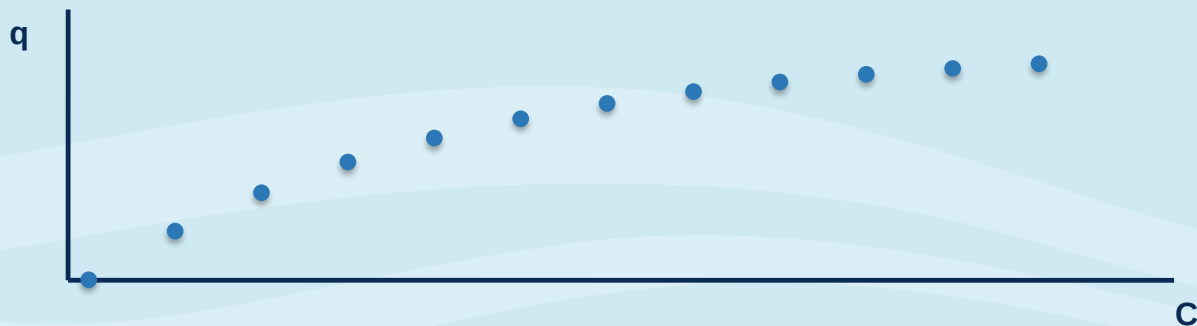
Zašto nije dovoljno gledati samo naboj iona?

Što je adsorpcijska izoterma?

IV. ADSORPCIJSKE IZOTERME

q = količina sorbirane tvari po masi krutine

C = koncentracija tvari u ravnotežnoj otopini



POJAM

Izoterma opisuje raspodjelu tvari između otopine i krutine pri zadanoj temperaturi.

Linearna izoterma i koeficijent K_d

IV. ADSORPCIJSKE IZOTERME

$$q = K_d \cdot C$$

Oznaka	Značenje	Primjer jedinice
q	sorbirana količina po masi krutine	mg/kg
C	ravnotežna koncentracija u vodi	mg/L
$K_d = q/C$	koeficijent raspodjele	L/kg



ZAPAMTI

K_d nije univerzalna konstanta; ovisi o uvjetima i rasponu koncentracija.

Freundlichova izoterma

IV. ADSORPCIJSKE IZOTERME

$$q = K_f \cdot C^n$$

- K_f i n određuju se iz mjerenja.
- Eksponent n opisuje nelinearnost odnosa između q i C .
- Model ne daje nužno eksplicitnu najveću sorpcijsku količinu.



POJAM

Freundlichov model je empirijski odnos za nejednolike (heterogene) površine.

Langmuirova izoterma

IV. ADSORPCIJSKE IZOTERME

$$q = q_{\max} \cdot K_L \cdot C / (1 + K_L \cdot C)$$

- Model pretpostavlja konačan broj ekvivalentnih sorpcijskih mjesta.
- Za veće koncentracije q se približava vrijednosti $q_{\max}$.
- Parametri se određuju eksperimentalnim podacima.



POJAM

$q_{\max}$ je najveća sorbirana količina predviđena Langmuirovim modelom.

Langmuirov model pretpostavlja da se adsorpcija odvija na homogenoj površini u samo jednom sloju (monosloju), gdje su sva aktivna mjesta jednako vrijedna.

Kako eksperimentalno izračunati sorbiranu količinu?

IV. ADSORPCIJSKE IZOTERME

$$q = (C_0 - C_e) \cdot V / m$$

Oznaka	Što je to?
C_0	početna koncentracija u otopini
C_e	ravnotežna koncentracija nakon kontakta
V	volumen otopine
m	masa suhe krute faze



ZAPAMTI

Prije računa obavezno ujednači mg, L i kg.

Zašto su minerali glina dobri sorbenti?

V. MINERALI GLINA I IONSKA IZMJENA

KAOLINIT (1:1)

Jedan tetraedarski i jedan oktaedarski sloj; uglavnom slabo bubri.

SMEKTIT (2:1)

Dva tetraedarska oko oktaedarskog sloja; promjenjiv međusloj i bubrenje.

Struktura i naboj utječu na specifičnu površinu, sorpciju i izmjenu kationa.



ZAPAMTI

Smektit može imati puno veću dostupnu površinu i CEC od kaolinita.

Što je kapacitet kationske izmjene (CEC)?

V. MINERALI GLINA I IONSKA IZMJENA

CEC $\rightarrow$ cmol(+)/kg ili meq/100 g

Materijal	Opća značajka
Kaolinit	obično niži CEC
Smektit	obično visoki CEC
Organska tvar	može znatno povećati CEC tla



POJAM

CEC predstavlja količinu izmjenjivog pozitivnog naboja po masi materijala.

Što se događa pri ionskoj izmjeni?

V. MINERALI GLINA I IONSKA IZMJENA



X = izmjenjivačko mjesto

Na^+ je vezan prije reakcije; Ca^{2+} može zauzeti dva negativno nabijena mjesta.



ZAPAMTI

Pri ionskoj izmjeni održava se elektroneutralnost: zamjenjuju se ekvivalentni naboji.

Je li selektivnost ionske izmjene univerzalna?

V. MINERALI GLINA I IONSKA IZMJENA

- Mineralna struktura i veličina međusloja utječu na izmjenu.
- Važni su naboj iona, hidratacija i aktivnosti iona u otopini.
- Selektivnost se mijenja s kemijskim uvjetima.
- Jedan opći „liotropni niz“ nije dovoljan za sve prirodne sustave.

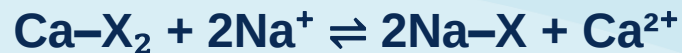
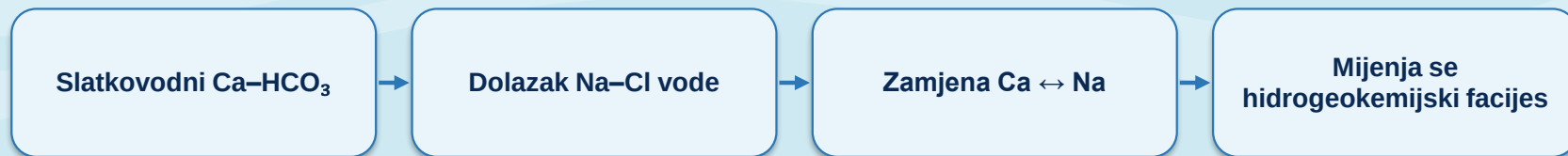


PITANJE

Zašto različite gline nemaju isti redoslijed preferencije kationa?

Intruzija morske vode: ionska izmjena

VI. PRIMJENA U VODONOSNICIMA



Napomena: smjer i opseg reakcije ovise o stanju izmjenjivača i aktivnostima iona.

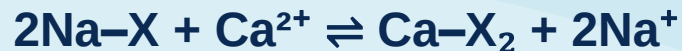
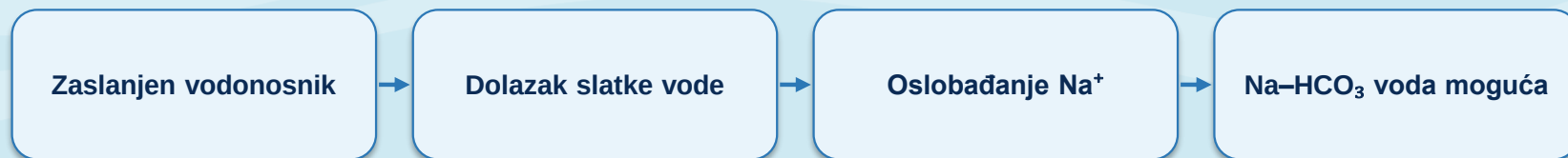


PRIMJENA

Pri zaslanjivanju sastav vode može odstupati od jednostavnog miješanja slatke i morske vode.

Što se događa kada se vodonosnik ponovno ispire?

VI. PRIMJENA U VODONOSNICIMA



To su pojednostavljene reakcije; stvarni sastav ovisi i o miješanju, karbonatima i drugim procesima.



PITANJE

Koji hidrogeokemijski trag može upućivati na prethodno zaslanjivanje?

Hidrogeokemijski facijes kao dokaz procesa

VI. PRIMJENA U VODONOSNICIMA

Primjeri: priobalni vodonosnici i otoci Molat, Vis i Hvar.

Opažanje	Moguće objašnjenje
Porast Cl^- i Na^+	miješanje s morskom ili slanom vodom
Relativni višak Ca^{2+} prema konzervativnom miješanju	otpuštanje Ca^{2+} s izmjenjivača
Relativni višak Na^+ pri osvježavanju	otpuštanje Na^+ s izmjenjivača



PRIMJENA

Promjena iona u vodi može odražavati miješanje i ionsku izmjenu istodobno.

Organska tvar kao koloid i sorbent

VI. PRIMJENA U VODONOSNICIMA

- Huminske i fulvinske tvari imaju brojne funkcionalne skupine.
- Mogu vezati metale, promijeniti njihovu specijaciju i transport.
- Organska tvar može stabilizirati mineralne koloide ili pridonijeti agregaciji.
- Važni su i pH, salinitet te sastav vode.

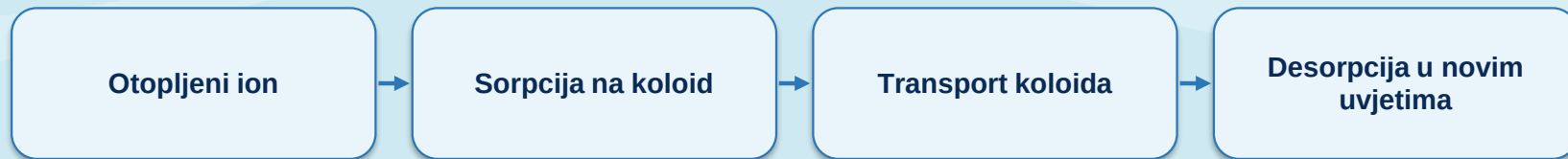


POJAM

DOC je otopljeni organski ugljik: operativno određena frakcija koja može uključivati male koloide.

Koloidi i mobilnost onečišćivala

VI. PRIMJENA U VODONOSNICIMA



Mobilnost tvari ovisi o njezinoj raspodjeli između otopljene, koloidne i čestične frakcije.



ZAPAMTI

Smanjenje otopljene koncentracije adsorpcijom ne znači nužno da je tvar trajno imobilizirana.

Ponovimo

- Koloidi imaju veliku specifičnu površinu i reaktivne površinske skupine.
- Stabilnost ovisi o površinskom naboju, pH i sastavu vode.
- Sorpcija uključuje adsorpciju, apsorpciju i ionsku izmjenu.
- Kd i CEC opisuju različita svojstva sustava.
- Sorpcija može usporiti, ali i olakšati transport tvari s koloidima.



PITANJE

Kako biste objasnili zašto promjena saliniteta može promijeniti mobilnost metala?

The background is a stylized illustration. On the left, a waterfall flows over a grey rock formation with green plants. The bottom of the image shows blue waves. The sky is light blue with white, stylized clouds. The word 'VJEŽBE' is centered in the upper half of the image.

VJEŽBE

Vježba 1 – koliko je tvari sorbirano?

U 100 mL vode početna koncentracija Pb je 2,0 mg/L.

Nakon ravnoteže s 0,50 g sorbenta koncentracija je 0,8 mg/L.

$$q = (C_0 - C_e) \cdot V / m$$

Odredi sorbiranu količinu q u mg/kg.



VJEŽBA

Prvo provjeri pretvorbu: 0,50 g = 0,00050 kg.

Rješenje vježbe 1

$$q = (2,0 - 0,8) \cdot 0,100 / 0,00050$$

$$q = 240 \text{ mg/kg}$$

Smanjenje koncentracije u vodi pomnožili smo s volumenom pa podijelili s masom sorbenta.



RJEŠENJE Rezultat izražavamo po masi suhe krutine, ne po litri vode.

Vježba 2 – izračun koeficijenta Kd



Iz vježbe 1 znamo: $q = 240 \text{ mg/kg}$, $C_e = 0,8 \text{ mg/L}$.

$$K_d = q / C_e$$

Izračunaj K_d i objasni što taj koeficijent znači.



VJEŽBA

Ne miješaj K_d (L/kg) i CEC (ekvivalenti naboja po kg materijala).

Rješenje vježbe 2

$$K_d = 240 / 0,8 = 300 \text{ L/kg}$$

U tom eksperimentu odnos sorbirane količine i ravnotežne koncentracije iznosi 300 L/kg.



RJEŠENJE

K_d vrijedi za zadane eksperimentalne uvjete i ne mora biti stalan u svim vodama.

Vježba 3 – CEC po volumenu porne vode

Zadan podatak	Vrijednost
CEC sedimenta	10 meq/kg suhe krutine
Gustoća zrna	2,65 kg/L
Efektivna poroznost (u ovom zadatku)	$n = 0,20$
Masa suhih zrna	1,00 kg

Koliko meq izmjenjivog naboja odgovara 1 L porne vode?



VJEŽBA

Pretvorba je ekvivalentna gustoći izmjenjivih mjesta po volumenu porne vode.

Rješenje vježbe 3



$$V_{\text{zrna}} = 1,00 \text{ kg} / 2,65 \text{ kg/L} = 0,377 \text{ L}$$

$$V_{\text{ukupno}} = 0,377 / (1 - 0,20) = 0,472 \text{ L}$$

$$V_{\text{pora}} = 0,472 \cdot 0,20 = 0,0943 \text{ L}$$

$$10 \text{ meq} / 0,0943 \text{ L} \approx 106 \text{ meq/L porne vode}$$



RJEŠENJE Ne računamo koncentraciju otopljenih iona, nego ekvivalentni kapacitet po volumenu porne vode.

Vježba 4 – ionska izmjena pri zaslanjivanju



Na površini gline prevladava izmjenjivi Ca^{2+} . U vodonosnik ulazi Na–Cl voda.

Napiši uravnoteženu reakciju izmjene Na^+ i Ca^{2+} .

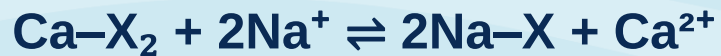
Što se događa s Ca^{2+} u vodi ako se Na^+ veže na izmjenjivač?



VJEŽBA

Na dva negativna mjesta može se vezati jedan Ca^{2+} ili dva Na^+ .

Rješenje vježbe 4



Dva Na^+ zauzimaju dva negativna sorpcijska mjesta, a jedan Ca^{2+} prelazi u vodu.



RJEŠENJE Bilanca električnog naboja mora biti očuvana.