



Sveučilište u Zagrebu

FAKULTET KEMIJSKOG INŽENJERSTVA I TEHNOLOGIJE

Martina Gudelj

**STRUKTURA, DINAMIKA I PRIMJENA
MIKROEMULZIJA BEZ SURFAKTANATA
SASTAVLJENIH OD KRATKOLANČANIH I
SREDNJOLANČANIH ALKOHOLA I VODE**

DOKTORSKI RAD

Zagreb, 2025.



University of Zagreb
FACULTY OF CHEMICAL ENGINEERING AND TECHNOLOGY

Martina Gudelj

**STRUCTURE, DYNAMICS AND APPLICATION OF
SURFACTANT-FREE MICROEMULSIONS
COMPOSED OF SHORT-CHAIN AND MEDIUM-
CHAIN ALCOHOLS AND WATER**

DOCTORAL THESIS

Zagreb, 2025



Sveučilište u Zagrebu
FAKULTET KEMIJSKOG INŽENJERSTVA I TEHNOLOGIJE

MARTINA GUDELJ

**STRUKTURA, DINAMIKA I PRIMJENA
MIKROEMULZIJA BEZ SURFAKTANATA
SASTAVLJENIH OD KRATKOLANČANIH I
SREDNJOLANČANIH ALKOHOLA I VODE**

DOKTORSKI RAD

Mentori:
izv. prof. dr. sc. Perica Bošković
prof. dr. sc. Marko Rogošić

Zagreb, 2025.



University of Zagreb
FACULTY OF CHEMICAL ENGINEERING AND TECHNOLOGY

Martina Gudelj

**STRUCTURE, DYNAMICS AND APPLICATION OF
SURFACTANT-FREE MICROEMULSIONS
COMPOSED OF SHORT-CHAIN AND MEDIUM-
CHAIN ALCOHOLS AND WATER**

DOCTORAL THESIS

Supervisors:
Assoc. Prof. Perica Bošković, PhD
Prof. Marko Rogošić, PhD

Zagreb, 2025

SAŽETAK

Doktorski rad bavi se istraživanjem mikroemulzijskih sustava bez surfaktanata (engl. *surfactant-free microemulsions*, SFME) i njihovom primjenom u sintezi nanočestica silicijeva dioksida. U okviru rada razvijena su tri trokomponentna sustava voda/etanol/(*n*-pentanol, *n*-heksanol, *n*-heptanol), za koje su određeni fazni dijagrami i provedena sustavna fizikalno-kemijska karakterizacija. Primjenom metoda mjerenja električne provodnosti, dinamičkog raspršenja svjetlosti, FTIR-spektroskopije i mjerenja površinske napetosti analizirana je unutarnja struktura i agregacija u jednofaznom području. Rezultati su pokazali značajan utjecaj duljine alkilnog lanca na stabilnost i veličinu agregata, pri čemu su kraći alkoholi doveli do difuznijih, ali većih i termodinamički manje stabilnih struktura. Eksperimentalna opažanja potkrijepljena su simulacijama molekulske dinamike koje su potvrdile prisutnost mikroheterogenih domena i ulogu etanola kao posrednika među fazama. Na temelju dobivenih rezultata provedena je sinteza nanočestica silicijeva dioksida unutar odabranih mikroemulzijskih sastava. Opažene morfologije i veličine čestica povezane su s mikrostrukturnim karakteristikama sustava, pri čemu su sustavi s kraćim alkoholima pokazali veću sklonost nastanku heterogenih i amorfnih struktura. Dobiveni nalazi ukazuju da SFME-sustavi, i bez klasičnih surfaktanata, omogućuju donekle učinkovitu kontrolu nad sintezom i svojstvima nanočestica, uz potencijal za primjenu u zelenim kemijskim procesima.

Ključne riječi: mikroemulzije bez surfaktanata, fazni dijagrami, dinamičko raspršenje svjetlosti, električna provodnost, sinteza nanočestica, molekulska dinamika

SUMMARY

This doctoral thesis investigates surfactant-free microemulsion (SFME) systems and their application in the synthesis of silica nanoparticles. Three ternary systems were developed: water/ethanol/(*n*-pentanol, *n*-hexanol, *n*-heptanol), and their phase diagrams were determined along with systematic physicochemical characterization. The internal structure and aggregation within the single phase region were examined using electrical conductivity measurements, dynamic light scattering (DLS), FTIR spectroscopy, and surface tension analysis. The results showed a significant influence of alkyl chain length on aggregate stability and size, with shorter chain alcohols leading to larger but less thermodynamically stable structures. Experimental observations were supported by molecular dynamics simulations, which confirmed the presence of microheterogeneous domains and highlighted the role of ethanol as an interfacial mediator. Based on these findings, silica nanoparticles were synthesized within selected SFME systems. The observed morphologies and particle sizes were linked to the microstructural characteristics of each system, with shorter alcohols showing a greater tendency toward forming amorphous and heterogeneous structures. These findings confirm that SFME systems, even in the absence of conventional surfactants, offer somewhat effective control over nanoparticle synthesis and properties, with potential applications in green chemical processes.

Keywords: surfactant free microemulsions, phase diagrams, dynamic light scattering, electrical conductivity, nanoparticle synthesis, molecular dynamics