Utjecaj eteričnih ulja na sintezu čestica željezovih oksida

Radovčić, Karmen

Undergraduate thesis / Završni rad

2021

Degree Grantor / Ustanova koja je dodijelila akademski / stručni stupanj: **University of Split, University of Split, Faculty of science / Sveučilište u Splitu, Prirodoslovno-matematički fakultet**

Permanent link / Trajna poveznica: https://urn.nsk.hr/urn:nbn:hr:166:963343

Rights / Prava: In copyright / Zaštićeno autorskim pravom.

Download date / Datum preuzimanja: **2024-04-25**

Repository / Repozitorij:

Repository of Faculty of Science

zir.nsk.hr

UNIVERSITY OF SPLIT

dabar

DIGITALNI AKADEMSKI ARHIVI I REPOZITORIJI

Sveučilište u Splitu

Prirodoslovno-matematički fakultet

Karmen Radovčić

UTJECAJ ETERIČNIH ULJA NA SINTEZU ČESTICA ŽELJEZOVIH OKSIDA

Završni rad

Split, 2021.

Sveučilište u Splitu

Prirodoslovno-matematički fakultet

Odjel za kemiju

Karmen Radovčić

UTJECAJ ETERIČNIH ULJA NA SINTEZU ČESTICA ŽELJEZOVIH OKSIDA

Završni rad

Split, 2021.

Ovaj rad, izrađen u Splitu, pod vodstvom doc. dr. sc. Ivane Mitar, predan je na ocjenu Odjelu za kemiju Prirodoslovno-matematičkog fakulteta Sveučilišta u Splitu radi stjecanja zvanja prvostupnica biologije i kemije.

Temeljna dokumentacijska kartica

Sveučilište u Splitu Završni rad

Prirodoslovno – matematički fakultet

Odjel za kemiju

Ruđera Boškovića 33, 21000 Split, Hrvatska

UTJECAJ ETERIČNIH ULJA NA SINTEZU ČESTICA ŽELJEZOVIH OKSIDA

Karmen Radovčić

Čestice željezovih oksida privlače veliku pozornost u znanosti i industriji zbog svoje široke primjene u biotehnologiji, biokemiji i medicini. Mogu se pripraviti različitim metodama, a najnovija i najčešće korištena je metoda mikrovalne sinteze. Odlikuje ju jednostavnost, brzina te mogućnost preciznog kontroliranja uvjeta sinteze. Ovaj rad daje kratki uvid u procese hidrotermičke mikrovalne sinteze čestica željezovih oksida pri vrlo specifičnim eksperimentalnim uvjetima, hidrolizom željezove(III) soli te željezove(III) i željezove(II) soli u omjeru 1:2. Također, ispitivan je utjecaj eteričnih ulja kamilice, brnistre i lavande na produkte sinteze. Dokazano je da mikrovalnom sintezom, korištenjem željezovog(III) klorida, pri 200 °C u vremenu od 20 minuta nastaju čestice hematita, a dodatkom eteričnih ulja brnistre i kamilice u istu sintezu nastaje smjesa hematita i getita. Mikrovalnom sintezom, korištenjem željezove(III) i željezove(II) soli u omjeru 1:2, pri 200 °C u vremenu od 10 minuta nastaju čestice magnetita. Dodatak eteričnog ulja lavande u istu sintezu nije pokazao nikakav utjecaj na krajnji produkt sinteze. FTIR spektroskopija korištena je za karakterizaciju dobivenih čestica.

Ključne riječi: željezovi oksidi, mikrovalna sinteza, eterična ulja, FTIR

Rad je pohranjen u knjižnici Prirodoslovno-matematičkog fakulteta Sveučilišta u Splitu

Rad sadrži: 30 stranica, 11 slika, 2 tablice, 17 literaturnih navoda. Izvornik je na hrvatskom jeziku.

Mentor: Dr. sc. Ivana Mitar, docent

Ocjenjivači: Dr. sc. Ivana Mitar, docent

Dr. sc. Ivica Ljubenkov, izvanredni profesor

Dr. sc. Perica Bošković, docent

Rad prihvaćen: 23. rujna 2021.

Basic documentation card

University of Split

Faculty of Science

Department of Chemistry

Ruđera Boškovića 33, 21000 Split, Croatia

B. Sc. Thesis

INFLUENCE OF ESSENTIAL OILS IN IRON OXIDE PARTICLES SYNTHESIS

Karmen Radovčić

Iron oxide particles are attracting a lot of attention in science and industry as they are used in many fields such as biotechnology, biochemistry, and medicine. They can be prepared by many different methods. The latest and most used method is microwave synthesis. It is characterized by simplicity, speed, and the ability to precisely control the synthesis conditions. This paper gives a brief insight into the process of hydrothermal microwave synthesis of iron oxide particles under very specific experimental conditions, by hydrolysis of iron(III) salt or iron(III) salt and iron(II) salt in the ratio of 1:2. In addition, the influence of essential oils of chamomile, broom and lavender on the synthesis products was studied. It has been proved that microwave synthesis with iron(III) chloride at 200 °C in a period of 20 minutes forms hematite particles, and the addition of essential oils of broom and chamomile under the same synthesis conditions produces a mixture of hematite and goethite. Microwave synthesis with iron(III) and iron(II) salt in a ratio of 1:2, produces magnetite particles at 200 °C in 10 minutes. The addition of lavender essential oil to the same synthesis showed no effect on the final synthesis product. FTIR spectroscopy was used to characterize the obtained particles.

Keywords: iron oxides, microwave synthesis, essential oils, FTIR

Thesis deposited in the library of Faculty of Science, University of Split

Thesis consists of: 30 pages, 11 figures, 2 tables, 17 references. Original language: Croatian

Supervisor: Ph.D. Ivana Mitar, Assistant Professor

Reviewers: Ivana Mitar, Ph.D. *Assistant Professor*

Ivica Ljubenkov, Ph.D. *Associate Professor*

Perica Bošković, Ph.D. *Assistant Professor*

Thesis accepted: September 23rd, 2021

SADRŽAJ

1. UVOD 1

2. RAZRADA TEME 2

2.1 Željezovi oksidi 2

2.1.1. Karakteristike najvažnijih željezovih oksida 2

2.2 Eterična ulja 5

2.2.1 Kamilica 5

2.2.2 Brnistra 6

2.2.3 Lavanda 6

2.3 Metode sinteze željezovih oksida 7

2.3.1 Mikrovalna hidrotermička metoda 8

2.4 Utjecaj dodatka različitih tvari za vrijeme sinteze 9

2.5 Instrumentalne metode karakterizacije 9

2.5.1 Infracrvena spektroskopija s Fourierovom transformacijom 10

2.5.2 Primjena spektroskopije pri karakterizaciji željezovih oksida 10

3. EKSPERIMENTALNI DIO 11

3.1 Oprema i reagensi 11

3.2 Priprema uzorka čestica željezovih oksida 12

3.2.1 Metoda sinteze hematita 12

3.2.2 Metoda sinteze magnetita 13

3.3 Priprema eteričnih ulja 14

3.3.1 Hidrodestilacija eteričnog ulja kamilice 14

3.3.2 Hidrodestilacija eteričnog ulja brnistre 15

3.4 Analiza uzoraka 16

4. REZULTATI I RASPRAVA 18

5. ZAKLJUČAK 20

BIBLIOGRAFIJA 21

Popis slika 23

Popis tablica 23

1. UVOD

Posljednjih desetljeća sve veću pozornost znanstvenika privlače čestice željezovih oksida i načini njihove sinteze. Razlog tomu je njihova široka primjena u brojnim područjima kao što su geologija, biotehnologija, industrija i zaštita okoliša. Od iznimno velike važnosti je i njihova upotreba u medicini i biokemiji primjerice za otkrivanje enzima, proteina, nukleinskih kiselina te popravak tkiva, razaranje tumorskih stanica i magnetsku rezonancu. Vrlo su rasprostranjeni u prirodi kao oksidi, hidroksidi ili oksihidroksidi, a lako se mogu pripremiti i u laboratoriju te su zbog toga pristupačne cijene. Čestice se mogu pripraviti na više različitih načina, a u ovom radu pripravljene su hidrotermičkom mikrovalnom metodom sinteze. Velika prednost ove metode je brzina te jednostavno i precizno kontroliranje uvjeta sinteze. Eksperimentalni uvjeti sinteze: temperatura, tlak, pH-vrijednost, vrsta prekursora (željezove soli) i dodatak raznih aditiva značajno utječu na sastav dobivenih produkata kao i na njihovu veličinu, izgled, stabilnost i druga svojstva (magnetska, električna). U svrhu poboljšanja njihovih svojstava, odnosno prilagođavanje svojstava određenim primjenama, sve više se istražuje utjecaj dodatka raznih aditiva u sintezu ili nakon sinteze.

U ovom radu ispitan je utjecaj eteričnih ulja brnistre i kamilice na sintezu hematita te utjecaj eteričnog ulja lavande na sintezu magnetita. Ulja su priprevljena metodom hidrodestilacije uz korištenje Clevenger aparature. Eterična ulja su hlapljivi spojevi ugodnog mirisa i vrlo široke primjene u medicini, kozmetičkoj, poljoprivrednoj i prehrambenoj industriji. Postoje brojni načini karakterizacije čestica željezovih oksida, a najčešće se koriste: infracrvena spektroskopija, pretražna elektronska mikroskopija, difrakcija rendgenskih zraka i Mössbauerova spektroskopija. U ovom radu, za analize dobivenih produkata korištena je infracrvena spektroskopija s Fourierovom transformacijom (eng. *Fourier Transform Infrared Spectroscopy*, FTIR).

Cilj ovog rada je ispitati utjecaj eteričnih ulja na sintezu čestica hematita i magnetita mikrovalnom hidrotermičkom metodom sinteze.

2. RAZRADA TEME

2.1 Željezovi oksidi

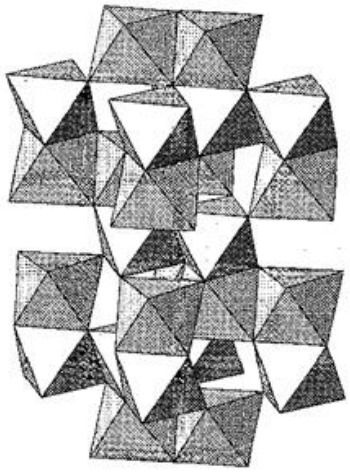
Kemijski spojevi koji obuhvaćaju željezove hidrokside, okside i oksihidrokside, a u literaturi ih iz praktičnih razloga sve svrstavamo pod zajedničko ime *željezovi oksidi*. Uglavnom su kristalne strukture koja uvelike ovisi o eksperimentalnim uvjetima u kojima su nastali (temperatura, pH vrijednost, tlak). Sastoje se od Fe sa O i/ili OH. Željezo može biti u dvovalentnom (FeO, $Fe(OH)_2$ i Fe_3O_4) i/ili trovalentnom stanju, a u većini spojeva nalazi se u trovalentnom stanju. Kisikovi i hidroksidni ioni izgrađuju gusto pakirane heksagonske ili kubične nizove u čijim se oktaedarskim ili tetraedarskim šupljinama nalazi željezov kation [1]. Fe^{3+} kation se može u oktaedru zamijeniti metalnim kationom slične veličine, primjerice aluminijevim kationom (Al^{3+}) pri čemu se ne mijenja struktura što nazivamo izomorfnom supstitucijom. Željezovi oksidi su katalitički aktivni, slabo topljivi, imaju veliku energiju kristalizacije i nisku razinu toksičnosti. Nanočestice željezovih oksida mogu pokazati svojstvo superparamagnetičnosti, ako su dovoljno malih dimenzija u prisutnosti vanjskog magnetskog polja [2]. Ovo svojstvo omogućuje izoliranje ili dovođenje nanočestica na željeno mjesto zbog čega imaju široku primjenu u medicini, farmaciji i dijagnostici. Velika aktivnost nanočestica rezultira lakom oksidacijom na zraku pri čemu gube disperzibilnost i magnetizam te im se smanjuje stabilnost. Kako bi se stabilizirale koriste se razni organski polimeri ili anorganski premazi poput silicijevog dioksida i ugljika [3].

2.1.1. Karakteristike najvažnijih željezovih oksida

Razlikujemo ukupno 16 željezovih oksida rasprostranjenih u atmosferi, biosferi, litosferi i hidrosferi. Najvažniji su hematit, getit i magnetit radi brojnih primjena i široke rasprostranjenosti u prirodi [4].

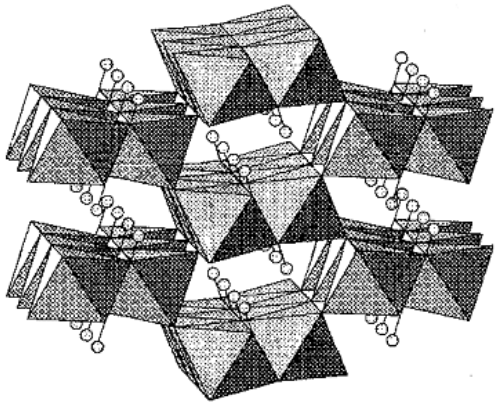
Hematit, α-Fe_2O_3, je najstabilniji i najstariji željezov oksid rasprostranjen u stijenama i tlu. Naziv mu proizlazi od grčke riječi „haima“ što znači krv zbog crvene boje koju poprima kada se nalazi u obliku finog praha. Veći kristali hematita su sjajno sive do crne boje. Struktura hematita, koja je vidljiva na Slika 1., temelji se na heksagonskom pakiranju kisikovih aniona s oktaedarskim šupljinama ispunjenim željezovim Fe^{3+} kationima. U laboratoriju se najčešće sintetizira hidrolizom kiselih otopina iz Fe(III) soli ili transformacijom iz ferihidrita, $Fe_5HO_8 \times$

$4H_2O$ u vodenom mediju. Hematit je ključan sastojak željeznih ruda te se koristi kao sirovina u proizvodnji željeza i čelika, u kozmetici, crveni pigment u proizvodnji bojila za beton i premaza za metalne konstrukcije te kao kiselo/bazni katalizator [1].



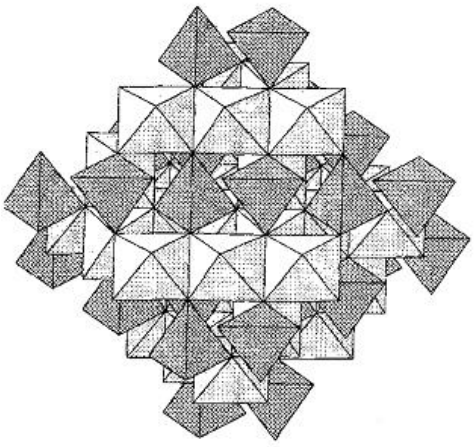
Slika 1. *Struktura hematita (Izvor:U.Schwertmann, R.M.Cornell, Iron Oxides in the Laboratory, 2000)*

Getit, α-FeOOH, jedan je od najstabilnijih željezovih oksida pri sobnoj temperaturi. Ime je dobio po njemačkom književniku Johannu Wolfgangu von Goetheu kod koga je pronađena zavidna kolekcija minerala, a među njima i veliki kristali getita. U čvrstom kristalnom stanju je tamno smeđe ili crne boje, u praškastom obliku je žut. Getit se po strukturi, koja je prikazana na Slika 2., sastoji od heksagonski pakiranih kisikovih aniona između kojih se nalaze oktaedarske šupljine s kationima Fe^{3+}. Zbog široke rasprostranjenosti, velike moći bojanja, stabilnosti i neotrovnosti često se koristi kao industrijski pigment te u kozmetici i proizvodnji nakita. Može se sintetizirati raznim metodama iz vodenih otopina Fe(II) ili Fe(III) soli, u širokom pH rasponu [1].



Slika 2. *Struktura getita (Izvor:U.Schwertmann, R.M.Cornell, Iron Oxides in the Laboratory, 2000)*

Magnetit, Fe_3O_4, je mineral crne boje nestabilan pri atmosferskom tlaku. Kisikovi atomi magnetita izgrađuju gustu kubičnu slagalinu u kojoj se željezovi atomi nalaze u dva oksidacijska stanja, +2 i +3. Struktura magnetita prikazana je na Slika 3. Široko je rasprostranjen u prirodi, javlja se u sastavu magmatskih i metamorfnih stijena u kojima jako sporo oksidira pa mu nije potrebna zaštita od oksidacije. U laboratoriju se najčešće dobiva hidrolizom iz vodenih otopina željezovih(III) soli i željezovih(II) soli. Nanočestice magnetita mogu pokazivati svojstvo superparamagnetizma zbog čega imaju široku primjenu u medicini za uništavanje stanica raka, kontrolirano otpuštanje lijekova i dijagnostici. Magnetit se također koristi i u industriji kao pigment te kao kiselo/bazni i oksidacijsko/redukcijski katalizator [5].



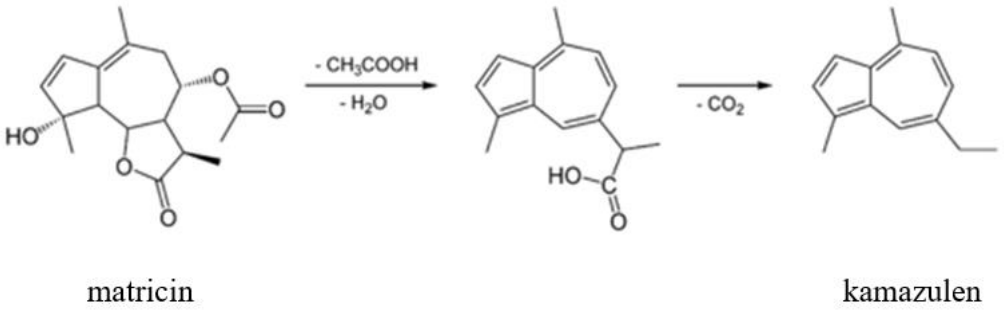
Slika 3. *Struktura magnetita (Izvor:U.Schwertmann, R.M.Cornell, Iron Oxides in the Laboratory,2000)*

2.2 Eterična ulja

Eterična ulja su hlapljivi spojevi ugodnog mirisa koji se mogu dobiti destilacijom iz aromatičnih biljaka bogatih spojevima poput terpena i terpenoida. Slabo su topljiva u vodi, a dobro topljiva u organskim otapalima. Pri sobnoj temperaturi nalaze se u tekućem agregacijskom stanju. Mogu biti smješteni u raznim dijelovima biljke, npr. u cvjetovima, kori, plodovima, usplođu, listovima i stabljici. Imaju široku primjenu u kozmetičkoj, farmaceutskoj, poljoprivrednoj, prehrambenoj i sanitarnoj industriji. Neki od poznatijih eteričnih ulja su: ulje čempresa, lavande, kamilice, ružmarina i brnistre [6].

2.2.1 Kamilica

Kamilica (lat. *Matricaria chamomilla*) je ljekovita biljka snažnog mirisa i gorkog okusa raširena po cijeloj Europi i Aziji. Koristi se za proizvodnju čaja, kao probavni stimulans, za poboljšanje funkcije jetre, kao sredstvo protiv biljnih bolesti te za obranu od parazita i insekata. Eterično ulje kamilice možemo dobiti iz dvije vrste: rimske kamilice (lat. *Chamaemelum nobile*) i njemačke kamilice (lat. *Matricaria chamomilla*). Rimska kamilica daje bezbojno ulje bogato esterima dok njemačka kamilica daje tamno plavo ulje zbog kamazulena koji nastaje iz matricina tijekom destilacije. Matricin se razgrađuje na način da u kiseloj sredini stvara laktonski prsten pri čemu nastaje karboksilna kiselina koja potom dekarboksilacijom prelazi u kamazulen [7]. Navedena reakcija prikazana je na Slika 4. Eterična ulja primjenjuju se u medicini pri liječenju kožnih bolesti, aromaterapiji, kao antiupalno i antialergijsko sredstvo te za pripremu kozmetičkih proizvoda i parfema [8]. U Hrvatskoj se najviše upotrebljava eterično ulje njemačke kamilice zbog blagog učinka i odsutnosti nuspojava. Na tržištu se može pronaći s većim postotkom kamazulena (mađarski tip, 5-22 %) i s manjim postotkom (egipatski tip, 2-5 %). U sastavu ulja se također može nalaziti i α-bisabolol te njegov oksid.



Slika 4. *Razgradnja matricina do kamazulena u kiselom mediju (izvor: O. Singh, Z.Khanam, N.Misra, M.K.Srivastava, Matricaria chamomilla L.:An overview, 2011)*

2.2.2 Brnistra

Brnistra (lat. *Spartium junceum*) je rasprostranjena biljka u dalmatinskom području kojoj grad Split (grč. *Aspalathos)*, duguje svoje ime. Nalazi se u obliku samoniklog grma koji može narasti do visine od tri metra. Obogaćuje tlo dušikom i štiti ga od erozije, dobro podnosi suho i toplo vrijeme. Eterično ulje brnistre složenog je sastava. Sadrži veći udio masnih kiselina u odnosu na udio fenilpropanskih i terpenskih spojeva. Od zastupljenih spojeva u eteričnom ulju ističu se: ugljikovodik trikosan, palmitinska, miristinska kiselina, etilni ester linolne kiseline, oleinska kiselina, stearinska kiselina, laurinska kiselina, terpenski alkoholi kao što su linalol, geraniol i nerolidol. Dobiva se iz cvjetova brnistre koji su žute boje i može se koristiti kao diuretik. Također ima i široku primjenu u kozmetičkoj, prehrambenoj i tekstilnoj industriji te u medicini [6].

2.2.3 Lavanda

Lavanda (lat. *Lavandula officinalis*) je vrlo rasprostranjena mediteranska ljekovita biljka koju krase ljubičasti cvjetovi koji cvatu ljeti, a nalazimo je u obliku polugrma. Koristi se kao začin, za proizvodnju čaja, ublažavanje boli, njegu kože i kao konzervans. Eterično ulje lavande stoljećima ima ulogu terapeutskog, antigljivičnog i antibakterijskog sredstva. Primjenjuje se u liječenju glavobolje, stresa, upala, anksioznosti, nesanice i opeklina. Najčešće se na tržištu nalazi eterično ulje prave lavande (lat. *Lavandula officinalis*) koja potječe iz Francuske jugoistočne regije Provanse i predstavlja izvornu vrstu čijim križanjem su nastale druge podvrste. Poznata su i eterična ulja dobivena iz širokolisne lavande (lat. *Lavandula latifolia*) i španjolske lavande (lat. *Lavandula stoechas*). U Dalmaciji, posebno na otoku Hvaru, se najviše uzgaja lavandin budrovka (lat. *Lavandula hybrida*), hibridna vrsta nastala križanjem

prave i širokolisne lavande. Lavandin, u odnosu na lavandu, ima duže cvjetne stapke, šire listove i veći postotak ulja u cvijetu. Eterično ulje lavande po kemijskom sastavu sadrži monoterpenole od kojih su najviše zastupljeni linalol, α- terpineol, borneol i nerol. Zatim terpenske estere: geranil, linalil i neril acetat, te ketone kamfor i kripton [9].

2.3 Metode sinteze željezovih oksida

Razvojem i napretkom tehnologije i tehnoloških procesa postalo je moguće sintetizirati različite vrste čestica željezovih oksida, različitih veličina, oblika, magnetskih, odnosno električnih svojstava. Odabirom metode kojom se lako regulira pH vrijednost, temperatura, vrijeme i vrste željezovih soli mogu se dobiti čestica željezovih oksida specifičnih svojstava [10]. Među najpoznatijim metodama sinteze željezovih oksida ističu se:

1. Hidrotermičko taloženje - obuhvaća reakcije koje se odvijaju u vodenom mediju pri visokim temperaturama i tlakovima korištenjem autoklava ili reaktora. Prednost ove metode je laka izvedba i nastanak velikog broja čestica većih dimenzija u odnosu na čestice nastale drugim metodama. Nedostatak ove metode je nastanak nehomogenih veličina produkata zbog otežane kontrole rasta kristala.
2. Metoda koprecipitacije - jednostavna metoda kojom se mogu dobiti čestice magnetita (Fe_3O_4), hematita (α-Fe_2O_3) i maghemita (γ-Fe_2O_3). Zasniva se na reakciji Fe^{2+} i Fe^{3+} kationa u omjeru 1:2 u lužnatom mediju i inertnoj atmosferi. Nedostatak je loša kristalnost produkta i otežana kontrola oblika i veličine čestica [11].
3. Poliolna sinteza - uključuje korištenje poliolnih otapala kao što su dietilen glikol i etilen glikol koji omogućuju nastajanje čestica dobre kristalnosti i magnetskih svojstava te homogenost konačnog produkta. Nedostatak metode je korištenje otapala sa visokim dielektričnim konstantama.
4. Sol/gel metoda - temelji se na hidrolizi i kondenzaciji metalnih prekursora pri čemu nastaje gel produkt koji se mora dodatno obraditi. Koristi se za sintezu čestica magnetita i hematita, a nedostatak je potreba za pročišćavanjem gel produkta zbog mogućih nečistoća.
5. Elektrokemijska metoda - ekološki prihvatljiva metoda koja koristi električnu struju koja se primjenjuje na elektrode uronjene u elektrolitne otopine. Omogućuje laku

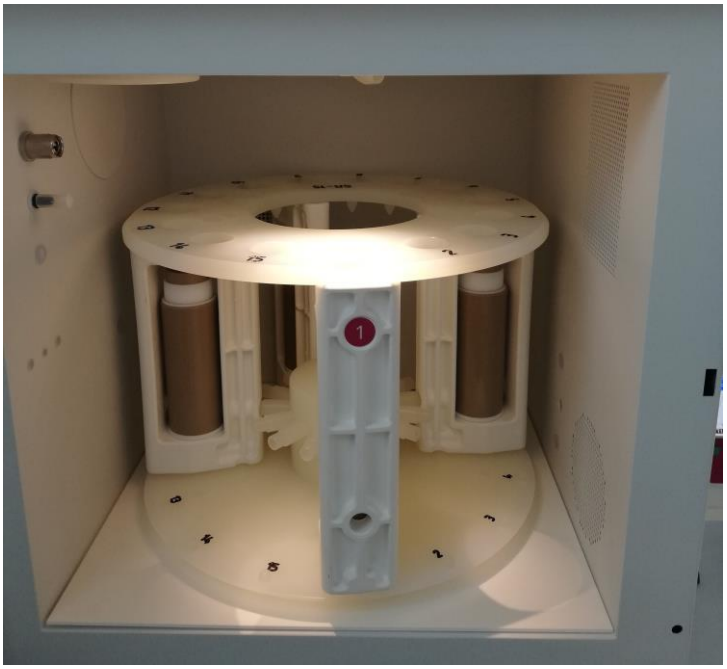
kontrolu veličine čestica, a pogodna je za sintezu maghemita i magnetita, međutim količina dobivenog produkta je vrlo mala [10].

6. Mikrovalna metoda

Od ostalih metoda valja istaknuti i lasersku pirolizu, aerosolnu metodu i mikroemulziju [10,11].

2.3.1 Mikrovalna hidrotermička metoda

Među spomenutim metodama najviše pažnje posvećeno je mikrovalnoj hidrotermičkoj metodi sinteze čestica željezovih oksida. Iznimno je brza i ekološki prihvatljiva metoda koja uključuje reakciju u vodenim otopinama pri uvjetima visokih temperatura (od 130 do 250 °C) i visokog tlaka. Zagrijavanje se provodi mikrovalnim zračenjem reakcijske smjese koje omogućava jednoliko zagrijavanje raspoređeno čitavim uzorkom bez da se pritom zagrijava reakcijska posuda pri čemu se postiže homogeno taloženje koje rezultira nastankom vrlo malih čestica produkta jednakih oblika i veličina [11]. Reakcijske posude koje se koriste najčešće su izrađene od materijala poput stakla, teflona ili kvarca. Jednostavnim reguliranjem uvjeta sinteze omogućava se nastanak specifičnih veličina čestica željezovih oksida i željenih svojstava. Za ovu metodu sinteze prije se su koristile kućne mikrovalne pećnice, ali zbog nepreciznosti, lošeg kontroliranja reakcijskih uvjeta te sigurnosnih razloga, danas su zamijenjene modernim mikrovalnim reaktorima, prikazanim na Slika 5. Ovakav uređaj omogućuje brzu i jednostavnu kontrolu procesa sinteze preciznim podešavanjem temperature, vremena i jačine mikrovalnog zračenja te je potpuno siguran za korištenje. Konvencionalne hidrotermičke sinteze s druge strane uključuju zagrijavanje vanjskim izvorom topline primjerice kupelji, laboratorijske peći ili grijaći plašt te ovise o toplinskoj vodljivosti različitih materijala i rezultiraju sporijom i manje učinkovitom sintezom, a dobiveni produkti su rijetko čestice istih oblika i veličina [12].



Slika 5. *Unutrašnjost mikrovalnog reaktora*

2.4 Utjecaj dodatka različitih tvari za vrijeme sinteze

Na vrstu, veličinu i oblik nastalih čestica mogu utjecati različite tvari dodane prilikom sinteze. Kod getita primjerice rast dugih i tankih kristala može biti potaknut dodatkom mangana i kobalta u lužnatom mediju, odnosno pri pH od 7 do 13, a dodatak aluminija uzrokuje nastanak kraćih i širih kristala. Kod hematita dodatak citrata ili maltoze u lužnatom mediju uzrokuje rast kristala u obliku šipke s vlaknastim krajevima, a dodatkom fosfata u kiselom do blago lužnatom mediju (pH 1-9) nastaju elipsoidni kristali. Čestice magnetita dodatkom amonijeva klorida poprimaju okrugli oblik [13]. Osim promjene vrste i izgleda, različiti dodaci utječu i na stabilnost čestica. Stabilnost može biti narušena zbog aglomeracije kojoj čestice podliježu kako bi smanjile površinsku napetost [14]. Kao stabilizatori mogu se koristiti razne organske i anorganske tvari te metalni oksidi i sulfidi [11].

2.5 Instrumentalne metode karakterizacije

Za karakterizaciju svojstava čestica željezovih oksida mogu se koristiti razne tehnike: pretražna elektronska mikroskopija (eng. *Scanning Electron Microscopy*, SEM), difrakcija rendgenskih zraka (eng. *X-Ray Diffraction*, XRD), transmisijska elektronska mikroskopija

(eng. *Transmission Electron Microscopy*, TEM), infracrvena spektroskopija s Fourierovom transformacijom (eng. *Fourier Transform Infrared Spectroscopy*, FTIR), spektroskopija ultraljubičastog, vidljivog i bliskog infracrvenog zračenja (eng. *Ultraviolet/Visible/Near-Infrared Spectroscopy*, UV/Vis/NIR) i Mössbauerova spektroskopija [15].

2.5.1 Infracrvena spektroskopija s Fourierovom transformacijom

Infracrvena spektroskopija (eng. *Infrared* Spectroscopy, IR) je analitička tehnika koja se temelji na interakciji infracrvenog (eng. *Infrared*, IR) zračenja i tvari. Apsorpcijom IR zračenja pobuđuju se vibracijska i rotacijska stanja molekula. Preduvjet za apsorpciju je da molekula posjeduje dipolni moment koji se mijenja pri apsorpciji. Infracrveni spektrofotometri s Fourierovom transformacijom (eng. *Fourier Transform Infrared* Spectroscopy, FTIR) mjere sve frekvencije IR zračenja istovremeno, a takav se signal zove interferogram. Interferogram zatim mora proći kroz matematičku obradu Fourierovih transformacija, zbog čega su ovi sustavi i dobili ime, što se odrađuje softverski i prevodi sve signale u ovisnosti o vremenu u konačni IR spektar.

Ovu tehniku odlikuje jednostavnost, brzina, preciznost, osjetljivost, mogućnost analize raznih organskih (ulja, smole, lakovi, proteini, vlakna) i anorganskih (gume, ljepila, veziva za boje) spojeva. Nepoznati spojevi se lako identificiraju uz pomoć područja IR spektra pod nazivom "otisak prsta" (eng. *finger print*) koji je različit za svaki spoj [16].

2.5.2 Primjena spektroskopije pri karakterizaciji željezovih oksida

FTIR spektroskopija omogućava identifikaciju vrsta čestica željezovih oksida. Različite IR apsorpcijske vrste željezovih oksida, hidroksida i oksihidroksida nastaju zbog Fe-OH, OH i Fe-O veza. Istezanja pri 3400-3700 cm^{-1} nastaju zbog površinskih OH skupina vezanih na čestice željezovih oksida. Kod getita površinske OH skupine pokazuju istezanje na 3400-3430 cm^{-1}, a strukturne na 3230-3200 cm^{-1}. Getit još pokazuje savijanje Fe-OH veze pri 892 cm^{-1} i 795 cm^{-1} te istezanje Fe-O pri 630 i 397 cm^{-1}. Za hematit su karakteristična simetrična istezanja veze Fe-O pri 630 cm^{-1} i asimetrična pri 397 cm^{-1}. Ostale karakteristične vrpce za hematit su pri 478, 352, 574 i 620 cm^{-1}. Za magnetit su karakteristične IR vrpce vibracija Fe-O veze pri 580 i 400 cm^{-1} [17]. Ova metoda može također poslužiti za otkrivanje prisutnih nečistoća dobivenog uzorka.

3. EKSPERIMENTALNI DIO

3.1 Oprema i reagensi

Korištena oprema prilikom eksperimentalnog rada:

- Analitička vaga, *Mettler-Toledo, AT 261 (± 0,1 mg), Švicarska*
- pH metar, *Metrohm, 827, Njemačka*
- Mikrovalna peć, *Milestone, FlexWave SK15, Italija*
- Centrifuga, *Beckman Avanti J-25, SAD*
- Hidraulična preša, *Camila 1995*
- FTIR spektroskop, *Shimadzu, 8400S, Japan*
- Mikropipete, *Dragon Med, (100-1000) μl/ (1-5) ml*
- Vakuum sušionik, *Thermo Scientific, 3608-1CE, SAD*
- Uređaj za proizvodnju ultračiste vode, *Millipore Simplicity 185, SAD*
- Falcon epruvete, stakleni štapići, laboratorijske čaše, mikropipete, kapaljke

Korišteni reagensi prilikom eksperimentalnog rada:

- Ultračista voda
- Željezov(III) klorid ($FeCl_3$), bezvodni, p.a. *Sigma-Aldrich GmbH, Njemačka*
- Natrijev hidroksid (NaOH), p.a. *T.T.T. d.o.o, Hrvatska*
- Etanol (CH_3CH_2OH), p.a. *Gram mol d.o.o, Hrvatska*
- Amonijak (NH_3), p.a. *Gram mol d.o.o, Hrvatska*
- Kalijev bromid (KBr), FTIR grade, *Alfa Aesar GmbH & Co KG, Njemačka*
- Bezvodni natrijev sulfat (Na_2SO_4), p.a. *Gram mol d.o.o, Hrvatska*

3.2 Priprema uzorka čestica željezovih oksida

3.2.1 Metoda sinteze hematita

Uzorci su pripravljeni prema Tablica 1. korištenjem odgovarajućih volumena 1 M vodene otopine željezovog(III) klorida, 8 M otopine natrijevog hidroksida te ultračiste vode. Prvi uzorak je referentni, bez dodatka eteričnog ulja, u drugi i treći uzorak dodano je eterično ulje brnistre, a potom su nadopunjeni vodom do ukupnog volumena od 40 ml. Tako pripremljeni uzorci prebačeni su u odgovarajuće teflonske posude te preneseni u mikrovalnu peć namještenu na program prikazan na Slika 6., pri čemu se sinteza odvijala na temperaturi od 200 °C, 20 minuta pri snazi mikrovalnog zračenja od 850 W.

Tablica 1. *Eksperimentalni uvjeti priprave uzoraka hematita*

Uzorak	1 M $FeCl_3$ (ml)	8 M NaOH (ml)	Eterična ulja (50 µl)	H_2O (ml)	pH
1	4	4	/	32	13,10
2	4	4	brnistra	~32	13,13
3	4	4	kamilica	~32	13,02

Slika 6. *Mikrovalni program za sintezu čestica hematita*

Nakon završetka sinteze uzorci su izolirani centrifugiranjem uz pomoć podne centrifuge. Izoliranim matičnicama izmjerene su pH vrijednosti koje su prikazane u Tablica 1. Talog je ispran tri puta s ultračistom vodom te jedan put s etanolom kako bi se odstranile sve nečistoće. Prije ispiranja s etanolom napravljen je test srebrovim nitratom koji se izvodi na način da se na satno staklo stavi uzorak i par kapi srebrovog nitrata. Izostanak bijelog taloga ukazuje da u uzorku nema prisutnih klorida, koji su glavna nečistoća budući da se sinteza radila u kloridnim otopinama željezove soli. Uzorci su sušeni u vakuum sušioniku pri 60 °C preko noći te potom spremljeni u eksikator.

3.2.2 Metoda sinteze magnetita

Uzorci su pripremljeni korištenjem odgovarajućih volumena 1 M otopine željezovog(III) klorida i količine željezovog(II) klorida u ukupnom volumenu od 40 ml pri čemu su spomenute soli u omjeru 1:2, prema podacima prikazanim u Tablica 2. 25 %-tni amonijak se koristio za namještanje pH vrijednosti reakcijske smjese na ~9. Prvi uzorak je referentni uzorak u koji nije dodano eterično ulje. U drugi uzorak je dodano eterično ulje lavande te je uzorak nadopunjen vodom do volumena od 40 ml. Nakon pripreme uzorci su prebačeni u odgovarajuće teflonske posude te preneseni u mikrovalnu peć namještenu na temperaturu od 200 °C, trajanje sinteze 10 minuta i snagu mikrovalnog zračenja od 850 W. Nakon završetka sinteze uzorci su izolirani centrifugiranjem uz pomoć podne centrifuge. Potom su dobiveni produkti isprani tri puta s ultračistom vodom i jedan put s etanolom. Kao i u prethodnoj sintezi prije ispiranja napravljen test srebrovim nitratom kao dokaz da nema prisutnih klorida. Nakon ispiranja uzorci su sušeni u vakuum sušioniku pri 60 °C preko noći i spremljeni u eksikator.

Tablica 2. *Eksperimentalni uvjeti priprave uzoraka magnetita*

Uzorak	1 M $FeCl_3$ (ml)	0,1 M $FeCl_2$ (g)	25 % -tni NH_3 (ml)	Eterično ulje lavande (μl)	H_2O (ml)
4	8	0,7952	5,4	/	~32
5	8	0,7952	5,4	100	~32

3.3 Priprema eteričnih ulja

Eterična ulja biljnih materijala brnistre (lat. *Spartium junceum*) i njemačke kamilice (lat. *Chamomilla recutita*) dobiveni su metodom hidrodestilacije uz pomoć Clevenger aparature.

3.3.1 Hidrodestilacija eteričnog ulja kamilice

Korišteni reagensi:

- Biljni materijal kamilice (lat. *Chamomilla recutita*)
- Ultračista voda
- Bezvodni natrijev sulfat (Na_2SO_4), p.a. *Gram mol d.o.o, Hrvatska*

Korištena aparatura:

- Modificirana aparatura po Clevengeru
- Povratno hladilo
- Okrugla tikvica
- Kuhalo

Eterično ulje kamilice dobiveno je hidrodestilacijom uz pomoć Clevenger aparature, prikazane na Slika 7. Biljni materijal, mase 150 g, prethodno mljevenih cvjetova kamilice stavi se u okruglu tikvicu i prekrije vodom. U središnji dio aparature doda se trap koji sadrži 1 ml pentana i 1 ml dietil-etera, a služi za ekstrakciju hlapljivih spojeva kako bi se smanjili mogući gubici. Proces hidrodestilacije traje 2,5 sata i pri tome se uzorak lagano zagrijava pri temperaturi malo višoj od temperature vrenja otapala kako bi se isparili mogući zaostaci trapa. Zatim se eterično ulje osuši na bezvodnom natrijevom sulfatu te pohrani na tamno i hladno mjesto.

Slika 7. *Aparatura za hidrodestilaciju eteričnog ulja kamilice*

3.3.2 Hidrodestilacija eteričnog ulja brnistre

Korišteni reagensi:

- Biljni materijal brnistre (lat. *Spartium junceum*)
- Destilirana voda
- Bezvodni natrijev sulfat (Na_2SO_4), p.a. *Gram mol d.o.o, Hrvatska*

Korištena aparatura:

- Modificirana aparatura po Clevengeru
- Povratno hladilo
- Okrugla tikvica
- Kuhalo

Eterično ulje brnistre dobiveno je hidrodestilacijom uz pomoć Clevenger aparature prikazane na Slika 8. U okruglu tikvicu dodaju se prethodno osušeni cvjetovi brnistre mase 80 g. Biljni materijal se prekrije vodom, a u središnji dio se doda trap koji sadrži pentan i dietil-eter u

omjeru 1:1. Aparatura se poveže na izvor topline te se biljni materijal hidrodestilira 2,5 sata na temperaturi malo višoj od temperature vrenja otapala. Dobiveni produkt se osuši na bezvodnom natrijevom sulfatu, prebaci u suhu bočicu te pohrani na tamno i hladno mjesto.

Slika 8. *Aparatura za hidrodestilaciju eteričnog ulja brnistre*

3.4 Analiza uzoraka

Dobiveni uzorci prethodno opisanim sintezama analizirani su FTIR metodom. Prvo se snimi pozadinski spektar koji ne sadrži analizirani uzorak već čisti kalijev bromid (KBr). Prije upotrebe kalijev bromid se mora osušiti u sušioniku i držati u eksikatoru kako ne bi sakupio vlagu iz zraka. Približno 200 mg KBr se pomoću preše pod tlakom oblikuje u pastilu koja se stavi u nosač koji se postavi u spektrofotometar. Pozadinski spektar pripremljene pastile od čistog KBr-a pokazuje uglavnom IR vrpce koje odgovaraju apsorpciji vode i ugljikovog dioksida. Zatim se pripremi pastila s uzorkom na način da se KBr usitni u tarioniku, a potom se doda vrlo mala količina uzorka te se ravnomjerno izmiješa. Prije pripreme svake sljedeće

pastile potrebno je temeljito očistiti sav korišten pribor budući da je spektrofotometar osjetljiv na prisustvo vrlo male količine nečistoća. Na Slika 9. je prikazan uređaj koji je korišten za analizu uzorka.

Slika 9. *FTIR uređaj korišten za analizu uzoraka*

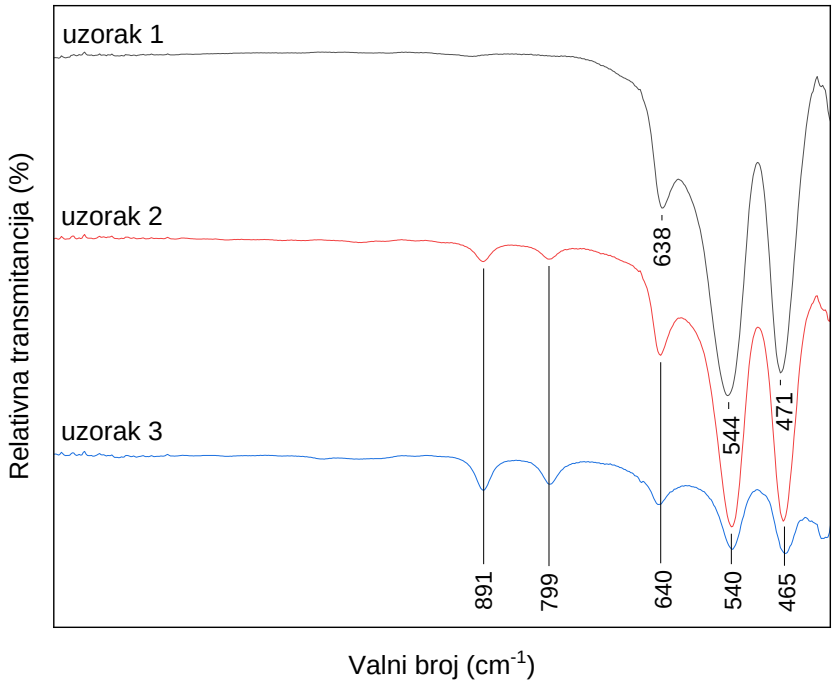
4. REZULTATI I RASPRAVA

IR spektri čestica željezovih oksida dobivenih mikrovalnom sintezom uz dodatak eteričnog ulja brnistre i kamilice prikazani su na Slika 10.

Uzorak 1 – referentni uzorak

Uzorak 2 – uzorak s dodatkom eteričnog ulja brnistre

Uzorak 3 – uzorak s dodatkom eteričnog ulja kamilice



Slika 10. *FTIR spektri uzoraka 1, 2 i 3*

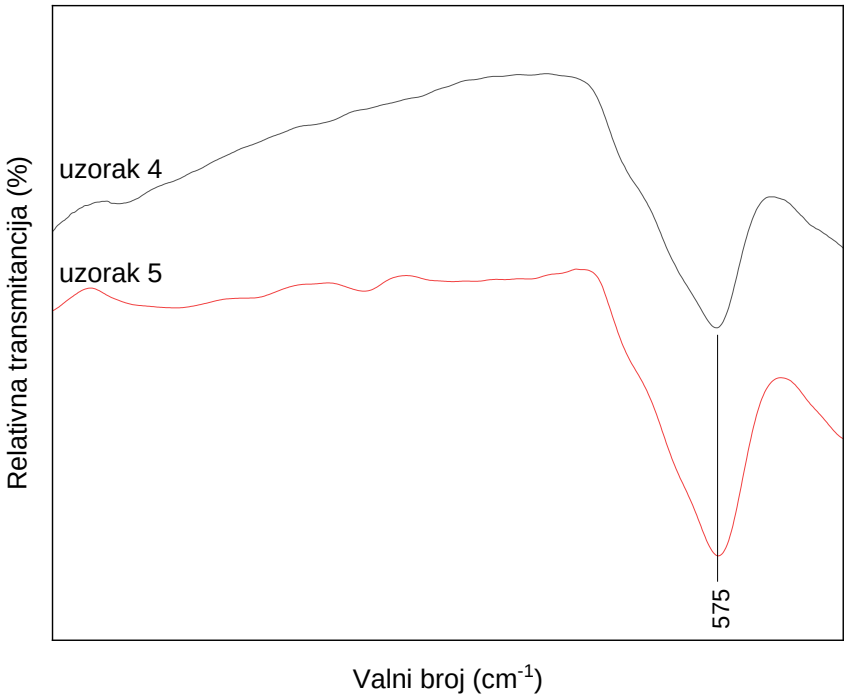
IR vrpce pri 430 cm^{-1} i 530 cm^{-1} karakteristične su za hematit (α-Fe_2O_3) i posljedica su vibracija Fe-O veze. Budući da veličina i oblik čestica značajno utječu na intenzitet i odmak IR vrpca, kod uzorka 1, 2 i 3 vide se IR vrpce pri 465 cm^{-1}, odnosno 471 cm^{-1} koja se mogu pripisati istezanju Fe-O veze hematita. Istezanja pri 640 cm^{-1} također se mogu pripisati istezanju Fe-O veze hematita. IR spektri svih uzoraka pripravljenih iz vodenih otopina željezovog(III) klorida mikrovalnom sintezom pri 200 °C u vremenu od 20 minuta pokazuju da je nastao hematit. Također je vidljivo iz IR spektara da uzorak 1, koji je bez dodatka eteričnih ulja prilikom sinteze, sadrži samo čestice hematita. Uzorci 2 i 3 pokazuju još dvije

dodatne IR vrpce pri 891 cm^{-1} i 799 cm^{-1} koje se mogu pripisati karakterističnim IR apsorpcijskim vrpcama getita (Fe-OH savijanje u ravnini ðOH i Fe-OH savijanje izvan ravnine ðOH). IR spektar uzorka 2, kojemu je u reakcijsku smjesu dodano eterično ulje brnistre i IR spektar uzorka 3, kojemu je u reakcijsku smjesu dodano eterično ulje lavande jasno pokazuju da je pri istim eksperimentalnim uvjetima nastala smjesa getita i hematita.

IR spektri čestica željezovih oksida dobivenih mikrovalnom sintezom uz dodatak eteričnog ulja lavande prikazani su na Slika 11.

Uzorak 4 – referentni uzorak

Uzorak 5 – uzorak s dodatkom eteričnog ulja lavande



Slika 11. *FTIR spektri uzoraka 5 i 6*

IR spektri uzoraka 4 i 5 pokazuju IR vrpce pri 580 cm^{-1}, odnosno 560 cm^{-1} koje su karakteristične za vibracije Fe-O veze magnetita. Dobiveni spektri pokazuju da mikrovalnom hidrotermičkom sintezom iz Fe(II) i Fe(III) otopina soli u omjeru 1:2 pri temperaturi od 200 °C, u vremenu od 10 minuta nastaju čestice magnetita te da dodatak eteričnog ulja lavande u reakcijsku smjesu nema utjecaj na sastav nastalog produkta.

5. ZAKLJUČAK

Eksperimentalnim radom utvrđeno je:

- Eterična ulja kamilice i brnistre utječu na mikrovalnu sintezu čestica hematita. Dodatkom spomenutih ulja u reakcijsku smjesu vodene otopine željezovog(III) klorida u lužnatom mediju, pri temperaturi od 200 °C i u vremenu od 20 minuta osim čestica hematita nastaju i čestice getita, dok pri istim eksperimentalnim uvjetima bez dodatka spomenutih ulja nastaju samo čestice hematita.
- Mikrovalnom sintezom pri temperaturi od 200 °C, u vremenu od 10 minuta dodatkom kao i bez dodatka eteričnog ulja lavande u reakcijsku smjesu vodene otopine željezovog(III) klorida i otopine željezovog(II) klorida u omjeru 1:2, pri pH 9, nastaju čestice magnetita.

BIBLIOGRAFIJA

1. Schwertmann, U.; Cornell, R. M., *Iron Oxides in the Laboratory: Preparation and Characterization*. Wiley VCH2000; p 204.
2. Bakoška, I. Superparamagnetske nanočestice, magnetska svojstva i primjena, završni rad, Sveučilište Josipa Jurja Strossmayera u Osijeku, Odjel za fiziku, Osijek, 2018.
3. Teja, A. S.; Koh, P.-Y., Synthesis, properties, and applications of magnetic iron oxide nanoparticles. *Progress in Crystal Growth and Characterization of Materials* **2009,** *55*, 22-45.
4. Lam, U. T.; Mammucari, R.; Suzuki, K.; Foster, N. R., Processing of Iron Oxide Nanoparticles by Supercritical Fluids. *Industrial & Engineering Chemistry Research* **2008,** *47*, 599-614.
5. Žic, M. Taloženje čestica željezovih oksida iz koncentriranih vodenih otopina soli $FeCl_3$ i njihova mikrostrukturna svojstva, doktorska disertacija, Sveučilište u Zagrebu, Prirodoslovno-matematički fakultet, Zagreb, 2011.
6. Lovrić, I. Aromatični profil brnistre, diplomski rad, Sveučilište u Splitu, Kemijsko-tehnološki fakultet, Split, 2017.
7. Singh, O.; Khanam, Z.; Misra, N.; Srivastava, M. K., Chamomile (Matricaria chamomilla L.): An overview. *Pharmacognosy reviews* **2011,** *5*, 82-95.
8. Lončar, M. Suvremena proizvodnja kamilice (Matricaria chamomilla L.), diplomski rad, Sveučilište Josipa Jurja Strossmayera u Osijeku, Fakultet agrobiotehničkih znanosti, Osijek, 2017.
9. Hritcu, L.; Cioanca, O.; Hancianu, M., Effects of lavender oil inhalation on improving scopolamine-induced spatial memory impairment in laboratory rats. *Phytomedicine* **2012,** *19*, 529-34.
10. Mohapatra, M.; Anand, S., Synthesis and applications of nano-structured iron oxides or hidroxides - A review. *International Journal of Engineering, Science and Technology* **2010,** *2*, 127-146.
11. Wu, W.; He, Q.; Jiang, C., Magnetic iron oxide nanoparticles: synthesis and surface functionalization strategies. *Nanoscale Research Letters* **2008,** *3*, 397-415.
12. Bilecka, I.; Niederberger, M., Microwave chemistry for inorganic nanomaterials synthesis. *Nanoscale* **2010,** *2*, 1358-1374.

13. Schwertmann, U.; Cornell, R. M., *The iron oxides: structure, properties, reactions, occurrence, and uses*. VCH: Weinheim; New York, 2003.
14. Lu, A.-H.; Salabas, E. L.; Schüth, F., Magnetic Nanoparticles: Synthesis, Protection, Functionalization, and Application. *Angewandte Chemie International Edition* **2007,** *46*, 1222-1244.
15. Faraji, M.; Yamini, Y.; Rezaee, M., Magnetic nanoparticles: synthesis, stabilization, functionalization, characterization, and applications. *Journal of the Iranian Chemical Society* **2010,** *7*, 1-37.
16. Stuart, B. H., Infrared Spectroscopy: Fundamentals and Applications. In *Analytical Techniques in the Sciences* John Wiley & Sons, Ltd2004.
17. Opačak, I. Ovisnost nano/mikrostrukturnih svojstava željezovih oksida o uvjetima kemijske sinteze, doktorska disertacija, Sveučilište u Zagrebu, Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije, Zagreb, 2015.

Popis slika

Slika 1. *Struktura hematita (Izvor:U.Schwertmann, R.M.Cornell, Iron Oxides in the Laboratory, 2000)* 3

Slika 2. *Struktura getita (Izvor:U.Schwertmann, R.M.Cornell, Iron Oxides in the Laboratory, 2000)*..... 4

Slika 3. *Struktura magnetita (Izvor:U.Schwertmann, R.M.Cornell, Iron Oxides in the Laboratory,2000)* 4

Slika 4. *Razgradnja matricina do kamazulena u kiselom mediju (izvor: O. Singh, Z.Khanam, N.Misra, M.K.Srivastava, Matricaria chamomilla L.:An overview, 2011)*..... 6

Slika 5. *Unutrašnjost mikrovalnog reaktora*..... 9

Slika 6. *Mikrovalni program za sintezu čestica hematita*..... 12

Slika 7. *Aparatura za hidrodestilaciju eteričnog ulja kamilice*..... 15

Slika 8. *Aparatura za hidrodestilaciju eteričnog ulja brnistre*..... 16

Slika 9. *FTIR uređaj korišten za analizu uzoraka* 17

Slika 10. *FTIR spektri uzoraka 1, 2 i 3*..... 18

Slika 11. *FTIR spektri uzoraka 5 i 6*..... 19

Popis tablica

Tablica 1. *Eksperimentalni uvjeti priprave uzoraka hematita* 12

Tablica 2. *Eksperimentalni uvjeti priprave uzoraka magnetita*..... 13