

# Utjecaj surfaktanata na sintezu čestica željezovih oksida mikrovalnom hidrotermičkom metodom u lužnatim uvjetima

---

Ramljak, Josipa

Undergraduate thesis / Završni rad

2020

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:166:814992>

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

Download date / Datum preuzimanja: **2024-07-23**

Repository / Repozitorij:

[Repository of Faculty of Science](#)



Sveučilište u Splitu  
Prirodoslovno-matematički fakultet  
Odjel za kemiju

Josipa Ramljak

**UTJECAJ SURFAKTANATA NA  
SINTEZU ČESTICA ŽELJEZOVIH  
OKSIDA MIKROVALNOM  
HIDROTERMIČKOM METODOM U  
LUŽNATIM UVJETIMA**

Završni rad

Split, 2020.

Sveučilište u Splitu  
Prirodoslovno-matematički fakultet  
Odjel za kemiju

Josipa Ramljak

**UTJECAJ SURFAKTANATA NA  
SINTEZU ČESTICA ŽELJEZOVIH  
OKSIDA MIKROVALNOM  
HIDROTERMIČKOM METODOM U  
LUŽNATIM UVJETIMA**

Završni rad

Split, 2020.

University of Split  
Faculty of Science  
Department of Chemistry

Josipa Ramljak

**THE INFLUENCE OF SURFACTANTS  
ON IRON OXIDE PARTICLE  
SYNTHESIS BY MICROWAVE  
HIDROTHERMIC METHOD IN  
ALKALINE MEDIUM**

Undergraduate thesis

Split, 2020.

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  
Prirodoslovno-matematički fakultet  
Odjel za kemiju  
Ruđera Boškovića 33, 21000 Split, Hrvatska

Završni rad

### UTJECAJ SURFAKTANATA NA SINTEZU ČESTICA ŽELJEZOVIH OKSIDA MIKROVALNOM HIDROTERMIČKOM METODOM U LUŽNATIM UVJETIMA

Josipa Ramljak

Čestice željezovih oksida u posljednje vrijeme privlače sve veću pozornost u raznim istraživanjima. Njihova upotreba je sve češća u područjima biotehnologije, medicine i industrije. Čestice željezovih oksida mogu se sintetizirati na razne načine, a mikrovalna hidrotermička metoda pruža najbolji način za kontrolu najvažnijih parametara prilikom sinteze. U svrhu različitih primjena čestica željezovih oksida, čestice se mogu stabilizirati različitim površinski aktivnim tvarima (surfaktantima), za vrijeme sinteze ili nakon sinteze. Uporaba surfaktanata za vrijeme sinteze čestica utječe na tijek i kinetiku sinteze te svojstva nastalih čestica. Uporaba surfaktanata nakon sinteze ima ulogu u zaštiti čestica, primjerice od fagocitnih receptora prilikom primjena u medicini i biotehnologiji (biokompatibilnost). U ovom radu istraživana je utjecaj različitih surfaktanata na tijek sinteze, odnosno na krajnji produkt sinteze.

**Ključne riječi:** čestice željezovih oksida, surfaktant, mikrovalna sinteza

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

**Rad sadrži:** 28 stranica, 5 grafičkih prikaza, 1 tablicu i 16 literaturnih navoda. Izvornik je na hrvatskom jeziku.

**Mentor:** Dr. sc. Ivana Mitar, docent

**Ocjenjivači:** Dr. sc. Ivana Mitar, docent

Dr. sc. Ivica Ljubenković, izvanredni profesor

Dr. sc. Perica Bošković, docent

Rad prihvaćen: 21. rujna 2020.

## Basic documentation card

University of Split  
Faculty of Science  
Department of Chemistry  
Ruđera Boškovića 33, 21000 Split, Croatia

B. Sc. Thesis

### THE INFLUENCE OF SURFACTANTS ON IRON OXIDE PARTICLE SYNTHESIS BY MICROWAVE HIDROTHERMIC METHOD IN ALKALINE MEDIUM

Josipa Ramljak

Iron oxide particles have recently attracted attention in various fields of research. They are being used more and more in areas of biotechnology, medicine and industry. Iron oxide nanoparticles can be synthesized in many ways, but the hydrothermal microwave method offers the best way to control the most critical parameters during synthesis. For the different applications of iron oxide particles, they can be stabilized with different surface active substances (surfactants). Surfactants influence both the kinetics of the synthesis routes and the properties of the products. The surface-active substances used also have a protective role of the particles, e.g. against phagocyte receptors in a cell in medicine and biotechnology. In this thesis, the influence of different surface-active substances on the synthesis route or the final product was investigated.

**Keywords:** iron oxide particles, surfactants, microwave synthesis

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

**Thesis consists of:** 28 pages, 5 figures, 1 table and 16 references, original in: Croatian

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

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

Ivica Ljubenkov, Ph.D. *Associate Professor*

Perica Bošković, Ph.D. *Assistant Professor*

Thesis accepted: September 21<sup>st</sup>, 2020.

# SADRŽAJ

1. Uvod .....	1
2. Razrada teme .....	2
2.1. Željezovi oksidi.....	2
2.1.1. Karakteristike najvažnijih željezovih oksida.....	2
2.1.2. Nanočestice željezovih oksida.....	3
2.2. Metode sinteze .....	4
2.2.1. Mikrovalna hidrotermička metoda .....	5
2.2.2. Mikrovalni reaktori.....	6
2.2.3. Teorija mikrovalnog zračenja.....	8
2.3. Instrumentalne metode karakterizacije .....	9
2.3.1. Infracrvena spektroskopija .....	9
2.3.2. Infracrvena spektroskopija s Fourierovom transformacijom.....	10
2.3.3. Primjena spektroskopije pri karakterizaciji željezovih oksida .....	10
2.4. Stabilizacija čestica željezovih oksida .....	11
3. Eksperimentalni dio.....	13
3.1. Oprema i reagensi .....	13
3.2. Priprema uzoraka .....	14
3.3. Analiza uzoraka.....	15
4. Rezultati i rasprava.....	16
5. Zaključak .....	18
6. Bibliografija.....	19
Popis slika .....	21
Popis tablica .....	21



# 1. UVOD

Posljednjih godina čestice željezovih oksida privukle su veliku pozornost u mnogim istraživanjima, ponajviše zbog posebnih svojstava koja im omogućuju brojne primjene. Koriste se u medicini kao kontrastna sredstva u magnetskoj rezonanci (MRI), za popravak tkiva, kao prenosioci lijekova do ciljanih tkiva te u terapiji liječenja tumora. Zbog magnetskih svojstava mogu se koristiti za uništavanje tumorskih stanica u organizmu, posebno čestice magnetita i maghemita. Za takve primjene magnetske čestice željezovih oksida trebaju se stabilizirati slojem biopolimera te njihova veličina treba biti u nanopodručju kako bi mogle prolaziti kroz stanične membrane i bile kompatibilne biološkom okruženju (biokompatibilnost). Magnetske nanočestice stabilizirane slojem polimera na svojoj površini koriste se u medicini i biotehnologiji [1]. U tu svrhu istražuju se različiti surfaktanti kako bi poboljšali kemijsku stabilnost nanočestica, njihova magnetska svojstva, ali i uspješno manipulirali veličinom i oblikom nastalih čestica. Sva svojstva čestica željezovih oksida koja ih čine pogodnima za korištenje, poput veličine, oblika i površine ovise prvenstveno o metodi sinteze. Odabirom prave metode i kontrolom parametara metode, kao što su vrijeme, temperatura, koncentracija i vrsta prekursora sinteze i surfaktanta, mogu postići željena svojstva nastalih čestica.

U ovom radu provedena je sinteza čestica željezovog oksida iz vodenih otopina željezovih(III) iona u lužnatom mediju mikrovalnom metodom. Ispitan je utjecaj različitih surfaktanata na kinetiku sinteze uz konstantnu koncentraciju željezovog(III) klorida i natrijevog hidroksida te kontrolirane reakcijske uvjete temperature i vremena sinteze.

## 2. RAZRADA TEME

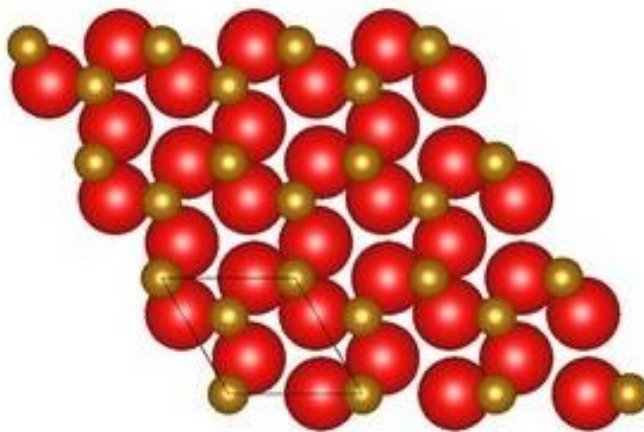
### 2.1. Željezovi oksidi

Željezovi oksidi [2] su kemijski spojevi široko rasprostranjeni u našem okruženju, u atmosferi, biosferi, hidrosferi i litosferi. Mogu se naći u stijenama, zemljištima i sedimentima. Do danas je poznato ukupno 16 željezovih oksida. Najvažniji su hematit, getit, magnetit i maghemit. U prirodi su zastupljeni i akaganeit, lepidokrokrit, vistit i schwertmannit [3].

#### 2.1.1. Karakteristike najvažnijih željezovih oksida

Željezovi oksidi po kemijskom sastavu mogu biti oksidi, hidroksidi ili oksihidroksidi, dakle sastavljeni su od Fe sa O i/ili OH. U većini spojeva željezo je u trovalentnom stanju, dok FeO, Fe(OH)<sub>2</sub> i Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> sadrže dvovalentno željezo. Razni oksidi se razlikuju po načinu na koji su osnovne građevne jedinice Fe(O,OH)<sub>6</sub> ili Fe(O)<sub>4</sub> raspoređene u prostoru. U nekim slučajevima, male količine aniona (Cl<sup>-</sup>, SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>, CO<sub>3</sub><sup>2-</sup>) mogu također sudjelovati u strukturi. Glavna građevna jedinica kod Fe(III) oksida je oktaedar, unutar kojeg je svaki atom željeza okružen sa ili 6 kisikovih atoma ili sa i ionima kisika i hidroksida. Kisikovi i hidroksidni ioni stvaraju slojeve koji su ili heksagonski pakirani, kao što je to u getitu i hematitu, ili kubično, kao u maghemitu i lepidokrokritu. Željezov(III) ion u oktaedru može se djelomično zamijeniti drugim metalnim kationom slične veličine, kao što su pr. Al<sup>3+</sup>, Cr<sup>3+</sup>, Mn<sup>3+</sup> i V<sup>3+</sup>, ali bez promjene strukture, što se naziva izomorfna supstitucija.

Hematit, α-Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, je najstariji poznati mineral željezovih oksida, najstabilniji i najrasprostranjeniji od svih. Ako je fini prah, krvavo crvene je boje (grčki *haima* = krv), odakle potječe i njegovo ime. Veći kristali hematita su crne ili sjajno sive boje. Struktura hematita temelji se na heksagonskom pakiranju kisikovih aniona, s dvije trećine oktaedarskih šupljina popunjenih Fe<sup>3+</sup> kationima, kao što je prikazano na slici 1. Oblik i veličina kristala hematita određuju njegova fizikalna svojstva, a time i njegovu primjenu. Može se sintetizirati na više načina, najčešće hidrolizom kiselih otopina Fe(III) ili transformacijom iz ferihidrita, Fe<sub>5</sub>HO<sub>8</sub> × 4H<sub>2</sub>O, u vodenom mediju [2].



Slika 1. Struktura hematita (izvor: Parkinson, G. (2016) Iron oxide surfaces)

Getit,  $\alpha$ -FeOOH, je jedan od najstabilnijih željezovih oksida pri sobnoj temperaturi te često prvi oksid koji nastaje pri sintezama. Dobio je ime po njemačkom književniku Johannu Wolfgangu von Goetheu, koji ga je rado koristio kao prirodni pigment u svojim umjetničkim djelima. Prah getita je žute boje, a veći kristali su tamno smeđi ili crni. U industriji se koristi kao važan pigment. Može se sintetizirati iz Fe(II) ili Fe(III) soli, u širokom pH rasponu [2].

Magnetit,  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ , je crni mineral u kojem željezovi atomi imaju dva oksidacijska stanja, +2 i +3, zbog čega nije stabilan pri atmosferskom tlaku. Važan je kao izvor željeza. Zajedno sa titanomagnetitom određuje magnetska svojstva stijena, što je objekt proučavanja paleomagnetizma. Kristali magnetita u stijenama jako sporo oksidiraju pa im ne treba zaštita od oksidacije. Međutim, sintetski kristali, koji su puno manji od onih u stijenama, mogu oksidirati za vrijeme sinteze ili kasnije [2].

Maghemit,  $\gamma$ - $\text{Fe}_2\text{O}_3$ , je crveno-smeđi mineral u kojem su svi željezovi kationi u trovalentnom stanju, dakle može se smatrati oksidiranim magnetitom.

Nanočestice maghemita i magnetita koriste se u biomedicini, zbog svojih magnetskih svojstava, a pravilnom sintezom mogu biti biokompatibilne i potpuno netoksične [2].

### 2.1.2. Nanočestice željezovih oksida

Nanočestice željezovih oksida imaju jedinstvena biokemijska i magnetska svojstva zbog čega su dobri kandidati za korištenje u tehničkim i biomedicinskim svrhama. Općenito, kod nanočestica zbog smanjene veličine čestica, povećava se omjer broja atoma na površini i onih u volumenu pa su nanočestice mnogo djelotvornije i reaktivnije.

Kada su čestice željezovih oksida vrlo male, dobivaju svojstvo superparamagnetičnosti, zbog čega se nazivaju SPION (engl. *superparamagnetic iron oxide nanoparticle*). To znači da primjenom vanjskog magnetskog polja pokazuju magnetska svojstva, a kad se ukloni vanjsko polje, njihova magnetska svojstva se poništavaju. Za biomedicinske primjene preferiraju se takve superparamagnetične čestice jer neće pokazivati magnetska svojstva dok se ne primjeni vanjsko magnetsko polje te na taj način primjenom vanjskog magnetskog polja mogu biti nosači lijekova do oboljelih tkiva gdje se lijekovi kontrolirano otpuštaju. Također, primjenom vanjskog magnetskog polja čestice željezovih oksida mogu poslužiti i kao terapijsko sredstvo za uništavanje stanica raka (hipertermija), pregrijavajući oboljela tkiva zahvaćena tumorom [4]. Na taj način zdrava tkiva štite se od posljedica lijekova ili zračenja.

Nanočestice željezovih oksida pokazuju i hidrofobna svojstva pa mogu ostvarivati površinske interakcije s drugim tvarima. Nanočestice mogu stupiti u interakciju međusobno i tako stvarati aglomerate. One imaju tendenciju aglomeracije kako bi smanjile svoju površinsku napetost. Ako je dovoljan broj čestica u aglomeratu, stvara se malo magnetsko polje oko nanočestica, koje privlači druge nanočestice u otopini i aglomeracija se nastavlja. Dodatak površinski aktivnih tvari, surfaktanata, uspješno rješava aglomeraciju čestica.

Osim brojnih primjena u medicini, nanočestice se još koriste i kao senzori, katalizatori, kontrastno sredstvo u magnetskom oslikavanju, za uklanjanje nepoželjnih (toksičnih) elemenata te za pročišćavanje voda i plinova, proizvodnju abraziva i sredstva za poliranje.

## **2.2. Metode sinteze**

Kemijska sinteza željezovih oksida podrazumijeva precipitaciju nanočestica iz otopina ili transformaciju u čvrstom stanju [5]. Cilj sinteze je dobiti monodisperzne čestice, odnosno čestice sa jednakom raspodjelom veličine. Monodisperzne čestice se najčešće dobivaju precipitacijom iz otopina koja uključuje dva procesa, nukleaciju i rast čestica. Dodavanjem taložnog reagensa u otopinu željezovih soli dolazi do kemijske reakcije, otopina postaje prezasićena i dolazi do stvaranja nukleusa [5]. Nukleacija prestaje nakon kratkog vremena i započinje rast nukleusa te se uspostavlja ravnoteža. Ako prevladava nukleacija, talog će sadržavati mnogo malih čestica. Ako prevladava rast, talog će sadržavati manje velikih čestica. Kada je relativno prezasićenje veliko, glavni mehanizam taloženja je nukleacija pa

nastaje mnogo malih čestica dok pri manjem relativnom prezasićenju, prevladavati će rast čestica pri čemu nastaju veliki kristali. Relativno prezasićenje može se smanjiti povišenjem temperature, uporabom razrijeđenih otopina, polaganim dodavanjem taložnog reagensa uz dobro miješanje, usklađivanjem pH i tako potaknuti stvaranje velikih kristala [6].

Za sintezu željezovih oksida u laboratoriju se najčešće koristi jedna od željezovih(III) soli:  $\text{FeCl}_3$ ,  $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$  ili  $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ . Parametri koji utječu na nastajanje željezovih oksida su pH otopine, temperatura, koncentracija  $\text{Fe}^{3+}$  iona, vrsta aniona i dodatak površinski aktivnih tvari. Da bi nastale čestice željenih karakteristika, potrebno je odabrati najbolju metodu kojom se mogu kontrolirati svi parametri. Samim time, odabir metode sinteze određuje i primjenu dobivenih čestica [5].

Kemijske metode koje se uobičajeno koriste za sintezu čestica željezovih oksida su koprecipitacija, termički raspad, hidrotermičke metode, mikroemulzijska tehnika i sol-gel metoda.

### **2.2.1. Mikrovalna hidrotermička metoda**

Među spomenutim metodama, veliki interes je usmjeren na hidrotermičku metodu sinteze [7], koja je brža od ostalih te ekološki najprihvatljivija. Metoda uključuje reakcije u vodenim otopinama pri visokim temperaturama ( $>100\text{ }^\circ\text{C}$ ). Reakcijska smjesa se zagrijava do određene temperature, a tijekom grijanja dolazi do procesa nukleacije i rasta kristala. Nakon toga, reakcijska smjesa se hladi do sobne temperature. Kontroliranjem uvjeta sinteze izravno se utječe na oblik i veličinu čestica kristala kao i na njihova specifična svojstva. Korištenjem mikrovalnog zračenja za zagrijavanje otopine [8], dodatno se skraćuje vrijeme nastanka kristala. Također, nastaje i veća količina čestica, u usporedbi s konvencionalnim načinom zagrijavanja. Kod sinteza koje se provode pomoću konvencionalnog zagrijavanja koristi se vanjski izvor topline primjerice kupelji ili peći. Takva zagrijavanja nisu brza ni dovoljno učinkovita jer ovise o termičkoj provodljivosti različitih materijala. Često je temperatura reakcijske posude veća od temperature reakcijske smjese. Mikrovalno zračenje, s druge strane, stvara učinkovito zagrijavanje reakcijske smjese bez zagrijavanja posude pa se time omogućava homogena nukleacija, odnosno kraće vrijeme nastanka kristala. Također, zbog jednolikog zagrijavanja gubitci energije su neznatni.

U posljednjim desetljećima, velik broj kemijskih sinteza provode se pomoću mikrovalova kao izvor energije. U početku, mikrovalna tehnika se najviše primjenjivala u organskoj

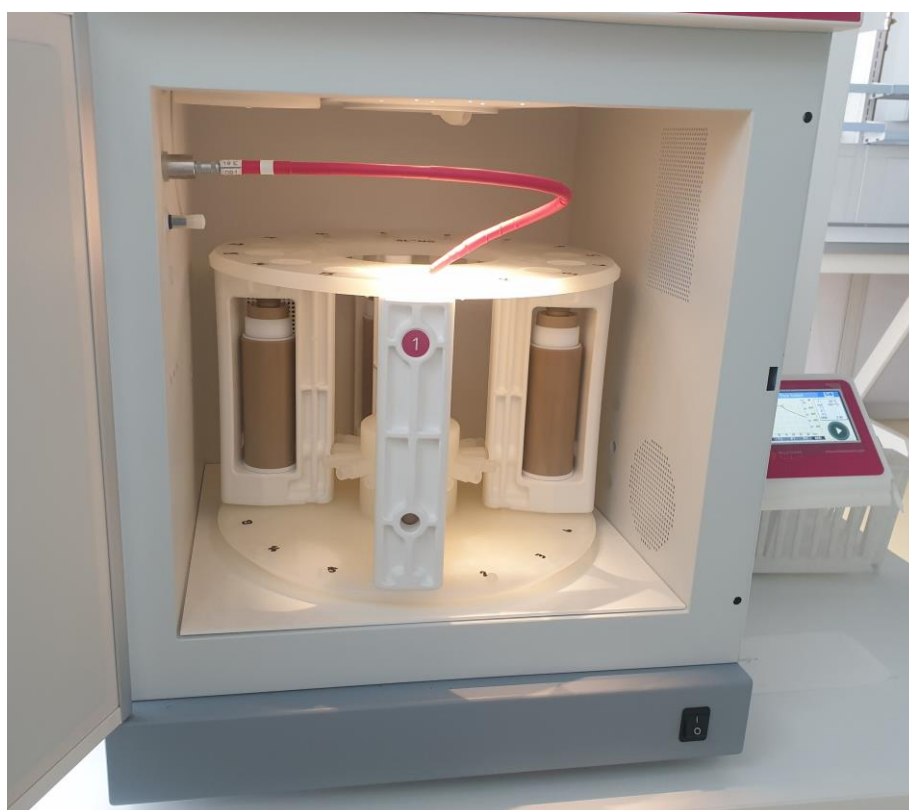
kemiji, ali s vremenom i razvojem modernih mikrovalnih reaktora, počela se primjenjivati i za anorganske sinteze. U zadnjih nekoliko godina vrlo se uspješno primjenjuje i za sintezu polimera, nanomaterijala te u raznim biokemijskim procesima. Gotovo svi materijali mogu se sintetizirati na ovaj način, metalni oksidi, sulfidi, fosfati i halidi. Mikrovalna tehnika također smanjuje broj nusprodukata te daje veću čistoću izoliranih produkata, a time se povećava iskorištenje kemijskih reakcija.

### **2.2.2. Mikrovalni reaktori**

Iako su prvi radovi na mikrovalnoj organskoj sintezi provedeni na kućnim mikrovalnim pećnicama, danas se koriste moderni mikrovalni reaktori. Za kućne mikrovalne pećnice nisu bili precizno određeni eksperimentalni parametri, kao što su snaga zračenja, reakcijska temperatura i tlak. Ujedno, prilikom korištenja organskih otapala postojao je veliki rizik od zapaljenja ili eksplozije. Takvi eksperimenti nisu bili u dovoljnoj mjeri sigurni. S druge strane, moderni komercijalno dostupni mikrovalni reaktori za kemijske sinteze omogućavaju odličnu kontrolu reakcijskih parametara, kao što su temperatura, vrijeme i snaga mikrovalova te se odabirom programa vrlo jednostavno kontroliraju zadani parametri sinteze. Također, kod nekih mikrovalnih reaktora, omogućeno je i miješanje reakcijske smjese. Korištenjem ovakvih reaktora povećala se razina sigurnosti provođenja kemijskih eksperimenata [9]. Slike 2. i 3. prikazuju primjer modernog mikrovalnog reaktora koji je korišten pri izradi ovog završnog rada.



Slika 2. Mikrovalna peč



Slika 3. Unutrašnjost mikrovalne peći

### 2.2.3. Teorija mikrovalnog zračenja

Mikrovalno zračenje je elektromagnetsko zračenje u području frekvencija od 0,3 do 300 GHz, što odgovara valnim duljinama od 1 mm do 1 m [10]. Veliki dio mikrovalnog spektra se koristi u telekomunikaciji i mobilnoj tehnologiji pa kućne mikrovalne pećnice i komercijalno dostupni mikrovalni reaktori rade na frekvenciji od 2,45 GHz, odnosno valnoj duljini od 12,25 cm. Ta frekvencija je odabrana kako ne bi došlo do interferencija sa telekomunikacijama i mobilnim telefonima [9]. Temelj mikrovalne kemije je sposobnost tvari da apsorbira mikrovalnu energiju i pretvori je u toplinu. Da bi određeni materijal imao sposobnost apsorpcije mikrovalnog zračenja, mora imati dobra dielektrična svojstva. Dva parametra definiraju dielektrična svojstva tvari. To su dielektrična konstanta, koja označava sposobnost tvari da se polarizira djelovanjem mikrovalnog zračenja te dielektrični gubitak, odnosno gubitci energije koji se pretvaraju u toplinu. Omjer ova dva parametra određuje sposobnost tvari da pretvori energiju elektromagnetskog zračenja u toplinsku energiju [8].

Osnovni mehanizmi mikrovalnog zagrijavanja su: dipolna polarizacija i kondukcijski mehanizam [11].

Dipolna polarizacija je proces zagrijavanja polarnih molekula. Mikrovalno zračenje potiče rotaciju molekula, ali one ne slijede dovoljno dobro brze izmjene električnog polja. Dolazi do nasumičnog gibanja molekula pri čemu se elektromagnetsko zračenje rasipa u toplinsku energiju.

Kondukcijski mehanizam, odnosno ionska vodljivost događa se ako mikrovalno zračenje djeluje na slobodne ione. Pod utjecajem izmjeničnog električnog polja ioni osciliraju, čime uzrokuju pucanje i preraspodjelu međumolekulskih sila te se stvara toplina.

Budući da se kemijske reakcije većinom odvijaju u otopinama, veliku važnost u mikrovalnoj sintezi ima učinkovitost apsorpcije mikrovalnog zračenja otapala koje se upotrebljava. Otapala koja se najčešće koriste su voda, N,N-dimetilformamid (DMF) i diklormetan.



## 2.3. Instrumentalne metode karakterizacije

Najvažnije tehnike karakterizacije svojstava čestica željezovih oksida su: difrakcija rendgenskih zraka (engl. *X-ray powder diffraction*, XRD), pretražna elektronska mikroskopija (engl. *scanning electron microscope*, SEM), <sup>57</sup>Fe Mössbauerova spektroskopija i infracrvena spektroskopija s Fourierovom transformacijom (engl. *Fourier-transform infrared spectroscopy*, FTIR).

Uzorci sintetizirani u eksperimentalnom dijelu ovog završnog rada karakterizirani su infracrvenom spektroskopijom s Fourierovom transformacijom.

### 2.3.1. Infracrvena spektroskopija

Infracrvena spektroskopija [12] je tehnika koja ima veliki značaj u kemijskoj analizi jer omogućava karakterizaciju i identifikaciju kemijskih tvari. Budući da je energija infra crvenog (engl. *infrared*, IR) zračenja nedostatna za pobuđivanje elektronskih prijelaza unutar molekule, omogućava samo promjenu vibracijskog i rotacijskog stanja molekula pa se naziva i vibracijska spektroskopija. Molekule će apsorbirati upadno zračenje ako to zračenje odgovara energiji neke molekulske vibracije. Gotovo sve molekulske vrste, osim O<sub>2</sub>, N<sub>2</sub> i Cl<sub>2</sub> molekula, koje ne posjeduju dipolni moment, apsorbiraju infracrveno zračenje.

Infracrveno područje elektromagnetskog zračenja se može podijeliti na 3 glavne regije : daleko infracrveno područje (<400 cm<sup>-1</sup>), srednje IR (400-4000 cm<sup>-1</sup>) i blisko IR područje (4000-13 000 cm<sup>-1</sup>). Osnovne vibracije većine molekula su u srednjem IR području.

IR spektar prikazuje ovisnost apsorbancije (eng. *absorbance*, A) što predstavlja količinu apsorbiranog zračenja ili transmitancije (eng. *transmittance*, T), količine zračenja koja prođe kroz uzorak o valnom broju. Jedinstven je i karakterističan za pojedini uzorak na temelju kojeg je moguća identifikacija njegove strukture [13]. Identifikacija se temelji na usporedbi cijelog spektra s onim poznatog spoja, a u literaturi se mogu pronaći zbirke spektara kao i tablice karakterističnih apsorpcijskih vrpci za pojedine funkcionalne skupine spojeva.

### 2.3.2. Infracrvena spektroskopija s Fourierovom transformacijom

Infracrvena spektroskopija s Fourierovom transformacijom (FTIR) značajno poboljšava kvalitetu IR spektara. Uređaj koristi interferometar, koji omogućuje mjerenje svih frekvencija simultano. Interferometar ulaznu zraku raspršuje na dva dijela. Jedna se reflektira na statičnom zrcalu, a druga na pomičnom zrcalu. Ovisno o pomaku pomičnog zrcala, a zbog pozitivne odnosno negativne interferencije, u određenom trenutku samo jedna valna duljina prolazi kroz uzorak. Rezultirajući signal je interferogram, a da bi postao spektar koristi se Fourierova transformacija [13]. Primjenom interferometrijskih metoda na dobivene infracrvene spektre i matematičkom obradom interferograma brzim Fourierovim transformacijskim algoritmima razvijena je FTIR spektroskopska tehnika, a uređaj koji koristi takve algoritme naziva se infracrveni spektrofotometar s Fourierovim transformacijama. Prednosti FTIR instrumenata su: brzina, osjetljivost i jednostavnost pri radu. Instrument ima i mogućnost oduzimanja spektra otapala i nečistoća od osnovnog spektra te oduzimanja spektra vlage i CO<sub>2</sub> iz zraka, tzv. pozadinski spektar. Materijal koji se koristi kao nosač krutih uzoraka najčešće je KBr, a mogu se koristiti i drugi materijali koji ne apsorbiraju infracrveno zračenje, primjerice NaCl ili CaF<sub>2</sub>, ovisno o željenim valnim duljinama mjerenja.

### 2.3.3. Primjena spektroskopije pri karakterizaciji željezovih oksida

FTIR spektroskopija vrlo je korisna metoda karakterizacije čestica željezovih oksida. Također, pomoću ove tehnike mogu se dobiti informacije o morfologiji kristala, stupnju kristalnosti i metalnoj supstituciji budući da ova svojstva mijenjaju položaj apsorpcijskih IR vrpce. FTIR tehnika je korisna za identifikaciju funkcionalnih skupina vezanih za površinu željezovih oksida tijekom sinteze i/ili stabilizacije [14]. Nečistoće nastale tijekom pripreme uzorka također se mogu otkriti FTIR spektroskopijom [5].

Apsorpcijske vrpce željezovih oksida, hidroksida i oksihidroksida, uzrokovane su Fe-OH i Fe-O vibracijama. Površina čestica željezovih oksida prekrivena je hidroksidnim skupinama pa je za očekivati vrpce istezanja pri 3400-3700 cm<sup>-1</sup> pri čemu je često najintenzivna vrpca pri 3140 cm<sup>-1</sup>. Apsorpcijske vrpce pri 892 cm<sup>-1</sup> i 795 cm<sup>-1</sup> koje odgovaraju vibracijama savijanja veze Fe-OH daju informacije o kristalnosti te su karakteristične za getit. Simetrično istezanje veze Fe-O kod hematita rezultira apsorpcijom pri 630 cm<sup>-1</sup>, a asimetrično pri 397 cm<sup>-1</sup> [5]. Ostale karakteristične vrpce za hematit su pri: 478, 352, 574 i 620 cm<sup>-1</sup>, a udio supstitucije aluminijem uzrokuje pomak maksimuma tih

vrpci. Prve tri navedene vrpce se pomiču prema manjim valnim brojevima, a vrpca pri 620  $\text{cm}^{-1}$  pomiče se prema većim valnim brojevima [5].

## 2.4. Stabilizacija čestica željezovih oksida

Čestice željezovih oksida imaju tendenciju aglomeracije kako bi smanjile površinsku energiju. Kako bi se spriječila aglomeracija koriste se surfaktanti, odnosno površinski aktivne tvari, koji stabiliziraju čestice željezovih oksida. Stabilnost magnetskih koloidnih suspenzija je rezultat jednakih privlačnih i odbojnih sila. Djelovanjem na odbojne sile, a to su elektrostatske i steričke, može se postići stabilnost čestica [15].

Surfaktanti su prisutni u različitim aspektima života, na primjer u detergentima, emulgatorima, sredstvima za pjenjenje, kao i u antibioticima i herbicidima. Imaju sposobnost adsorpcije pa mogu utjecati na površinu objekta na kojem se nalaze. Kod sinteze čestica željezovih oksida utječu na njihovu veličinu i morfologiju, stabilnost i disperzivnost. Pažljivim izborom surfaktanta i uvjeta kemijske sinteze mogu se dobiti čestice željenih svojstava. Stabilizatori čestica željezovih oksida mogu biti [16]:

1. Organske tvari (polimeri)
2. Anorganske tvari
3. Plemeniti metali
4. Metalni oksidi ili sulfidi

Najveći interes je usmjeren na korištenje organskih materijala zbog njihovog širokog raspona svojstava. Dodatkom organskih tvari očuvaju se i magnetska svojstva željezovih oksida. Također, organski spojevi koji se vežu na nanočestice imaju funkcionalne skupine, npr. aldehidne, hidroksidne, karboksilne, amino, koje se mogu vezati na aktivne biosupstance, kao što su antitijela, proteini, DNA, enzimi i dr. Razni organski surfaktanti se koriste za namjenu stabilizacije tijekom ili nakon procesa sinteze, neki od njih su natrijev dodecil sulfat, cetiltrimetil amonijev bromid, alkil benzensulfonati, oktadeciltriklorsilan, i dugolančani tioli [7].

Važna skupina organskih surfaktanata su polimeri, a čestice željezovih oksida prevučene polimerima najčešće se koriste za primjene u biomedicini. Polimeri potpuno prikrivaju čestice te ih tako čine biokompatibilnima. Oni se adsorbiraju na površinu čestica u jednom ili dva sloja, uzrokuju steričko odbijanje među česticama te sprječavaju aglomeraciju.

Dijele na sintetske i prirodne. Najčešće korišteni sintetski polimeri su: PEG (polietilen glikol), PMMA (polimetil metakrilat), PEI (polietilenimin), PVA (polivinil alkohol) i PAA (poliakrilna kiselina) [7].

Prirodni polimeri koji se koriste za stabilizaciju čestica željezovih oksida su: škrob, kitozan, dekstran, želatina, celuloza i agar [7].

Cilj ovog rada je proučiti utjecaj određenih surfaktanata na sintezu čestica željezovih oksida hidrolizom željezovog(III) klorida pomoću mikrovalne hidrotermičke metode kontroliranih uvjeta temperature, vremena sinteze i pH. Odabrani surfaktanti su: cetiltrimetilamonijev bromid (CTAB), polietilen glikol (PEG), natrijev dodecil-sulfat (SDS) te N-gvanilurea sulfat (NGS).

Cetiltrimetilamonijev bromid, CTAB, kemijske formule  $C_{19}H_{42}BrN$ , je kationski, odnosno pozitivno nabijeni surfaktant. Kao i razni surfaktanti, CTAB u vodi formira micelle, a najčešće se koristi za izolaciju i pročišćavanje DNA molekule iz biljaka i drugih organizama.

Polietilen glikol, PEG, kemijske formule  $C_{2n}H_{4n+2}O_{n+1}$ , polimerni stabilizator koji nema neto naboj, odnosno pripada skupini neionskih surfaktanata. Topljiv je u vodi, što ga čini prikladnim za brojne primjene, od industrijske proizvodnje do medicine.

Natrijev dodecil-sulfat, SDS, kemijske formule  $CH_3(CH_2)_{11}SO_4Na$ , anionski je surfaktant, Za ovaj spoj se koristi i naziv natrijev lauril-sulfat. Često se nalazi u proizvodima za čišćenje i higijenu.

N-gvanilurea sulfat, NGS, kemijske formule  $C_4H_{14}N_8O_6S$ .

### 3. EKSPERIMENTALNI DIO

#### 3.1. Oprema i reagensi

Oprema korištena prilikom eksperimentalnog rada:

- pH metar, *Metrohm, 827, Njemačka*
- Analitička vaga, *Mettler-Toledo, AT 261 ( $\pm 0,1$  mg), Švicarska*
- Mikrovalna peć, *Milestone, Flexiwave, Italija*
- Centrifuga, *Heraeus, Biofuge primo R, SAD*
- Vakuum sušionik, *Thermo Scientific, SAD*
- FTIR spektroskop, *Shimadzu, 8400S, Japan*
- PTFE posude za grijanje u mikrovalnoj peći, *Milestone, Italija*
- Falcon epruvete, laboratorijske čaše, stakleni štapići, mikropipete, kapaljke

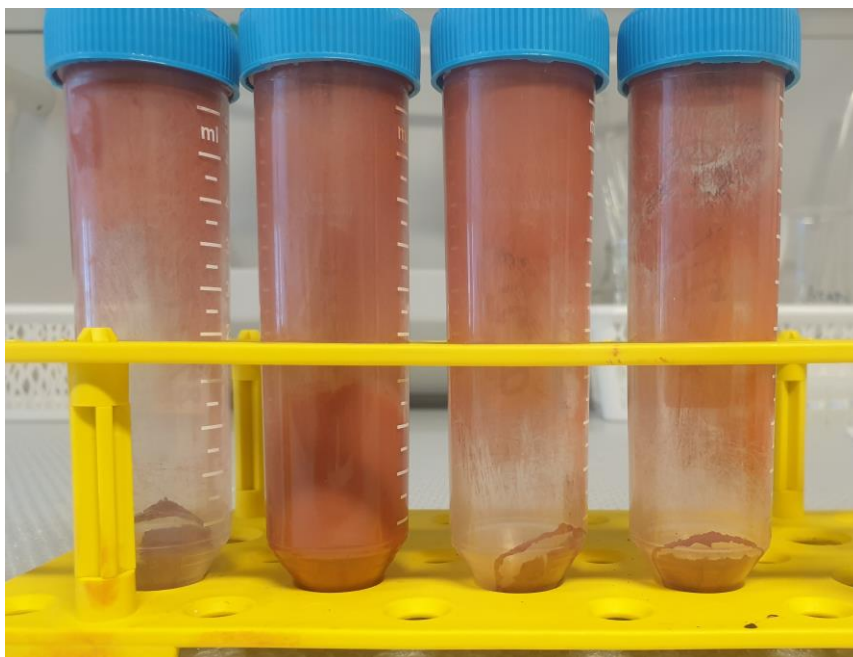
Reagensi korišteni prilikom eksperimentalnog rada:

- Željezov(III) klorid, bezvodni, p.a., *Sigma-Aldrich Chemie GmbH, Njemačka*
- Natrijev hidroksid, p. a., *T.T.T.doo Sveta Nedjelja, Hrvatska*
- Cetiltrimetilamonijev bromid (CTAB), p.a., *BDH Prolabo, Ujedinjeno Kraljevstvo*
- Polietilen glikol (PEG), p.a., *Alfa Aesar, Njemačka*
- Natrijev dodecil sulfat (SDS), p.a., *Alfa Aesar, Njemačka*
- N-gvanilurea sulfat (NGS), p.a., *Alfa Aesar, Njemačka*
- Etanol, apsolutni, *Gram-mol d.o.o, Zagreb, Hrvatska*
- Kalijev bromid, FTIR grade, *Alfa Aesar, Njemačka*

### 3.2. Priprema uzoraka

Uzorci su pripremljeni prema podacima iz tablice 1. Za dobivanje čestica željezovih oksida korištena je 1 M otopina željezovog(III) klorida ( $\text{FeCl}_3$ ) i 8 M otopina natrijevog hidroksida ( $\text{NaOH}$ ) kako bi pH-vrijednost reakcijske smjese iznosila 13. Pripremljene otopine dodane su u epruvete, a nakon njihovog miješanja dodani su surfaktanti u količinama prema tablici 1. Prvi uzorak predstavlja referentni uzorak u koji nije dodan surfaktant. Od ostala 4 uzorka, svaki je sadržavao različiti surfaktant u istom masenom postotku.

Uzorci su prebačeni u PFTE posude za grijanje u mikrovalnoj peći, pri  $260\text{ }^\circ\text{C}$  20 minuta. Uvjeti su kontrolirani programom mikrovalnog reaktora. Produkti reakcije, čestice željezovih oksida su izolirani i isprani centrifugiranjem u trajanju od 6 minuta pri 7000 okretaja po minuti. Uzorci su isprani destiliranom vodom kako bi se uklonile nečistoće. Ispiranje se vršilo četiri puta vodom te jednom etanolom. Nakon ispiranja uzorka s vodom, proveden je test na kloride, pomoću  $\text{AgNO}_3$ . S obzirom da nije nastao bijeli talog  $\text{AgCl}$ , zaključeno je da su kloridi isprani, koji su glavna nečistoća u reakcijskoj smjesi. Talози su sušeni preko noći u vakuum sušioniku pri  $60\text{ }^\circ\text{C}$ . Slika 4. prikazuje izolirane i osušene uzorke. Kako bi se izbjeglo vlaženje uzorka, uzorci su pospremljeni u eksikator gdje su se čuvali do analize.



Slika 4. Uzorci nakon sušenja

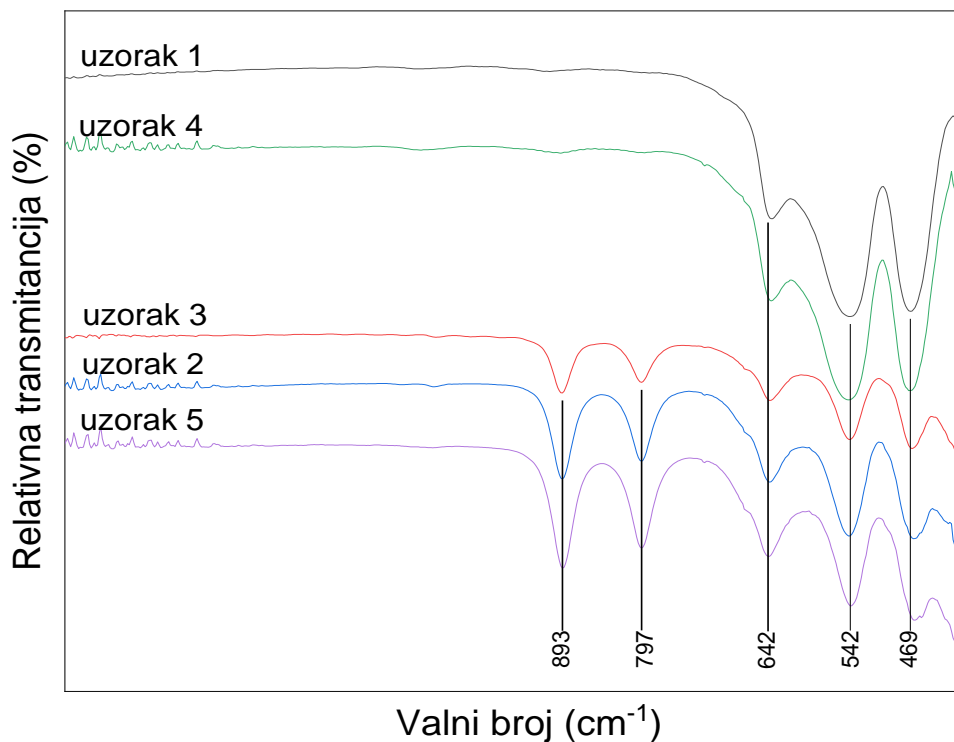
Tablica 1. Eksperimentalni uvjeti sinteze

Reakcija	8 M NaOH (mL)	1 M FeCl <sub>3</sub> (mL)	H <sub>2</sub> O (mL)	vrijeme (min)	temperatura (°C)	surfaktant (g)	snaga mikrovalnog zračenja (W)
1.	4	4	32	20	200	/	800
2.	4	4	32	20	200	CTAB 0,2	800
3.	4	4	32	20	200	PEG 0,2	800
4.	4	4	32	20	200	SDS 0,2	800
5.	4	4	32	20	200	NGS 0,2	800

### 3.3. Analiza uzoraka

Uzorci su analizirani FTIR tehnikom. Prije početka snimanja uzoraka, snimljen je spektar spektroskopski čistog KBr-a, tzv. pozadinski spektar. Nakon toga, praškasti uzorci su miješani s kalijevim bromidom te usitnjeni i ravnomjerno izmiješani u tarioniku. Tako izmiješani uzorak i KBr postavljeni su u kalup koji se postavlja u prešu te se podvrgnuo tlaku kako bi dobili pastilu koja dimenzijama odgovara nosaču pastile instrumenta. Ispresana pastila oprezno se postavila u nosač pastile spektrofotometra te se potom snimio spektar uzorka. Software korištenog uređaja oduzima spektar kalijevog bromida, vlage i CO<sub>2</sub> iz zraka koji se nalazi u odjeljku za uzorke spektrofotometra pa se dobivene IR vrpce mogu pripisati samo uzorku.

## 4. REZULTATI I RASPRAVA



Slika 5. IR spektri uzoraka

Na slici 5. prikazani su FTIR spektri uzoraka pripremljenih mikrovalnom hidrotermičkom metodom. Svi uzorci sintetizirani su pri 200 °C u vremenu od 20 minuta, uz korištenje različitih surfaktanata, kako bi se ispitaio njihov utjecaj na proces sinteze, odnosno na krajnje produkte sinteze. Uzorci 2, 3, 4 i 5 sadrže 0,2 g određenog surfaktanata u svojoj reakcijskoj smjesi (pokazuje tablica 1.) dok uzorak 1 ne sadrži surfaktant i predstavlja referentni uzorak.

IR spektri svih uzoraka, prikazani na slici 5. pokazuju apsorpcijske vrpce karakteristične za hematit ( $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) pri 352, 478, 574 i 620 cm<sup>-1</sup> koje su posljedica Fe-O vibracija no vrpce hematita jako su osjetljive na veličinu i oblik čestica te često doživljavaju značajan pomak [5].

Jake apsorpcijske vrpce pri 469, 542 i 642 cm<sup>-1</sup>, koje uočavamo kod IR spektara svih uzoraka, možemo pripisati česticama  $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.



Na slici 5. možemo vidjeti da produkt reakcije 4., u čiju reakcijsku smjesu je dodano 0,2 g natrijevog dodecil sulfata (SDS) pokazuje iste ili gotovo iste apsorpcijske vrpce kao i produkt reakcije 1.

Produkti reakcija 2., 3. te 5. kojima se u reakcijsku smjesu dodalo 0,2 g drugih surfaktanata (PEG, CTAB i NGS) pokazuju uz apsorpcijske vrpce pri 469, 542 i 642  $\text{cm}^{-1}$  i vrpce pri 797 i 893  $\text{cm}^{-1}$  u svojim spektrima.

Apsorpcijska vrpca pri 893  $\text{cm}^{-1}$  odgovara vibracijama savijanja u ravnini ( $\delta_{\text{OH}}$ ), dok vrpca pri 797  $\text{cm}^{-1}$  odgovara savijanju izvan ravnine ( $\gamma_{\text{OH}}$ ) getita ( $\alpha\text{-FeOOH}$ ) [5]. Dakle apsorpcijske vrpce produkata reakcija 2., 3. te 5. možemo pripisati getitu. Mehanizam nastajanja čestica getita ( $\alpha\text{-FeOOH}$ ) i hematita ( $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ ) može se ukratko objasniti na sljedeći način: u ranoj fazi taloženog procesa ubrzanom hidrolizom otopine željezovih soli nastaju vrlo sitne čestice getita ( $\alpha\text{-FeOOH}$ ). Čestice  $\alpha\text{-FeOOH}$  se otapaju, a nastale čestice  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$  rekristaliziraju. Reakcija može biti ubrzana grijanjem i/ili dodatkom lužine [5].

Ovim završnim radom utvrđeno je da nakon samo 20 minuta sinteze mikrovalnom hidrotermičkom metodom pri 200 °C izolirani precipitat sadrži isključivo čestice hematita, što dokazuje uzorak 1 čija reakcijska smjesa sadrži samo prekursor željezovog iona, željezov(III) klorid i natrijev hidroksid, bez dodatka surfaktanta. Također, dokazano je da dodatak surfaktanta SDS-a, pri ovim uvjetima nema utjecaj na krajnji produkt sinteze.

Kod produkata reakcija 2., 3. i 5. dokazano je postojanje smjese getita i hematita što dokazuje da surfaktanti CTAB, NGS i PEG usporavaju otapanje čestica getita i kristalizacije hematita.

Surfaktanati korišteni u ovom radu imaju različita fizikalno-kemijska svojstva. Primjerice, CTAB je kationski detergent dok je površina čestica željezovih oksida u lužnatom mediju negativno nabijena te se mogu pretpostaviti elektrostatske interakcije koje mogu imati utjecaj na brzinu reakcije, što je i dokazano ovim radom, ali i na ostala svojstva nastalih produkata. SDS je anionski surfaktant i njegova, u lužnatom mediju, negativno nabijena sulfatna skupina nema utjecaja na sintezu budući da ne može ostvariti nikakve interakcije s negativno nabijenom površinom nastalih čestica željezovih oksida.

## 5. ZAKLJUČAK

Ovaj završni rad ispunio je postavljeni cilj. Iz provedenih istraživanja proizlaze sljedeći zaključci:

- mikrovalna hidrotermička metoda odlična je metoda sinteze željezovih oksida budući da se jednostavno kontroliraju uvjeti sinteze.
- potvrđen je nastanak čestica hematita hidrolizom željezovih(III) soli, u lužnatom mediju već nakon 20 minuta sinteze mikrovalnom hidrotermičkom metodom.
- dokazan je utjecaj testiranih surfaktanata, CTAB, PEG te NGS na brzinu sinteze: usporavanjem otapanja čestica getita i rekristalizacijom hematita.
- dokazano je da surfaktant SDS, zbog njegovog naboja, nema nikakav utjecaj na brzinu sinteze.
- može se pretpostaviti se da su surfaktanti imali utjecaj na oblik i/ili veličinu čestica, za što su potrebne dodatne analize, kao što su elektronska mikroskopija i difrakcija X-zraka (XRD) što nije bio cilj ovog završnog rada.

## 6. BIBLIOGRAFIJA

1. Teja, A.S., Koh, P.Y. (2009). Synthesis, properties, and applications of magnetic iron oxide nanoparticles. *Prog. Cryst. Growth Charact. Mater.* **55**: 22-45.
2. Schwertmann, U., Cornell, R.M. (2000). *Iron Oxides in the Laboratory - Preparation and Characterization*. Wiley-VCH, Weinheim.
3. Schmid, G. (2004). *Nanoparticles - From Theory to Application*. Wiley-VCH, Weinheim.
4. Akbarzadeh, A., Samiei, M., Davaran, S. (2012). Magnetic nanoparticles: preparation, physical properties, and applications in biomedicine. *Nanoscale* **7**: 144-157.
5. Schwertmann, U., Cornell, R.M. (2003). *The iron oxides: structure, properties, reactions, occurrences, and uses*. Wiley-VCH, Weinheim
6. Lodhia J., Mandarano G., Ferris Nj., Eu P., Cowell S. (2010). Development and use of iron oxide nanoparticles (Part 1): Synthesis of iron oxide nanoparticles for MRI. *Biomed Imaging Interv J.* **6**
7. Wu W., Jiang C., Roy V. (2016). Designed Synthesis and Surface Engineering Strategies of Magnetic Iron Oxide Nanoparticles for Biomedical Application. *Nanoscale* **8**: 19421-19474.
8. Zhao J., Yan W. (2011). *Microwave-Assisted Inorganic Syntheses*. U: *Modern Inorganic Synthetic Chemistry*. Elsevier, str. 173-195.
9. Bilecka I., Niederberger M. (2010). Microwave Chemistry for Inorganic Nanomaterials Synthesis. *Nanoscale* **2**: 1358-1374.
10. Horikoshi S., Serpone N. (2013). *Microwaves in Nanoparticle Synthesis: Fundamentals and Applications*. Wiley-VCH, Weinheim
11. Mello P.A, Barin J.S, Guarnieri R.A. (2014). Chapter 2 - Microwave Heating. U: *Microwave-Assisted Sample Preparation for Trace Element Analysis*. Elsevier, str. 59-75.
12. Coates, J. (2006). *Interpretation of Infrared Spectra, A Practical Approach*. U: Meyers, R.A. (ur.) *Encyclopedia of Analytical Chemistry*. John Wiley & Sons, str. 10815–10837.

13. Stuart, B. (2007). *Infrared Spectroscopy: Fundamentals and Applications*. John Wiley & Sons.
14. Faraji, M., Yamini, Y., Rezaee, M. (2010). Magnetic nanoparticles: Synthesis, stabilization, functionalization, characterization, and applications. *J. Iran. Chem. Soc.* **7**: 1-37.
15. Laurent S., Forge D., Port M., Roch A., Robic C., Vander Elst L., Muller R.N. (2008). Magnetic Iron Oxide Nanoparticles: Synthesis, Stabilization, Vectorization, Physicochemical Characterizations, and Biological Applications. *Chem. Rev.* **108**: 2064-2110.
16. Wu W., He Q., Jiang C. (2008). Magnetic iron oxide nanoparticles: synthesis and surface functionalization strategies. *Nanoscale Res Lett.* **3**: 397-415.

## **Popis slika**

Slika 1. Struktura hematita (izvor: Parkinson, G. (2016) Iron oxide surfaces).....	3
Slika 2. Mikrovalna peć.....	7
Slika 3. Unutrašnjost mikrovalne peći.....	7
Slika 4. Uzorci nakon sušenja.....	14
Slika 5. IR spektri uzoraka .....	16

## **Popis tablica**

Tablica 1. Eksperimentalni uvjeti sinteze.....	15
--	----